

**Synthese und Charakterisierung von Donor-Brücke-Akzeptor-
Molekülen und photoschaltbaren Systemen für Energie- und
Elektronentransferuntersuchungen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
in der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
- Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Peter Bauer

aus Jena

Bayreuth, im Mai 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis Mai 2009 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I unter Betreuung von Prof. Dr. Mukundan Thelakkat angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie/Chemie/Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 27. Mai 2009

Zulassung durch die Promotionskommission: 10. Juni 2009

Wissenschaftliches Kolloquium: 04. September 2009

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Axel Müller

Prüfungsausschuß:

Prof. Dr. Mukundan Thelakkat (Erstgutachter)

Prof. Dr. Karlheinz Seifert (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Jürgen Köhler

Prof. Dr. Helmut G. Alt (Vorsitz)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Danksagungen	5
Abkürzungen	6
1 Einleitung	7
1.1 Motivation	7
1.2 Energie- und Elektronentransfer in Donor-Brücke-Akzeptor -Systemen (DBA)	8
1.3 Photochrome Materialien	11
1.3.1 Photochromie – allgemeines Prinzip und Bedeutung	11
1.3.2 Photochromie der Diethienylethen-Familie anhand ausgewählter Beispiele	13
1.3.3 1,2-Di(3-thienyl)ethene als Bausteine photochromer Materialien	18
2 Zielstellungen	26
2.1 DBA-Systeme variabler Brückenlänge und unterschiedlicher Polarität der Brücke....	26
2.2 Photoschalter, photoschaltbares Chromophorsystem und photochrome Polymere.....	28
3 Ergebnisse und Diskussion	34
3.1 Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme	34
3.1.1 Synthese.....	34
3.1.2 Photophysikalische Eigenschaften	46
3.1.3 Elektrochemische Eigenschaften.....	56
3.2 Funktionalisierte Photoschaltermoleküle	60
3.2.1 Synthese von funktionalisierten Bis(phenyl-thienylen)perfluorocyclopenten- Photoschaltern (BTF)	60
3.2.2 Optische Eigenschaften	71
3.2.3 Photochemische Reaktionen.....	77
3.2.4 Elektrochemische Eigenschaften.....	82
3.3 Photoschalter-Chromophorsystem (PBI-BTF-PBI) 44	87

3.3.1	Synthese.....	87
3.3.2	Optische Eigenschaften	90
3.3.3	Photochemische Reaktionen.....	94
3.3.4	Elektrochemische Eigenschaften.....	100
3.4	Photoschaltbare konjugierte Polymere	107
3.4.1	Alternierende 3-Hexyl-thienylvinylen-Photoschalter-Copolymere Poly(3HTV- <i>alt</i> -BTF) 46	107
3.4.2	Blockförmige photoschaltbare Poly-3-Hexyl-thienylvinylen- Polymere(P3HTV-BTF-P3HTV) 50, 51	115
3.4.3	Photoschaltbares Poly-3-hexylthiophen P3HT-BTF-P3HT 53	133
3.4.4	Optische Eigenschaften der photoschaltbaren Polymere.....	143
3.4.5	Photochemische Reaktionen der Polymere 46b, 51 und 53	160
3.4.6	Elektrochemische Eigenschaften der Polymere 46b, 51 und 53 in der offenen Form.....	171
4	Experimenteller Teil	176
4.1	Apparatives.....	176
4.2	Ausgangsmaterialien	178
4.3	Synthese.....	178
5	Zusammenfassung und Ausblick	230
6	Summary in English	237
7	Publikationen aus der vorliegenden Arbeit	243
8	Literatur	244
	Erklärung.....	256

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I an der Universität Bayreuth in der Arbeitsgruppe Angewandte Funktionspolymere. Herrn Prof. Dr. Mukundan Thelakkat danke ich herzlich für seine Betreuung und die Zeit für Diskussionen und Gespräche. Außerdem möchte ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern unseres Lehrstuhles und unserer Arbeitsgruppe für ihre Einsatzbereitschaft und tatkräftige Unterstützung meinen Dank aussprechen. Besonders danke ich Helga Wietasch, Katja Willinger, Michael Sommer, Ruth Lohwasser, Andreas Lang, Christian Neuber, Pamela Schrögel, Esther Scheler und Cosima von Salis-Soglio.

Auch Prof. Dr. Jürgen Köhler und Christiane Hofmann von Lehrstuhl für Experimentphysik IV an der Universität Bayreuth danke ich herzlich für die intensive Zusammenarbeit.

Darüberhinaus möchte ich den Werkstätten der Universität Bayreuth für ihr hohes Engagement und bereitwillige Unterstützung danken. Dabei sind besonders die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Glasbläserei, der Metall- und Holzwerkstätten sowie die Installationswerkstatt zu nennen.

Auch Frau Prof. Dr. Elisabeth Klemm vom Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena möchte ich danken.

Schließlich danke ich im besonderen Maße meiner Frau Verena und meine Tochter Luise, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Jena und Bayreuth, im Mai 2009

Abkürzungen

BTF	1,2-Bis[5`-phenyl-2`-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten
PBI	(1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimid
PEG ₄	3,6,9-Trioxaundecanyl
3HTV	3-Hexylthienylenvinylen
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
P3HTV	Poly-3-hexylthienylenvinylen
PPV	Polyphenylenvinylen
PTV	Polythiophenvinylen
TPD	N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das jährlich stattfindende „IUPAC Symposium on Photochemistry“ gilt als internationale Leistungsschau der modernen Photophysik und Photochemie. Forschungsschwerpunkte wie „Photoinduzierter Energietransfer“ und „Elektronentransfer“ sowie „Photochrome Materialien“ prägten die Konferenz in Kyoto¹⁾ im Jahre 2006. Aspekte der modernen Farbstoffchemie wurden unter der Fragestellung diskutiert, auf welche Weise z.B. Absorption, Fluoreszenz oder Energietransfer zu kontrollieren sind. Außerdem spielten in diesem Zusammenhang photolumineszente Arrays und Aggregate auf Perylenbisimidbasis eine Rolle. Ergebnisse der femtosekundenaufgelösten Einzelmolekülspektroskopie an verschiedenen Systemen wurden präsentiert. Zudem bildeten Photoschalter einen weiteren wichtigen Schwerpunkt auf dem Symposium. Fulgide und Diarylethen-Chromophore gelten als die stabilsten und am vielseitigsten einsetzbaren Photoschalter. Die Möglichkeit des reversiblen Schaltens von physikalischen und chemischen Eigenschaften in Materialien weckt ein weltweites Forschungsinteresse im Blick auf photochrome Materialien. Mit wachsender Erkenntnis steigt auch der Bedarf an Grundlagenforschung an Materialien und Modellverbindungen. In diesem Zusammenhang wird zur Zeit am lichtinduzierten Schalten von Spinzuständen, Chiralität, optoelektronischen Eigenschaften, Reaktivitäten, Elektronentransfer und Energietransfer gearbeitet. Dies motiviert zur Herstellung neuer, maßgeschneiderter Modellverbindungen als Voraussetzung für die weitere Erforschung solcher fundamentaler physikalischer Prozesse. Daher wurde die Synthese dafür geeigneter Moleküle Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.2 Energie- und Elektronentransfer in Donor-Brücke-Akzeptor -Systemen (DBA)

Energie- und Elektronenübertragung zwischen Donoren und Akzeptoren sind fundamentale Prozesse in organischen Halbleitermaterialien, wie beispielsweise in organischen Feldeffekttransistoren (OFEDs), organischen Leuchtdioden (OLEDs) und in Solarzellen. Darüberhinaus spielen Energie- und Elektronenübertragungsprozesse eine entscheidende Rolle in biologischen Prozessen, wie z.B. der Photosynthese. Auch die Nutzung photochemischer und photophysikalischer Vorgänge nach dem Vorbild der Natur erfordert eingehende Studien von Energie- und Elektronentransfer. Lichtinduzierte nichtstrahlende Energieübertragung zwischen Donoren (D) und Akzeptoren (A) wird seit den vierziger Jahren erforscht^{2,3)}. Abb. 1 zeigt schematisch die Energieübertragung zwischen einem Donor und einem Akzeptor.

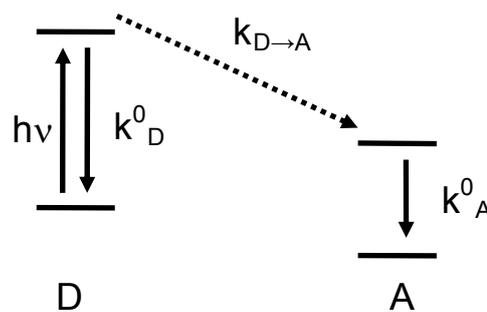


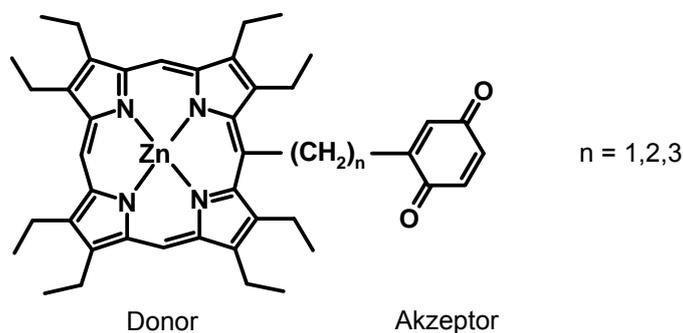
Abb. 1. Nichtstrahlende Energieübertragung von einem angeregten Donor zu einem Akzeptor: k_D^0 = Rate für Desaktivierung des Donors (z.B. Emission), $k_{D \rightarrow A}$ = Energietransferrate von D nach A, k_A^0 = Rate für Desaktivierung des angeregten Akzeptors (z.B. Emission). Nichtstrahlender Energietransfer führt zu einer Löschung der Donor-Emission.

So kann nichtstrahlende Energieübertragung innerhalb eines Abstandes von 10 nm in Donor/Akzeptor-Mischungen und in verbrückten D- und A-Systemen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nach der Förster-Theorie erklärt werden. Dabei hängt die Energietransferrate ($k_{D \rightarrow A}$) von D zu A vom Abstand r ab. Beim Förster-Mechanismus fällt diese mit der sechsten Potenz des Abstandes r ab ($k_{D \rightarrow A} \propto r^{-6}$). Unter Förster-Radius R_0 versteht man den Abstand zwischen den Molekülen, bei dem die Wahrscheinlichkeiten für die Lichtemission des Donors und für den strahlungslosen Energietransfer gleich groß sind⁴⁾. Förster-Transfer wirkt noch über Abstände bis zu 10 nm. Nichtstrahlender Energietransfer von geringerer Reichweite ist auch durch Elektronenaustausch zwischen D und A möglich

(Dexter-Transfer). Um diese fundamentalen photophysikalischen Prozesse intensiver verstehen zu lernen, müssen maßgeschneiderte Donor-Brücke-Akzeptorverbindungen (DBA) hergestellt werden.

In den vergangenen Jahrzehnten wurde der intramolekulare Energietransfer an wichtigen, lange bekannten organischen Chromophoren in verbrückten Molekülen, wie z.B. Naphthalin-Anthrazen-Systemen untersucht³⁾. Darüberhinaus wurde intramolekularer Energietransfer in DBA-Dyaden beobachtet, in denen Anthrazen- mit Porphyrin-Einheiten über Oligothiethylbrücken verbunden waren^{5,6)}.

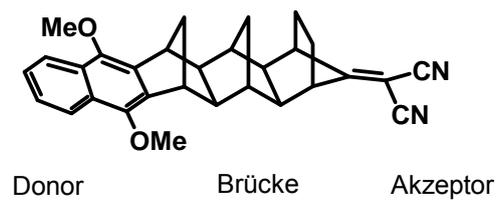
Über photoinduzierten Elektronentransfer wurde bei verschiedenen Donor-Akzeptor-Dyaden berichtet. In intramolekularen Exciplexen von Porphyrin-Chinon-Dyaden (Schema 1) konnte Elektronentransfer im Pikosekunden-Maßstab nachgewiesen werden⁷⁾. Für die Elektronentransferreaktion wurde eine Abhängigkeit von der Brückenlänge und der Orientierung von D und A registriert.



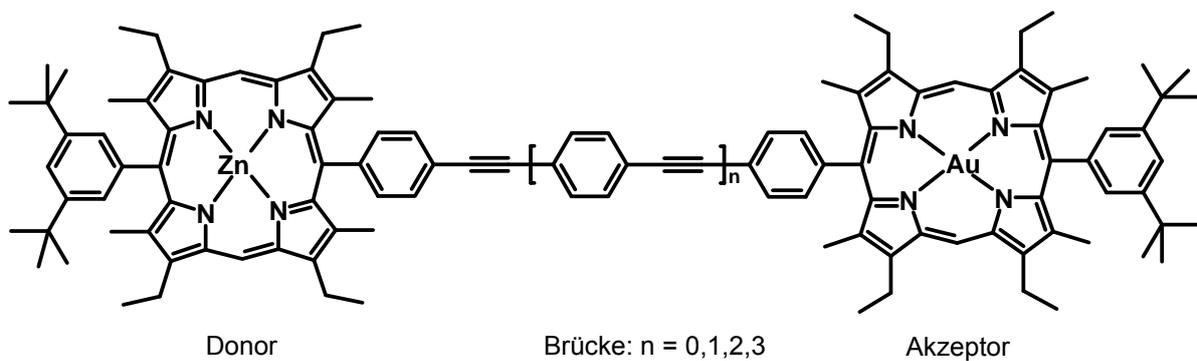
Schema 1. DBA-System mit Alkylbrücke zur Untersuchung der Abhängigkeit des Elektronentransfers in Abhängigkeit vom Abstand und der Orientierung zwischen Donor und Akzeptor.

Diese Systeme sind auch Modellverbindungen für den Elektronentransfer zwischen einem Chlorophyll a und einem Chinonmolekül, wie er als entscheidender Schritt für die Ladungstrennung in grünen Pflanzen auftritt⁸⁾. Starre, gesättigte Brücken, wie z.B. Norbonyl-Gerüste^{9,10)} vermitteln Elektronentransfer zwischen Donor- und Akzeptor-Einheiten in DBA-Molekülen (Schema 2A). Außerdem identifizierte man das Tunneln von Elektronen als dominierenden Desaktivierungskanal von einem angeregten Zink-Porphyrin-Donor über eine Oligo-Phenylen-Ethinylen-Brücke zu einem Gold-Porphyrin-Akzeptor¹¹⁾ (Schema 2B).

A)



B)



Schema 2. Donor-Brücke-Akzeptor-Triaden (DBA), an denen photoinduzierter Elektronentansfer nachgewiesen wurde: A) DBA mit Norbornylbrücke; B) DBA mit Phenylen-Ethinylen-Brücke

Schließlich wurden Elektronenübertragungsprozesse durch Einzelmolekülspektroskopie an Perylenbisimid-Triphenylamin-Systemen (PBI-TPA) untersucht. Zeitabhängige Fluoreszenzmessungen ergaben, dass Elektronentransfer von D und A und umgekehrt auch der Elektronen-Rücktransfer möglich ist¹²⁾. Auch Elektronentransferuntersuchungen an Dendrimern, die TPA- und Perylenbisimid-Chromophore enthalten, wurden bereits veröffentlicht¹³⁾.

Gegenwärtig gibt es ein wachsendes Interesse an perylenhaltigen Donor-Brücke-Akzeptorverbindungen. Diese werden auf asymmetrische elektrische Leitfähigkeit (Rektifizierung) untersucht. Dazu ist eine Anordnung der Moleküle in Langmuir-Blodgett-Monoschichten zwischen zwei Elektroden erforderlich. D und A Gruppen sind in solchen Systemen durch Alkylbrücken verknüpft¹⁴⁾.

1.3 Photochrome Materialien

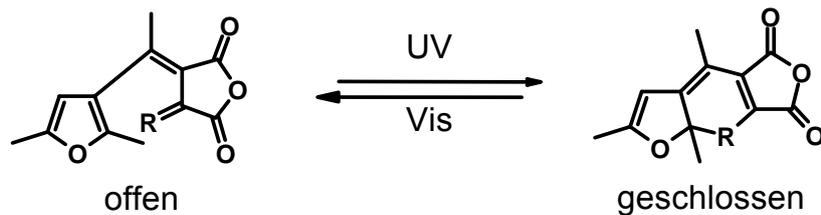
Interessanterweise lassen sich die in Abschn. 1.2 genannten photoinduzierten Energie- und Elektronenübertragungen mit einer lichtinduzierten Steuerungsfunktion kombinieren, um dadurch diese intramolekularen Desaktivierungsprozesse gezielt und reversibel stimulieren zu können. Daraus ergibt sich die Fragestellung, auf welche Weise sich optoelektronische und optische Eigenschaften von Chromophorsystemen durch lichtinduzierte Stimulation von Elektronen- und Energietransfer beeinflussen lassen und wie solche Systeme hergestellt werden können. Lichtinduzierte Steuerung ist durch photochrome Strukturen möglich. Deren Grundprinzip und Eigenschaften sollen zunächst im Folgenden vorgestellt werden.

1.3.1 Photochromie – allgemeines Prinzip und Bedeutung

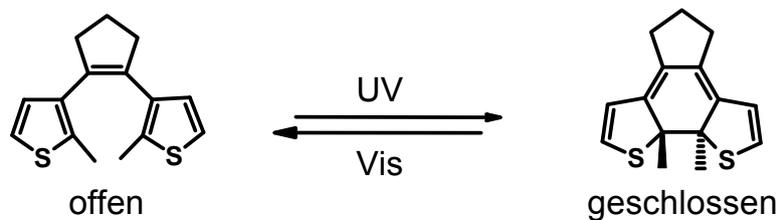
Familien photochromer Materialien und ihre Anwendungen

Der Begriff „Photochromie“ leitet sich vom griechischen „phos“ (Licht) und „chroma“ (Farbe) ab und meint die Veränderung von Farbe unter Einwirkung von Licht. Auf der molekularen Ebene bedeutet dies eine lichtinduzierte Färbung einer Ansammlung von Molekülen in amorphen und kristallinen Phasen oder in Lösung. Photochrome Eigenschaften können auch an einzelnen Molekülen in einer festen, inerten Matrix (z.B. Polymer) nachgewiesen werden¹⁵⁾. Abb. 2 stellt aus der Fülle photochromer Verbindungsklassen ausgewählte Beispiele vor.

A)



B)



C)

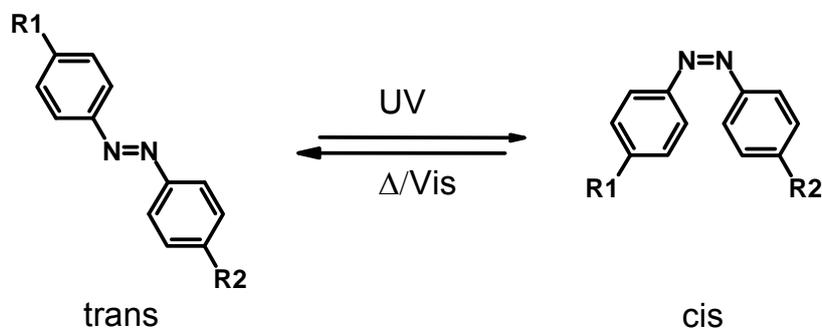


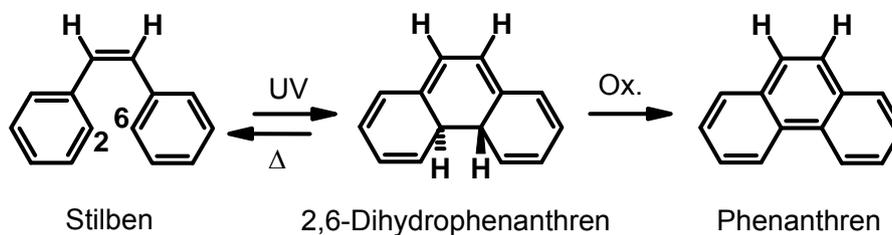
Abb. 2. Beispiele von Familien photochromer organischer Moleküle: A) Fulgide, B) Diarylethene, C) Azofarbstoffe

Die lichtinduzierte Färbung muß in einen farblosen Zustand zurückgeführt werden können (Entfärbung, Bleichung). Eine lichtinduzierte Entfärbung erfordert die Anregung mit einer Wellenlänge, die sich von der Wellenlänge unterscheidet, welche die Färbung verursacht. Viele organische Verbindungsklassen zeigen photochrome Eigenschaften. In den vergangenen Jahrzehnten wurden beispielsweise Systeme entwickelt, deren photochrome Eigenschaften auf unimolekularen, lichtinduzierten reversiblen Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen (Fulgide¹⁶, Diarylethene) oder auf cis-trans-Isomerisierungen (Azoverbindungen)¹⁷ beruhen (Abb. 2). In Azoverbindungen kann die Rückreaktion auch thermisch erfolgen (Photochromie vom T-Typ), während in Diarylethenen und Fulgiden die Rückreaktion photochemisch erfolgt (Photochromie vom P-Typ)¹⁸. Bimolekulare Prozesse, wie Cycloadditionen, kommen ebenfalls zum Einsatz, sind aber weniger verbreitet¹⁹.

1.3.2 Photochromie der Diethienylethen-Familie anhand ausgewählter Beispiele

Photochromie von Diarylethenen

Die photochromen Eigenschaften von Photoschaltern werden durch das lichtensitive Zentrum dieser Moleküle bestimmt. Diarylethene enthalten als Grundstruktur eine ungesättigte, olefinische Doppelbindung, die am C-Atom 1 und am C-Atom 2 durch jeweils eine aromatische Einheit substituiert ist. Dies ermöglicht ihnen, durch Licht induzierte Isomerisierungsreaktionen (Photoisomerisierungen) einzugehen. Diarylethene existieren als offenes Isomer und geschlossenes Isomer (Schema 4). Das offene Isomer kann durch UV-Anregung photochemisch über eine Ringschlußreaktion in die geschlossene Form überführt werden (Photocyclisierung). Dabei findet eine Farbänderung nach tiefblau statt (Färbung). Sichtbares Licht initiiert die Rückreaktion (Cycloreversion) in das farblose offene Isomer (Entfärbung, Bleichung). Hin- und Rückreaktion sind reversibel und erzeugen jeweils thermisch stabile Isomere. Stilben, der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse, zeigt bei Einwirkung von UV-Licht zunächst trans-cis-Photoisomerisierung, kann aber auch über eine Photocyclisierungsreaktion in Dihydrophenanthren übergehen (Schema 3). Unter Einwirkung von Sauerstoff wird es weiter zu Phenanthren oxidiert.

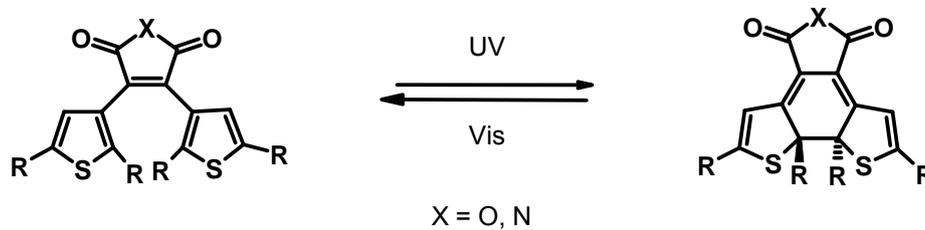


Schema 3. Photoisomerisierung und Dehydrierung von Stilben

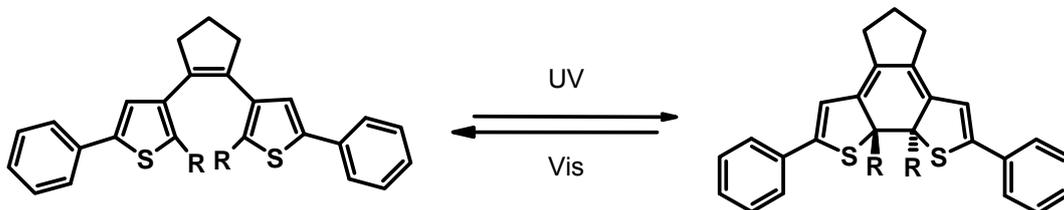
Nur unter Ausschluß von Sauerstoff erfolgt eine thermische Rückreaktion zum Stilben. Eine Oxidation des Dihydrophenanthrens durch Luftsauerstoff unter Verlust der Photochromie wird vermieden, indem man die Wasserstoffatome in 2- und 6-Position der Phenylringe durch Methylgruppen ersetzt. Dadurch wird die Photoisomerisierung auch in der Gegenwart von Sauerstoff reversibel²⁰⁾. Das geschlossene, gelbe Dihydrophenanthren ist allerdings sehr kurzlebig und reagiert rasch in die farblose, offene Form zurück. Hohe thermische Stabilität der jeweils offenen und geschlossenen Isomere wird erreicht, indem man die Phenylringe im Stilbenderivat durch heterocyclische Fünfringe ersetzt, beispielsweise durch 2,5-Dimethylthiophen. Außerdem können damit Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen in

diesen Verbindungen öfter wiederholt werden²¹⁾. Das photochrome Verhalten lässt sich nicht nur durch Variation der Arylsubstituenten, sondern auch durch Modifizierung der Olefinbrücke beeinflussen (Schema 4).

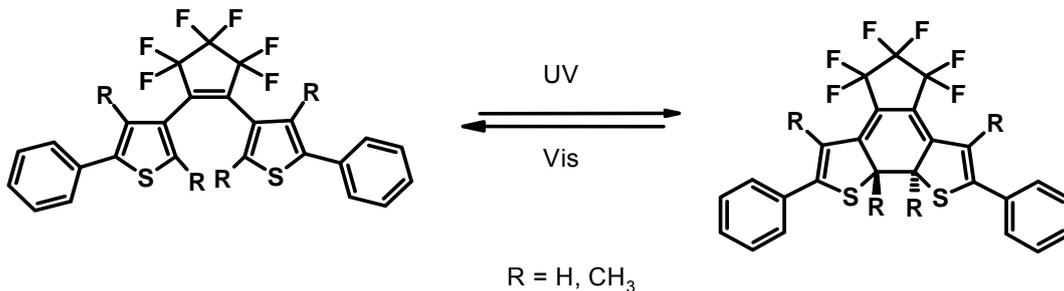
A)



B)



C)



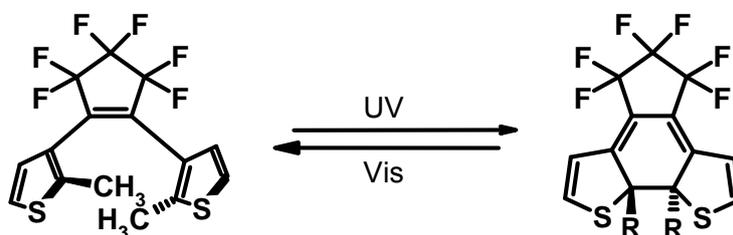
Schema 4. Beispiele für die Variation der Olefinbrücke in Dithienylethenen – dargestellt als offenes und geschlossenes Isomer: A) Maleinanhydrid, B) Perhydrocyclopenten C) Perfluorocyclopenten (BTF-Photoschalter).

Cyclische Brücken zwischen den Arylgruppen verhindern eine cis-trans-Isomerisierung an der olefinischen Doppelbindung. Die Brücke kann beispielsweise aus Maleinanhydrid- oder Maleinimidstrukturen bestehen. Weitere wichtige Diarylethene enthalten eine Cyclopentenbrücke (1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3-yl)perhydrocyclopenten Photoschalter) oder eine Perfluorocyclopentenbrücke (1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3-yl)perfluorocyclopenten-Photochalter, BTF) (Schema 4A-C). Ungesättigte Fünfringe als Brücke wirken aufgrund ihrer geringen Ringspannung unterstützend auf die Photoisomerisierung.

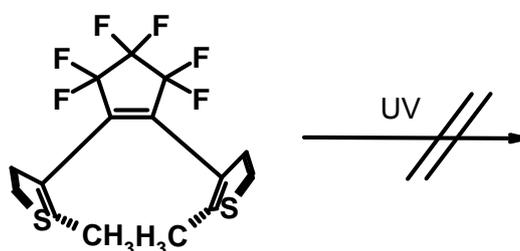
Mechanismus und energetische Aspekte des Photoschaltprozesses

In Analogie zur pericyclischen Reaktion von 1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien kann eine Ringschlussreaktion für die 1,2-Di(3-thienyl)ethene unter Beteiligung von 6π -Elektronen mit den Woodward-Hoffmann-Regeln vorausgesagt werden²²⁾. Die Aryleinheiten verlieren dabei ihren aromatischen Charakter und die Konjugation weitet sich über das ganze Molekül aus. Durch die erweiterte Polyenstruktur der geschlossenen Form entsteht im UV/Vis-Spektrum solcher Verbindungen eine neue langwellige Absorptionsbande zwischen 450 und 650 nm. Aus verschiedenen theoretischen und experimentellen Arbeiten der vergangenen Jahre ist bekannt, dass Photoisomerisierungsreaktionen von Diarylethenen als Systeme mit $(4n + 2)$ Elektronen photochemisch konrotatorisch ablaufen. Dazu ist für die beteiligten Orbitale²³⁾ als Symmetrieelement eine zweizählige Drehachse (C_2) erforderlich²⁴⁾. Folglich nehmen Substituenten an den beiden C-Atomen, zwischen denen die neue σ -Bindung entsteht, bei einer konrotatorischen Cyclisierung trans-Konfiguration ein (Schema 5A)²⁵⁾. Schließlich können 1,2-Di(3-thienyl)ethene, die in 2-Position des Thienylrestes eine Methylgruppe besitzen, nur reagieren, wenn die Stellung der Methylsubstituenten ebenfalls der C_2 -Symmetrie folgt, und diese sich in entgegengesetzter Richtung anordnen.

A)



B)



Schema 5. Stellung der Methylsubstituenten in C_2 -Symmetrie als Voraussetzung für die photochemische konrotatorische Cyclisierungsreaktion: A) offene Form: R in C_2 -Symmetrie; geschlossene Form: R in trans-Konfiguration; B) offene Form: R mit σ -Symmetrieebene, die Cyclisierungsreaktion findet nicht statt.

Zeigen die Substituenten in die gleiche Richtung sind sie symmetrisch zur Spiegelebene (σ -Ebene) durch die z-Achse. Moleküle mit einer solchen Konformation beteiligen sich nicht an der Photocyclisierung (Schema 5B).

Eine thermisch- disrotatorische Cyclisierung kann aufgrund der Gesetze der Erhaltung der Orbitalsymmetrien²⁶⁾ und aus energetischen Gründen nicht stattfinden²⁷⁾. Eine durch Licht initiierte photochemische Cyclisierung geht in Diarylethenen von angeregten Zuständen aus und hat damit nur kleine Energiebarrieren zu überwinden. Außerdem konnte durch experimentelle und theoretische Untersuchungen der energetischen Verhältnisse für diese Photoisomerisierungen die außerordentlich hohe thermische Stabilität der jeweils offenen und geschlossenen Isomere der 1,2-Diarylethene bewiesen werden. Darüberhinaus wurde festgestellt, dass sich 1,2-Di(3-thienyl)ethene im Vergleich zu 1,2-Diphenylethenen, 1,2 Di(3-pyrrol)ethenen und 1,2-Di(3-furyl)ethenen besonders gut photochemisch isomerisieren lassen und zudem in der geschlossenen und offenen Form jeweils die größte thermische Stabilität zeigen. Diese hängt schließlich zusätzlich von den Substituenten am aromatischen Ring ab^{28,29)}. Der Mechanismus und der energetische Verlauf³⁰⁾ der Rückreaktion (Cycloreversion) vom geschlossenen zum offenen Isomer für die 1,2 Di-(3-thienyl)ethene wurde ebenfalls experimentell und theoretisch über Berechnungen untersucht.³¹⁾

Vergleich von Bis-(phenylthienyl)perhydroocyclopenten mit Bis-(phenylthienyl)perfluorocyclopenten (BTF)

Schließlich wurde in neueren Publikationen auch der Mechanismus der Photocyclisierung experimentell und theoretisch aufgeklärt. Ersetzt man in einem 1,2-Di(3-thienyl)ethen-Derivat die Perhydrocyclopentenbrücke durch Perfluorocyclopenten, so sind eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande des geschlossenen Isomers und eine Erhöhung ihrer Extinktion³²⁾ zu beobachten. Um diese Unterschiede besser zu verstehen, wurde die Dynamik des Photoschaltens in Bis-(phenylthienyl)perhydrocyclopenten und Bis-(phenylthienyl)perfluorocyclopenten³³⁾ (BTF) (Schema 4B, C) näher untersucht. Aus dem Vergleich des nicht fluorierten Photoschalters mit BTF ergab sich, dass eine Einführung von Fluorsubstituenten zu höheren Schaltgeschwindigkeiten und einer verbesserten Photostabilität führt. Mittels femtosekundenaufgelöster Absorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass der perfluorierte Photoschalter BTF um den Faktor 4,7 schneller schaltet, als das Perhydrocyclopentenanalogon. Seine Photostabilität übertrifft die des nichtfluorierten Moleküls um den Faktor 2,5.

Darüberhinaus wurde der Schaltmechanismus beider Verbindungen ebenfalls mit femtosekundenaufgelöster Absorptionsspektroskopie (Pump-Probe-Methode) aufgeklärt. Während dieser Messungen wurden sowohl beim nichtfluorierten als auch beim fluorierten Derivat Photoschaltermoleküle registriert, die am Schaltprozess nicht teilnehmen, da sie nicht die oben beschriebene erforderliche C₂ – Konformation für die photochemische Cyclisierung besitzen³⁴). Die angeregten Zustände solcher Moleküle relaxieren, ohne eine photochemische Reaktion einzugehen.

Ermüdungsbeständigkeit von Bis-(phenylthienyl)perfluorocyclopentenderivaten (BTF)

Neben der thermischen Stabilität wurden in verschiedenen Arbeiten auch die Beständigkeit von BTF-Schaltern über mehrere Photoschaltzyklen in Abhängigkeit von Substituenten am Thienyrling untersucht³⁵). BTF-Derivate mit einer Methylgruppe in 4- und 4'-Position des Thienyrlings erwiesen sich mit über 800 reversiblen laserangeregten Schaltzyklen deutlich stabiler als das Analogon ohne Methylgruppen (Strukturen: Schema 4C). In Anwesenheit von Sauerstoff zersetzen sich in Lösung BTF-Derivate mit und ohne CH₃ oxidativ nach 500 Schaltzyklen. Nur im festen Zustand zeigte das BTF-Derivat ohne Methylgruppe keine Tendenz zur Bildung von Folge- oder Nebenprodukten³⁶). Allerdings lieferte der unsubstituierte BTF-Photoschalter bei der Photocyclisierungsreaktion eine höhere Quantenausbeute ($\Phi = 0,68$) als das Methylderivat ($\Phi = 0,46$).

Substituenteneffekte am Phenylring von BTF-Photoschaltern

Die Einführung von elektronenreichen Chromophoren in das photochrome Diethienylethensystem führt zu einer Ausweitung der Polyenkonjugation der geschlossenen Isomere. Phenylgruppen in 5- und 5'-Position der Thiopheneinheiten am Photoschalter führen nicht nur zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima, sondern auch zu einer Erhöhung der Extinktionskoeffizienten in der geschlossenen und offenen Form des Schalters. Zusätzlich beeinflusst die Einführung von Auxochromen oder Chromophoren in para-Position der Phenylgruppen die Lage und Intensität der Absorptionsbanden von BTF-Derivaten³⁷).

Schlußfolgerungen für die Konzipierung von Photoschaltern

Nach diesen Vorbetrachtungen können Anforderungen an Photoschaltermoleküle hinsichtlich ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehungen folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- a) Photochrome Materialien müssen eine hohe Quantenausbeute während des Schaltprozesses von Isomer A zum Isomer B aufweisen.
- b) Die Extinktionen der Absorptionsbanden in der offenen und geschlossenen Form sollen möglichst hoch sein.
- c) Die Photoisomerisierung muß thermisch irreversibel sein.
- d) Der Photoschalter sollte vor allem im festen Zustand eine möglichst hohe Ermüdungsbeständigkeit und Photostabilität zeigen.
- e) Die Struktur sollte ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten für Substituenten ermöglichen, damit sie in ihren photooptischen und photochemischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden können. Darüber hinaus sollten sie leicht funktionalisierbar sein, um sie in definierte chemische Systeme einbauen zu können.

Diese Eigenschaften sind Bedingungen für potentielle Anwendungen in photochromen Materialien. Bis(phenylthienyl)ethene mit einer perfluorierten Brücke (BTF) erfüllen die geforderten Voraussetzungen. Deshalb wurden sie im Rahmen dieser Arbeit für alle synthetisierten photoschaltbaren Modellverbindungen als photochrome Einheit herangezogen.

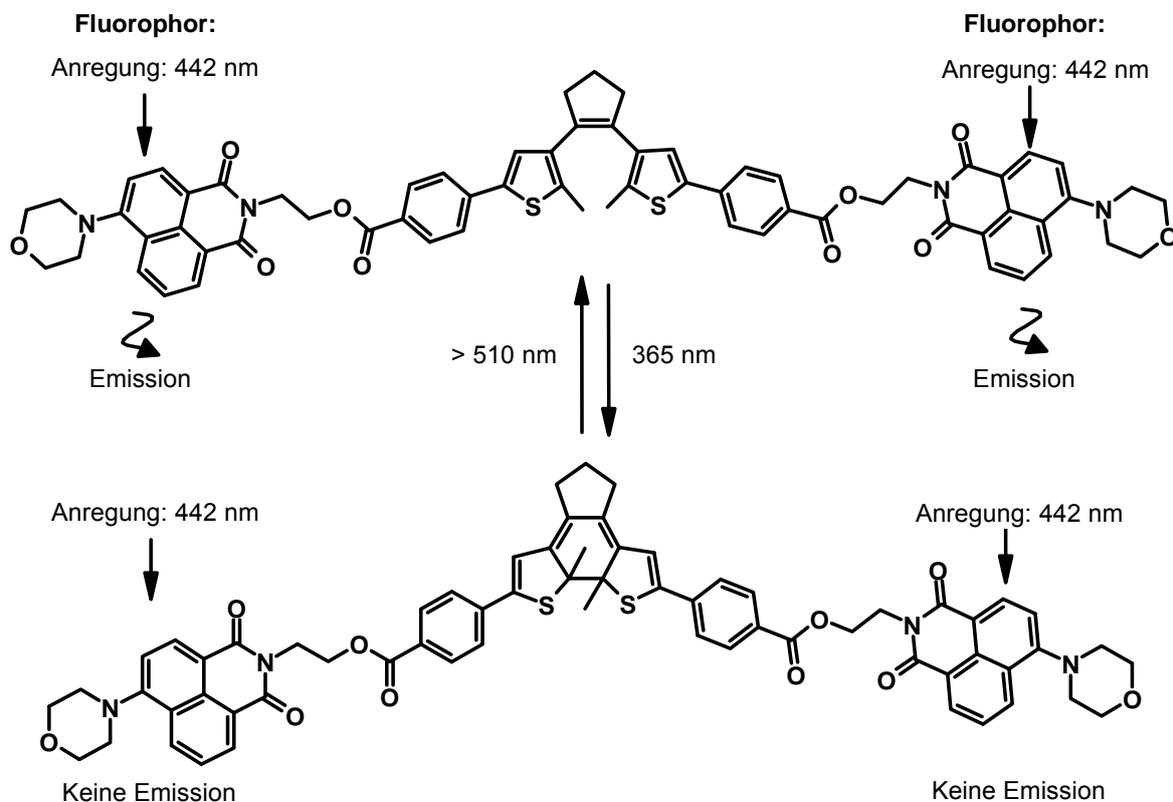
1.3.3 1,2-Di(3-thienyl)ethene als Bausteine photochromer Materialien

In den vergangenen Jahren sind die Forschungsaktivitäten an bistabilen 1,2-Di(3-thienyl)ethenderivaten im Blick auf photochrome Materialien gestiegen. Dabei sollen die schnellen Änderungen von physikalischen Eigenschaften während des Schaltens in neuen Materialien genutzt werden. Außer der Farbe ändern sich während des Photoschaltprozesses Brechungsindex, Leitfähigkeit, Nichtlinear-optische Eigenschaften (NLO), Elektronen- und Energietransferverhalten. Im festen Zustand wandelt sich auch die Kristallstruktur^{38,39)} der Photoschalter um. Eingebaut in Seitenketten alternierender konjugierter Polymere⁴⁰⁾ oder eingebettet in eine Polymermatrix⁴¹⁾ sind 1,2-Di(3-thienyl)ethene potentielle Kandidaten für mehrfach beschreibbare optische Datenspeichermaterialien. Umfangreiche Forschungsaktivitäten sind auf dem Gebiet photochromer optoelektronischer und photooptischer Systeme zu verzeichnen. Ein wichtiger Forschungsbereich beschäftigt sich mit

photoschaltbaren elektronischen Bauteilen⁴²⁾. Wie die Fulgide eignen sich auch 1,2-Di(3-thienyl)ethene als potentielle Kandidaten für photoschaltbare organische Feldeffekttransistoren (OFETs)^{43,44)}.

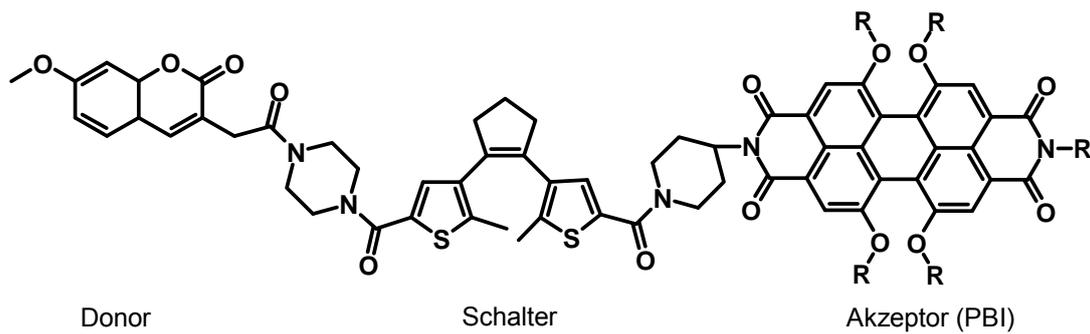
1,2-Di(3-thienyl)ethene als Bausteine von photoschaltbaren Chromophorsystemen

In Photoschalter-Chromophorsystemen sind photochrome Einheiten, wie z.B. 1,2-Di(3-thienyl)ethene mit einem oder mehreren Fluorophoren verknüpft. Systeme dieser Art sind als Modellverbindungen für die Untersuchung von Fluoreszenzmodulation bekannt. Hierbei werden durch lichtinduzierte reversible Veränderung der molekularen Struktur des Photoschalter-Chromophorsystems jeweils bistabile emittierende und nicht-emittierende Isomere dieser Verbindung erzeugt. Dabei ändert sich die Absorption des Moleküls. Das Prinzip der Fluoreszenzmodulation wurde beispielsweise an einem symmetrisch angeordneten Naphthylimid-Photoschaltersystem⁴⁵⁾ gezeigt. Im nicht-emittierenden Isomer wirkt ein geschlossener Photoschalter aufgrund von Energietransfer vom Fluorophor als Fluoreszenzlöscher (Schema 6).



Schema 6. Photochromie eines Naphthylimid-Photoschalter Chromophorsystems – Schalter offen: Naphthalimid fluoresziert; Schalter geschlossen: Keine Emission, da Energietransfer auf den Photoschalter zur Fluoreszenzlöschung führt.

Mikroskopie^{50,51}) (Feldfernlichtmikroskopie). In Systemen dieser Art nutzt man nichtstrahlende Energieübertragung von einem fluoreszierenden Donor auf einen Akzeptor. Beide sind mit einer Photoschalterbrücke verbunden. Nur bei offenem Photoschalter findet Energietransfer auf den Akzeptor statt. Ist der Schalter geschlossen, bleibt die Fluoreszenz des Akzeptors aus. Kürzlich wurde eine Arbeit über lichtgesteuerten Energietransfer in einem photoschaltbaren DBA-System mit Coumarin-Donor und Perylen-Akzeptor⁵²) publiziert (Schema 8).

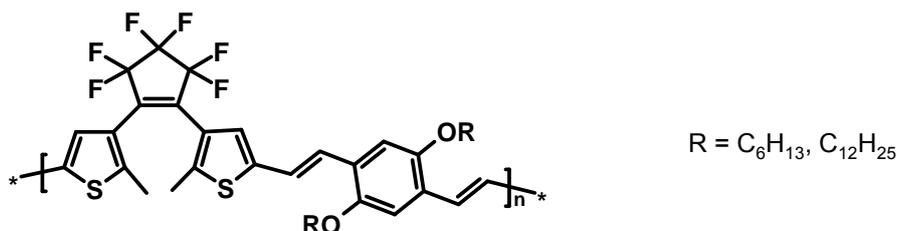


Schema 8. Donor-Photoschalter-Akzeptor-System für die Fluoreszenzmodulation durch Photoschalten der PBI-Fluoreszenz- selektive Donoranregung: Energieübertrag auf PBI und PBI-Fluoreszenz bei offenem Schalter, keine PBI-Emission bei geschlossenem Schalter.

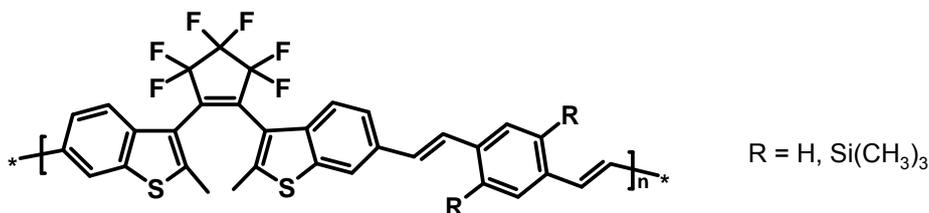
1,2-Di(3-thienyl)ethene als Bausteine photochromer konjugierter Polymere

Um die physikalischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren lichtinduziert verändern zu können, wurde in Polyphenylenvinylene, Polythiophene oder Polyfluorene eine Photoschalter-Struktur integriert. Dies erfolgte beispielsweise durch die Herstellung alternierender Poly(phenylenvinyl)-BTF-Copolymere (PPV/BTF) (Schema 9A,B).

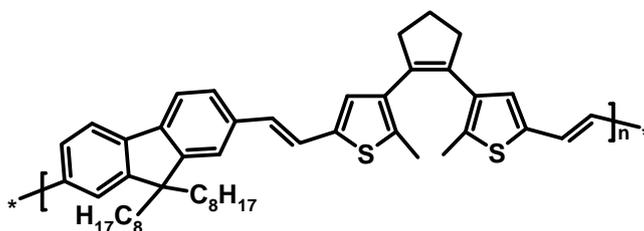
A)



B)



C)



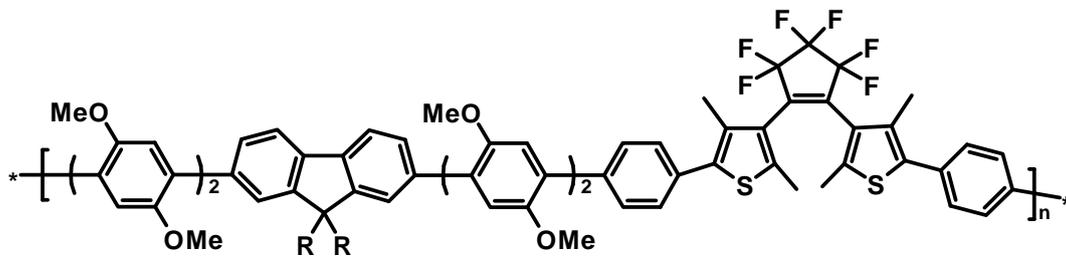
Schema 9. Alternierende photoschaltbare konjugierte Copolymere: A) PPV/BTF: Photoschaltergrundbaustein mit Thiophenringen; B) PPV/BTF: Photoschaltergrundbaustein mit Benzothiophengruppen; C) Polyfluorenylvinyl/1,2-Di(3-thienyl)perhydrocyclopenten-Copolymer.

Die BTF-Grundbausteine im Polymerrückrat bestehen aus zwei Thiophenringen, die über die Perfluorocyclopentenbrücke miteinander verbunden sind (Schema 9A). Zu diesen sind Phenyl-Vinyl-Grundbausteine alternierend angeordnet, deren Alkoxysubstituenten in ihren Kettenlängen variieren können (Hexyloxy-, Dodecyloxyreste). Die BTF-Grundbausteine können anstelle der Thiophenringe auch zwei Benzothiophen-Einheiten enthalten (Schema 9B). Die Phenylvinyl-Einheiten können in diesen alternierenden PPV/BTF-Copolymeren H-Atome oder Trimethylsilylgruppen als Substituenten tragen. Auch

alternierende Polyfluorenylvinyl-1,2-Di(3-thienyl)perhydrocyclopenten-Copolymere⁵³⁾ wurden hergestellt, die aus Photoschaltereinheiten, Fluoren und Vinylgruppen im Polymerrückrat aufgebaut sind (Schema 9C).

In PPV/BTF⁵⁴⁾-Copolymeren wurden bei Dunkelstrommessungen Strom-Spannungskurven bei geschlossenem Schalter aufgenommen und dabei eine langsame Steigerung der Stromstärke mit zunehmender Spannung festgestellt. Bei offenem Schalter wurde ein wesentlich geringerer Anstieg der Stromstärke registriert. Der Vorgang konnte mehrmals reversibel durch gezielte Anregung der photochromen Einheit mit Licht wiederholt werden. Mit Hilfe einer Maske konnten durch UV-Belichtung nanostrukturierte, leitende Oberflächen hergestellt werden. Außerdem wurde festgestellt, dass sich PPV/BTF-Copolymere^{55,56)} und Polyfluorenylvinyl-1,2-Di(3-thienyl)perhydrocyclopenten-Copolymere für Fluoreszenzmodulation eignen.

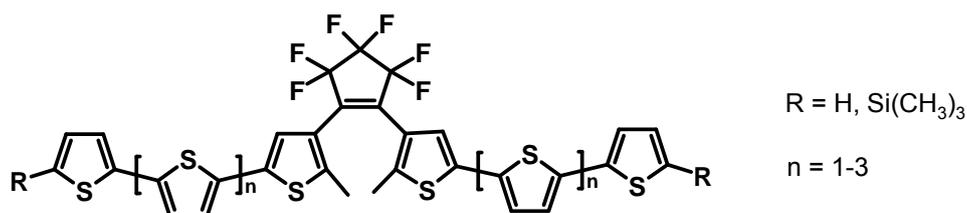
In einem weiteren alternierenden Copolymer, bestehend aus Phenyl-, Fluoren- und BTF-Einheiten (Schema 10), konnte die Leitfähigkeit in mehreren Zyklen reversibel verändert werden. Dabei wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im offenen und geschlossenen Zustand des BTF-Grundbausteins untersucht⁵⁷⁾.



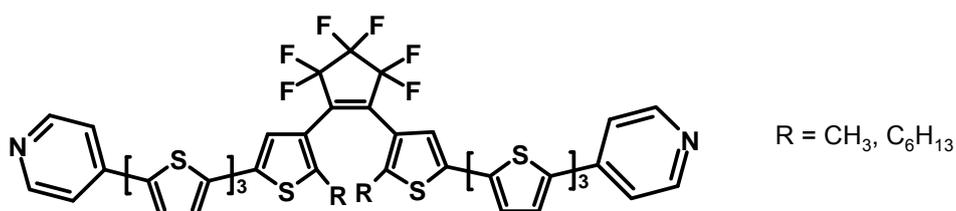
Schema 10. Alternierendes konjugiertes photoschaltbares Polymer mit Oligophenyl- und Fluoren-Einheiten zur Untersuchung der photoschaltbaren Leitfähigkeit (Irie, 2004)

Auch Oligothiophene mit einer Photoschalter-Einheit in der Hauptkette wurden hergestellt, um photoschaltbare Leitfähigkeit zu untersuchen. In diesen Systemen sind Oligothiophensegmente mit wenigen (1-3) Thiophenwiederholungseinheiten auf beiden Seiten eines BTF-Photoschalters angebracht (Schema 11). Die endständigen Substituenten können variieren.

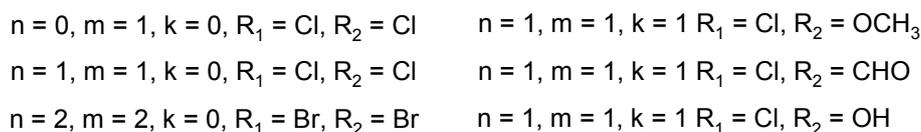
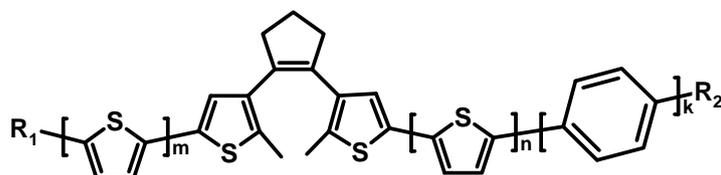
A)



B)



C)



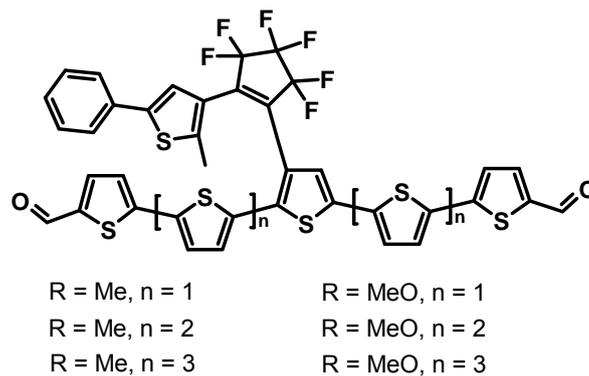
Schema 11. Photoschalter, beidseitig mit Oligothiopheneinheiten substituiert, für die Untersuchung von photoschaltbarer Leitfähigkeit A) BTF mit Oligothiophen; B) BTF mit Oligothiophen und endständigen Pyridinylgruppen und Variation der Alkylgruppen an den Thiophenringen von BTF zur Verbesserung der Löslichkeit und des Schaltverhaltens; C) Photoschalter mit unterschiedlicher und gleicher Anzahl von Thiophenwiederholungseinheiten auf beiden Seiten des Photoschalters und Variation der Endgruppen zur Verwendung als Modellverbindungen für die Untersuchung von Fluoreszenzmodulation.

Zu Beginn dieser Forschung wurden zunächst optische und elektrochemische Eigenschaften von substituierten 1,2-Di(3-thienyl)ethenen im Blick auf Anwendungen in molekularen Drähten untersucht⁵⁸). Schließlich wurde die Konjugationslänge durch kurzkettenige Oligothiopheneinheiten (n = 1-3) auf beiden Seiten des Photoschalters zunehmend erweitert^{59,60}) (Schema 11A, B). Auf diese Weise gewannen im vergangenen Jahrzehnt 1,2-Di(3-thienyl)ethene zunehmend Bedeutung als Grundbausteine elektrisch leitfähiger photochromer Polymere. Der Ladungstransport kann in solchen Systemen durch lichtinduzierte reversible Veränderung der Konjugation über die photochemische Reaktion des Photoschalters beeinflusst werden. Außerdem konnte an beidseitig mit kurzkettenigen

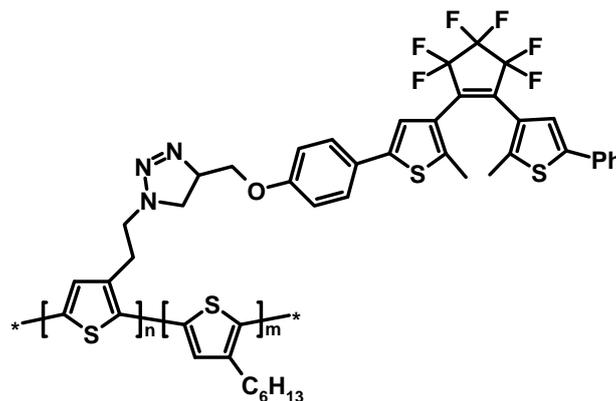
Thiophen-Oligomeren ($n = 1-2$) versehenen Photoschalter-Brücken (Schema 11C) reversibel schaltbare Absorption und Emission⁶¹⁾ gezeigt werden, die durch Zwei-Photonen-Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurden.

Darüberhinaus wurden Polythiophene mit BTF als photochromer Einheit in der Seitenkette⁶²⁾ hergestellt (Schema 12A). Hierbei ist ein Thiophenring des Photoschalters in der Hauptkette der Polymere integriert und die Zahl der Thiophenwiederholungseinheiten auf beiden Seiten des Photoschalters variiert zwischen $n = 1$ und $n = 3$. Die Synthese der Systeme erfolgte durch stufenweisen Aufbau über Suzukikupplungen. Außerdem wurden P3HT-Systeme durch Grignard-Metathese synthetisiert und anschließend mit BTF funktionalisiert⁶³⁾ (Struktur in Schema 12B). Diese Polythiophensysteme mit Photoschalter-Einheit als Seitenkette eignen sich ebenfalls zur Untersuchung von Fluoreszenzmodulation.

A)



B)



Schema 12. Polythiophene mit Photoschalter als Seitenkette eignen sich für die Untersuchung von Fluoreszenzmodulation: A) Photoschalter mit einem in der Hauptkette integrierten Thiénylring; B) nachträglich mit BTF funktionalisiertes P3HT-System (keine Angaben über n und m).

2 Zielstellungen

Die vorliegende Arbeit enthält zwei Hauptfragestellungen. Zum einen geht es um die Konzipierung, Synthese und Charakterisierung von Donor-Brücke-Akzeptor-Systemen (DBA) variabler Brückenlänge und unterschiedlicher Polarität der Brücke für die Untersuchung von Energie- und Elektronentransfer. Zum andern geht es um die Synthese und Charakterisierung von Photoschaltermolekülen, sowie von photoschaltbaren Chromophorsystemen und photochromen Polymeren, in denen Energie- und Elektronentransferverhalten mittels eines photochromen Strukturelements reversibel verändert werden können.

2.1 DBA-Systeme variabler Brückenlänge und unterschiedlicher Polarität der Brücke

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, der Charakterisierung und der Untersuchung von photophysikalischen Eigenschaften neuer, maßgeschneiderter Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen. Für deren Konzipierung besteht die besondere Herausforderung in der Verwendung von N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (TPD) als Donor und (1-Heptyloctyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxybisimid (PBI) als Akzeptor (Abb. 3).

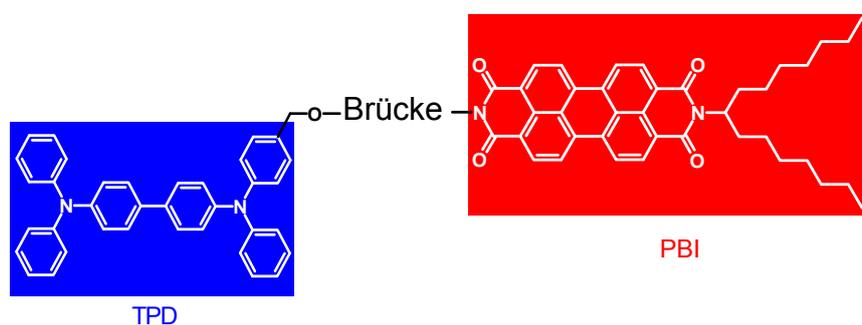


Abb. 3. Allgemeine Struktur von Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen (DBA) – Donor: TPD; Akzeptor: PBI

TPD wird auf verschiedenen Anwendungsgebieten als organisches Halbleitermaterial eingesetzt. Der Akzeptor Perylenbisimid ist als photostabiler Farbstoff bekannt und eignet sich beispielsweise für die Verwendung in organischen Solarzellen⁶⁴. Aufgrund ihres

ausgeprägten Lumineszenzverhaltens und ihrer Elektronenleiter-Eigenschaften erregten PBI-Chromophore Aufmerksamkeit⁶⁵⁾. Anhand der synthetisierten DBA-Modellverbindungen sollen TPD- und PBI-Chromophore auf Energie- und Elektronentransferverhalten untersucht werden, um fundamentale nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse von angeregten Zuständen besser verstehen zu können. Außerdem sollen diese Systeme für künftige Einzelmolekülspektroskopie-Untersuchungen zur Verfügung stehen.

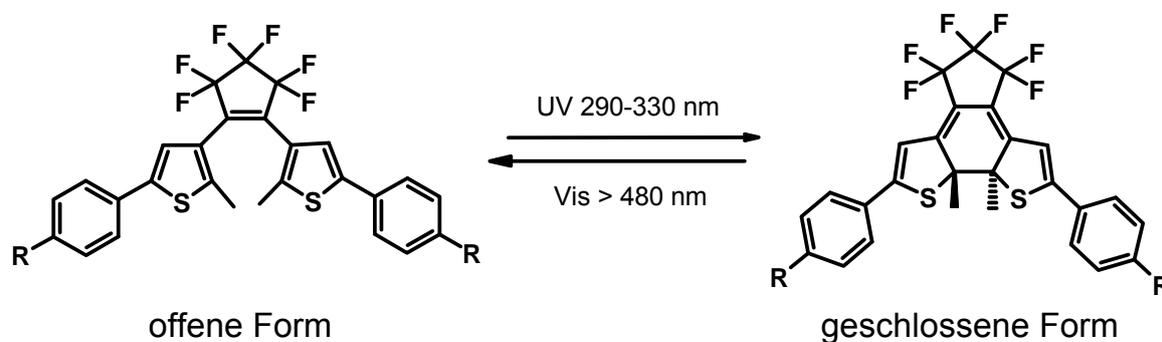
Ziel war es, die Donor und Akzeptoreinheiten mit flexiblen unpolaren Brücken unterschiedlicher Länge zu verknüpfen, um den Einfluß der Brückenlänge auf den Energie- und Elektronentransfer untersuchen zu können. Als Brücken zwischen D (TPD) und A (PBI) kommen flexible Alkylketten unterschiedlicher Länge in Frage. Auch die Polarität der Brücken ist in den Systemen zu variieren. Für die Verwendung von Alkylbrücken in DBA-Systemen sprechen mehrere, fundamental bedeutsame Gründe, sowohl im Blick auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie aber auch in der Perspektive zeitaufgelöster Messungen der Experimentalphysik. Grundsätzlich übernehmen Brücken die Aufgabe, den Abstand der D- und A-Chromophore auf ein bestimmtes Höchstmaß festzulegen. Anders als starre Brücken, wie z.B. gesättigte Norbornyl-Gerüste⁶⁶⁾, erlauben flexible Ketten eine freie Rotation der Chromophore zueinander. Damit können sie bestimmte Konformationen einnehmen. Beispielsweise können DBA-Systeme mit flexiblen Brücken gestreckt oder gefaltet in einer Lösung vorliegen⁶⁷⁾. Um eine Störung des Energietransfers zwischen D und A auszuschließen sollen die Brücken selbst nicht absorbieren. Ebenso wenig dürfen sie den photoinduzierten Elektronentransfer zwischen den Chromophoren vermitteln. Darin unterscheiden sich Alkylbrücken von ungesättigten Einheiten⁶⁸⁾ oder von Norbornyl-Gerüsten⁶⁹⁾. Durch die Verwendung von Alkylbrücken sind Energie- und Elektronentransfer zwischen Donor und Akzeptor allein Funktionen der Distanz zwischen D und A und ihrer Konformation. Durch diese festgelegten Parameter wird es möglich, den Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Konformation der DBA-Systeme, auf Umordnungsenergien der Chromophore im angeregten Zustand und auf die Umordnungsenergien der Lösungsmittelmoleküle zu untersuchen. Außerdem kann der Einfluß der Lösungsmittelviskosität auf die Rotation, Konformation und damit auf den Energie- und Elektronentransfer betrachtet werden. Schließlich kann neben der Variation der Lösungsmittelpolarität auch die Polarität der flexiblen Brücken in DBA-Systemen variiert werden, indem man die unpolare Brücke durch eine Ethylenglycolkette gleicher Länge ersetzt.

Um lösliche, wohl definierte DBA-Verbindungen zu erhalten, ist die Synthese asymmetrisch funktionalisierter TPD- und PBI-Bausteine und geeigneter bisfunktionalisierter Brückenelemente ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Die DBA-Moleküle sollen durch spektroskopische Methoden wie FTIR-, NMR- und Massenspektrometrie sorgfältig charakterisiert werden. Mit UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sollen Energie- und Elektronentransfer untersucht werden. Die Modellverbindungen sind für zeitaufgelöste Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie (Pump-Probe-Methode), für die Messung von Lebensdauern und Zerfallszeiten angeregter Zustände und für den Nachweis ladungstrennter Zustände bestimmt.

2.2 Photoschalter, photoschaltbares Chromophorsystem und photochrome Polymere

Funktionalisierte Photoschaltermoleküle

Ein zweites Teilziel dieser Arbeit besteht in der Funktionalisierung von photochromen 1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3-yl)perfluorocyclopenten-Molekülen (BTF). Eine allgemeine Struktur ist in Schema 13 dargestellt.



Schema 13. Allgemeine Struktur eines funktionalisierten, photoschaltbaren BTF-Moleküls in der offenen und geschlossenen Form.

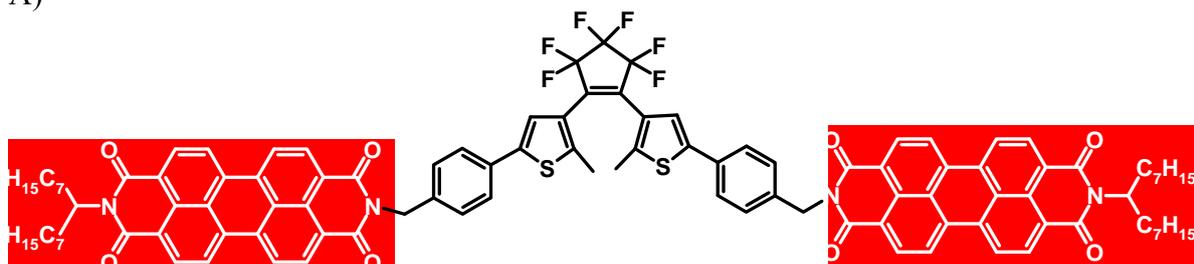
Durch gezielte Einführung von Substituenten in Parastellung der Phenylringe von BTF soll eine Variation der Absorption der Photoschalter erreicht werden, damit diese später im Rahmen von zeitaufgelösten Messungen selektiv mittels Laser bestimmter Wellenlänge angeregt werden können. Neben UV/Vis-Messungen gehören auch kinetische Untersuchungen des Photoschaltprozesses⁷⁰⁾ zu den Standardexperimenten an photochromen Systemen. Außerdem sollen Photoschalter so funktionalisiert werden, dass sie als Bausteine

für Photoschalter-Chromophorsysteme und photoschaltbare konjugierte Polymere eingesetzt werden können.

Photoschalter Chromophorsystem

Ein drittes Teilziel war die Synthese und Charakterisierung eines perylenbisimidhaltigen neuen Photoschalter-Chromophorsystems mit BTF als chromophorem Element (Abb. 4).

A)



B)

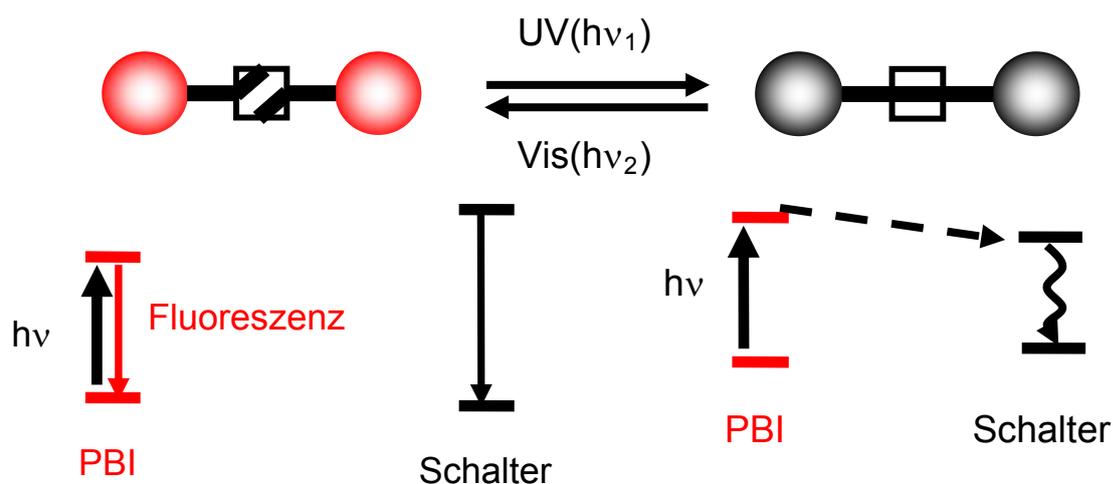


Abb. 4. A) Struktur eines beidseitig mit PBI verknüpften BTF zu einem Photoschalter-Chromophor-System; B) Prinzip eines Photoschalter-Chromophorsystems: Reversibles Photoschalten der Fluoreszenz durch Einstrahlen von Licht unterschiedlicher Wellenlänge: $h\nu_1$: Keine Fluoreszenz; $h\nu_2$: Fluoreszenz

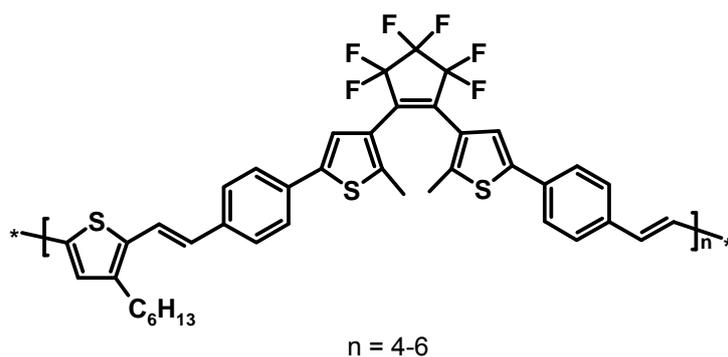
Die Auswahl der Bausteine für die Synthese des PBI-BTF-PBI-Systems orientierte sich an definierten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen: Im Gegensatz zu den in der Einleitung beschriebenen PBI-haltigen Photoschalter-Chromophorsystemen sollten zwei PBI-Einheiten mit einem BTF-Photoschalter symmetrisch verbrückt werden. Das Elektronenleitermaterial PBI übernimmt im System die Funktion eines Fluorophors. Seine Eigenschaften als Elektronenakzeptor in Gegenwart eines Donors werden bereits in DBA-

Modellverbindungen^{71,72)} studiert und in Polymeren⁷³⁾ genutzt. Das PBI-Chromophor wurde nunmehr in einem PBI-BTF-PBI-System mit einer Photoschalterfunktion versehen, um elektronische und optische Eigenschaften (Absorption und Fluoreszenz) durch eine BTF-Einheit reversibel schalten zu können. Damit zwischen PBI und BTF keine Konjugation stattfindet, sind Photoschalter und Chromophore mit einer σ -Bindung über eine CH_2 -Gruppe verknüpft.

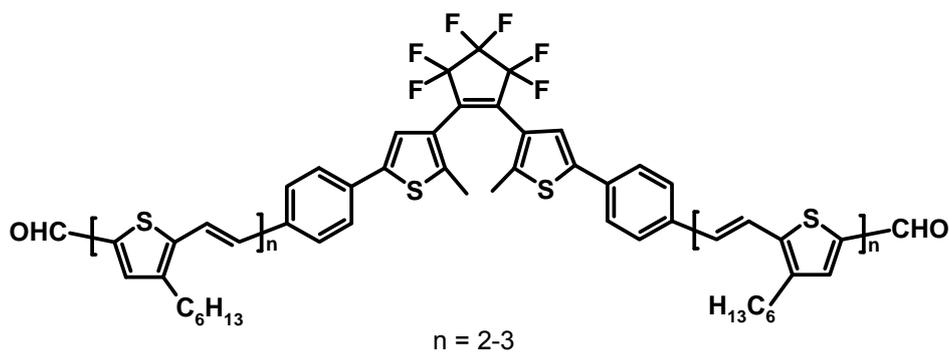
Neue photoschaltbare Polymere

Die besondere Herausforderung bei der Konzeption und Synthese photoschaltbarer Polymere besteht in der Verwendung der bekannten Lochleiterpolymere Polythienylenvinyl^{74,75)} (PTV) und Poly-3-hexylthiophen (P3HT) und diese mit einer BTF-Photoschalter-Einheit zu versehen. P3HT findet besonderes Interesse als Lochleiter in geordneten Strukturen auf Oberflächen⁷⁶⁾, in Filmen und auf Nanopartikeln⁷⁷⁾ und wird bei der Entwicklung von organischen Solarzellen eingesetzt^{78,79)}. Wie PPV sind auch PTV- Polymere im Rahmen der Entwicklung organischer Halbleiter seit längerer Zeit von Interesse. Ihre Ladungstransporteigenschaften⁸⁰⁾ wurden im Zuge von Arbeiten an OFEDs untersucht. Außerdem ist ihr Elektronentransferverhalten⁸¹⁾ in Verbindung mit Akzeptor-Einheiten Gegenstand verschiedener Arbeiten im Blick auf die Entwicklung organischer Solarzellen. Daraus ergibt sich folgendes viertes Teilziel dieser Arbeit: Einerseits sollen Poly-3-hexylthiophen (P3HT) und andererseits Poly-3-hexylthienylenvinyl^{74,75)} (P3HTV) als konjugierte Ketten zusammen mit BTF in photoschaltbare Systeme eingebaut werden. Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen photochromen Polymeren, enthalten die Systeme in der vorliegenden Arbeit BTF-Einheiten mit Phenylgruppen, die zu einer Erhöhung der Extinktion und einer bathochromen Verschiebung der BTF-Absorption führen sollen. Strukturbeispiele sind in Schema 14 gezeigt.

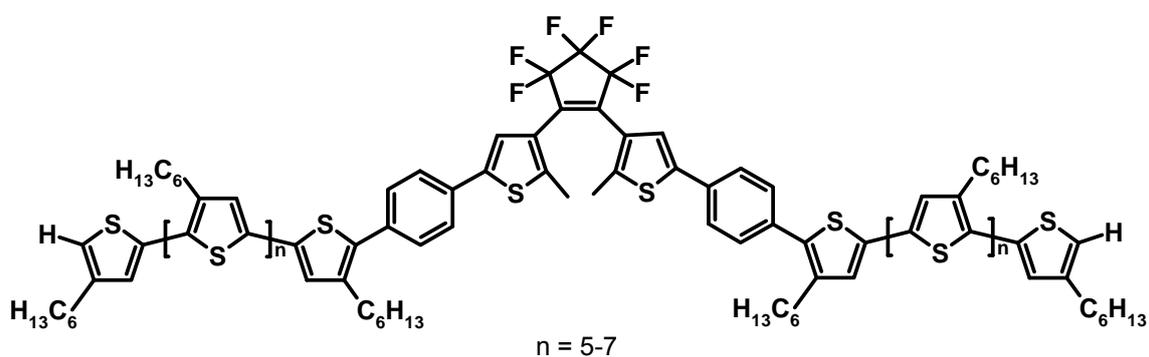
A)



B)



C)



Schema 14. Beispielstrukturen photoschaltbarer organischer Lochleiterpolymere: A) Poly(3HTV-*alt*-BTF); B) P3HTV-BTF-P3HTV; C) P3HT-BTF-P3HT

Durch die BTF-Struktur soll die Steuerung von physikalischen Eigenschaften konjugierter Lochleiterpolymere wie Absorption, Fluoreszenz und Leitfähigkeit⁸²⁾ möglich werden. Die dazu notwendige Änderung der Konjugation soll durch reversible, zerstörungsfreie Photoschaltung des photoaktiven Zentrums in der BTF-Einheit mit UV- oder sichtbarem Licht vollzogen werden (Abb. 5).

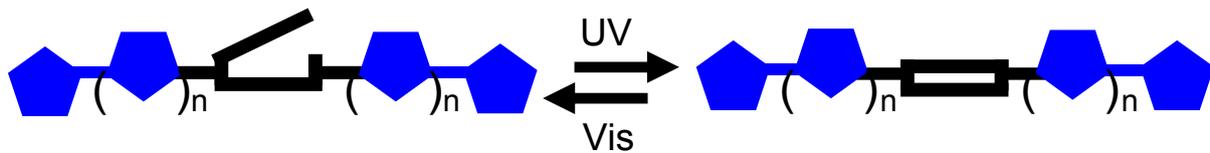


Abb. 5. Bauprinzip eines photoschaltbaren Polymers. Durch den Einbau einer photochromen Einheit (z.B: BTF) kann die Konjugationslänge reversibel verändert werden.

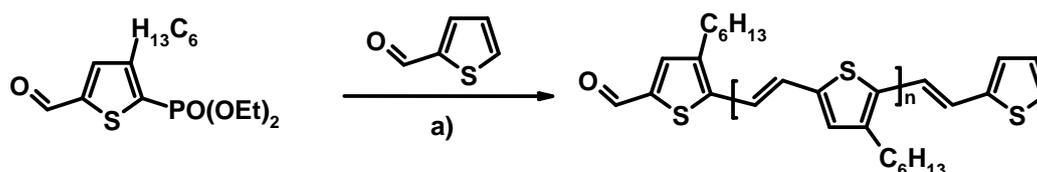
Bekanntermaßen ermöglicht die starre Struktur der Vinyleinheiten in PTV-Polymeren eine effiziente Konjugation, die zu einer Erniedrigung der elektrochemischen und optischen Bandlücken⁸³⁾ führt. Im Gegensatz zu PPV besitzen PTV elektronenreiche Thienylgruppen, die zu kleineren Bandlücken führen als elektronenärmere Phenylgruppen. Da konjugierte Polymere mit zunehmender Konjugationslänge kleinere Unterschiede in ihren Absorptionskanten zeigen, sind die Systeme als kurz-kettige Polymere zu konzipieren, damit ein deutlicher Effekt beim Photoschalten der Konjugation durch eine Photocyclisierung der BTF-Einheit zu beobachten ist. Außerdem sollte die Absorption der konjugierten Kette die Absorptionsbande des geschlossenen Photoschalters nicht zu weit überlagern. Anders als im Photoschalter-Chromophorsystem besteht eine direkte Konjugation zum Photoschalter. Poly-3-hexylthiophen-Vinyl- (P3HTV) und Poly-3-hexylthiophen-Segmente werden beidseitig als Ketten an einer Photoschaltereinheit angeordnet (P3HTV-BTF-P3HTV und P3HT-BTF-P3HT). Zum Vergleich soll auch ein alternierendes photoschaltbares Copolymer Poly(3HTV-*alt*-BTF) hergestellt werden.

Die Charakterisierung der Polymere sollte durch GPC (Molmassenverteilungen), TGA und DSC (Thermische Eigenschaften) sowie durch spektroskopische Methoden der Strukturaufklärung (NMR, FTIR, MS) erfolgen. Wie im Falle der DBA-Moleküle und des photoschaltbaren Chromophorsystems sollen die optischen Eigenschaften durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie im Blick auf Energie- und Elektronentransfer im offenen und geschlossenen Zustand der Photoschaltereinheit studiert werden. Außerdem sind diese Systeme für spätere Versuche zum Photoschalten der elektrischen Leitfähigkeit oder zur Fluoreszenzmodulation bestimmt.

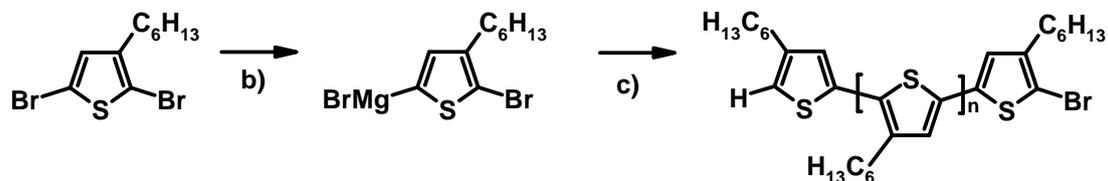
Für die Polymersynthese kommen bekannte Methoden in Betracht (Schema 15). Bei der Herstellung von Poly(Arylen-Vinylenen)^{84,85)} hat sich die Horner-Wadsworth-Emmons-Polykondensation als Methode der Wahl seit längerer Zeit etabliert (Schema 15A). Als

Olefinierungsreaktion liefert sie einen hohen Anteil an all-trans-Verknüpfungen. PTV-Polymere werden z.T. auch über die Dithiocarbamatprecursorroute⁸⁶⁾ hergestellt. Als polymeranaloge Eliminierungsreaktion hat diese jedoch den Nachteil, dass sie hohe Temperaturen erfordert oder nicht vollständig verläuft und zu einem geringeren Anteil an trans-Verknüpfungen führt. P3HT (Schema 15B) wird über Grignard-Metathese⁸⁷⁾ hergestellt und dient als Ausgangsstoff für die Synthese des P3HT-BTF-P3HT-Systems.

A)



B)



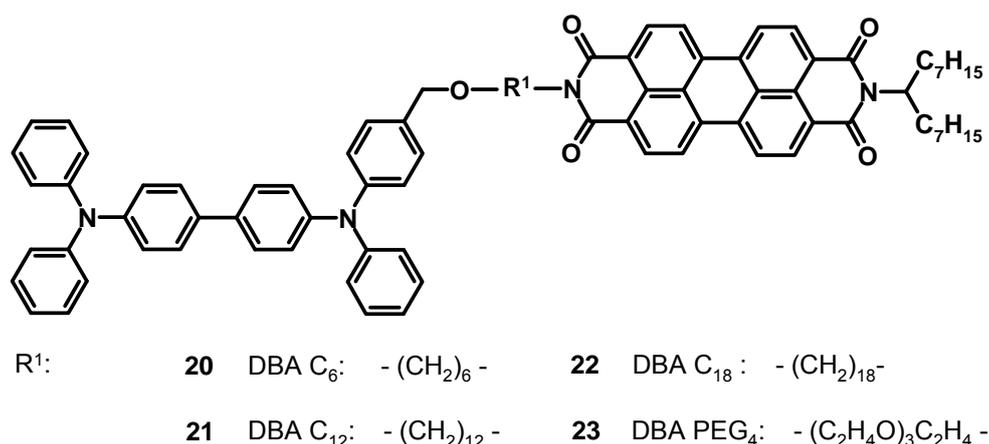
Schema 15. Synthesemethoden für konjugierte Polymere: A) P3HTV-Synthese durch HWE-Polykondensation: a) KO t Bu/THF/RT; P3HT-Synthese durch nickelkatalysierte Grignard-Metathese: b) t BuMgBr/THF c) Ni(dppp)Cl₂/THF

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme

3.1.1 Synthese

In Donor-Brücke-Akzeptorsystemen wurden funktionalisierte N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin-Chromophore (TPD) mit (1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimid-Chromophoren (PBI) über flexible aliphatische Brücken unterschiedlicher Länge oder Polarität miteinander verknüpft. Schema 16 zeigt eine Übersicht der synthetisierten Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme (DBA).



Schema 16. Strukturen der synthetisierten Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden.

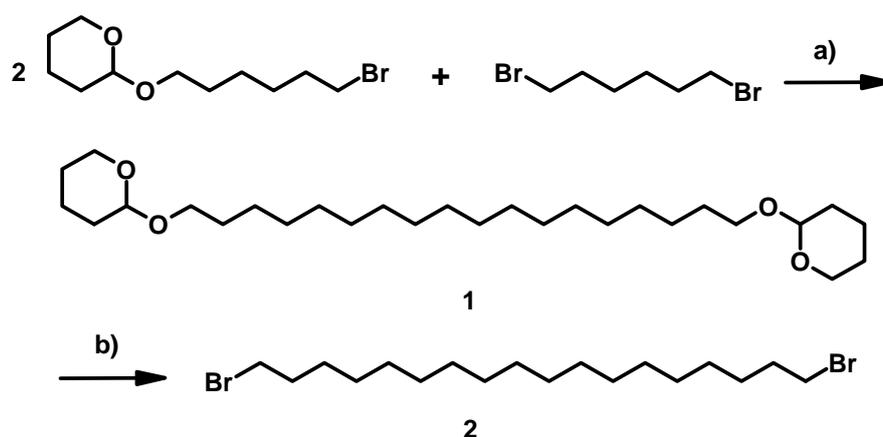
Für die Herstellung der DBA-Systeme war zunächst die Synthese unsymmetrisch substituierter, monofunktionalisierter Donor- und Akzeptor-Bausteine erforderlich. Außerdem mussten geeignete bisfunktionalisierte Brückenelemente hergestellt werden.

Brückensynthese

Anders als das kommerziell verfügbare 1,6-Dibromhexan und das 1,12-Dibromdodecan, mußten die Dibromide 1,18-Dibromoctadecan **2** und 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan **3** als Bausteine für die Donor-Brücke-Moleküle vor dem Einsatz hergestellt werden. Langkettige α,ω -bisfunktionalisierte Alkylketten mit mindestens 18 C-Atomen, wie sie für die Brücke im DBAC₁₈ **22** System benötigt werden, lassen sich aus kurzkettenigen α,ω -Bromalkoholen

$\text{Br}(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ und α,ω -Dibromiden $\text{Br}(\text{CH}_2)_z\text{Br}$ aufbauen⁸⁸⁾. Für die Synthese werden allerdings nicht die α,ω -Bromalkohole $\text{Br}(\text{CH}_2)_y\text{OH}$, sondern die entsprechenden Tetrahydropyranylacetale eingesetzt. Schema 17 zeigt den Syntheseweg für das α,ω -bisfunktionalisierte Oktadecan **1**, das anschließend durch Bromierung in 1,18-Dibromoktadecan **2** überführt wird. Aus zwei Mol $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{OTHP}$ und einem Mol 1,6-Dibromhexan gelangt man über eine kupferkatalysierte Grignard-Kupplung⁸⁹⁾ zu einer C_{18} -Kette.

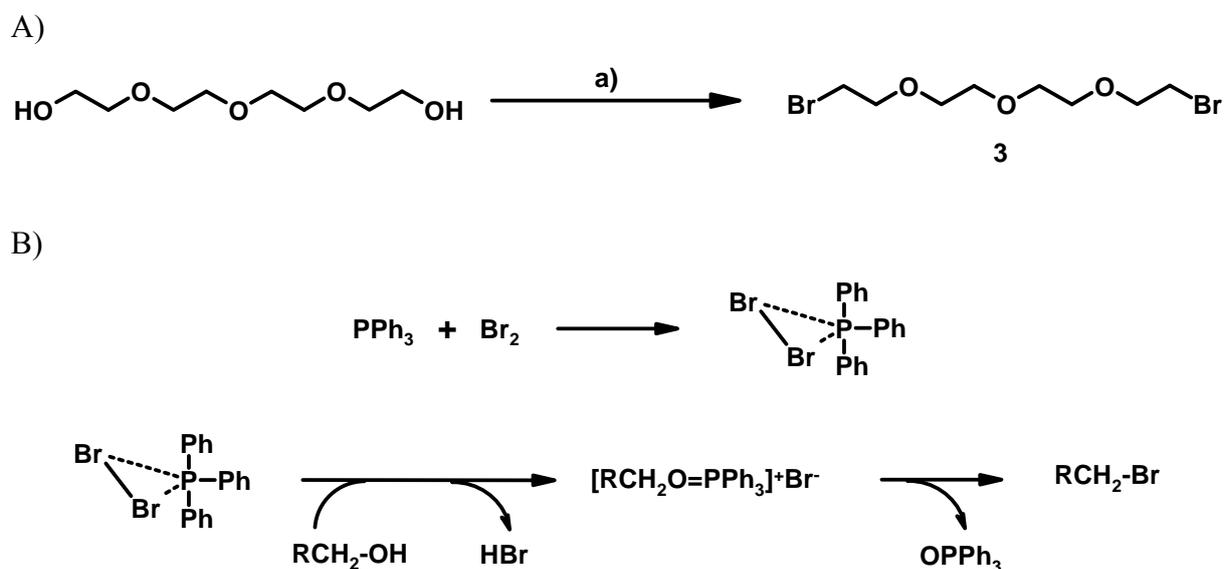
Im ersten Schritt stellt man aus dem Monobromid $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{OTHP}$ die Grignardverbindung her. Die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe (THP) schützt die OH-Gruppe der Alkohole während dieser Reaktion. Anschließend gibt man eine frisch zubereitete Lösung von Li_2CuCl_4 (Kochi's Katalysator⁹⁰⁾) in THF und 1,6-Dibromhexan zu. Ein entstehender Kupfer(I)Komplex⁹¹⁾ katalysiert die Bindungsbildung zwischen den Grignard-Verbindungen und dem Dibromid zum gewünschten bisfunktionalisierten Oktadecanylderivat $\text{THPO}(\text{CH}_2)_{18}\text{OTHP}$ **1**.



Schema 17. Synthese eines 1,18-Dibromoktadecans durch Aufbau der Kohlenstoffkette über Kupfer(I)-katalysierte Grignard-Kupplung und anschließender Bromierung: a) $\text{Mg}/50^\circ\text{C}/\text{THF}/13\text{h}$; $\text{Li}_2\text{CuCl}_4/\text{THF}/-20^\circ\text{C}/1,6\text{-Dibromhexan}; 24\text{h}, \text{RT}; \text{NH}_4\text{Ac}$; b) 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexa-2,5-dienon/ $\text{DCM}/0^\circ\text{C}/2\text{h}; \text{RT}/14\text{h}$

Anschließend erfolgt die Abspaltung der Schutzgruppe von $\text{THPO}(\text{CH}_2)_{18}\text{OTHP}$ **1** bei Raumtemperatur durch eine Bromierung mit 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexa-2,5-dienon⁹²⁾ in Anwesenheit von Triphenylphosphin (PPh_3). Diese $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion führt schließlich zum 1,18-Dibromoktadecan **2**. Das Produkt wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MS charakterisiert.

Weiterhin wurde der Baustein für die polare Ethylenglycol-Brücke des DBAPEG₄-Systems **23** über eine Bromierungsreaktion unter Verwendung von PPh₃ hergestellt. Anders als im Falle von **2** wurde elementares Brom als Reagens eingesetzt⁹³⁾ (Schema 18A). Dieses bildet mit Triphenylphosphin ein 1:1-Addukt⁹⁴⁾, das mit den Hydroxylgruppen des Alkohols reagiert (Schema 18B). Dabei verdrängt der Alkohol das Bromidion unter heterolytischer Bindungsspaltung aus dem pentavalenten Addukt. Br⁻ greift nukleophil das Sauerstoff tragende C-Atom am Kettenende an. In einer S_N2-Reaktion wird die C-O-Bindung durch eine C-Br-Bindung ersetzt.

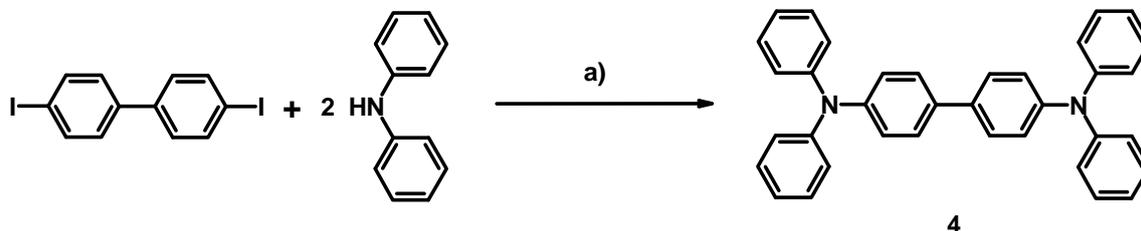


Schema 18. A) Bromierung von 1,11-Dihydroxy-3,6,9-trioxaundecan; Reaktionsbedingungen: a) PPh₃/Br₂/MeCN/0°C/1h; RT/48h; B) Reaktionsmechanismus

Die Reaktion verläuft in 83%iger Ausbeute. Die Struktur des Produktes **3** konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie und MS nachgewiesen werden.

TPD-Donorsynthese

Die Synthese des reinen Donors **4** (TPD) erfolgte durch eine Ullmann-Reaktion aus N,N-Diphenylamin und 4,4'-Diiodbiphenyl nach den publizierten Methoden⁹⁵⁾ (Schema 19).



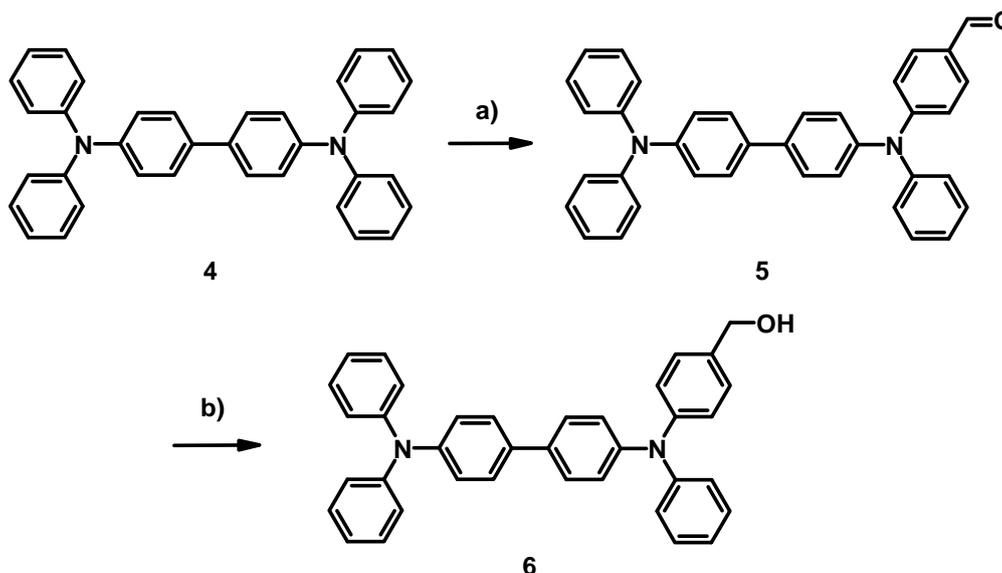
Schema 19. Synthese des TPD-Donor-Bausteins **4**:

a) Cu/18-Krone-6/K₂CO₃/o-Dichlorbenzen/180°C/Rückfluß/44h

Um geeignete Ausgangsverbindungen für die DBA-Synthese herzustellen, war eine asymmetrische Funktionalisierung von TPD durch Substitution an einem einzigen Phenylring notwendig.

Synthese von unsymmetrisch substituierten, OH-funktionalisierten TPD-Derivaten

Für den Aufbau von DBA-Systemen ist die Synthese monofunktionalisierter TPD-Derivate erforderlich (Schema 20). Dazu derivatisiert man zunächst ein unsubstituiertes TPD **4** durch Einführung einer Aldehydgruppe über eine Vilsmeier-Haack-Formylierung⁹⁶⁾.

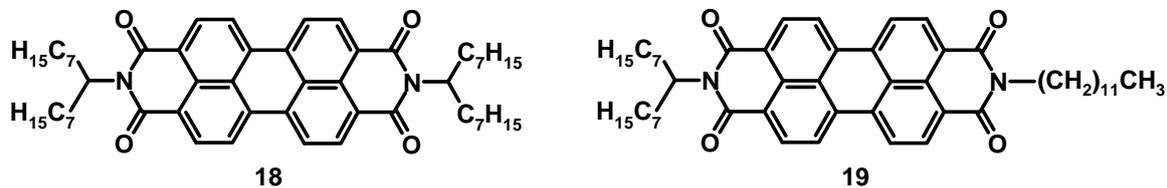


Schema 20. Syntheseweg für monofunktionalisierte TPD-CH₂OH-Derivate:

a) POCl₃/DMF/0°C/RT/Rückfluß/5h; b) NaBH₄/Toluen/EtOH/RT/6h.

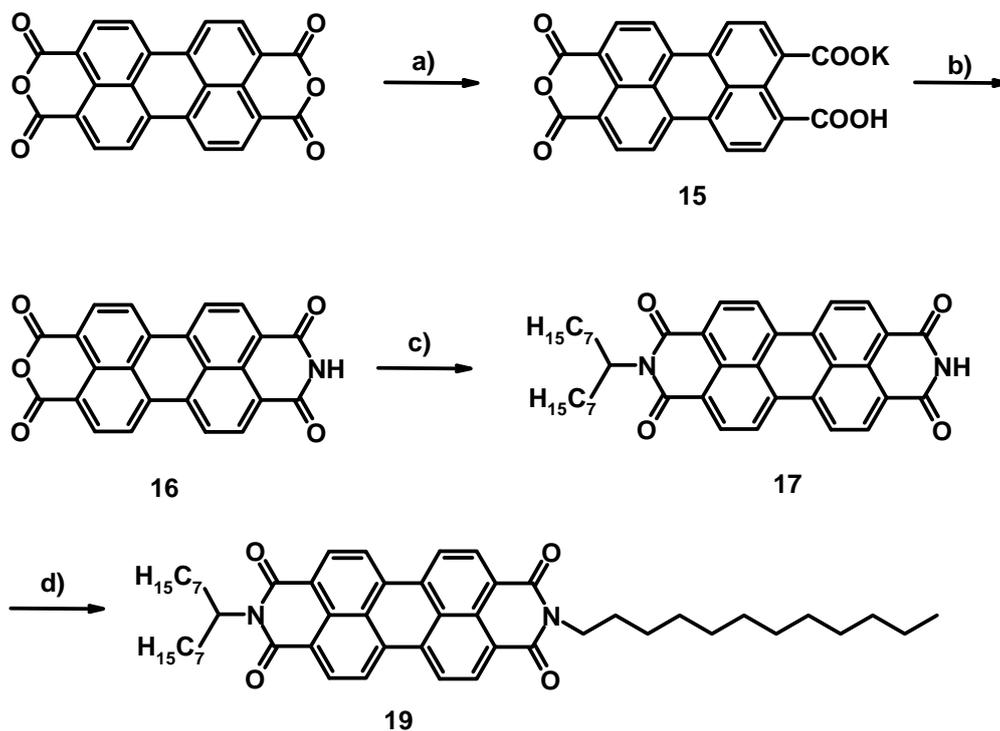
Akzeptorsynthese: Herstellung von alkylsubstituierten Perylenbisimiden

Die alkylsubstituierten Akzeptormoleküle **18** und **19** dienten als Referenzmoleküle für die Untersuchung von photophysikalischen Eigenschaften (Schema 22).



Schema 22. Alkylsubstituierte Perylenbisimide **18** und **19**

Um das lösliche, unsymmetrisch substituierte Perylenbisimid **19** zu erhalten⁹⁷⁾, war es erforderlich, eine der Anhydridgruppen des Perylen-3,4:9,10-tetracarboxylbis-anhydrids gezielt zu öffnen und dieses in das Monokaliumsalz **15** zu überführen (Schema 23), um es anschließend zum asymmetrischen Monoanhydrid-Monoimid **16** umzusetzen⁹⁸⁾.

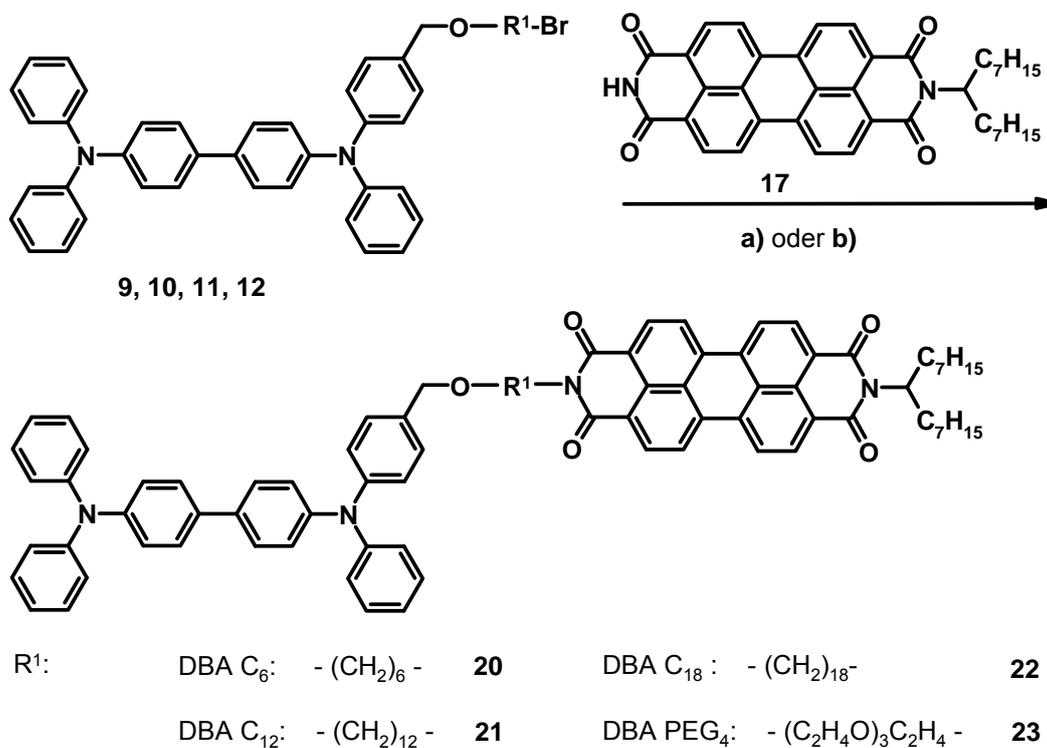


Schema 23. Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenbisimid-Derivaten, N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxsäurebisimid **17** und **19**: a) KOH, H₂O; AcOH; b) NH₃, H₂O; c) 1-Heptyloctylamin, Imidazol, Chinolin, 160 °C; d) NaH/1-Bromdodecan/KI/ DMF/70°C

Aufgrund der Stabilität der Imidgruppe gegenüber basischen und sauren Reaktionen, reagiert allein das Anhydrid mit 1-Heptyloctylamin zum alkylsubstituierten Perylenbisimid **17**. Durch den schwalbenschwanzförmigen Alkylsubstituenten wird eine ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erzielt⁹⁷). Als Nebenprodukt fällt das symmetrisch substituierte Molekül PBI **18** an. Die Verbindung **17** wurde durch eine S_N2-Reaktion mit 1-Bromdodecan in **19** überführt.

Reaktionsbedingungen für die DBA-Synthese

Das Akzeptormolekül **17** war ein Grundbaustein für die Synthese der Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen **20**, **21**, **22** und **23**. Die Umsetzung von **17** mit geeigneten Donor-Alkylbromiden ist durch die allgemeine Reaktionsgleichung von Schema 24 wiedergegeben.



Schema 24. Allgemeiner Syntheseweg für Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme: a) K₂CO₃/KI/DMF (70-100°C) b) NaH/KI/DMF (60-70°C)

Zuvor wurden bisfunktionalisierte Brückenbausteine mit dem monofunktionalisierten Donor **6** zu den Donor-Brücke-Molekülen **9**, **10**, **11** und **12** umgesetzt. Eine C-N-Verknüpfung mit PBI **17** führte zu den DBA-Systemen **20**, **21**, **22**, **23**. Die Bindungsbildung erfolgte nach zwei Methoden (Schema 24): a) Im Falle von **21** und **23** wurde K₂CO₃ als Base eingesetzt, b) im Falle von **20** und **22** wurde PBI **17** mit NaH deprotoniert. Im Zuge der Synthese dieser DBA-

Systeme aus PBI **17** wurden die Reaktionsbedingungen für die C-N-Bindungsbildung zwischen Donor-Brücke –Komponenten und Perylenbisimid variiert. Bei der Herstellung von DBAC₁₂ **21** lieferte diese Reaktion nach dem Prinzip einer Gabriel-Synthese in einem Lösungsmittelgemisch von THF, DMF und MEK mit K₂CO₃ und Kaliumiodid eine Ausbeute von 30%. Dagegen konnten unter denselben Bedingungen bei der Synthese von DBAPEG₄ **23** die Komponente **12** (Donor mit PEG₄-Brücke) und PBI **17** nicht zur Reaktion gebracht werden. In reinem DMF hingegen erzielte die Reaktion unter gleichen Bedingungen nach 44 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 75-100°C, eine Ausbeute von 52%. Diese lange Reaktionszeit und die erforderlichen hohen Temperaturen führten schließlich dazu, bei der Synthese der DBA-Systeme **20** und **22**, Kaliumcarbonat durch die wirksamere Base Natriumhydrid zu ersetzen. Infolgedessen konnte für Substitutionsreaktionen mit Alkylbromiden an PBI **17** das Stickstoffatom an dessen H-tragender Imidgruppe durch Natriumhydrid⁹⁹⁾ deprotoniert werden. Dazu mußte die käufliche NaH-Suspension in Paraffin vor dem Einsatz gründlich mit trockenem Hexan gewaschen und anschließend getrocknet werden. Die portionsweise Zugabe von NaH erfolgte schließlich als Suspension in getrocknetem DMF. Durch die Aktivierung des Perylenbisimides mit Natriumhydrid gelang die C-N-Vernüpfung in kürzerer Reaktionszeit und bei niedrigeren Temperaturen. Die starke Base deprotoniert das H-tragende Säureimid am Perylen. Die Bildung des Anions ist gut sichtbar an der Violettärfärbung der Reaktionslösung. Die Reaktion wurde in getrocknetem DMF durchgeführt, in welchem das Perylenbisimid bei 50-70°C vollständig gelöst bleibt. Die alkylsubstituierte Imidgruppe des Moleküls PBI **17** wird von NaH nicht angegriffen. Proben, die während des Reaktionsverlaufs entnommen wurden, zeigten im DC keine perylenhaltigen Nebenprodukte. Auf diese Weise wurde **19** in 68%iger **20** in 54%iger und **22** in 27%iger Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung durch ¹H-NMR- und FTIR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie bestätigte deren Struktur. Am Beispiel von **20** wird im Folgenden gezeigt, dass sich diese Art der C-N-Bindungsbildung mit NaH-Aktivierung am monosubstituierten PBI **17** auch für die Synthese von DBA-Systemen eignet.

*DBA-System (DBAC₆) **20***

In der Reihe der DBA-Systeme wird in DBAC₆ **20** die kürzeste Distanz zwischen D und A durch eine Hexylbrücke festgelegt. Die Herstellung dieses Systems erfolgte durch Erwärmen von N-[4-(12-Brom-dodecyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **9** mit dem unsymmetrisch substituierten Perylenbisimid N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **17** in trockenem DMF in Gegenwart von KI auf 70°C. Die Reaktion

dauerte 2½ h und erzielte eine Ausbeute von 54%. Analog zur C-N-Verknüpfung bei **19** wurde eine Natriumhydridsuspension in DMF solange in Portionen zugegeben bis das Edukt **9** aufgebraucht war. Für eine zusätzliche Aktivierung des Dibromides sorgt KI, sodaß eine in-situ-Substitution des Bromatoms am Alkylrest durch Iod eintritt.

Beispielhaft soll nun die Charakterisierung von DBA-Systemen anhand des DBAC₆-Moleküls **20** erläutert werden. Abb. 6 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von DBAC₆ **20**.

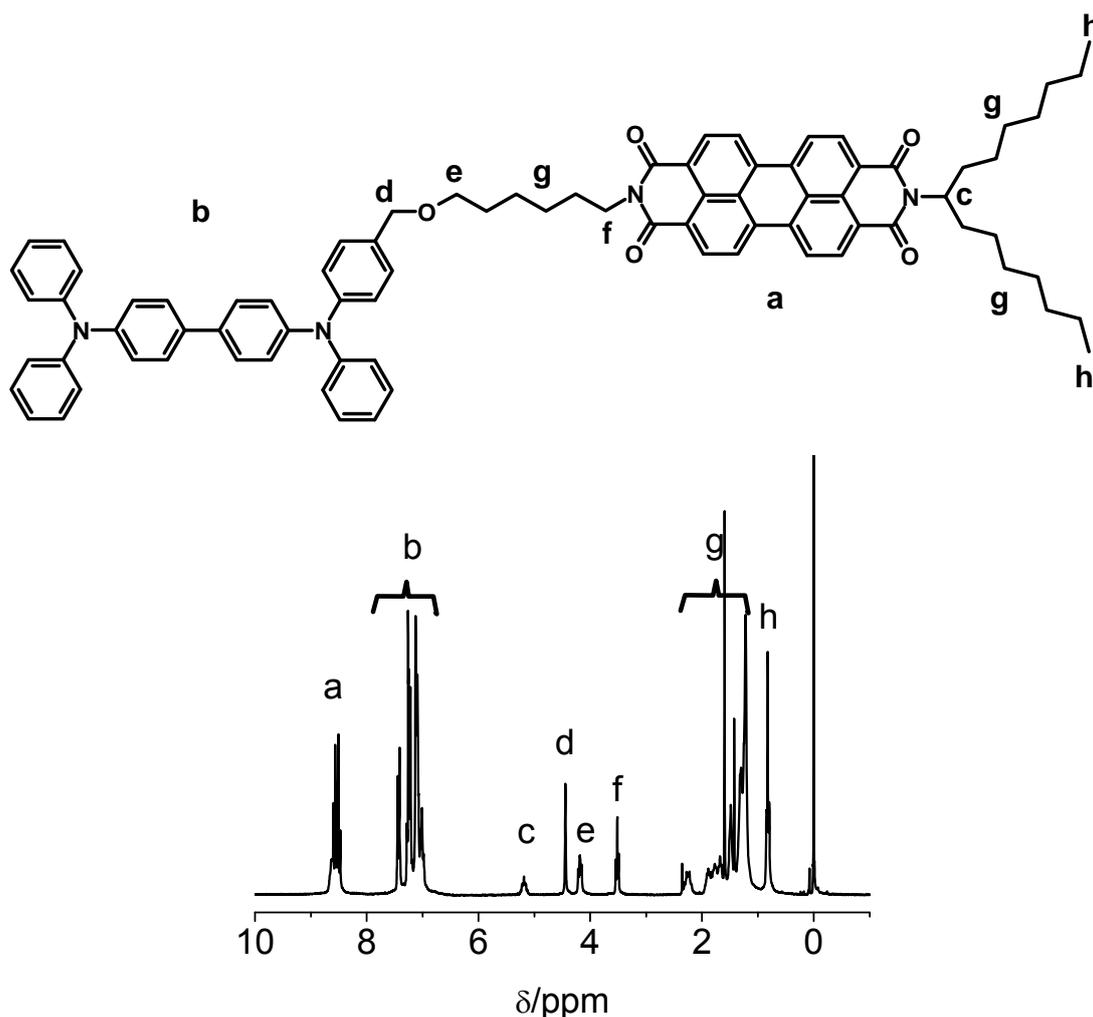


Abb. 6. ¹H-NMR Spektrum von DBAC₆ **20** aufgenommen in CDCl₃; a: 8H von Perylen; b: 27H von TPD; c: 1H von N-CH (einzelnes Proton des Heptyl-Octyl-Restes); d: 2H CH₂ (TPD); e: 2H von NCH₂ (Hexylbrücke); f: 2H von OCH₂ (Hexylbrücke); g: 32H der Alkylreste; h: 6H der CH₃-Gruppen.

Die acht Arylprotonen der Peryleneinheit erscheinen als Multiplett bei 8,53 ppm (a). Weitere vier Arylprotonen bei 7,43 ppm können der Biphenyl-Struktur der TPD-Einheit zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung ergibt sich durch die Stickstoffatome in 4,4'-Position

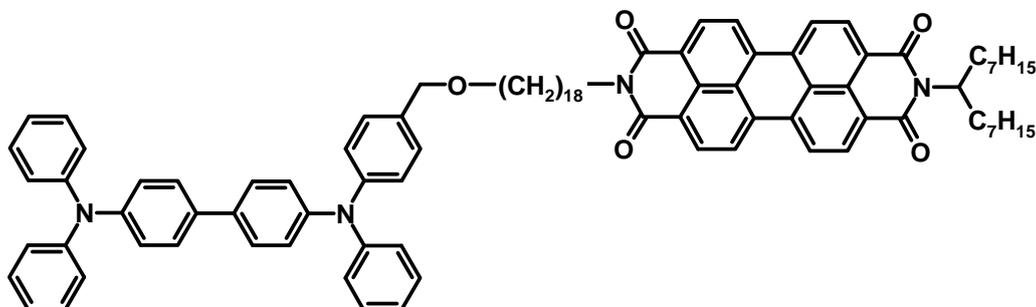
des Biphenyls. Die restlichen 23 Arylprotonen der TPD-Einheit sind im Bereich von 7,13 ppm zu finden. Die Signale eines N-CH-Protons (c) liegen bei 5,19 ppm. Auch die zwei CH₂O-Protonen bei 4,44 ppm (d) sind aufgelöst. Charakteristische Signale der Hexyl-Brücke konnten ebenfalls identifiziert werden. Zwei NCH₂-Methylenprotonen sind bei 4,17 ppm und zwei OCH₂-Protonen (e) der Hexylbrücke bei 3,49 ppm zu finden. Die 20 Protonen von Methylengruppen des 1-Heptyl-Oktyl-Restes der PBI-Einheit und die weiteren 8 Protonen der Hexylbrücke zwischen D und A erscheinen zwischen 1,58 und 2,25 ppm. Die insgesamt sechs Protonen der Methylgruppen am 1-Heptyl-Oktyl-Rest erzeugen ein Triplett bei 0,82 ppm. Das Massenspektrum enthält den Molpeak mit $m/z = 1201$ (M^+) (2%) und einen Basispeak mit $m/z = 502$ (TPD-CH₂⁺) sowie verschiedene weitere Fragmente, die Perylenbruchstücken und Alkylresten zugeordnet werden können. Schließlich erzeugt das Bisimid im FTIR-Spektrum eine asymmetrische Imid-Carbonyl-Schwingung bei 1698 cm⁻¹.

DBA-System (DBAC₁₂) 21

Um die Alkylbrücke im DBA-System gegenüber DBAC₆ **20** um sechs Kohlenstoffatome zu verlängern wurden TPD und PBI in DBAC₁₂ **21** mit einer C₁₂-Kette verbunden. Dazu wurde N-[4-(12-Brom-dodecyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **10** in einem Gemisch von trockenem THF und DMF (2:1) mit dem unsymmetrisch substituierten Perylenbisimid N-(1-Heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **17** in Gegenwart von K₂CO₃ und KI erhitzt. Die Reaktion lieferte das Endprodukt **21** in 30%iger Ausbeute. Auch das DBAC₁₂-Molekül **21** wurde durch FTIR- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum von DBAC₁₂ **21** unterscheidet sich von dem der DBAC₆ Dyade **20** lediglich durch die Intensität der charakteristischen Alkyprotonensignale zwischen 1,15 und 2,18 ppm.

DBA-System DBAC₁₈ **22**

Im DBA-System DBAC₁₈ **22** wurde die Alkylbrücke im Vergleich zum DBA-System DBAC₁₂ **21** um weitere sechs C-Atome erweitert (Struktur in Schema 25).



Schema 25. Struktur von DBAC₁₈ **22**

Damit liegen für spätere vergleichende photooptische und zeitaufgelöste Untersuchungen drei alkylverbrückte DBA-Systeme vor, deren D/A-Abstände durch das Verhältnis 1:2:3 festgelegt sind. In Analogie zu **20** erwies sich die Aktivierung der PBI-Komponente für die C-N-Verknüpfung mit Natriumhydrid auch bei der Synthese von DBAC₁₈ **22** als nützlich.

Die Reaktion dauerte 13h statt 2h wie im Falle von DBAC₆ **20** und verlief mit einer Ausbeute von 27%. Ein Grund ist vermutlich, dass die Temperatur (65°C) so niedrig wie möglich gehalten wurde, um Nebenreaktionen der Donor-Brücke **11** oder von **17** zu vermeiden. Verglichen mit kleineren Molekülen ist eine Verbindung mit einer langen C₁₈-Kette schwerer zur Reaktion zu bringen. Aufgrund der Schwerfälligkeit ihrer Translationsbewegung in Lösung sind reaktive Stöße mit einem PBI-Partner weniger häufig als bei kleineren Molekülen.

DBA-System DBAPEG₄ **23**

In einem vierten DBA-System DBAPEG₄ **23** wurden D und A durch eine polare 3,6,9-Trioxaundecanylbrücke verbunden. Dieses Molekül besitzt eine vergleichbare Kettenlänge wie DBAC₁₂ **21**. Damit kann die Wirkung von Brücken gleicher Länge aber unterschiedlicher Polarität auf die photophysikalischen Eigenschaften von DBA-Verbindungen untersucht werden. Die Synthese des Systems sollte anfangs über eine C-N-Verknüpfung zwischen dem Donor-Brücke-Monobromid **12** und dem PBI-Akzeptor **12** unter den Bedingungen der Synthese von DBAC₁₂ **21** erfolgen. Jedoch verlief die Reaktion erst erfolgreich, nachdem

anstelle des Lösungsmittelgemisches THF/DMF 2:1 reines DMF verwendet und die Reaktionstemperatur auf 100°C erhöht wurde.

Die Struktur des Produktes **23** konnte ebenfalls durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Abb. 7 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23**.

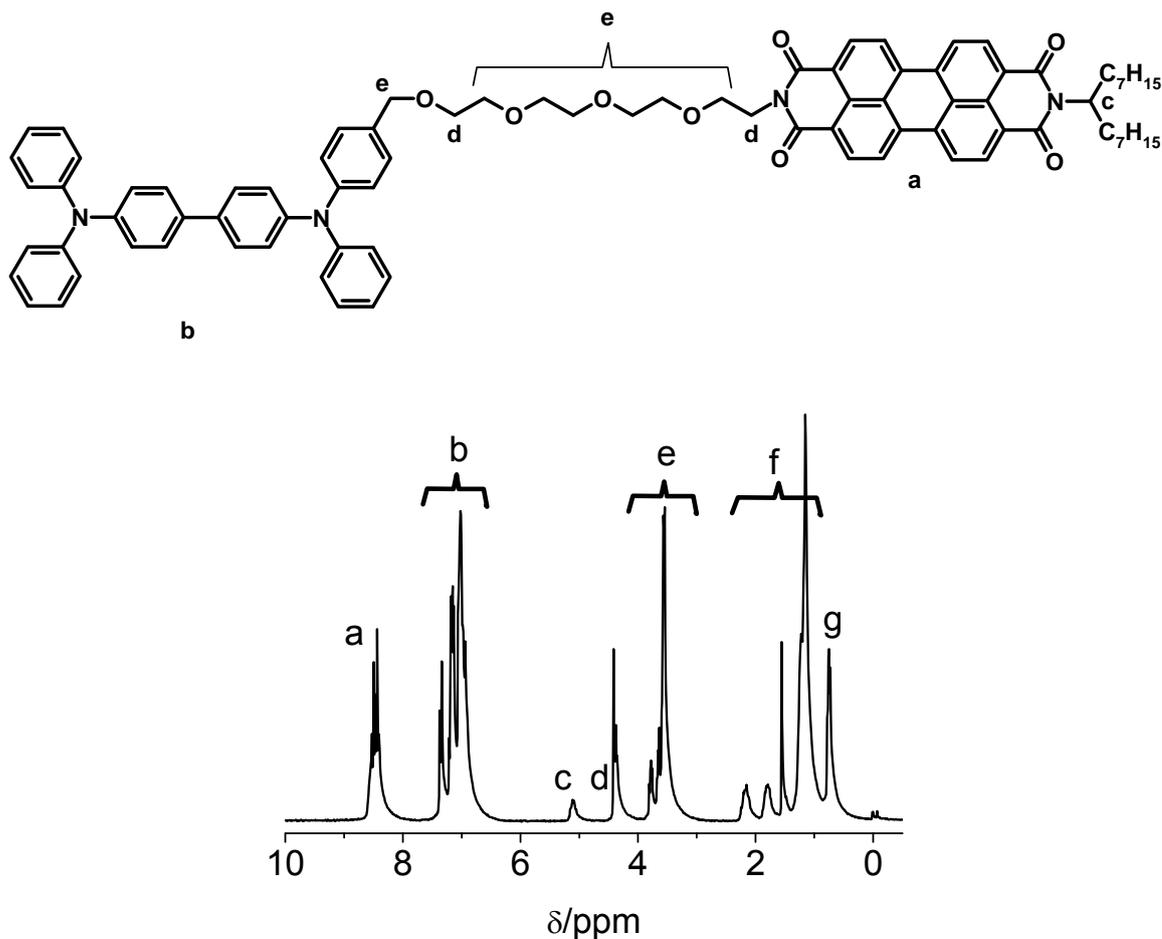


Abb. 7. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von DBAPEG₄ **23** aufgenommen in CDCl_3 : a: 8H von Perylen; b: 27H von TPD; c: 1H von NCH (einzelnes Proton des Heptyl-Octyl-Restes); d: 4H von NCH₂, OCH₂ (3,6,9-Trioxaundecanylbrücke); e: 14H CH₂O (TPD), CH₂O(CH₂CH₂O)₂CH₂ (3,6,9-Trioxaundecanylbrücke); f: 24H der Alkylreste; g: 6H der CH₃-Gruppen.

Ein Multipllett (d) erscheint bei 4,38 ppm. Zwei Protonen der Methylengruppe am TPD (CH₂O) und die Methylengruppe am Ende der Trioxaundecanylbrücke, die am Stickstoff des Perylenbisimidies gebunden ist (CH₂N), tragen zusammen vier Protonen zu diesem Signal bei.

Weitere Alkylsignale (e) mit einer chemischen Verschiebung von 3,67 ppm belegen Methylengruppen in der Nachbarschaft von Sauerstoff ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Mit einer Intensität von 14 Protonen lassen sich diese der 3,6,9-Trioxaundecan-Brücke und der Methylengruppe am TPD zuordnen.

3.1.2 Photophysikalische Eigenschaften

An den synthetisierten maßgeschneiderten DBA-Systemen wurden mittels optischer Spektroskopie die photophysikalischen Eigenschaften im Blick auf das Energie- und Elektronentransferverhalten zwischen D und A untersucht. Ein effizienter Energietransfer erfordert die Überlappung des Donor-Emissionsspektrums mit der Akzeptorabsorption. Das Fluoreszenzspektrum des reinen TPD-Donors **4** und das UV/Vis-Spektrum von PBI **18** in Abb. 8 zeigen, dass diese Bedingung in den vorliegenden DBA-Systemen erfüllt ist.

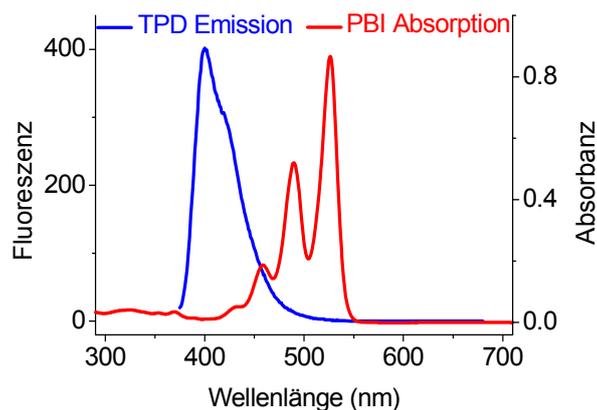


Abb. 8. Normiertes Fluoreszenzspektrum des Donors **4** bei einer Anregungswellenlänge von 349 nm und normiertes Absorptionsspektrum von Akzeptor **18**, aufgenommen in CHCl_3 (10^{-5} M)

Die Anregung der Donorfluoreszenz erfolgte jeweils am Absorptionsmaximum von 349 nm. Der Energietransfer läuft strahlungslos ab, wenn die Übergänge dem Franck-Condon-Prinzip gehorchen und die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Singulettzustandes im Donor über die Schwingungszustände schneller stattfindet als der Energietransfer. Die spektrale Überlappung ist proportional zur Zahl der energiegleichen, resonanten Übergänge im Donor-Fluoreszenz- und im Akzeptor-Absorption. Strahlungslose Energieübertragung nach der Gleichung $\text{D}^* + \text{A} \rightarrow \text{D} + \text{A}^*$ beruht entweder auf dem Prinzip einer Dipol-Dipol-

Wechselwirkung (Förster-Transfer) oder auf dem Prinzip eines Elektronenaustausches zwischen Donor und Akzeptor (Dexter-Transfer)^{100,101}.

Die optischen Eigenschaften der DBA-Systeme im Vergleich mit reinem Donor und reinem Akzeptor wurden in Chloroform- und Toluolenlösungen durchgeführt. Zunächst sollen Absorptions- und Fluoreszenzverhalten exemplarisch an DBAC₁₂ **21** gezeigt werden. Anschließend werden diese mit optischen Eigenschaften von DBA-Systemen längerer und kürzerer unpolare Alkyl-Brücken (DBAC₆ **20** und DBAC₁₈ **22**) verglichen, um Informationen über den Einfluß der Brückenlänge auf Energie- und Elektronentransfer zu gewinnen. Schließlich ist noch das System DBAPEG₄ **23** mit einer polaren Brücke zum Vergleich heranzuziehen, um den Einfluß der Brückenpolariät zu studieren.

Absorption

Die UV/Vis-Spektren von Donor **4**, Akzeptor **18** und DBAC₁₂ **21** wurden in 10⁻⁵ M Lösungen in Chloroform aufgenommen (Abb. 9A).

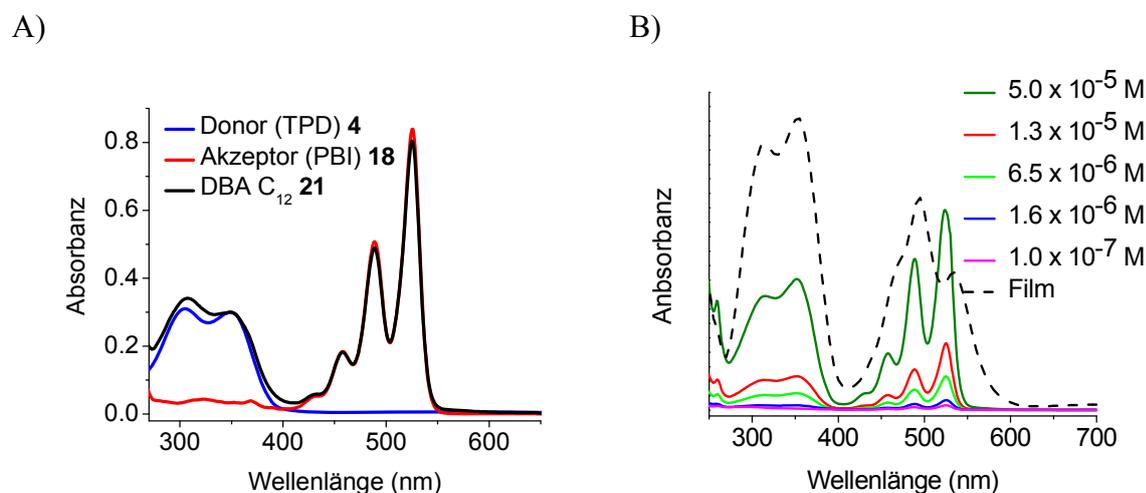


Abb. 9. A) UV/Vis Spektren des Donors **4**, des Akzeptors PBI **18** und DBAC₁₂ **21**, aufgenommen in CHCl₃ (10⁻⁵ M); B) UV/Vis-Spektren von DBAC₁₂ **21** in CHCl₃ bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 5,0 x 10⁻⁵ M und 1 x 10⁻⁷ M und im Feststofffilm

PBI **18** zeigt seinen charakteristischen S₀→S₁ – Übergang in einem Bereich von 400 –550 nm ($\lambda_{\max} = 525$ nm)¹⁰². Deutlich erkennbar im Spektrum sind die gut aufgelösten Schwingungsübergänge des Perylengerüsts mit ihrer typischen Bandenstruktur¹⁰³. Die Absorptionsbande von TPD erscheint im Spektrum zwischen 250 und 400 nm ($\lambda_{\max} =$

349 nm). Da die Absorptionen der Verbindungen **D 4** und **A 18** kaum überlappen, lassen diese sich jeweils selektiv anregen. Dadurch eignen sich TPD **4** und PBI **18** hervorragend für Energietransfer-Untersuchungen. Das Absorptionsspektrum von DBAC₁₂ **21** verhält sich wie die Summe der einzelnen Absorptionsbanden von TPD **4** und PBI **18**. Charge-Transfer zwischen Donor und Akzeptor im Grundzustand ist aus dem Absorptionsbanden von DBAC₁₂ **21** nicht zu entnehmen¹⁰⁴). Auch alle übrigen DBA-Verbindungen DBAC₁₈ **22**, DBAC₆ **20** und DBAPEG₄ **23** stimmen mit DBAC₁₂ **21** hinsichtlich der Absorptionsmaxima, der Struktur und Intensität der Absorptionsbanden überein.

Um Informationen über das Aggregationsverhalten zu erhalten, wurden außerdem die UV/Vis-Spektren der DBA-Verbindungen in Verdünnungsreihen bei Konzentrationen von 10⁻⁷ M bis 10⁻⁵ M aufgenommen. Abb. 9B zeigt die Spektren von DBAC₁₂ **21** in Chloroform und im dünnen Film. Das Film-Spektrum zeigt deutlich andere Absorptionsbanden des Perylenbisimides, die durch Aggregation hervorgerufen werden¹⁰⁵). Die Absorptionsmaxima verschieben sich zu höheren Wellenlängen und die Intensitäten der Schwingungsübergänge verändern sich. Dagegen bleiben in Lösung Lage und Intensitätsverhältnisse der S₀→S₁-Schwingungsübergänge der PBI-Absorption innerhalb des Bereiches der untersuchten Konzentrationen unverändert. Damit kann Aggregation bis zu einer Konzentration von 5x10⁻⁵ M ausgeschlossen werden. Dadurch konnte gezeigt werden, daß in verdünnten Lösungen unterhalb dieser Konzentration keine Störungen der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durch intermolekulare Wechselwirkungen auftreten.

*Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen des Donors **4**, des Akzeptors **18** und des D-A-verbrückten Systems DBAC₁₂ **21***

Um den Einfluß der Verbrückung von D mit A auf den Energietransfer-Prozess von D nach A zu untersuchen, wurden Fluoreszenzspektren von Mischungen aus D und A, von reinen D- und A-Lösungen und DBA-Lösungen gegenübergestellt. Beispielhaft wurde zunächst das System DBAC₁₂ **21** mit einer Kettenlänge von 12 C-Atomen gewählt. Die Brückenlänge des Systems liegt genau zwischen DBAC₆ **20** mit 6 C-Atomen und DBAC₁₈ **22** mit 18 C-Atomen. Die Anregung erfolgte jeweils am Absorptionsmaximum des Donors ($\lambda_{\max} = 349$ nm) und des Akzeptors ($\lambda_{\max} = 525$ nm). Abb. 10A zeigt die Fluoreszenzspektren des Donors **4**, des DBAC₁₂-Moleküls **21** und einer 1:1 Mischung von D (TPD **4**) und A (PBI **18**) in Chloroform mit einer Konzentration von 10⁻⁷ M.

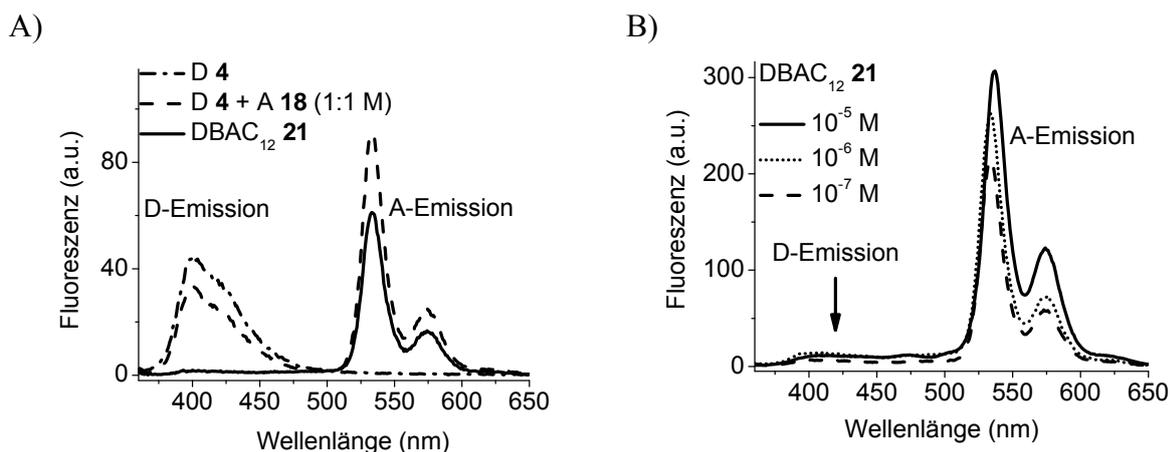


Abb. 10. A) Fluoreszenzspektren des Donors **4**, von DBAC₁₂ **21** und einer 1:1 molaren Mischung von Donor **4** und Akzeptor **18** in CHCl₃, $c = 10^{-7}$ M, Anregungswellenlänge 349 nm, B) Fluoreszenzspektren von DBAC₁₂ **21** in CHCl₃ bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 10^{-5} M und 10^{-8} M. Alle Proben wurden am Absorptionsmaximum des Donors bei 349 nm angeregt.

Die Fluoreszenz wurde jeweils am Absorptionsmaximum des Donors bei 349 nm angeregt. Der reine Donor **4** zeigt eine breite Emissionsbande zwischen 350 und 500 nm. In der 1:1-Mischung fluoreszieren sowohl Donor **4** als auch Akzeptor **18** bei direkter Donor-Anregung. Die Donor- und Akzeptormoleküle besitzen in der Mischung eine große Bewegungsfreiheit, sie sind jeweils für sich allein solvatisiert und weit voneinander entfernt. Folglich ist Löschung der Donor-Emission gering und die Mischung zeigt damit einen nur wenig effizienten Energietransfer. Bezogen auf die Fluoreszenzintensität des reinen Donors **4** in einer D- und A- Mischung (1:1) ist die Donor-Emission nur um 26% gelöscht. Zusätzlich beobachtet man in einer Verdünnungsreihe der 1:1 Mischung eine Konzentrationsabhängigkeit der Donor-Fluoreszenzlöschung zwischen 350-500 nm. Nur bei der höchsten Konzentration von 10^{-5} M konnte man eine teilweise Löschung beobachten.

Dagegen ist die bei 349 nm angeregte Donor-Fluoreszenz (350 - 500 nm) in der DBA-Dyade **21** nahezu vollständig gelöscht. Stattdessen beobachtet man im Spektrum von DBAC₁₂ **21** die charakteristische strukturierte Akzeptor-Emissionsbande (500 - 650 nm), die mit den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergängen der Akzeptor-Absorption korreliert. Die Fluoreszenzlöschung beweist einen effizienten Energietransfer von der Donor- zur Akzeptor-Einheit im verbrückten System DBAC₁₂ **21**. Dagegen ist die Fluoreszenz des reinen Akzeptors nach Anregung bei derselben Wellenlänge von 349 nm vernachlässigbar klein (Spektrum nicht abgebildet). Im Gegensatz zur 1:1-Mischung von D **4** und A **18** beträgt in DBAC₁₂ **21** die Donor-

Fluoreszenz-Löschung 96%. Ein effizienter Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor im DBA-System **21** ist damit evident.

Darüberhinaus wurde der Einfluß der Konzentration auf den Energietransferprozess in den DBA-Molekülen untersucht. Abb. 10B zeigt die Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von DBAC₁₂ **21** in CHCl₃, angeregt bei 349 nm. Für einen weiten mit Konzentrationsbereich von 10⁻⁵M bis 10⁻⁷M findet man in allen DBA-Lösungen mehr als 95% Löschung der Donor-Fluoreszenz (350-450 nm). Dies ist eindeutig auf den Einfluß der Verknüpfung zwischen D und A in DBAC₁₂ **21** zurückzuführen. Damit ist ein vollständiger Energietransfer vom Donor zum Akzeptor auch bei hohen Verdünnungen bestätigt. Durch die Konzentrationsunabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung im DBAC₁₂-System **21** ist eindeutig bewiesen, dass es sich dort beim Energietransfer um einen rein intramolekularen Prozess handelt. Jedoch kann photoinduzierter Elektronentransfer (PET) zwischen D und A als konkurrierender Prozeß zum Förster- oder Dexter-Energietransfer nicht ausgeschlossen werden. PET kann nach der Gleichung $D^* + A \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$ zu einem ladungstrennten Zustand führen. Bekanntermaßen kann auch Elektronentransfer eine teilweise oder vollständige lokale Donor-Fluoreszenzlöschung¹⁰⁶⁾ bewirken. In den Fluoreszenzspektren wurden allerdings keine Charge-Transfer-Banden registriert.

Um den Einfluß der Verbrückung auf das Emissionsverhalten des Akzeptors zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzspektren von PBI **18** und DBAC₁₂ **21**, sowie der 1:1-Mischung von **4** und **18** in CHCl₃ in derselben Konzentration aufgenommen und gegenübergestellt (Abb. 11).

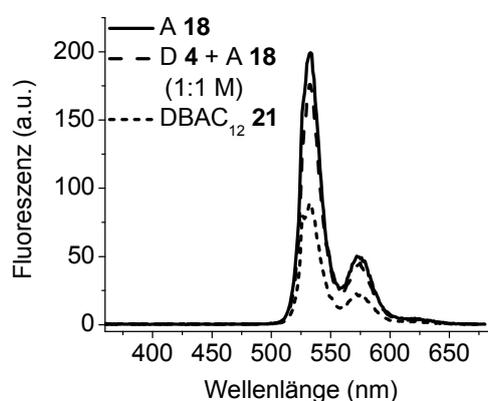


Abb. 11. Fluoreszenz-Spektren des Akzeptors **18**, von DBAC₁₂ **21**, und einer 1:1 Mischung von D und A in CHCl₃ (10⁻⁸M) und einer Anregungswellenlänge von 525 nm

Die Anregung der Proben erfolgte am Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$) des Akzeptors bei 525 nm. In diesem Fall ist auch bei Anregung der Akzeptor-Einheit des DBA-Systems Fluoreszenzlöschung zu beobachten. Verglichen mit der Fluoreszenzintensität des reinen Akzeptors in Chloroform ist die Akzeptor-Emission in DBAC₁₂ **21** um 55% gelöscht. Der Akzeptor in DBAC₁₂ **21** zeigt zudem eine geringere Fluoreszenzintensität als in der 1:1-Mischung von D und A. Die stärkere Löschung der Akzeptorfluoreszenz in DBAC₁₂ **21** ist somit eindeutig auf die Verbrückung zurückzuführen und deutet auf alternative Löschprozesse. Zusätzliche effiziente Desaktivierungskanäle, wie Ladungstransfer-Prozesse, zwischen Akzeptor und Donor in der Dyade sind denkbar. Der freie Akzeptor zeigte die höchste Fluoreszenzintensität, gefolgt vom Akzeptor in der 1:1-Mischung mit 88%, während die PL-Intensität des Akzeptors DBAC₁₂ **21** auf 45% reduziert war. Wegen der bereits bekannten Eigenschaft von TPD als Elektronendonator¹⁰⁷⁾ und von PBI als Elektronenakzeptor¹⁰⁸⁾ sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Ladungstransferprozesse in diesem System anzunehmen ($D + A^* \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$).

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen am DBAC₁₂-System 21

Um Fluoreszenzlöschprozesse und Desaktivierungskanäle angeregter Zustände zu identifizieren, wurden von C. Hofmann am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Bayreuth zeitaufgelöste Messungen der Donor und Akzeptor-Fluoreszenz durchgeführt. Nach der Anregung von DBAC₁₂ **21** konnte ein Abfall der Donor-Emission und das unmittelbar folgende Anwachsen der Akzeptor-Emission in DBAC₁₂ **21** registriert werden. Dadurch konnte ebenfalls ein Energietransfer zwischen D- und A-Einheit des verbrückten Systems¹⁰⁹⁾ bestätigt werden. Diese Beobachtungen konnten auch quantifiziert werden¹⁰⁹⁾. Die Energietransfer-Effizienzen in DBA-Molekülen wurden durch unterschiedliche Methoden bestimmt. Gemessen wurden der Abfall der Donorfluoreszenz-Lebenszeit, der Abfall der Donor-Fluoreszenzintensität und das Anwachsen der Akzeptor-Fluoreszenzintensität mit Werten von > 90%. Zudem wurde festgestellt, dass die Lebenszeit des reinen Donors in Anwesenheit des Akzeptors von 0,85 ns auf 0,57 ns abfällt und in DBAC₁₂ **21** sogar auf einen extrem kleinen Wert von 80 ps reduziert wird. Damit ist der starke Einfluß der Verknüpfung von Donor und Akzeptor in einer Dyade auch auf die Dynamik des Energietransfers bewiesen.

Interessanterweise wurde auch festgestellt, dass die Fluoreszenzlebensdauer der Akzeptoremission von DBAC₁₂ **21** in Toluol mit τ_A^{DBA} ($= 1.70 \pm 0.08 \text{ ns}$) wesentlich kleiner

ist als die des reinen Akzeptors mit τ_A ($= 3.9$ ns) im gleichen Lösungsmittel. Diese Abweichung der Fluoreszenzlebensdauern von reinem A und A in DBA deutet auf einen zusätzlichen Desaktivierungsprozeß, der in DBAC₁₂ **21** mit einer Geschwindigkeitskonstante von 0.33 ns⁻¹ und einer Löschungeffizienz von $0,57$ auftritt. Dieser zusätzliche Löschungseffekt wurde in Donor-Akzeptormischungen nicht beobachtet. Dort wurde immer die gleiche Akzeptor-Fluoreszenzlebensdauer wie in Lösungen des freien Akzeptors gemessen. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den aus den statischen Fluoreszenzmessungen in Lösung entnommenen Ergebnissen überein. Aus den zeitaufgelösten Messungen und der viel stärkeren Löschung der Akzeptorfluoreszenz in DBA-Systemen im Vergleich zu D/A-Mischungen ergibt sich, dass die Verbrückung von D und A in einer Dyade nicht nur die Energietransfer-Effizienz, sondern auch die Ladungstransfer-Effizienz zwischen D und A deutlich ansteigen lässt, obwohl aufgrund der Lage der Energieniveaus in D und A ein Energietransfer vom Akzeptor zum Donor auszuschließen wäre.

Fluoreszenzspektroskopie von DBA-Dyaden mit verschiedenen Brückenlängen

In Analogie zu den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurde die Untersuchung des Brückeneinflusses in DBA-Molekülen auf die Energie- und Elektronentransferprozesse in Toluollösungen durchgeführt (Abb. 12). Als Akzeptor-Referenzmolekül diente PBI **19**.

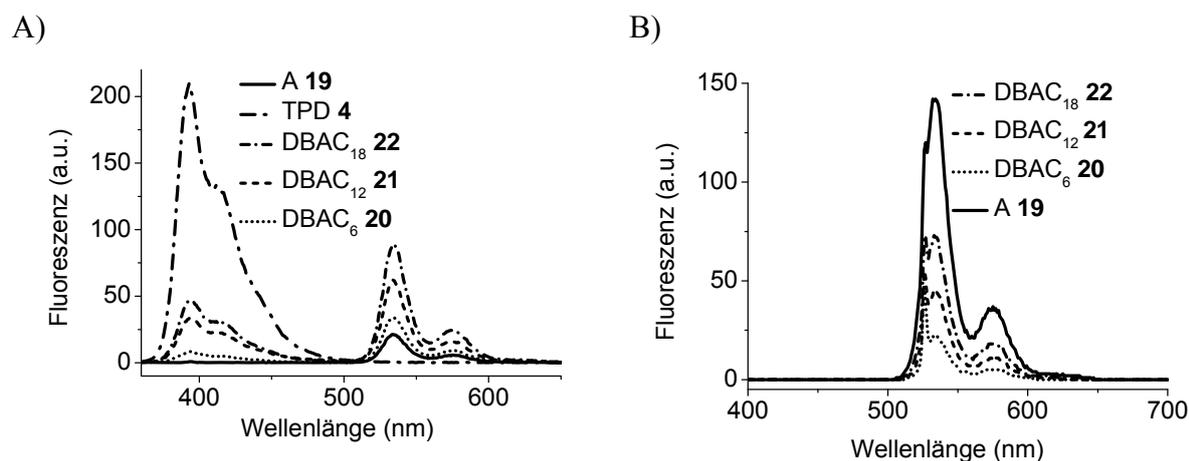


Abb. 12. A) Fluoreszenzspektren von reinem Donor **4**, Akzeptor **19** und DBA-Molekülen **22**, **21**, **20** mit unpolaren Alkylbrücken unterschiedlicher Länge in Toluol: Donor-Anregung bei 350 nm ($c = 10^{-6}$ M); B) Fluoreszenzspektren der DBA-Molekülen **22**, **21** und **20** mit in Toluol: Akzeptor-Anregung bei 525 nm ($c = 10^{-7}$ M)

Die Löschungseffizienz ist zwar in Toluol um 10% geringer als in CHCl_3 , jedoch ist der Einfluß der Brückenlänge auf die Emission aus den Spektren gut beobachtbar. Bei direkter Anregung der Donoremission bei 350 nm ist in den alkylverbrückten DBA-Molekülen eine deutliche Abhängigkeit der Donor-Fluoreszenzlöschung von der Brückenlänge zu verzeichnen (Abb. 12A). Im Vergleich zum reinen Donor **4** besitzt DBAC₆ **20** bei direkter Donor-Anregung mit 96% die größte Löschungs-Effizienz, gefolgt von DBAC₁₂ **21** mit 83%. In DBAC₁₈ **22** mit der längsten Alkylbrücke ist die Fluoreszenzlöschung mit 77% am geringsten. Die Abhängigkeit der Donor-Fluoreszenzlöschung von der Brückenlänge korreliert mit den kürzlich durch zeitaufgelöste Spektroskopie gefundenen Ergebnissen. Im Zuge dieser Messungen wurde eine Abnahme der Donor-Fluoreszenzlebensdauern von DBAC₁₈ **22**, über DBAC₁₂ **21** nach DBAC₆ **20**¹¹⁰⁾ registriert. Außerdem zeigen die übereinandergelegten Emissions-Spektren, dass die Energieübertragung vom angeregten Donor zum Akzeptor einen erheblichen Beitrag zur Akzeptorfluoreszenz liefert. Das reine Brücke-Akzeptor-Molekül PBI **19** emittiert dagegen nach Anregung bei 350 nm mit einer geringen Fluoreszenzintensität, denn die Absorption des reinen Akzeptors **19** ist bei der Anregung-Wellenlänge des Donors entsprechend niedrig.

Bei direkter Donoranregung nimmt die Akzeptorfluoreszenz interessanterweise mit der Brückenlänge zu (Abb. 12A). DBAC₁₈ **22** mit der längsten Brücke zeigt die stärkste Akzeptorfluoreszenz, gefolgt von DBAC₁₂ **21** und DBAC₆ **20** mit der geringsten Akzeptor-Emission. Diese Abhängigkeit lässt auf einen zusätzlichen strahlungslosen Desaktivierungsprozess schließen, der durch die Verbrückung von D und A beobachtbar wird. Da dieser Desaktivierungskanal zwischen D und A ebenfalls eine Abhängigkeit von der Brückenlänge aufweist, muß er intramolekularer Natur sein. Möglicherweise deutet dies auf eine Elektronenübertragung von D nach A, die in Konkurrenz zum Energietransfer stattfindet. Dazu könnte folgende Theorie formuliert werden:

Strahlungsloser Energietransfer von D nach A führt zur Akzeptoremission. Beobachtet wurde, dass eine kurze Brücke zu einer starken Donorfluoreszenzlöschung und einer geringen Akzeptorfluoreszenz führt. In diesem Falle hat ein konkurrierender Elektronentransfer, der keine Akzeptoremission bewirkt, einen großen Anteil an der Donorfluoreszenzlöschung. Dagegen führt eine lange Brücke zu einer schwächeren Donorfluoreszenzlöschung und einer stärkeren Akzeptorfluoreszenz. In diesem Falle dürfte der Energietransfer von D nach A im Vergleich zum Elektronentransfer einen größeren Anteil an Donorfluoreszenzlöschung haben

als bei einer kurzen Brücke. Aus dieser Überlegung ergibt sich eine starke Abhängigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers von der Brückenlänge.

Darüberhinaus ist bei direkter Anregung der Akzeptor-Einheit in DBA-Molekülen mit 525 nm ebenfalls eine deutliche Abnahme der Akzeptor-Fluoreszenzintensität mit kürzeren Brückenlängen von DBAC₁₈ **23** nach DBAC₆ **20**. zu verzeichnen (Abb. 12B). Damit ist ebenfalls gezeigt, dass die Effizienz einer möglichen Elektronenübertragung zwischen D und A von der Brückenlänge abhängt. Die aufgrund der Flexibilität der Brücken möglichen gestreckten oder gefalteten Konformationen zwischen D und A bleiben in den statisch gemessenen Fluoreszenzspektren unberücksichtigt. Über Messungen von Fluoreszenzlebensdauern durch zeitaufgelöste Spektroskopie sind auf der Grundlage von Berechnungen Rückschlüsse auf den Winkel und die Raumorientierung (Donor-Anisotropie) und die Entfernung zwischen D und A möglich¹¹¹). Berechnungen dieser Art wurden ebenfalls von Christiane Hofmann (Experimentalphysik IV, Universität Bayreuth) durchgeführt, um nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse identifizieren zu können.

Fluoreszenzspektroskopie von DBA-Dyaden mit Brücken unterschiedlicher Polarität

Zusätzlich wurden Donor- und Akzeptor-Fluoreszenz von DBA-Molekülen in Abhängigkeit von der Polarität der Brücke untersucht. Die gemessenen Donor-Fluoreszenzen (350-450 nm; Anregung bei 350 nm) sind in Abb. 13A dargestellt.

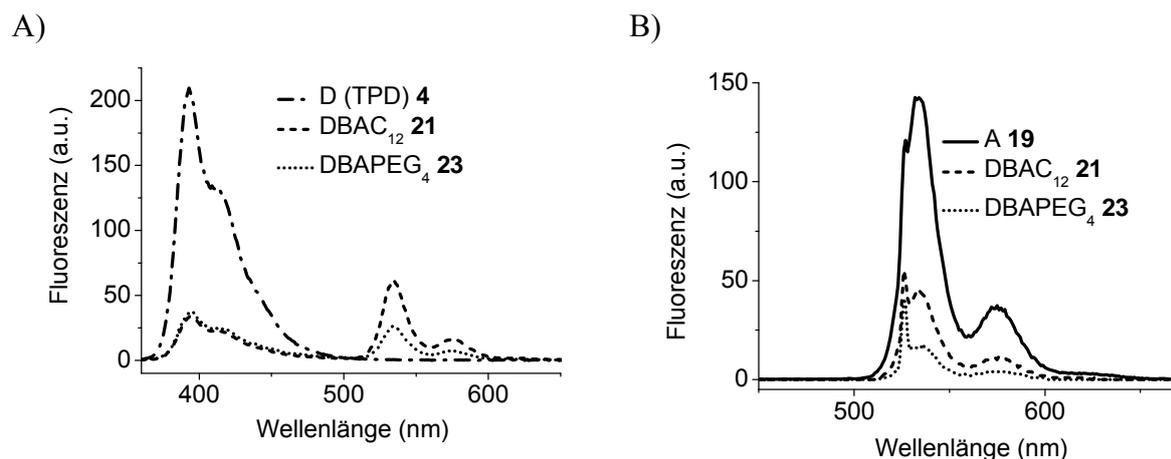


Abb. 13. A) Fluoreszenzspektren der DBA-Moleküle **21** und **23** mit Brücken gleicher Länge und unterschiedlicher Polarität - DBAC₁₂ **21**: Dodecylbrücke - DBAPEG₄ **23**: (3,6,9-Trioxaundecanyl-Brücke) - Donor-Anregung bei 350 nm in Toluol ($c = 10^{-6}$ M); B) Fluoreszenzspektren von PBI **19**, DBAC₁₂ **21** und DBAPEG₄ **23** - Akzeptor-Anregung bei 525 nm (Toluol, $c = 10^{-7}$ M)

In DBAPEG₄ **23** sind D und A mit einer polaren 3,6,9-Trioxaundecanyl-Brücke verbunden. DBAC₁₂ **21** enthält dagegen eine unpolare Dodecylbrücke vergleichbarer Länge. Die verbrückten Verbindungen DBAPEG₄ **23** und DBAC₁₂ **21** zeigen im Vergleich zum reinen Donor **4** eine annähernd gleich große Löschung der Emission (350 – 450 nm) um 82-83%. Aus dem Vergleich der Donor-Emissionen nach Anregung von D in DBAPEG₄ **23** und DBAC₁₂ **21** ergibt sich keinerlei Einfluß der Brücke auf die Donor-Fluoreszenzlöschung. Jedoch ist die Akzeptor-Fluoreszenz-Intensität in DBAPEG₄ **23** nach Anregung von D bei 350 nm niedriger als in DBAC₁₂ **21**. Da bei direkter Donoranregung in DBAPEG₄ **23** im Vergleich zu DBAC₁₂ **21** eine Abnahme der Akzeptorfluoreszenz bei gleicher D-Fluoreszenzlöschung zu beobachten ist, kann angenommen werden, dass die Polarität der Brücke lediglich den Elektronentransfer zwischen D und A beeinflusst, der in Konkurrenz zum Energietransfer abläuft. Im Falle von DBAPEG₄ **23** scheint die Ethylenglycol-Struktur intramolekularen Elektronentransfer von D nach A in zu begünstigen.

Regt man die Akzeptorfluoreszenz (500-600 nm) bei 525 nm an, findet man bei DBAPEG₄ **23** mit der polaren Brücke eine stärkere Akzeptor-Fluoreszenzlöschung (87%) als bei DBAC₁₂ **21** mit (68%) (Abb. 13B). Da aufgrund der hohen Verdünnung der Lösung intermolekulare Effekte auszuschließen sind, ist auch in diesem Fall ist die Löschung der Akzeptor-Emission eindeutig von der Polarität der Brücke abhängig. Offensichtlich begünstigt die polare Brücke auch strahlungslose Desaktivierungsprozesse des direkt angeregten Akzeptors A* in Gegenwart des Donors (z.B. Elektronentransfer von D nach A*).

3.1.3 Elektrochemische Eigenschaften

Um die energetischen Bedingungen für den Energie- und Elektronentransfer in verdünnten Lösungen beschreiben zu können, wurden die HOMO-LUMO-Niveaus des reinen Donors **4**, des Donor-Brücke-Moleküls DBC₁₂ **7** (s. Schema 21) des reinen Akzeptors **18**, des Brücke-Akzeptor-Moleküls PBI **19** (ABC₁₂ **19**) sowie von allen synthetisierten DBA-Dyaden **20**, **21**, **22**, **23** durch Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt. Die Messungen erfolgten in einer Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung, bestehend aus einer Feststoff-Arbeits Elektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode (Ag/AgNO₃). Die Gegenelektrode war mit einer 0,1 M Lösung von Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat ([TBA]PF₆) in Methylenchlorid gefüllt. Als Lösungsmittel für die Messungen diente ebenfalls Methylenchlorid mit 0,1 M [TBA]PF₆ als Leitsalz. Jede Messung wurde mit Ferrocen (Fc) mit $E_{FC}^{1/2} = -0.162$ V vs Ag/AgNO₃ kalibriert¹¹²). Oxidations- und Reduktionspotentiale wurden als Mittelwert aus dem entsprechenden anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen erhalten: $E(\text{Red/Ox})_{1/2} = 1/2(E_{pc} + E_{pa})$. HOMO- und LUMO-Niveaus wurden im Bezug auf den Referenzwert des Ferrocens von 4,8 eV ermittelt, gemäß der Gleichung: $E^{\text{HOMO}}/E^{\text{LUMO}} = [4.8 + (E_{1/2} - E_{FC}^{1/2})]$ eV (unter der Vakuum-Nulllinie). Tab. 1 faßt die gefundenen Redox-Potentiale und HOMO-LUMO-Werte zusammen.

Tab. 1. Redox-Potentiale und HOMO/LUMO Werte von D **4**, DBC₁₂ **7**, A **18**, und der DBA-Dyaden **20**, **21**, **22** und **23**, CV-Messungen in Methylenchlorid (0,1 M [TBA]PF₆); Kalibrierung mit Fc / $E_{\text{Ferrocen}}^{1/2} = -0,162$ V vs Ag/AgNO₃), Angaben der Redoxpotentiale in V vs Fc

Verbindung	E_1^{Ox} (V)	E_2^{Ox} (V)	E_3^{Ox} (V)	HOMO (eV)	E_1^{Red} (V)	E_2^{Red} (V)	LUMO (eV)
D 4 (TPD)	0,30	0,55		5,10			
DBC ₁₂ 7	0,22	0,41		5,02			
A 18 (PBI)	1,23			6,03	-1,09	-1,29	3,71
BAC ₁₂ 19	1,21			6,01	-1,12	-1,35	3,68
DBAC ₆ 20	0,23	0,47	1,19	5,03	-1,11	-1,31	3,69
DBAC ₁₂ 21	0,23	0,47	1,19	5,03	-1,11	-1,31	3,69
DBAC ₁₈ 22	0,23	0,48	1,17	5,03	-1,12	-1,23	3,68
DBAPEG ₄ 23	0,24	0,48	1,24	5,04	-1,10	-1,30	3,70

Abb. 14 zeigt die Cyclovoltammogramme des Donor-Brücke-Moleküls DBC_{12} **7** (reiner TPD-Donor mit C_{12} -Kette als Referenz), BAC_{12} **19** (reiner PBI-Akzeptor mit C_{12} -Kette als Referenz) und DBAC_6 **20**.

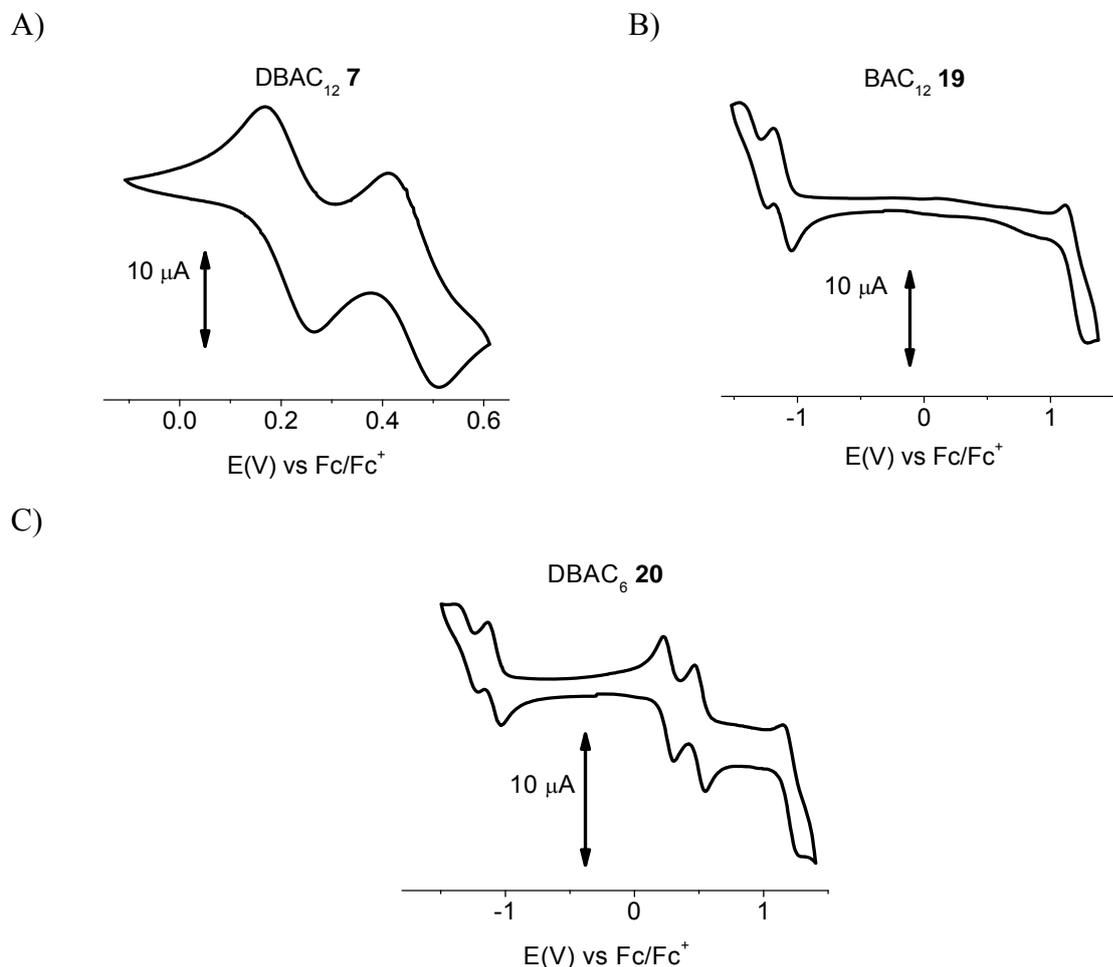


Abb. 14. A) Cyclovoltammogramm des Donor-Brücke-Moleküls DBC_{12} **7** (reiner TPD-Donor mit C_{12} -Kette); B) Cyclovoltammogramm von BAC_{12} **19** (reiner PBI-Akzeptor mit C_{12} -Kette); C) Cyclovoltammogramm vom DBAC_6 **20**; CV-Messungen kalibriert mit Ferrocen; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 mit 0.1 M $[\text{TBA}]\text{PF}_6$ als Leitsalz; Arbeitselektrode: Glas-Graphit; Referenzelektrode: Ag/AgNO_3 ; Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs^{-1}

Der Donor **4** zeigt zwei Oxidationspotentiale mit jeweils 0,30 V und 0,55 V vs Fc. Auf der Grundlage des HOMO-Werts von 4,8 eV für Ferrocen, ergibt sich daraus ein HOMO-Energieniveau von -5,10 eV (bezogen auf die Vakuumlinie). Im Cyclovoltammogramm des Donor-Brücke-Moleküls DBC_{12} **7** (reiner TPD-Donor mit C_{12} -Kette) tritt die erste Oxidation bei 0,22 V vs Fc auf. Daraus ergibt sich für **7** ein HOMO von -5,02 eV. Ebenso findet man beim Akzeptor **18** eine Oxidation bei 1,23 V und zwei Reduktionspotentiale bei -1,09 V und -1,29 V. Das zugehörige HOMO-Niveau der Verbindung **18** liegt bei -6,03 eV und das

LUMO-Niveau bei -3,72 eV. Im Falle des PBI-Akzeptormoleküls BAC₁₂ **19** (reiner PBI-Akzeptor mit C₁₂-Kette) erscheint die Oxidation bei 1,21 V vs Fc und die typischen beiden PBI-Reduktionen findet man bei -1,12 V und -1,35 V vs Fc. Auch der HOMO-Wert von -6,01 eV und der LUMO-Wert mit -3,68 eV stimmen mit allen übrigen gefundenen Werten für PBI überein.

Oxidationspotentiale erscheinen bei 0,23 V, 0,47 V und 1,19 V vs Fc. In Übereinstimmung mit den Messungen von TPD **4** und PBI **18** unter den gleichen Bedingungen können die beiden ersten Oxidationen dem TPD in DBA zugeordnet werden. Das höchste Oxidationspotential besitzt die Perlyenbisimid-Einheit mit 1,19 V vs Fc. Die zugehörigen HOMO- Energieniveaus liegen für den TPD-Donor bei -5,03 eV und für den PBI-Akzeptor bei -5,99 eV. In Analogie zur Messung von PBI **18** findet man im Cyclovoltammogramm von DBAC₆ **20** zwei Reduktionsübergänge der PBI-Einheit bei -1,11 V und -1,31 V vs Fc. Daraus ergibt sich ein LUMO-Energieniveau von -3,69 eV für den Akzeptor in DBAC₆ **20**. Die Redoxübergänge von DBAC₆ **20** stimmen mit den Potentialen der übrigen DBA-Systeme DBAC₁₂ **21**, DBAC₁₈ **22** und DBAPEG₄ **23** überein (Tab. 1).

In allen Dyaden liegen die HOMO-Niveaus des Donors zwischen -5,03 und -5,04 eV und die HOMO-Werte des Akzeptors zwischen -5,99 eV und -6,04 eV. Damit kann ein Einfluß der unterschiedlichen Brücken auf die HOMO- und LUMO-Energiewerte vernachlässigt werden. Redoxpotentiale und HOMO-LUMO-Niveaus sind von Brückenlänge und Polarität der Brücke unabhängig. In sämtlichen DBA-Systemen besitzt Donor höhere HOMO-Werte als der Akzeptor. Auch der LUMO-Wert des Donors liegt viel höher als beim Akzeptor (über -2,5 eV), sodass die zugehörige Reduktion im Cyclovoltammogramm nicht beobachtet werden kann. Damit sind die energetischen Bedingungen für Energietransfer von D nach A bei selektiver Donoranregung (350 nm) in allen Dyaden erfüllt. Gleichmaßen sind die energetischen Voraussetzungen für einen Elektronentransfer bei selektiver Akzeptoranregung (525 nm) gegeben.

Abb. 15 und Abb. 16 enthalten schematische Darstellungen der intramolekularen Energie- und Elektronenübertragungsprozesse, die zur beobachteten Fluoreszenzlöschung führen können. Abb. 15 zeigt die Energieübertragung von D zu A, die eine Löschung der Donor-Fluoreszenz und gleichzeitige Akzeptor-Emission bewirkt.

A)

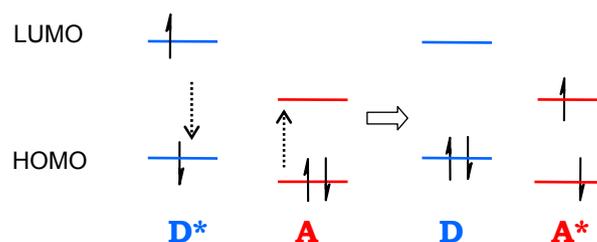


Abb. 15. Schematische Darstellung möglicher Energietransferprozesse zwischen D und A in DBA-Systemen von D nach A bei selektiver Anregung des Donors (350 nm) – A* zeigt Emission.

Abb. 16 erläutert einen möglichen strahlungslosen Desaktivierungskanal des angeregten Akzeptors. Der Elektronentransfer zwischen D und A ruft die Löschung der Akzeptoremission hervor.

B)

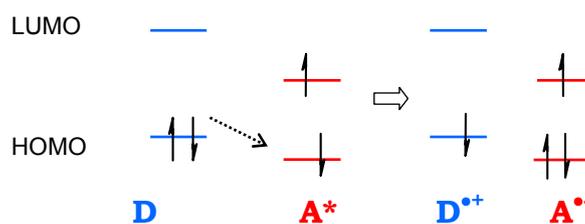
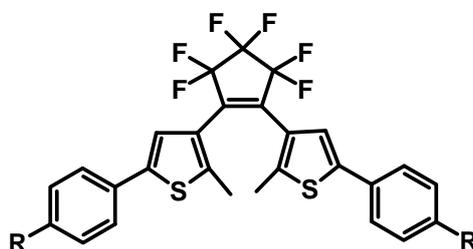


Abb. 16. Schematische Darstellung möglicher Elektronentransferprozesse zwischen D und A in DBA-Systemen A und D nach selektiver Akzeptoranregung (525 nm)

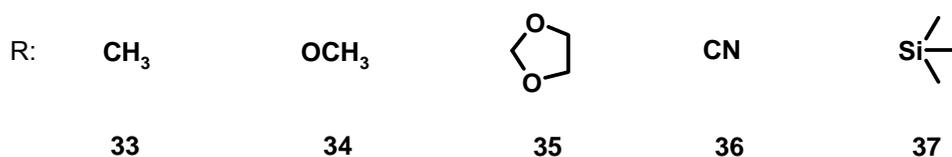
3.2 Funktionalisierte Photoschaltermoleküle

3.2.1 Synthese von funktionalisierten 1,2-Bis(phenyl-thienylen)perfluorocyclopenten-Photoschaltern (BTF)

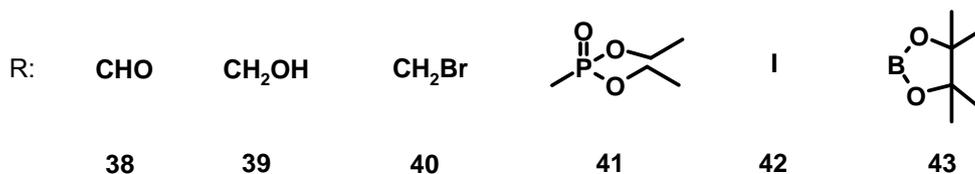
Alle synthetisierten BTF-Photoschalter besitzen entweder Substituenten (**33-35**, **37**) oder funktionelle Gruppen (**36**, **38-43**) am Phenylring in Parastellung. Schema 26A zeigt die Derivate, deren Synthese ohne weitere Funktionalisierung direkt möglich ist. Die Photoschalter in Schema 26B mussten durch weitere Derivatisierung von BTF-Molekülen hergestellt werden.



A)



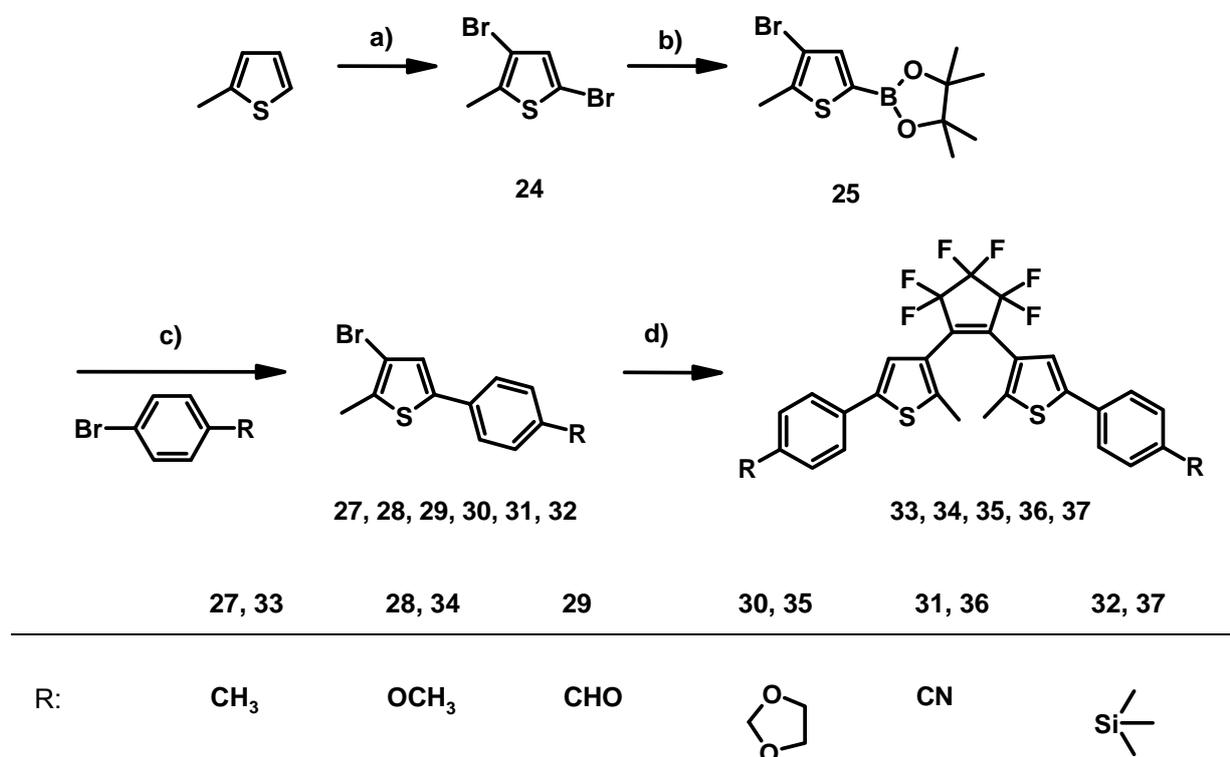
B)



Schema 26. Synthetisierte Photoschaltermoleküle. A) Derivate durch Synthese ohne weitere Funktionalisierung; B) Derivate, die durch Reaktionen an BTF-Derivaten erhalten wurden.

Der Hauptsyntheseweg für die Herstellung der substituierten BTF-Derivate ist in Schema 27 vorgestellt. Diese Verbindungen sind aus dem Ausgangsstoff 2-Methylthiophen über die Zwischensufen 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **24** und 2-Methyl-4-brom-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)thiophen **25** zugänglich. Nach deren Verknüpfung mit parasubstituierten Phenylbromiden über eine Suzuki-Kupplung erhält man Phenylthienylbromide, die anschließend mit Perfluorocyclopenten zum Dithienylethenderivat

umgesetzt werden. Damit wurden die Substituenten durch die entsprechenden Phenylbromide erfolgreich eingeführt.



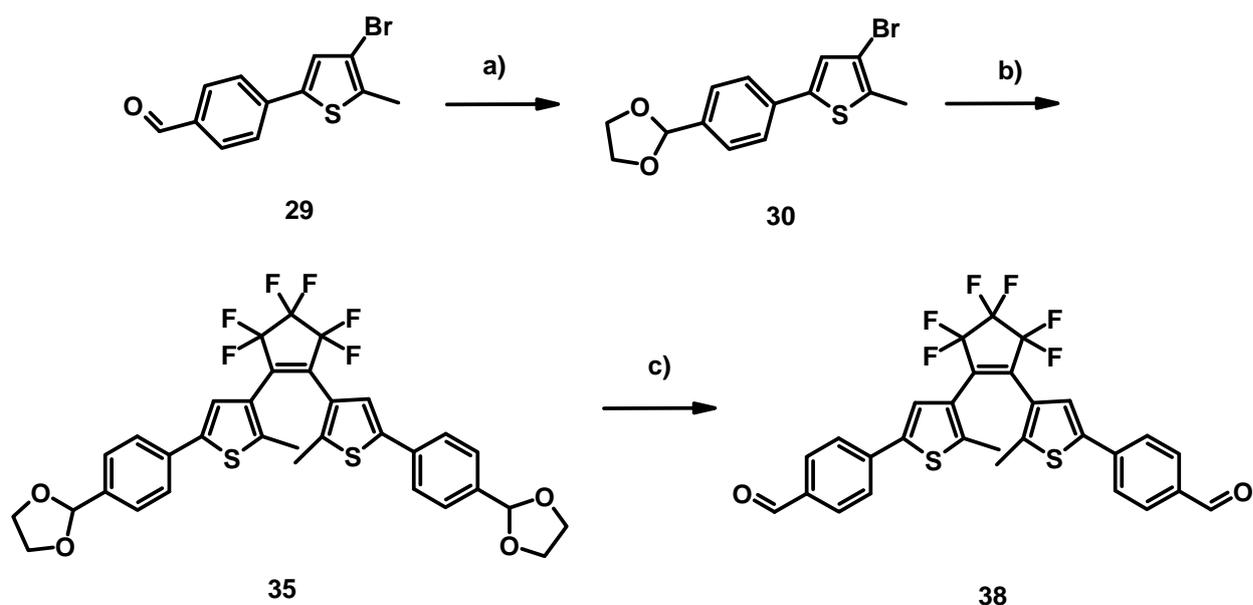
Schema 27. Allgemeiner Syntheseweg für substituierte BTF-Photoschalter: a) Br₂/CH₃COOH/0-5°C/16h; b) n-BuLi/-78°C/3-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan/2h; c) Pd(PPh₃)₄/Na₂CO₃/H₂O/THF/Rückfluß; d) THF/ n-BuLi/-78°C/Perfluorocyclopenten/6h

Die Zwischenstufe 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **24** erhält man durch elektrophile Substitution von 2-Methylthiophen in 3- und 5-Position des Aromaten mit elementarem Brom in Eisessig¹¹³⁾ mit 66%iger Ausbeute (Schema 27). Als Alternative ist auch eine NBS-Bromierung möglich, die allerdings geringere Ausbeuten erzielt (50%). Die Verbindung **24** läßt sich anschließend über Lithiierung¹¹⁴⁾ in 5-Position bei -78°C in THF in den Boronester **25** überführen. Zudem kann der Boronester **25** als Zwischenstufe isoliert, charakterisiert und für die spätere Verwendung gelagert werden. Ausgehend von **25** ist schließlich die Darstellung beliebig funktionalisierter Photoschalter möglich. Die Strukturen des erhaltenen Zwischenprodukts **24** und des Boronesters **25** wurden durch die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR – Spektren, durch FTIR-Spektroskopie sowie durch MS bestätigt.

Für die Umsetzung des Boronesters **25** über Suzuki-Kupplung mit parasubstituierten Phenylbromiden wurde der Katalysator Pd(PPh₃)₄ **26** vor jeder Reaktion frisch hergestellt.

Die Suzuki-Kupplung des Boronesters **25** mit parasubstituierten Phenylbromiden erbrachte je nach Reaktionspartner Ausbeuten zwischen 40 und 90%. Die aus **25** erhaltenen Phenylthienylderivate **27**, **28**, **30**, **31**, **32** lieferten durch Lithiierung am Thienyrling bei -78°C und anschließende Zugabe von Perfluorocyclopenten die BTF-Photoschalter **33**, **34**, **35**, **36** und **37**. Die Reaktion zwischen beiden Partnern wird durch das Zusammentreffen der reaktiven, stark nukleophilen elektronenreichen Aryllithiumverbindung (Donor) mit C-Atomen an der fluorierten olefinischen Bindung des Perfluorocyclopentens initiiert¹¹⁵). Diese C-Atome wirken wegen der starken Elektronegativität der Fluoratome als Elektrophil (Akzeptor). Die treibende Kraft der Reaktion ist die Bildung des stabilen LiBr-Salzes. Bei der Umsetzung mit Perfluorocyclopenten wurden Ausbeuten zwischen 40 und 60% erzielt.

Bei der Synthese des formylsubstituierten Photoschalters **38** (Schema 28) ist ein Zwischenschritt erforderlich.



Schema 28. Herstellung des formylsubstituierten Photoschalters **38**: a) Ethylenglycol/p-Toluensulfonsäure (PTS)/Benzen/ Rückfluß/16h; b) n-BuLi/ -78°C /1h/Perfluorocyclopenten/ -78°C /6h; c) Pyridiniumtosylat/Aceton/ H_2O /Rückfluß/10h

Um die Aldehydgruppe des Suzuki-Produktes **29** während der Lithiierung zu schützen wird dieses vor der Umsetzung zunächst in das Acetal **30** überführt. Nach der Reaktion mit Perfluorocyclopenten wird die Schutzgruppe wieder abgespalten, und man erhält den Photoschalter-Aldehyd **38**.

Methylsubstituierter Photoschalter – BTF-Me 33

Um eine BTF-Struktur mit einer auxochromen Gruppe mit elektronenschiebenden Effekt in Parastellung des Phenylrings zu erhalten, wurde ein methylsubstituierter Photoschalter synthetisiert. Die Suzuki-Kupplung zur Herstellung von 2-Brom-5-(paratoluy)-2-methylthiophen **27** erzielte eine Ausbeute von 73%, die nachfolgende Kopplungsreaktion mit n-BuLi und Perfluorocyclopenten zum methylsubstituierten Photoschalter **33** verlief mit einer Ausbeute von 29 %. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte so weit als möglich unter Ausschluß von Licht. Während das Produkt anfangs schwach gelblich gefärbt ist, zeigt sich die Photochromie schon nach kurzer Einwirkung von Tageslicht durch die auftretende blaue Färbung des geschlossenen Isomers.

Sowohl die Zwischenstufe **27** als auch die Endstufe **33** enthielten charakteristische Strukturmerkmale: Die CH₃-Gruppen am Phenylring erschienen im ¹H-NMR-Spektrum von **27** bei 2,35 ppm (3H) und von **33** bei 1,94 ppm (6H). Die CH₃-Gruppen am Thienylring zeigen in **27** eine chemische Verschiebung von 2,40 ppm (3H) und von 2,36 ppm (6H) in **33**. Wegen der C-C-Bindungsbildung zwischen Perfluorocyclopenten und **27** fehlt im ¹³C-NMR-Spektrum von **33** das Signal für ein bromsubstituiertes Thienyl-C-Atom bei 109,64 ppm. Im Massenspektrometer erzeugen beide Verbindungen stabile Radikalkationen. So enthält das MS der Zwischenstufe **27** den Isotopenpeak des Moleküliions $m/z = 268$ (M+2) als Basispeak. Auch der Molpeak des Photoschalters **33** erscheint im MS als Basispeak ($m/z = 548$). Eine starke C-F-Schwingungsbande im FTIR-Spektrum mit 1102 cm⁻¹ deutet auf die Perfluorocyclopentenbrücke hin.

Methoxysubstituierter Photoschalter BTF-OMe 34

Mit dem Ziel ein Auxochrom mit einem elektronenschiebenden Effekt und einem zusätzlichen mesomeren Effekt in die BTF-Struktur einzuführen, wurde ein methoxysubstituierter Photoschalter synthetisiert. Bei der Umsetzung der Vorstufe 2-Brom-5-(4-methoxyphenyl)-2-methylthiophen **28** mit n-BuLi und Perfluorocyclopentadien wurde 50%iger Ausbeute erzielt. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **28** und des Methoxyphotoschalters **34** entsprechen der typischen BTF-Struktur in **27** und **33**. In **28** und **34** findet man im ¹H-NMR sechs Protonen der Methoxygruppen an den Phenylringen (3,85 ppm). Das Massenspektrum enthält den Molpeak als Basispeak mit $m/z = 580$.

Photoschalter-Acetal – BTF-Ac 35

Die Synthese eines Photoschalterethylenacetals war erforderlich, um über eine vielseitig einsetzbare Zwischenstufe für die Herstellung von BTF-Derivaten zu verfügen. Die Vorstufe 3-Brom-5-(4-formylphenyl)-2-methylthiophen **29** wurde durch Umsatz mit Ethylenglycol in das Acetal **30** überführt. Dessen Umsetzung mit Perfluorocyclopenten lieferte das Photoschalterethylenacetal BTF-Ac **35** in einer Ausbeute von 54%. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Struktur des Photoschalterethylenacetals **35** durch die charakteristischen Signale für Dithienylethen-Derivate, wie sie bereits in vorhergehenden Verbindungen beschrieben wurden. Allerdings wurden außer den Protonensignalen der Acetalschutzgruppe auch wieder Carbonylprotonen bei 10,01 ppm gefunden. Die Abspaltung der Schutzgruppe muß damit bereits während der Reaktion stattgefunden haben. Für die Weiterverarbeitung zum Photoschalteraldehyd **38** ist diese Nebenreaktion unerheblich. Jedoch vor dem Einsatz des Photoschalteracetals für die zinnvermittelte Bromierung zum BTF-Methylbromid **40** mußte das Produkt BTF-Ac **35** nochmals mit Ethylenglycol im Überschuß umgesetzt werden, um die Aldehydgruppen vollständig zu schützen.

Cyanofunktionalisierter Photoschalter – BTF-CN 36

Ein cyanosubstituierter Photoschalter wurde als Modellverbindung synthetisiert, um im Vergleich mit dem methyl- und methoxysubstituierten Photoschalter die Wirkung einer chromophoren Akzeptor-Gruppe auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Ausgangsverbindung 2-Brom-5-(4-cyanophenyl)-2-methylthiophen **31** wurde mit Ausbeute 72% hergestellt, dagegen lieferte die C-C-Kopplung mit n-BuLi zum cyanosubstituierten Photoschalter nur eine Ausbeute von 19%. Nebenreaktionen der lithiierten Zwischenstufe **31** mit der ungesättigten Nitrilgruppe eines Nachbarmoleküls können die Ursache für die geringe Ausbeute sein.

Wesentliche Strukturelemente der Produkte **31** und **36** wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert. In beiden Verbindungen bestätigte das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Cyanogruppen zwischen 110 und 112 ppm. Die Massenspektren enthalten jeweils das Molekülion. Darüberhinaus beweisen die FTIR-Spektren von **31** und **36** durch eine starke CN-Bande ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) bei 2225 bzw. 2222 cm^{-1} die vorhandene Nitrilgruppe im Photoschalter-Derivat **36**.

Trimethylsilylfunktionalisierter Photoschalter – BTF-TMS 37

BTF-TMS **37** war für die Überführung in ein BTF-Bis-Borolan bestimmt. Dieses wurde wiederum zur Synthese eines photoschaltbaren P3HT-Systems benötigt (P3HT-BTF-P3HT **53**, s. Abschn. 3.4.3). Anders als in der Literatur¹¹⁶⁾ wurde zunächst ein TMS-substituiertes Phenylthiophen **32** durch Suzuki-Kupplung hergestellt (Ausbeute 73%). Die anschließende C – C-Bindungsbildung mit n-BuLi und Perfluorocyclopenten zu BTF **37** verlief mit 34%iger Ausbeute. Die charakteristischen Strukturelemente der 1,2-Dithienyleinheit und der Phenylringe sind aus den NMR- und FTIR-Spektren der Vorstufe **32** und des Endproduktes **37** ersichtlich. In den ¹H-NMR-Spektren von beiden findet man intensive Methyl-Signale für die TMS – Gruppen in **32** (9H) und in **37** (18H) bei 0,27-0,28 ppm. Auch das FTIR-Spektrum beider Verbindungen zeigt Banden von Methylgruppen bei 2956 cm⁻¹ (symmetrische Valenzschwingung) und eine C-Si(CH₃)-Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 756 cm⁻¹. Unterschiede zwischen Vorstufe und Produkt, die eine C-C-Knüpfung zwischen **32** und Perfluorocyclopenten bestätigen, sind aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **37** zu entnehmen: In **32** findet man das Aryl-Signal des bromsubstituierten C₃-Atoms am Thiénylring bei 109,32 ppm. Dieses Signal tritt im ¹³C-NMR-Spektrum des Photoschalters **37** nicht mehr auf. Dafür erscheint ein neues Signal bei 121,92 ppm. Außerdem weist die Vorstufe **32** im MS mit einem Molpeak von *m/z* = 326 (M+1, 20%) auf. Brom ist durch den Isotopenpeak von *m/z* = 324 (M-1, 20%) erkennbar. Das MS des Photoschalters **37** enthält dagegen einen Molpeak von *m/z* = 664. Hinweise auf vorhandenes Brom sind nicht vorhanden.

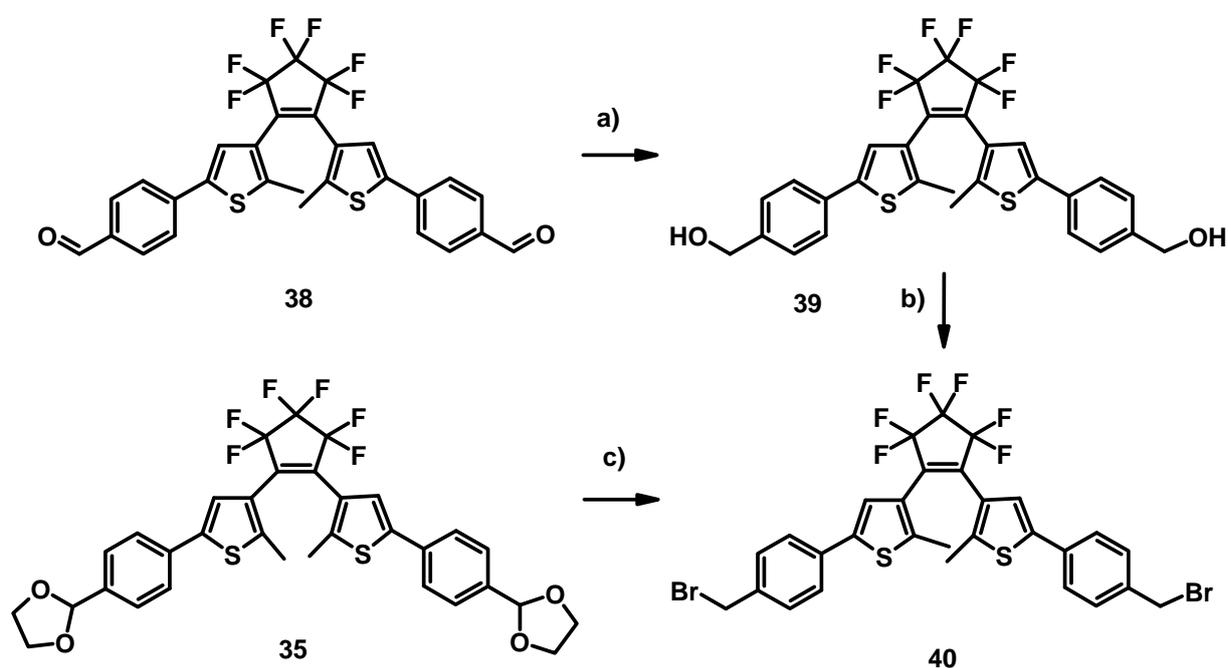
Aldehydfunktionalisierter Photoschalter – BTF-CHO 38

Der BTF-Aldehyd **38** wurde einerseits als Modellverbindung hergestellt, um den Einfluß der Aldehydgruppe als Chromophor mit starker Akzeptorwirkung auf die Absorption des BTF-Photoschalters zu untersuchen. Andererseits diente BTF-CHO **38** als Zwischenstufe für Derivatisierungen und als Monomer für die Herstellung eines alternierenden Copolymers. BTF-CHO **38** wurde durch Hydrolyse des BTF-Acetals **35** mit Pyridiniumtosylat in wasserhaltigem Aceton mit 87%iger Ausbeute erhalten (Schema 28). Die Struktur des Photoschalter-Aldehydes beweist das ¹H-NMR – Spektrum des Produktes. Dort findet man das produktspezifische Signal für zwei Aldehydprotonen mit 9,93 ppm (2H). Die Signale der Phenylen-Thienylen-Einheit entsprechen der bereits bekannten Photoschalterstruktur. Im FTIR-Spektrum ist in Analogie zu **29** die Carbonylbande (1698 cm⁻¹) mit ihren Fermi-

Resonanzen vorhanden (2919 und 2740 cm^{-1}). Im MS erscheint der Molpeak als Basispeak ($m/z = 576$).

Methylbromid-funktionalisierter Photoschalter – BTF-CH₂Br **40**

BTF-Methylbromid **40** ist eine wichtige Zwischenstufe für die Herstellung des Photoschalterchromophor-Systems PBI-BTF-PBI **44** (Abschn. 3.3). BTF-CH₂Br **40** wird auch zur Synthese des BTF-Bisphosphonates **41** für spätere Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen benötigt. Schema 29 zeigt den Syntheseweg für die Zwischenstufe BTF-Methylbromid **40** über zwei unterschiedliche Syntheseverfahren.



Schema 29. Synthesewege für den Methylbromid-substituierten Photoschalter **40**:

a) NaBH₄/Toluen/EtOH/RT/2h; b) PPh₃/Br₂/MeCN/RT/46½h; c) Sn(II)Br₂/Et₃SiH/CH₂Cl₂/AcBr/RT/10h

Nach dem ersten Verfahren wurde der Photoschalteraldehyd BTF-CHO **38** über die Schritte a) und b) zum Benzylalkohol **39** reduziert und anschließend mit Triphenylphosphin und elementarem Brom umgesetzt. Im zweiten Verfahren (Schritt c) in Schema 29) gelang es, das Photoschalteracetal **35** über eine zinnvermittelte Bromierung mit Acetylbromid direkt in das BTF-Methylbromidderivat **40** zu überführen.

*Synthese des methylbromid-funktionalisierten Photoschalters BTF-CH₂Br 40**durch Reduktion des Photoschalter- Aldehydes und anschließender Bromierung*

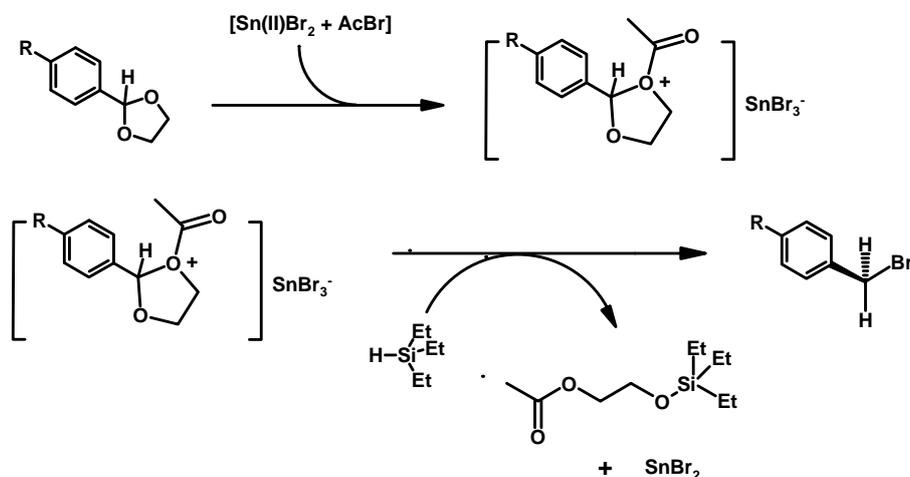
Zunächst wurde der aldehyd-funktionalisierte Photoschalter BTF-CHO **38** mit Natriumborhydrid mit einer Ausbeute von 84% zum Alkohol reduziert (Schema 29a). Die Struktur der BTF-Benzylalkohols BTF-CH₂OH **39** wurde durch ¹H-NMR-, FTIR- und Massenspektroskopie bestätigt. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden die beiden Hydroxymethylengruppen durch ein Methylensignal bei 4,69 ppm (4H) nachgewiesen. Das Massenspektrum enthält das Molekülion als Basispeak (m/z 582 = M+2). Dieser Isotopenpeak ist auf das im Photoschalter vorhandene Schwefelisotop ³⁴S zurückzuführen. Im FTIR-Spektrum findet man die charakteristische breite Bande für assoziierte OH-Gruppen (3426 cm⁻¹) und bei 1337 cm⁻¹ eine starke Bande der COH-in-plane-Deformations-Schwingung.

Am hydroxymethylsubstituierten Photoschalter BTF-CH₂OH **39** wurden anschließend die OH-Gruppen in einer S_N2-Reaktion durch Brom substituiert (Schema 29b). Nach Reaktion von Triphenylphosphin mit elementarem Brom zum Triphenylphosphindibrom-Komplex (PPh₃Br₂) erfolgte die Zugabe von BTF-CH₂OH **39** (in Analogie zu Schema 4 in Abschn. 3.1.1). Die Bromierung zu BTF-CH₂Br **40** verlief nach 46stündiger Reaktionszeit mit 55%iger Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes waren die Brommethyl-Substituenten zu identifizieren. Im Massenspektrum erscheint der Molpeak mit m/z = 706. Auch der Basipeak konnte eindeutig dem Fragment BrCH₂-BTF-CH₂⁺ (627 amu) zugeordnet werden. Das FTIR-Spektrum enthält eine starke Alkyl-Br-Bande bei 590 cm⁻¹.

Synthese des methylbromid-funktionalisierten Photoschalters BTF-CH₂Br 40 durch zinnkatalysierte Bromierung eines Photoschalter-Acetals

Schließlich gelang die direkte Synthese von BTF-CH₂Br **40** durch zinnkatalysierte Bromierung des BTF-Ac **35** während einer Reaktionszeit von 10 h bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 80% (Schema 29, Schritt c)). Hierbei findet eine Reaktion von Trimethylsilan am Acetal in Anwesenheit eines Gemisches von Zinn(II)bromid und Acetylbromid (AcBr) als Katalysator statt. Ein möglicher Mechanismus wird Schema 30 vorgeschlagen. Das entsprechende Benzylbromid wird durch doppelte Substitution von Alkoxygruppen im Acetal mit Hilfe eines reaktiven Silans¹¹⁷⁾ und eines organischen Halogenides erhalten. Dabei findet eine Hydridreduktion des Acetals mit gleichzeitiger

Halogensubstitution statt. Die Reduktion des aromatischen Acetals wird durch das AcBr/SnBr₂-Gemisch aktiviert.



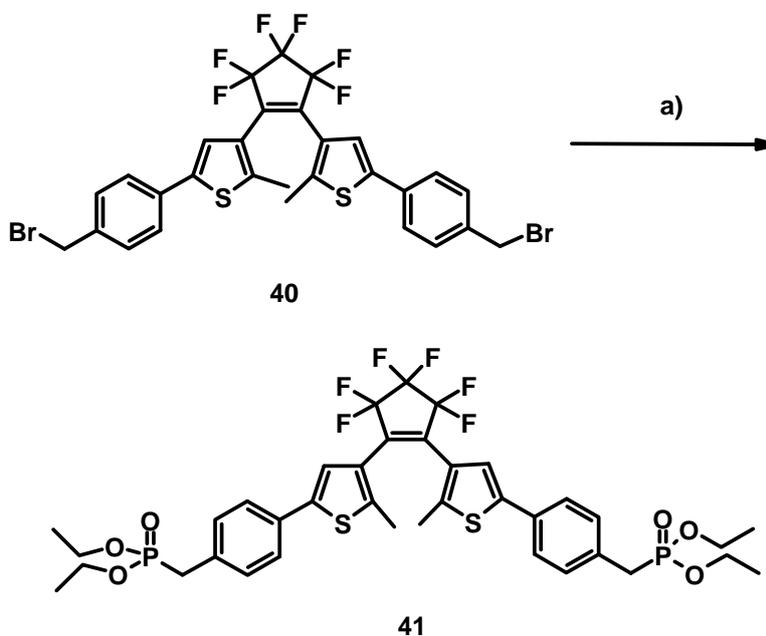
Schema 30. Vorschlag für einen Mechanismus der zinnvermittelten Bromierung der Phenylacetalgruppe des Photoschalter-Derivates BTF-Ac **35**.

Dabei greift das Acetylbromid an ein Sauerstoffatom des Acetals an. Das Bromid bildet mit dem Zinn(II)Bromid das SnBr₃⁻-Anion. Das Triethylsilan reagiert wegen der Oxophilie des Siliziums mit dem Sauerstoff des Acetals unter Abspaltung eines Esters. Gleichzeitig findet am C-Atom 1 des Acetals ein Angriff des Bromides statt. Dabei wird der Katalysator Sn(II)Br₂ wieder frei.

Auf diese Weise kann die Mehrstufensynthese vom Aldehyd **38** über den Alkohol **39** durch direkte Bromierung des BTF-Acetals **35** umgangen werden (Schema 29, Schritte a) und b)). Die Konstitution des Produktes wurde durch ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR und MS nachgewiesen und stimmt mit der Struktur des Produktes aus der vorhergehenden Synthese überein.

BTF-Phosphonat – BTF 41

Spätere Umsetzungen von BTF-Photoschaltern mit Aldehyden durch Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierungen erfordern BTF-Bisphosphonate. Schema 31 zeigt den Syntheseweg des BTF-Bisphosphonates **41**.

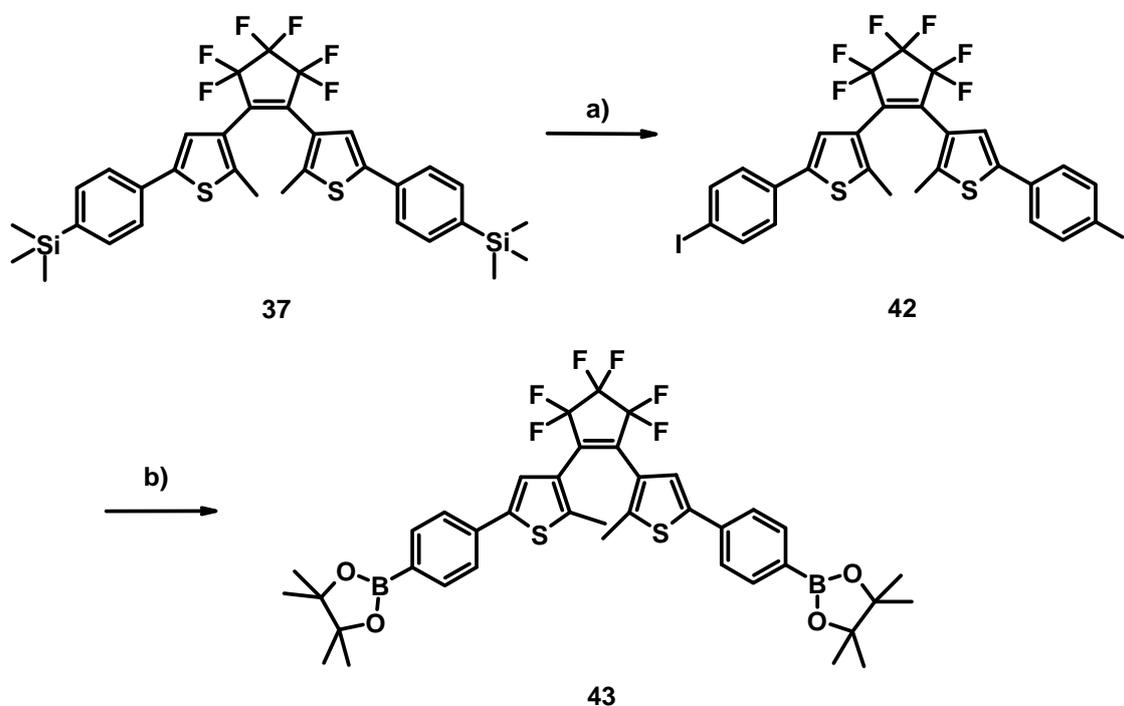


Schema 31. Umsetzung des Photoschalters **40** BTF(Methylbromid) zum BTF-Bisphosphonat **41**: a) $\text{P}(\text{OEt})_3/80\text{-}160^\circ\text{C}$.

Methylbromid BTF- CH_2Br **40** erwies sich bis zu Temperaturen von 180°C stabil. Es wurde durch Erhitzen in Triethylphosphit in das Bisphosphonat **41** überführt¹¹⁸⁾. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten die Strukturelemente des BTF-Photoschalters **41** nachgewiesen werden. Auch die Protonen-Signale der Phosphonatgruppen erscheinen mit entsprechenden chemischen Verschiebungen und Intensitäten. Im IR-Spektrum erzeugen diese eine intensive $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Schwingung bei 1024 cm^{-1} . Zusätzlich wurde die Struktur im MS durch den Molpeak bestätigt. Er tritt als Basispeak mit $m/z = 820$ auf.

BTF-Borolan – BTF-B 43

Ausgehend vom TMS-BTF-Derivat **37** wurde das BTF-Bisborolan BTF-B **43** in einer Zweistufenreaktion hergestellt (Schema 32).



Schema 32. Syntheseweg für das Photoschalter-Bisborolan BTF-B **43**: a) I-Cl/CH₂Cl₂/-30°C/RT/Na₂S₂O₃/aq.; b) n-BuLi/-78°C1h/-78°C/3-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan/2h/-78°C

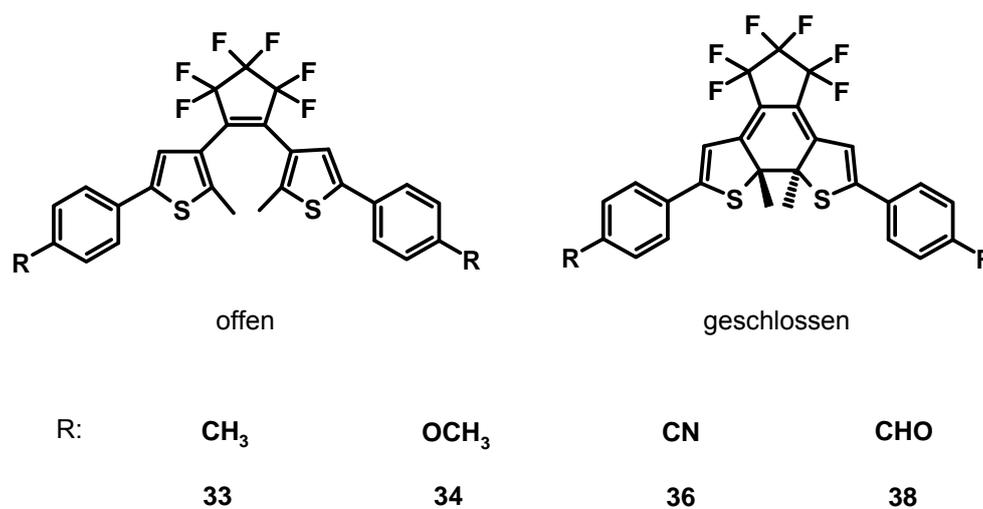
Im ersten Schritt a) erfolgt auf beiden Seiten des Photoschalters die Halogenierung durch das polare Interhalogen Iodmonochlorid. Dabei wird in einer elektrophilen Substitution am Phenylring die TMS-Gruppe unter Abspaltung von Trimethylchorsilan durch Iod ersetzt (Ausbeute 73%).

Im ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Zwischenstufe BTF-I **42** ist das Signal der TMS-Gruppe vollständig verschwunden. Die Multipletts der parasubstituierten Phenyleinheiten sind mit 7,69 ppm (8H) neben den charakteristischen Signalen für die 1,2-Dithienyleinheit vorhanden. Anders als TMS-BTF-Derivat **37** ist im ¹³C-NMR-Spektrum ein neues Signal für ein Aryl-C-Atom bei 93 ppm zu finden. Die Hochfeldverschiebung dieses Signals wird durch das Iodatome am sp²-hybridisierten C-Atom verursacht. Zudem bildet der iodierte Photoschalter im Massenspektrum stabile Radikalkationen. Der Molpeak mit m/z = 772 ist gleichzeitig der Basispeak. Anschließend wurde BTF-I **42** mit 57%iger Ausbeute in den Boronester **43** überführt (Schema 32, Schritt b)). Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des

Boronesters wurde bei der Aufreinigung auf Säulenchromatographie verzichtet. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Produktes BTF-B **43** bestätigen neben der BTF-Photoschalter-Struktur, auch die Borolangruppe auf beiden Seiten des Photoschalters. Zudem enthält das Massenspektrum den Molpeak mit $m/z = 772$.

3.2.2 Optische Eigenschaften

Um Informationen über den Einfluß der Substituenten auf die Absorption der synthetisierten Photoschalter zu erhalten, wurden die optischen Eigenschaften exemplarisch anhand der methyl-, methoxy-, cyano- und formyl-substituierten BTF-Derivate untersucht (Schema 33). Die Auswahl der BTF-Derivate richtete sich dabei nach der Natur der Substituenten. Beispielsweise verhalten sich auxochrome Methoxysubstituenten gegenüber einem Grundchromophor als Donatorgruppen. Dagegen wirken die chromophoren Cyano- und Aldehydgruppen als Elektronenakzeptoren.



Schema 33. Ausgewählte BTF-Derivate für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von funktionalisierten Photoschaltern in der offenen und geschlossenen Form

Die Absorptionsspektren der Verbindungen wurden im geschlossenen und offenen Zustand der Photoschalter in Lösung sowie im Film aufgenommen.

Absorptionsspektren

Die UV/Vis-Spektren der BTF – Derivate in Chloroform in der offenen und geschlossenen Form sind in Abb. 17 gegenübergestellt. Abb. 17A enthält die optischen Dichten der Verbindungen **33**, **34**, **36** und **38** in der offenen Form. Abb. 17B zeigt die normierten Spektren der offenen Photoschalter-Isomere. Zwischen 280 und 330 nm tritt deren typische UV-Absorption in Erscheinung. Diese Banden sind der Thienyl-Phenyl-Einheit in der BTF-Struktur zuzuordnen. Deutlich erkennbar ist eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Absorptionmaxima in der Reihenfolge Me < MeO < CN < CHO (Abb. 17B). Außerdem ist in derselben Reihenfolge eine Zunahme der Extinktion zu beobachten (Abb. 17A).

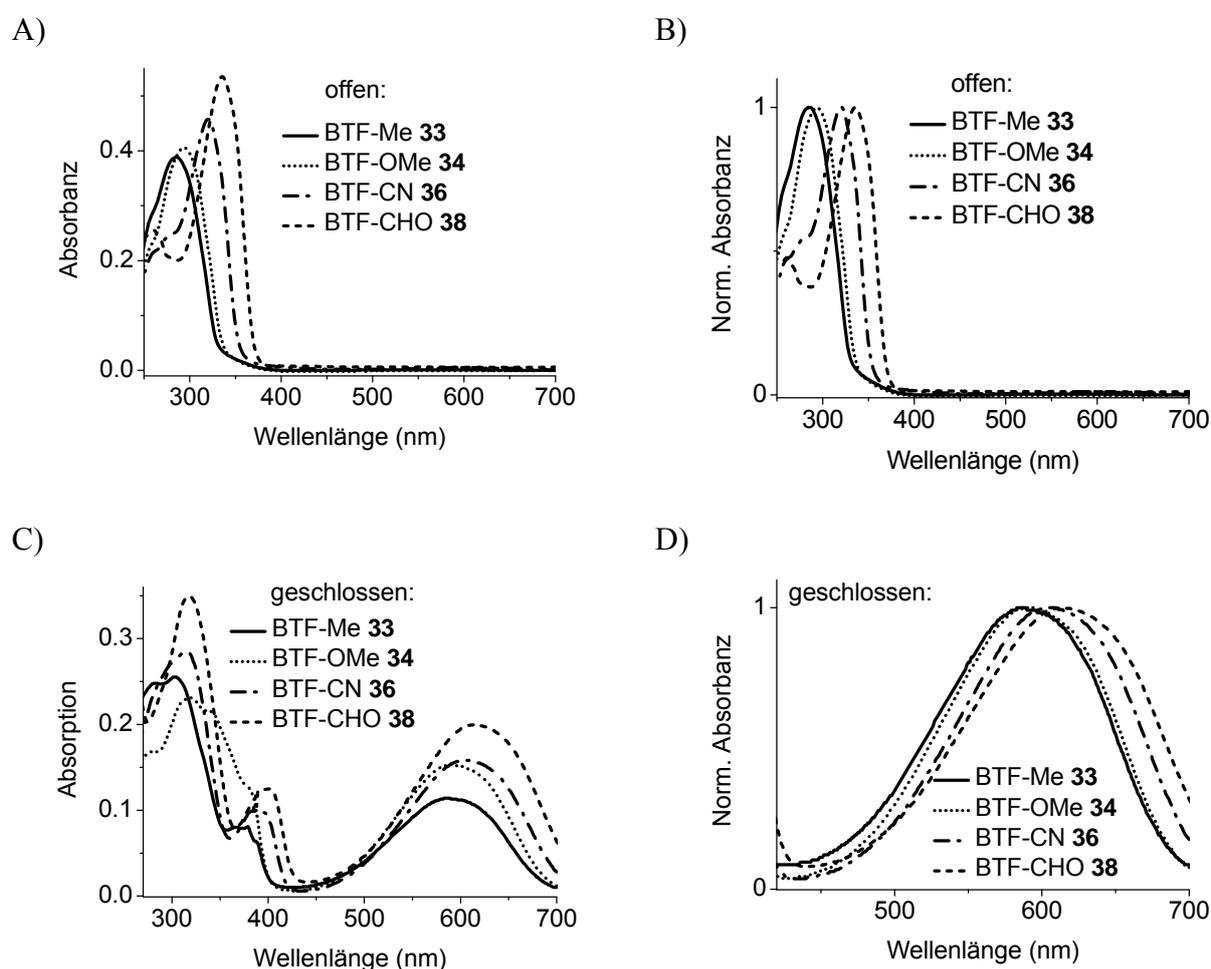


Abb. 17. Absorption der BTF-Derivate in CHCl_3 ($c = 10^{-5}$ M): A) Offene Isomere der substituierten Photoschalter; B) Normierte Absorptionsspektren (offene Isomere); C) Optische Dichte in der geschlossenen Form; D) Normierte UV/Vis-Spektren geschlossene Form (nur langwellige Absorption gezeigt)

Im Gegensatz zu den offenen Isomeren absorbieren die geschlossenen Formen der Photoschalter zusätzlich zwischen 550 und 650 nm und bei 400 nm (Abb. 17C). Die kurzwelligeren UV-Absorptionen (300-320 nm) sind im Vergleich zum offenen Isomer bathochrom verschoben. Aus den normierten UV/Vis-Spektren der geschlossenen BTF-Derivate (Abb. 17D) ist zudem eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von den Substituenten ablesbar. Ihr λ_{\max} gehorcht ebenfalls der Reihenfolge Me < MeO < CN < CHO. Tab. 2 faßt die Absorptionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten der einzelnen UV/Vis-Banden zusammen.

Tab. 2. Absorptionsmaxima (λ/nm) und Extinktionskoeffizienten ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 10^4$) der offenen und geschlossenen substituierten Photoschalter in CHCl_3 ($c = 10^{-5} \text{ M}$).

Photoschalter	offen		geschlossen		λ_2 (nm)	ϵ_2 $\text{L/mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	λ_1 (nm)	ϵ_1 $\text{L/mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ_1 (nm)	ϵ_1 $\text{L/mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$		
BTF-Me 33	285	38800	303	26300	586	11700
BTF-OMe 34	293	40600	320	23800	591	15800
BTF-CN 36	320	47100	314	29600	605	16200
BTF-CHO 38	335	52100	317	35000	613	12000

Damit ist aufgrund der UV/Vis-Spektren sowohl in der offenen als auch in der geschlossenen Form der Photoschalter ein deutlicher Einfluß der Substituenten auf die Lage der Absorptionsbanden evident.

Die eingeführten funktionellen Gruppen unterscheiden sich sowohl in ihren mesomeren als auch in ihren induktiven Eigenschaften. Da beide Effekte anhand der UV/Vis-Spektren nicht zu unterscheiden sind, sollen an dieser Stelle nur die mesomeren Effekte diskutiert werden. Die Theorie geht davon aus, dass die HOMO-LUMO-Abstände im konjugierten System vom Charakter der Substituenten abhängen. Alle betrachteten Substituenten Me, OMe, CN und CHO verfügen über π -Orbitale, die in unterschiedlichem Grad mit dem π -System des aromatischen Systems wechselwirken und damit zu einer Erweiterung der Konjugation des Phenylrings führen. Eine schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse im Molekül durch mesomere Wirkung von Substituenten zeigt Abb. 18. In diesem Zusammenhang spielt die Energiedifferenz $\Delta\epsilon$ zwischen dem Molekülorbital (MO) des

Substituenten ϕ^{Sk} und den Grenzorbitalen ($\phi_{\text{S}}, \phi_{\text{A}}, \phi_{\text{S}'}, \phi_{\text{A}'}$) des aromatischen Systems eine wichtige Rolle¹¹⁹⁾. Die Buchstaben S und A geben Symmetrieverhältnisse an.

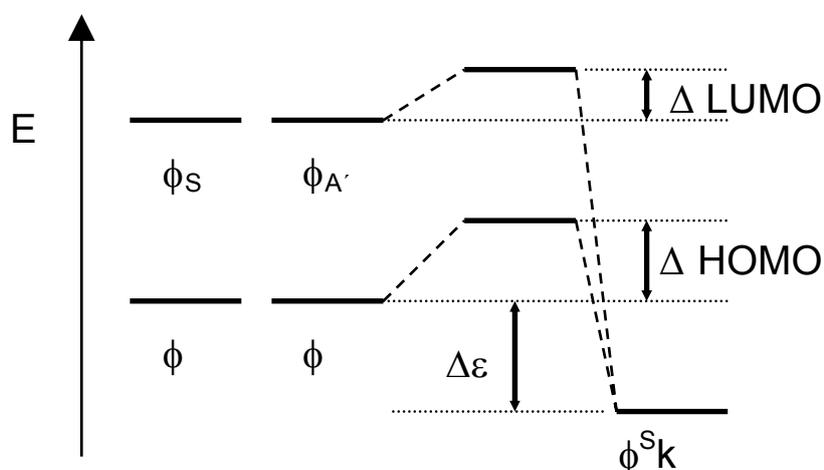


Abb. 18. Interpretation des Substituenteneinflusses auf die HOMO-LUMO-Niveaus des Chromophors: $\phi_{\text{S}}, \phi_{\text{A}}, \phi_{\text{S}'}, \phi_{\text{A}'}$: Grenzorbitale eines aromatischen $(4N + 2)$ Systems (Phenyl) - ϕ^{Sk} : π -Orbital eines +M-Substituenten S - ΔHOMO : Energiedifferenz zwischen den im $(4N+2)$ -System entarteten höchsten besetzten Orbitalen, ΔLUMO : Energiedifferenz zwischen den im $(4N+2)$ -System entarteten tiefsten unbesetzten Orbitalen durch Wechselwirkung mit dem π -Orbital des Substituenten.

Mesomere Wechselwirkungen zwischen Substituent und aromatischem Grundkörper hängen außerdem vom Resonanzintegral $\beta_{\rho\sigma}$ zwischen π -Orbital des Substituenten und dem π -System des Grundkörpers $(4N + 2)$ ab. Diese Größen werden durch die Stärke des π -Donorcharakters (z.B. bei MeO) bzw. des π -Akzeptorcharakters (z.B. bei CN, CHO) des Substituenten bestimmt. ΔHOMO bezeichnet die Energiedifferenz zwischen den beiden im $(4N+2)$ -System entarteten besetzten höchsten Orbitalen. ΔLUMO steht für die entsprechende Energiedifferenz der niedrigsten unbesetzten Orbitale. Ist nun durch den Einfluß des Substituenten ΔHOMO größer als ΔLUMO , handelt es sich um einen π -Donator (+M-Substituent). Gilt umgekehrt $\Delta\text{HOMO} < \Delta\text{LUMO}$, so liegt ein π -Akzeptor (-M-Substituent) vor.

In Methylgruppen wurde Hyperkonjugation als Wechselwirkung der Pseudo- π -Orbitale der Methylgruppe mit aromatischen π -Systemen rechnerisch und experimentell nachgewiesen¹²⁰⁾. Die Methylgruppe verhält sich gegenüber dem $(4n+2)$ -System des Phenyls als π -Donator. Demgegenüber kommt beim methoxysubstituierten BTF-MeO **34** ein weiterer Effekt hinzu. Anders als die Methylgruppe verfügt die Methoxygruppe als Donator über ein doppelt

besetztes π -Orbital am Sauerstoff, welches ebenfalls mit dem π -System des aromatischen Grundkörpers wechselwirken kann. Auf diese Weise lässt sich die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (293 nm) von BTF-MeO **34** im Vergleich zum methylsubstituierten Photoschalter **33** (285 nm) durch stärkere Mesomerieeffekte interpretieren. Verfügt der Substituent über eine starke Donoreigenschaft, hat er einen großen Anteil am HOMO des substituierten Moleküls. Die Anregung eines Elektrons aus einem solchen Orbital in ein MO im Perimeter des Grundkörpers führt zu einem Ladungsübergang zum substituierten Molekül. Die bathochrom verschobene Bande hat dadurch einen gewissen Charge-Transfer-Charakter (CT). Stärkere Donoren (MeO) erhöhen Δ HOMO mehr als schwächere Donoren (Me). Die sich daraus ergebende Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande.

Demgegenüber besitzen die Cyano- und Carbonyl-Substituenten einen starken π -Akzeptorcharakter¹²¹⁾. Daraus ergibt sich die bathochrome Verschiebung des BTF-Absorptionsmaximums in BTF-CN **36** nach 320 nm. Der Grad der dieser Wechselwirkung mit dem π -Grundkörper nimmt von der Cyanogruppe zur Carbonylgruppe zu, ein Umstand, der letztlich zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbande in BTF-CHO **38** führt. Die Carbonylgruppe als starker π -Akzeptor besitzt ein besetztes π -Orbital und ein freies π^* -Orbital sowie die beiden n-Orbitale am Sauerstoff, die alle mit dem aromatischen System wechselwirken können. Damit lässt sich erklären, dass BTF-CHO **38** von allen betrachteten Photoschalter-Derivaten das langwelligste Absorptionsmaximum (335 nm) zeigt. Folglich werden durch diese starken mesomeren Effekte die HOMO-LUMO-Abstände kleiner als bei BTF-CN **36**.

Im Gegensatz zu den offenen Photoschaltern zeigen die geschlossenen Isomere im sichtbaren Bereich zwischen 580 und 615 nm (λ_2 in Tab. 2) ihre charakteristische langwellige und Absorptionsbande. Sie kommt durch die erweiterte Konjugation des geschlossenen Ringsystems zustande. Anders als der geschlossene Photoschalter besitzt das offene Isomer frei drehbare Thiophenringe als stabile aromatische Systeme. Diese haben beim geschlossenen Isomer ihren aromatischen Charakter verloren. Der aromatische Ring ist durch die Ringschlußreaktion aufgebrochen und die Konjugation erstreckt sich über eine erweiterte Polyenstruktur, an der sich die ungesättigte Perfluorocyclopentenbrücke beteiligt (Schema 33). Daraus resultiert eine breite strukturlose Bande und die tiefblaue Färbung des geschlossenen Isomers (Abb. 17C, D).

Aus Tab. 2 und Abb. 17D wird ersichtlich, dass die Substituenten in Analogie zu den offenen Isomeren auch in der geschlossenen Form zu einer bathochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande im sichtbaren Bereich führen. Die Absorptionsmaxima ordnen sich nach der Reihenfolge BTF-Me < BTF-OMe < BTF-CN < BTF-CHO. Die Unterschiede sind jedoch weniger ausgeprägt als bei den kurzwelligen Absorptionsbanden der offenen Isomere. Die bathochrome Verschiebung in den geschlossenen Isomeren deutet ebenfalls auf Wechselwirkungen unterschiedlichen Grades zwischen den MOs der Substituenten am Phenylring mit dem gesamten konjugierten System des Photoschalters.

Die energetischen Abstände der HOMO-LUMO-Grenzorbitale der offenen und geschlossenen Isomere der Photoschalter wurden aus den Absorptionsbanden berechnet und sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die ermittelten Werte zeigen, dass sich durch gezielte Substitution in Parastellung des Phenylrings die optischen Bandlücken der offenen und geschlossenen Photoschalter einstellen lassen.

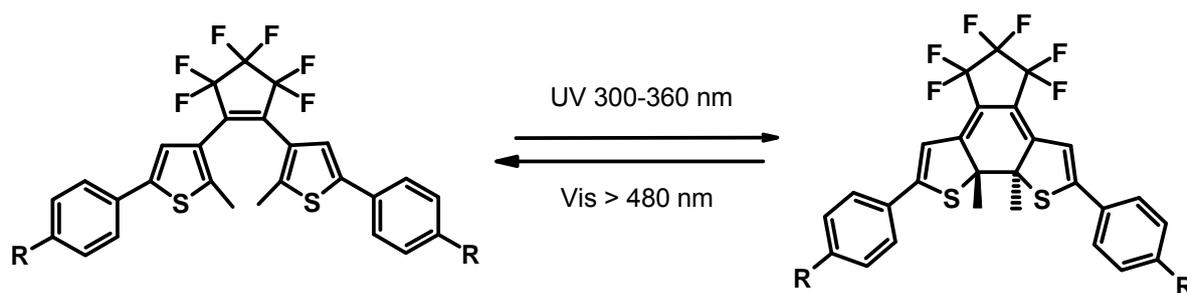
Tab. 3. Optische Bandlücken der substituierten Photoschalter, ermittelt aus den UV/Vis-Spektren an der Absorptionskante λ_{Kante} in CHCl_3 ($c = 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$)

Photoschalter	E_g^{opt} (eV) offen	E_g^{opt} (eV) geschlossen
BTF-Me 33	3,73	1,79
BTF-MeO 34	3,64	1,79
BTF-CN 36	3,49	1,75
BTF-CHO 38	3,34	1,71

3.2.3 Photochemische Reaktionen

Photoschaltung in Lösung

Die Photoisomerisierungsreaktionen von **33**, **34**, **36** und **38** wurden in 10^{-5} M Lösungen in CHCl_3 durchgeführt (Schema 34). Als Lichtquelle diente eine 150 W Xe-Kurzbogenlampe. Die UV-Anregung erfolgte mit einem Schott-Bandpassfilter (UG 11), für die Anregung mit sichtbarem Licht wurde ein Langpassfilter (Gelbglas, GG 475) verwendet (s. Abschn. 4.1).



Schema 34. Photoisomerisierung eines BTF-Photoschalters (R = Me **33**, MeO **34**, CN **36**, CHO **38**)

Beispielhaft soll die Färbung von Photoschalterlösungen durch UV-Anregung am Derivat BTF-OMe **34** gezeigt werden (Abb. 19). Die Lösungen (Toluol) sind im offenen Zustand des Photoschalters nahezu farblos (Abb. 19A) und färben sich nach UV-Einstrahlung infolge der Ringschlußreaktion tiefblau (Abb. 19B).

A)



Offene Form: BTF-OMe **34**
(offen)

B)



Geschlossene Form: BTF-OMe **34**
(geschlossen)

Abb. 19. Photoisomerisierung (Färbung) des BTF-Photoschalters **34** in: A) offenes Isomer (farblos) vor der UV-Belichtung; B) geschlossenes Isomer (blau) nach der UV-Belichtung.

Die Photoisomerisierung ist reversibel. Die Einstrahlung von sichtbarem Licht > 480 nm bleicht die Lösung wieder. Der Vorgang lässt sich mehrmals wiederholen. Der Verlauf der photochemischen Reaktionen der substituierten BTF-Photoschalter (BTF-Me **33**, BTF-MeO **34**, BTF-CN **36**, BTF-CHO **38**) wurde über die zeitabhängigen Absorptionsänderungen durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt

Die UV/Vis-kinetische Untersuchung der Isomerisierungsreaktion soll am Beispiel des BTF-Derivates BTF-Me **33** ausführlich erklärt werden. Abb. 20A zeigt die während der Photocyclisierung aufgenommenen UV/Vis-Spektren in Chloroform.

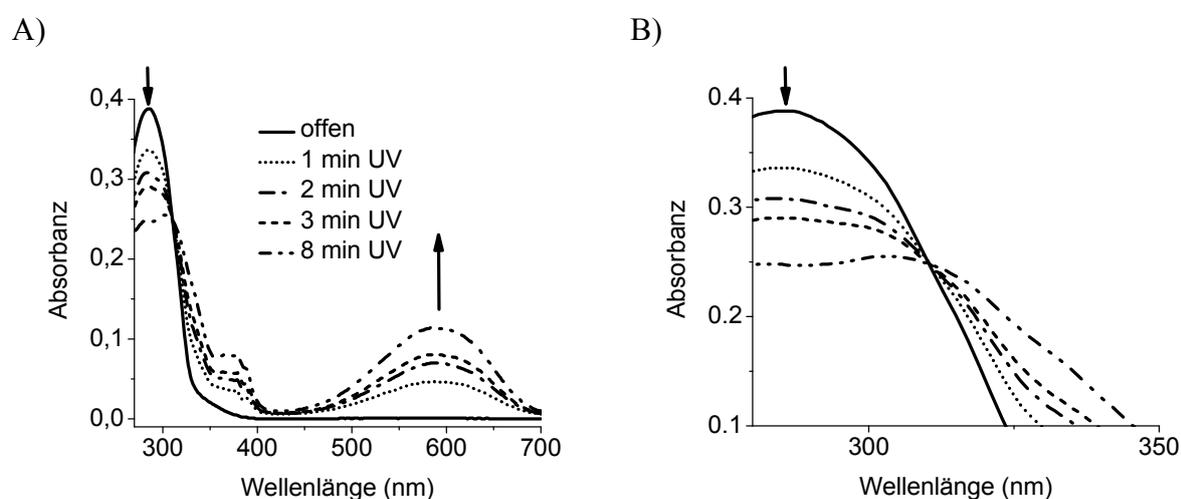


Abb. 20. A) Absorptionsspektren von BTF-Me **33** in CHCl_3 ($c = 10^{-5}$ M) während der UV-Belichtung unter Verwendung eines Schott-UG11-Filters. B) Ausschnittsvergrößerung: Isosbestischer Punkt bei 310 nm

Während der Photocyclisierung von BTF-Me **33** nimmt die Bande bei 285 nm (λ_1) ab. Gleichzeitig wächst die Bande im langwelligen sichtbaren Bereich bei 585 nm (λ_2) mit fortschreitender Reaktionszeit an. Ebenso wachsen mit zunehmender Belichtungszeit auch die Absorptionsbanden bei 303 nm (λ_1) und bei 379 nm an, bis der photostationäre Zustand erreicht ist.

Die während der Photocyclisierung aufgenommenen Spektren besitzen bei 310 nm gleiche Extinktionen, was auf einen isosbestischen Punkt deutet (Abb. 20B). Dies spricht für die Möglichkeit einer Reaktion vom Rang 1 ohne Folge- und Nebenreaktionen. In einer graphischen Matrixanalyse¹²²⁾ wurden die Extinktionsdifferenzen ΔE der Absorptionswellenlängen $j = 285$ nm (λ_1) und $m = 585$ nm (λ_2) der angenommenen

Teilreaktion BTF-Me **33** (offen) → BTF-Me **33** (geschlossen) gegeneinander aufgetragen. Das erhaltene ED-Diagramm (Abb. 21) hat die Gestalt einer Ursprungsgeraden. Damit ist der zeitliche Verlauf einer einheitlichen Reaktion vom Rang $r = 1$ verifiziert. Die Photocyclisierung kann mit einer einzigen Reaktionslaufzahl x_1 beschrieben werden. Da jedes Isomer BTF-Me **33** (offen), das sich an der Reaktion beteiligt, durch kontinuierliche UV-Anregung in ein Isomer BTF-Me **33** (geschlossen) überführt wird, liegt eine Reaktion 1. Ordnung nach Gleichung (1) vor. Die durch Vis-Anregung initiierte Cycloreversion nach Gleichung (2) verläuft analog (vgl. Schema 34).

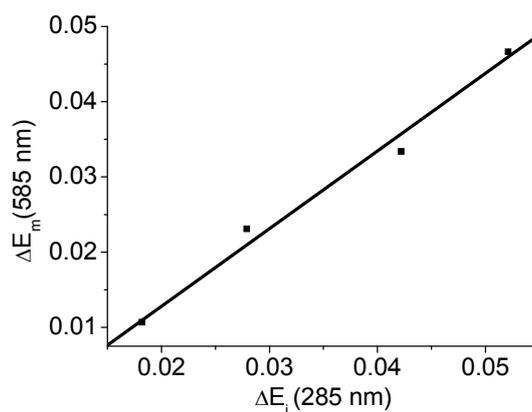
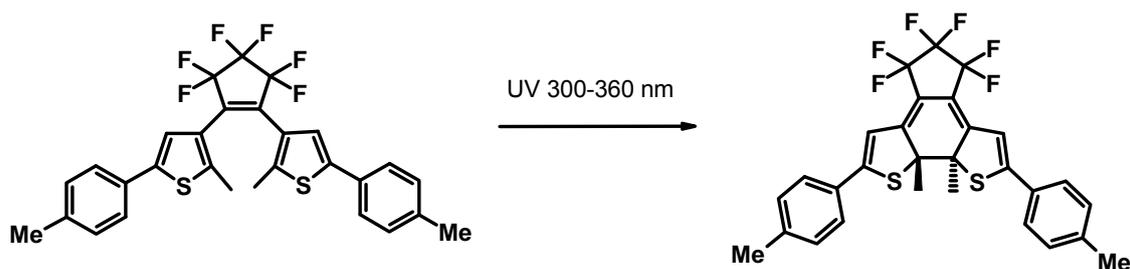
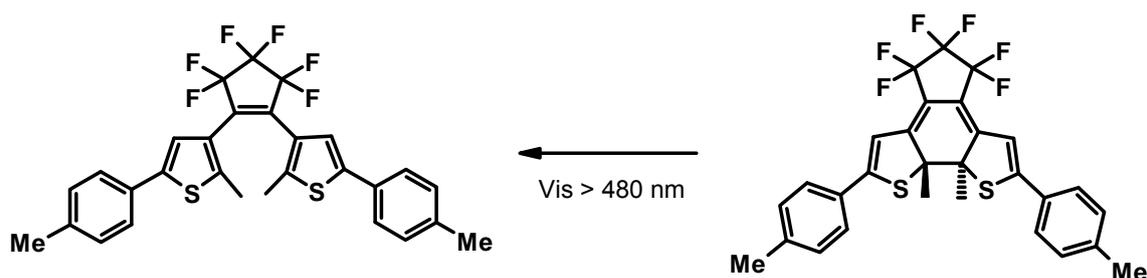


Abb. 21. ED Diagramm für die Photocyclisierung des Photoschalters BTF-Me **33**.

Photochemische Färbung (Photocyclisierung):



Photochemische Bleichung (Cycloreversion):



Die Reaktion verläuft rein photochemisch, thermische Neben- oder Folgereaktionen sind auszuschließen. Man geht dabei von der Annahme aus, dass BTF-Me **33** (offen) bei UV-Bestrahlung ebenfalls Licht absorbiert aber keine weitere photochemische Reaktion eingeht¹²³). Ein vollständiger Stoffumsatz ist bei der Photocyclisierungsreaktion mittels Einstrahlung durch den verwendeten Filter nicht zu erreichen, da sich der Durchlassbereich des Bandpassfilters über einen breiteren Wellenlängenbereich erstreckt. Außerdem liegt nur ein Teil der Photoschaltermoleküle in der für die Ringschlußreaktion erforderlichen Konformation der Symmetrie C_2 vor. Schließlich findet die Reaktion höchstens bis zum Erreichen eines photostationären Zustandes statt.

Die isosbestischen Punkte der Photoschalter **33**, **36**, **38** sind in Tab. 4 aufgeführt. Erwartungsgemäß hängt auch die Lage der isosbestischen Punkte von den Substituenten am Photoschalter ab.

Tab. 4. Isosbestische Punkte während der Photoisomerisierung der BTF-Photoschaltermoleküle **33**, **34**, **36**, **38**, aufgenommen in Chloroform (10^{-5} M)

Photoschalter:	BTF-Me 33	BTF-MeO 34	BTF-CN 36	BTF-CHO 38
λ/nm :	310	319	348	367

Photoschaltung im Film

Die substituierten BTF-Derivate lassen sich auch im festen Zustand schalten. BTF-Me **33** wurde durch Spincoaten aus Chlorbenzen (2 wt%) als Film auf ein Glassubstrat aufgebracht und anschließend mit UV-Licht durch eine Maske mit 3 mm Spaltbreite bestrahlt (Abb. 22A)

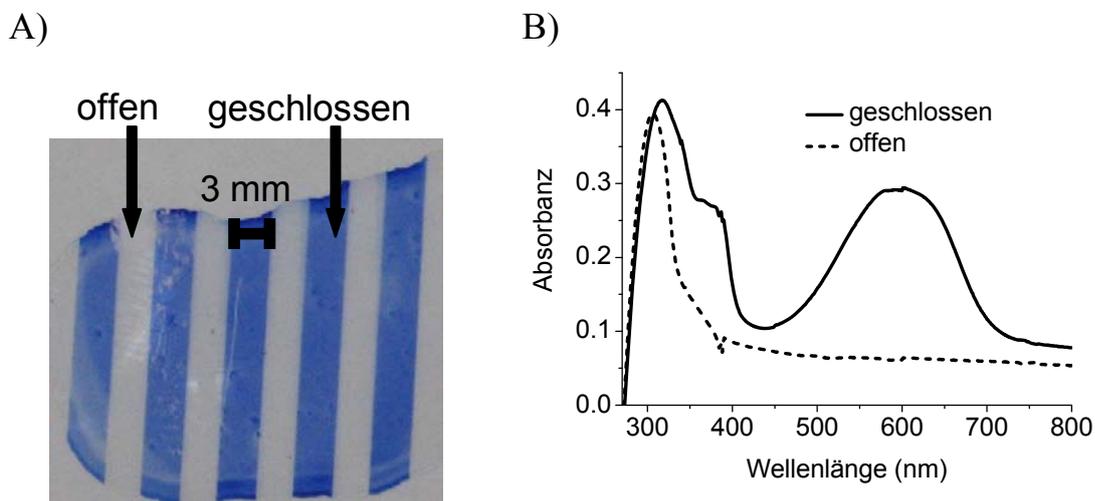


Abb. 22. Photoisomerisierung von BTF-Me **33** im Film durch UV-Belichtung mit Maske (Schichtdicke $d = 133$ nm): A) Film nach der UV-Anregung, B) Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Form im Film angeregt unter den gleichen Bedingungen wie unter A).

Sichtbar sind die blauen, belichteten Stellen des Films, die durch die Maske nicht abgedeckt waren. Durch die Ringschlußreaktion des Photoschalters treten sie als blau gefärbte Streifen hervor. Abb. 22B zeigt die im Film aufgenommenen Absorptionsspektren des offenen Isomers nach der Belichtung mit sichtbarem Licht (> 475 nm) und die des geschlossenen Isomers nach der UV-Belichtung (300-360 nm). Die offene Form absorbiert mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 307$ nm und in der geschlossenen Form findet man Absorptionmaxima bei 317 und 603 nm. Im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum in CHCl_3 ist beim geschlossenen Isomer eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von 14 nm zu verzeichnen. Deren Intensität lässt auf einen hohen Umsatz der Photocyclisierung schließen. Daraus ist ersichtlich, dass die Ordnung der Photoschaltermoleküle im festen Zustand soviel Bewegungsfreiheit erlaubt, dass viele beteiligte C-Atome im photoaktiven Zentrum des Schalters die für eine konrotatorische Ringschlußreaktion notwendige Geometrie einnehmen können.

3.2.4 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften des Photoschalters BTF-Me **33** wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Messungen erfolgten in wasserfreiem Methylenchlorid (H_2O -Gehalt $< 0,005\%$) mit $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{TBA}]\text{PF}_6$) als Leitsalz. Eine Ag/AgNO_3 Elektrode diente als Referenzelektrode. Kalibriert wurde mit Ferrocen (Fc) mit $E_{1/2}^{\text{Fc}} = -0,091 \text{ V vs Ag}/\text{AgNO}_3$. Die Berechnung der Oxidations- und Reduktionspotentiale erfolgte nach der Gleichung $E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})$. Die HOMO-LUMO-Niveaus wurden mit Hilfe des Referenzenergienivaus für Fc (4,8 eV unter der Vakuumnulllinie) nach der Gleichung: $\text{HOMO/LUMO} = [4,8 + (E_{1/2} - E_{1/2}^{\text{Fc}})] \text{ eV}$ ermittelt¹²⁴.

Zunächst wurde BTF-Me **33** in der Leitsalzlösung im CV-Reaktionsgefäß gelöst, mit einem geeigneten optischen Filter abgedeckt und unter Rühren von oben einer Weißlicht emittierenden Lichtquelle ausgesetzt. Die Photocyclisierung zum geschlossenen Isomer BTF-Me **33** (geschlossen) erfolgte mit UV-Licht 300-360 nm (Filter Schott UG 11). Durch Anregung mit sichtbarem Licht (Filter Schott GG475) wurde anschließend die offene Form wiederhergestellt. Die Anregungszeit betrug jeweils 45 min. Nach jeder Photoisomerisierungsreaktion erfolgte eine CV-Messung. Abb. 23 zeigt die Cyclovoltammogramme von BTF-Me **33** in der offenen und der geschlossenen Form (BTF-Me **33** (offen) und BTF-Me **33** (geschlossen)).

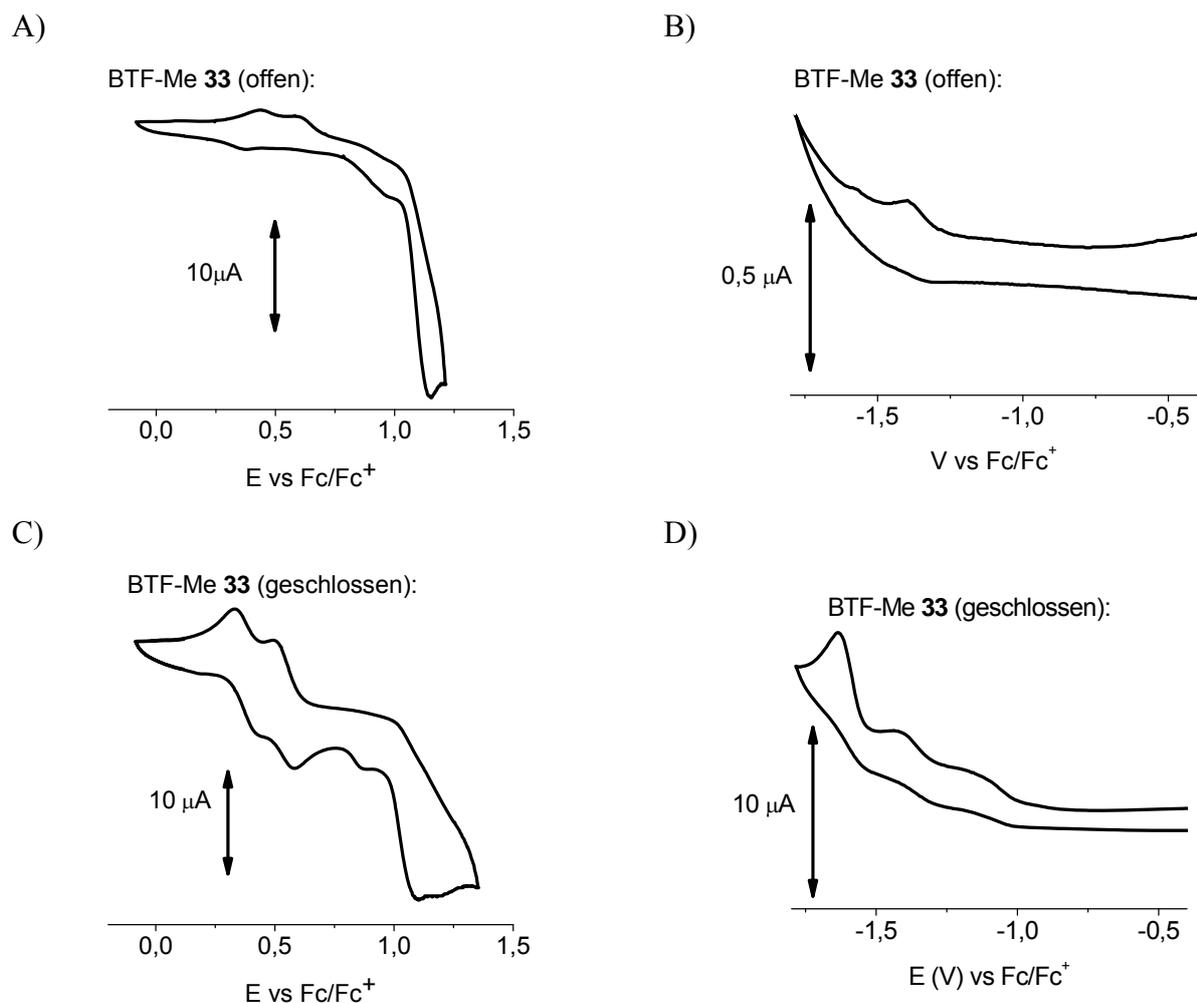


Abb. 23. Photoisomerisierung und Cyclovoltammetriemessungen von BTF-Me **33** mit 3,9 mg Substanz in 5 mL Methylenchlorid und Leitsalz [TBA]PF₆ (0,1 M): A) Oxidation: BTF-Me **33** (offene Form); C) Oxidation: BTF-Me **33** (geschlossene Form) B) Reduktion BTF-Me **33** (offene Form) D) Reduktion BTF-Me **33** (geschlossene Form); Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs⁻¹

Die gefundenen Oxidationspotentiale sind in Tab. 5 zusammengefaßt:

Tab. 5. Redox-Potentiale (V vs Fc) von BTF-Me **33** offen/geschlossen, CV-Messungen in Methylenchlorid mit [TBA]PF₆ (0,1 M); Kalibrierung mit Fc ($E_{1/2}^{Fc} = -0,091$ V vs Ag/AgNO₃)

Isomer	E_1^{Ox} (V)	E_2^{Ox} (V)	E_4^{Ox} (V)	E_1^{Red} (V)	E_2^{Red} (V)	E_3^{Red} (V)
BTF-Me 33 (offen)	0,43	0,57	1,14	-1,41		
BTF-Me 33 (geschlossen)	0,39	0,54	1,10	-1,19	-1,43	-1,63

Im Gegensatz zur offenen Form (Abb. 23A) zeigt das Cyclovoltammogramm der geschlossenen Form (Abb. 23C) zwei aufeinanderfolgende reversible Elektronenübergänge bei 0,39 V und 0,54 V vs Fc (EE-Mechanismus¹²⁵). Anders als in der offenen Form treten in der geschlossenen Form eine zusätzliche Oxidationen zwischen bei 0,88 V und 1,18 V vs Fc auf, die nicht weiter zugeordnet werden können. Außerdem zeigt die geschlossene Form von **33** ein irreversibles Reduktionspotential mit einem verbreiterten Peak bei -1,12 V als „onset“. Zwei weitere Reduktionspotentiale erscheinen bei -1,43 V und -1,63 V. Da der Elektronenübergang bei -1,63 V vs Fc nur in der geschlossenen Form auftritt, scheint diese Reduktion für BTF-Me **33** (geschlossen) spezifisch zu sein.

Das Cyclovoltammogramm der offenen Form BTF-Me **33** (offen) (Abb. 23A) enthält die für Dithienylethene typische irreversible Oxidation bei 1,14 V vs Fc. Zusätzlich treten zwei Elektronenübergänge zwischen 0,43 V und 0,57 V auf. Ihre Lage im Cyclovoltammogramm korreliert mit den beiden reversiblen aufeinanderfolgenden Elektronenübergängen, die in BTF-Me **33** (geschlossen) bei wenig niedrigeren Potentialen zu finden sind (Abb. 23C). Eine irreversible Oxidation (E_{pa}) tritt bei 1,14 V vs Fc auf. Außerdem findet man in BTF-Me **33** (offen) eine irreversible Reduktion bei -1,41 V vs Fc (Abb. 23B).

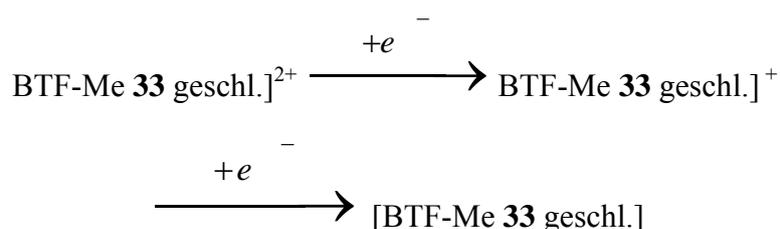
Wie aus kürzlich publizierten Untersuchungen hervorgeht, sind die offenen Formen einiger Dithienylethen-Photoschalter in der Lage, elektrochemische Cyclisierungsreaktionen einzugehen¹²⁶. Vermutlich induziert die irreversible anodische Oxidation bei 1,14 V vs Fc (E_{pa}) demnach eine elektrochemische Ringschlußreaktion. Beim Zurückfahren der Spannung zu negativeren Potentialen während der CV-Messung werden die beiden Redoxübergänge der entstandenen geschlossenen Form passiert, was zur Ausbildung der beiden aufeinanderfolgenden kathodischen Potentiale ($E_{pc} = 0,57$ V und $E_{pc} = 0,43$ V) führt. Folgende Redoxreaktionen lassen sich nach diesen Überlegungen den genannten Potentialen zuordnen (Tab. 6):

Tab. 6. Elektrochemische Cyclisierung von BTF-Me **33** (offen) mit Folgereaktionen

$E_{pa} = 1,14$ V (elektrochemische Ringschlussreaktion):

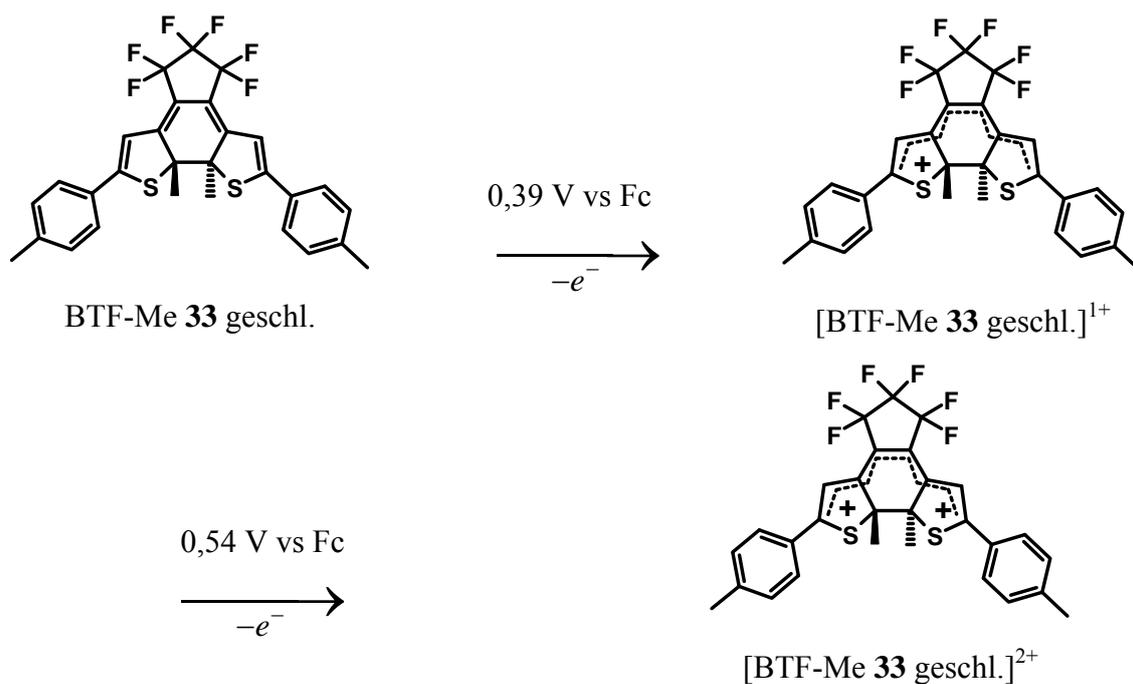


$E_{pc} = 0,57$ V und $E_{pc} = 0,43$ V (Elektronenübergänge der geschlossenen Form):



Da nur an der geschlossenen Form des Photoschalters reversible Elektronenübergänge festgestellt werden konnten, ist eine Abschätzung des HOMO-Wertes nur in BTF-Me **33** (offen) möglich. Der HOMO-Wert von -5,19 eV wurde aus dem ersten Oxidationspotential ermittelt. Für die offene Form ist ein wesentlich tieferes HOMO-Niveau anzunehmen. Bestimmt man die LUMO-Energie aus der optischen Bandlücke der geschlossenen Form (Tab. 3), erhält man einen Wert von -3,41 eV unter der Vakuumlinie.

Aus den Messergebnissen geht hervor, dass die Oxidation BTF-Einheit in der geschlossenen Form zu niedrigeren Potentialen verschoben ist (0,39 V und 0,54 V vs Fc). Nach dem Zwei-Elektronen-Übergang wird bei 0,54 V das Bikation (BTF-Me **33** geschlossen²⁺) der geschlossenen Form erreicht. Diese höchste Oxidationsstufe ist auf das konjugierte System der geschlossenen Dithienyl-Einheit begrenzt. Da diese nicht mehr weiter oxidiert werden kann, ist folglich auch das HOMO des BTF-Schalters¹²⁷⁾ (geschlossen) auf das Polyensystem der geschlossenen Dithienyl-Struktur ohne Einbeziehung der Phenylringe lokalisiert (Schema 35).



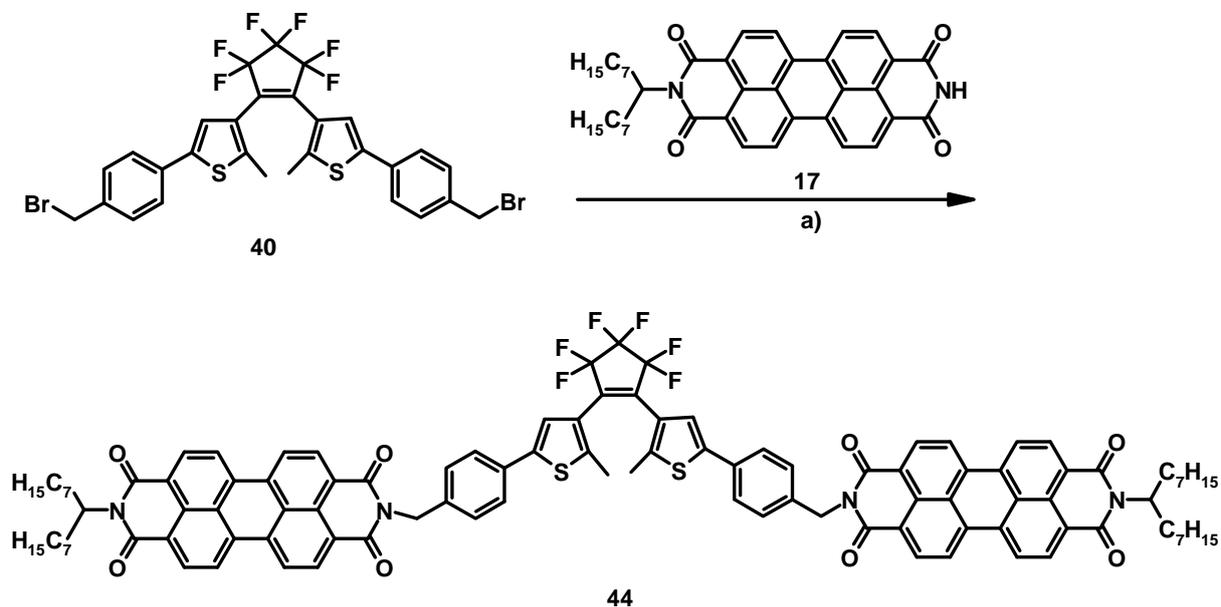
Schema 35. Oxidationstufen des Dithienylderivates BTf-Me 33 (geschlossen)

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die lichtinduzierte Photocyclisierung und Cycloreversionsreaktionen die Lage der HOMO- Niveaus reversibel verändert werden kann. Damit ist die Voraussetzung gegeben, Elektronentransfer und Energietransfer in photochromen Systemen durch selektive Anregung mit UV- oder sichtbarem Licht zu modulieren. Das Energietransferverhalten hängt von den HOMO-LUMO-Niveaus des entsprechenden Partners ab.

3.3 Photoschalter-Chromophorsystem PBI-BTF-PBI 44

3.3.1 Synthese

Ein neues Photoschalter-Chromophorsystem wurde hergestellt, um das reversible lichtinduzierte Schalten der optischen und elektrochemischen Eigenschaften von Perylenbisimid in Wechselwirkung mit einer BTF-Photoschalterbrücke zu studieren. Schema 36 zeigt den Syntheseweg für das PBI-BTF-PBI-System **44** aus der brommethylfunktionalisierten Photoschalterbrücke BTF-CH₂Br **40** und zwei asymmetrisch substituierten Perylenbisimid-Molekülen PBI **17**.



Schema 36. Synthese des PBI-BTF-PBI-Chromophorsystems **44**: a) K₂CO₃/KI/ DMF/75°C/92 h

Zwischen der Methylengruppe des BTF-Brommethylderivats **40** und dem Perylenbisimid **17** findet in Analogie zur DBA-Herstellung (Abschn. 3.1.1) nach dem Prinzip einer Gabriel-Synthese¹²⁸⁾ eine C-N-Bindungsbildung statt. Die Methylengruppen zwischen PBI und BTF im System sollen eine direkte Konjugation zwischen BTF-Brücke und Chromophor verhindern.

Wie bei der Synthese von DBAC₁₂ **21** und DBAPEG₄ **23** diene Kaliumcarbonat als Base, um das PBI **17** am H-tragenden Stickstoffatom zu deprotonieren. Mit Hilfe von Kaliumiodid wurde das Bromid am Photoschalter in situ in das schneller reagierende Alkylidiod¹²⁹⁾ überführt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 24) bestätigt die Strukturelemente des Produktes PBI-BTF-PBI **44**:

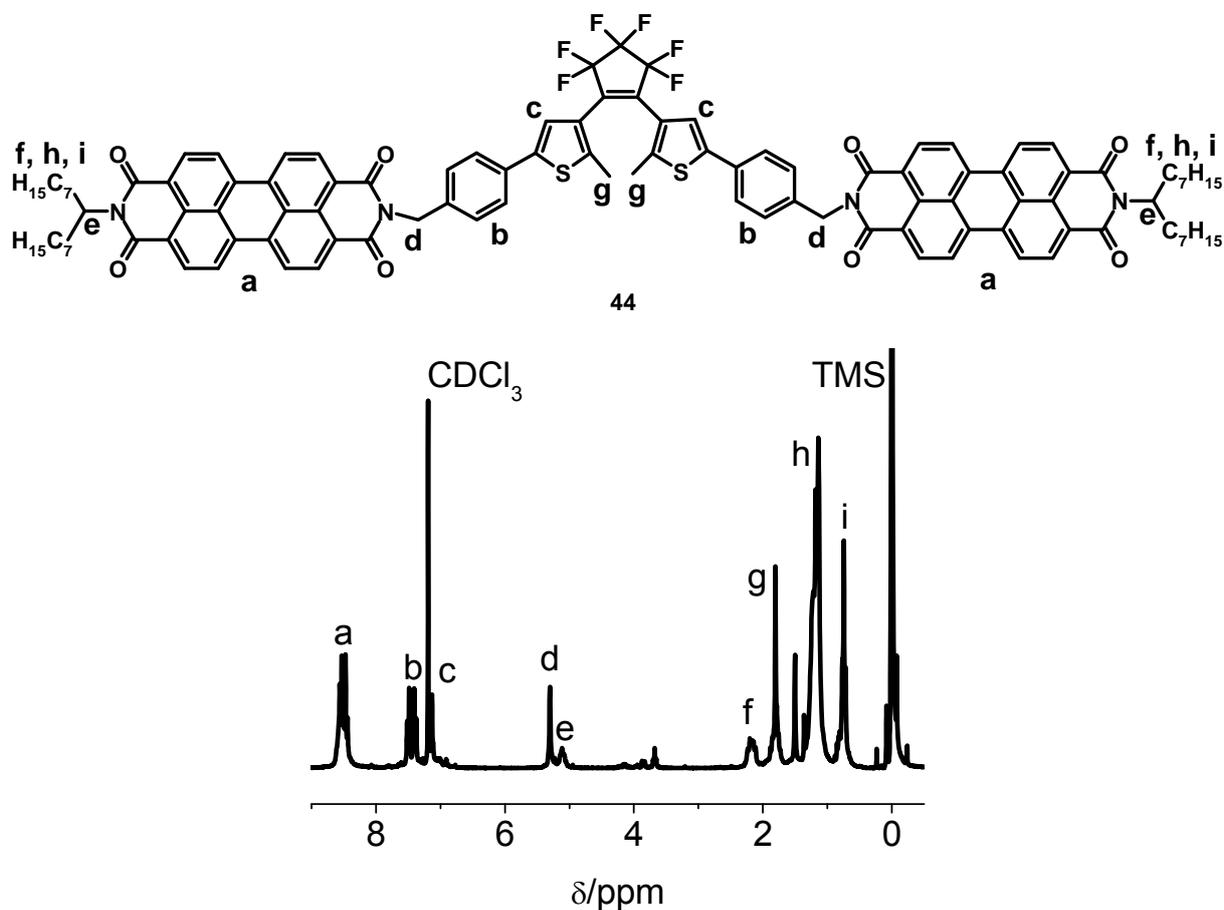


Abb. 24. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des gefriergetrockneten Photoschalterchromophors PBI-BTF-PBI **44**, aufgenommen in CDCl_3 : a: 16H von Perylen; b: 8H von Phenyl (BTF); c: 2H von Thienyl (BTF) d: 4H von N-CH_2 - (BTF-Brücke); e: 2H von NCH (einzelne Protonen der Heptyl-Octyl-Reste); f: 4H von CH_2 - (Heptyl-Octyl-Rest); g: 6H von CH_3 (BTF) und 4H CH_2 - (Heptyl-Octyl-Rest) h: 20H der Alkylreste; i: 6H der CH_3 -Gruppen (Heptyl-Octyl-Rest).

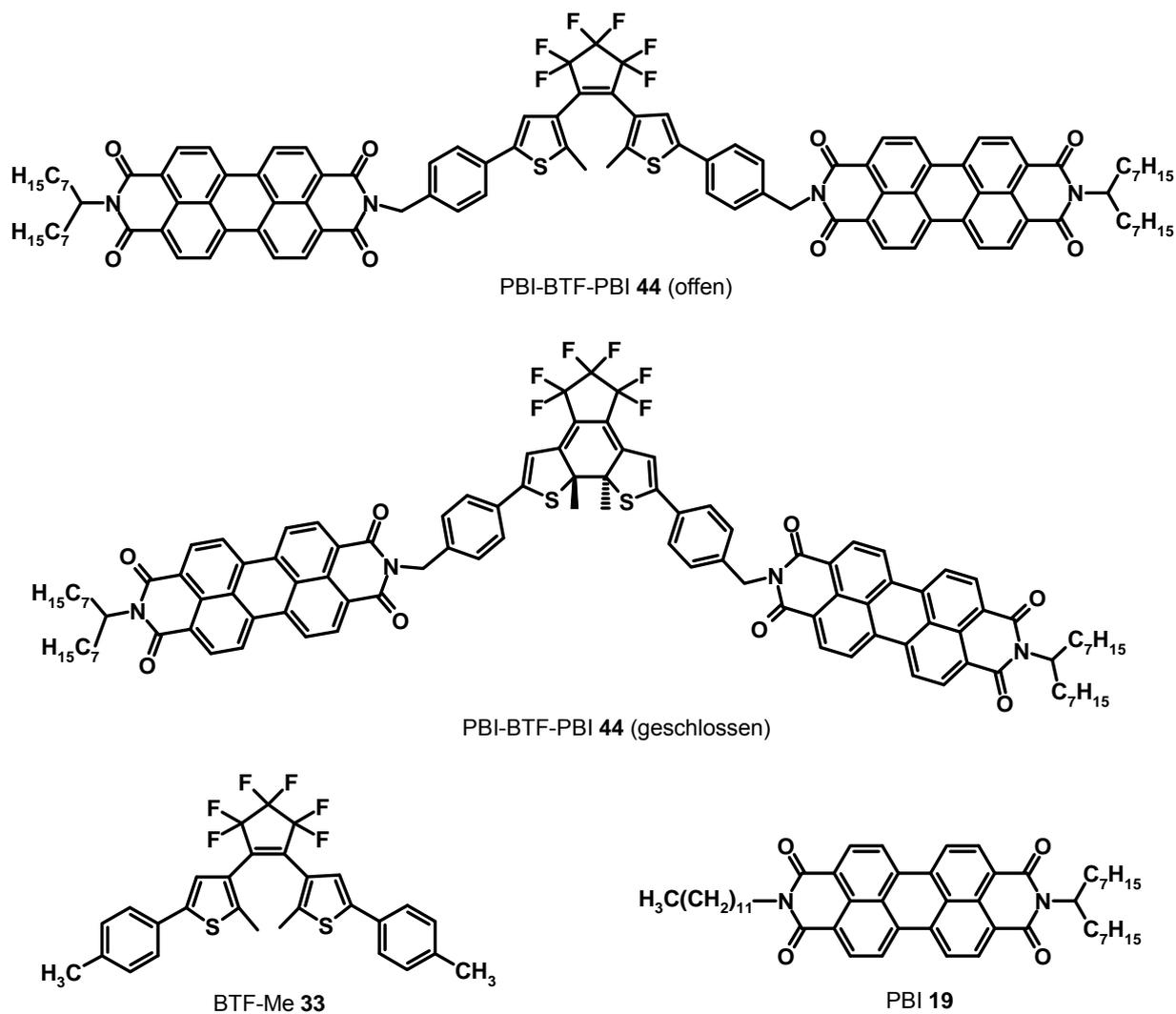
16 Aryl-Protonen des Perylens erscheinen zwischen 8,56-8,44 ppm (a). Außerdem findet man die diastereotopen Protonen der Methylengruppen an den C-Atomen 1 (f, g) der Heptylreste am Perylen und ein Signal für zwei einzelne Protonen mit 5,11 ppm (NCH) am C-Atom 1 des Oktylrestes am PBI. Auch die C-N-Bindung zwischen PBI und Photoschalterbrücke lässt sich verifizieren. So fehlt das Proton am Stickstoff des unsymmetrisch substituierten PBI-Edukts im Spektrum des Produktes. Dafür findet man ein Signal für die Methylengruppen bei 5,30 ppm (NCH_2), welche die PBI-Chromophore mit der BTF-Brücke verbinden (d). Die BTF-Brücke ist an ihren charakteristischen Protonensignalen b) und g) zu erkennen. Im Massenspektrum von **44** ist kein Molpeak vorhanden. Das bei der Stoßionisation gebildete

Radikalkation ist offensichtlich instabil und zerfällt sofort in stabilere Bruchstücke. Stattdessen finden sich Fragmente mit hohen Intensitäten, die auf PBI (603 amu, 89%) und BTF-Strukturen (548 amu, 75%) hinweisen. Im FTIR-Spektrum erscheinen die für PBI charakteristische (NC=O)-Schwingung (1698 cm^{-1}) und eine starke Carbonylbande (1659 cm^{-1}).

Diese Ergebnisse zeigen, dass ein PBI-BTF-PBI-Photoschalterchromophorsystem **44** über den beschriebenen Syntheseweg hergestellt werden kann. Die Reaktion des PBI-Farbstoffes **17** mit dem BTF-Methylbromid **40** ließe sich allerdings durch die Aktivierung des Perylenbisimids mit Natriumhydrid optimieren. Wie bei der DBA-Synthese (Abschn. 3.1.1) gezeigt wurde, ermöglicht die NaH-Aktivierung des PBI-Edukts **17** bei der C-N-Bindungsbildung niedrigere Reaktionstemperaturen und eine Verkürzung der Reaktionszeit sowie höhere Ausbeuten.

3.3.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie von PBI-BTF-PBI **44** in Toluol und Chloroform untersucht. Vergleichsmessungen erfolgten an den Referenzmolekülen BTF-Me **33** und PBI **19** (Schema 37).



Schema 37: PBI-BTF-PBI-Chromophorsystem **44**, Referenzmolekül BTF-Me **33** und reiner Farbstoff PBI **19**

UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der offenen und geschlossenen Isomere des PBI-BTF-PBI 44-Systems und des Referenz- Photoschaltermoleküls BTF-Me 33

Abb. 25 zeigt die Absorptionsspektren des Systems PBI-BTF-PBI **44** bei offener und geschlossener Photoschalterbrücke.

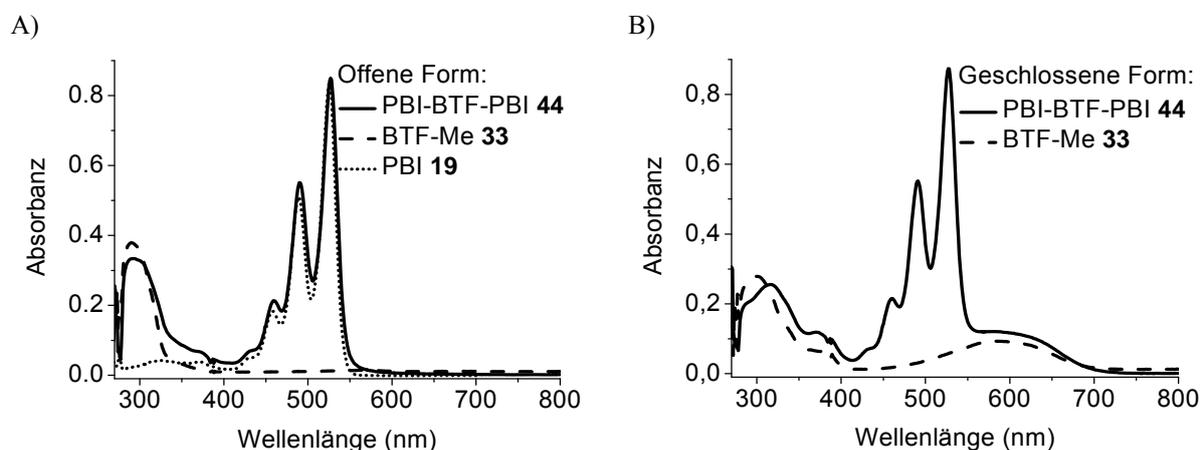


Abb. 25: Absorptionsspektrum von PBI-BTF-PBI **44** im Vergleich mit BTF-Me **33** Referenzmolekül, aufgenommen in Toluol, $c = 10^{-5}$ M; A) Photoschalter offen, B) Photoschalter geschlossen

Die offene Brücke in Chromophormolekül PBI-BTF-PBI **44** (offen) zeigt in Toluol die gleiche Absorptionsbande (292 nm) wie das offene Referenzmolekül BTF-Me **33** (offen) (291 nm) (Abb. 25A). In beiden Verbindungen PBI-BTF-PBI **44** (offen) und BTF-Me **33** (offen) sind diese Banden jeweils der Phenyl-Thiophen-Einheit des offenen Photoschalters zuzuordnen. Anders als im Falle des Referenzmoleküls BTF-Me **33** (offen) erscheint im Spektrum des offenen Isomers des Systems PBI-BTF-PBI **44** eine zusätzliche Bande zwischen 370 und 400 nm, die eindeutig auf die Verknüpfung zwischen PBI und BTF zurückzuführen ist. Möglicherweise deutet diese Bande auf Hyperkonjugation über die Methylengruppen zwischen PBI und BTF.

Abgesehen von der zusätzlichen Absorption zwischen 370 und 400 nm besteht das UV/Vis-Spektrum des offenen Photoschalterchromophors PBI-BTF-PBI **44** aus der Summe der Absorptionsbanden des offenen Photoschalters BTF-Me **33** und des reinen PBI-Chromophors. Die im Molekül PBI-BTF-PBI **44** (offen) enthaltenen Perylenbisimideinheiten ($\lambda_{\max} = 527$ nm) sind durch die typische, stark strukturierte Bande des S_0 - S_1 -Übergangs mit den Schwingungsübergängen 0-1 bis 0-4 vertreten. Intramolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden PBI-Einheiten verringern die PBI-Absorption PBI-BTF-PBI **44**. Dieser

Effekt ist im UV/Vis-Spektrum im besonderen Maße an den Schwingungsübergängen 1-3 sichtbar und tritt in PBI-haltigen Molekülen auf, in denen sich die PBI-Einheiten strukturbedingt sehr nahe kommen¹³⁰⁾.

In der geschlossenen Form (Abb. 25B) von PBI-BTF-PBI **44** tritt die charakteristische langwellige Absorptionsbande geschlossener BTF-Photoschalter in Erscheinung. Wie bei allen 1,2-Bisthieryl-Perfluorocyclopenten-Photoschaltern ist diese auf das erweiterte Polyensystem der geschlossenen BTF-Einheit zurückzuführen. Tab. 7 stellt die Absorptionsmaxima der offenen und geschlossenen Isomere von PBI-BTF-PBI **44** und BTF-Me **33** gegenüber.

Tab. 7. Absorptionsmaxima des Photoschalter-Chromophorsystems **44** und des Referenzmoleküls BTF-Me **33** (o.: offen; g.: geschlossen).

Verbindung	λ_1 (nm) ($\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 10^4)$)	λ_2 (nm) ($\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 10^4)$)	λ_3 (nm) ($\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 10^4)$)
PBI-BTF-PBI 44 (o.)	292 (3,3)	527 (8,5)	
PBI-BTF-PBI 44 (g.)	317 (2,6)	527 (8,7)	576 (1,2)
BTF-Me 33 (offen)	291 (3,8)		
BTF-Me 33 (geschl.)	300 (2,8)		584 (0,9)

Im Vergleich zum geschlossenen Molekül PBI-BTF-PBI **44** ($\lambda_3 = 576$ nm) absorbiert das Referenzmolekül BTF-Me **33** (geschlossen) bathochrom verschoben ($\lambda_3 = 584$ nm). Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Referenzmolekül BTF-Me **33** zeigt, dass trotz der CH₂-Gruppe zwischen PBI und BTF-Einheit eine geringe Wechselwirkung des PBI-Chromophors mit dem Polyensystem der geschlossenen Form des Photoschalters anzunehmen ist. Entsprechend ist auch die UV-Bande (λ_1) des Isomers PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen) im Vergleich zu BTF-Me **33** (geschlossen) rotverschoben. Sie erscheint bei 316 nm, während BTF-Me **33** (geschlossen) bei kürzeren Wellenlängen absorbiert ($\lambda_1 = 300$ nm).

UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung des Systems PBI-BTF-PBI 44 und des Referenzmoleküls PBI 19

Die Fluoreszenzspektren von PBI-BTF-PBI **44** wurden in frisch zubereiteten Toluolenlösungen aufgenommen (Abb. 26). Die photoschaltbare Verbindung **44** liegt auch bei Einwirkung von Tageslicht bevorzugt in der offenen Form vor. Die Emission wurde bei 420 nm angeregt. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption des Photoschalters am geringsten (Abb. 25A), jedoch absorbiert das PBI-Chromophor gerade so stark, um die PBI-Emission dort anregen zu können. Damit soll vermieden werden, dass der Photoschalter durch die Anregungsenergie für die Emission eine photochemische Reaktion eingeht. Als Referenzmolekül für die Fluoreszenzmessungen wurde PBI **19** verwendet.

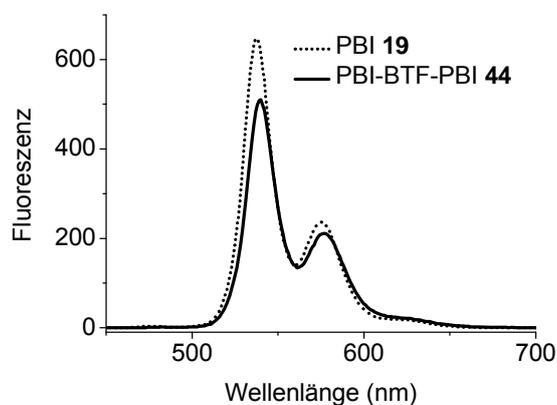


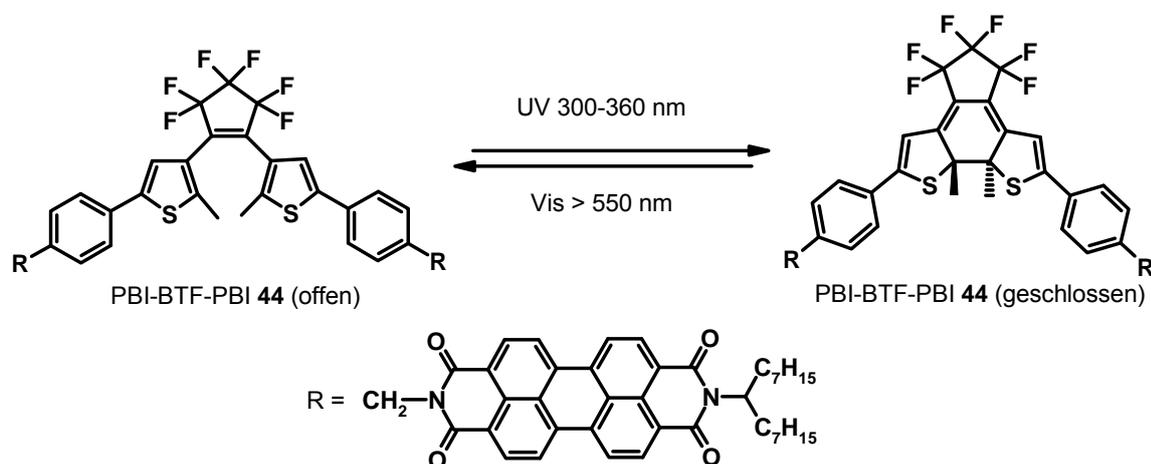
Abb. 26. Fluoreszenzspektren von PBI-BTF-PBI **44** und PBI **19**, aufgenommen in frisch zubereiteten Lösungen in Toluol ($c = 10^{-5}$ M), Anregung bei 420 nm

Die Emissionsbande von PBI-BTF-PBI **44** ($\lambda_{\max} = 540$ nm) deckt sich mit der Emissionsbande des reinen Perylenbisimidmoleküls PBI **19**. Die Struktur der Emissionsbande korreliert mit der Form der Absorption der Perylenbisimid-Einheit (Abb. 25A). Aufgrund von Selbstlöschungseffekten der Emission zwischen den beiden verbrückten PBI-Einheiten ist die Intensität der Fluoreszenz des offenen Isomers der PBI-Einheit in **44** kleiner als im Falle des reinen PBI-Chromophors **19**. Zusätzliche Emissionbanden treten nicht auf. Aufgrund von Vergleichsmessungen am Referenzmolekül BTF-Me **33** (offen/geschlossen), konnte eine Eigenfluoreszenz der Photoschalterbrücke im System PBI-BTF-PBI **44** sowohl im offenen als auch im geschlossenen Zustand ausgeschlossen werden. Folglich liefert die BTF-Brücke keinen Beitrag zur Emission des PBI-BTF-PBI **44** -Moleküls. Für das Photoschalten der Fluoreszenz ist dies eine entscheidende optische Eigenschaft.

3.3.3 Photochemische Reaktionen

UV/Vis-Spektroskopische Untersuchung des reversiblen Photoschaltens des PBI-BTF-PBI-Systems 44

Die Photocyclisierung und Cycloreversion des Photoschalters wurde durch Belichtung mit einer 150 W-Xenonlampe angeregt. Die UV-Anregung der Ringschlußreaktion erfolgte mit einem Schott-Bandpassfilter des Typs UG 11. Für die Anregung der Ringöffnung mit sichtbarem Licht wurde ein Schott-Kantenfilter des Typs OG 550 (Orangeglas) verwendet (s. Abschn. 4.1, Apparativer Teil). Die Belichtungszeit der Lösungen in Toluol ($c = 10^{-5}$ M) betrug jeweils 90 min. Die reversible Photoisomerisierungsreaktion ist in Schema 38 dargestellt.



Schema 38. Photocyclisierung und Cycloreversion des Photoschalter- Chromophorsystems PBI-BTF-PBI 44

Vor und nach jeder Einstrahlung wurden ein Absorptions- und ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Dies ermöglichte eine Untersuchung auf strukturelle Veränderungen infolge der Einwirkung der Anregungsenergie (UV- und sichtbares Licht). Dadurch konnten photochemische Zersetzungsreaktionen in den Lösungen während der Anregung ausgeschlossen werden. Das Molekül erwies sich in diesem Sinne als photochemisch stabil. Nach Initiierung der Photocyclisierungsreaktion an PBI-BTF-PBI 44 (offen) mit offener Photoschalterbrücke durch UV-Licht (300-360 nm) färbte sich die orange Lösung violett. Der Photoschaltprozess erwies sich auch in diesem System als reversibel. Durch Einstrahlung von sichtbarem Licht (> 550 nm) wurde die Cycloreversion eingeleitet und die Lösung kehrte zu ihrer ursprünglichen Orange-Färbung zurück. Die geschlossene Form konnte damit wieder vollständig in die offene zurückgeführt werden. Intensität, Wellenlängen und Struktur der

Absorptionsbande des PBI-Chromophors blieben während des Photoschaltens unverändert. Folglich sind Änderungen der photooptischen Eigenschaften allein auf die photochemische, reversible Isomerisierungsreaktion der Photoschalterbrücke zurückzuführen.

UV/Vis-kinetische Untersuchungen während des Photoschaltprozesses im System

PBI-BTF-PBI 44

UV-Vis-kinetische Untersuchungen erfolgten durch Messung der Extinktionen des PBI-BTF-PBI-Systems **44** in Abhängigkeit von der Einstrahlungszeit des UV-Lichtes unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen für die Photoschaltung des Systems. Abb. 27A zeigt UV/Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Form in Toluol. In Abb. 27B sind die während der Photocyclisierung aufgenommenen UV/Vis-Spektren übereinandergelegt.

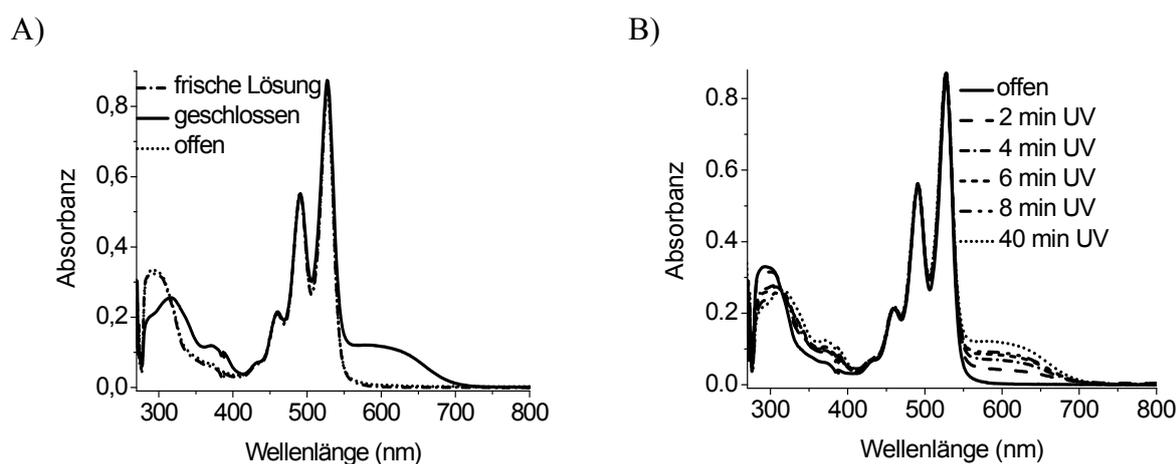


Abb. 27. A) UV/Vis-Spektren des Systems PBI-BTF-PBI **44** in der offenen und geschlossenen Form: B) UV/Vis-Spektren des Systems PBI-BTF-PBI **44**, aufgenommen in Toluol ($c = 10^{-5}$ M) während der Ringschlußreaktion in Abhängigkeit von der UV-Belichtungszeit – Anregung der Photocyclisierung: 300-360 nm.

Ein stetiges Anwachsen der langwelligen Absorption des geschlossenen Photoschalters bei 578 nm und die gleichzeitige Abnahme der Bande des offenen Photoschalters bei 292 nm war zu beobachten. Zusätzliche Messungen wurden auch in Chloroform durchgeführt (ohne Abbildung). Hierbei konnte eine Photocyclisierung des Systems **44** auch durch Anregung mit Xenonlampe Shimadzu RF-5301PC mit Monochromator im Fluoreszenzspektrometer erreicht werden. Die Auftragung von Extinktionsdifferenzen an zwei verschiedenen Wellenlängen in einem ED-Diagramm bestätigte einen isosbestischen Punkt bei 314 nm. Eine einheitliche

Reaktion vom Rang $r = 1$ liegt vor. Folglich reagiert jedes Molekül des offenen Isomers zu einem Molekül des geschlossenen Isomers gemäß der Reaktionsgleichung nach Schema 38 in einer Reaktion 1. Ordnung ohne Folge- oder Nebenreaktionen.

Lichtinduziertes reversibles Schalten der Fluoreszenz im System PBI-BTF-PBI 44

Gegenüber dem offenen Isomer wird in der geschlossenen Form bei Anregung der PBI-Emission mit 420 nm in Toluol eine Fluoreszenzlöschung von 81% erreicht (Abb. 28A).

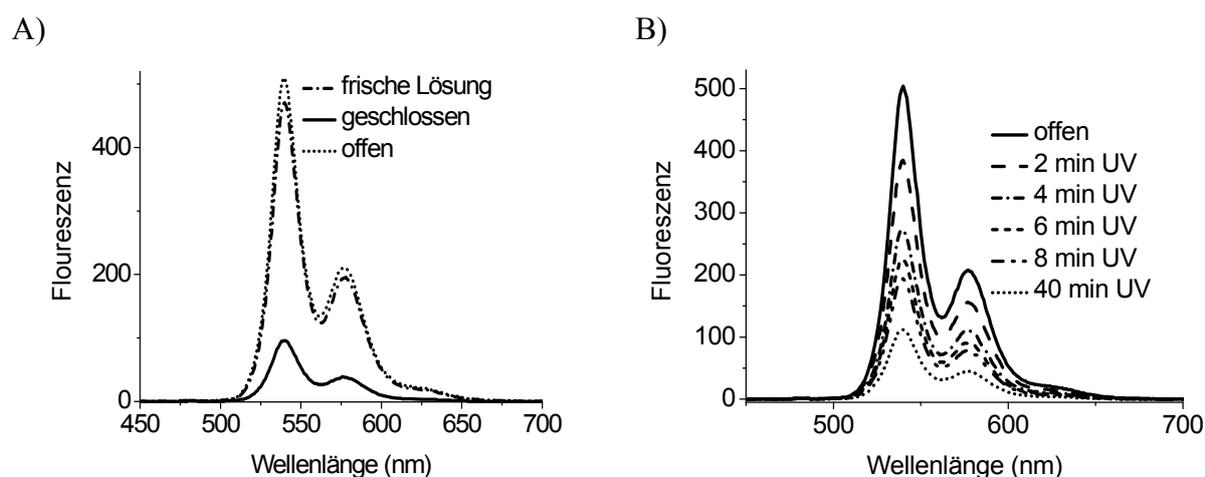


Abb. 28. A) Fluoreszenzintensitäten im PBI-BTF-PBI **44** bei offenem und geschlossenem Photoschalter – Fluoreszenzspektren aufgenommen in Toluol (10^{-5} M), Anregungswellenlänge 420 nm, Emission bei 540, 81%ige Fluoreszenzlöschung in der geschlossenen Form; B) Fluoreszenz-Spektren des Systems PBI-BTF-PBI **44**, aufgenommen in Toluol ($c = 10^{-5}$ M) während der Ringschlußreaktion in Abhängigkeit von der UV-Belichtungszeit – Anregung der Photocyclisierung: 280-370 nm

Form und Intensität der Absorptionsbanden des geschlossenen bzw. offenen PBI-BTF-PBI-Systems **44** blieben auch nach jeder Fluoreszenzanregung unverändert. Infolgedessen induziert auch eine mögliche Energieübertragung vom angeregten PBI auf die geschlossene Photoschalterbrücke keine photochemische Reaktion. Damit bleibt die Photochromie des Systems von Messung der PBI-Emission unbeeinflusst. Dies ist die Voraussetzung für ein zerstörungsfreies Auslesen eines Fluoreszenzsignals¹³¹⁾.

Außerdem wurde die Perylenbisimidemission in Abhängigkeit von der UV-Belichtungszeit aufgenommen. Abb. 28B zeigt die Emissions-Spektren des Systems PBI-BTF-PBI **44** während der UV-induzierten Photocyclisierungsreaktion der Photoschalterbrücke. Die Fluoreszenzspektren wurden in Toluol ($c = 10^{-5}$ M) mit einer Anregungswellenlänge von 420

nm aufgenommen. Aus den übereinandergelegten Spektren geht hervor, dass die Intensität der Perylenbisimid-Fluoreszenz von der Anregungszeit abhängt. Mit fortschreitender UV-Einstrahlungszeit im System PBI-BTF-PBI **44** tritt während der Photocyclisierungsreaktion eine zunehmende Fluoreszenzlöschung ein. Dieser Vorgang ist reversibel. Die Rückreaktion (Cycloreversion) führt zu einer Zunahme der Emissions-Intensität (Spektren nicht abgebildet).

*Löschung der PBI-Emission als Hinweis auf möglichen intramolekularen Energietransfer im System PBI-BTF-PBI **44***

In der offenen Form zeigt PBI-BTF-PBI **44** die größtmögliche PBI-Fluoreszenzintensität. Um Informationen über die Natur der Emissionslöschung in der geschlossenen Form zu erhalten, wurden in Abb. 29. das normierte Emissions-Spektrum des Referenzmoleküls PBI **19** sowie das normierte UV/Vis-Spektrum der geschlossenen Form des Referenz-Photoschaltermoleküls BTF-Me **33** übereinandergelegt.

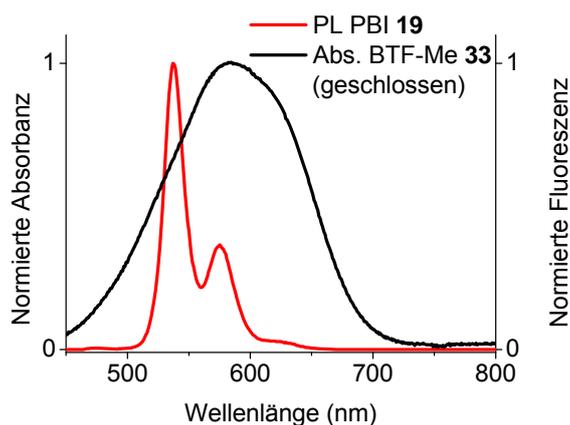


Abb. 29. Der Ausschnitt des normalisierten UV/Vis-Spektrums von BTF-Me **33** (geschlossen) und das normalisierte Fluoreszenzspektrum von PBI **19** verdeutlichen die Bedingung der Möglichkeit von Energietransfer von einem PBI-Fluorophor auf eine geschlossene BTF-Photoschaltereinheit: Die Fluoreszenzbande von PBI überlappt mit der langwelligen Absorptionsbande von BTF (geschlossen).

In Abb. 29 ist die Überlappung der PBI-Emission mit der langwelligen Absorptionsbande des geschlossenen BTF-Isomers deutlich erkennbar. Für einen effizienten Energietransfer eines angeregten Fluorophors ist die Überlappung dessen Emissionsbande mit der Absorptionsbande eines Akzeptors notwendige Voraussetzung. Im System PBI-BTF-PBI **44** sind PBI-Fluorophore und BTF-Struktur eng miteinander verknüpft. Betrachtet man in diesem Falle Perylenbisimid (PBI) als Energiedonor und die geschlossene Photoschalterbrücke BTF (geschlossen) als Akzeptor, so ist durch diese Überlappung der Donorfluoreszenz- und

Akzeptorabsorptionsbanden die Voraussetzung für Energietransfer von PBI nach BTF (geschlossen) gegeben. Intramolekularer Energietransfer findet nach dem Förster- oder Dextermechanismus (vgl. DBA in Abschn. 3.1.2) statt. Im Falle des Förster-Transfers (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) muß die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Fluorophors schneller verlaufen, als die strahlende Energieübertragung. Das Überlappungsintegral der Oszillatorstärken der PBI-Emission und der Absorption von BTF (geschlossen) quantifiziert die Resonanz der angeregten Dipolschwingungen¹³²⁾.

Das konjugierte System der Photoschalterbrücke wird über die photochemische Cyclisierung lichtinduziert reversibel erweitert. Folglich absorbiert die Brücke nach dem Ringschluß durch die Verkleinerung ihrer HOMO-LUMO-Abstände energieärmer als die PBI-Einheit in PBI-BTF-PBI **44**, und wirkt im vorliegenden System als Fluoreszenzlöscher. Bekanntermaßen deutet Fluoreszenzlöschung auf nichtstrahlende Desaktivierung des angeregten Zustandes in Wechselwirkung zwischen Fluorophor und einem Löscher in Form von Energieübertragung. Aufgrund der reversiblen Photoisomerisierungsreaktion der BTF-Brücke kann Energietransfer in diesem System ein- und ausgeschaltet werden. Photoinduzierter reversibel schaltbarer Elektronentransfer (PET) zwischen angeregtem Perylenchromophor und dem ausgedehnten Polyensystem der geschlossenen Brücke kann nicht ausgeschlossen werden, da dieser ebenfalls Fluoreszenzlöschung verursacht. Um diese Vorgänge im Detail zu untersuchen wurden folgende Experimente zu Fluoreszenzlöschung durchgeführt:

*Absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Perylen PBI **19** und dem Photoschalter-Referenzmolekül BTF-Me **33** in Mischungen*

Um den intramolekularen Charakter der Fluoreszenzlöschung im Falle von PBI-BTF-PBI **44** nachzuweisen, wurde ein Kontrollexperiment unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden eine 1:1 Mischung aus reinem PBI **19** und dem Photoschalter-Referenzmolekül BTF-Me **33** ($c = 10^{-5}$ M, Toluol) zum Vergleich mit dem Molekül PBI-BTF-PBI **44** hergestellt. Eine weitere Mischung (2:1) sollte genau dem PBI/BTF-Verhältnis im System PBI-BTF-PBI **44** entsprechen. Die anschließende Messung der PBI-Emissionen erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm im offenen und geschlossenen Zustand des Photoschaltermoleküls BTF-Me **33** (Abb. 30).

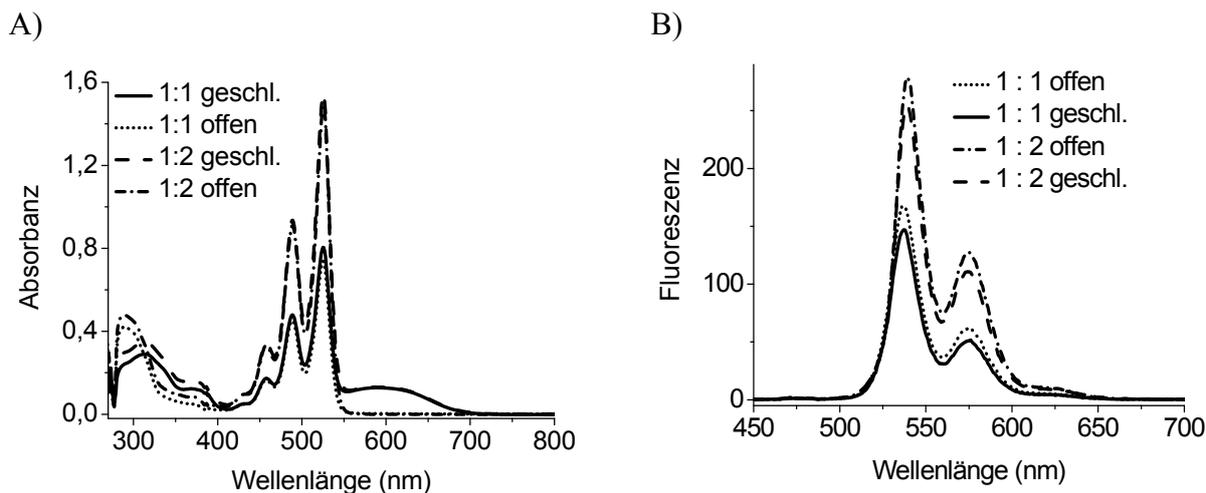


Abb. 30. PBI **19** und BTF-Me **33** in einer 1:1- und in einer 1:2-Mischung in Toluol ($c = 10^{-5}$ M) bei offenem und geschlossenem Photoschalter. A) Absorptionsspektren und B) Fluoreszenzspektren, Anregung der Emission bei 420 nm

Bei Anregung des Perylenbisimids war in den UV/Vis-Spektren in der 1:1-Mischung eine Fluoreszenzlöschung um 13 % und in der 1:2-Mischung um 9% zu beobachten (Abb. 30B). Diese Werte liegen um den Faktor 6 bzw. 9 niedriger als beim Photoschalter-Chromophorsystem PBI-BTF-PBI **44**. Demzufolge fand weder im Falle des offenen noch im Falle des geschlossenen Photoschalters eine nennenswerte Fluoreszenzlöschung statt, obwohl der Anteil an BTF-Photoschalter im Vergleich zum Fluorophor in der 1:1-Mischung größer ist als im System PBI-BTF-PBI **44**. Die Entfernung der Moleküle zueinander ist in Mischungen bei hoher Verdünnung für einen intermolekularen Energietransfer zu groß und die Lebensdauer der Fluoreszenz zu gering, dass die Photoschaltermoleküle als PL-Löscher wirken könnten. Damit ist im PBI-BTF-PBI-Chromophorsystem **44** bei geschlossener Photoschalterbrücke der intramolekulare Charakter einer effizienten nichtstrahlenden Desaktivierung der angeregten Peryleneinheit evident. Um die nichtstrahlenden, intramolekularen Desaktivierungskanäle identifizieren zu können, sind zeitaufgelöste Messungen erforderlich.

3.3.4 Elektrochemische Eigenschaften

Um Aussagen über die energetischen Niveaus bei möglichen intramolekularen Desaktivierungsprozesse (Energie- und Elektronentransfer) treffen zu können, wurden die elektrochemischen Eigenschaften des PBI-BTF-PBI-Systems **44** durch Cyclovoltammetrie untersucht. Dazu wurde das Chromophorsystem PBI-BTF-PBI **44** in der elektrochemischen Zelle in der Leitsalzlösung gelöst, mit einem optischen Filter abgedeckt und von oben mit einer Weißlicht emittierenden Lichtquelle unter starkem Rühren bestrahlt. Für die UV-Anregung wurde der Bandpassfilter UG11 und für die Anregung mit sichtbarem Licht der Kantenfilter OG550 verwendet. (vgl. Apparativer Teil, Abschn. 4.1). Abb. 31A zeigt die Lösung nach UV-Anregung und Abb. 31B dieselbe Lösung nach Belichtung mit sichtbarem Licht (> 550 nm).

A)



B)



Abb. 31. Probelösungen von PBI-BTF-PBI **44** während der CV-Messungen: A) PBI-BTF-PBI **44** (offen); B) PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen)

Die CV-Messungen erfolgten in wasserfreiem Methylenchlorid (H_2O -Gehalt < 0,005%) mit $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{TBA}]\text{PF}_6$) als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 -Elektrode als Referenzelektrode. Kalibriert wurde mit Ferrocen (Fc) ($E_{1/2}^{\text{Fc}} = -0,091 \text{ V vs Ag}/\text{AgNO}_3$). Die Berechnung der Oxidations- und Reduktionspotentiale erfolgte nach der Gleichung $E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})$. HOMO-LUMO-Niveaus wurden mit Hilfe des Referenzenergieniveaus für Fc (4,8 eV unter der Vakuumnulllinie) nach der Gleichung: $\text{HOMO/LUMO} = [4,8 + (E_{1/2} - E_{1/2}^{\text{Fc}})] \text{ eV}$ ermittelt. Nach jeder Photoisomerisierung erfolgte eine CV-Messung. Abb. 32 zeigt die Cyclovoltammogramme von PBI-BTF-PBI **44** im Vergleich mit dem Referenz-Photoschalter-Molekül BTF-Me **33**.

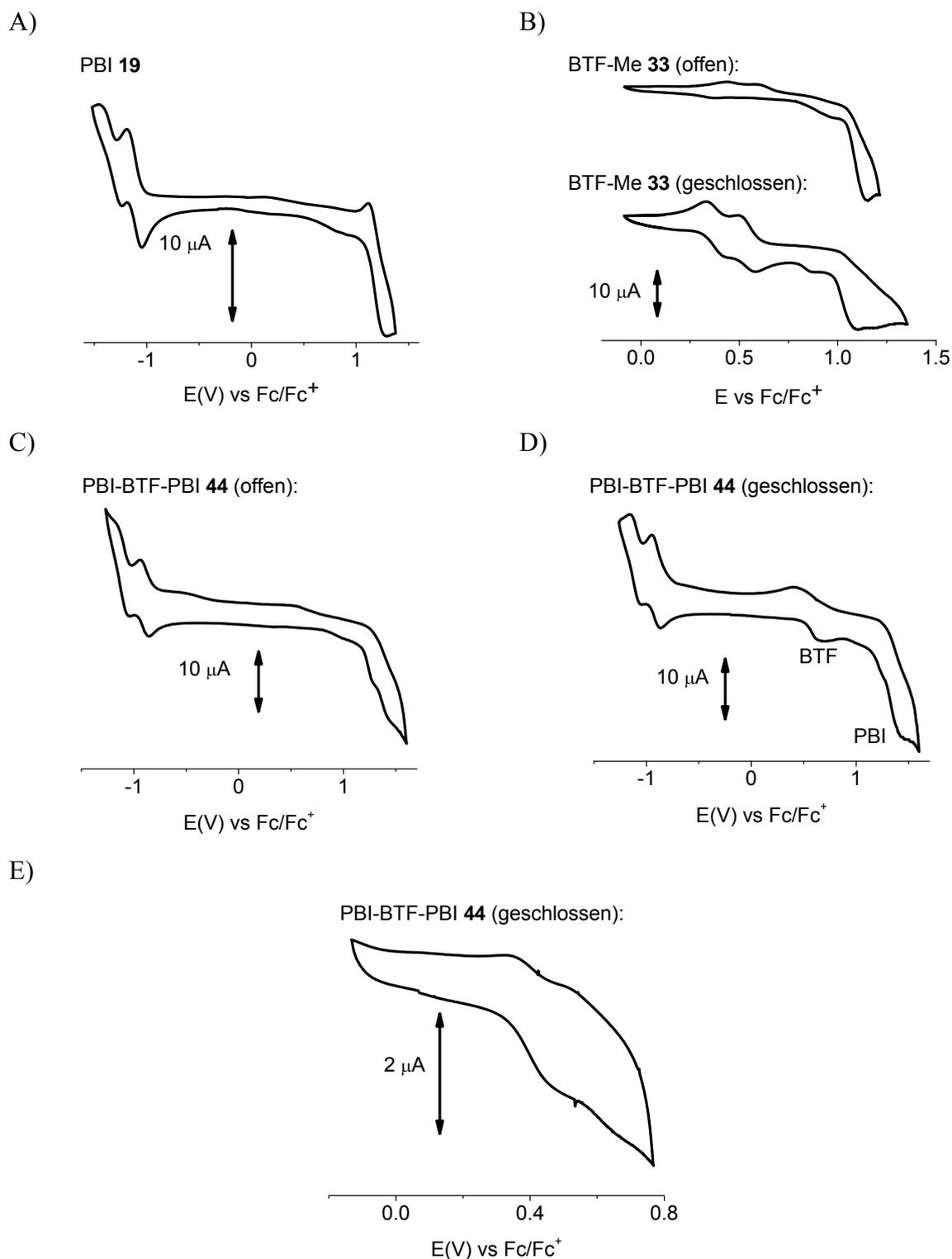


Abb. 32. Cyclovoltammetriemessungen: A) Referenzsubstanz PBI **19**; B) Photoschalter Referenzsubstanz BTF-Me **33** (offene und geschlossene Form); C) PBI-BTF-PBI **44** (offene Form) nach 90 minütiger UV-Bestrahlung; D) PBI-BTF-PBI **44** (geschlossene Form) nach 90 minütiger Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Vis); E) PBI-BTF-PBI **44** (geschlossene Form): Oxidation in einem Potentialfenster bis 0,8 V vs Fc: Zwei aufeinanderfolgende reversible Potentiale der geschlossenen Photoschalterbrücke treten auf - jede Messung erfolgte mit 3,9 mg Substanz in 5 mL Leitsalzlösung (0,1 M [TBA]PF₆ in Methylenchlorid); Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs⁻¹

Im Cyclovoltammogramm der offenen Form von PBI-BTF-PBI **44** (Abb. 32C) erscheint das erste Oxidationspotential des Perylenbisimides mit 1,32 V vs Fc. Die für PBI charakteristischen Reduktionspotentiale mit $-0,99$ V und $-1,20$ V vs Fc sind ebenfalls zu beobachten. Diese Werte korrelieren mit den Oxidations- und Reduktionspotentialen des reinen PBI-Farbstoffes **19** (Abb. 32A). Im Gegensatz zum Referenzmolekül BTF-Me **33** (offen) (Abb. 32B) konnten bei PBI-BTF-PBI **44** (offen) keine weiteren Oxidationen zwischen 0,40 und 0,60 V vs Fc beobachtet werden.

In der CV-Kurve der geschlossenen Form von PBI-BTF-PBI **44** (Abb. 32D) erscheint die erste Oxidation mit 0,43 V vs Fc annähernd wie ein einziger quasireversibler Elektronenübergang. Bekanntermaßen erfordert jedoch ein $2e^-$ -Transferprozess in einem Schritt eine hohe Aktivierungsenergie. Dies macht die Reduktion in einem Elementarschritt eher unwahrscheinlich¹³³). Aufgrund der abnehmenden Coulombabstoßung von Ladungen bei zunehmender Konjugation, können allerdings zwei Elektronenübergänge nahezu verschmelzen¹³⁴). Die Lage dieser Oxidation korreliert mit der ersten Oxidation des Referenzmoleküls BTF-Me **33** (geschlossen) bei 0,39 V vs Fc (Abb. 32B). Im Referenzmolekül BTF-Me **33** (geschlossen) findet man in diesem Bereich die typischen beiden aufeinanderfolgenden klar unterscheidbaren reversiblen Oxidationen (0,43 und 0,54 V vs Fc). Führt man die CV-Messung an PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen) in einem Potentialfenster von 0,0-0,8 V (nur Oxidation) durch, so können auch in PBI-BTF-PBI **44** die beiden aufeinanderfolgenden reversiblen Elektronenübergänge bei 0,42 V und bei 0,61 V vs Fc der geschlossenen BTF-Brücke beobachtet werden (Abb. 32E).

Durch das Auftreten der typischen Elektronenübergänge einer geschlossenen BTF-Struktur nach der UV-Bestrahlung, konnte gezeigt werden, dass auch im photoschaltbaren Chromophorsystem **44** die Redoxpotentiale der BTF-Brücke mit Licht schaltbar sind. Unabhängig von der Photoschalterbrücke findet die Oxidation der Peryleneinheit in PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen) bei 1,38 V statt. Eine zusätzliche irreversible Oxidation als Schulter im Cyclovoltammogramm bei 1,14 V vs Fc ist wiederum der Photoschalterbrücke zuzuordnen.

Tab. 8 fasst die gefundenen Redoxpotentiale und die daraus berechneten HOMO/LUMO-Energiewerte für das PBI-BTF-PBI-System **44** und für die Referenzverbindungen **33** und **19** zusammen.

Tab. 8. Redox-Potentiale (V vs Fc) und HOMO/LUMO Werte (eV) von PBI-BTF-PBI **44** (o. = offen/g. = geschlossen), BTF-Me **33** (offen/geschlossen) und PBI **19**, CV-Messungen in Methylenchlorid (0,1 M [TBA]PF₆); Kalibrierung mit Fc / E^{1/2}_{Ferrocen} = -0,091 V vs Ag/AgNO₃); HOMO/LUMO-Werte bezogen auf die Vakuumlinie – ^{a)} LUMO elektrochemisch bestimmt; ^{b)} LUMO aus optischer Bandlücke bei λ_{Kante}

Verbindung	E_1^{Ox} (V)	E_2^{Ox} (V)	E_3^{Ox} (V)	HOMO (eV)	E_1^{Red} (V)	E_2^{Red} (V)	E_3^{Red} (V)	LUMO (eV)
PBI-BTF-PBI 44 (o.)	1,15	1,32		6,13	-0,99	-1,20	-1,40	3,81 ^{a)}
BTF-Me 33 (o.)	0,96	1,14					-1,41	
PBI-BTF-PBI 44 (g.)	0,43	1,14	1,38	5,23	-1,00	-1,19	-1,40	3,47 ^{b)}
BTF-Me 33 (g.)	0,39	0,54	0,86	5,19	-1,19	-1,43	-1,63	3,44 ^{b)}
PBI 19	1,21			6,01	-1,12	-1,35		3,68 ^{a)}

Aus den HOMO-LUMO-Abständen wurden in Perylenbisimidchromophoren die elektrochemischen Bandlücken (E_g^{CV}) ermittelt. Die Berechnung der optischen Bandlücken (E_g^{opt}) erfolgten aus der Absorptionskante durch Anlegen einer Tangente. Im Falle des geschlossenen Photoschalters BTF-Me **33** und der Photoschalterbrücke in PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen) konnten nur E_g^{opt} ermittelt werden. Tab. 9 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 9. Elektrochemische und optische Bandlücken von PBI-BTF-PBI **44**, BTF-Me **33** und PBI **19**

Verbindung	E_g^{CV} (eV)	E_g^{opt} (eV)
PBI-BTF-PBI 44 (geschlossen)	2,38 (PBI-Einheit)	1,76 (BTF-Einheit)
BTF-Me 33 (geschlossen)		1,79 (BTF-Molekül)
PBI-BTF-PBI 44 (offen)	2,32 (PBI-Einheit)	2,27 (PBI-Einheit)
BTF-Me 33 (offen)		3,73 (BTF-Molekül)
PBI 19	2,33 (PBI)	2,28 (PBI)

Die optischen Bandlücken E_g^{opt} (2,27 eV) und E_g^{CV} (2,32 eV) des Perylenbisimids in PBI-BTF-PBI **44** (offen) liegen nahe bei den Werten der Referenzverbindung PBI **19**. Die HOMO- und LUMO-Werte für das PBI-BTF-PBI **44** -System und für das Referenzmolekül

PBI **19** wurden aus den ersten Oxidationspotentialen und den ersten Reduktionspotentialen im Cyclovoltammogramm ermittelt.

Bei geschlossener Photoschalter-Brücke in PBI-BTF-PBI **44** liegt das HOMO des PBI-Chromophors bei -6,18 eV und das LUMO-Niveau bei -3,81 eV unter der Vakuumlinie. Daraus ergibt sich eine elektrochemische Bandlücke von 2,38 eV. Dieser Wert stimmt mit dem HOMO-LUMO-Abstand (2,33 eV) des Referenzmoleküls PBI **19** und den PBI-Einheiten der DBA-Verbindungen (2,30 eV, s. Abschn. 3.1.3) annähernd überein. Bestimmt man das HOMO-Niveau der geschlossenen Photoschalterbrücke in PBI-BTF-PBI **44** aus dem niedrigsten Oxidationspotential bei 0,43 V vs Fc so erhält man ein HOMO-Wert von -5,23 eV, der annähernd dem HOMO-Niveau des geschlossenen Referenzmoleküls BTF-Me **33** (-5,19 eV) entspricht. Aus der optischen Bandlücke ($E_g^{Opt} = 1,76$ eV) der geschlossenen Brücke in PBI-BTF-PBI **44** ergibt sich ein LUMO-Wert von -3,47 eV, der im Bereich des LUMO-Niveaus des geschlossenen Referenzmoleküls BTF-Me **33** liegt (-3,44 eV). Die HOMO- und LUMO-Niveaus des offenen Photoschalter-Referenzmoleküls BTF-Me **33** (offen) lassen sich aufgrund des irreversiblen Charakters der ersten Oxidation und der ersten Reduktion nicht eindeutig bestimmen. Entsprechendes gilt für die offene Photoschalterbrücke in PBI-BTF-PBI **44**. Auf der Grundlage von $E_1^{Ox} = 1,15$ V vs Fc erhält man für die offene BTF-Einheit in PBI-BTF-PBI **44** (offen) ein HOMO von -5,95 eV. Die PBI-Einheiten in PBI-BTF-PBI **44** (offen) besitzen ein HOMO von -6,13 eV, ein LUMO von -3,81 eV und eine elektrochemische Bandlücke E_g^{CV} von 2,32 eV. Aus dem elektrochemisch ermittelten HOMO-Wert der geschlossenen Photoschalterbrücke im System PBI-BTF-PBI **44** geht hervor, dass durch die photochemische Cyclisierung der BTF-Einheit das HOMO-Niveau angehoben wird. Ebenso führt der Ringschluß zu einer Absenkung des LUMO-Niveaus. Daraus ergibt sich eine verringerte optische Bandlücke der Photoschaltereinheit mit $E_g^{opt} = 1,76$ eV im Gegensatz zur offenen BTF-Brücke in PBI-BTF-PBI **44** mit $E_g^{opt} = 3,58$ eV.

Intramolekularer Energietransfer in PBI-BTF-PBI 44

Abb. 33A zeigt die Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus der offenen Photoschalterbrücke und des Perylenbisimids in PBI-BTF-PBI **44** (offen). Ein Energietransfer von den angeregten Perylenbisimideinheiten zur offenen Photoschalterbrücke ist unwahrscheinlich, da die HOMO-LUMO-Abstände größer sind als in der PBI-Einheit.

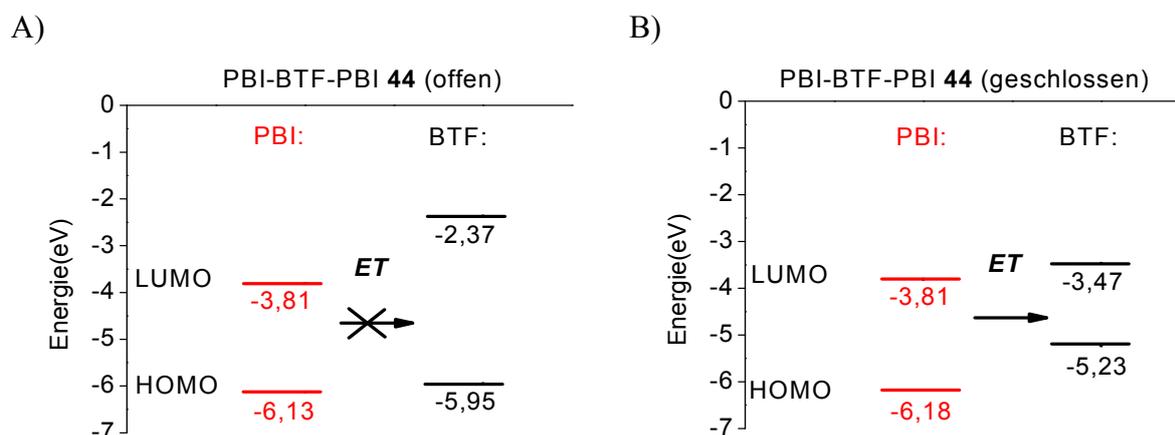


Abb. 33. HOMO- und LUMO-Niveaus im Photoschalterchromophorsystem PBI-BTF-PBI **44** A) Photoschalterbrücke offen: Die HOMO-LUMO-Abstände der offenen Photoschalterbrücke (BTF): sind größer als die der PBI Einheit. Die Übertragung der Anregungsenergie von PBI auf die Brücke ist nicht möglich; B) Photoschalterbrücke geschlossen: HOMO-LUMO-Abstand der BTF-Brücke wurde nach der Cyclisierungsreaktion verringert. Energieübertragung über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist möglich.

Aus Abb. 33B geht hervor, dass die HOMO-LUMO-Abstände der Photoschalterbrücke im System PBI-BTF-PBI **44** (geschlossen) infolge der Cyclisierungsreaktion unter Absenkung des LUMO- und Anhebung des HOMO-Niveaus verringert wurden. Dadurch wird eine strahlungslose Energieübertragung über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich. Eine Darstellung der Energiedifferenzen der Übergänge der PBI- und der BTF-Einheiten im System PBI-BTF-PBI **44** veranschaulicht diese Prozesse (Abb. 34).



Abb. 34. Darstellung der Energiedifferenzen der Übergänge in der PBI- und BTF-Einheit im im photoschaltbaren Chromophorsystem PBI-BTF-PBI **44**. Die Energiedifferenzen wurden aus den optischen Bandlücken (HOMO-LUMO-Abstände entnommen): A) Offene Form: Bei selektiver Anregung der Peryleneinheit bei 525 nm findet keine Übertragung der Anregungsenergie von PBI auf die Brücke statt; B) Photoschalterbrücke geschlossen: Der S_0 - S_1 -Übergang der geschlossenen Photoschalterbrücke ist der energieärmste Übergang des gesamten Systems und wirkt als Falle. Energieübertragung mit anschließender strahlungslosen Desaktivierung findet statt.

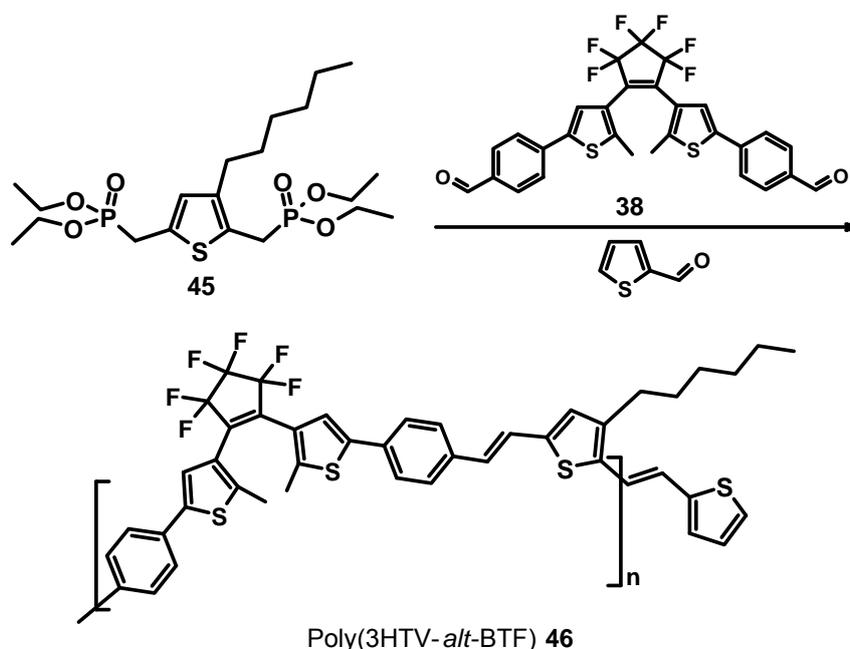
Bei offener Photoschalterbrücke erfordert der S_0 - S_1 -Übergang der offenen BTF-Einheit eine höhere Anregungsenergie als derjenige der PBI-Einheit (Abb. 34A) Dadurch findet keine Energieübertragung von PBI nach BTF (offen) statt. Demgegenüber ist in der geschlossenen Photoschalterbrücke der S_0 - S_1 -Übergang der energieärmste Übergang des gesamten Systems^{135,136} (Abb. 34B). Infolgedessen kommt es zu einer strahlungslosen Energieübertragung auf die geschlossene BTF-Brücke und einer anschließenden Desaktivierung der Anregungsenergie zum Grundzustand. Auf diese Weise wirkt die geschlossene Photoschalterbrücke als Falle für die Anregungsenergie. Dadurch lässt sich die beobachtete Löschung der Perylenemission erklären. Im photochromen System PBI-BTF-PBI **44** geschieht das Ein- und Ausschalten der Energieübertragung durch reversible lichtinduzierte Veränderung der HOMO-LUMO-Niveaus der Photoschalterbrücke. Die Geschwindigkeit des Energieübertrags kann über das Auftreten und Verschwinden der PBI-Emission in späteren zeitaufgelösten Experimenten gemessen werden. Die Peryleneinheit wirkt in diesem Fall als Energiedonor (D), die geschlossene Photoschalterbrücke als Energieakzeptor (A).

3.4 Photoschaltbare konjugierte Polymere

Um photochrome Eigenschaften an konjugierten Polymeren in Abhängigkeit von deren Architektur untersuchen zu können, wurden gezielt drei unterschiedlich aufgebaute Systeme mit wenigen Wiederholungseinheiten synthetisiert (Strukturen s. Abschn. 2.2 Zielstellungen). Im System Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** sind 3-Hexyl-Thienyl-Vinylen-Grundbausteine (3HTV) und Photoschalteinheiten (BTF) alternierend angeordnet. Demgegenüber trägt im System P3HTV-BTF-P3HTV **51** eine BTF-Einheit auf beiden Seiten blockartig angeordnete Poly-3-hexylthienylvinylketten. In einem dritten System wurde eine BTF-Einheit auf beiden Seiten mit P3HT-Ketten verknüpft. Zunächst sollten Informationen über die reversible lichtinduzierte Veränderung der optischen Eigenschaften dieser Systeme gewonnen werden.

3.4.1 Alternierende 3-Hexyl-thienylvinylen-Photoschalter-Copolymere Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**

Um elektronenreiche 3HTV-Einheiten mit einem hohen Anteil von BTF-Gruppen in einem System zu kombinieren, wurde ein neues konjugiertes, alternierendes Copolymer hergestellt - Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** (Schema 39).

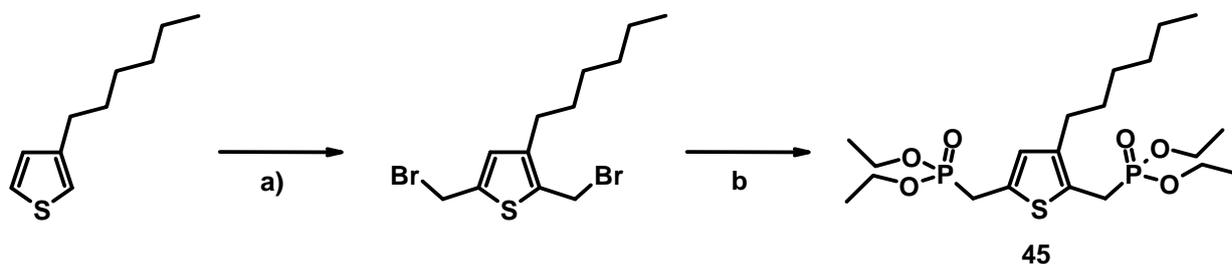


Schema 39. HWE-Polykondensation von 2,5-Bisphosphonato-3-hexylthiophen **45** (AA-Monomer) mit 1,2-Bis[2-methyl-5-(4'-formylphenyl)-2'-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten (BTF-CHO **38**) (BB-Monomer) und 2-Thiophencarbaldehyd RB-Endcapper) – KO^tBu/THF/RT/20 h

3-Hexylthienylvinyl- und 1,2-Bis[5'-phenyl-2'-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten-Photoschalter-Monomereinheiten befinden sich im Polymerrückrat (Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**). Die Synthese erfolgte durch eine Stufenwachstumsreaktion bifunktionaler AA/BB-Monomere¹³⁷⁾ über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion. Das funktionalisierte Photoschaltermolekül BTF-CHO **38** diente als BB-Monomer (Synthese: s. Abschn. 3.2.1). Außerdem wurde für die Polykondensation das Bisphosphonat 2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen **45** als AA-Monomer synthetisiert.

Synthese und Charakterisierung des Monomers

2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen **45** erhält man über eine Brommethylierung von 3-Hexylthiophen in 2- und 5-Position und eine anschließende Umsetzung mit Triethylphosphit im Überschuß (Schema 40). Bezogen auf die Stoffmenge der C-Atome 2 und 5 am Thierylring setzt man für die Brommethylierung einen 1,5-fachen Überschuß von Paraformaldehyd und Bromwasserstoff ein. Auf diese Weise erhält man nach der Reaktion mit Triethylphosphit bisubstituiertes Produkt in 58%iger Ausbeute.



Schema 40. Darstellung des AA-Monomers **45** für die HWE-Polykondensation aus 3-Hexylthiophen: a) Paraformaldehyd/HBr/Eiessig - 5°C/RT 2h; b) Triethylphosphit 80-120°C

Das Substitutionsmuster des Thiophenringes und die Phosphonatgruppen konnten im Produkt durch ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Außerdem bestätigte das Massenspektrum die Struktur von **45**.

Polykondensation

Die Polykondensation des (AA/BB)Typs¹³⁸⁾ verläuft nach dem Prinzip der Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung. Kalium-tert-butylat (KOtBu) dient als Base zur Aktivierung des Phosphonats. Dabei reagiert das Bisphosphonat **45** (AA-Monomer) mit BTF-CHO **38** (BB-Monomer) unter Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung¹³⁸⁾ (vgl. Schema 39). Zur Begrenzung der Molmassen wurde 2-Thiophencarbaldehyd als Endcapper eingesetzt, der immer vor Beginn der Reaktion in der Reaktionsmischung vorliegt. Dadurch sollte eine gezielte Synthese von Polymeren mit wenigen Wiederholungseinheiten erreicht werden. Dies ist für die spätere photophysikalische Untersuchung von Bedeutung.

Der stöchiometrische Anteil des eingesetzten Endcappers RB wurde zuvor nach Gleichung (2) und (3) berechnet. N_A sei die Zahl des Phosphonatgruppen, N_B der Aldehydgruppen und N_{RB} die Zahl der Endcapper-Aldehydgruppen (2-Thiophencarbaldehyd). Für eine stöchiometrische AA/BB-Reaktion definiert die Carothers-Gleichung¹³⁹⁾ (Gleichung (1)) die Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades \overline{DP}_n vom Reaktionsausmaß¹⁴⁰⁾ p_A der A-Gruppen. Bei Anwesenheit eines Endcappers in der Reaktionsmischung ist das stöchiometrische Verhältnis r von A-Gruppen und Endcappergruppen RB nach Gleichung (2) zu berücksichtigen. Die Zahlenverhältnisse N_A/N_{RB} und die zu erwartenden mittleren Polymerisationsgrade \overline{DP}_n wurden für ein theoretisch angenommenes Reaktionsausmaß p_A von 0,99 berechnet (Gleichung (3))¹⁴¹⁾. In einer stöchiometrischen Reaktion ist die Zahl N_A der A-Gruppen ist gleich der Zahl N_B der B-Gruppen. Da nur die A-Gruppen mit dem Endcapper RB reagieren, geht N_B nicht in Gleichung (2) mit ein.

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - p_A} \quad (1)$$

$$r = \frac{N_A}{N_A + 2N_{RB}} \quad (2)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp_A} \quad (3)$$

p_A = Reaktionsausmaß (bezogen auf die funktionellen Gruppen)

N_A = Zahl der funktionellen Gruppen A (Phosphonat)

N_{RB} = Zahl der funktionellen Gruppen des Encappers (2-Thiophencarbaldehyd)

Mehrere Versuche wurden durchgeführt. Im Folgenden sollen zwei Polykondensationen von AA- und BB-Monomer vorgestellt werden. Um den Einfluß zwei verschiedener Endcapper/Monomer-Verhältnisse auf die zu erhaltenden Molekulargewichte miteinander vergleichen zu können, wurde die Polykondensation zu Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** mit $N_A/N_{RB} = 4:1$ (**46a**) und $6:1$ (**46b**) durchgeführt. Die Polykondensation erfolgte jeweils in THF bei Raumtemperatur. Eine entsprechende Menge 2-Thiophencarbaldehyd-Endcapper war vor der Basenzugabe in der Reaktion vorhanden. Die Konzentration des Monomers in der Lösung betrug 0,07 mol/L an reaktiven A-Gruppen. Einerseits sollte die Monomerkonzentration bei HWE-Polykondensationen so hoch wie möglich sein, um hohe Umsätze zu erreichen und um eine cyclisierende Reaktion der Polymere mit sich selbst zu vermeiden. Andererseits sollte man die Konzentration so niedrig wie nötig halten, damit das entstehende Produkt in Lösung bleibt¹⁴²). Nach der Abtrennung eines schwerlöslichen Rückstandes und der Aufreinigung des löslichen Anteils durch Umfällen in Methanol und mehrmaliges Waschen mit Methanol und Ammoniakwasser wurde jeweils ein gelbgrünes pulverförmiges Polymer für **46a** in 75%iger und für **46b** in 46%iger Ausbeute erhalten. Die Produkte sind in Toluol, Chlorbenzol, THF und Methylchlorid löslich.

GPC-Charakterisierung des Polymers

GPC-Analysen des Polymere **46a** und **46b** sind in (Abb. 35) gezeigt.

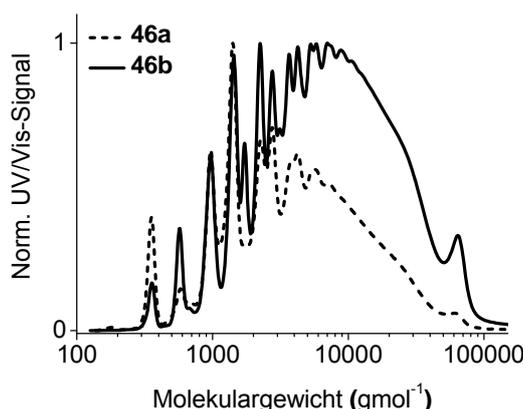


Abb. 35. Übereinandergelegte GPC-Kurven von **46a** und **46b**: nach dem Umfällen in Methanol und Ammoniakwasser und mehrmaligem Behandeln in warmen Methanol und mehrmaligem Waschen mit Methanol und Ammoniakwasser

Aus den übereinandergelegten GPC-Kurven geht hervor, dass im Falle von **46b** ($N_A/N_{RB} = 6:1$, $r = 0,75$) die Molmassen des Produktes im Vergleich zu **46a** ($N_A/N_{RB} = 4:1$, $r = 0,66$) zu

höheren Molekulargewichten verschoben sind. Dagegen liegen die Zahlenmittel und Gewichtsmittel der Molmassen des Polykondensations-Produktes **46a** ($N_A/N_{RB} = 4:1$, $r = 0,66$) unter den Werten von **46b** ($N_A/N_{RB} = 6:1$, $r = 0,75$) (Tab. 10).

Tab. 10. Zahlenverhältnisse von funktionellen Gruppen Monomer/funktionellen Gruppen Endcapper (N_{AA}/N_{RB}) bei der Herstellung von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a/46a** und erhaltene Molekulargewichtsverteilungen der Polymere; ^{a)} berechneter Wert für den erwarteten mittleren Polymerisationsgrad

Polymer	N_A/N_{RB}	\overline{DP}_n ^{a)}	r	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
46a	4:1	5	0,66	2100	7900	3,8
46b	6:1	7	0,75	3500	21700	6,2

Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** ($\overline{M}_n = 3500$) besitzt ein um den Faktor 1,6 größeres Zahlenmittel der Molmassen als **46a** ($\overline{M}_n = 2100$). Die Polymolekularitätsindex von **46a** mit $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3,6$ liegt in einem für HWE-Polykondensationen typischen Wertebereich von 2 – 4,5, während die Molekulargewichtsverteilung von **46b** mit $\overline{M}_w / \overline{M}_n =$ von 6,24 im Vergleich zu jener von **46a** die doppelte Breite aufweist. In der GPC-Kurve von **46a** ($N_A/N_{RB} = 4 : 1$) (Abb. 35) treten im Bereich kleinerer Molmassen Polymerpeaks auf. Das Verhältnis $N_A/N_{RB} = 6 : 1$ bei **46b** führt während der Polykondensation offensichtlich bevorzugt zur Bildung von höhermolekularen Spezies mit verhältnismäßig hohen Molmassen zwischen 10^4 und 10^5 . Geht man von den Zahlenmitteln der GPC-Messung aus, kommt man auf 3 Wiederholungseinheiten für **46a** und 5 Wiederholungseinheiten für **46b**. Aufgrund von unvollständigem Stoffumsatz liegen diese Zahlen unter den berechneten Werten für \overline{DP}_n . Die Abweichung von den berechneten Werten kommt auch dadurch zustande, dass die Polykondensation sehr rasch verläuft, dass besonders bei geringer Endcapperkonzentration zusätzlich die Entstehung höhermolekularer schwerlöslicher Spezies möglich wird, die aus dem Reaktionsgemisch ausfallen. Polymerketten mit kleineren Molekulargewichten bleiben in Lösung. Dies erschwert zusätzlich die Beeinflussung der Molekulargewichte durch Endcapper. Dadurch sinkt auch im Falle von $N_A/N_{RB} = 6 : 1$ die Ausbeute an löslichen Polymer auf 46%.

Das lösliche Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** wurde nach der Umfällung einer Lösungsmittlextraktion mit Methanol, Ethanol, Aceton, Cyclohexan und Methylenchlorid unterzogen. Die GPC-Kurven der einzelnen Fraktionen sind in Abb. 36 übereinandergelegt.

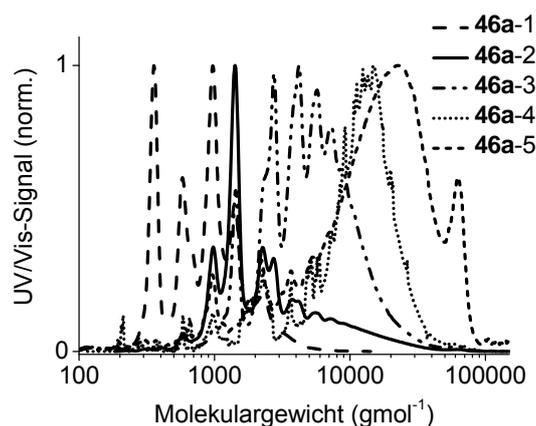


Abb. 36. GPC-Analyse der Fraktionen von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** nach Lösungsmittelextraktion (Soxhlet) mit Methanol (**46a-1**), Ethanol (**46a-2**), Aceton (**46a-3**), Cyclohexan (**46a-4**), Methylenchlorid (**46a-5**)

Die GPC-Kurven veranschaulichen, dass sich Restmonomer und niedermolekulare Anteile durch Methanol (**46a-1**) abtrennen lassen. Eine weitere Auftrennung nach Molekulargewichten erlaubt die Selektivität der Lösungsmittel Ethanol (**46a-2**) und Aceton (**46a-3**), während die Cyclohexanfraktion **46a-4** und die Methylenchloridfraktion **46a-5** mit den größten Molekulargewichten sich untereinander wenig unterscheiden. Insgesamt nehmen die Molekulargewichte der löslichen Polymerfraktionen Fraktion 1 nach 5 zu (Tab. 11).

Tab. 11. Molekulargewichtsverteilungen und Polymolekularität für Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** nach Umfällung und der einzelnen Fraktionen nach der Lösungsmittelextraktion – GPC-Messung: Oli, THF, Kalibrierung mit Polystyren-Standard

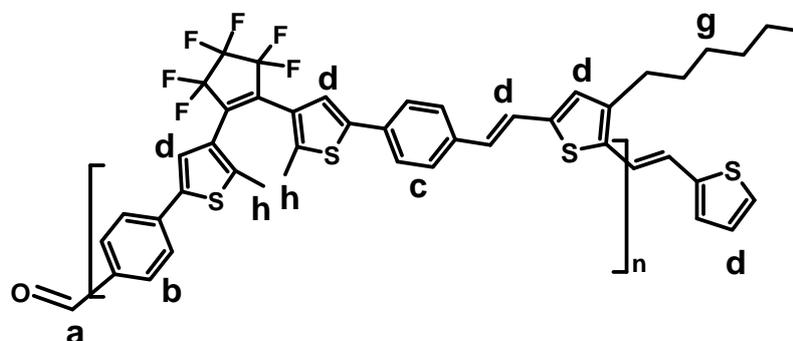
Fraktion	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Methanol (46a-1)	700	1000	1,4
Ethanol (46a-2)	1800	4300	2,4
Aceton (46a-3)	3200	13400	4,1
Cyclohexan (46a-4)	4500	13000	2,9
Methylenchlorid (46a-5)	5000	23000	4,6

Nach der Soxhlet-Extraktion blieb ein großer Anteil des löslichen Polymers als schwer löslicher Rückstand zurück, der nicht weiter analysiert werden konnte. Intermolekulare Reaktionen durch vorhandene Endgruppen sind zu einer höhermolekularen Spezies denkbar.

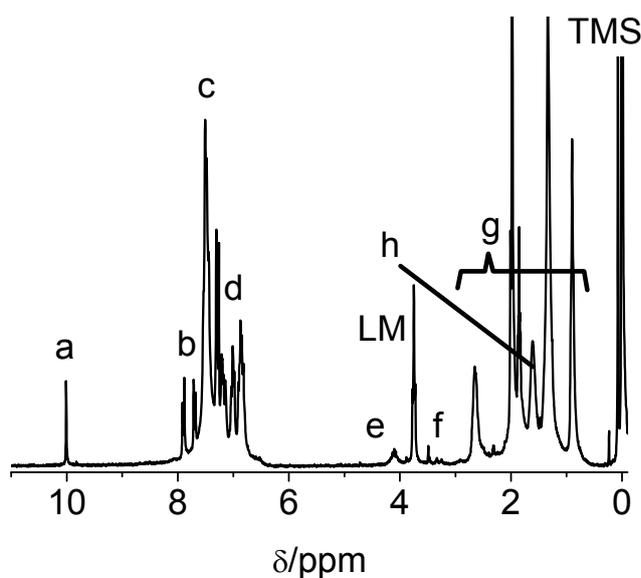
NMR-Charakterisierung des Polymers

Am Beispiel von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** sollen im Folgenden charakteristische Strukturelemente $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erläutert werden (Abb. 37)

A)



B)



C)

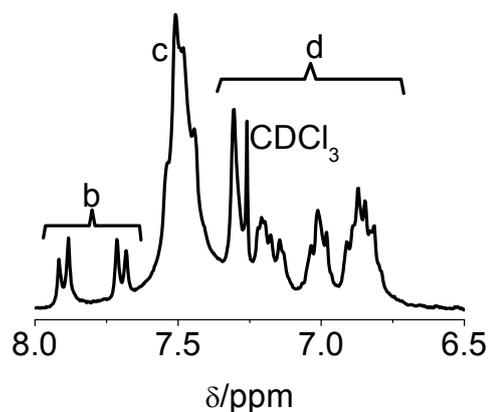


Abb. 37. A) Strukturvorschlag für Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**; B) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von aufgenommen in CDCl_3 : a: 1H von CHO; b: 4H von Endgruppe Phenyl-CHO (BTF); c: 23H von Phenyl (BTF, Polymerrückrat); d: 29H -CH=CH-, Thienyl (Polymerrückrat), Thienyl-Endgruppe; e: 1H von -CH₂O- (Phosphonat); f: 0,5H von PCH₂- von Phosphonat-Endgruppe am Thienylring); g: 78H von (CH₂)₅ und -CH₃ (Hexylketten im Polymerrückrat, Methylgruppen am Photoschalter und am Phosphonat); h: Methylgruppen am Photoschalter; C) Ausschnittsvergrößerung: Aryl-H-Signale

Die Phenylprotonen des BTF-Photoschalters im Rückrat des alternierenden Copolymers erzeugen wegen ihrer Nachbarschaft zu einer Vinylgruppe ein Multiplett bei 7,54-7,44 ppm (c). Die Methylgruppe an den Thienylringen der Photoschalter-BTF-Einheiten liefert ein

Signal bei 1,98 ppm (h). Zwischen 7,30-6,79 ppm (d) findet man die Protonen der Thienyleneinheiten im Polymerrückrat, der Vinylgruppen und der Thienyl-Endgruppen. Die Hexylketten am C-Atom 3 der Thienylringe zeigen Signale bei 2,62 ppm (g) (α -Methylengruppen) und zwischen 1.60 und 1.34 ppm. Zusätzlich treten charakteristische Endgruppensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Verhältnis von Aldehyd- zu Phosphonat-Endgruppen von 1:0,3 zu entnehmen. Die Phosphonat-Endgruppen erzeugen ein Multiplett bei 4,10 ppm (e), und ein Dublett bei 3,30 ppm (f). Auch eine Aldehyd-Endgruppe an einem BTF-Photoschalter erscheint bei 10,01 ppm (a). Außerdem sind die tieffeldverschobenen Phenylprotonen in Nachbarschaft zur Aldehydgruppe an den Doppeldubletts mit 7,90 und 7,69 ppm (b) zu erkennen. Bei Normierung der Protonensignale der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen in den Hexylketten auf die Aldehydendgruppen lässt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Rahmen der Meßgenauigkeit eine mittlere mittlere Zahl von vier Wiederholungseinheiten abschätzen. Hierbei sind vorhandene Phosphonatendgruppen vernachlässigt.

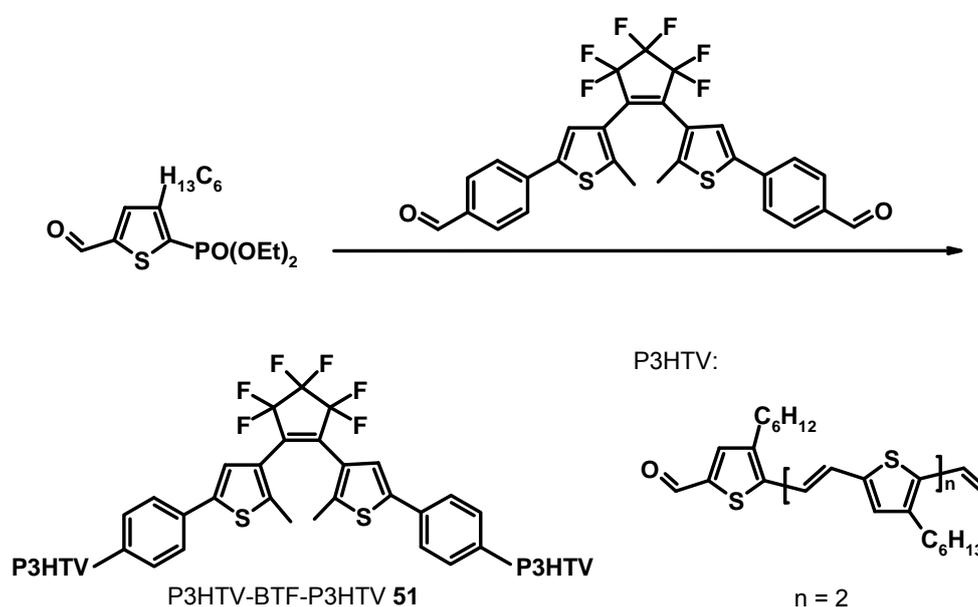
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liefern die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Vinylgruppen im Polymerrückrat zwei Signale bei 121.83 und 120.03 ppm, die auf eine Trans-Konfiguration schließen lassen¹⁴³). Diese bestätigt auch das FTIR-Spektrum, mit der charakteristischen Bande der CH-Vinylen-out-of-plane-Schwingung bei 937 cm^{-1} . Ihre Wellenzahl korreliert mit einem Literaturwert von $919\text{-}922\text{ cm}^{-1}$ für die Trans-Vinylen-Konfiguration in einem 3-Alkylthienylvinyl-Polymer¹⁴⁴). Die Trans-Konfiguration der Vinylgruppen ist ein Ergebnis der HWE-Olefinierung, die bei der Reaktion zwischen Phosphonat und Aldehyd bevorzugt Doppelbindungen in Trans-Konfiguration¹⁴⁵) bildet. Über den Anteil von cis-Verknüpfungen kann keine Aussage getroffen werden.

Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** und **46b** wurden durch TGA und DSC mit Heizraten von 10 Kmin^{-1} bestimmt. Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** ist bis 199°C und **46b** bis 132°C thermisch stabil. In der DSC wurden im Messbereich von $30\text{-}180^\circ\text{C}$ (**46a**) und $30\text{-}120^\circ\text{C}$ (**46b**) keine Glas- und Schmelzübergänge beobachtet.

3.4.2 Blockförmige photoschaltbare Poly-3-Hexyl-thienylenvinylen-Polymere (P3HTV-BTF-P3HTV) 50, 51

Im Gegensatz zur alternierenden Abfolge der Grundbausteine in Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** sind in blockförmigen photoschaltbaren Poly-3-hexyl-thienylenvinylen-Polymeren (P3HTV-BTF-P3HTV) kurzkettinge 3-Hexyl-Thienylen-Vinylen-Polymere (P3HTV) in Blöcken auf beiden Seiten des BTF-Photoschalters angeordnet. Schema 41 zeigt den allgemeinen Syntheseweg zum Zielmolekül. Die BTF-Photoschalterstruktur befindet sich in diesem System in der Molekülmitte.



Schema 41. Struktur eines symmetrisch angeordneten photoschaltbaren P3HTV-BTF-P3HTV-Systems

Bekanntermaßen sind Polythienylen-Vinylene (PTV) in einer Stufenwachstumsreaktion nach dem AB-Typ zugänglich. Das AB-Monomer 2-(Diethylphosphonatomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** für die HWE-Polykondensation trägt eine Phosphonatgruppe A und eine Aldehydgruppe B (Abb. 38).

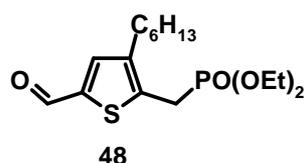
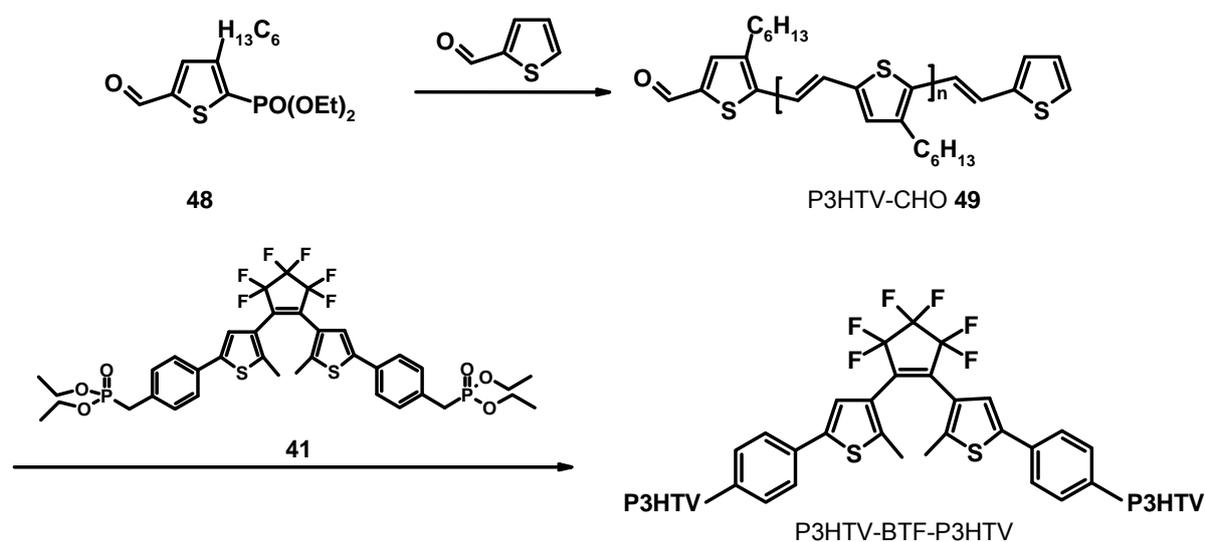


Abb. 38. AB-Monomer 2-(Diethylphosphonatomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** für die HWE-Polykondensation zur Herstellung von PTV-Polymeren

Die Molmassen während der Polykondensation lassen sich durch Verwendung von Endcappern mit Aldehydgruppen (RB) begrenzen. Zwei bis drei Thienylenvinylen-Grundbausteine in einem Block waren für die photoschaltbaren Polymere angestrebt. Die Berechnung der Zahl der Endcappergruppen (N_{RB}) für eine Polykondensation erfolgte nach Gleichung (2) und (3) (s. Abschn. 3.4.1).

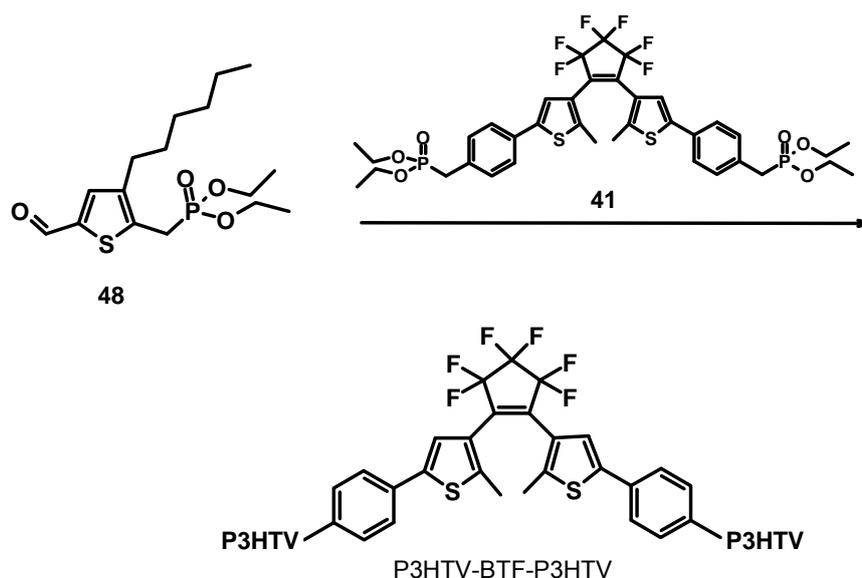
Drei Wege für die Herstellung von P3HTV-BTF-P3HTV-Systemen wurden konzipiert und erprobt:

Methode 1: Synthese von Polythierylen-Vinylen-Monoaldehyden durch HWE Polykondensation und anschließende Umsetzung mit einem Photoschalter-Bisphosphonat über eine HWE-Reaktion (Schema 42):



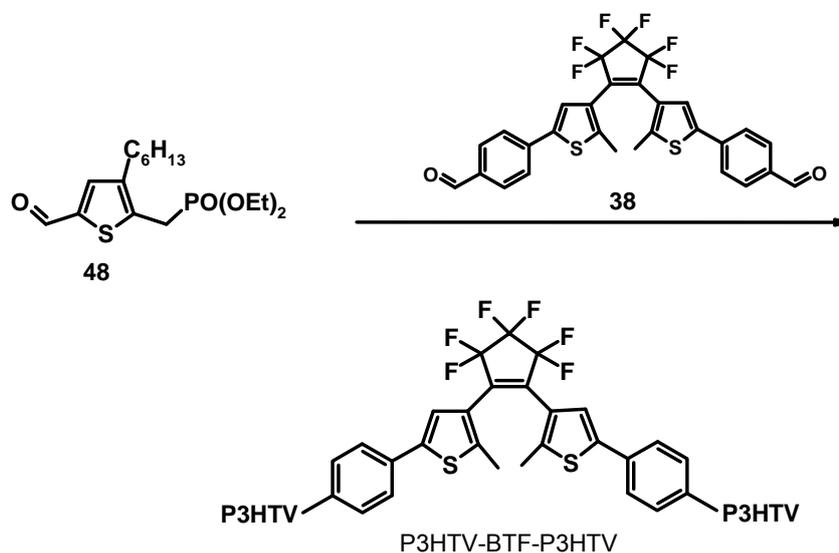
Schema 42. Synthese von Polythierylen-Vinylen-Monoaldehyden durch HWE Polykondensation und anschließende Umsetzung mit einem Photoschalter-Bisphosphonat über eine HWE-Reaktion.

Methode 2: Direkte Verwendung eines Photoschalterbisphosphonats als bifunktionellem Endcapper für die HWE-Polykondensation des AB-Monomers (Schema 43).



Schema 43. HWE-Polykondensation eines AB-Monomers mit Photoschalterbisphosphonat als bisfunktionellem Endcapper.

Methode 3: Direkte Verwendung eines Photoschalterbisaldehydes als bisfunktionellen Endcapper für die Polykondensation eines AB-Monomers (Schema 44).

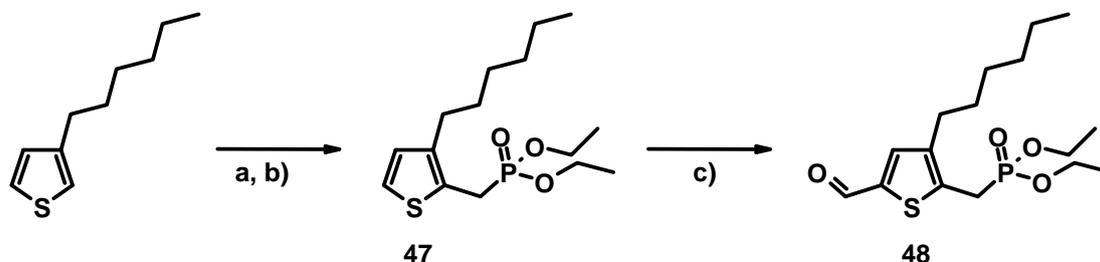


Schema 44. HWE-Polykondensation eines AB-Monomers mit Photoschalterbisaldehyd als bisfunktionellem Endcapper.

Für alle drei Syntheseverfahren war zuvor die Herstellung von 2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** als AB-Monomer erforderlich.

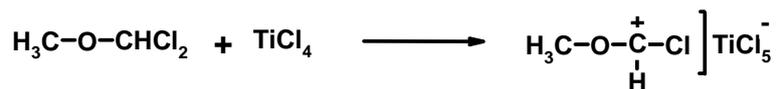
Synthese und Charakterisierung des Monomers

2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** ist aus 3-Hexylthiophen über das 2-Monophosphonat und anschließender titanvermittelter Formylierung zugänglich (Schema 45).



Schema 45. Darstellung des AB –Monomeren **48** für die HWE-Polykondensation aus 3-Hexylthiophen: a) Paraformaldehyd/HBr/Eisessig $-5^{\circ}\text{C}/\text{RT}$ 2h; b) Triethylphosphit $80\text{-}120^{\circ}\text{C}/\text{Vakuumdestillation}$ c) Titanvermittelte Formylierung: $\text{TiCl}_4/\text{CH}_3\text{OCHCl}_2/-30\text{-}35^{\circ}\text{C}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Im Allgemeinen erfolgt bei Thiophenen die Brommethylierung bevorzugt in den elektronenreichen 2- und 5- Positionen des Heteroaromaten. Aufgrund des elektronenschiebenden Effektes des Hexylrestes findet die elektrophile Substitution jedoch zunächst am C-Atom 2 statt. Die monosubstituierte Zwischenstufe **47** erhält man in 47%iger Ausbeute durch die Verwendung von von Paraformaldehyd und Bromwasserstoff im 0,9fachen Unterschuss. Die elektrophile Substitution läuft bei Temperaturen von -5°C bis 25°C in Eisessig ohne unerwünschte Nebenreaktionen ab. Das Brommethyllderivat wird aufgrund seiner geringen Stabilität sofort mit Triethylphosphit zum Phosphonat **47** weiterverarbeitet¹⁴⁶⁾. Für die Einführung der Carbonylgruppe in 5-Position des Thiophenrings in **47** eignet sich eine Formylierungsreaktion mit 1,1-Dichlormethylmethylether¹⁴⁷⁾ in Anwesenheit eines Titan(IV)-Katalysators. In Analogie zu Friedel-Crafts-Reaktionen lässt sich die Bildung eines Elektrophils mit Hilfe des Titan(IV)chlorids annehmen (Schema 46).



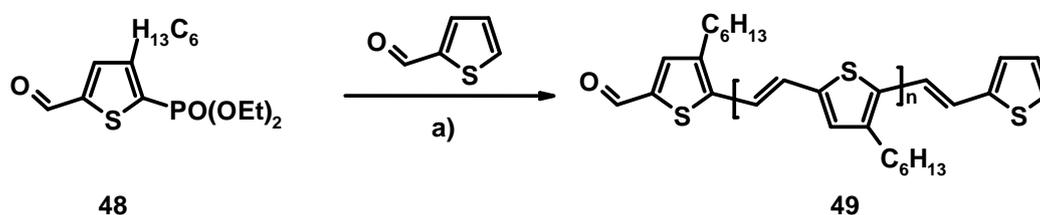
Schema 46. Bildung eines Elektrophils aus 1,1-Dichlormethylmethylether und Titan-tetrachlorid für die elektrophile Substitution am Thiophengrundkörper bei der Formylierung von **47** zu **48**.

Das Elektrophil greift nach dem Prinzip einer elektrophilen aromatischen Substitution den Heteroarylring des Thiophens an der verbleibenden freien elektronenreichsten Stelle an C-Atom 5 an. Unter Abspaltung von HCl entsteht dabei ein Intermediat, welches beim Gießen der Reaktionmischung auf Eiswasser durch wässrige Hydrolyse in die Carbonylverbindung **48** überführt wird.

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten in Kombination mit FTIR und MS die Strukturen von 2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-thiophen **47** und Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** nachgewiesen werden.

Synthese und Charakterisierung von Polythienylenvinylmonoaldehyden

Polythienylenvinyl-Monoaldehyde (P3HTV-CHO **49**) dienen nicht allein als Bausteine für photoschaltbare Polythienylenvinylene. Sie wurden auch zur Untersuchung optischer Eigenschaften von Thienylen-Vinyl-Strukturen im Vergleich zu photoschaltbaren oligomeren Systemen herangezogen. Um kurzkettige P3HTV-Polymere herzustellen (Schema 47), wurde dem Reaktionsgemisch vor dem Beginn der Polykondensation des AB-Monomers 2-Thiophencarbaldehyd als Endcapper zugesetzt.



Schema 47. HWE-Polykondensation zu einem monofunktionalisiertem P3HTV-Polymer **49** mit Endcapper 2-Thiencylcarbaldehyd a) KOtBu/THF/RT

Im AB-Monomer ist die stöchiometrische Äquivalenz der A- und B-Gruppen mit $N_A = N_B$ vorgegeben. Das Zahlenverhältnis von funktionellen Gruppen am Monomer zu funktionellen Gruppen am Endcapper mit N_A/N_{RB} wurde mit 2:1 festgesetzt. Nach Gleichung (2) und (3) in Abschn. 3.4.1 ist ein \overline{DP}_n von 3 zu erwarten. Während der Stufenwachstumsreaktion reagiert der Endcapper ausschließlich mit der Phosphonatgruppe am Thiophen, sodaß im Produkt eine endständige Aldehydgruppe vorhanden ist. Die Reaktion erfolgte in THF bei Raumtemperatur. Die Base Kalium-tert-butylat wurde in einem 1,5-fachen Überschuß zu den A-Gruppen im AB-Monomer eingesetzt. Zu hohe Basenkonzentrationen können zu einem Aldehydgruppenverlust führen¹⁴⁸⁾. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde P3HTV-CHO **49**

in 94%iger Ausbeute erhalten. Das rote Polymer ist in Methylenchlorid, Toluol und THF löslich. Die GPC – Kurve (Oli/THF) des Produktes (Abb. 39A) zeigt die für eine Polykondensation typischen Polymerenpeaks. (\overline{M}_n : 600, \overline{M}_w : 950, \overline{M}_z : 1800, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$: 1.60).

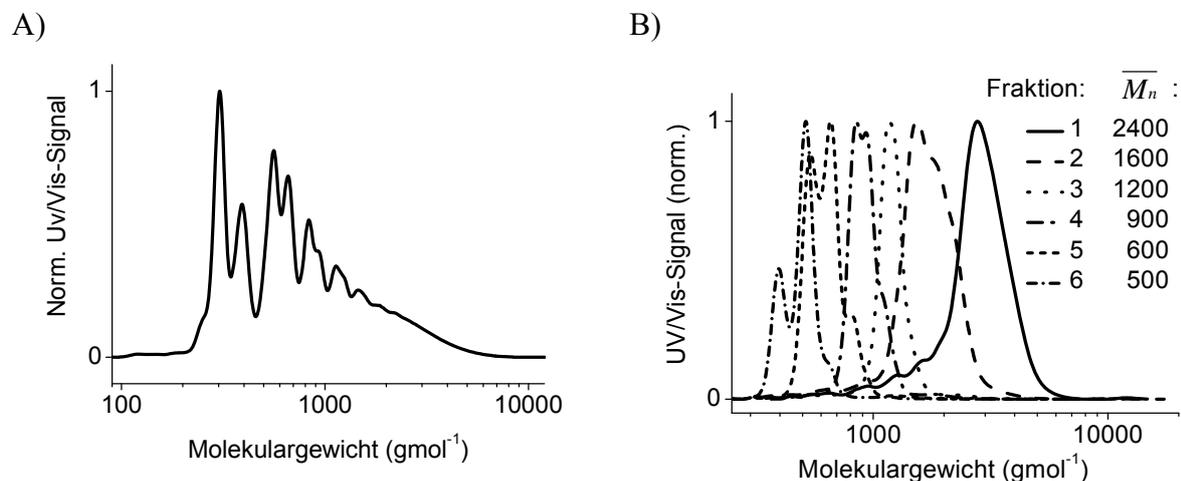


Abb. 39. A) GPC-Kurve (THF, Oli, kalibriert mit Polystyren-Standard) von P3HTV-CHO **49** - hergestellt mit einem Verhältnis von Monomer/Endcappergruppen $N_A/N_{RB} = 2:1$; B) GPC-Kurven nach Auftrennung von P3HTV-CHO **49** in einzelne Fraktionen mittels präparativer GPC

P3HTV-CHO **49** ließ sich über präparative GPC in einzelne Polymerenfraktionen auftrennen (Abb. 39B). Tab. 12 zeigt, dass im erhaltenen Oligomergemisch höhermolekulare Fraktionen enthalten sind.

Tab. 12. Polymerenfraktionen **49** nach Auftrennung mit präparativer GPC – Molekulargewichtverteilungen der einzelnen Fraktionen

Fraktion	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
49-1	2400	2900	3200	1,2
49-2	1600	1800	2000	1,1
49-3	1200	1200	1300	1,0
49-4	900	1000	1100	1,1
49-5	600	600	700	1,0
49-6	500	500	500	1,0

Die erste Fraktion mit der höchsten Molmasse ($\overline{M}_n = 2100$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,69$) hat eine breite Molekulargewichtsverteilung, während die übrigen Fraktionen kleinere $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -Verhältnisse aufweisen.

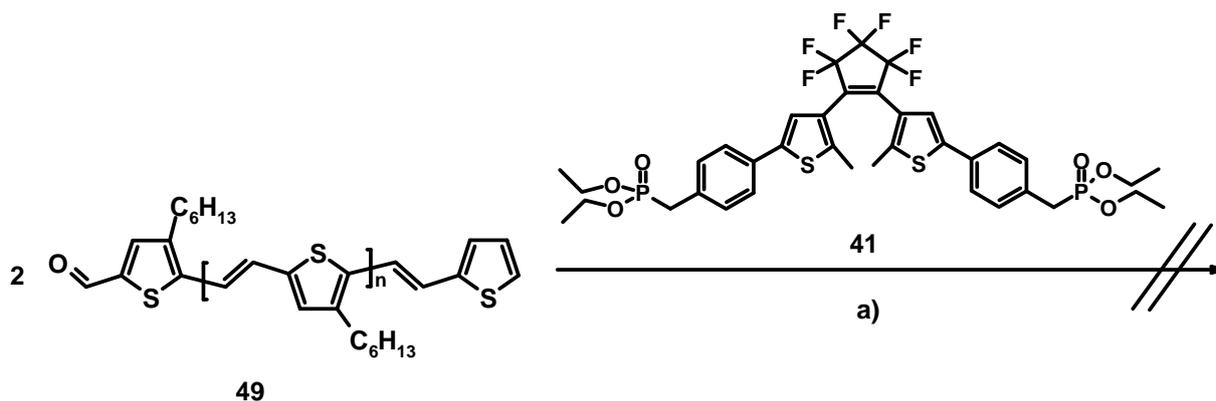
NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von **49** zeigt ein Protonensignal einer Aldehydgruppe bei 9,80 ppm. Mit derselben Intensität tritt ein für das einzelne Arylproton am Thiophenring bei 7,51 ppm auf. Die Tieffeldverschiebung dieses Signals deutet auf die unmittelbare Nachbarschaft der Aldehydgruppe. Beide Signale gehören zur formylierten Thienyl-Endgruppe des Polymers **49**. Damit ist nachgewiesen, dass im Verlaufe der Polykondensation die endständige Aldehydgruppe am Polymer erhalten geblieben ist.

Weitere Thienylprotonen erscheinen zwischen 6,71-7,28 ppm (25H). Sie sind den einzelnen Thienyl-Protonen am Polymerrückrat und den Thienyl-Endgruppen zuzuordnen. Die Signale werden von den Vinylprotonen überlagert. Schließlich erzeugen die Hexylketten am Polymer-Rückrat im ^1H -NMR-Spektrum Alkylsignale in Analogie zum System Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** (2,65 - 0,90 ppm). Signale von unreaktierten Phosphonatgruppen sind nicht mehr vorhanden. Die Endgruppenanalyse im ^1H -NMR-Spektrum aus dem Verhältnis von Aldehydprotonen zu Methylenprotonen ergab ein \overline{DP}_n von 5. Damit liegt der gefundene mittlere Polymerisationsgrad über dem vorausgesagten Wert von $\overline{DP}_n = 3$ (Gleichung (3), Abschn. 3.4.1). Abweichungen dieser Art sind für die Reaktionsart nicht ungewöhnlich. Eine Kontrolle ist nur begrenzt möglich, da die Stufenwachstumsreaktion weit entfernt von Gleichgewicht abläuft, und die C=C-Bindungsknüpfung schneller stattfindet, als Endcappermoleküle auf freie Phosphonatgruppen treffen können. Eine möglichst hohe Konzentration des Gemisches ist daher einzuhalten. Die vorhandene Aldehydgruppe erlaubt weitere Umsetzungen, beispielsweise mit einem Phosphonat-funktionalisierten Photoschalter.

Umsetzung von Polythienylvinylaldehyd mit Photoschalterbisphosphonat BTF-P 41 (Methode 1)

Bei der folgenden Reaktion sollte das monofunktionalisierte P3HTV-Aldehyd **49** mit dem Photoschalterbisphosphonat BTF-P **41** (1,2-Bis[-2'-methyl-5'-(4''-diethylphosphonomethyl)phenyl]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten) in THF unter Verwendung von Kalium-tert-butylat (KOtBu) als Base zur Reaktion gebracht werden (Schema 48).

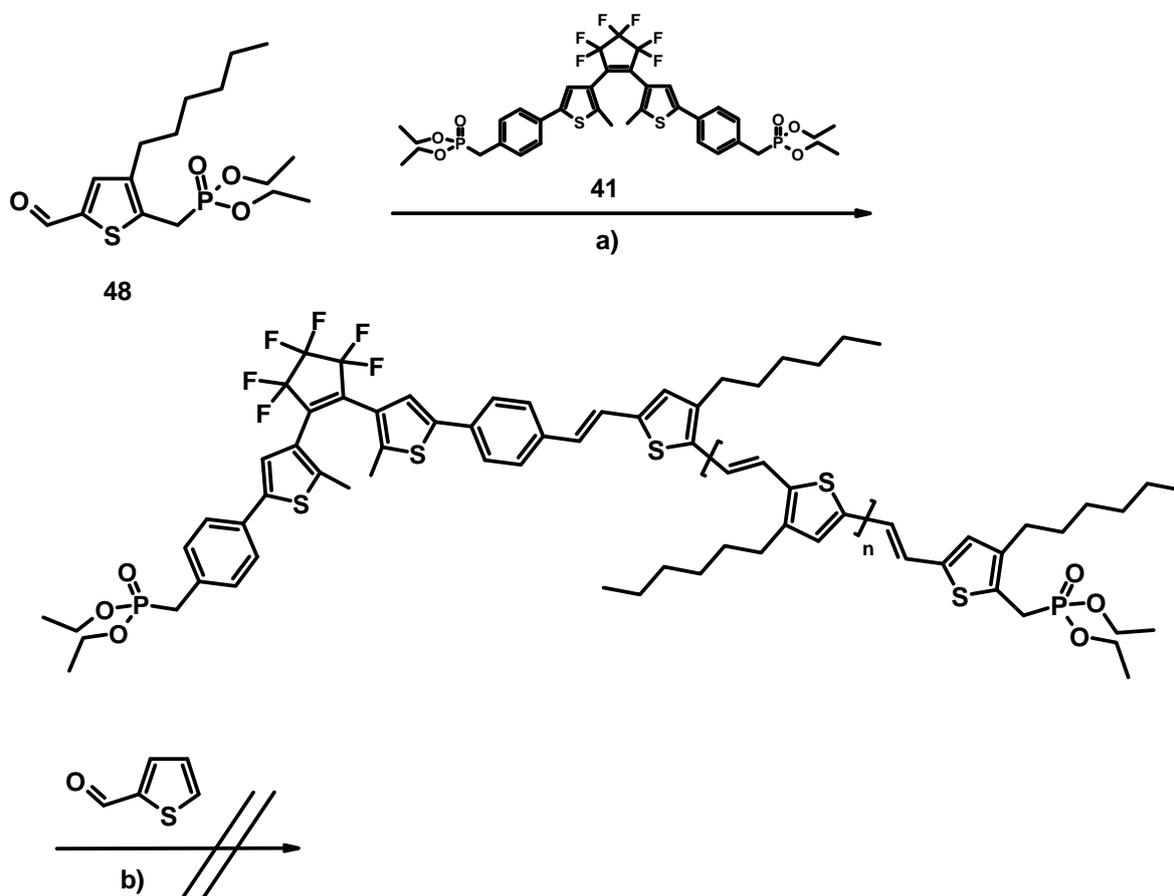


Schema 48. Reaktion von P3HTV-CHO **49** mit BTF-P **41** (Bisphosphonat): a) KOtBu/THF/RT

Über DC konnte man während der Umsetzung beobachten, wie das Photoschalterredukt BTF-P **41** mit der Zeit vollständig aufgebraucht wurde. Die GPC-Analyse des Produktes zeigte eine breite Molekulargewichtsverteilung ($\overline{M}_n = 1100$, $\overline{M}_w = 14100$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 12,8$). Weder das $^1\text{H-NMR}$ -noch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum enthielten genügend eindeutige Hinweise auf eine Photoschalterstruktur im Produkt. Da der Einbau von BTF in die P3HTV-Struktur nicht bewiesen werden konnte, war ein alternativer Syntheseweg erforderlich.

Polykondensation mit Photoschalter-Bisphosphonat BTF-P 41 als Endcapper (Methode 2)

Als Alternative wurde die Selbstkondensation des AB-Monomers nach HWE direkt mit Photoschaltern als bisfunktionelle Endcapper durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Photoschaltermolekül BTF-P **41** als Endcapper verwendet (Schema 49).



Schema 49. HWE-Polykondensation mit Photoschalter-Bisphosphonat (BTF-P **41**) als Endcapper: a) KOtBu/THF/RT; b) Zugabe von 2-Thiophencarbaldehyd in THF

Da diese Polykondensation Polymere mit endständigen Phosphonatgruppen liefert, wurde nach 20 h Reaktionszeit ein Überschuß von 2-Thiophencarbaldehyd zugegeben, um vorhandene Phosphonat-Endgruppen in Vinylen-Thienylgruppen zu überführen. Wie die spätere Analyse gezeigt hat, konnten die Phosphonatgruppen dabei nicht umgesetzt werden.

Zur Begrenzung des Polymerisationsgrades ($\overline{DP}_n = 3$) wurde das bifunktionelle Monomer **41** mit dem Zahlenverhältnis $N_A/N_{RB} = 2:1$ zum Endcapper BTF-Bisphosphonat eingesetzt. N_A bezeichnet die Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen des AB-Monomers **48**, N_{RB} steht für die Gesamtzahl der funktionellen Gruppen des bisfunktionellen Endcappers. Auch diese

Reaktion erfolgte in THF bei Raumtemperatur. Nachdem AB-Monomer **48** und der bisfunktionelle Endcapper BTF-P **41** vollständig gelöst waren, wurde die Base (Kalium-tert-butylat) zugegeben. Lösliche Polymere wurden aus dem ausgefällten Polymer **50** durch Soxhlet-Extraktion mittels selektiver Lösungsmittel (Methanol, Aceton, Methylenchlorid) erhalten¹⁴⁹). Die Acetonfraktion (P3HTV-BTF **50-1**) enthielt 80 mg eines violett-roten Polymers und die Methylenchloridfraktion (P3HTV-BTF **50-2**) 110 mg eines violetten Polymers.

GPC-Analyse nach Polykondensation mit Bisphosphonat als Endcapper

Abb. 40 zeigt die GPC-Kurven der Acetonfraktion P3HTV-BTF **50-1** und der Methylenchloridfraktion P3HTV-BTF **50-2** nach der Lösungsmittel-extraktion des Produktes P3HTV-BTF **50**.

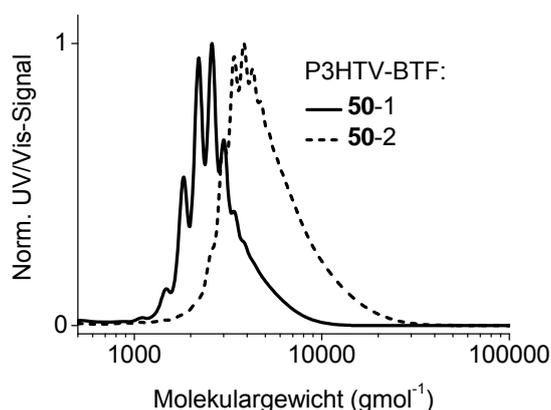


Abb. 40. GPC-Kurven der PTV-Polymere aus HWE-Polykondensation mit bisfunktionellen mit Endcapper BTF-Bisphosphonat mit $N_A/N_B = 2:1$: Polymerfraktionen P3HTV-BTF **50-1** (Aceton) und P3HTV-BTF **50-2** (Methylenchlorid) nach Lösungsmittel-extraktion - (GPC: THF, kalibriert mit Polystyren-Standard)

In Tab. 13 sind die Molmassen und die $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -Werte der einzelnen Fraktionen zusammengefasst. Von der Aceton- zu Methylenchloridfraktion verdoppeln sich die Zahlenmittel der Molmassen. Die Polymolekularitätsindizes $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ der Fraktionen überschneiden sich geringfügig.

Tab. 13. Molekulargewichte in den Fraktionen aus der Lösungsmittelextraktion von P3HTV-BTF **50** GPC (Oli, THF, kalibriert mit Polystyren-Standard)

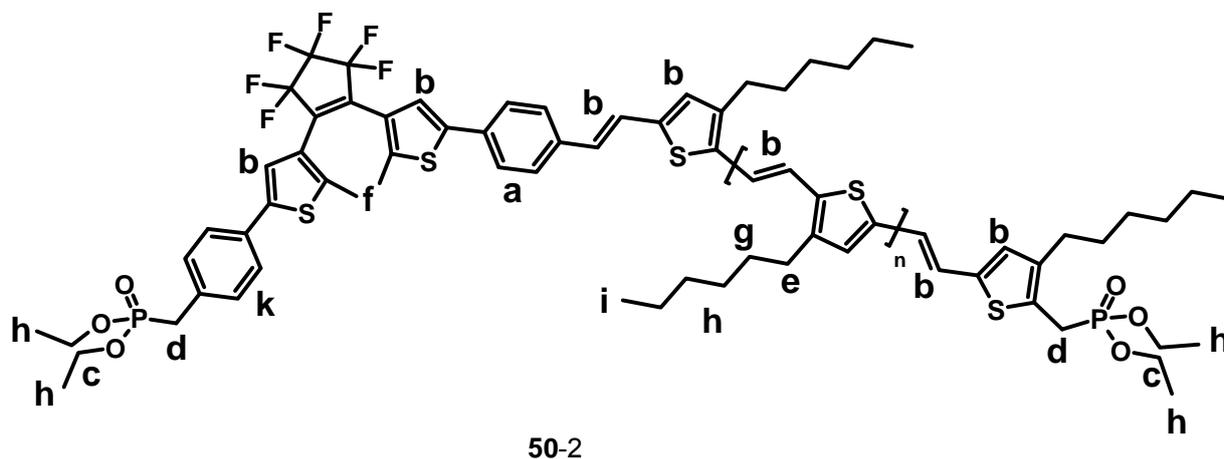
Fraktion	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Aceton (50-1)	1600	2800	3500	1,8
Methylenchlorid (50-2)	3000	5600	8000	1,9

Die in der GPC gefundenen Zahlenmittel der Molmassen der beiden Fraktionen, korrelieren mit den Polymersiationsgraden, die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt wurden.

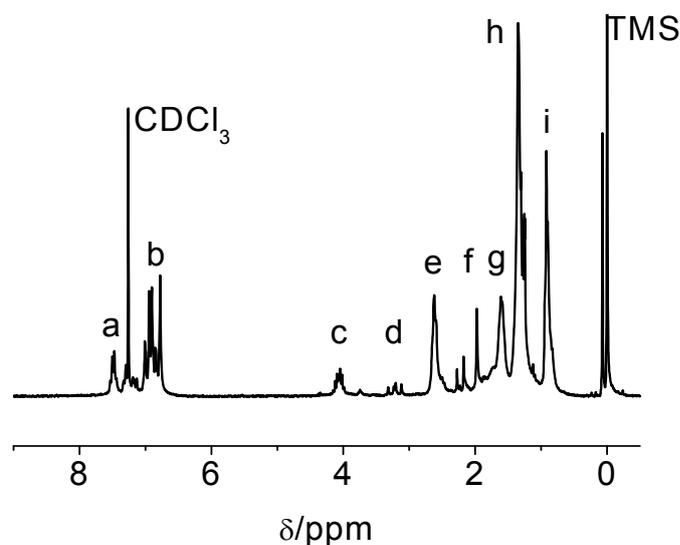
NMR-Spektren von P3HTV-BTF 50

Abb. 41 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der DCM-Fraktion von **50-2**. Aus der Endgruppenanalyse geht hervor, dass nicht alle Photoschaltereinheiten beidseitig mit Thienylen-Vinylen-Blöcken verbunden sind.

A)



B)



C)

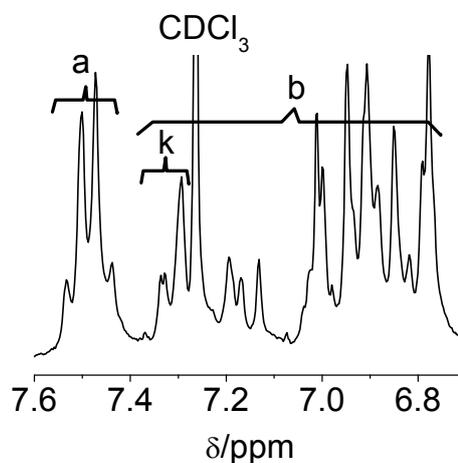


Abb. 41. A) Strukturvorschlag für P3HTV-BTF (**50-2**), hergestellt mit BTF-Bisphosphonat **41** als Endcapper ($N_A/N_{RB} = 2 : 1$); B) ^1H -NMR Spektrum der DCM-Fraktion, aufgenommen in CDCl_3 - a: 4H von BTF (Phenyl); b: 27H von Thienyl-Gruppen, Vinyl-Gruppen, Thienyl-Endgruppen mit Phosphonat, Phenyl-Endgruppen mit Phosphonat; c: 4H von $-\text{OCH}_2$ (Diethylphosphonat); d: 2H von Phenyl- CH_2 , Phosphonat); e: 14 H von CH_2 , Hexyl; f: 6H von CH_3 (BTF); g, h, i: 80H von Alkylresten: (CH_2 und CH_3) C) Ausschnitt: Aryl-Protonen k: 4H Phenyl-Endgruppen mit Phosphonat

Die ^1H -NMR-Spektren der Aceton- und DCM-Fractionen **50-1** und **50-2** enthalten charakteristische Strukturelemente einer BTF-Photoschalter-Einheit. Deren Phenylprotonen

spalten bei 7.48 ppm ($^3J = 7,9, 8,5$ Hz, $C_{\text{aryl}}\text{H}$) durch die Nachbarschaft zu einer Vinylengruppe ein Multiplett (a) auf (Abb. 41B). Die Phenylgruppe selbst liefert vier Protonen zum Spektrum und ist an ihrer chemischen Verschiebung und ihrem Aufspaltungsmuster erkennbar. Auch die Methylgruppe am Thienylring des Photoschalters kann bei 1,97 ppm identifiziert werden (h). Darüberhinaus findet man im Spektrum auch BTF-Phenylgruppen mit unreaktierten Phosphonat-Endgruppen deren Phenylprotonen zwischen 7,30 und 7,20 ppm erscheinen ((k) in Abb. 41B). Diese lassen sich von den Vinyl-substituierten Phenylgruppen (a) (7,48 ppm) klar unterscheiden.

Außerdem gibt es zwei verschiedene Methylen-Protonensignale der unreaktierten Phosphonat-Endgruppen (PCH_2 , (d)). Die Phosphonat-Endgruppen am Photoschalter erscheinen bei 3,16 ppm (Abb. 41A). Dagegen erzeugen Phosphonat-Endgruppen, die sich an P3HTV-Blöcken befinden, im ^1H -NMR-Spektrum in unmittelbarer Nachbarschaft ein Dublett bei 3,28 ppm (d). Phosphonat tragende Monomerreste sind auszuschließen, denn diese wurden durch vorhergehende Extraktion mit Methanol entfernt. Strukturmerkmale der P3HTV-Blöcke, wie Thienyl-Vinylengruppen und Thienyl-Endgruppen können im ^1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig unterschieden werden, da ihre chemische Verschiebung sich über einen Bereich zwischen 7,3 und 6,8 ppm erstreckt¹⁵⁰). Die Hexylketten im P3HTV-Rückrat erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 0,91 und 2,61 ppm. Ihre Alkylprotonensignale der Hexylketten zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie im P3HTV-CHO-Polymer **49** und werden von Protonensignalen der Methylgruppen der Phosphonatgruppen überlagert.

Darüberhinaus können Informationen über olefinische Doppelbindungen im Polymerrückrat aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen werden. Bei 119,21 und 120,23 ppm findet man Signale, die auf trans-Vinylengruppen hinweisen¹⁵¹). Diese werden auch durch das FTIR-Spektrum bestätigt. Die CH-Deformationsschwingung der Vinylgruppe ($\gamma\text{CH}_{\text{vinyl trans}}$) erzeugt eine starke Bande bei 926 cm^{-1} in der Acetonfraktion und bei 918 cm^{-1} in der Methylenchloridfraktion.

Aufgrund dieser Ergebnisse sind zunächst folgende Aussagen über die Struktur der P3HTV-BTF **50**-Polymere möglich: P3HTV-Blöcke sind an Photoschalteinheiten eingebaut. Bezieht man die Intensitäten der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe am Hexylrest auf die Phenylprotonen (a), so ergibt sich aus der Endgruppenanalyse nach dem ^1H -NMR-Spektrum für die Acetonfraktion **50-1** ein mittlerer Polymerisationsgrad der P3HTV-Blöcke von 4 und

für die DCM-Fraktion **50-2** von 7. Jedoch stellt sich die auch die Frage nach dem Grad der Verknüpfung von Photoschalter-Enden mit P3HTV-Einheiten. Die aus der GPC ermittelten Molmassen geben einen Hinweis darauf, dass die BTF-Photoschalter-Einheiten nur auf einer Seite Thienylen-Vinylen-Polymere tragen. Eindeutigere Informationen geben die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Aceton- und Methylenchlorid-Fractionen. Aus ihnen geht hervor, dass die Phenylringe an den Photoschaltern höchstens zu 60% mit Vinylen-Einheiten substituiert sind. Daraus ergibt sich, dass die Phosphonatgruppen des BTF-P Endcappers **41** nur unvollständig mit AB-Monomer **48** umgesetzt werden konnten. Die Polykondensation hat offensichtlich zunächst bevorzugt an einem Ende des Photoschalters stattgefunden. Die Phosphonatgruppen am Thienyrling reagieren schneller als die freien verbliebenen Phosphonatgruppen am BTF-Photoschaltermolekül. Damit sind die AB-Monomere schneller verbraucht, als Reaktionen an der zweiten Phosphonatgruppe des Photoschalters stattfinden können. Wenn eine bestimmte Kettenlänge erreicht ist fällt das Polymer wegen seiner Unlöslichkeit im Medium aus.

Wird nun nach einer Zeit 2-Thiophencarbaldehyd zugegeben, steht nur noch der in Lösung verbleibende Teil der Polymere noch für die Reaktion mit 2-Thiophencarbaldehyd zur Verfügung. Daraus resultiert als Produkt ein Gemisch von P3HTV-BTF-Polymeren mit unterschiedlichen Endgruppen und mit Thienylen-Vinylen-Einheiten auf einer Seite des Photoschalters.

Thermische Charakterisierung von P3HTV-BTF 50

Die thermischen Eigenschaften der gefriergetrockneten Aceton- und DCM- Fraktionen **50-1** und **50-2** wurden durch TGA (Abb. 42) und DSC mit Heizraten von 10 Kmin^{-1} bestimmt. P3HTV-BTF **50-1** und P3HTV-BTF **50-2** sind während der TGA-Messung bis 60°C thermisch stabil. Danach beginnt langsam die stufenweise Zersetzung, möglicherweise durch Abspaltung der Phosphonatendgruppen. Nachdem 130°C erreicht wurden, fällt die TGA-Kurve der Acetonfraktion steil ab. P3HTV-BTF **50-2** (Abb. 42B) ist thermisch stabiler als P3HTV-BTF **50-1** (Abb. 42A). Ein rascher Masseverlust setzt erst ab 300°C ein.

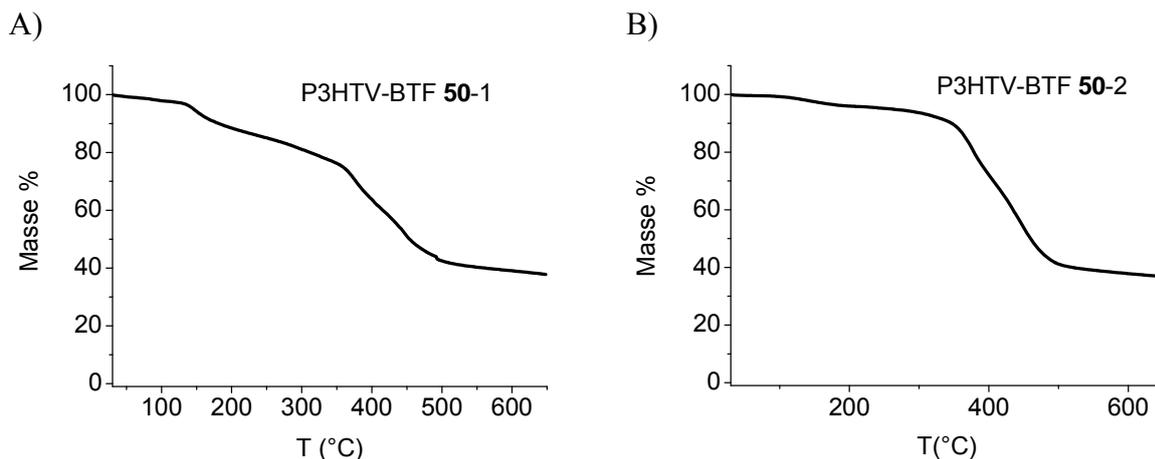
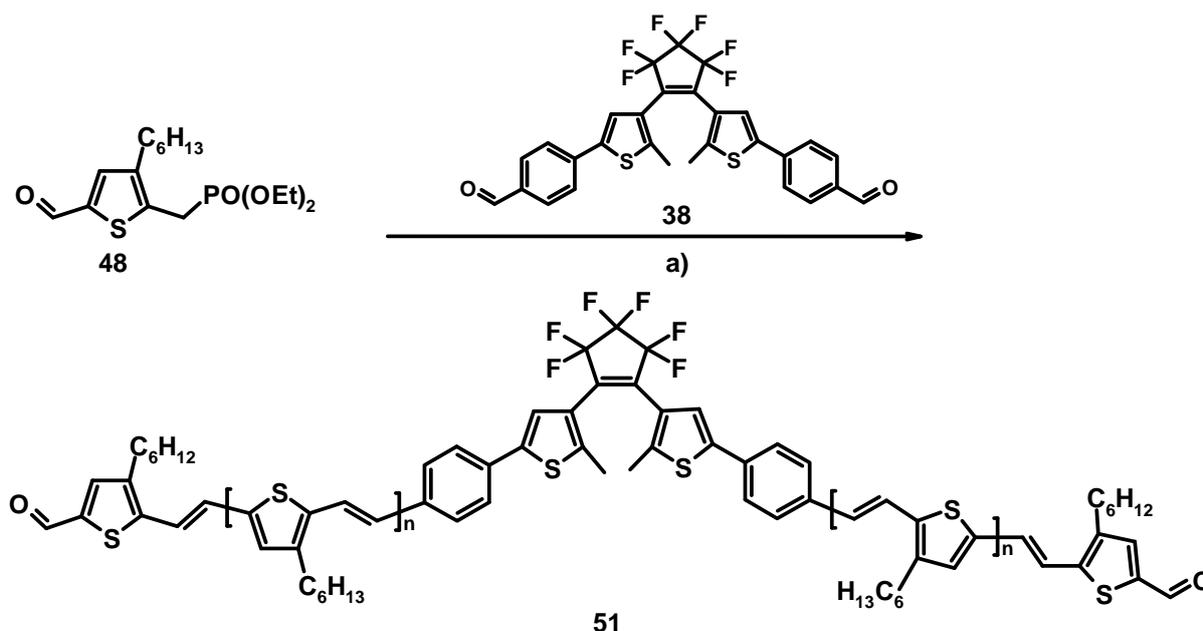


Abb. 42. TGA-Messungen am Polymer P3HTV-BTF **50**-Fraktionen aus der Lösungsmittlextraktion: A) Acetonfraktion **50-1**; B) Methylenchloridfraktion **50-2**

Über die DSC sind in **50-1** (Acetonfraktion) im Meßbereich zwischen 30-100°C und in **50-2** (DCM-Fraktion) zwischen 30-200°C keine Phasenübergänge zu beobachten. Bei höheren Temperaturen tritt bereits die Zersetzung der Polymere ein.

Polykondensation mit Photoschalterbisaldehyd als Endcapper (Methode 3)

Die HWE-Polykondensation von AB-Monomer **48** zu **51** wurde mit BTF-Bisaldehyd **38** als bifunktionalen Endcapper bei identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Schema 50).



Schema 50. HWE-Polykondensation des AB-Monomers **48** mit Photoschalter-Bisaldehyd BTF-CHO **38** als Endcapper: a) KOtBu/THF/RT

Wie im Falle von **50** betrug das Verhältnis von A-Gruppen zu Endcappergruppen RB $N_A/N_{RB} = 2:1$ (N_A = Zahl der Phosphonatgruppen des AB-Monomers, N_{RB} = Gesamtzahl der Aldehydgruppen von Endcapper BTF-CHO **38**). Jedoch betrug das Stoffmengenverhältnis Kalium-tert-butylat zu AB-Monomer nur 1:1. Bei höheren Basenkonzentrationen wurde bei vorhergehenden Ansätzen die Bildung eines schwerlöslichen Produktes unmittelbar nach Beginn der Polykondensation beobachtet. Über die Ursache besteht keine Klarheit. Die Bildung schwerlöslicher Produkte in HWE-Polykondensationen wurde bisher vor allem bei langen Reaktionszeiten berichtet¹⁵²). Möglicherweise findet eine Vernetzungsreaktion statt.

Nach der Aufreinigung von **51** durch Umfällen in Methanol und mehrmaliges Waschen mit Methanol und Ammoniakwasser wurde ein rotbraunes pulverförmiges Polymer in 28%iger Ausbeute erhalten. Das Produkt war in Toluol, Chlorbenzol, THF und Methylenchlorid löslich. Die niedrige Ausbeute hängt mit der niedrigen Basenkonzentration zusammen. Aus der verbliebenen Mutterlauge konnten noch weitere niedermolekulare Fraktionen isoliert werden, die noch große Anteile an nicht umgesetztem AB-Monomer enthielten.

GPC-Analyse von P3HTV-BTF-P3HTV **51**

Abb. 43 zeigt die GPC-Kurve des Produktes **51** (THF, Kalibrierung mit Polystyrenstandard).

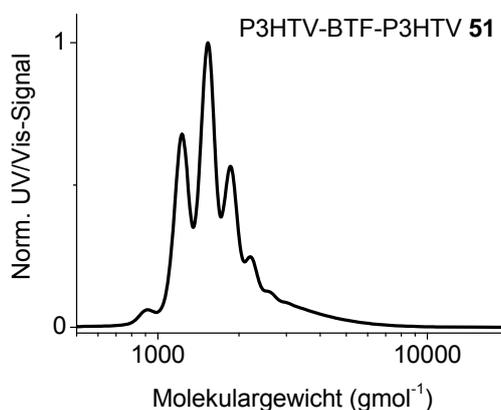


Abb. 43. GPC Kurve des P3HTV-BTF-P3HTV-Polymers **51**, hergestellt durch HWE-Polykondensation mit BTF-Endcapper Bisaldehyd ($N_A/N_B = 2:1$) – GPC Messung: Oli, THF, kalibriert mit Polystyren-Standard)

Die GPC – Kurve von (**51**) ($\overline{M}_n = 1600$, $\overline{M}_w = 1800$, $\overline{M}_z = 2500$) zeigt eine statistische Verteilung mit drei Polymerensignalen. Die Zahlenmittel der Molmassen (\overline{M}_n) des Produktes **51** liegen deutlich niedriger als bei P3HTV-BTF **50**. Molekulargewichte und Polymolekularitätsindizes sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Tab. 14. Molekulargewichtsverteilungen von P3HTV-BTF-P3HTV **51** – GPC (Oli, THF, kalibriert mit Polystyren-Standard)

Polymer	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
51	1600	1800	2500	1,1

NMR-Analyse von P3HTV-BTF-P3HTV-51

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können wesentliche Informationen über die Architektur des Polymers P3HTV-BTF-P3HTV **51** entnommen werden (Abb. 44).

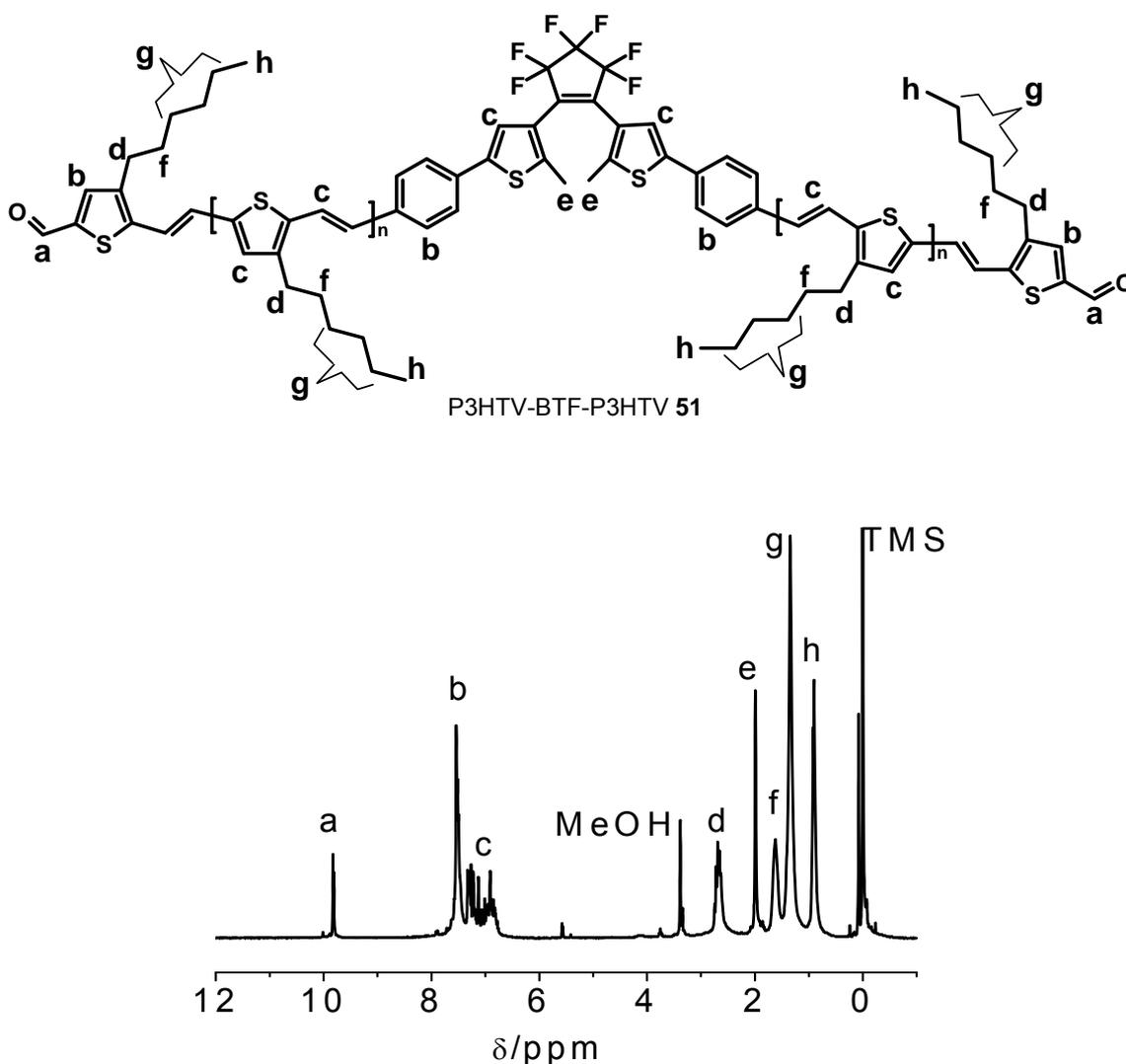


Abb. 44. Strukturvorschlag für das P3HTV-BTF-P3HTV-Polymer **51** hergestellt mit BTF-CHO **38** als Endcapper ($N_A/N_{RB} = 2 : 1$) und $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, aufgenommen in CDCl_3 - a: 1H von CHO; b: 10H Phenyl (BTF), Thienylen, c: 12H von Vinylen und Thienylen; d: 8H von $\alpha\text{-CH}_2$ (Hexyl); e: 6H von CH_3 (BTF); f: 8H von $\beta\text{-CH}_2$ (Hexyl), g: 24H von CH_2 , h: 12H von CH_3

Deutlich sind die typischen Strukturelemente des BTF – Photoschalters zu erkennen. Dieser erscheint mit seinen Methylgruppen 1,99 ppm (e) und mit seinen Phenylprotonen bei 7,51 ppm (b). Zu den 10 Protonen dieses Multipletts tragen die Phenylgruppen des Photoschalters 8 Protonen bei. Die restlichen beiden Protonen gehören zu den beiden Thienylringen an jedem P3HTV-Kettenende.

Auch Endgruppen konnten im Spektrum eindeutig identifiziert werden. Ein Protonensignal bei 9,82 ppm (a) deutet auf die Aldehyd-Endgruppen am äußeren Ende der P3HTV-Einheiten. Sie wird zudem im FTIR-Spektrum durch eine Carbonylbande mit 1659 cm^{-1} bestätigt. Weitere Endgruppen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 7,90 ppm zu finden. Es handelt sich um Protonen eines parasubstituierten Phenylrings. Sie verweisen auf nicht reagierte Aldehydgruppen von Endcappermolekülen, die nur auf einer Seite die P3HTV-Einheit tragen. Bezogen auf die Intensitätsverhältnisse im Spektrum, nehmen diese nicht umgesetzten funktionellen Gruppen des Photoschalters im umgefällten Polymer einen Anteil von 5% ein. Demnach sind 95% der Phenylgruppen der Photoschalter über eine Vinyl-Struktur mit Polythienyl-Vinyl-Einheiten verknüpft.

Auf diese Weise konnte im Falle von P3HTV-BTF-P3HTV **51** durch den Einsatz des Bisaldehydes BTF-CHO **38** ein hoher Anteil des BTF-Photoschalters an beiden Seiten mit Poly-3-hexylthienyl-Vinyl-Einheiten verknüpft werden. Die HWE-Polykondensation mit Photoschalterbisaldehyd **38** als Endcapper erreicht damit bei der Herstellung von photoschaltbaren Polythienylvinylenen einen höheren Grad an umgesetzten funktionellen Gruppen von RB als die Reaktion mit BTF-Bisphosphonat im Falle von P3HTV-BTF **50** (Zahl der vorhandenen Endcappergruppen = N_{RB}). Aus der Endgruppenanalyse nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit zwei Thienyl-Vinyl-Wiederholungseinheiten für jede P3HTV-Einheit ($n = 2$ bei Normierung der Protonensignale der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen in den Hexylketten auf die Aldehyd-Endgruppen).

Thermische Eigenschaften von P3HTV-BTF-P3HTV 51

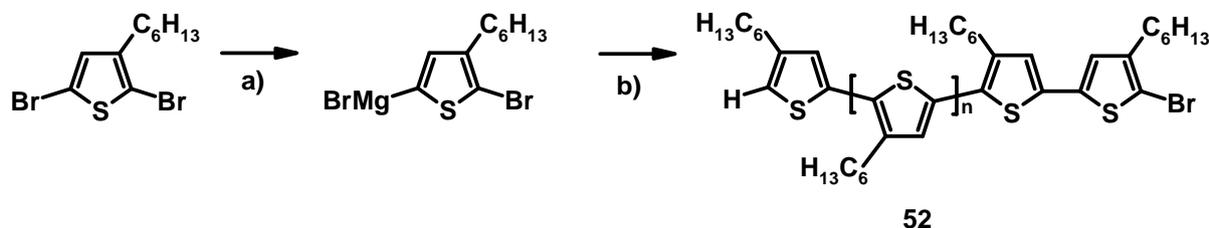
P3HTV-BTF-P3HTV **51** bleibt während der TGA-Messung mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} bis 160°C thermisch stabil. Wie im Falle von P3HTV-BTF **50-1** und **50-2** zeigt die DSC-Kurve keine Phasenumwandlungen (Meßbereich: $30\text{-}140^\circ\text{C}$).

3.4.3 Photoschaltbares Poly-3-hexylthiophen P3HT-BTF-P3HT **53**

Synthese und Charakterisierung von Poly-3-hexylthiophen (P3HT)

Eine besondere Herausforderung besteht in der Synthese eines photoschaltbaren Systems mit P3HT-Blöcken. Zudem kann ein solches Molekül hinsichtlich seiner optischen, photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften mit den photoschaltbaren Polythierylen-Vinylenen **46** und **51** verglichen werden. Dazu wurde das bekannte Lochleitermaterial P3HT mit definierter Kettenlänge in ein symmetrisch angeordnetes photoschaltbares Poly-3-hexylthiophen-Polymer P3HT-BTF-P3HT **53** eingebaut.

Die Synthese erfolgte über eine Suzuki-Kupplung von monobromiertem Poly-3-hexylthiophen (P3HT-Br) mit einem Photoschalter. Zu diesem Zweck synthetisierte M. Sommer ein P3HT-Br-Polymer durch Polymerisation von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen über Grignard-Metathese^{153,154}) und stellte es zur Verfügung. Zuvor wurde das Monomer 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen mit tert-Butylmagnesiumbromid in die asymmetrisch substituierte Grignardverbindung 2-Brom-5-Magnesiumbrom-3-Hexylthiophen überführt und dieses mit (1,3-Bis(Diphenylphosphino)propan)nickel(II)dichlorid (Ni(dppp)Cl₂) als Katalysator in einer Kettenwachstumsreaktion polymerisiert (Schema 51).

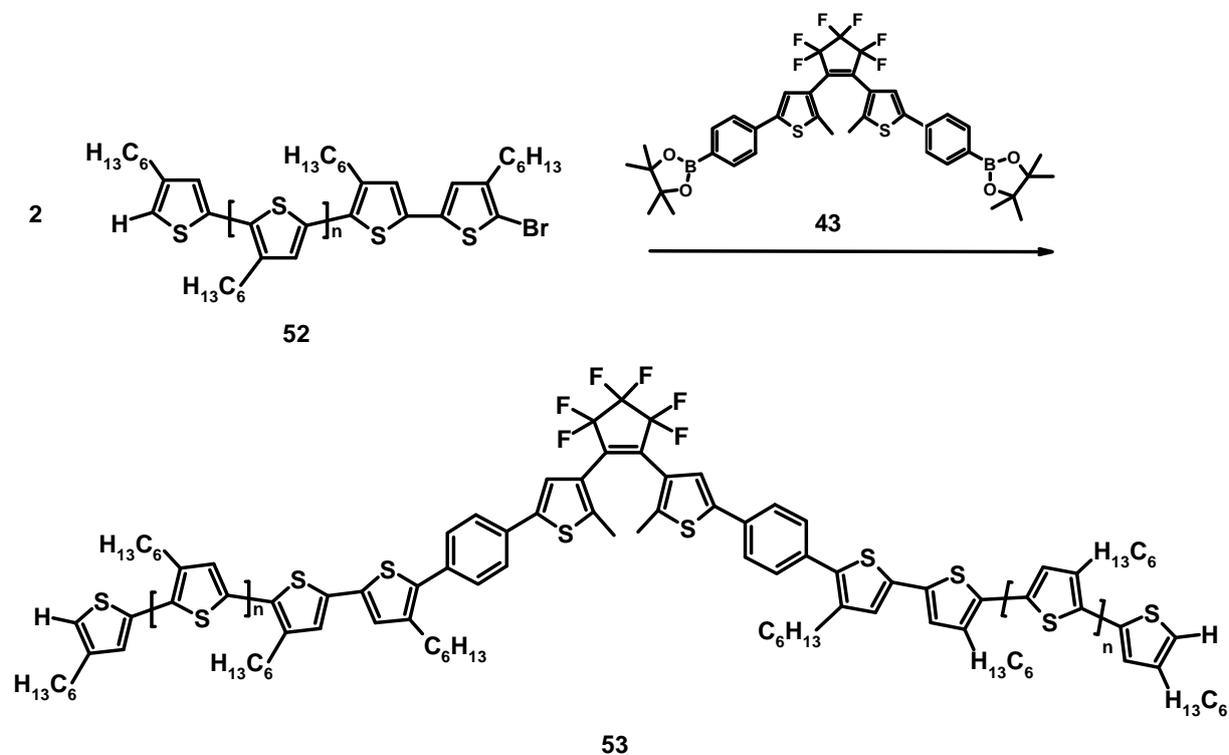


Schema 51. Darstellung monobromierter P3HT-Polymere **52** durch nickelkatalysierte Grignard-Metathese: a) *t*BuMgBr/THF; b) Ni(dppp)Cl₂/THF

Dabei lassen sich die Molekulargewichte der P3HT-Polymere durch das Verhältnis von Katalysator zum Monomer beeinflussen. Monobromierte P3HT-Polymere erhält man durch Quenchen der Reaktion mit HCl¹⁵⁵). Nach der MALDI-Analyse von P3HTBr **52** betragen die Molmassen $\overline{M}_n = 1500$ und $\overline{M}_w = 1600$ mit einem Polymolekularitätsindex $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,1$. Die GPC-Analyse (Polystyrenstandard, THF) ergab annähernd übereinstimmende Werte von $\overline{M}_n = 1500$, $\overline{M}_w = 1700$, $\overline{M}_z = 1900$ und ebenfalls ein $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ -Verhältnis von 1,1. Aus der Endgruppenanalyse (¹H-NMR) wurden sieben Wiederholungseinheiten ermittelt, während aus dem MALDI-TOF-Spektrum ein mittlerer Polymerisationsgrad von $\overline{DP}_n = 9$ hervorging.

Synthese des photoschaltbaren Polymers P3HT-BTF-P3HT **53**

Die Suzuki-Kupplung des BTF-Bisborolans **43** (Synthese s. Abschn. 3.2.1) mit P3HT-Br **52** führte zum Polymer P3HT-BTF-P3HT **53** (Schema 52).



Schema 52. Verknüpfung des BTF-Bisborolans **43** mit P3HT-Br **52** durch Suzuki-Kupplung: Pd(PPh₃)₄/THF/Na₂CO₃/H₂O/Rückfluß

Nicht umgesetztes P3HT-Polymer ließ sich durch Säulenchromatographie und mehrmaliges Umfällen in Methanol und Behandeln mit Aceton/Methanol-Gemischen bis auf einen geringen Rest (< 5%) abtrennen. Der Aufreinigungsprozeß konnte über GPC verfolgt werden.

GPC-Charakterisierung des Polymers P3HT-BTF-P3HT 53

Zum Vergleich von Edukt und Produkt sind in Abb. 45 die GPC-Kurven (Polystyrenstandard; THF) des P3HT-Br-Polymers **52** und von P3HT-BTF-P3HT **53** übereinandergelegt. Das Suzukikupplungsprodukt **53** besitzt erwartungsgemäß mehr als das Doppelte der Molekulargewichte von P3HT-Br **52** (Abb. 45). Auch der Polymolekularitätsindex des Produktes mit $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,2$ liegt über dem des Eduktes **52** mit $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,1$.

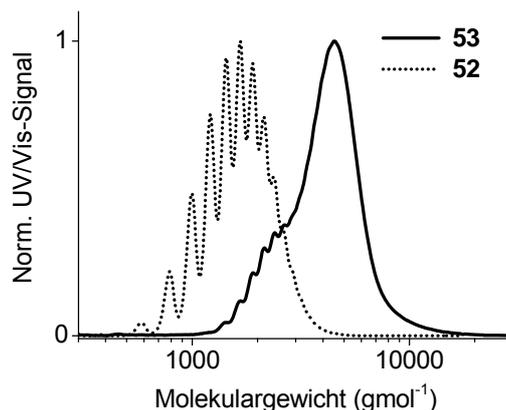


Abb. 45. Normierte GPC-Kurven des P3HT-Br-Polymers **52** (Edukt) und des photoschaltbaren P3HT-Polymers **53** (Produkt) – hergestellt durch Suzukikupplung.

Die Molekulare Uneinheitlichkeit, die im Edukt **52** bereits vorhanden ist, nimmt durch die beidseitige Verknüpfung mit dem Photoschalter zu. Daraus ergibt sich eine breitere Verteilung der Molekulargewichte in **53**. Außerdem können nicht umgesetzte P3HT-Polymere im Produkt vorhanden sein, die als verbreiterte Flanke in der GPC-Kurve des Produktes erscheinen. In Bereich dieser Flanke überschneiden sich die GPC-Kurven von Produkt- und Edukt. Die MALDI-TOF-Analyse des Edukts ergab, dass ein Anteil von 5% in **52** keinen Bromsubstituenten enthielt. Diese Polymere können folglich an der Suzuki-Kupplung nicht teilnehmen. Aus dem Vergleich der GPC-Messungen vom **52** und **53** ergibt sich, dass beide reaktive Borolgruppen des Photoschalters reagiert haben. Die Zunahme der Molmassen von P3HT-BTF-P3HT **53** und P3HT-Br **52** um mehr als das Zweifache liefert dafür einen Beweis. Weitere beweiskräftige Aussagen über die C-C-Bindungsbildung zwischen BTF und P3HT ermöglicht die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Vergleich der MALDI-TOF-Analysen von P3HT **52** und P3HT-BTF-P3HT **53**

Da die GPC-Analyse aufgrund des hydrodynamischen Volumens des Polystyren-Standards in der Regel für aromatenhaltige konjugierte Polymere zu hohe Molekulargewichte liefert, wurden vom Edukt P3HT-Br **52** und vom Produkt P3HT-BTF-P3HT **53** MALDI-TOF-Spektren aufgenommen. Außerdem ermöglicht MALDI-TOF-Spektrometrie eine Analyse von Makromolekülen unter geringer Fragmentierung, wodurch Rückschlüsse auf den Substitutionsgrad der P3HT-Oligomere erlaubt sind. Abb. 46 zeigt einen Ausschnitt des MALDI-TOF-Spektrums von P3HT-Br **52**.

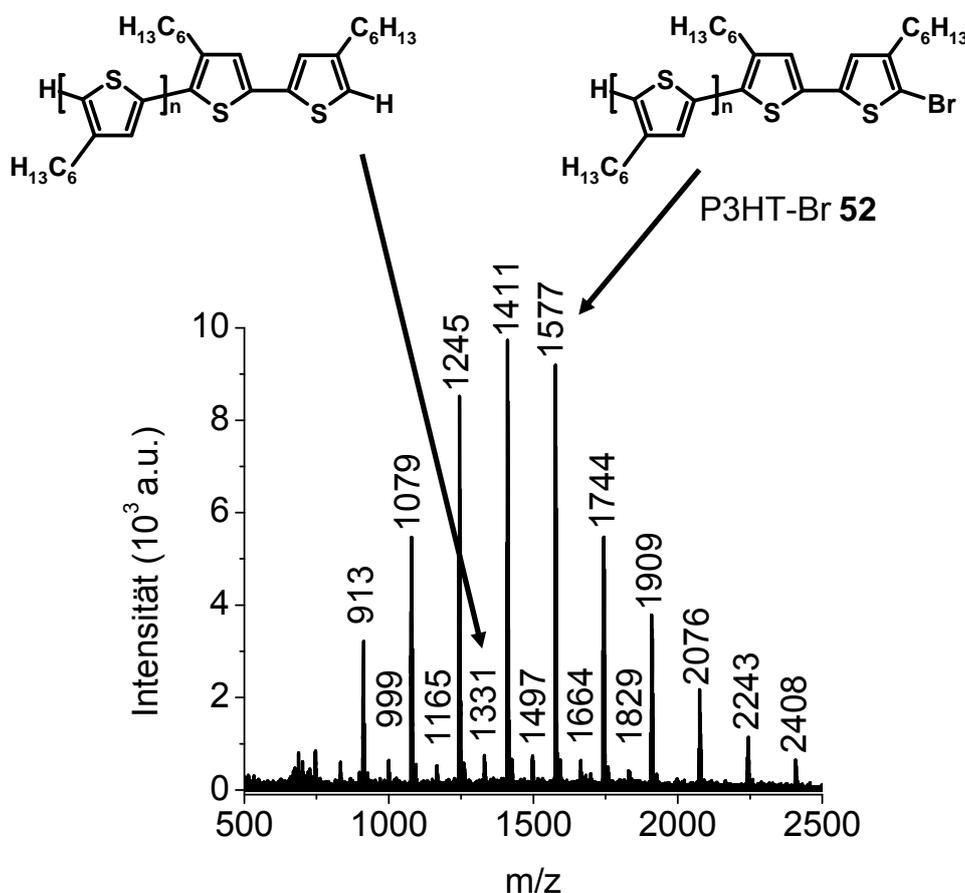


Abb. 46. MALDI-TOF-Spektrum von P3HT-Br **52**: Die Intensitätsverhältnisse der Anteile von nichtbromierten P3HT-H – und P3HT-Br **52** ergeben einen Gehalt von P3HT-Br **52** von 95%; Populationen des bromierten (starke Intensität) und nicht bromierten Produktes (schwache Intensität) treten hervor. Die Differenzen zwischen den intensiven Peaks (P3HT-Br **52**) entsprechen der Masse einer 3-Hexylthiophen-Monomereinheit (166 Da)

Deutlich erkennbar sind zwei Populationen im Spektrum, eine mit großer Intensität und eine weitere mit geringer Intensität (Abb. 46). Peaks mit großer Intensität besitzen um 80 Da größere Molmassen als die Peaks mit kleiner Intensität. Diese Differenz entspricht der Atommasse von Brom. Folglich kann die Population mit großen Intensitäten dem

Monobromderivat zugeordnet werden (P3HT-Br). Die Peaks mit kleineren molaren Massen und geringer Intensität korrelieren mit dem nichtbromierten Derivat P3HT-H (Abb. 46B). Aus dem Vergleich der Intensitäten von P3HT-H und P3HT-Br ergibt sich ein Anteil von 95% an monobromierten Polymer im Edukt P3HT-Br **52**. Darüberhinaus unterscheiden die Kettenlängen des bromierten Produktes untereinander exakt um einen Grundbaustein, da die Differenz zwischen den intensiven Peaks von P3HT-Br **52** immer genau der Masse einer 3-Hexylthiophen-Monomereinheit (166 Da) entspricht.

Das MALDI-TOF-Spektrum des Suzuki-Kupplungsproduktes P3HT-BTF-P3HT **53** aus P3HT-Br **52** und BTF-B **43** unterscheidet sich signifikant vom Edukt-Spektrum (Abb. 47).

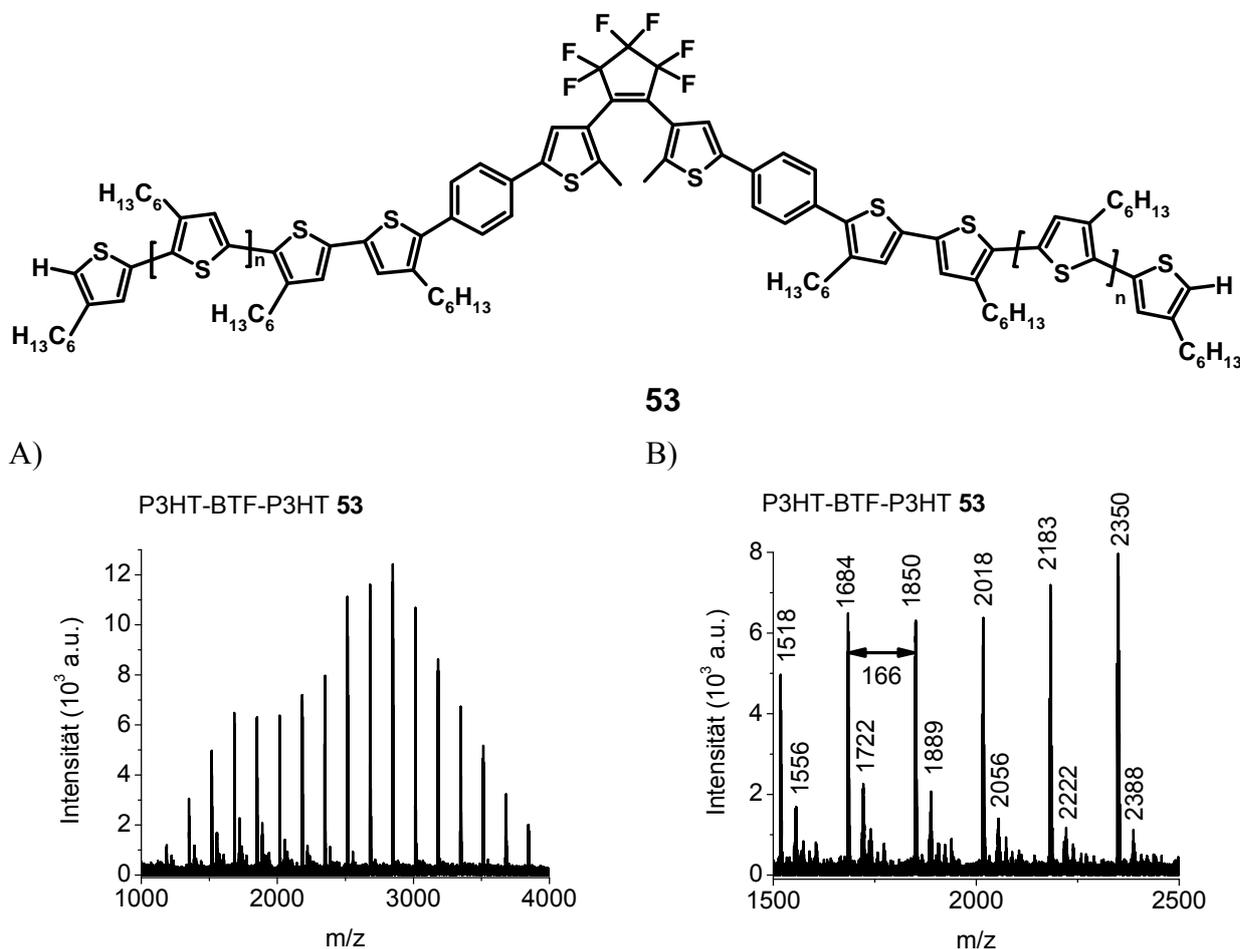


Abb. 47. A) Ausschnitt des MALDI-TOF-Spektrums von P3HT-BTF-P3HT **53**; B) Ausschnittsvergrößerung des MALDI-TOF-Spektrums von **53** mit zweiter Population von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung. Abstand zwischen den intensiven Peaks des Produktes P3HT-BTF-P3HT **53**: 166 Da (= eine 3HT-Einheit).

Das MALDI-TOF-Spektrum von P3HT-BTF-P3HT **53** enthält ebenfalls zwei Populationen, eine mit intensiven Peaks und eine weitere mit Peaks geringerer Intensität. Die Population von

intensiven Peaks enthält große Molmassen und deutet auf das Suzuki-Kupplungsprodukt P3HT-BTF-P3HT **53** hin (Abb. 47A). Ihre Peaks unterscheiden sich untereinander exakt um die Masse einer 3-Hexylthiophen-Monomereinheit von 166 Da, wie dies bereits im Falle des Edukts P3HT-Br **52** der Fall war. Die wenig intensiven Peaks im Bereich kleinerer Molmassen unterscheiden sich untereinander ebenfalls um 166 Da und korrelieren mit nicht umgesetzten P3HT-Br-Polymer (Ausschnittsvergrößerung des Spektrums in Abb. 47B). Der Gehalt an P3HT-Br ist allerdings so gering, dass bei der nachfolgend beschriebenen Endgruppenanalyse nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes P3HT-BTF-P3HT **53** keine bromierten Endgruppen mehr identifiziert werden konnten. Jedoch können auch geringe Anteile von nichtbromierter Ausgangsverbindung P3HT-H in der Population der kleineren Molmassen auftreten. Tab. 15 faßt die Molekulargewichte und Polymolekularitätsindizes von Edukt P3HT-Br **52** und P3HT-BTF-P3HT **53** zusammen, wie sie aus der GPC und der MALDI-TOF-Analyse ermittelt wurden. Aufgrund der Kalibrierung mit Polystyren-Standard, liegen die \overline{M}_n -Werte aus der GPC-Analyse erwartungsgemäß geringfügig höher als die Werte der MALDI-TOF-Analyse.

Tab. 15. Molekulargewichte und Polymolekularitätsindizes des P3HT-Br-Polymers **52** und des Photoschalter-P3HT-Polymers **53**

Polymer	GPC-Messung			MALDI-TOF		
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
52	1500	1700	1,1	1500	1600	1,1
53	3600	4400	1,2	3000	3100	1,1

So wurden für P3HT-Br **52** ein \overline{M}_n -Wert von 1500 gmol^{-1} aus der GPC und MALDI-TOF-Analyse erhalten. Für der Produkt P3HT-BTF-P3HT **53** lieferte die GPC $\overline{M}_n = 3600 \text{ gmol}^{-1}$ und MALDI-TOF 3000 gmol^{-1} . Aus den Molekulargewichten der MALDI-TOF-Analyse wurden die Zahlen der Wiederholungseinheiten in Edukt **52** und Produkt **53** berechnet. In P3HT-Br **52** wurden durch Berechnung gemäß $(166)_n + \text{EG} + 1$ oder $(166)_n + 80 + 1$ neun Thiophen-Wiederholungseinheiten ermittelt¹⁵⁶. In P3HT-BTF-P3HT **53** ergab die Berechnung nach $1 + (166)_n + 518(\text{BTF}) + (166)_n + 1$ sieben Monomereinheiten für jede P3HT-Einheit am Molekül.

Untersuchung der thermischen Eigenschaften von P3HT-Br 52 und P3HT-BTF-P3HT 53

Die thermischen Eigenschaften von P3HT-Br **52** und P3HT-BTF-P3HT **53** wurden mit TGA und DSC mit Heizraten von 10 Kmin^{-1} untersucht. P3HT-Br **52** zersetzt sich in der TGA ab $219 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 48A).

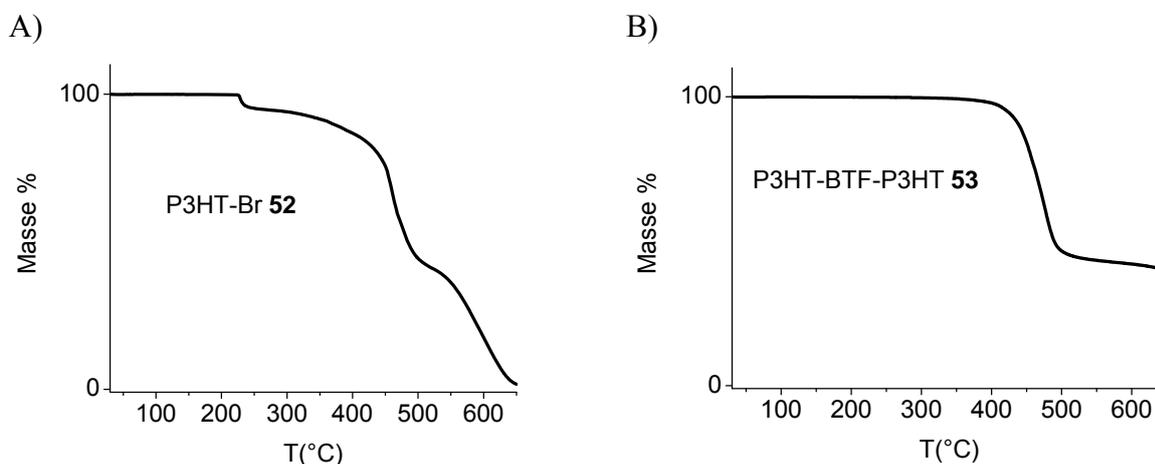


Abb. 48. A) TGA-Kurve von P3HT-Br **52**; B) P3HT-BTF-P3HT **53** - gemessen mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} .

Während der ersten Zersetzungsstufe verliert die Verbindung 5% ihrer Gesamtmasse. Dieser Massenverlust entspricht der Differenz zwischen der Masse eines monobromierten P3HT-Polymer der Masse 1500 g mol^{-1} (MALDI-TOF) und einem nichtbromierten Polymer der gleichen Kettenlänge. Die verbliebenen 95% der Verbindung zersetzen sich in einer zweiten Stufe. P3HT-BTF-P3HT **53** ist dagegen thermisch stabil bis 300°C (Abb. 48B). Danach zersetzt sich die Verbindung ohne Zwischenstufen. Anders als im Falle von **52** sind Abgangsgruppen, wie Bromatome, in der DSC-Kurve des Produktes **53** nicht mehr zu beobachten.

DSC-Messungen an P3HT-Br **52** zeigten in der keine Glas- und Schmelzübergänge im Bereich zwischen Raumtemperatur und 200°C (Heizrate von 10 Kmin^{-1}). Diese Beobachtung ist auf das niedrige Molekulargewicht von P3HT-Br **52** zurückzuführen. Kristalline Bereiche mit geordneten Strukturen sind in diesem Temperaturbereich wenig wahrscheinlich.

Die DSC-Kurven von P3HT-BTF-P3HT **53** (Abb. 49) enthalten einen Glasübergang bei 12°C (Messungen 10, 20, 40 Kmin⁻¹, Meßbereich: -60-200°C) Durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen BTF-Photoschalterstruktur erscheint die Ausbildung geordneter Strukturen noch unwahrscheinlicher als in P3HT-Br **52**. Dadurch sind auch keine Schmelzübergänge zu beobachten. Damit ist bewiesen, dass P3HT-BTF-P3HT **53** bei Raumtemperatur ausschließlich im amorphen, gummielastischen Zustand vorliegt. Dies wird auch durch das transparente Aussehen und eine zähe Konsistenz des photoschaltbaren Polymers P3HT-BTF-P3HT **53** bestätigt.

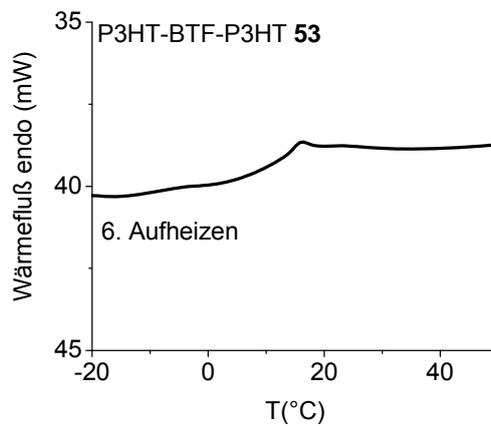
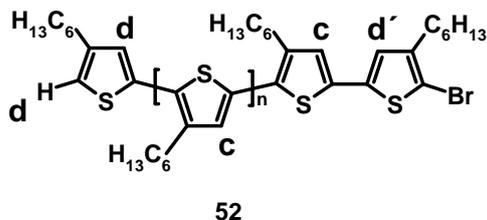


Abb. 49. DSC-Messung von P3HT-BTF-P3HT **53** (Ausschnittsvergrößerung): 6. Aufheizkurve (40 Kmin⁻¹): Glasübergang bei 12°C (Messungen: 10, 20, 40 Kmin⁻¹, Meßbereich: -60–200°C)

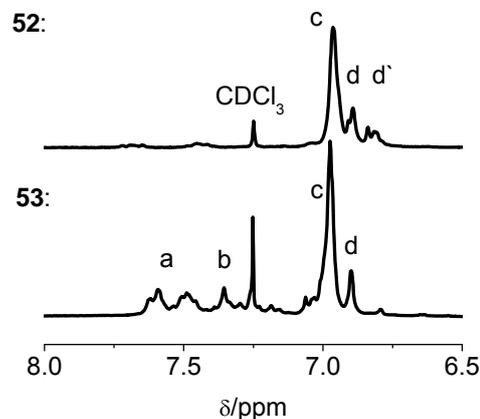
¹H-NMR-Charakterisierung

Die ¹H-NMR-Spektren (Abb. 50) von P3HT-Br **52** und vom P3HT-BTF-P3HT-Polymer **53** beweisen die beidseitige Verknüpfung des BTF-Photoschalters mit P3HT-Einheiten.

A)



C)



B)

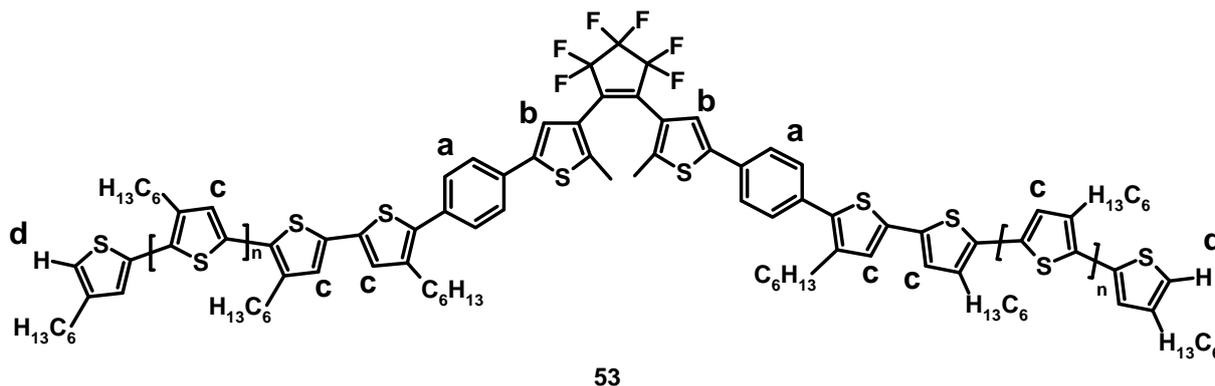
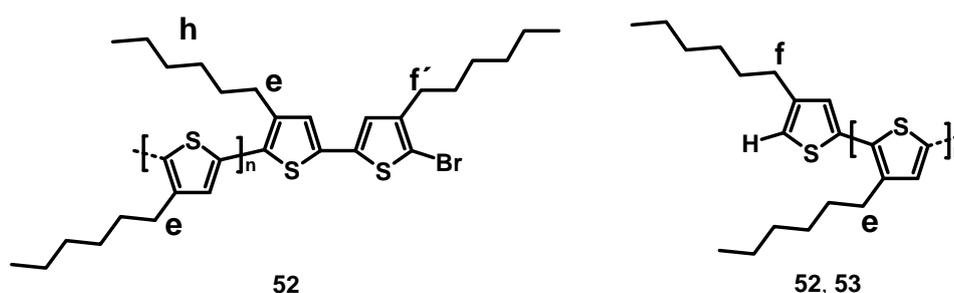


Abb. 50. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Aryl-H) des Photoschalterpolymers P3HT-BTF-P3HT **53** und von P3HT-Br **52**, aufgenommen in CDCl₃: - a: 8H von Phenyl (BTF); b: 2H Thienyl (BTF), c: 12H Thienylen (P3HT); d: 2H Thienylen (Endgruppen in **52** und **53**); d': 1H Thienylen-Br (nur in **52**)

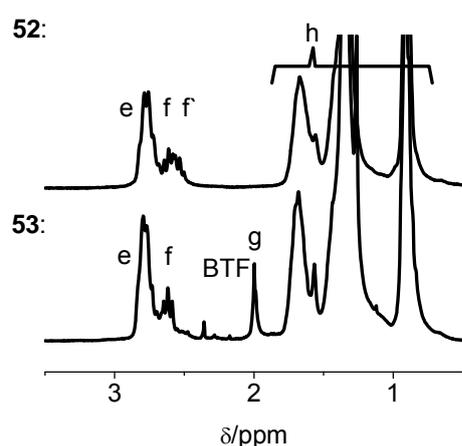
In Übereinstimmung mit der MALDI-TOF-Messung ergeben sich aus der Endgruppenanalyse sieben Wiederholungseinheiten für jede P3HT-Kette im photoschaltbaren Polymer **53**. Die BTF-Photoschalter-Struktur und die P3HT-Einheiten wurden in P3HT-BTF-P3HT **53** durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren von Edukt **52** und Produkt **53** miteinander, läßt sich die C-C-Bindungsbildung verifizieren. An den Arylprotonen-Signalen in beiden Verbindungen erkennt man, dass die bromsubstituierten C-Atome an den P3HT-Enden mit dem BTF-Borolan **43** reagiert haben müssen (Abb. 50C). So findet man im Spektrum von **53** kein ¹H-NMR-Signal der Protonen

(d') in 3-Position der bromsubstituierten Thienyl-Endgruppe (Abb. 50C). Diese erscheinen nur im Spektrum von **52** bei 6,82 ppm. Demgegenüber sind in **53** einzelne Thienylprotonen von P3HT-Enden ohne Bromatom (d) vorhanden, die sowohl im monobromierten Edukt als auch im Produkt mit jeweils 2H und einer chemischen Verschiebung von 6,90 ppm auftreten. Alle anderen Thienylprotonen der P3HT-Einheiten erscheinen sowohl in **52** als auch in **53** mit 6,97 ppm (e). Weitere Beweise für die Bindungsbildung zwischen **52** und **43** liefern die Alkylprotonensignale (Abb. 51B, C). Sowohl die α -Methylengruppen der Thienylringe am bromierten Ende als auch die am nichtbromierten Ende von **52** erzeugen im Spektrum zwei Triplets bei 2,53 ppm (f') und 2,61 ppm (f) (Abb. 51C)¹⁵⁷. Im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes **53** erscheint in diesem Bereich nur noch das Triplett bei 2,61 ppm (f) der nichtbromierten 3HT-Endgruppe.

A)



B)



C)

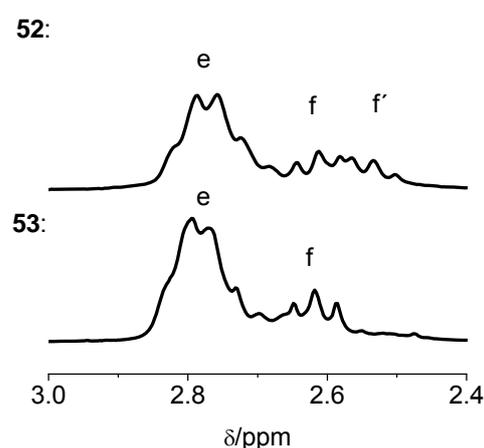


Abb. 51. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Alkyl-H) des Photoschalterpolymers P3HT-BTF-P3HT **53** und von P3HT-Br **52**, aufgenommen in CDCl₃: - e: 24H von α -CH₂; f: 4H in **53**, 2H in **52**, von α -CH₂ der Thienyl-H, Endgruppen in **52** und **53** f': 2H von α -CH₂ (Endgruppe Thienyl-Br nur in **52**, nicht mehr in **53**), g: 6H von -CH₃ (BTF), h: 154H von -(CH₂)₄CH₃

Zusätzlich bestätigt das ^{13}C -NMR-Spektrum die Bindung des Photoschalters mit den P3HT-Einheiten mit einem neuen Signal bei 119,69 ppm. Dieses kommt weder im BTF-Borolan **43** noch im P3HT-Br **52** vor. Folglich kann es einem C-Atom zugeordnet werden, das eine 3HT-Einheit trägt.

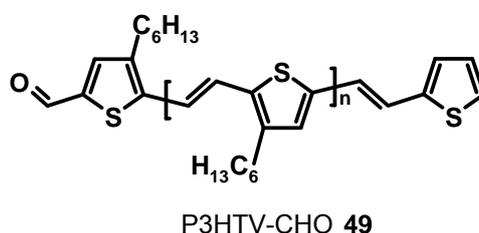
3.4.4 Optische Eigenschaften der photoschaltbaren Polymere

Die vergleichende Untersuchung der optischen Eigenschaften der synthetisierten Polymere **46**, **49**, **50**, **51** und **53** erfolgte durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung (Toluen) und im Film.

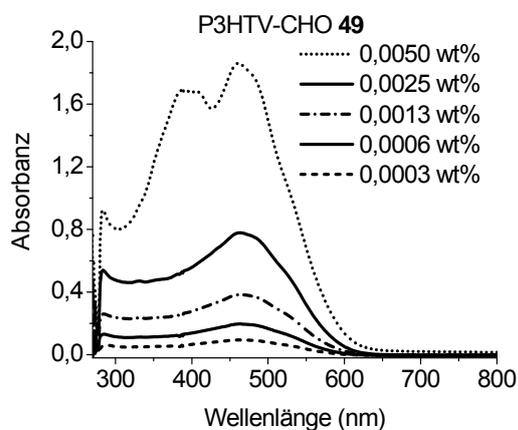
Absorption des P3HTV-Polymers **49**

Um das Absorptionsverhalten von Poly(3-hexylthienylvinyl) zu studieren, wurden UV/Vis-Spektren des Polymers P3HTV-CHO **49** in einer Verdünnungsreihe in Toluol aufgenommen (Abb. 52B).

A)



B)



C)

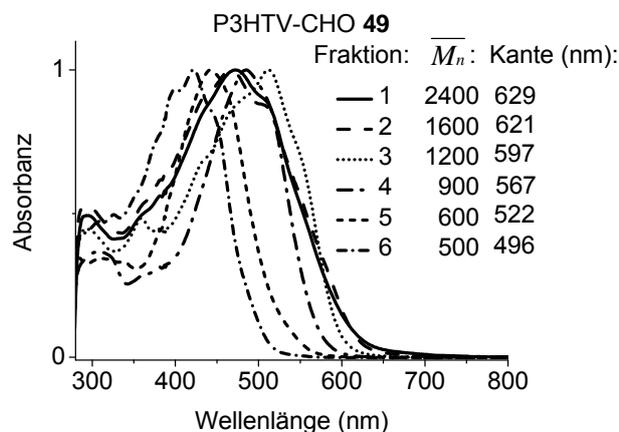


Abb. 52. A) Struktur von P3HTV-Polymer **49**; B) UV/Vis-Spektren von **49** in Toluollösungen mit abnehmender Konzentration; C) In Toluol aufgenommene UV/Vis-Spektren der Polymerfraktionen nach Auftrennung von P3HTV-CHO **49** über präparative GPC.

In einer 0,005 wt%igen Lösung von **49** in Toluol findet man eine Bande mit drei Absorptionsmaxima. Das langwelligste dieser Maxima liegt bei $\lambda_{\max}/\text{nm} = 461$ nm. Ein zweites Maximum mit geringerer Intensität erscheint bei 388 nm und ein drittes mit der kürzesten Wellenlänge bei 284 nm. Außerdem tritt eine schwache Schulter bei 530 nm auf. Die mittlere Absorptionsbande von 388 nm verschwindet bei zunehmender Verdünnung. Auch im Film bleibt diese Struktur des UV/Vis-Spektrums erhalten, jedoch sind die Absorptionsmaxima durch den hohen Grad an π - π -Wechselwirkungen zwischen den planaren Thienylvinylstrukturen erwartungsgemäß bathochrom verschoben. Das Auftreten der Absorptionsbande bei 388 nm Absorptionsbanden ist eindeutig auf Konzentrationseffekte zurückzuführen. Sie ist bei niedrigeren Konzentrationen nicht mehr detektierbar, dort erscheinen nur noch zwei Maxima (284 und 466 nm). Anders als die konzentrationsabhängige Bande bei 388 nm ist die langwelligste Absorption bei 466 nm unabhängig von äußeren Einflüssen, z.B. von der Konzentration. Sie kann einem π - π^* -Übergang zugeschrieben werden. Bei hohen Konzentrationen können in Polythienylen-Vinylenen intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zu einer Aufspaltung in eine blauverschobene und eine rotverschobene Bande führen¹⁵⁸). Dieser Effekt kann einerseits zur kürzerwelligen Absorption bei 388 nm führen und andererseits die schwach ausgeprägte Schulter bei 530 nm verursachen.

Nach Auftrennung von P3HTV-CHO **49** über präparative GPC (Abb. 52C) zeigen die UV/Vis-Spektren der einzelnen Polymerfraktionen eine tendenzielle Verschiebung der Absorptionskanten zu größeren Wellenlängen mit zunehmenden Molekulargewichten. In Tab. 16 sind die Molekulargewichte, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -Werte, und Absorptionsmaxima und Absorptionskanten (λ_{Kante}) gegenübergestellt.

Tab. 16. Polymerfraktionen **49** nach Auftrennung mit präparativer GPC – Molekulargewichtsverteilungen (GPC, Oli, THF, Kalibrierung mit Polystyren-Standard), Absorptionsmaxima und Absorptionskanten

Fraktion	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	λ_{\max} (nm)	λ_{Kante} (nm)
49-1	2400	2900	1,2	472	629
49-2	1600	1800	1,1	466	621
49-3	1200	1200	1,0	511	597
49-4	900	1000	1,1	495	567
49-5	600	600	1,0	443	522
49-6	500	500	1,0	422	496

Diese beobachtete bathochrome Verschiebung der Absorptionskanten korrespondiert mit kleineren HOMO-LUMO-Abständen bei zunehmender Konjugationslänge. Mit steigenden Molekulargewichten verringern sich die Unterschiede zwischen den Absorptionskanten der einzelnen Fraktionen.

Durch die starre Thienylvinyl-Struktur ist im P3HTV-CHO **49** eine effiziente Konjugation möglich. Bekanntermaßen führt die Verlängerung der Polymerketten zu einer Ausdehnung der Konjugationslänge und einer bathochromen Verschiebung von λ_{\max} . Die HOMO-LUMO-Abstände verringern sich und die Extinktionskoeffizienten ε nehmen zu. Erwartungsgemäß verhalten sich die Energien der energieärmsten π - π^* -Übergänge umgekehrt proportional zur Anzahl der Doppelbindungen. Die langwelligste Absorption mit der höchsten Extinktion ist dem energieärmsten 0–0-Übergang der Grundzustandsabsorption $S_0 \rightarrow S_1$ zuzuordnen¹⁵⁹).

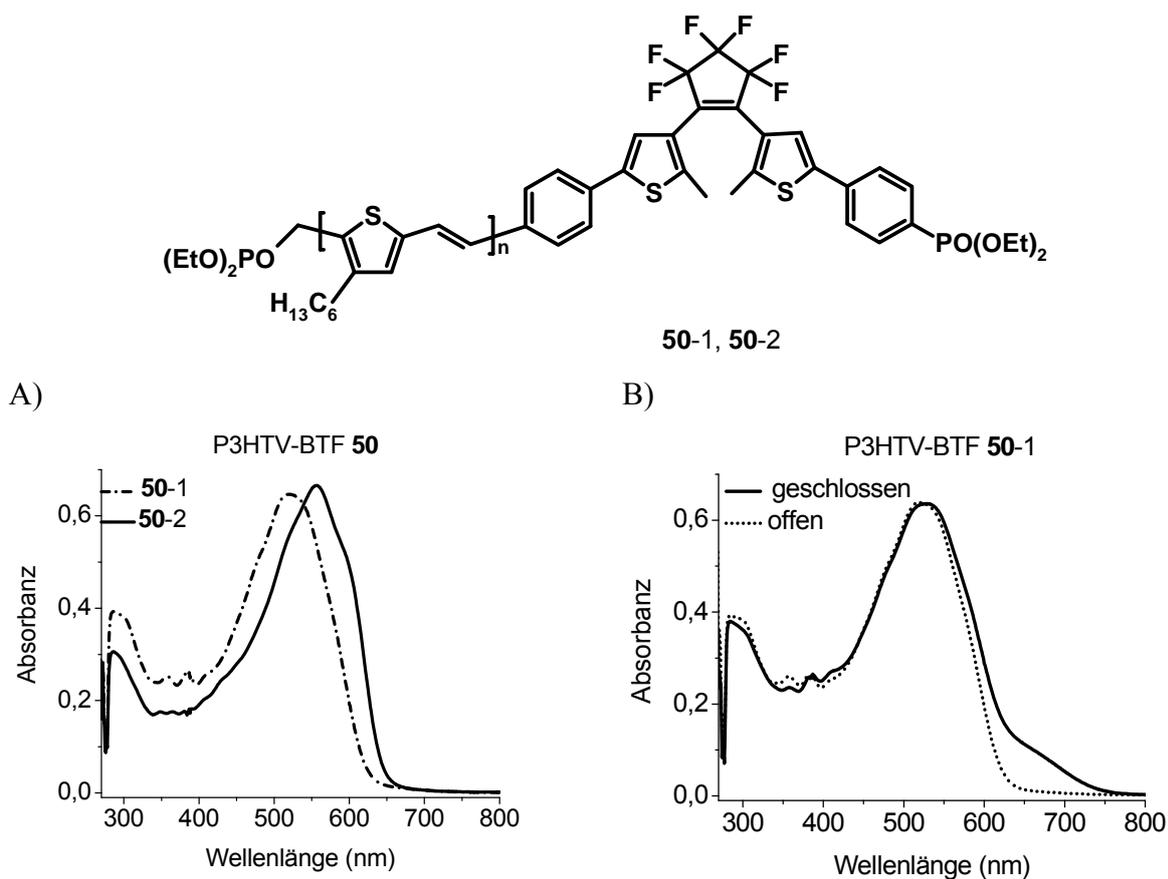
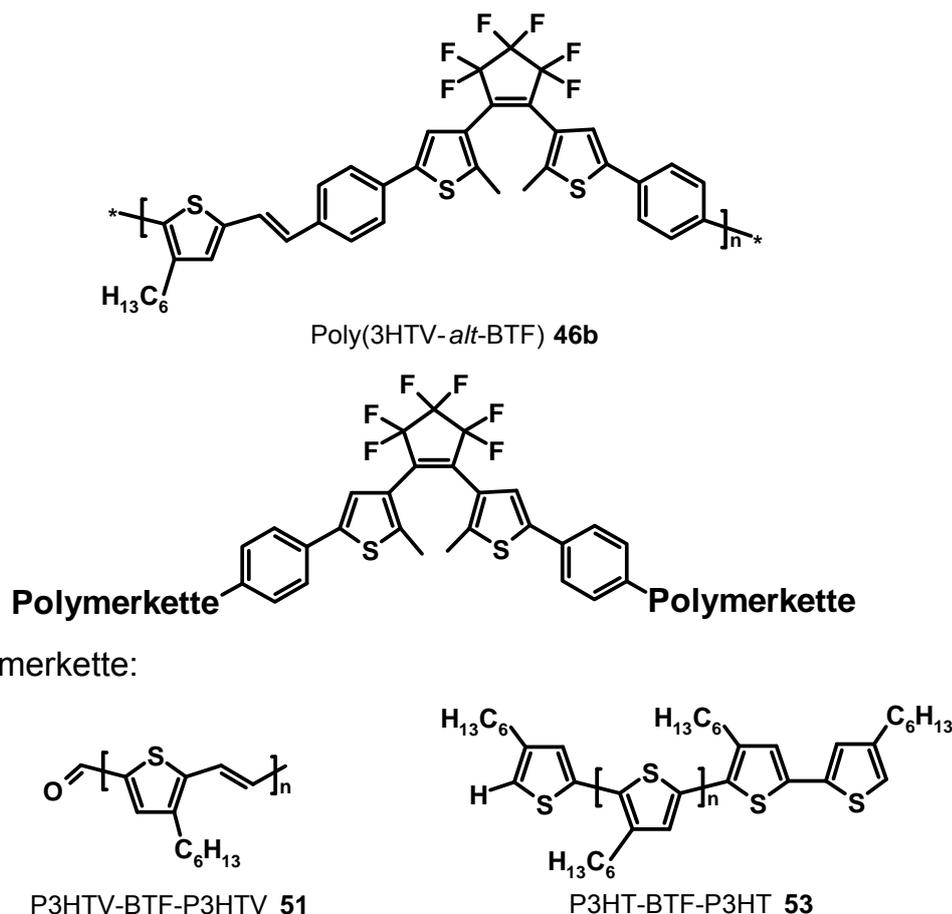


Abb. 53. Absorptionsspektren von P3HTV-BTF **50** nach der Lösungsmittlextraktion, aufgenommen in 0,002%iger Lösung in Toluol: A) P3HTV-BTF **50-1** (Acetonfraktion) und P3HTV-BTF **50-2** (Methylenchloridfraktion); B) P3HTV-BTF **50-1** im offenen und geschlossenen Zustand.

Zwischen 640 und 780 nm tritt die Bande des geschlossenen Photoschalterchromophors auf. Die UV-Absorption der Photoschaltereinheit wird von der kurzwelligen Absorption des P3HTV-Polymers überlagert. Auch das Absorptionsmaximum der geschlossenen BTF-Einheit liegt teilweise unter dem P3HTV-Absorptionsbereich.

*Vergleichende Untersuchung der Absorption der photoschaltbaren Polymere Poly(3HTV-alt-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53***

Im Folgenden werden die photoschaltbaren Polymere **46b**, **51** und **53** in ihrem Absorptionsverhalten miteinander verglichen. Dazu sollen zunächst wesentliche Strukturmerkmale dieser photoschaltbaren Polymere in Erinnerung gerufen werden. Schema 54 zeigt die Strukturen der photoschaltbaren Polymere Poly(3HTV-alt-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51**, und P3HT-BTF-P3HT **53**. Poly(3HTV-alt-BTF) **46b** verfügt über eine alternierende Anordnung von 3HTV-Einheiten.



Schema 54. Strukturen der photoschaltbaren Polymere: Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51**, P3HT-BTF-P3HT **53**

Dabei geht es um die Frage, welche Absorptionseigenschaften eine alternierende Anordnung von Thienylen-Vinylen und BTF im Vergleich mit blockartigen Thienylen-Vinylen-Ketten und P3HT-Ketten hervorruft und wie sich die UV/Vis-Spektren von blockartigen P3HT-Ketten und Thienylen-Vinylen-Ketten in BTF-haltigen Systemen voneinander unterscheiden. Um Unterschiede in den optischen Eigenschaften der alternierenden Copolymere **46a** ($\overline{M}_n = 2100$; $\overline{M}_w = 7900$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,8$) und **46b** ($\overline{M}_n = 3500$; $\overline{M}_w = 21700$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6,2$) feststellen zu können, sind Abb. 54A und Abb. 54B die normierten UV/Vis-Spektren von **46a** und **46b** jeweils mit offener und geschlossener Photoschaltereinheit in Toluol gegenübergestellt:

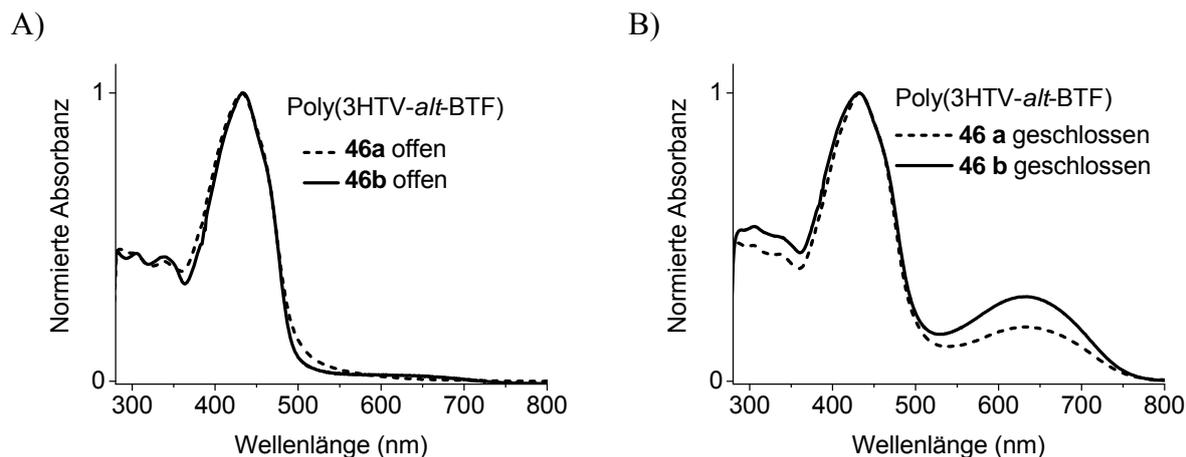


Abb. 54. Überlaindergelegte normierte UV/Vis-Spektren der Polymere Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** ($\overline{M}_n = 2100$; $\overline{M}_w = 7900$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,8$) und **46b** ($\overline{M}_n = 3500$; $\overline{M}_w = 21700$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6,2$), aufgenommen in Toluol A) Offene BTF-Photoschaltereinheit; B) Geschlossene BTF-Photoschaltereinheit

Aus den übereinandergelegten normierten UV/Vis-Spektren geht hervor, dass die Absorptionsbanden von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** und **46b** sowohl im offenen als auch im geschlossenen Zustand in Form und Lage übereinstimmen. Die optischen Eigenschaften der alternierenden photoschaltbaren Polymere werden deshalb im Folgenden exemplarisch an Poly(3HT-*alt*-BTF) **46b** gezeigt und diskutiert. Die Photoschaltereinheit in Verbindung **51** trägt beidseitig P3HTV-Einheiten. Auch der Photoschalter in **53** ist auf beiden Seiten mit P3HT-Einheiten substituiert. Da bei Aryl-Vinyl-Systemen (PPV und PTV) in bestimmten Lösungsmitteln mehrfach über Aggregatsbildungen berichtet wurde^{160,161}, erfolgte die weitere Untersuchung der optischen Eigenschaften in Verdünnungsreihen. In den Konzentrationsbereichen der verwendeten Lösungen konnten keine Aggregatsbildungen festgestellt werden. Abb. 55 zeigt die UV/Vis-Spektren der Systeme Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53** und in Lösung und im Film, sowie bei offenem und geschlossenem BTF-Photoschalter. P3HT-Br **52** dient als Referenz für die Untersuchung des Systems **53**.

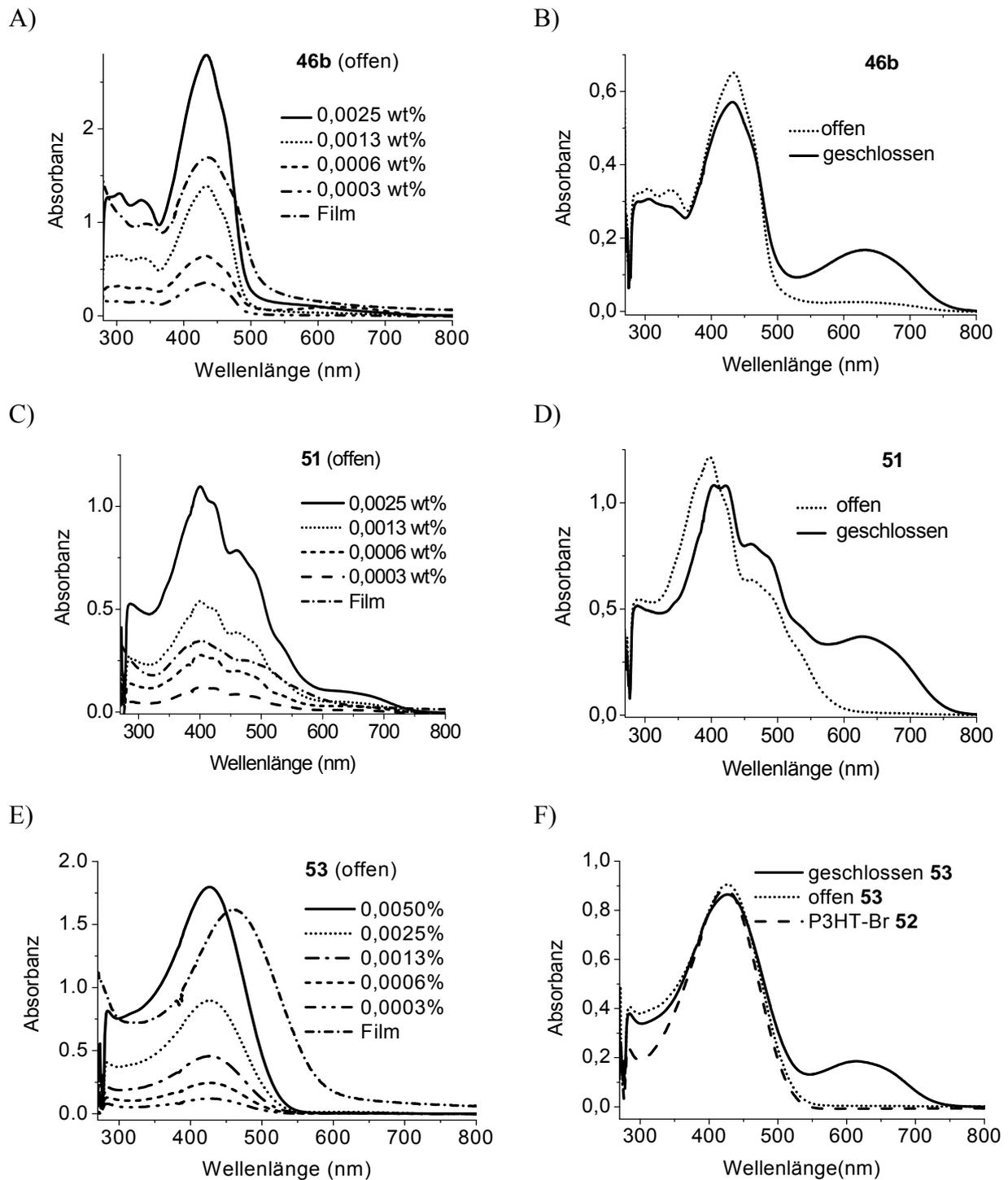


Abb. 55. UV/Vis-Spektren von photoschaltbaren Polymeren (offene Form) in Verdünnungsreihen in Toluol und im Film (Filmspektren vergrößerter Maßstab): A) Poly(3HTV-*alt*-BTF)-System **46b**; C) P3HTV-BTF-P3HTV-System **51**; E) P3HT-BTF-P3HT-System **53** - Absorptionen der offenen und geschlossenen Form in Toluol: B) Poly(3HTV-*alt*-BTF)-System **46b**; D) P3HTV-BTF-P3HTV-System **51**; F) P3HT-BTF-P3HT-System **53**.

Folgende Ergebnisse lassen sich aus den UV/Vis-Messungen entnehmen:

a) Alle Systeme zeigen intensive Absorptionsbanden, die durch ihre konjugierten Polymer-Einheiten hervorgerufen werden (Abb. 55). Im alternierend angeordneten Poly(3HTV-*alt*-BTF)-System **46b** dominiert im UV/Vis-Spektrum eine intensive, wenig strukturierte Bande mit einem Absorptionsmaximum von 432 nm und mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei 465 nm (Abb. 55A). Die blockartig angeordnete P3HTV-Einheit des Systems P3HTV-BTF-P3HTV **51** absorbiert bei 400 und 459 nm (Abb. 55C). Gegenüber der stark strukturierten UV/Vis-Spektren von **51** zeigt P3HT-BTF-PT3HT **53** (Abb. 55E) die charakteristische unstrukturierte Bande der P3HT-Einheit mit $\lambda_{\max} = 427$ nm. Sie entspricht nach ihrer Form und ihrem Absorptionsmaximum genau der Bande des P3HT-Polymers **52** mit seinem λ_{\max} von 423 nm.

b) Anders als der P3HTV-Monoaldehyd **49** zeigen die in Verdünnungsreihen aufgenommenen UV/Vis-Spektren der photoschaltbaren Polymere **46b**, **51** und **53** keinerlei Konzentrationseffekte für einen Konzentrationsbereich von 0,00015 - 0,0025 wt%. Auch im Film bleibt die Bandengestalt der Spektren weitgehend erhalten, jedoch sind im Film bathochrome Verschiebungen zu beobachten. Beispielsweise findet man in **51** eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums der P3HTV-Einheit um 13 nm. Die größte bathochrome Verschiebung von der Lösung zum Film zeigt die P3HT-Einheit von **53** mit 36 nm. Dagegen bleibt das Absorptionsmaximum im alternierenden System **46b** nahezu unverändert (Abb. 55A, C, E).

c) Die intensive Bande im System **46b** (436 nm) behält im offenen und geschlossenen Zustand der BTF-Einheit ihre Lage (Abb. 55B). Allerdings ist hier eine geringe Änderung ihrer Intensität zu beobachten. In Analogie zu den übrigen Systemen tritt bei geschlossenem Photoschalter dessen typische langwellige Absorption auf. (**46b**: 634 nm, **51**: 628 nm, **53**: 612 nm). Zudem sind im System **46b** zwischen 280 und 360 nm die UV-Absorptionen der BTF-Struktur erkennbar. Sie erscheinen bei 306 nm im offenen und bei 340 nm im geschlossenen Zustand. Damit sind die Voraussetzungen für eine selektive Anregung der Photoschaltereinheit gegeben. Wie im Falle der alternierenden Anordnung der Chromophore in **46b**, wurde auch in den Systemen **51** und **53** aufgrund der kurzen Polymer-Ketten (P3HTV: $n = 2$; P3HT $n = 7$) eine geringe Überlappung der Absorptionen von geschlossenem Photoschalter- und Polymer-Einheit erreicht. Intensitäten und Lage der Absorptionsbanden

von P3HTV im Spektrum hängen in **51** stark davon ab, ob der Photoschalter offen oder geschlossen ist. So zeigt der Übergang bei 400 nm bei geschlossenem Photoschalter eine bathochrome Verschiebung nach 422 nm. (Abb. 55D). Außerdem nimmt die Intensität der Bande bei 460 nm in der geschlossenen Form zu, ihre Wellenlänge bleibt dagegen unverändert. Demgegenüber verhalten sich die UV/Vis-Spektren von **53** mit offener und geschlossener Photoschaltereinheit wie die Summe der Absorptionsspektren von P3HT- und BTF-Strukturelementen (Abb. 55F). Die Absorptionseigenschaften der photoschaltbaren Polymere **51**, **53** und **46b** sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

Tab. 17. Absorption der photoschaltbaren P3HTV- und P3HT-Polymere **46b**, **51**, und **53** λ_1 (nm) = Thienylen-Vinylen oder P3HT-Absorption im photoschaltbaren Polymer; λ_2 (nm) = geschlossener BTF-Photoschalter – ^{a)} Absorptionsmaximum nicht bestimmbar (langwellige Absorptionsbande von BTF (geschlossen) nur als Schulter sichtbar)

Polymer	λ_1 (nm)		λ_2 (nm)	
	Toluen	Film	Toluen	Film
46b	432	436	634	630
51	459	473	628	645 ^{a)}
53	426	462	612	625 ^{a)}

Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie erlauben folgende Interpretationen:

a) Thienylen-Vinylen-Strukturelemente in den Systemen Poly(3HTV-*alt*-BTF) und **46b** P3HTV-BTF-P3HTV **51** erzeugen in Lösung und im Film Absorptionsbanden mit Schwingungsfeinstrukturen. Dies deutet darauf hin, dass Polythienyl-Vinylene in Lösung in einer planaren, starren Geometrie verharren, wie auch von anderen PTV-Polymeren berichtet wurde¹⁶²⁾. Dagegen findet man bei P3HT-BTF-P3HT **53** eine strukturlose, breite Absorptionsbande in Lösung und im Film. Wegen abstoßender Wechselwirkungen der 3-Hexylthienyl-Wiederholungseinheiten in den P3HT-Polymeren liegt eine weniger planare Geometrie als in Thienylen-Vinylen-Polymeren vor. Die Thiophenringe im P3HT-Polymerückgrat stehen außerdem untereinander in einem bestimmten Torsionswinkel¹⁶³⁾. Das Lösungsmittel kann dadurch mit den Alkylsubstituenten effizienter wechselwirken. Deshalb sind auch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Alkyl-Thienylketten schwächer als in Thienyl-Vinylen-Systemen. Darüberhinaus nähern sich die P3HT-Blöcke im System **53** mit

ihren jeweils sieben Wiederholungseinheiten ihrer maximalen durchschnittlichen Konjugationslänge, sodaß wenig Veranlassung besteht die Konjugation auf die BTF-Einheit zu erweitern. Demgegenüber sind die P3HTV-Ketten mit nur zwei oder drei Wiederholungseinheiten im System **51** noch weit von der maximalen Konjugationslänge für PTV entfernt. Folglich können die P3HTV-Einheiten ihre Konjugation über die starre Vinylbindung auf die BTF-Einheit ausdehnen. Ohne thermische Vorbehandlung (Tempern) im Film aufgenommene UV/Vis-Spektren von **53** zeigen ebenfalls keine Feinstruktur. Jedoch deutet die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der P3HT-Einheit um 36 nm auf ein im festen Zustand höher geordnetes Material und auf π - π -Wechselwirkungen zwischen den P3HT-Ketten. Im Allgemeinen begünstigt ein flaches und starres Polymerrückgrat die Ausdehnung von π -Konjugationen im festen Zustand, folglich kommt es in konjugierten Polymeren zu einer starken bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden. Frühere Untersuchungen von P3HT-Absorptionen ergaben, dass Feinstrukturen¹⁶⁴⁾ und Schultern in den UV/Vis-Spektren von Filmen erst bei höheren Molmassen ($M_n > 5000$ g/mol) auftreten¹⁶⁵⁾. Die Bandenstruktur der P3HT-Absorption im Film hängt von Molekulargewichten, vom Polymolekularitätsindex und von der Schichtdicke des Films ab¹⁶⁶⁾. Bekanntermaßen sind erst bei höhermolekularen P3HT-Fractionen ausgeprägte Lamellenstrukturen anzunehmen, in denen die Rotation der Thienyleinheiten behindert wird. Dieser Effekt scheint im Falle der kurzkettigen P3HT-Einheiten in **53** gering zu sein, wie auch die thermischen Untersuchungen (Abschn. 3.4.3) keinerlei Hinweise auf geordnete Strukturen lieferten. So gleichen die UV/Vis-Spektren der kurzkettigen P3HT-Polymere **52** mit $M_n = 1500$ g/mol¹ (GPC, kalibriert mit PS-Standard) und des P3HT-BTF-P3HT Polymers **53** ihrer Gestalt nach den Spektren in Lösung. Dies korreliert mit der Beobachtung, dass in der DSC-Kurve von **53** kein Schmelzübergang aufgefunden werden konnte (s. Abschn. 3.4.3). Über den Kristallinitätsgrad des Polymers im festen Zustand und über den Anteil geordneter Strukturen in einer weniger geordneten, amorphen Matrix können erst nach einer Röntgenstrukturanalyse¹⁶⁷⁾ Aussagen getroffen werden. Außerdem ist anzunehmen, dass die sperrige BTF-Struktur in P3HT-BTF-P3HT **53** zusätzlich die Ausbildung geordneter kristalliner Bereiche behindert.

b) Im Vergleich zu den blockartigen Aufbau der Polymere **51**, **52** und **53** führt die alternierende Anordnung von Thienyl-Vinyl- und BTF-Grundbausteinen in **46b** zu Besonderheiten in den Absorptionseigenschaften. So lässt sich im System Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** das Absorptionmaximum bei 432 nm nicht mit einem Chromophor

erklären, dessen Konjugationslänge nur auf eine Thienylen-Vinylen-Einheit beschränkt ist. Mit zwei Phenylgruppen der BTF-Einheit, zwei Vinylgruppen und einer in der Mitte liegenden Thienyleinheit kommt man auf insgesamt 22 π -Elektronen, die am Chromophor beteiligt sind. Jeweils 6 Elektronen stellen die Arylgruppen (Thienyl und Phenyl) zur Verfügung und jeweils 2 Elektronen tragen die beiden Vinylgruppen bei (Abb. 56).

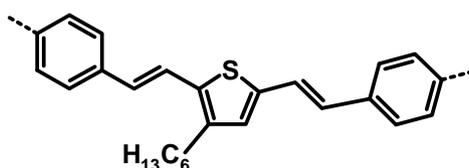


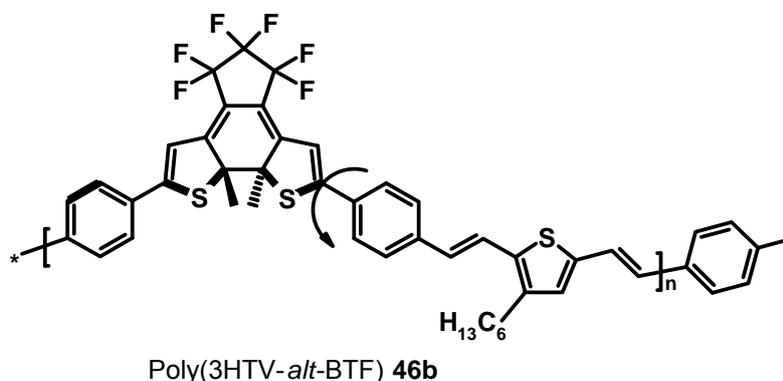
Abb. 56. Chromophorsystem in Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, das zu einem Absorptionmaximum bei 432 nm führt. Die Konjugationslänge über Doppelbindungen mit insgesamt 22 π -Elektronen ist auf eine Thienylen-Vinylen-Einheit und zwei Phenylringe ausgedehnt, die von den BTF-Einheiten gestellt werden: jeweils 6 Elektronen stellen die Arylgruppen (Thienyl und Phenyl) zur Verfügung und jeweils 2 Elektronen tragen die beiden Vinylgruppen bei.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums stimmt mit Literaturwerten annähernd überein, die in Abhängigkeit von der Zahl der π -Elektronen in Polythienylvinyleen gefunden wurden¹⁶⁸. Dadurch weisen Form, Lage und Intensität der Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 432$ nm) auf eine effiziente Konjugation der Phenylen- und 3-Hexylvinyleneinheiten über die Vinylengruppen. Folglich bilden diese ein gemeinsames Chromophorsystem.

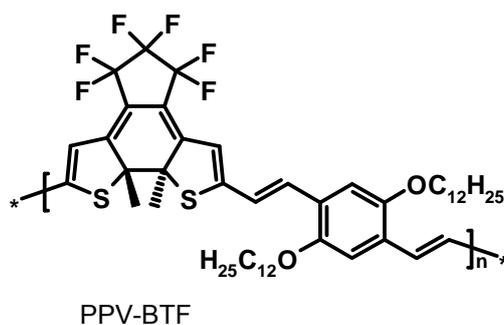
c) Die Lage und Intensität der Absorptionsbanden der photoschaltbaren Polymere, hängt im unterschiedlichen Maße davon ab, ob die Photoschaltereinheit offen oder geschlossen ist. Im Falle einer alternierenden Anordnung von Thienylen-Vinylen- und BTF-Grundbausteinen bleibt die Lage der schwach strukturierten Absorptionsbande des Poly(3HTV-*alt*-BTF)-Systems **46b** mit $\lambda_{\text{max}} = 432$ nm im offenen wie im geschlossenen Zustand des Photoschalters unverändert. Allein ihre Extinktion ist bei geschlossener BTF-Einheit geringfügig kleiner. Die alternierende Anordnung von Photoschaltchromophor und 3-Hexylthienylvinyl-Chromophor erhöht den Anteil an sterisch anspruchsvollem BTF-Photoschalter im Polymerrückgrat und erschwert dadurch die Ausbildung einer planaren Geometrie, die sich über weite Entfernungen im Molekül erstrecken könnte. Die Torsionsbewegungen der Polymerketten sind weniger eingeschränkt, ein Umstand, der auch die geringe Struktur der Absorptionsbande bei 432 nm erklärt. Aufgrund der effizienten Konjugation zwischen den

Phenylgruppen von BTF und der 3-Hexylthiophen-Vinylen-Einheit finden diese Torsionsbewegungen im Polymerrückgrat bevorzugt zwischen den Phenylgruppen von BTF und der Thierylgruppe in BTF statt (Schema 55A).

A)



B)



Schema 55. Vergleich von Chromophoren in alternierenden Copolymeren: A) Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** B) PPV-BTF-Struktur von Bertarelli et. al.¹⁷²⁾.

Die alternierenden PPV-BTF-Systeme (Schema 55B) von Bertarelli et al.¹⁶⁹⁾ zeigen ähnliche, aber kurzwelligere Absorptionsbanden (420 nm), die aber vom geschlossenen oder offenen Schalter viel stärker beeinflusst werden als im vorliegenden System **46b**. Anders als Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** enthalten diese alternierenden PPV-BTF-Systeme keine Phenylgruppen in der Photoschalterstruktur. Daraus geht klar hervor, dass Phenylringe am Photoschalter mit den Vinylgruppen und den 3-Hexyl-Thienylringen gemeinsam maßgeblich die optischen Eigenschaften eines konjugierten photoschaltbaren Polymers bestimmen (Schema 55A). Außerdem wirkt die Phenylvinyl-3-hexylvinylphenyl-Chromophor in **46b** als elektronenreicher Donor und schiebt bei geschlossenem Photoschalter Elektronendichte auf die BTF-Einheit. Daraus ergibt sich eine Rotverschiebung der Absorption des geschlossenen BTF im Polymer. Dies bestätigt ein Vergleich mit dem

UV/Vis-Spektrum des geschlossenen methylysubstituierten Photoschalter-Referenzmolekül BTF-Me **33**. Die Spektren zeigen, dass die geschlossene Photoschaltereinheit im Polymer **46b** mit 634 nm um 48 nm energieärmer absorbiert als das geschlossene Referenzmolekül BTF-Me **33** (586 nm) (Abb. 57).

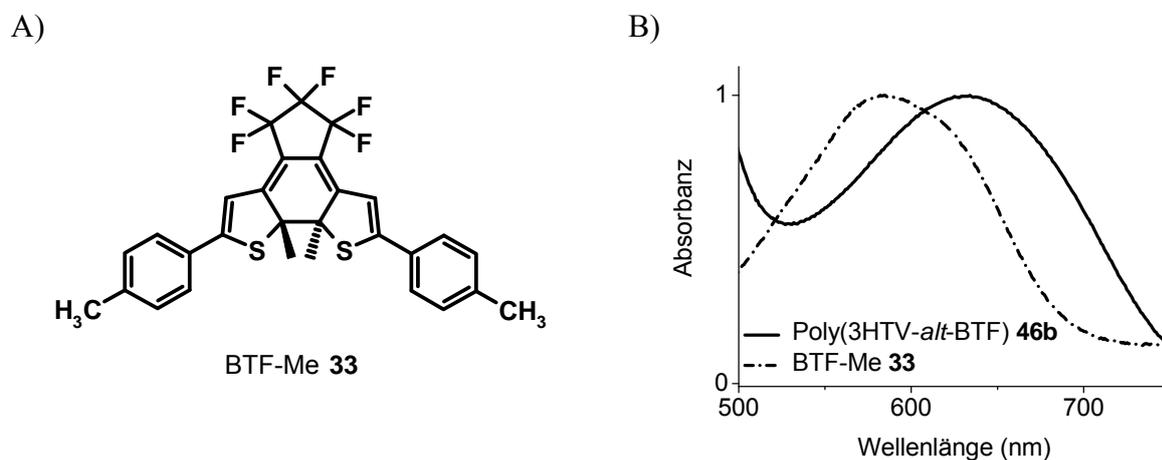


Abb. 57. A) Struktur des geschlossenen Referenzmoleküls BTF-Me **33**; B) Normierte Absorptionsspektren von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** und von BTF-Me **33**, geschlossene Form

Zudem besitzt das konjugierte Ringsystem der geschlossenen Photoschaltereinheit (Schema 55A) einen ausgeprägten Akzeptorcharakter, der diesen Effekt verstärkt. Dieser wird zusätzlich durch die stark elektronenziehende Perfluorocyclopentenbrücke¹⁷⁰⁾ erhöht. Demgegenüber bewirkt in einem konjugierten Polymer der Verzicht auf die Fluorsubstituenten am Photoschalter eine wesentlich geringere Rotverschiebung seiner Absorption in der geschlossenen Form¹⁷¹⁾. Eine alternierende Anordnung von Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Einheiten im Polymerrückgrat führt damit zu einer zusätzlichen Absenkung der HOMO-LUMO-Abstände bei geschlossener Photoschaltereinheit. Dieses Zusammenspiel von Donor- und Akzeptoreigenschaften nutzt man auch in konjugierten Polymeren mit niedriger Bandlücke^{172,173)}. Anders als in Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** übt der Photoschalter im System P3HTV-BTF-P3HTV **51** einen starken Einfluß auf die Absorption der mit ihm verbundenen Polymereinheit aus. An diesem Beispiel wird deutlich wie Chromophore, die in direkter Konjugation mit dem Photoschalter stehen, mit dem erweiterten Polyensystem der geschlossenen BTF-Einheit wechselwirken. Dadurch kommt es zu der beobachteten bathochromen Verschiebung der P3HTV-Absorption und zur Zunahme deren längerwelligen Absorptionsbande bei geschlossener BTF-Einheit. Die starre Vinylenbrücke zwischen BTF- und P3HTV-Einheit sorgt offenbar für eine effiziente

Konjugation über das gesamte Molekül. Diese effiziente Konjugation scheint in P3HT-BTF-P3HT **53** zwischen P3HT und BTF durch die Torsion zwischen den aromatischen Ringen von P3HT und BTF weniger ausgeprägt zu sein. Dadurch wird auch der Einfluß des Photoschalters im offenen und geschlossenen Zustand auf die Absorptionsbanden der P3HT-Einheit bei P3HT-BTF-P3HT **53** wesentlich kleiner. Die erweiterte konjugierte Polyenstruktur der geschlossenen BTF-Einheit in **53** verändert nicht die Lage der P3HT-Bande ($\lambda_{\max} = 427$ nm).

Fluoreszenz der Polymere P3HTV-CHO **49** und P3HT-Br **52**

Um die das Emissionsverhalten der reinen Polymere ohne Photoschaltereinheit zu untersuchen, wurden zunächst die Fluoreszenzspektren der Polymere P3HTV-CHO **49** und P3HT-Br **52** in Toluol aufgenommen. Die Anregung der Emission erfolgte jeweils am Absorptionsmaximum der Thienylen-Vinyl- und der P3HT-Einheiten. Abb. 58 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von Verdünnungsreihen des P3HTV-Polymers **49** und des P3HT-Polymers **52**.

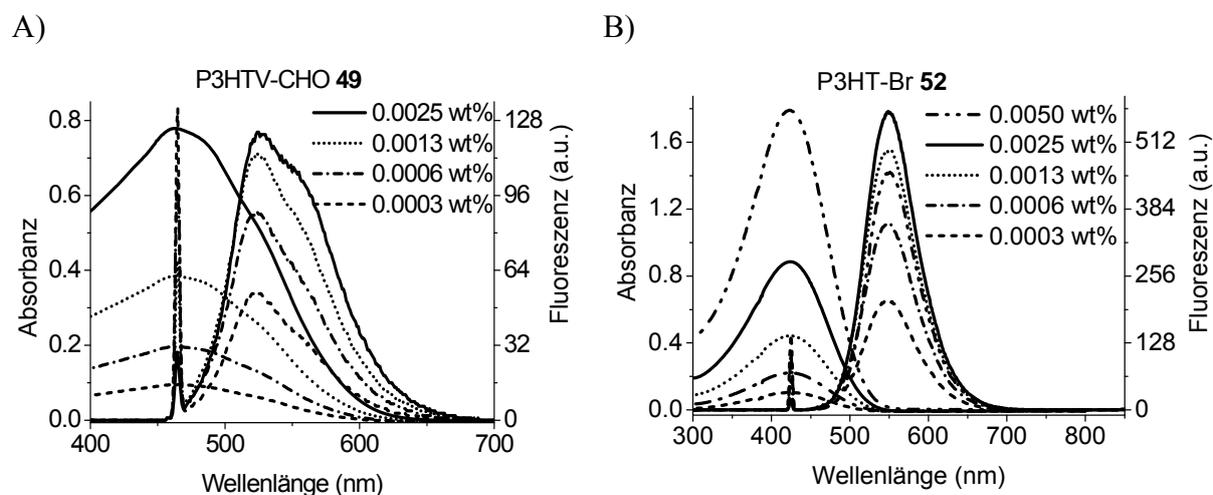


Abb. 58. Absorption und Emission des P3HTV-CHO-Polymers **49** und des P3HT-Polymers **52** in Toluol bei verschiedenen Konzentrationen: A) UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des P3HTV-CHO-Polymers **49** - Anregung bei 460 nm - Emission mit $\lambda_{\max} = 524$ nm; B) UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des P3HT-Polymers **52** ($\lambda_{\max} = 423$ nm) - Anregung bei 423 nm - Emission mit $\lambda_{\max} = 549$ nm. Die Überlappung der Emission und Absorption ist an den Spektren von **49** und **52** erkennbar.

P3HTV-CHO **49** emittiert bei 524 nm nach einer Fluoreszenzanregung mit 460 nm. Bei niedrigeren Konzentrationen verhalten sich die Emissionsbanden zur Absorption wie Bild und Spiegelbild (Abb. 58A). Die Fluoreszenzbande bei $c = 0,0025\%$ zeigt eine Schulter.

P3HT-Br **52** emittiert nach einer Anregung mit 423 nm bei 549 nm und zeigt eine strukturlose Bande, die der Absorptionsbande entspricht (Abb. 58B). Vergleicht man die Emissionsspektren der Polymere **49** und **52** mit deren übereinandergelegten UV/Vis-Spektren, wird deutlich, dass sich im Falle der Absorption die Extinktion zur Konzentration proportional verhält. Dagegen nimmt die proportionale Erhöhung der Fluoreszenzintensitäten in den Emissionsspektren mit zunehmender Konzentration ab. Zudem zeigt die Emission der 0,0050 wt%-Lösung von P3HT-Br **52** eine wesentlich geringere Intensität als die Emission der Lösung mit 0,0025 wt%. Außerdem ist an den übereinandergelegten Spektren klar erkennbar, dass die Emissions- mit den Absorptionsbanden überlappen. Aufgrund dieser Effekte ist in beiden Polymeren eine zunehmende Selbstlöschung der Fluoreszenz bei Konzentrationen über $c = 0,0006\%$ zu beobachten.

*Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der photoschaltbaren Polymere Poly(3HTV-alt-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53***

Die Fluoreszenzspektren der photoschaltbaren Polymere **46b**, **51** und **53** wurden zunächst in der offenen Form in Verdünnungsreihen aufgenommen (Abb. 59, Strukturen s. Schema 54).

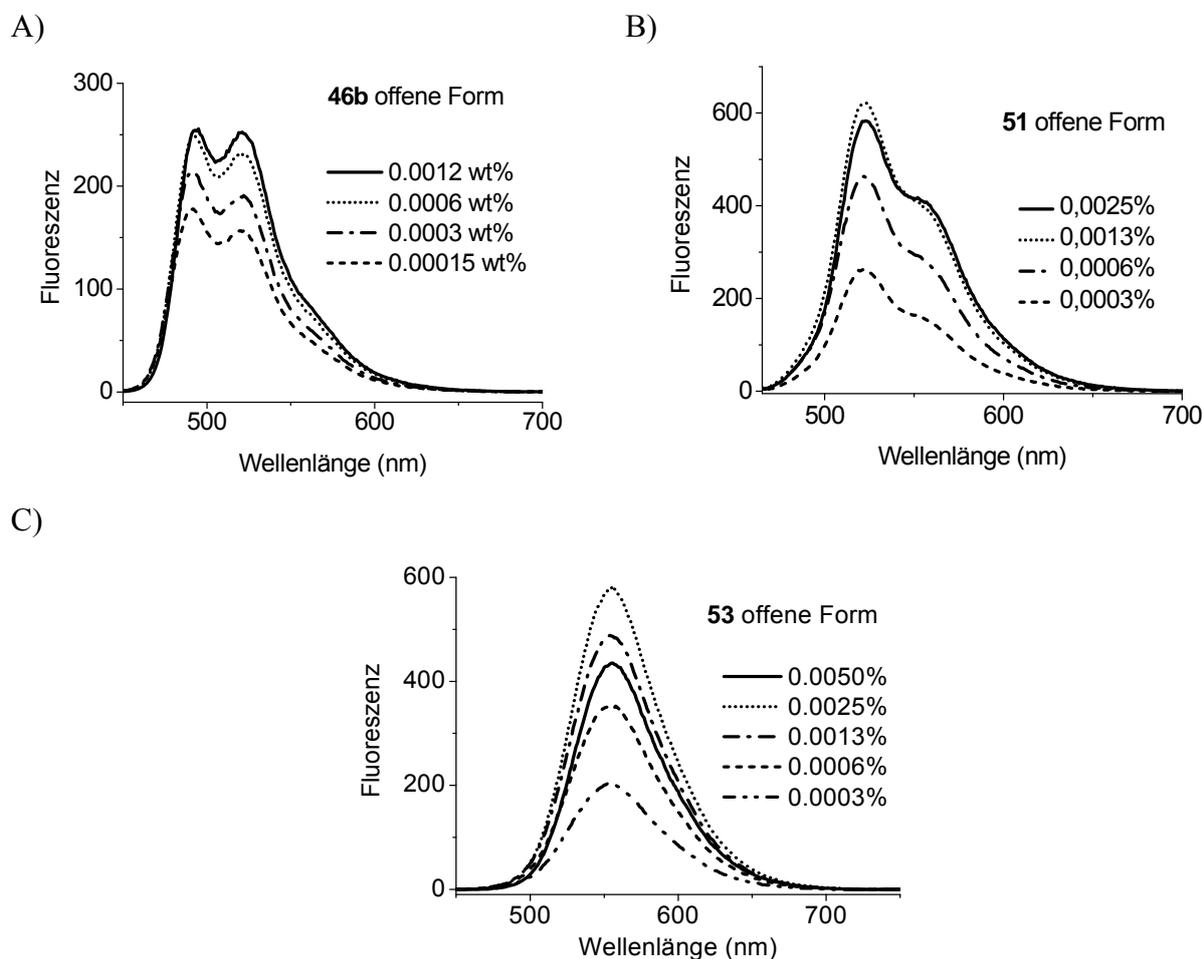


Abb. 59. Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe in Toluol (offene Form) – A) Poly(3HTV-alt-BTF)-System **46b**, Anregung bei 333 nm ($c = 0,0006$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 492$ nm; B) P3HTV-BTF-P3HTV-System **51**, Anregung bei 460 nm ($c = 0,0006$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 523$ nm ($c = 0,0006$ wt%); C) P3HT-BTF-P3HT-System **53**, Anregung bei 427 nm ($c = 0,0003$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 555$ nm

Wie im Falle der Polymere P3HTV-CHO **49** und P3HT-Br **52** folgen auch bei den Polymeren **46b**, **51** und **53** Fluoreszenzintensitäten nicht den steigenden Konzentrationen der Lösungen. Bei Konzentrationen über 0,0006 wt% steigen die Intensitäten der Emissionen immer weniger stark an. Wie in **52** liegt bei **53** die Fluoreszenzintensität der 0,0050 wt%igen Lösung unter der Intensität der 0,0025 wt%igen Lösung (Abb. 59C). So sind auch in sämtlichen photoschaltbaren Systemen **51**, **53** und **46b** jeweils konzentrationsabhängige

Selbstlöschungen der Fluoreszenz zu verzeichnen. Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** emittiert mit $\lambda_{\max} = 492$ nm (Stokes-Verschiebung: 59 nm). Im Gegensatz zur Absorptionsbande ($\lambda_{\max} = 432$ nm) ist die Fluoreszenzbande stark strukturiert. Die für Aryl-Vinyl-Polymere charakteristische Schwingungsstruktur der Emissionsbande¹⁷⁴⁾ mit klar definierten Maxima deutet auf eine planare Geometrie der Aryl-Vinyl-Einheit im angeregten Zustand. Die 0-0 und 0-1-Übergänge sind klar unterscheidbar. Das Emissionsspektrum des P3HTV-BTF-P3HTV-Systems **51** besitzt eine Schwingungsstruktur ($\lambda_{\max} = 523$ nm) (Abb. 59A). Bekanntermaßen fluoreszieren Polythierylen-Vinylene mit zwei bis vier Wiederholungseinheiten (2TV, 3TV, 4TV) mit geringer Quantenausbeute¹⁷⁵⁾. Wie bei der Absorption werden in P3HTV-BTF-P3HTV **51** wie auch in P3HTV-CHO **49** strukturierte Emissionsbanden durch die starre Geometrie der Thieryl-Vinyl-Einheiten hervorgerufen. In der ausgeprägten Schwingungsstruktur des Emissionsspektrums des P3HTV-BTF-P3HTV-Systems **51** besitzt der 0-0-Übergang bei 523 nm die größte Intensität. Dagegen ist die Fluoreszenzbande von P3HT-BTF-P3HT **53** ($\lambda_{\max} = 555$ nm) wie diejenige des Referenzmoleküls P3HT-Br **52** strukturlos. Sie verhält sich spiegelbildlich zur P3HT-Absorption und zeigt eine größere Stokes-Verschiebung (128 nm) als die Emission von **51** (63 nm). Wie im Falle der Absorption bestätigt die Ähnlichkeit der Emissionsbanden von **53** und des Referenzmoleküls P3HT-Br **52**, dass die Photoschalterstruktur in **53** keinen Einfluß auf Lage und Form der Emissionsbande ausübt.

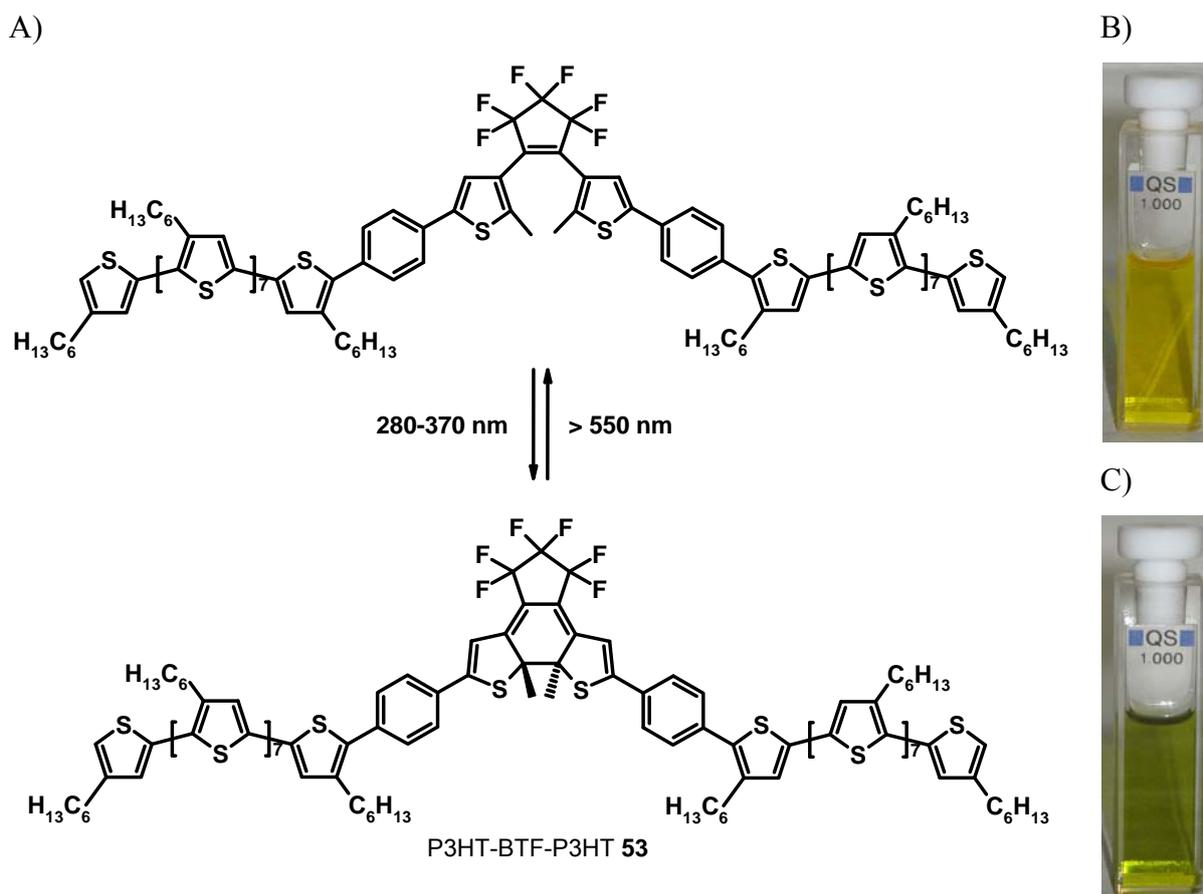
3.4.5 Photochemische Reaktionen der Polymere **46b**, **51** und **53**

Als Lichtquelle für die selektive Anregung des BTF-Chromophors in den photoschaltbaren Polymeren diente eine Weißlicht emittierende Oriol 150 W Xenon Kurzbogenlampe. Die Photocyclisierung wurde mit UV-Licht unter Verwendung eines Schott-UG11-Bandpassfilters initiiert. Die Cycloreversion erfolgte durch Anregung mit einem Schott-OG550-Kantenfilter (Transmission $\lambda > 550$ nm). Die photochemischen Reaktionen wurden in Lösung (Toluen) und im Film mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Filme wurden durch Spincoaten einer 1 wt%igen Lösung in Chlorbenzen hergestellt.

*Photoschalten der Polymere **46b**, **51** und **53** in Lösung*

Alle synthetisierten photoschaltbaren Polymere lassen sich durch gezielte Anregung reversibel schalten. Die Lösung von **46b** zeigte in der offenen Form eine gelbgrüne Färbung, die Lösungen von **51** und **53** waren in der offenen Form gelb gefärbt. Während der

Photocyclisierung fand bei allen Polymeren ein Farbumschlag nach dunkelgrün statt. Schema 56A zeigt ein Reaktionsschema für die Photoisomerisierungsreaktion eines photochromen konjugierten Polymers am Beispiel von P3HT-BTF-P3HT **53**. Die Farbänderung von gelb nach grün im Zuge der Photocyclisierungsreaktion ist aus den eingefügten Abbildungen B) und C) zu entnehmen.



Schema 56. A) Reaktionsschema für die photochemische Isomerisierung am Beispiel des photoschaltbaren Polymersystems P3HT-BTF-P3HT **53** durch Photocyclisierung und Cycloreversion der BTF-Einheit – Ringschluß durch UV-Anregung, Ringöffnung durch Anregung mit sichtbarem Licht. - Abbildungen: Farbänderung von Lösungen von P3HT-BTF-P3HT **53** in Toluol mit $c = 0,0006$ wt% durch Photocyclisierung der BTF-Einheit: B) offene Form; C) geschlossene Form.

UV/Vis-kinetische Untersuchung der Polymere **46b**, **51**, und **53**

Um Aussagen über die Reaktionsordnung der Photocyclisierung in photoschaltbaren Polymeren **46b**, **51** und **53** treffen zu können, wurde die Absorption dieser Systeme in Abhängigkeit von der UV-Anregungszeit gemessen. Abb. 60 zeigt die Veränderung der UV/Vis-Spektren in den Systemen Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** (Abb. 60A), P3HTV-BTF-P3HTV **51** (Abb. 60B) und P3HT-BTF-P3HT **53** (Abb. 60C) während der UV-angeregten Photocyclisierung.

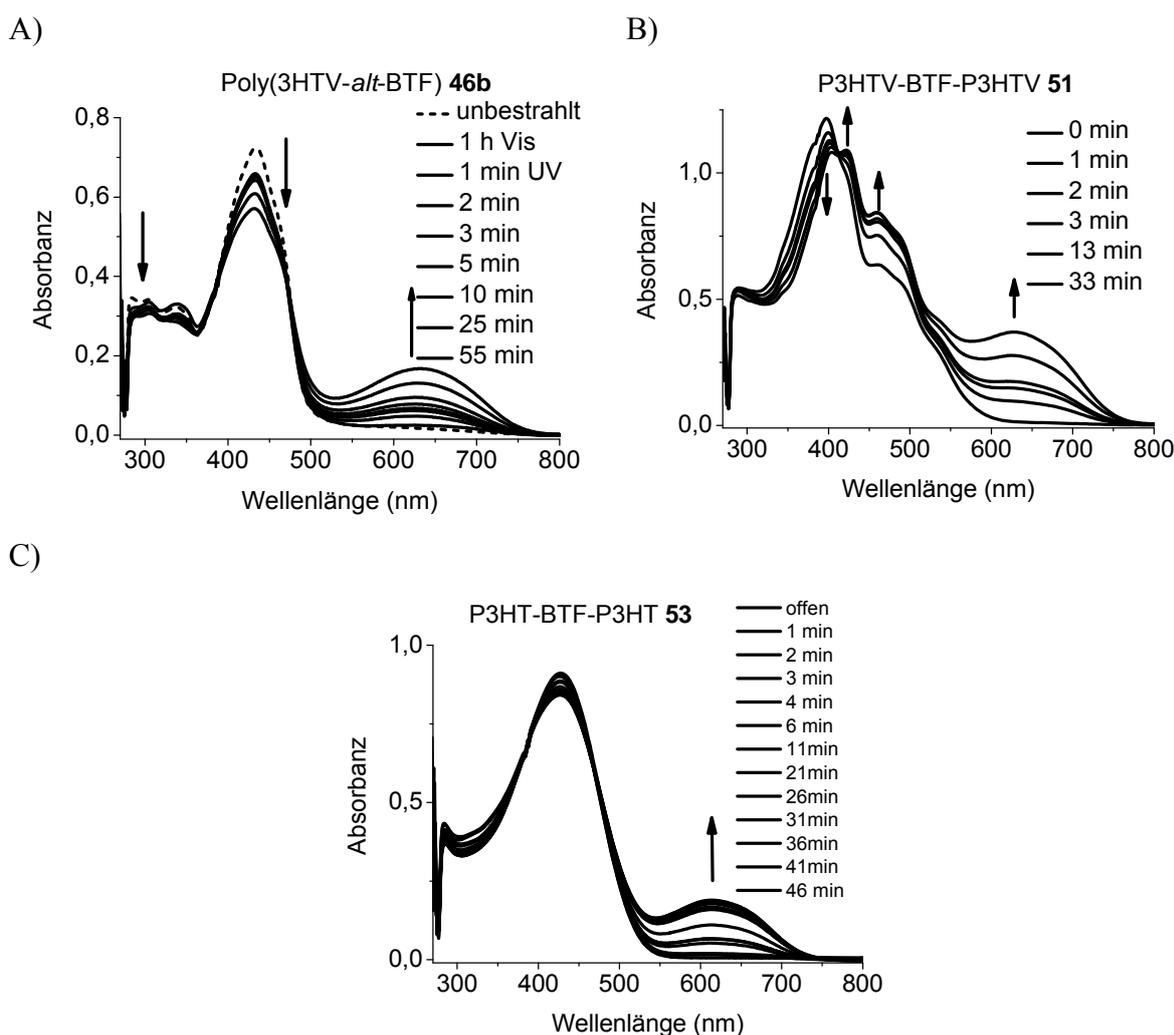


Abb. 60. UV/Vis-Spektren photoschaltbarer Polymere während der Photocyclisierung in Toluol mit $c = 0,0006 \text{ wt\%}$ - A) Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**; B) P3HTV-BTF-P3HTV **51**; C) P3HT-BTF-P3HT **53**.

Die charakteristischen langwelligeren Absorptionsbanden der geschlossenen BTF-Photoschalter bei 634 nm (Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**), 628 nm (P3HTV-BTF-P3HTV **51**) bzw. 612 nm (P3HT-BTF-P3HT **53**) wachsen mit zunehmender Belichtungszeit an. Deutlich zu erkennen sind auch die Veränderungen der P3HTV-Absorption im System **51** während der

Photoisomerisierung. Die Bande bei 397 nm nimmt ab, während die Absorptionen der energieärmeren Übergänge bei 422 nm und 460 nm, sowie die Absorption des geschlossenen BTF-Isomeren bei 628 nm zunehmen.

Die übereinandergelegten Spektren scheinen auf den ersten Blick Schnittpunkte bei Wellenlängen mit gleichen Extinktionen aufzuweisen. Isosbestische Punkte konnten jedoch bei keinem der Systeme unter den gegebenen Versuchsbedingungen bewiesen werden. Nach dem Auftragen von Extinktionsdifferenzen an zwei Wellenlängen mit den größten Extinktionsunterschieden wurden keine Geraden erhalten. Daraus kann geschlossen werden, dass Isomerisierungsreaktionen unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht einheitlich verlaufen. Es liegt damit keine Reaktion erster Ordnung vor und Neben- oder Folgereaktionen sind anzunehmen. Außer der geschlossenen und offenen Form der Systeme muß folglich noch mindestens eine dritte Spezies an der Reaktion beteiligt sein. Von substituierten Fulgiden, deren Photochromie ebenfalls auf einer photochemischen Cyclisierung beruht, wurde berichtet, dass Rotationsbewegungen im photoaktiven Zentrum als unerwünschte Nebenreaktionen dazu führen, dass die Photoisomerisierung keinen isosbestischen Punkt zeigt¹⁷⁶). Rotationsbewegungen sind auch in den Systemen **46b**, **51** und **53** nicht auszuschließen. Diese werden durch die Aufheizung während der UV-oder Vis-Bestrahlung begünstigt. Anders als bei den photoschaltbaren Polymeren findet man bei der Referenzverbindung BTF-Me **33** unter identischen Versuchsbedingungen eindeutige isosbestische Punkte. Daraus ergibt sich, dass möglicherweise die Polymerketten an den photoschaltbaren Polymeren für die Uneinheitlichkeit der Reaktion verantwortlich sind. Entsteht während der Photoreaktion eine dritte Form, deren Absorptionsbande sich geringfügig von den beiden anderen Formen unterscheidet, findet man keine isosbestischen Punkte. Aber auch Abbaureaktionen des Polymers sind denkbar, konnten aber durch UV/Vis-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

Photoschalten der Polymere **46b**, **51** und **53** im Film

Schließlich wurde die Photocyclisierung auch im festen Zustand durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Formen sind in Abb. 61 gezeigt.

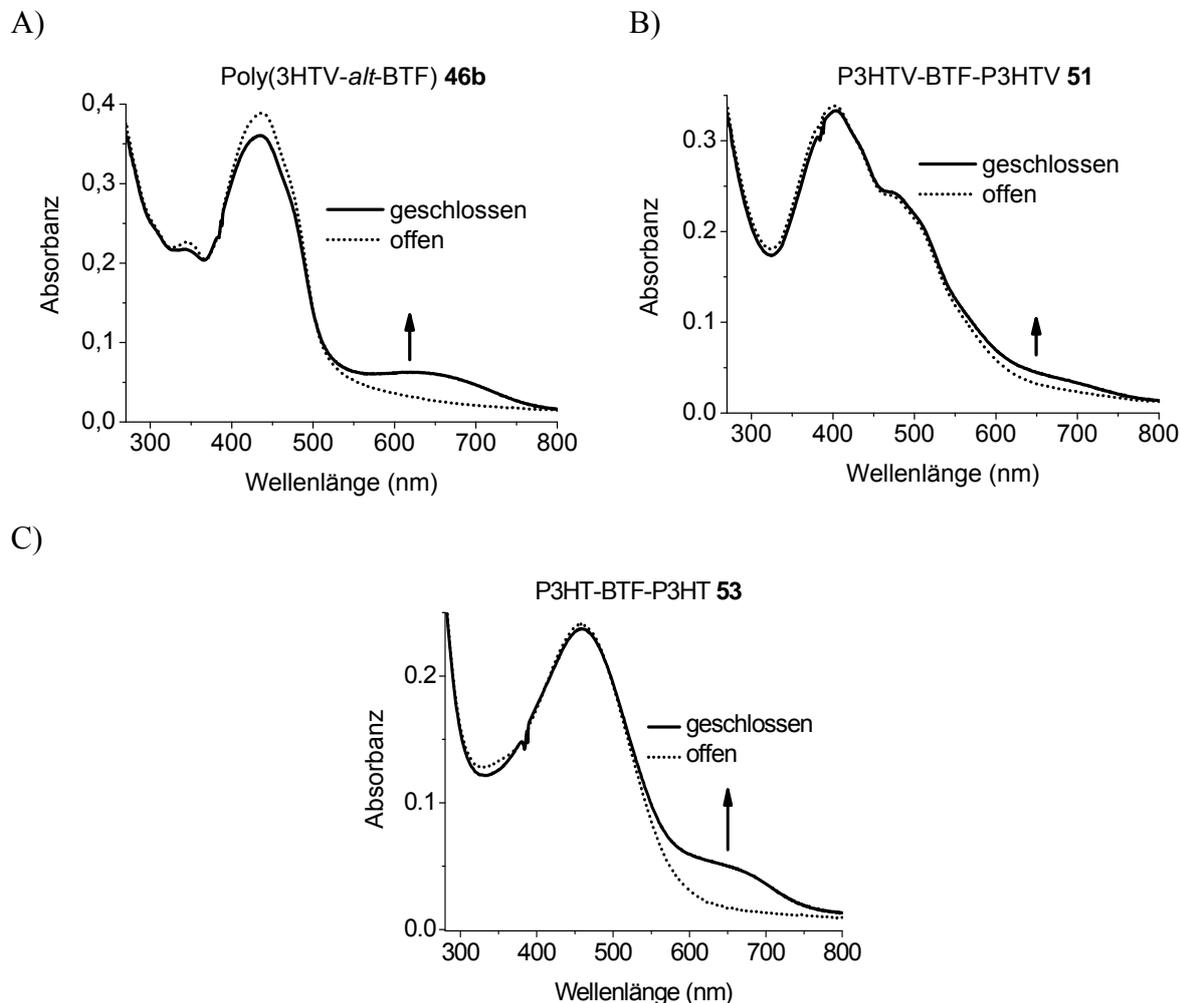


Abb. 61. Photoisomerisierung photoschaltbarer Polymere - UV/Vis-Spektren im festen Zustand: A) Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**; B) P3HTV-BTF-P3HTV **51**; C) P3HT-BTF-P3HT **53**

Die UV-Einstrahlung dauerte jeweils 45 min. Im Film zeigen die Polymere unterschiedliches photochromes Verhalten. Beispielsweise wächst im System **51** die langwellige Absorption des geschlossenen Photoschalters nur wenig an. Im Gegensatz zu den in Lösung aufgenommenen Spektren, verändern sich Lage und Intensität der Absorptionsbanden beim Photoschalten im Film wenig.

Die Intensitäten der langwelligeren Absorptionsbanden des geschlossenen BTF-Photoschalters in Poly(3TV-*alt*-BTF) **46b** (Abb. 61A) und P3HT-BTF-P3HT **53** (Abb. 61C) wachsen beim

Photoschalten im Film viel stärker an als bei P3HTV-BTF-P3HTV **51** (Abb. 61B). Die starre Geometrie der P3HTV-Blöcke in **51** schränkt die Bewegungsfreiheit der BTF-Einheiten offensichtlich soweit ein, dass im festen Zustand die notwendige Stellung der Methylsubstituenten in C_2 -Symmetrie schwerer erreicht werden kann als in Lösung. Offensichtlich besitzen die BTF-Einheiten in Nachbarschaft zu P3HT im System **53** eine größere Bewegungsfreiheit als in **51**, um auch im festen Zustand die erforderliche Stellung für eine konrotatorische photochemische Reaktion zu erreichen. Auf diese Weise erleichtern auch die Aryl-Vinyl-Einheiten in **46b** die Einnahme der für die Photocyclisierung notwendigen C_2 -Symmetrie. Im festen Zustand war die UV-induzierte Ringschlussreaktion in den Polymeren **46b**, **51** und **53** durch eine Verfärbung deutlich sichtbar. Die Photocyclisierung findet jedoch langsamer statt als in Lösung. Nach der UV-Anregung eines **53**-Films mit Maske färbten sich die belichteten Stellen blau, die unbelichteten Bereiche blieben gelblich-braun. Nach der UV-Anregung eines Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** Films mit Maske färbten sich die belichteten Stellen dunkelgrün, die unbelichteten Bereiche blieben gelbgrün.

*Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens der photoschaltbaren Polymere **46b**, **51** und **53** bei offener und geschlossener Photoschaltereinheit in Lösung*

Um Informationen über die Fluoreszenzlöschung zu erhalten, wurde die Emission der photoschaltbaren Polymere sowohl im offenen als auch im geschlossenen Zustand der Photoschalter-Einheit registriert (Abb. 62).

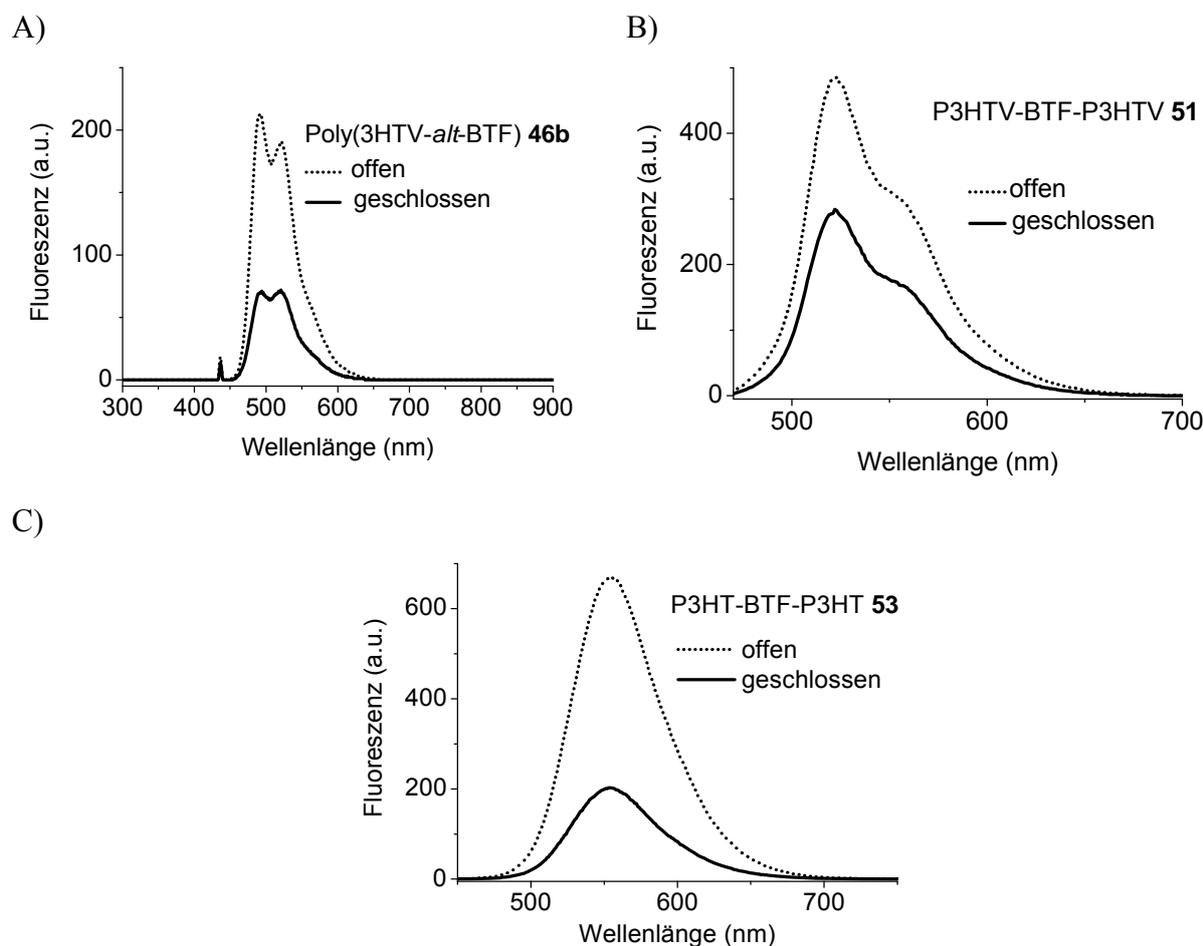


Abb. 62. Fluoreszenzspektren photoschaltbarer konjugierter Polymere in Toluol bei offenem und geschlossenem BTF-Photoschalter (Angaben über die Fluoreszenzlöschung in % im geschlossenen Isomer bezogen auf die offene Form): A) Poly(3HTV-*alt*-BTF)-System **46b**, Anregung bei 433 nm ($c = 0,0006$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 492$ nm, Fluoreszenzlöschung: 67%; B) P3HTV-BTF-P3HTV-System **51**, Anregung bei 460 nm ($c = 0,0006$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 523$ nm, Fluoreszenzlöschung: 42%; C) P3HT-BTF-P3HT-System **53**, Anregung bei 427 nm ($c = 0,0025$ wt%), Emission bei $\lambda_{\max} = 555$ nm, Fluoreszenzlöschung: 70%.

Durch Anregung des Systems **46b** im Absorptionsmaximum von 432 nm konnte gezeigt werden, dass die Einführung Thienyl-Vinyl-Einheit in das Polymerrückgrat die Fluoreszenz von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** ermöglicht (Abb. 62A). Gemeinsam mit den Phenylringen des Photoschalters BTF bildet Thienylen-Vinyl ein Fluorophor (s. Abschn. 3.4.4). Die reine

Photoschalter-Referenzverbindung BTF-Me **33** fluoresziert dagegen nicht (keine Abbildung). Bei geschlossener BTF-Einheit wird im System P3HTV-BTF-P3HTV **51** die P3HTV-Emission um 42% gelöscht (Abb. 62B). Intensive Fluoreszenz ist bei den Systemen P3HT-BTF-P3HT **53** ($\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$) und Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** ($\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}$) bei offener Photoschalter-Einheit zu beobachten. (Abb. 62A, C). Im geschlossenen Zustand des Photoschalters wird im System Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** die Fluoreszenzintensität um 67% und im System P3HT-BTF-P3HT **53** um 70% gelöscht. Wie erwartet, ist die größtmögliche Fluoreszenzintensität der Polymere ist bei geöffnetem Photoschalter zu beobachten. Um die beobachteten Fluoreszenzlöschungen erklären zu können, sind Abb. 63 die normierten Fluoreszenzspektren der Referenz-Polymere P3HTV-CHO **49** und P3HT-Br **52** mit dem Absorptionsspektrum des geschlossenen Photoschalter-Referenzmoleküls BTF-Me **33** übereinandergelegt.

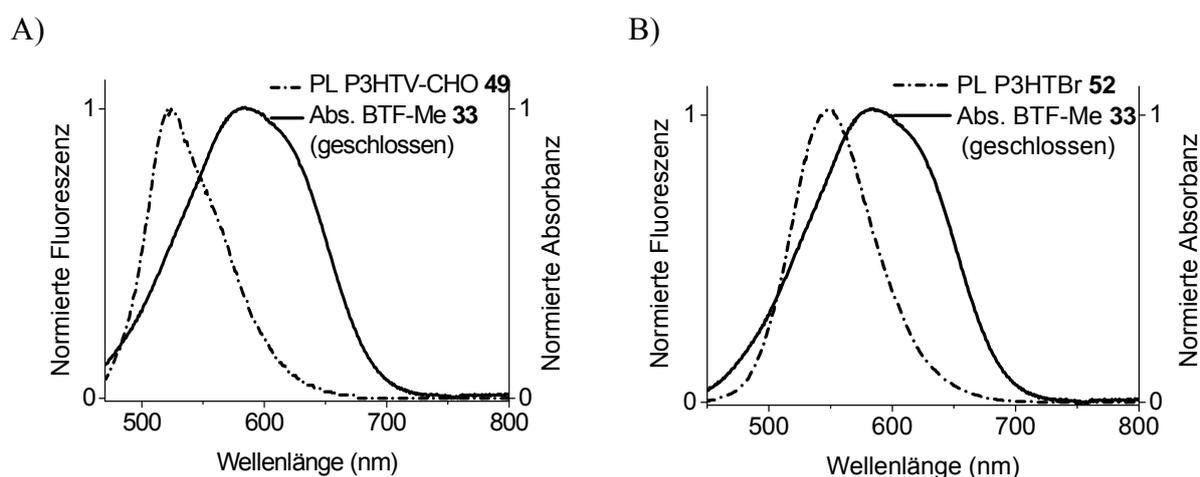


Abb. 63. Die Überlappung von Fluoreszenzspektren der Referenzsysteme P3HTV-CHO **49** und P3HT-Br **52** mit dem Absorptionsspektrum der geschlossenen Form des Photoschalter-Referenzmoleküls BTF-Me **33** verdeutlichen die Möglichkeit des Energietransfers von den Polymerketten auf eine geschlossene BTF-Photoschaltereinheit in einem photoschaltbaren Polymer: A) Normiertes Fluoreszenzspektrum von P3HTV-CHO **49** und normiertes Absorptionsspektrum von BTF-Me **33** (geschlossen); B) Normiertes Fluoreszenzspektrum von P3HT-Br **52** und normiertes Absorptionsspektrum von BTF-Me **33** (geschlossen)

Aus den Spektren geht eindeutig hervor, dass die Fluoreszenzbanden der Polymerketten (Thienylen-Vinylen, P3HT) mit der Absorption des geschlossenen BTF-Moleküls **33** überlappen (Abb. 63A, B). Dies ist bekanntermaßen die Voraussetzung für einen Energietransfer auf den geschlossenen Photoschalter, wie er bereits in Donor-Brücke-Akzeptor-Systemen untersucht wurde. Folglich tritt dieser Effekt auch in den photoschaltbaren Polymeren **46b**, **51** und **53** auf, die jeweils Polymerketten und BTF-

Einheiten in einem System vereinigen. Der gemeinsame Flächeninhalt der Emissions- und Absorptionsbanden korreliert mit dem Überlappungsintegral, das wiederum ein Maß für den Förster-Energietransfer von der Polymerkette auf die geschlossene BTF-Einheit darstellt. Auf diese Weise zeigt **53** eine stärkere Fluoreszenzlöschung als **51**. Die effiziente Löschung im alternierenden Copolymer **46b** hängt mit dem höheren Anteil an BTF-Strukturen im Polymerrückgrat zusammen.

Betrachtet man in Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** das elektronenreiche Thienylen-Vinylphenylen-Fluorophor als Donor (D) und die geschlossene BTF-Einheit als Akzeptor (A), so wirkt diese als Löscher der Akzeptorfluoreszenz. Aufgrund der unmittelbaren Nachbarschaft von D- und A –Chromophoren sowie der Überlappung von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption kann im photoschaltbaren Polymer **46b** ein effizienter Förster-Energietransfer zur geschlossenen BTF-Monomereinheit angenommen werden. Dieser ist auch in den Systemen **51** und **53** wahrscheinlich. Entsprechend wirken auch im System **51** die P3HTV-Kette und im System **53** die P3HT-Segmente als Energie-Donor. In allen photoschaltbaren Oligomeren übernimmt der geschlossene Photoschalter die Funktion des Akzeptors. Diese sind bei niedrigen Konzentrationen ($c < 0,0006$ wt%) rein intramolekularer Natur. Dadurch ist sichergestellt, dass die Fluoreszenzlöschung ausschließlich durch den geschlossenen Photoschalter verursacht wird. Die Systeme Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** und P3HT-BTF-P3HT **53** zeigen demnach aufgrund der stärkeren Fluoreszenzlöschung den effizientesten Energietransfer. Jedoch ist in den Systemen **46b**, **51** und **53** neben weiteren strahlungslosen Desaktivierungsprozessen Elektronentransfer von der D-Einheit zur A-Einheit nicht auszuschließen.

Fluoreszenzintensität der Polymere **46b** und **53** während des Photoschaltens

Auch die Veränderung der Fluoreszenzintensität wurde in Abhängigkeit von der UV-Belichtungszeit während der Photocyclisierung in Toluollösungen gemessen (Abb. 64). Die Ergebnisse sollen am Beispiel der Polymere **46b** und **53** diskutiert werden, da diese die stärksten Signalunterschiede zwischen offenem und geschlossenem Zustand zeigen.

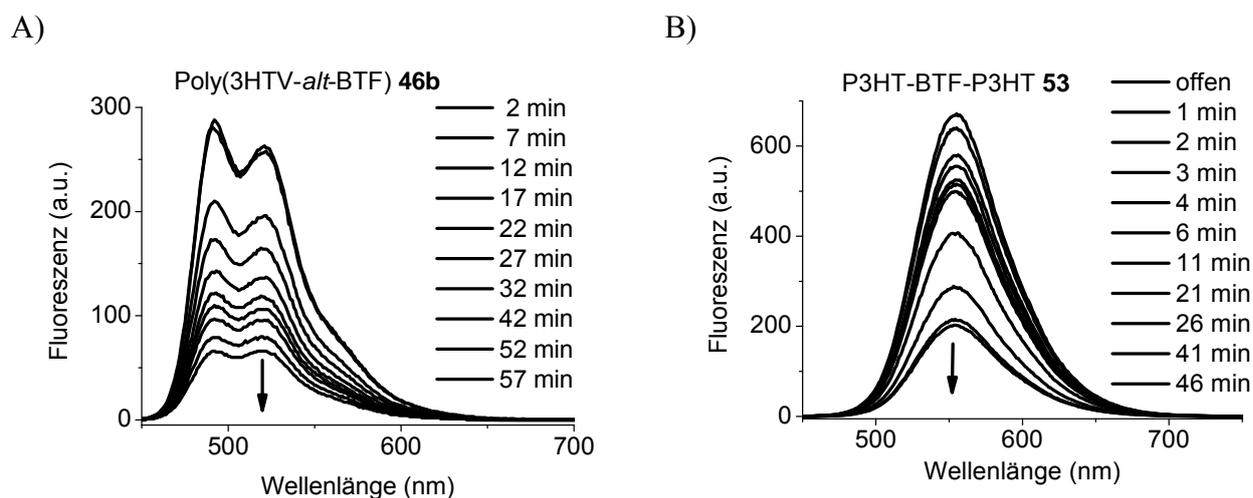


Abb. 64. Veränderung der Fluoreszenzintensität photoschaltbarer Polymere während der Photocyclisierung (UV/Vis-Spektren in Toluol): A) Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** – Anregung der Emission bei 433 nm ($c = 0,0006$ wt%); B) P3HT-BTF-P3HT **53** – Anregung der Emission bei 427 nm ($c = 0,0025$ wt%).

Die Anregung der Emission erfolgte in den Polymeren jeweils am Absorptionsmaximum von 432 nm bei **46b** und von 426 nm bei **53**. Eine zunehmende Fluoreszenzlöschung war zu beobachten. Sowohl die optische Dichte als auch die Fluoreszenzintensitäten der Polymere erwiesen sich als zeitlich veränderlich. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich der Grad der Fluoreszenzlöschung durch die UV-Anregungszeit einstellen lässt. Außerdem zeigten Absorptionmessungen vor und nach jeder Emissionsanregung, dass die selektive Anregung des Fluorophors keine photochemische Rückreaktion induziert.

Stabilität über mehrere Schaltzyklen

Darüberhinaus wurde reversible Änderung der Absorptions- und Fluoreszenzintensitäten exemplarisch am Beispiel von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** über mehrere Schaltzyklen verfolgt. Die Änderung der Absorptionsbanden während mehrerer aufeinanderfolgender Photoschaltzyklen im Film ist in Abb. 65A dargestellt. Die Extinktionsunterschiede zwischen offener und geschlossener BTF-Einheit bei 630 nm zeigen nach mehrmaliger Wiederholung von Photocyclisierung und Cycloreversion im Rahmen der Meßgenauigkeit des Experiments

keine Abnahme (Abb. 65C). Intensitätsänderungen der Arylen-Vinyl-Adsorption bei 437 nm sind durch den Photoschaltprozess bedingt. Über eine tendenzielle Abnahme der optischen Dichte bei 437 nm ist unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Aussage möglich.

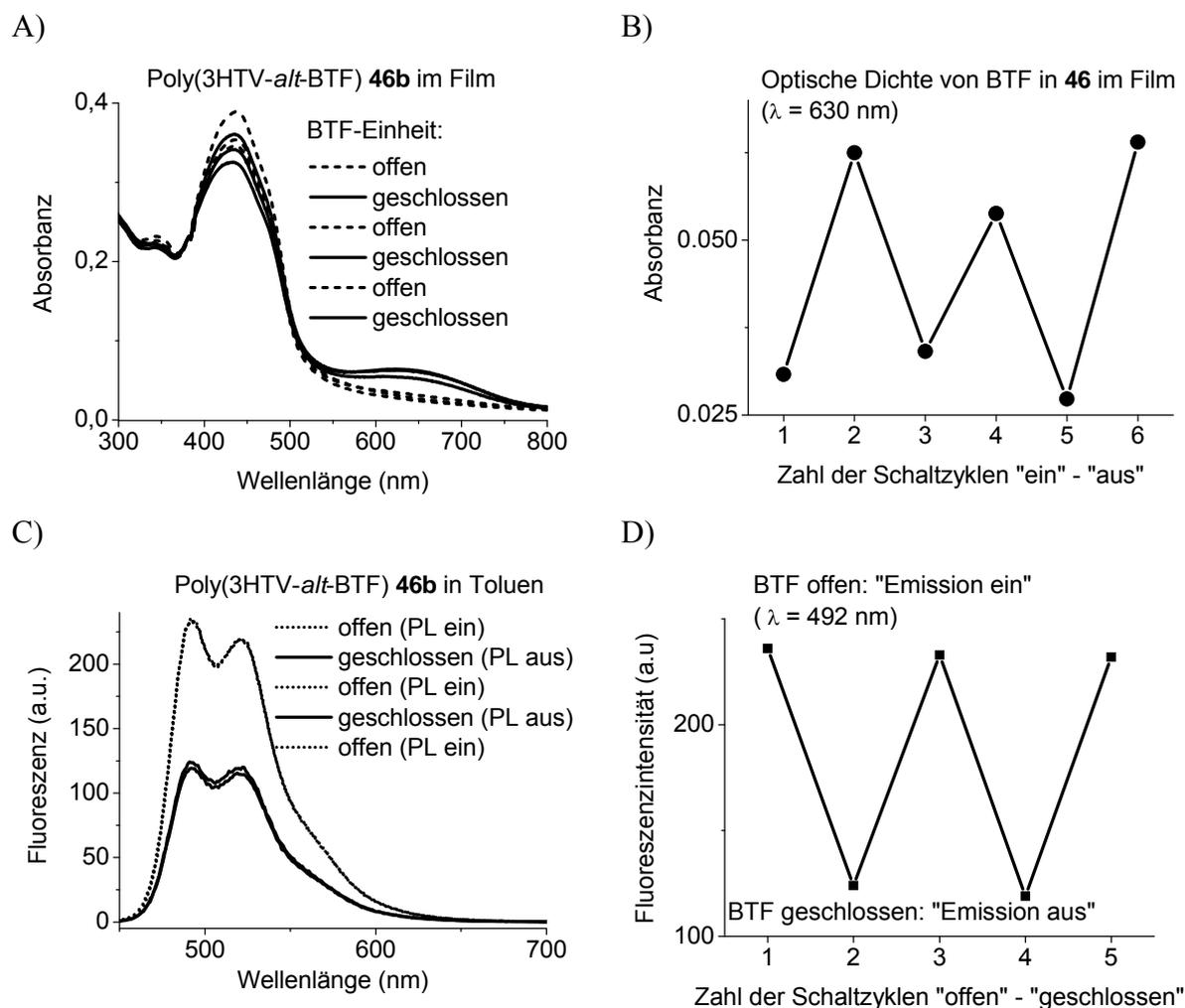


Abb. 65. Schaltzyklen von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**. A) Absorptionsspektren während mehrerer Schaltzyklen - Arylvinyl-adsorption bei 437 nm und der BTF-Absorption bei 630 nm im Film; B) Intensitätsänderungen der langwelligen Absorptionsbande der geschlossenen BTF-Einheit bei 630 nm im Film C) Fluoreszenzspektren der Arylvinyl-emission mit 492 nm, angeregt mit 437 nm in Toluol mit $c = 0,0006 \text{ wt\%}$ während mehrerer Schaltzyklen – BTF-Einheit offen: „Fluoreszenz ein“, BTF-Einheit geschlossen: Fluoreszenz „aus“; D) Intensitätsänderungen der Arylvinyl-emissionsbande.

Abb. 65B zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensitäten über mehrere Zyklen von abwechselndes „Ein-“ und „Ausschalten“ der Arylen-Vinyl-Emission von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** in Toluol. Dadurch, dass sich die Exposition nur über kurze Zeit

erstreckte, konnte an den PL-Signalunterschieden im Rahmen der Messgenauigkeit während der fünf Schaltzyklen in Lösung keine Veränderung festgestellt werden.

Hinweise auf Abbaureaktionen am Polymer lieferte die vollkommene Entfärbung von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46a** und **46b** in Toluollösungen nach sechsmonatiger Exposition im Tageslicht. Von PPV-Systemen wurde eine hohe Empfindlichkeit gegenüber UV-Licht in Anwesenheit von Sauerstoff (Photooxidation) berichtet¹⁷⁷). Infolgedessen sind weitere Untersuchungen im Blick auf die Photostabilität des Polymers und die Ermüdungsbeständigkeit der BTF-Einheit jeweils unter Anwesenheit und unter Ausschluß von Sauerstoff erforderlich. Diese Experimente müssen durch Laseranregung über mehr als 100 Schaltzyklen erfolgen und durch UV/Vis, Fluoreszenz- und FTIR-Spektroskopie verfolgt werden, um präzise Aussagen treffen zu können.

3.4.6 Elektrochemische Eigenschaften der Polymere **46b**, **51** und **53** in der offenen Form

Die Redoxpotentiale der photoschaltbaren Polymere Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51**, und P3HT-BTF-P3HT **53** wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Messungen erfolgten in wasserfreien Methylenchlorid (H₂O-Gehalt < 0,005%) mit 0,1 molL⁻¹ Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat ([TBA]PF₆) als Leitsalz. Eine Ag/AgNO₃-Elektrode diente als Referenzelektrode. Die Messungen wurden mit Ferrocen (Fc) kalibriert. Vor jeder Cyclovoltammetriemessung wurde die Lösung von photoschaltbarem Polymer mit sichtbarem Licht mit $\lambda > 550$ nm unter starkem Rühren angeregt, um das photochrome Polymer vollständig in die offene Form zu überführen. Die Berechnung der Oxidations- und Reduktionspotentiale erfolgte nach der Gleichung $E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa})$. Die HOMO-LUMO-Niveaus wurden mit Hilfe des Referenzenergienivaus für Fc (4,8 eV unter der Vakuumnulllinie) nach der Gleichung: $E^{\text{HOMO}} = [4,8 + (E_{1/2} - E_{1/2}^{\text{Fc}})]$ eV ermittelt. Die HOMO- und LUMO-Niveaus und die elektrochemische Bandlücke E_g^{CV} wurden jeweils aus dem ersten Oxidations- und dem ersten Reduktionspotential des Cyclovoltammogramms bestimmt. Die optische Bandlücke E_g^{opt} wurde aus der Absorptionskante des energieärmsten Übergangs bei λ_{Kante} ermittelt. Abb. 66 zeigt die Cyclovoltammogramme des Polymers P3HT-Br **52**, und der photoschaltbaren Polymere **46b**, **51** und **53** in der offenen Form.

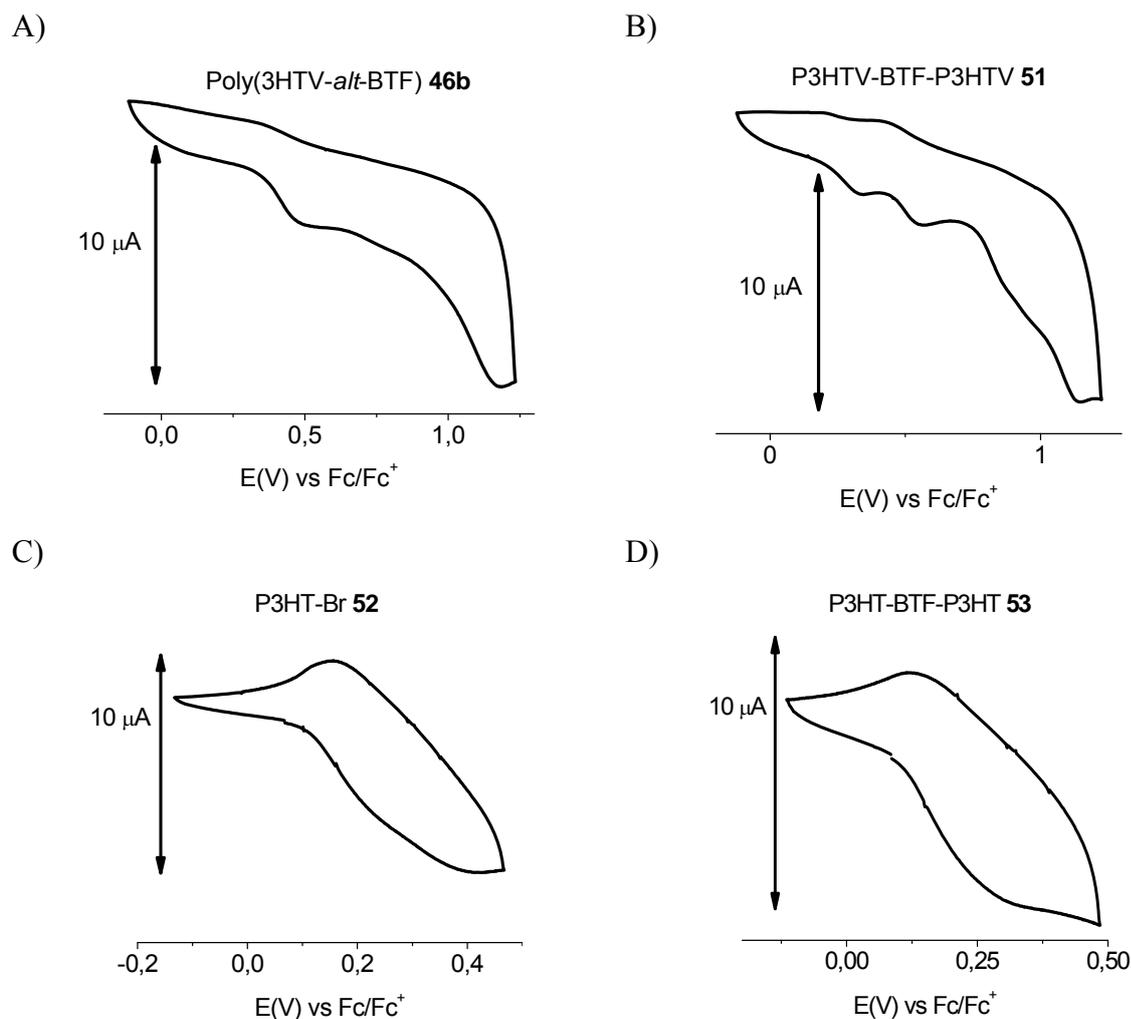


Abb. 66. Cyclovoltammogramme (Oxidation) von P3HT- und von Photoschalter-Polymeren (offene Form): A) Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**; B) P3HTV-BTF-P3HTV **51**; C) P3HT-Br **52** (Referenz P3HT) und D) P3HT-BTF-P3HT **53** - mit jeweils 3,9 mg Substanz in 5 mL Methylenchlorid mit Leitsalz $[TBA]PF_6$ (0,1 M)

In der offenen Form von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** wurde bei 0,45 V vs Fc die niedrigste Oxidation beobachtet (Abb. 66A). Außerdem deuten in **46b** zwei sich überlagernde anodische Peaks auf mehrere Redoxzustände im Polymer. Wie in P3HTV-BTF-P3HTV **51** tritt auch in **46b** ein intensiver irreversibler Oxidationspeak bei 1,18 V vs Fc auf. Über seinen Ursprung besteht keine Klarheit. Wie in den übrigen konjugierten Systemen wurde ein intensiver Reduktionspeak bei $-1,44$ V vs Fc beobachtet (ohne Abbildung).

Im Cyclovoltammogramm des P3HTV-BTF-P3HTV –Polymers **51** (Abb. 66B) erscheint die erste Oxidation E_1^{Ox} bei 0,27 V vs Fc und eine zweite E_2^{Ox} bei 0,49 V vs Fc. Das dritte Oxidationspotential E_3^{Ox} um 0,90 V ist typisch für kurz-kettige Thienylen-Vinyl-

Einheiten¹⁷⁸⁾. Der höchste anodische Peak ($E_4^{Ox} = 1,15$ vs Fc) deutet auf einen irreversiblen Prozess¹⁷⁹⁾. Auch dieser ist charakteristisch für kurzkettinge Polythierylen-Vinylen-Polymere (PTV). Dagegen sind die zwei aufeinanderfolgenden Redoxzustände im Polymer P3HTV-BTF-P3HTV **51** bei 0,27 V und 0,49 V vs Fc sind für kurzkettinge PTVs ungewöhnlich. Ihre Gestalt im Cyclovoltammogramm erinnert an zwei reversible Eielektronenreaktionen. Die Thierylen-Vinylen-Einheiten mit zwei bis drei Wiederholungseinheiten scheinen zwar für zwei Eielektronenreaktionen zu kurz, jedoch ermöglicht die direkte Konjugation mit dem benachbarten konjugierten System der BTF-Einheit eine Erweiterung der Konjugationslänge. Mit Ausdehnung Konjugation verschieben sich die Redoxpotentiale der PTV-Polymere zu niedrigeren Potentialen. Auf diese Weise werden zusätzliche niedrigere Redoxzustände im P3HTV-BTF-P3HTV-System **51** zugänglich. Das Reduktionspotential von **51** (-1,45 V vs Fc) liegt nahe bei den in zahlreichen früheren Arbeiten publizierten Werten für PTVs. Beispielsweise erscheint der Onset der Reduktion in PTV-Polymeren um den Wert -1,50 V vs Fc¹⁸⁰⁾.

Im Cyclovoltammogramm von des P3HT-Br-Polymer **52** (Abb. 66C) erscheint eine reversible Oxidation bei 0,29 V vs Fc. Dieses korreliert mit dem ersten Oxidationspotential von P3HT-BTF-P3HT **53** (0,24 V vs Fc, Cyclovoltammogramm in Abb. 66D). Beide Übergänge sind jeweils der P3HT-Einheit zuzuordnen. P3HT-Br **52** zeigt außerdem in einem Messbereich zwischen 0,5 und 1,3 V zusätzliche schwache Oxidationspeaks bei 0,73 V, 0,90 V und 1,12 V (vs Fc) und eine quasireversible Reduktion bei -1,43 V vs Fc (Messungen ohne Abbildung). Auch in P3HT-BTF-P3HT **53** (Abb. 66D) sind vergleichbare zusätzliche Oxidationen mit schwacher Intensität bei 0,81 V und 0,99 V vs Fc erkennbar. Eine Reduktion tritt bei -1,36 V vs Fc auf. Eine ähnliche Verteilung von Oxidationspeaks mit entsprechenden Reduktionen als Gegenparts wurde von Trznadel bei regioregulären P3HT-Polymeren beobachtet¹⁸¹⁾. Das niedrigste Oxidationspotential entspricht der Oxidation des längsten Kettensegments mit einer fehlerfreien Kopf-Schwanz-Anordnung (H-T) der 3-Hexylthiophen-Monomereinheiten. Auf diese Weise können die niedrigsten Oxidationspotentiale mit 0,28 V in **52** und 0,24 V vs Fc in **53** der Oxidation des Kettensegments mit der längsten ungestörten Konjugation zugeordnet werden. Auch die höchsten Potentiale des P3HT-Polymers **52** mit 1,12 V vs Fc und des P3HT-BTF-P3HT-Systems **53** mit 0,99 V vs Fc können der Oxidation eines einzigen P3HT-Kettensegments zugeschrieben werden. Für die Bildung der höchsten Oxidationsstufe im Kettensegment mit der längsten Konjugation schlägt Trznadel einen Zwei-Stufen-Mechanismus¹⁸²⁾ vor:

Neutrales Polymer → Polaron (Radikalkation) → Bipolaron (Biradikalkation)

Die erste Elektronenabgabe führt demnach zu einem Radikalkation, die zweite zu einem Biradikalkation. Die Oxidation von Segmenten mit einer geringeren mittleren Konjugationslänge führen zu zusätzlichen überlappenden Oxidationspeaks zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Oxidationspotential. Derartige Oxidationspotentiale findet man mit 0,73 V und 0,90 V vs Fc bei **52** sowie mit 0,81 V und 0,99 V vs Fc bei **53**.

Auch die HOMO- und LUMO-Niveaus wurden aus den Potentialen bestimmt. Tab. 18 fasst die Redoxpotentiale und die HOMO/LUMO-Werte der Polymere zusammen.

Tab. 18. Elektrochemische Eigenschaften der photoschaltbaren Polymere Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53** in der offenen Form, sowie des P3HT-Br-Polymers **52**. HOMO/LUMO-Angaben bezogen auf „unter Vakuumnulllinie“; E_g^{opt} ermittelt aus λ_{Kante}

Polymer	E_1^{Ox} (V vs Fc)	HOMO (eV)	E_1^{Red} (V vs Fc)	LUMO (eV)	E_g^{CV} (offen) (eV)	E_g^{opt} (offen) (eV)	E_g^{opt} (geschl.) (eV)
46b	0,45	5,25	-1,44	3,36	1,90	2,50	1,62
51	0,27	5,07	-1,45	3,35	1,72	2,10	1,64
52	0,29	5,09	-1,49	3,32	1,77	2,39	-
53	0,24	5,04	-1,36	3,44	1,60	2,35	1,65

Jedoch sind Unsicherheiten in der LUMO-Bestimmung aus den CV-Kurven vorhanden, da die Reversibilität der Reduktionen nicht garantiert werden konnte. Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** (offen) besitzt das niedrigste Niveau HOMO-Niveau mit -5,25 eV. Das LUMO des offenen Isomers liegt bei -3,36 eV. Daraus ergibt sich eine elektrochemische Bandlücke E_g^{CV} von 2,48 eV in der offenen Form. Im Vergleich zu den anderen Polymeren weist damit die offene Form von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** den größten HOMO-LUMO-Abstand und das niedrigste HOMO-Niveau auf. Offensichtlich führt die alternierende Anordnung von Thienylenvinyl- und BTF-Einheiten in **46b** in der offenen Form zu einer wenig effizienten Konjugation. Nach dem Ringschluß der Photoschaltereinheit ist eine deutlich verbesserte Konjugation und damit

auch eine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Abstände zu erwarten. Dies konnte allerdings elektrochemisch unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht gezeigt werden.

Im Gegensatz zu **46b** besitzt das offene P3HTV-BTF-P3HTV System **51** einen höheren HOMO-Wert von -5,07 eV und ein LUMO-Niveau von -3,35 eV. Die elektrochemische Bandlücke E_g^{CV} beträgt 1,72 eV. Ein HOMO-LUMO-Abstand in **51** mit 1,72 eV entspricht dem eines Thienylenvinyl-Polymers mit sechs Thienylenvinyl-Einheiten. Die niedrige elektrochemische Bandlücke in der offenen Form ergibt sich aus einem entsprechend niedrigen ersten Oxidationspotential kann nur erklärt werden, wenn man das Photoschaltersystem in die Konjugation miteinbezieht. Die P3HT-Einheiten in **52** und **53** besitzen annähernd übereinstimmende -5,09 eV und -5,04 eV (unter der Vakuum-Nulllinie). Auch die LUMO-Energien liegen in einer ähnlichen Größenordnung, sie betragen -3,32 eV für **52** und -3,35 für **53**. Die gefundenen HOMO- und LUMO-Niveaus der photoschaltbaren P3HT-Polymere liegen im Bereich von HOMO-Werten von -5,00 bis -5,20 eV und LUMO-Werten um -3,00 eV^{183,184}), wie sie von verschiedenen Autoren bereits beschrieben wurden.

In allen untersuchten Polymeren liegen die Werte der elektrochemischen Bandlücken über denen der optischen (Tab. 18). Von Unterschieden zwischen E_g^{CV} und E_g^{opt} konjugierter Polymere wird in der Literatur berichtet^{185,186}), jedoch steht eine vergleichende Diskussion dieser Beobachtung steht noch aus. Neben dem Einfluß der Messmethoden (UV/Vis oder CV) sind verschiedene weitere Beiträge zur Bandlücke in konjugierten Polymeren zu berücksichtigen. Dazu gehören z.B. Abweichungen von der Coplanarität in der konjugierten Kette oder intermolekulare Wechselwirkungen¹⁸⁷). Die optischen Bandlücken der geschlossenen Isomere von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53** (Tab. 18) liegen niedriger als die E_g^{opt} -Werte der entsprechenden offenen Formen dieser Polymere mit **46b**: 2,50 eV (offen), 1,62 eV (geschlossen), **51**: 2,10 eV (offen), 1,64 eV (geschlossen) und **53**: 2,35 eV (offen), 1,65 eV (geschlossen). Aus diesem Befund sind geringere HOMO/LUMO-Abstände und damit auch eine effizientere Konjugation nach der Ringschlussreaktion der BTF-Einheit evident. Die elektrochemische Bestimmung der optischen Bandlücken der geschlossenen Formen ist erst möglich, wenn jedes photoschaltbare Polymer in seine geschlossene Form nahezu vollständig überführt werden kann.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparatives

Charakterisierung durch spektroskopische Methoden

^1H -/ ^{13}C -NMR-Messungen wurden mit einem Bruker Cryomagnet BZH 250/52 Gerät mit einem Magnetfeld von 5,87 T und 54,80 A/1 D Win NMR, sowie mit einem Bruker Avance 400-Gerät (Cryomagnet 400MHz/52MM) mit einem Magnetfeld von 9,4 T durchgeführt. Massenspektrometrie erfolgte mit einem Finnigan Mat 8500 Gerät. Für FTIR-Messungen wurde ein Bio Rad DigiLab und ein Bruker FTIR-Tensor-37-Spektrometer verwendet. Optische und photochemische Eigenschaften wurden mit einem Hitachi Model U 3000 UV-Vis-Spektrometer und einem Shimadzu RF-5300 PC-Fluoreszenz-Spektrometer vorgenommen (Xenonlampe Shimadzu RF-5301PC). Cyclovoltammetrie Messungen erfolgten mit einer Drei-Elektroden-Mikrozelle von E&G Princeton Applied Research und einem Potentiostat/Galvanostat Model 263A (Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs^{-1}). Filme wurden mit einem Hamatech Spincoater (HS 485 Process Control) präpariert und die Schichtdicken mit einem Veeco Dektac 150 – Gerät gemessen.

Polymercharakterisierung

MALDI-TOF-Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ Bruker Reflex III mit „high mass detector“ durchgeführt. Die Anlage für GPC-Messungen (Polymer-SEC) besteht aus einer Pumpe WATERS Modell 515, einer Vorsäule Mesopore-Gel (Varian), $L = 5\text{cm}$, $D = 0.8\text{cm}$, (Korngröße $3 \mu\text{m}$) und einer analytischen Säule Mesopore-Gel (Varian), $L = 2 \times 60\text{cm}$; $D = 0.8 \text{ cm}$ (Korngröße $3 \mu\text{m}$). Für die GPC Messungen Polymeric SEC wurden als Vorsäule SDV-Gel (PSS), $L = 5 \text{ cm}$, $D: 0,8 \text{ cm}$ (Korngröße: $5 \mu\text{m}$, Porengröße: 100 \AA) und als analytische Säule Mixed-C PL-Gel (Varian), $L = 2 \times 30 \text{ cm}$; $D = 0,8 \text{ cm}$ (Korngröße: $5\mu\text{m}$) verwendet. In beiden Fällen sind die Detektoren vom Typ WATERS Modell 486 und WATERS Modell 410. Die Flußrate des Eluenten THF beträgt immer $0,5 \text{ ml/min}$. Kalibriert wurde mit Polystyren-Standard.

Präparative GPC

Die Anlage für die präparative GPC besteht aus einer Knauer HPLC-Pumpe 64 und vier Säulen mit den Maßen 10 μ 100 A (300 x 25 mm), 10 μ 100 A (600 x 25 mm), 10 μ 10³ A (300 x 25 mm) und 10 μ 10⁴ A (300 x 25 mm). Die Detektion erfolgte mit einem Knauer Differentialrefraktometer und einem Knauer Wellenlängendetektor.

Thermische Charakterisierung

TGA-Messungen wurden mit einem Mettler Toledo SDTA 851^e-Gerät durchgeführt und die DSC-Messungen erfolgten mit einer Perkin Elmer Diamond DSC (Pfannenvolumen 50 μ L) bei einer Heizrate von 10 Kmin⁻¹.

Photochemische Reaktionen

Zur Initiierung von photochemischen Reaktionen wurde eine Weißlicht emittierende Lichtquelle (Oriol) vom Typ Xe 150 W eingesetzt. Um die erforderlichen Wellenlängenbereiche entweder im UV- oder im sichtbaren Bereich zu erhalten, wurde die Lampe mit geeigneten optischen Filtern versehen. Abb. 67 zeigt die Transmissionsspektren der eingesetzten Filter (aufgenommen im UV/Vis-Spektrometer Hitachi Model U 3000).

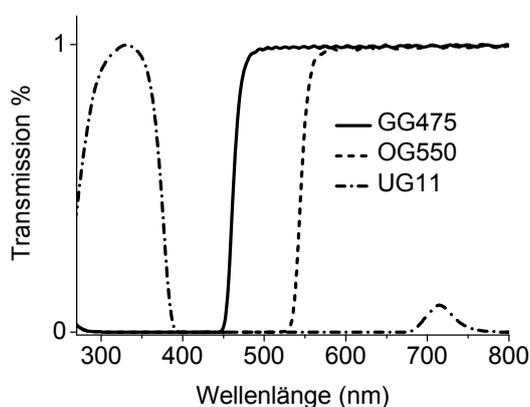


Abb. 67. Normierte Transmissions-Spektren für optische Filter (Schott): UG 11 UV-durchlässiger Bandpassfilter - Transmission im sichtbaren Bereich; GG 475 Langpassfilter (Gelbglas) und OG 550 Langpassfilter (Orangeglas)

Für die UV-Bestrahlung zur Initiierung der Ringschlußreaktion von BTF-Photoschaltern wurde ein Schott UG 11 Bandpassfilter verwendet. Er besteht aus ionengefärbtem Glas und zeigt eine Transmission von über 90% in einem Paß- oder Durchlaßbereich zwischen 300 nm und 360 nm. Zur Anregung der Ringöffnung der Photoschalter wurde mit sichtbarem Licht

bestrahlt, unter Verwendung von Schott-Langpassfiltern der Typen GG 475 (Gelbglas) und OG 550 (Orangeglas). GG 475 besitzt einen Sperrbereich bis $\lambda_c = 450$ nm, eine Transmission von 50% bei $\lambda_c = 450$ nm und von über 90% ab $\lambda_p = 550$ nm. OG 550 zeigt keine Transmission bis $\lambda_c = 480$ nm, eine Durchlässigkeit von $\lambda_c = 500$ nm bei 50% und von über 90% ab $\lambda_p = 620$ nm.

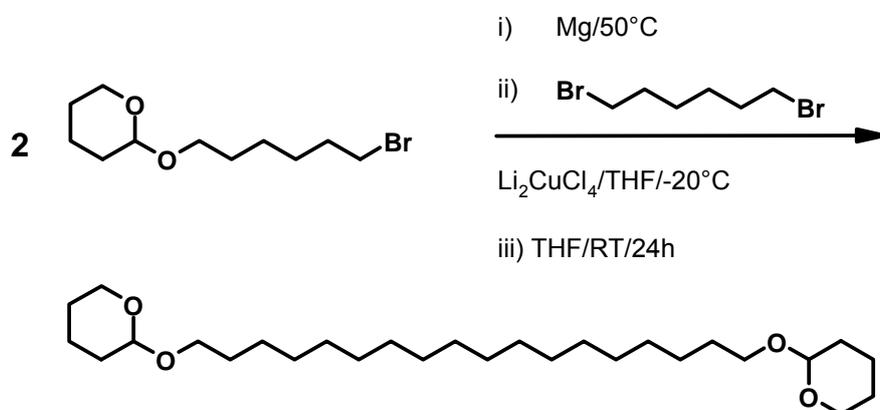
4.2 Ausgangsmaterialien

Toluen und THF wurde mit Benzophenon und Natrium bzw. Kalium ketyliert und anschließend destilliert. Die Trocknung von Methylenchlorid und DMF (DMF: 1 mbar; 33°C) und Acetonitril erfolgte durch Kochen über Calciumhydrid und anschließender Destillation unter Schutzgas. Phosphorylchlorid wurde unter Stickstoff destilliert. DMF wurde über 3h über Calciumhydrid unter Stickstoff am Rückfluß gekocht, übernacht bei 100°C gerührt und anschließend bei 1 mbar und 32°C destilliert. Käufliche Natriumhydridsuspension in Paraffinöl wurde mit trockenem Hexan über eine Schlenkfritte gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden von Acros, Aldrich, Fluka, Merck und Riedel De Haen bezogen. Stationäre Phase für die Säulenchromatographie: Macherey und Nagel, Kieselgel60 (0,04-0,06 mm)

4.3 Synthese

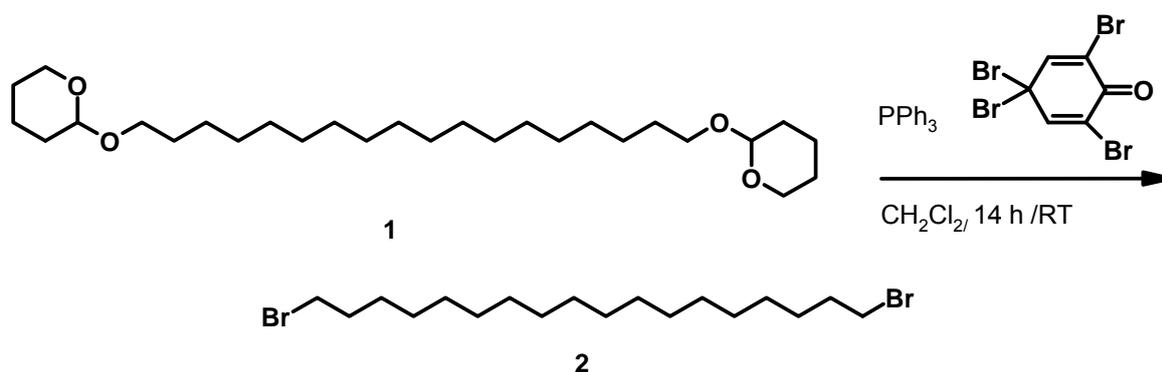
Brückensynthese

1,18 – Di[tetrahydro-2H-2-(oxy)pyranyl]octadekan (1)



In einer wasserfreien Apparatur wurden 10 g (37.71 mmol) 1-Brom-6-(tetrahydropyranyloxy)hexan in 160 mL getrocknetem THF langsam unter Rühren zu 1,215 g (49,99 mmol) Grignardmagnesium getropft. Danach wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C gehalten, nach 13 h mit einem Ethanol/Eisbad auf –20°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von 4 mL einer frisch zubereiteten Li₂CuCl₄-Lösung in THF (0,2 M) mit einer Spritze. Danach wurden 3,15 g (12,89 mmol) 1,6-Dibromhexan zugetropft. Nachdem Entfernen des Eisbades wurde 24 h bei RT weitergerührt und danach gesättigte Ammoniumacetatlösung zugetropft, bis die Wasserstoffentwicklung unterblieb. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit insgesamt 10 x 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Einengen zur Trockene wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet und in Ethanol/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,57 g (10,05 mmol, 78%). Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₆₆O₄: C, 73,96%, H, 11,97%, gefunden: C, 73,73%, H, 12,33%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,26 (28H, m, CH₂), 1,54-1,88 (16H, m, CH₂), 3,34-3,54 (4H, m, CH₂), 3,83-3,92 (4H, m, CH₂), 4,52 (2H, m, CH). MS: *m/z* = 452 (M-1) (9%), 101 (34%), 85 (Basispeak) (100%). FTIR (KBr) *v*/cm⁻¹: 2925 (m, *v*_{as}, CH₂), 2854 (m, *v*_s, CH₂), 1468 (m, δ, CH₂), 1201, 1079 (s, *v*_{as}(COC) gesättigt, verzweigt), 1035 (s, *v*_{as}(COC) gesättigt, unverzweigt), 870 (s, *v*_s(COC) gesättigt, verzweigt, unverzweigt).

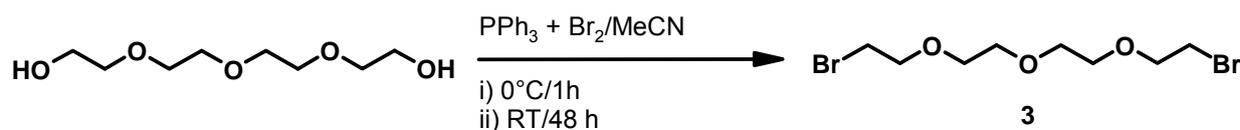
1,18 – Dibromooctadekan (2)



In einer wasserfreien Apparatur wurden 1,77 g (6,6 mmol) Triphenylphosphin unter Stickstoff in getrocknetem Methylenechlorid gelöst, mittels eines Eisbades auf eine Temperatur von 0°C gebracht und 2,7 g (6,6 mmol) 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexa-2,5-dienon zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 0°C wurden 670 mg (1,5 mmol) 1,18 – di[tetrahydro-2H-2-

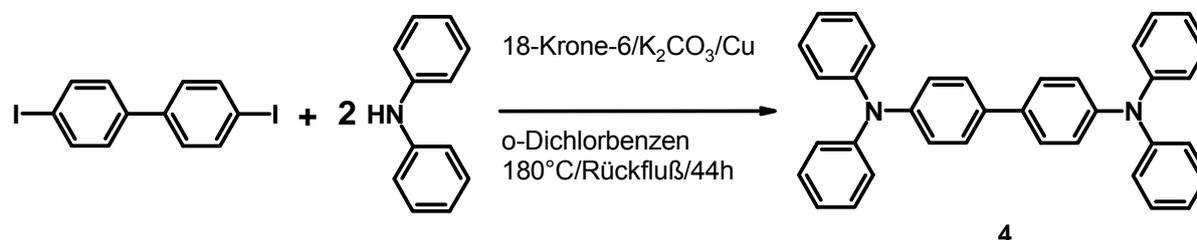
(oxy)pyranyl]octadecan **1** zugefügt. Nach dem Entfernen des Eisbades wurde das Gemisch 14 h bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend über eine G3-Fritte mit einer 2 cm dicken Kieselgelschicht filtriert, das Filtrat wurde aufkonzentriert und unter starkem Rühren in 1 L Hexan ausgefällt. Die Hexanphase wurde dekantiert, der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und nochmals in Hexan ausgefällt. Danach wurden die vereinigten Hexanphasen aufkonzentriert und durch eine 8 cm dicke Kieselgelschicht filtriert und zur Trockene eingengt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 300 mg (0,79 mmol, 69%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,26$ (24H, m, CH_2), 1,42 (4H, m, CH_2), 1,85 (4H, q, $^3\text{J} = 7,1$ Hz, CH_2), 3,41 (4H, t, $^3\text{J} = 6,9$ Hz, CH_2). MS: $m/z = 414$ (M+2) (1%), 412 (2%), 335 (50%), 332, (54%), 137 (56%), 135 (58%), 71 (Basispeak) (100%). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 2918 (m, ν_{as} , CH_2), 2852 (m, ν_{s} , CH_2), 1472 (m, δ , CH_2), 644 (s, $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{Br}$).

1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan (**3**)

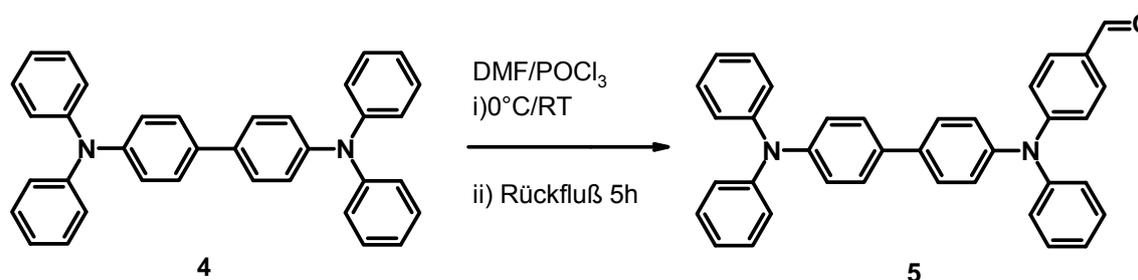


26,23 g (100 mmol) Triphenylphosphin wurden in 120 mL getrocknetem Acetonitril suspendiert, auf 0°C abgekühlt und 5,2 mL Brom über 45 min unter Rühren zugetropft. Anschließend wurden 9,71 g (50 mmol) Tetraethylenglykol in 20 mL trockenem Acetonitril tropfenweise zugegeben und das Gemisch eine Stunde bei 0°C und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat bis zur Trockene eingengt und der farblose pastenartige Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels erfolgte die Trocknung des Produkts im Vakuum. Ausbeute: 13,61 g (42,51 mmol, 83%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3,48$ (4H, m, $^3\text{J} = 6,3$ Hz, CH_2Br), 3,67 (8H, m, $^3\text{J} = 4,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,82 (4H, m, $^3\text{J} = 6,3$ Hz, OCH_2). MS: $m/z = 183$ (12%), 181 (13%), 151 (23%), 153 (20%), 137 (23%), 139 (6%), 109 (71%), 107 (100%) Basispeak), 73 (17%).

Donorsynthese

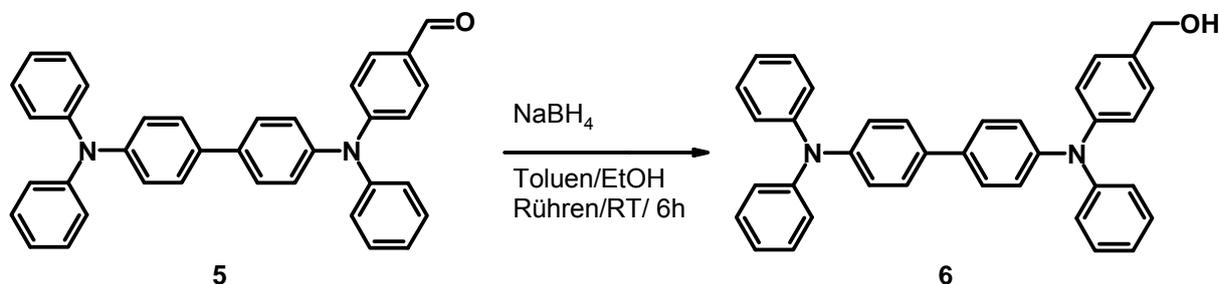
N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (TPD) (4)

13,8 g (34 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl, 12,96 g (204 mmol) Kupferpulver, 2,64 g 18-Krone-6 (10 mmol), 56,4 g (408 mmol) getrocknetes Kaliumcarbonat und 17,26 g (102 mmol) Diphenylamin wurden in 80 mL trockenem o-Dichlorbenzen in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff gelöst. Dabei mußte die Konzentration so hoch wie möglich sein. Das Gemisch wurde 1 h bei 120°C und 44 h bei 180°C gerührt und dabei der Verlauf der Reaktion über DC (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 9:1) verfolgt. Danach wurde aus RT abgekühlt, THF zugegeben, 10 min bei 70°C gerührt, heiß über eine G4-Fritte mit einer 1cm dicken Alox-Schicht filtriert und mit heißem THF gewaschen. Nach dem Einengen des Filtrates zur Trockene wurde der Rückstand mit Methanol am Rückfluß gekocht, heiß filtriert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene graue Pulver (Rohausbeute 23 g) wurde in Hexan und Chloroform umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12,16 g (24,88 mmol, 73%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6,96 (4H, m, ³J = 7,0 Hz, C_{Aryl}-H), 7,05 (12H, s, ³J = 7,6 Hz, C_{Aryl}H), 7,18 (8H, s, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 1,9 Hz C_{Aryl}H), 7,37 (4H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Aryl}H). MS: *m/z* = 488 (100%) (Basispeak), 244 (19%), 167 (33%).

N-[4-(Formyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin (5)

1,34 mL Phosphoroxidtrichlorid wurden in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff und Rühren bei 0°C zu 17 mL getrocknetem DMF gegeben. Mindestens 30 min wurde bis zur Rotfärbung des Gemisches gerührt (Entstehung des Vilsmeier-Komplexes) und danach das Eisbad entfernt. Während dieser Zeit wurden 7g (14,32 mmol) N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (TPD) **4** in einer zweiten wasserfreien Apparatur in 90 mL trockenem 1,2-Dichlorethan suspendiert. Das Lösungsmittel wurde über eine Schlenkfritte unter Stickstoff durch eine Lage von Molsieb A4 mit einer 2cm dicken Alox-Schicht eingefüllt. Die Suspension von **4** in Dichlorethan wurde bei 0°C gerührt und der Vilsmeierkomplex in DMF mit einer Spritze zugeführt. Nach 15 min Rühren bei 0°C trat Gelbfärbung auf und es wurde bei 80-85°C weitergerührt bis nach 5½ h im DC ein zweites Produkt auftrat (Aufarbeitung der DC-Proben: Schütteln mit Natriumacetat und Eiswasser, Extraktion mit DCM, danach DC mit Kieselgel60 und DCM). Das Reaktionsgemisch wurde unverzüglich unter Rühren in Eiswasser mit Natriumacetat gegossen, und 1½ Tage gerührt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 3x mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingengt und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel60/Methylenchlorid) aufgereinigt. Ausbeute: 3,76 g (7,26 mmol, 51%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7,00 – 7,54 (25H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{aryl}H), 7,7 (2H, d, ³J = 8,8 Hz, C_{aryl}H), 9,81 (1H, s, CHO). MS: *m/z* = 516 (100%) (Molpeak, Basispeak). FTIR (KBr) *v*/cm⁻¹: 3066, 3033 (m, sp²C-H), 2805, 2728 (m, C=O, Fermiresonanz), 1686 (vs, C=O), 1583 (s, sp²C-H), 1489, (s, C=C), 816, 747, 696, (m, γ(CH)).

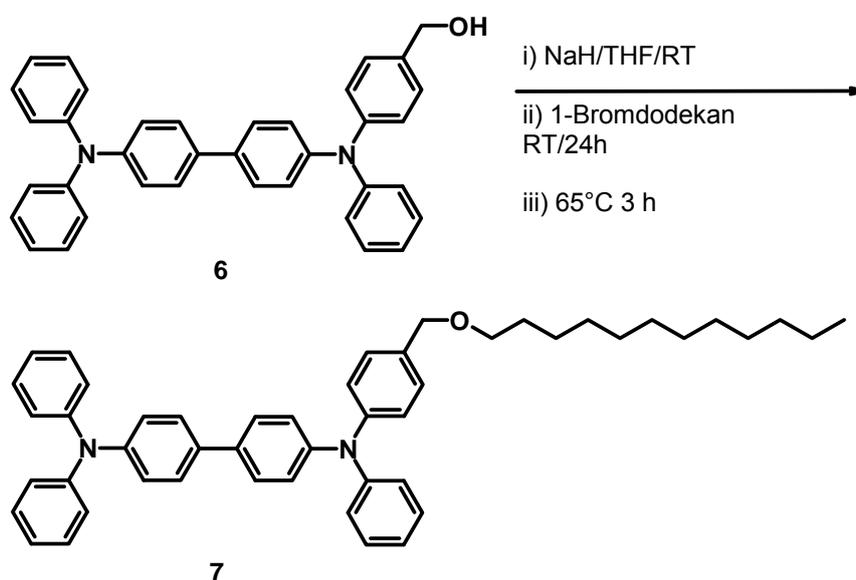
N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin (**6**)



1,75 (3,39 mmol) N-[4-(Formyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **5** wurden in 50 mL ketyltrockenem Toluol und 50 mL getrocknetem Ethanol in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff gelöst. Danach wurden 197 mg (5,2 mmol) Natriumborhydrid zugegeben und 6 h bei RT gerührt und der Fortgang der Reaktion mit DC verfolgt

(Kieselgel60/Methylenchlorid). Nach dem Einengen des Gemisches zur Trockene, wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung 3 x mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, aufkonzentriert und das Produkt in Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,11g (2,24 mmol, 63%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 4,55 (2H, d, ^2J = 12,0 Hz), 5,29 (1H, s, OH), 7,02–7,43 (23H, m, ^3J = 6,8 Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$), 7,45 (4H, d, ^4J = 1,4 Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$), 9,81 (1H, s, CHO). MS: m/z = 518 (7%) (Molpeak), 516 (52%), 502 (100%) (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3033 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2919 (m, ν_{as} , CH_2), 2861 (m, ν_{s} , CH_2), 1592, 1489, (s, $\nu_{\text{C=C}}$), 822, 752, 696 (m, $\gamma(\text{CH})$).

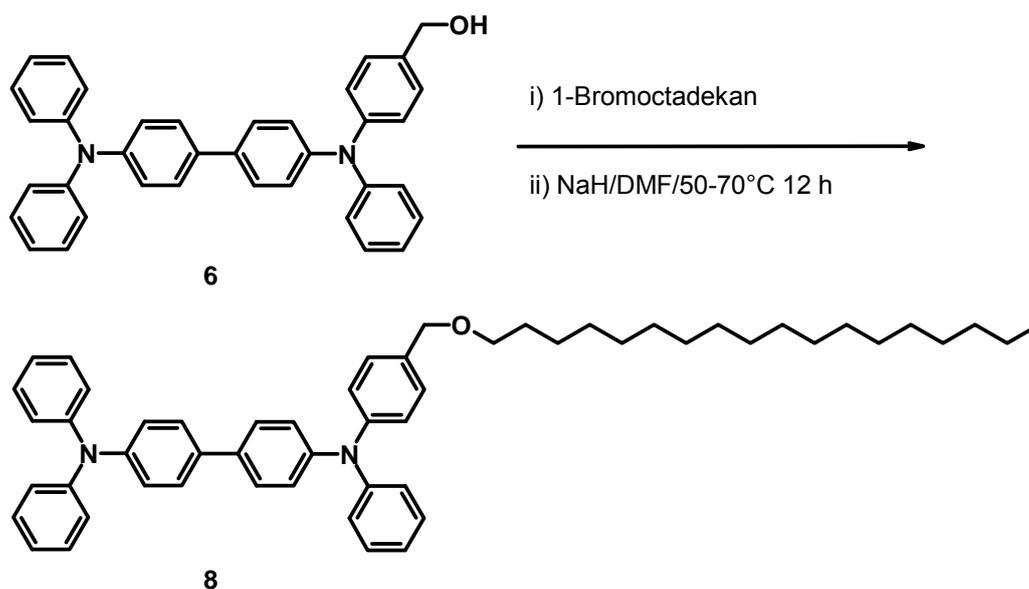
N-[4-(1-Dodecyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin: DBC₁₂ (7)



40 mg (1,67 mmol) Natriumhydrid wurden in 20 mL THF suspendiert und mit einer Spritze zu 590 mg (1,14 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **6** in 10 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurden 623 mg (2,5 mmol) 1-Bromdodekan über eine Schlenkfritte durch eine 1 cm dicke Schicht von Natriumhydrid in das Reaktionsgefäß eingeführt. Nach 24 h Rühren bei RT wurden weitere 880 mg Natriumhydrid in 20 mL THF zugegeben und 3 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 100 mL Methanol zugetropft, 1 h lang gerührt und das Gemisch zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die Lösung zur Trockene eingengt, im Vakuum getrocknet und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 20:1) aufgereinigt. Ausbeute: 340 mg, (0,50 mmol, 44 %) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm =

0,87 (3H, t, CH₃), 1,26 (18 H, m, CH₂), 1,63 (2 H, m, CH₂), 3,49 (2H, t, ³J = 6,6 Hz, CH₂O), 4,44 (2H, s, OCH₂), 7,29-6,99 (23 H, m, C_{Aryl}H), 7,44 (4H, d, ³J = 6,8 Hz, C_{Aryl}H). MS: *m/z* = 686 (M⁺) (42%), 685 (M-1) (67%), 518 (64%), 501 (100%) (Basispeak). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3059, 3032 (m, sp²C-H), 2920 (m, ν_{as} , CH₂), 2851 (m, ν_{s} , CH₂), 1589, 1485, (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1319, 1273 (ν_{s} , COC), 818, 752, 694 ($\gamma(\text{CH})$, Aryl).

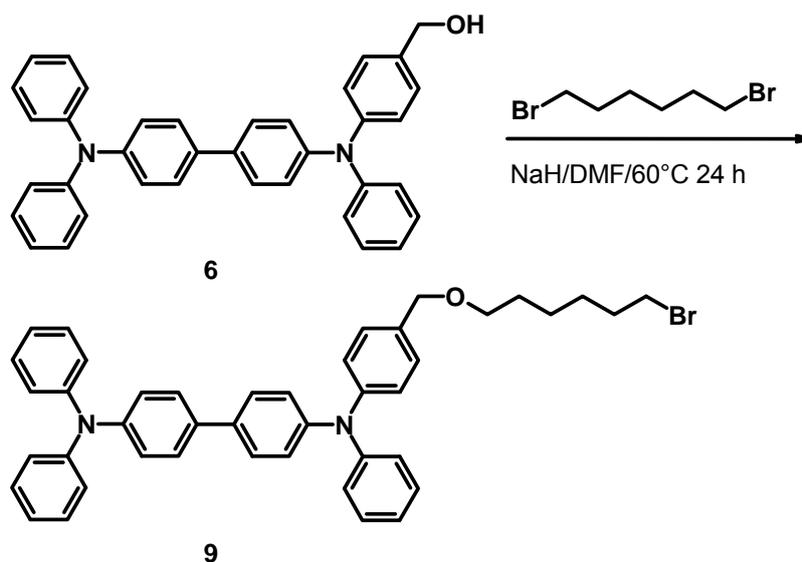
N-[4-(1-Octadecyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin DBC₁₈ (8)



200 mg (0,38 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **6** und 167 mg (0,5 mmol) 1-Bromooctadekan wurden in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff in 5 mL getrocknetem DMF gelöst. und das Gemisch bei 50°C gerührt. Aus einer Suspension von Natriumhydrid 120 mg (5 mmol) in 5 mL DMF wurden 3 x 0,5 mL Portionen mit einer Spritze in Abständen von 3h zugegeben und der Fortgang der Reaktion im DC verfolgt (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 20/1). Danach wurde die Temperatur auf 70°C erhöht und eine weitere 0,5 mL-Portion der NaH-Suspension zugegeben. Als im DC keine Veränderung mehr zu beobachten war, wurde die Reaktion nach 12 h auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel über Vakuumdestillation abgezogen. Der Rückstand wurde mit THF extrahiert, die Lösung zur Trockene eingeeengt und das erhaltene Rohprodukt über Säulenchromatographie (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 20/1) aufgereinigt. Ausbeute: 230 mg, (0,30 mmol, 78%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0,87 (3H, t, CH₃), 1,25 (30 H, m, CH₂), 1,63 (2 H, m, CH₂), 3,49 (2H, t, ³J = 6,6 Hz, CH₂O), 4,44 (2H, s, OCH₂), 7,29-6,99 (23 H, m, C_{Aryl}-H), 7,44 (4H, d, ³J = 7,6 Hz, C_{Aryl}-H). MS: *m/z* = 770 (M⁺) (10%), 769 (M-1)

(13%), 501 (100%) (Basispeak). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3058, 3032 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2920 (m, ν_{as} , CH_2), 2851 (m, ν_{s} , CH_2), 1589, 1489, (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1319, 1273 (vs, C-O-C), 818, 752, 694 ($\gamma(\text{CH})$, Aryl).

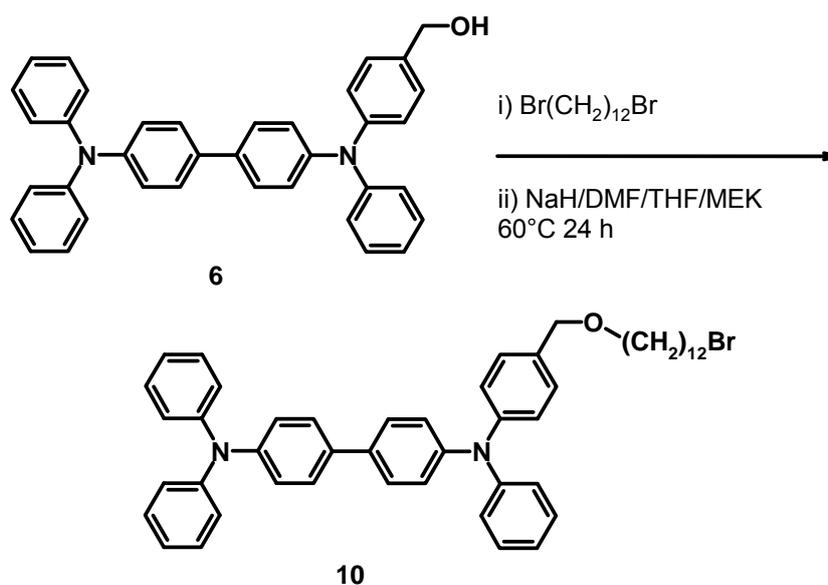
N-[4-(6-bromhexyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin (9)



130 mg Natriumhydrid wurden in 10 mL getrocknetem DMF suspendiert. In einer wasserfreien Apparatur wurden 778 mg (1,5 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **6** und 1,46 g (6 mmol) (0,92 mL) 1,6-Dibromhexan unter Stickstoff in 25 mL getrocknetem DMF gelöst. Das Gemisch wurde mit 50°C solange erwärmt bis alle Ausgangsstoffe vollständig gelöst waren. Danach wurden 0,2 mL der NaH-Suspension in DMF mit einer Spritze dazugegeben, das Gemisch 24 h bei 60°C gerührt und in Abständen von 1½ Stunden jeweils NaH-Suspension in DMF in Portionen von 5 x 0,2 mL und 2 x 0,5 mL zugegeben. Der Verlauf der Reaktion wurde über DC verfolgt (Kieselgel60/Cyclohexan/Essigester 20:1), bis ein zweites Produkt erschienen war. Nach 24 h wurde die Reaktion auf RT abgekühlt und verbliebenes NaH durch 1h Rühren mit Methanol deaktiviert. Das Gemisch wurde in THF aufgenommen und der feste Rückstand mit THF extrahiert und der Extrakt eingengt. Verbliebenes DMF wurde mittels Vakuumdestillation abgezogen und der feste Rückstand mit Säulenchromatographie aufgereinigt. (1. Säule: Kieselgel60/Cyclohexan/Essigester 2:1, 2. Säule: Kieselgel60/Cyclohexan/Essigester 20:1) Ausbeute: 560 mg (0,82 mmol, 54%). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{BrN}_2\text{O}$: C, 75,76%, H, 6,06%, Br, 11,72, N, 4,11%, O, 2,35, gefunden: C, 75,88%, H, 6,27%, Br, 11,61, N, 3,94%. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1,47-1,39 (4 H, m, CH_2), 1,66 (2 H, m,

CH₂), 1,88 (2H, m, CH₂), 3,41 (2H, t, ³J = 6,8 Hz, CH₂Br), 3,50 (2H, t, ³J = 6,5 Hz, CH₂O), 4,44 (2H, s), 6,98-7,29 (23 H, m, C_{Aryl}H), 7,43 (4H, m, ³J = 8,4 Hz, C_{Aryl}H). MS: *m/z* = 683 (M+2) (7%), 618 (M⁺) (8%), 514 (15%), 512 (14%), 55 (100%) (Basispeak). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3059, 3032 (m, sp²C-H), 2928 (m, ν_{as} , CH₂), 2855 (m, ν_{s} , CH₂), 1589, 1485, (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1319, 1269 (ν_{s} , COC), 818, 752, 694 (γ (CH), Aryl).

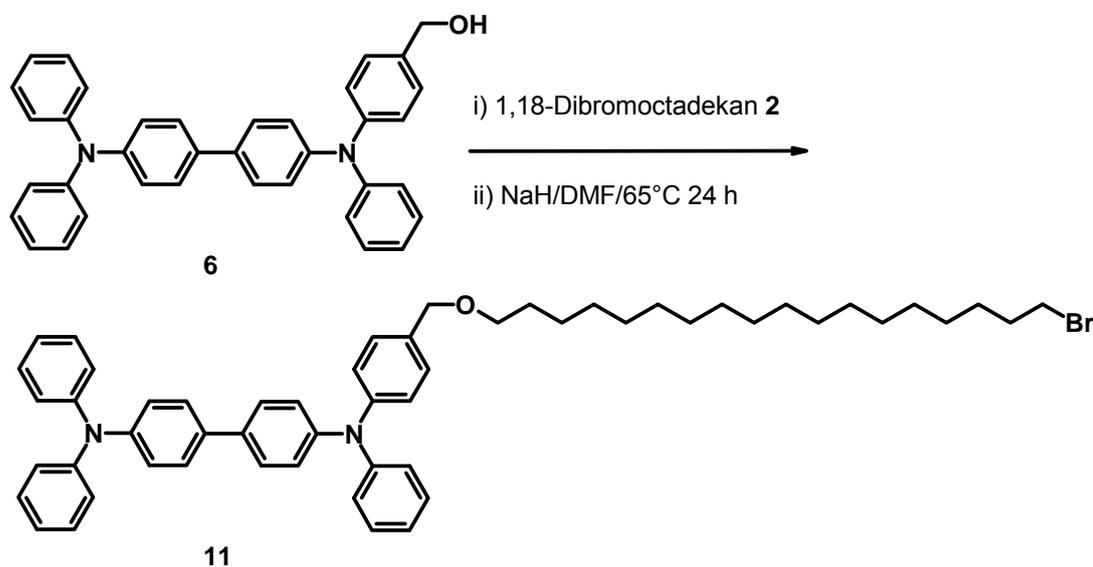
N[^]-[4-(12-Brom-dodecyloxymethyl)-phenyl]-N,N,N[^]-benzidin (10)



In einer wasserfreien Apparatur wurden 0,93 g (1,8 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N,N'-triphenylbenzidin **6** unter Argon in 10 mL getrocknetem THF gelöst. 0,086 g einer 60%igen NaH-Suspension in Paraffin (2,16 mmol, 0,052 g NaH) wurde unter Rühren portionsweise zugegeben. Danach wurden 2,36 g (7,2 mmol) 1,2-Dibromdodecan zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren erfolgte die Zugabe von weiteren 0,086 g NaH-Suspension und 0,6 g 1,2-Dibromdodecan. Nach 5½ h Erhitzen unter Rühren bei 60-65°C wurde das Gemisch heiß filtriert und der Rückstand mit THF gewaschen. Nach dem Eindampfen des Filtrats blieb ein Öl zurück, das durch Säulenchromatographie aufgereinigt wurde (Kieselgel60/Hexan/Essigester 20:1). Ausbeute: 0,9 g eines gelblichen Öls (1,18 mmol, 65%). Elementaranalyse berechnet für C₄₉H₅₃N₂OBr: C, 76,85%, H, 6,98%, N, 3,66%, gefunden: C, 76,88% H, 7,14%, N, 3,19%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,17-1,80 (20H, s, (CH₂)₁₀), 3,32 (2H, m, ³J = 6,9 Hz, CH₂Br), 3,42 (2H, m, ³J = 6,6 Hz, CH₂O), 4,37 (2H, m, CH₂O), 6,95 (3H, m, ³J = 6,9 Hz, ³J = 7,6 Hz, C_{Aryl}H), 7,03 (12H, m, ³J = 7,0 Hz, ³J = 6,3 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, C_{Aryl}H), 7,18 (8H, m, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, C_{aryl}H), 7,37 (4H, m, ³J = 8,2 Hz,

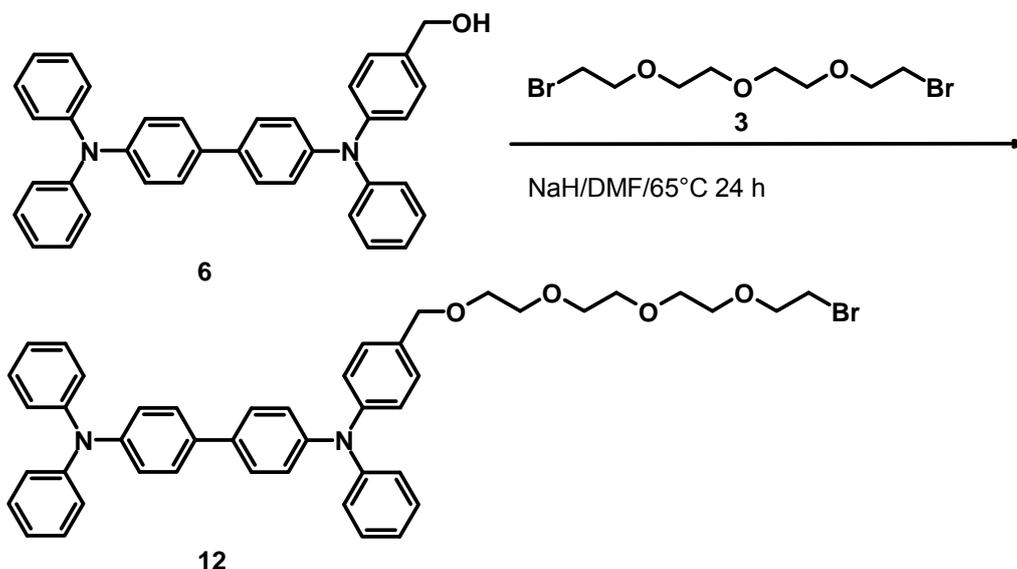
C_{ArylH}). MS: $m/z = 764$ (M^+) (85%), 766 ($M+2$ Isotope) (81%), 684 (41%), 597 (15%), 502 (Basispeak), 251 (79%).

N-[4-(18-Bromoktadekanyloxymethyl)phenyl]-N,N',N''-triphenylbenzidin (11)

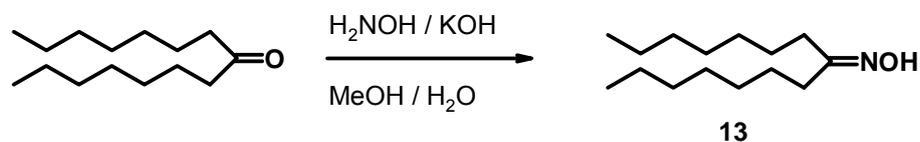


In einer wasserfreien Apparatur wurden 400 mg (0,77 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N''-triphenylbenzidin **6** und 1,0 g (2,4 mmol) 1,18-Dibromoktadecan **2** in 15 mL getrocknetem DMF unter Stickstoff gelöst und das Gemisch auf 50°C unter Rühren erhitzt bis eine klare Lösung vorhanden war. Danach wurden mit einer Spritze 0,1 mL einer NaH-Suspension (130 mg NaH in 10 mL DMF) zugegeben und die Temperatur auf 60°C erhöht. Der Verlauf der Reaktion wurde über DC verfolgt (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 20:1). Weitere Portionen (0,5 mL) der NaH Suspension wurden zugegeben bis auf dem DC ein zweites Produkt erschien. Nach 24 h wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Gemisch in THF aufgenommen und der feste Rückstand mit THF extrahiert. Die Lösung wurde eingengt und restliches DMF über Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und zweimal durch Säulenchromatographie aufgereinigt (1. Säule: Kieselgel 60/Hexan/Essigester 2:1, 2. Säule: Kieselgel60/Hexan/Essigester 20:1). Ausbeute: 160 mg (0,19 mmol, 25%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,45$ (30 H, m, C_{AlkylH}), 1,83 (2H, m), 3,40 (2H, m, CH_2Br), 3,49 (2H, m, CH_2O), 4,44 (2H, s), 7,14 (23H, m, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz C_{ArylH}), 7,44 (4H, m, $^3\text{J} = 7,6$ Hz, C_{ArylH}). MS: $m/z = 851$ ($M+2$) (7%), 849 (M^+) (6%), 687 (12%), 502 (100%) (Basispeak). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3059, 3028 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2920 (m, ν_{as} , CH_2), 2851 (m, ν_{s} , CH_2), 1589, 1489, (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1319, 1269 (vs, COC), 818, 750, 694 ($\gamma(\text{CH})$).

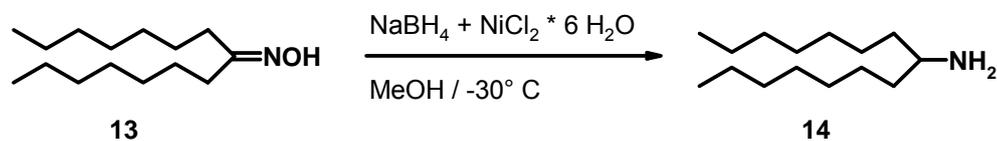
N-[4-(11-Brom-3,6,9-trioxaundecanyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin (12)



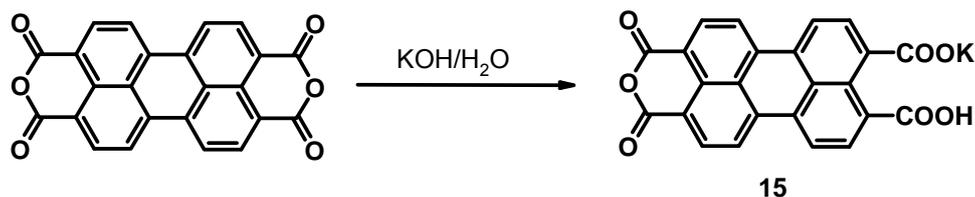
1,04 mg (2 mmol) N-[4-(hydroxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **6** wurden in 20 mL THF unter Argon gelöst. Um das TPD-Alkoholat herzustellen, wurde eine Suspension von 300 mg NaH (0,75 mmol) in 20 mL THF mittels einer Spritze unter Rühren zugegeben und das Gemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In eine zweite wasserfreie Apparatur wurden 3,2 g (10 mmol) 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundekan **3** unter Argon über eine Schlenkfritte über eine 5 mm dicke NaH-Schicht eingeführt, anschließend die frisch hergestellte TPD-Alkoholatlösung mit einer Spritze unter Rühren langsam zugetropft und das Gemisch auf 65°C erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wurde über DC (Kieselgel 60/Hexan/Essigester 2:1) verfolgt. Nachdem das TPD-Alkoholat aufgebraucht war, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 30 mL Methanol zugetropft und die Mischung zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert, der Extrakt wieder bis zur Trockene eingengt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Hexan/Essigester mit steigendem Anteil Essigester: 2:1 → 1:2). Ausbeute: 712 mg (0,94 mmol, 47%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3,37 (2H, m, ³J = 6,3Hz, 6,3 Hz, CH₂Br), 3,67 ppm (14H, m, ³J = 6,3 Hz, OCH₂CH₂O), 4,44 ppm (2H, s, CH₂O), 7,06 (23H, m, ³J = 8,2 Hz, ³J = 1,9 Hz, C_{Aryl}H), 7,44 (4H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Aryl}H).

*Akzeptorsynthese***8-Pentadecanonoxim (13)**

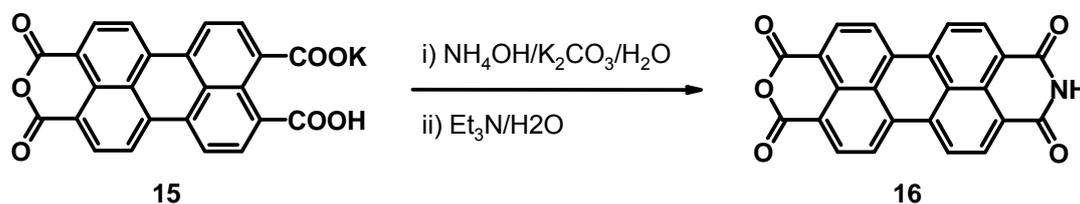
25 g (111 mmol) 8-Pentadecanon und 16,97 g (224 mmol) und Hydroxylaminohydrochlorid wurden in 500 mL Methanol unter Stickstoff gelöst. Nach Zugabe von 20 g Kaliumhydroxid in 50 mL Wasser wurde das Gemisch 24 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt, aufkonzentriert, mit 100 mL Wasser verdünnt und 4 x mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene gelbliche Öl (26,00 g) wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

8-Pentadecanylamin (14)

26,00 g (107 mmol) 8-Pentadecanonoxim **13** und 41 g (1,08 mol) Natriumborhydrid, 50,99 g (241 mmol) Nickel(II)chloridhexahydrat wurden in 750 mL Methanol unter Stickstoff gelöst und 1h bei -30°C gerührt. Nach 1h Rühren bei RT, wurde 3%ige HCl zugetropft bis die Wasserstoffentwicklung ausblieb. Das Gemisch wurde filtriert, aufkonzentriert und mit Wasser/Diethylether (1:1) extrahiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Die Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterzogen (K_p : $90^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3} \text{mbar}$). Ausbeute: 8 g (35,17 mmol, 33%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,88$ (6H, t, $^3J = 6,5 \text{ Hz}$, CH_3), $1,28$ (24H, m, $(\text{CH}_2)_6$), $2,67$ (1H, m, CH), $3,14$ (2H, m, NH_2).

3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-kaliumsalz (15)

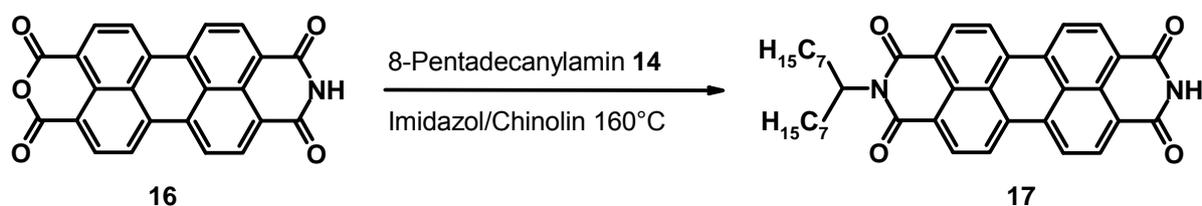
40 g (102 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarboxyanhydrid wurden in 1,5 L 10%iger Kalilauge (160 g (2,44 mol) Kaliumhydroxidplättchen in 1,5 L Wasser) unter leichtem Erwärmen gelöst und über eine G3-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wurde einen Tag am Rückfluß gekocht und danach 170 mL Eisessig (1 Tropfen/s) über den Kühler zugegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen und zweimal jeweils mit 1L Wasser 4 h am Rückfluß gekocht, abgesaugt 3x mit Wasser gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 44,8 g (90%) dunkelroter Farbstoff.

3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid¹⁸⁸⁾ (16)

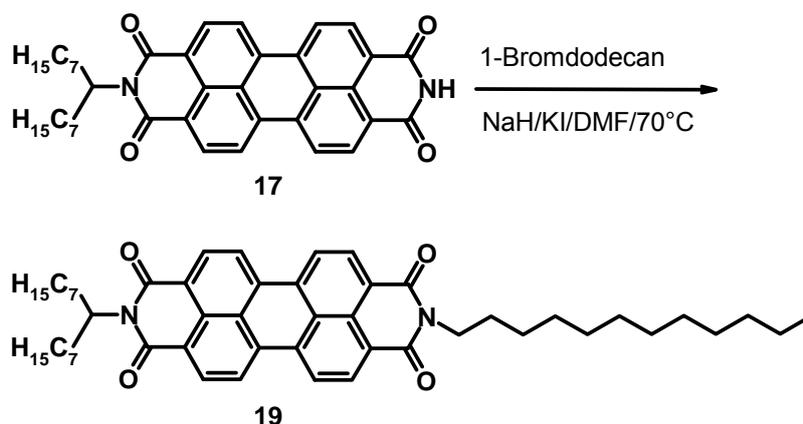
22,44 g (46,13 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-kaliumsalz **15** wurden unter Rühren portionsweise zu einer eisgekühlten Ammoniumhydroxidlösung gegeben (12 mL 12%iger Ammoniakwasser in 600 mL Wasser) und vorsichtig auf 90°C erwärmt. Nach langsamer Zugabe von 120 mL 25%iger Kaliumcarbonatlösung wurde das Gemisch 1 h gerührt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, in 1L 10%iger Kalilauge gelöst, 1h bei 95°C gerührt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde mit 2N Salzsäure behandelt, der gebildete Niederschlag wurde mit mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der rotbraune Feststoff (19 g) wurde in 60 mL Triethylamin und 600 mL Wasser gelöst und ½ h am Rückfluß gekocht. Danach wurde heiß filtriert und das Filtrat mit 2N Salzsäure behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde mit einem Büchner-Trichter filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 14,90 g (38,07 mmol, 82%). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3067

(m, $\text{sp}^2\text{C-H}$) 1778 (s, $\nu_{\text{asC=O}}$), 1760, 1727 (m, $\nu_{\text{C=O}}$), 1682 (vs, O=C-N), 1592, 1505, 1427 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 808, 747, 653 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl). MS: $m/z = 391$ (M^+) (37%), 347 (12%); 262(17%), 124 (47%), 36 (100%) (Basispeak).

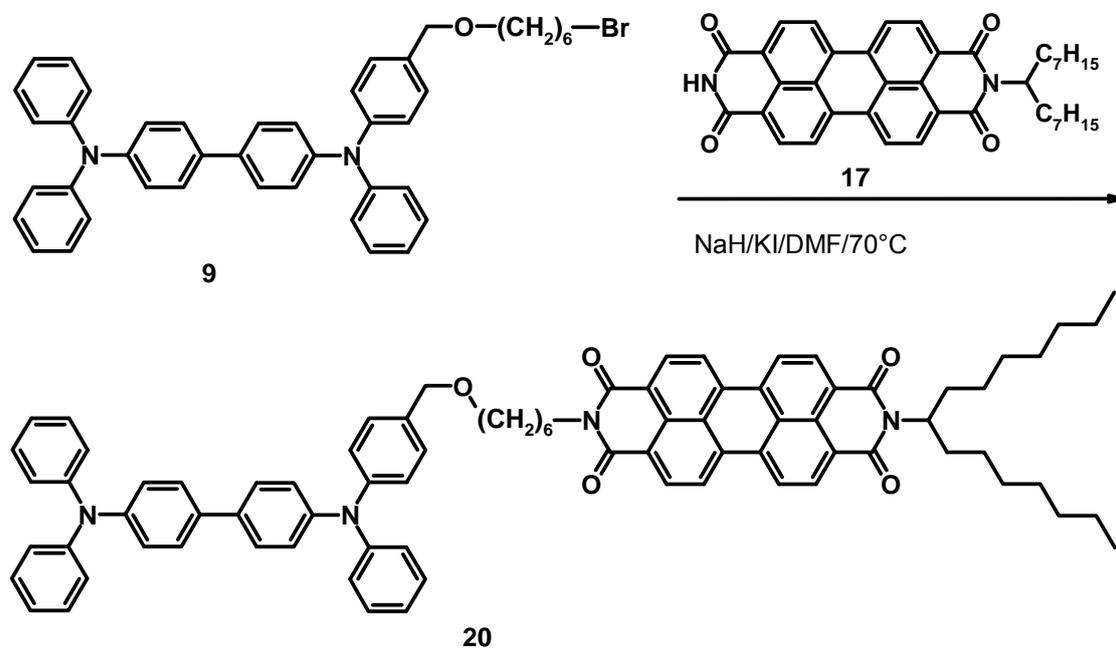
N-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimid: PBI (17)



10,11 g (30 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid **16**, 7,8 g (34 mmol) 8-Pentadecylamin **14**, 110 g Imidazol und 9 g Chinolin wurden unter Stickstoff 2 h bei 160°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und in 80 mL THF gelöst. Danach wurde das Rohprodukt in einem Gemisch von 800 mL 2N HCl und 400 mL Ethanol ausgefällt. Nach 2 h Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 g Rohprodukt). Die weitere Aufreinigung von 10 g des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel60/Toluen/Methanol 20:1). Ausbeute: 8,5 g (14,16 mmol, 47%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ/ppm : 0,81 (6H, t, $^3\text{J} = 6,8$ Hz, CH_3), 1,26 (20H, m, CH_2), 1,87 (2H, m, CH_2), 2,26, (2H, m, CH_2), 5,16 (1H, m, NCH), 8,59 (8H, m, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, 7,6 Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$), 8,74 (1H, s, NH). MS (EI) m/z : 600 (M^+) (37%), 390 (100%) (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3171, 3062 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2953 (m, ν_{as} , CH_3), 2923 (m, ν_{as} , CH_2), 2852 (m, ν_{s} , CH_2), 1696 (vs, O=C-N), 1657 (m, $\nu_{\text{C=O}}$), 1593, 1506, 1433 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 810, 741, 654 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl). UV/Vis (Toluen) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 525 nm.

N-[dodecyl]-N'-(1-heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid: PBI (19)


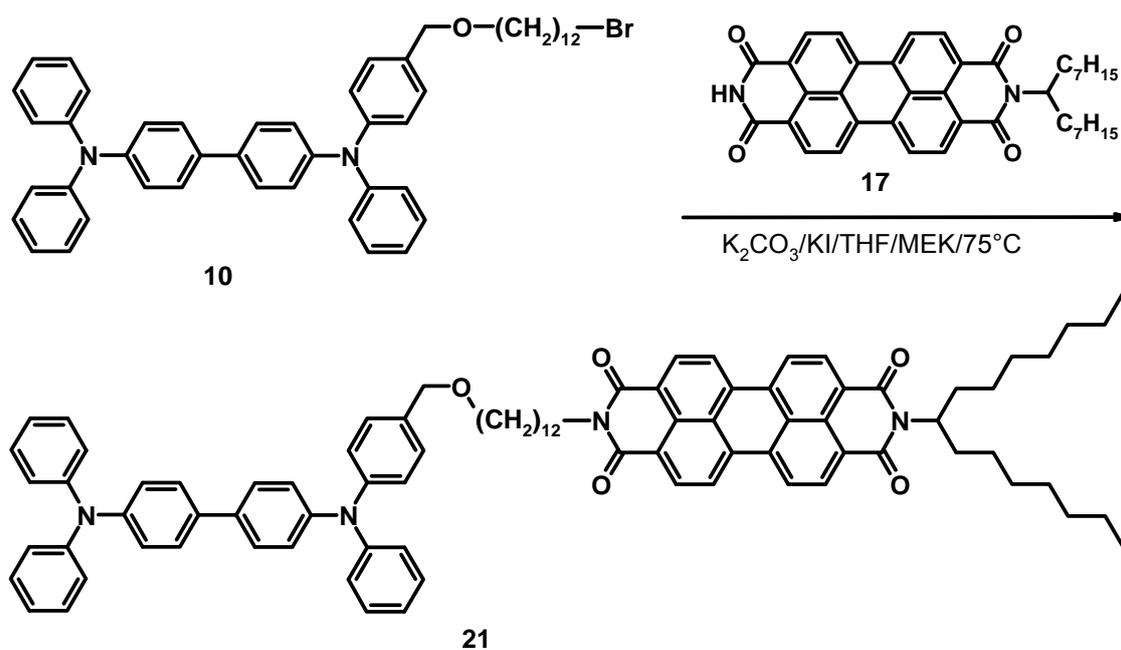
In einer wasserfreien Apparatur wurden 500 mg (0,83 mmol) N-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimid **17**, 3,11 g (12,5 mmol) 1-Bromododekan und 166,21 mg (1 mmol) getrocknetes Kaliumiodid trockenem DMF bei 65°C gelöst und danach auf 70°C erwärmt. Drei 0,5-mL-Portionen einer Natriumhydridsuspension in DMF (120 mg NaH in 8 mL DMF) wurden im Zeitraum von 5 h zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde über DC verfolgt (Kieselgel 60/Toluen/Essigester 20:1). Nachdem das Perylenbisimid-Edukt vollständig aufbraucht war, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch in THF aufgenommen, filtriert, das Filtrat eingengt und durch Vakuumdestillation restliches DMF abgezogen. Der rötliche Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Toluen/Essigester 20:1) und mit Benzen gefriergetrocknet. Ausbeute: 0,440 g (0,57 mmol, 68%). Elementaranalyse berechnet für C₅₁H₆₄N₂O₄: C, 79,65%, H, 8,39%, N, 3,64 %; gefunden: C, 79,53%, H, 8,53%, N, 3,50 %. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0,83 (9H, m, CH₃), 1,24 (38H, m, CH₂), 1,70 (2H, m, CH₂), 1,86 (2H, m, CH₂), 2,72 (2H, m, CH₂), 4,17 (2H, m, CH₂N), 5,19 (1H, m, NCH), 8,54 (8H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Aryl}H). MS: *m/z* = 766 (M⁺), 557 (100%, Basispeak). 389 (58%). FTIR (KBr) *v*/cm⁻¹: 2996, 2929, 2855 (s, CH₃ und CH₂), 1705 (vs, C=O), 1651 (s, sp²C-H), 1600, 1402 (m, *v*_{C=C}), 811, 750, (m, *γ*(CH)). UV/Vis (Toluen) *λ*_{max}/nm: 525 nm.

*DBA-Synthese***N-[6-N-(4-benzyloxy)-N,N',N'-triphenylbenzidinyl]hexyl]-N'-(1-heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimid: DBAC₆ (20)**

530 mg (0,78 mmol) N-[4-(6-bromohexyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **9**, 700 mg (1,17 mmol) N-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimid **17** und 582 mg (3,5 mmol) getrocknetes Kaliumiodid wurden in 20 mL getrocknetem DMF in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff gelöst und gerührt. Nach dem Erwärmen auf 70°C waren alle Ausgangsstoffe in Lösung. Danach wurden 12 mg (0,5 mmol) NaH in 0,5 mL DMF mit einer Spritze zugegeben (Suspension von 240 mg Natriumhydrid in 10 mL DMF). Nach 2 h wurden weitere 0,25 mL der Suspension zugegeben. Der Fortgang der Reaktion wurde über DC verfolgt (Kieselgel 60/Toluen/Essigester 20:1). Nach ½ h war das Edukt auf dem DC verschwunden. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und unter Rühren in ein 1:1-Gemisch von Toluol und gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung gegossen. Nach der Extraktion der wässrigen Phase mit Toluol wurden die vereinigten organischen Phasen eingengt und verbliebenes DMF mit Vakuumdestillation entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und mit Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Säulen wurden am Kopf mit einer 3 mm dicken Schicht von Natriumdithionit versehen. (1. Säule und 2. Säule: Kieselgel60/Toluol/Essigester 15:1; 3. Säule: Kieselgel 60/Cyclohexan/Essigester, mit steigenden Anteil Essigester 20:1 → 10:1 → Herunterwaschen des Produktes mit Toluol/Essigester 20:1; 4. Säule: Kieselgel60/Toluol/Essigester 20:1) und

mit Benzen gefriergetrocknet. Ausbeute: 500 mg (0,42 mmol, 54%). Elementaranalyse berechnet für $C_{82}H_{80}N_4O_5$: C, 81,97%, H, 6,71%, N, 4,66%, O, 6,66, gefunden: C, 81,74% H, 6,58%, N, 4,51%. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,82$ (6H, m, CH_3), 1,58 (30H, m, CH_2), 2,25 (2H, m, CH_2), 3,49 (2H, m, OCH_2), 4,17 (2H, m, NCH_2), 4,44 (2H, s, CH_2O), 5,19 (1H, m, NCH), 7,13 (23H, m, $^3J = 6,9$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz $C_{Aryl}H$), 7,43 (4H, m, $^3J = 7,7$ Hz, $C_{Aryl}H$), 8,53 (8H, m, $^3J = 8,1$ Hz, 6,3 Hz, $C_{aryl}H$). MS: $m/z = 1201$ (M^+) (2%), 700 (5%), 684 (12%), 518 (87%), 502 (100%) (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3044 (m, sp^2C-H) 2936 (m, ν_{as} , CH_2), 2842 (m, ν_s , CH_2), 1698 (vs, $O=C-N$), (vs, $C=O$), 1585, 1483, 1409 (m, $\nu_{C=C}$), 1268, 1336 (vs, COC), 818, 750, 690 ($\gamma(CH)$).

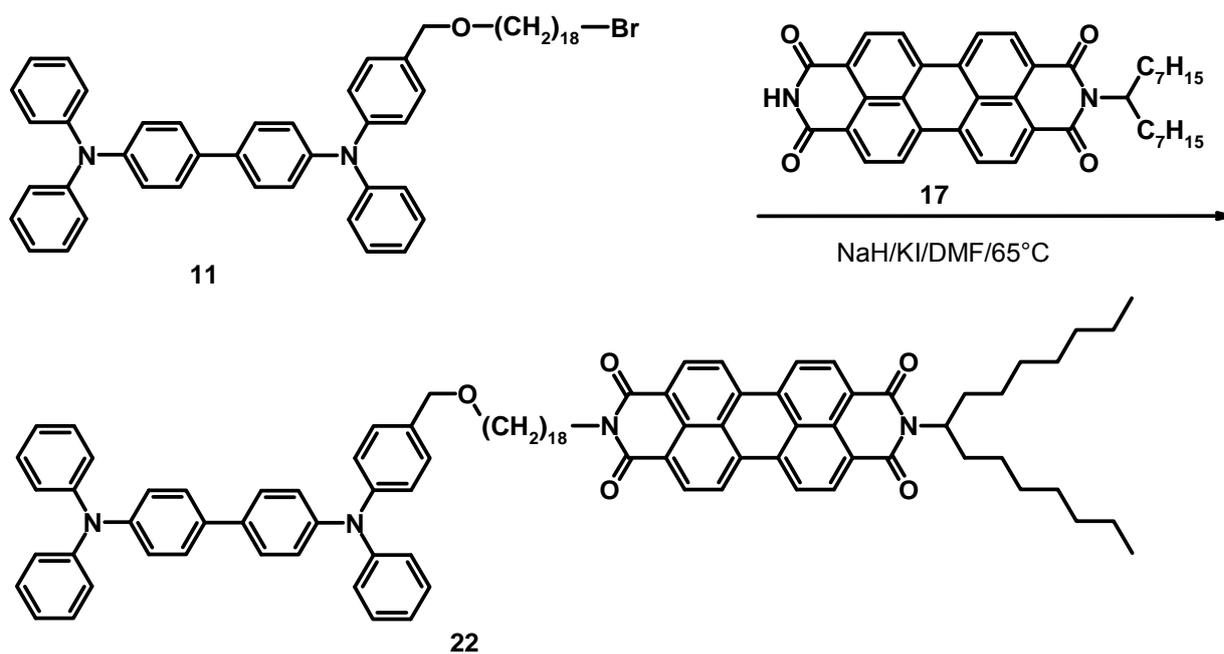
N-[12-N-(4-benzyloxy)-N,N',N'-triphenylbenzidinyldodecyl]-N'-(1-heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid: DBAC₁₂ (21)



1 g (1,305 mmol) N'-[4-(12-Brom-dodecyloxymethyl)-phenyl]-N,N,N'-benzidin **10**, 0,81 g (1,305 mmol) N-(1-heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **17** und 1,8 g (13,05 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 5 mL getrocknetem DMF und 10 mL getrocknetem THF in einer wasserfreien Apparatur unter Argon gelöst und gerührt. Nach 2 h wurden eine kleine Menge Kaliumiodid und 5 mL 2-Butanon zugegeben. Die Reaktion wurde langsam auf $75^\circ C$ erwärmt. Nach 18 h Rühren wurden zusätzlich 100 mg Bisimid **17** zugeführt und weitere 2 h bei $75^\circ C$ gerührt. Das Gemisch wurde mit einem Büchnertrichter heiß filtriert und mit Chloroform gewaschen bis das Filtrat farblos war. Das Filtrat wurde am

Rotationsverdampfer auf Kieselgel 60 aufgezogen und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60). Zuerst wurde Hexan und danach ein Hexan/Essigester gemisch mit steigendem Anteil an Essigester von 1/20 bis 1/5 verwendet. Ausbeute: 500 mg (0,39 mmol, 30%) eines dunkelroten Feststoffes. Elementaranalyse berechnet für $C_{88}H_{92}N_4O_5$: C, 82,21%, H, 7,21%, N, 4,36%, gefunden: C, 81,70%, H, 8,45%, N, 4,02%. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,75$ (6H, m, CH_3), 1,15-1,83 (42H, s, Alkyl), 2,18 (2H, m, CH_2) 3,42 (2H, m, OCH_2), 4,12 (2H, m, NCH_2), 4,87 (2H, m, CH_2O), 5,12 (1H, m, NCH), 7,06 (23H, s, C_{Aryl} -H), 7,36 (4H, m, $^3J = 8,2$ Hz, C_{Aryl} H); 8,53 (8H, m, C_{Aryl} H). MS: $m/z = 1285$ (M+1) (1,1%) 784 (1,7%), 768 (8%); 531 (70%), 502 (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 2924 (m, ν_{as} , CH_2), 2855 (m, ν_s , CH_2), 1697 (vs, $O=C-N$), 1658 (m, $\nu_{C=O}$), 1595, 1491 (s, $\nu_{C=C}$). UV/Vis ($CHCl_3$, $1 \times 10^{-5} M$) $\lambda/nm/\epsilon/Lmol^{-1}cm^{-1}$: 525/80400, 308/34100.

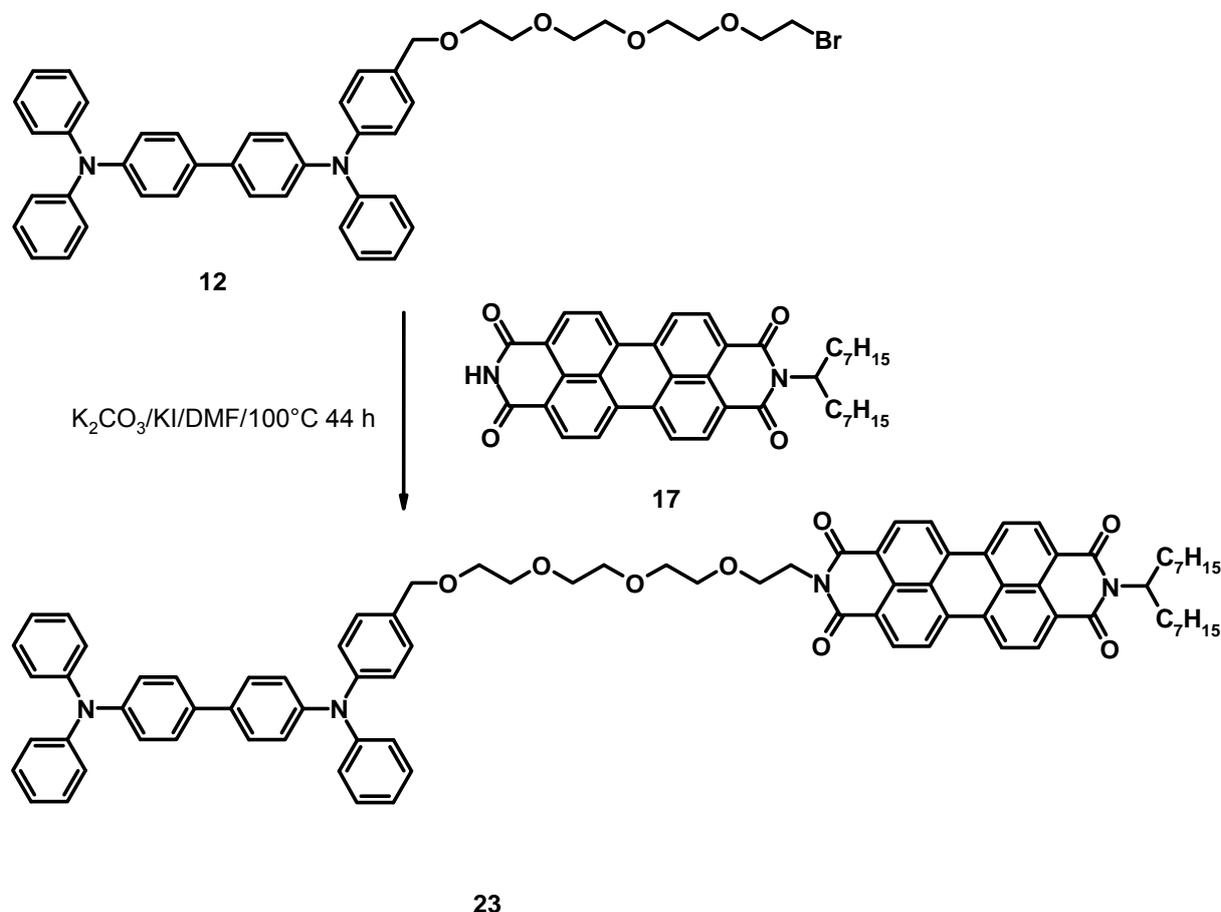
N-[18-N-(4-benzyloxy)-N,N',N'-triphenylbenzidinyl]octadekanyl]-N'-(1-heptyloctyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid: DBAC₁₈ (22)



In einer wasserfreien Apparatur wurden 160 mg (0,19 mmol) N-[4-(18-Bromooctadecanyloxymethyl)phenyl]-N,N',N'-triphenylbenzidin **11**, 240,3 mg (0,40 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureimidyl-9,10-[N-(8-pentadecyl)]dicarbonsäureimid **17** und 200 mg (1,20 mmol) getrocknetes Kaliumiodid in 20 mL getrocknetem DMF in der Wärme (65°C) unter Stickstoff gelöst. Danach wurden unter Rühren 0,1 mL einer NaH-Suspension (180 mg NaH in 10mL DMF) mit einer Spritze zugegeben. Der Verlauf der Reaktion wurde über DC

verfolgt (Kieselgel 60/Toluen/Essigester 20:1). Weitere vier Portionen (0,1 mL) der NaH Suspension wurden innerhalb von 13 h zugegeben, bis das Edukt auf dem DC verschwunden war. Nach 14 h Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit THF verdünnt, die rote Lösung dekantiert und der feste Rückstand mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden filtriert, eingengt und restliches DMF über Vakuumdestillation abgezogen. Der rötliche Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und durch Säulenchromatographie weiter aufgereinigt: Kieselgel60/Toluen/Essigester 20:1 und 20:1, danach Cyclohexan/ Essigester mit steigendem Anteil Essigester 20:1 → 10:1 → Herunterwaschen des Produktes mit Toluen/Essigester 20:1. Die Säulen wurden am Kopf mit einer 3 mm dicken Schicht von Natriumdithionit versehen. Anschließend erfolgte Gefriertrocknung mit Benzen. Ausbeute: 70 mg (0,05 mmol; 27%). Elementaranalyse berechnet für $C_{94}H_{104}N_4O_5$: C, 82,42%, H, 7,65%, N, 4,09 %, gefunden: C, 82,15%, H, 7,80%, N, 3,78 %. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,82$ (6H, m, CH_3), $1,58$ (54H, m, CH_2), $2,25$ (2H, m, CH_2), $3,49$ (2H, m, OCH_2), $4,17$ (2H, m, CH_2), $4,44$ (2H, s, CH_2O), $5,19$ (1H, m, NCH), $7,13$ (23H, m, $^3J = 6,9$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz $C_{Aryl}H$), $7,43$ (4H, m, $^3J = 7,7$ Hz, $C_{Aryl}H$), $8,53$ (8H, m, $^3J = 8,1$ Hz, $6,3$ Hz, $C_{Aryl}H$). MS: $m/z = 1368$ (M^+) (3%), 641 (5%), 515 (84%), 501 (100%) (Basispeak). FTIR (KBr) v/cm^{-1} : 3044 (m, sp^2C-H) 2936, 2842 (m, CH_2), 1698 (vs, $O=C-N$), 1585, 1483, 1409 (m, $\nu_{C=C}$), 1268, 1336 (vs, C-O-C), 818, 750, 690 ($\gamma(CH)$).

N-[11-(N-(4-Benzyloxy)-N,N',N',triphenylbenzidinyl) 3,6,9-trioxaundecanyl]-N'-(1-heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxyl bisimid: DBAPEG₄ (23)

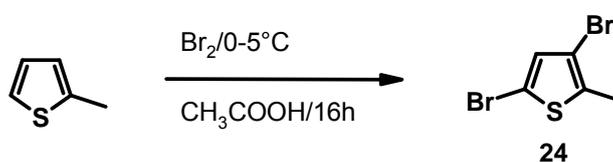


336 mg (0,44 mmol) N-[4-(11-Brom-3,6,9-trioxaundecanyloxymethyl)phenyl]-N,N',N',triphenylbenzidin **12** wurden in einer wasserfreien Apparatur in 20 mL DMF unter Argon gelöst. 264 mg (0,44 mmol) Perylenbisimid **17**, 553 mg (4 mmol) Kaliumcarbonat und 73 mg (0,44 mmol) Kaliumiodid wurden zugegeben und das Gemisch auf 75°C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde mit DC (Toluen/Methanol 15:1) verfolgt und nach 44 h die Temperatur auf 100°C erhöht, bis nach einer weiteren Stunde Rühren das Bromid **12** vollständig aufgebraucht war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel über Vakuumdestillation entfernt (5×10^{-3} mbar, 30°C), der feste Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert und danach in Wasser gelöst. Die wässrige Phase wurde ebenfalls mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zur Trockene eingengt. Der verbliebene Feststoff wurde zweimal durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60, Toluen/Methanol 15:1) Ausbeute: 0,300 g (0,23 mmol, 52%). Elementaranalyse berechnet für C₈₄H₈₄N₄O₈: C, 78,79%, H, 6,63%, N, 4,39%, gefunden: C,

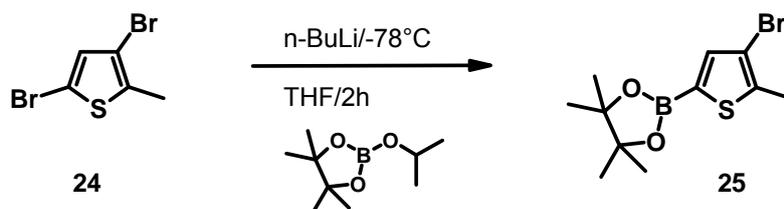
78,79%, H, 6,70%, N, 4,28%. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,73$ (6H, m, CH_3), 1,18 (20H, m, CH_2), 1,79 (2H, m, CH_2), 2,17 (2H, m, CH_2), 3,67 (14H, m, OCH_2 , $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$), 4,38 (4H, m, CH_2O , CH_2N), 5,11 (1H, m, NCH), 7,0 (23H, m, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,9$ Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$), 7,35 (4H, m, $^3\text{J} = 8,9$ Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$), 8,46 (8H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$). MS: $m/z = 1276$ (M^+), 776 (5%); 502 (41%); (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3037 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2963, 2928, 2855 (s, CH_3 und CH_2), 1657 (vs, O=C-N).

Photoschaltersynthese

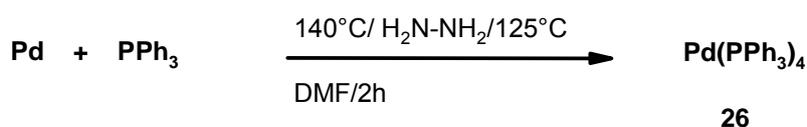
3,5-Dibrom-2-methylthiophen¹⁸⁹⁾ (24)



42,82 g (436 mmol) 2-Methylthiophen (98%) wurden in 175 mL 100%iger Essigsäure gelöst und unter starkem Rühren mit einem Eisbad gekühlt. Danach wurden 51 mL (996 mmol) Brom (99%) in 75 mL 100%iger Essigsäure unter starkem Rühren langsam zugetropft, sodaß die Temperatur im Reaktionsgefäß zwischen 0° und 5° blieb. Beim Erstarren der 100%igen Essigsäure wurde eine Erwärmung des Gemisches soweit zugelassen, dass die Reaktionslösung rührfähig blieb. Nach dem Zutropfen wurde 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt und das Gemisch anschließend in 1L Wasser gegossen. Die schwarze, schlammartige organische Phase wurde abgetrennt und portionsweise mit insgesamt 2L Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bis zum pH-Wert 6-7 gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Filtrieren und Einengen bleibt eine dunkle, ölige Flüssigkeit zurück, die einer Vakuumdestillation unterzogen wurde ($\text{Kp } 36-33^\circ\text{C}/0,13-0,11$ mbar). Ausbeute: 73,23 g gelbliches, dünnflüssiges Öl (286 mmol, 66%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,33$ (3H, s, CH_3), 6,85 (1H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 15,12$ (CH_3), 108,28, 108,48, 131,61, 135,67 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). MS: $m/z = 258$ ($\text{M}+2$) (50%), 256 (M^+) (100%) (Molpeak, Basispeak), 177 (94%), 96 (55%). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3097 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$) 2951, 2917 (m, ν_{as} , CH_3), 2852 (m, ν_{s} , CH_3), 1630, 1533, 1449 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 1023 (s, $\nu_{\text{C-Br}}$, Aryl), 815, 783, 691 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl).

3-Brom-2-methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)thiophen (25)

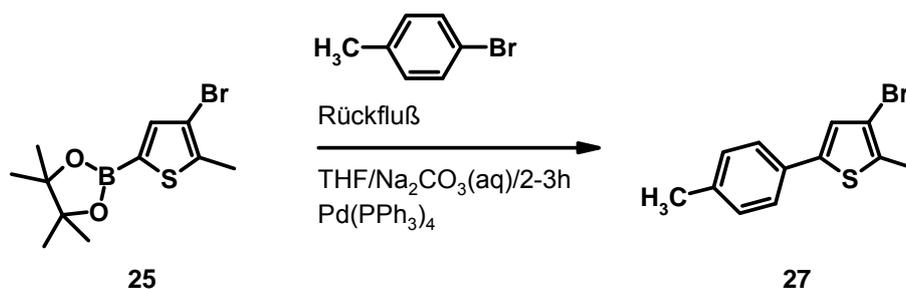
15,09 g (59 mmol) im Vakuum bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknetes und über Molsieb 3A gelagertes 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **24** wurden in 150 mL ketyltrockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Danach wurden 61 mmol n-BuLi in 38,4 mL Hexan (1,6 M) langsam unter Rühren zugetropft und die dunkelgrüne Lösung 1 h bei -78°C gerührt. Anschließend wurden 15,5 mL (71 mmol) 2-Isopropoxy-5,5,4,4-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan (98%) langsam unter Rühren zugetropft. Nach 2 h Rühren bei -78°C wurde das Gemisch übernacht weitergerührt und langsam auf RT aufgetaut. Die Reaktionslösung wurde in Diethylether aufgenommen und die vereinigten organischen Phasen dreimal abwechselnd mit wenig gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde vorsichtig mit wenig warmen Hexan (40°C) behandelt, übernacht in den Gefrierschrank gestellt, abgesaugt, mit wenigen kleinen Portionen gekühlten Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9,88 g gelbe Nadeln (32,6 mmol, 55%). Fp: $64-68^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,32$ (12H, s, CH_3), $2,44$ (3H, s, CH_3), $7,43$ (1H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 15,00$ (CH_3), $24,68$ (CH_3), $84,22$ (tert. C), $110,95$, $139,66$, $141,63$ ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). MS: $m/z = 304$ ($\text{M}+2$) (98%), 302 (M^+) (100%) (Molpeak, Basispeak), 223 (46%), 219 (59%), 203 (65%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3091 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2982 , 2928 (m, ν_{as} , CH_3), 2867 (m, ν_{s} , CH_3), 1653 , 1532 , 1472 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 1362 (vs, δ_{s} , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1137 (vs, ν_{BO} , BO), 850 , 800 , 662 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl).

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)¹⁹⁰ (26)

250 mg (1,41 mmol) Palladium(II)chlorid wurden unter Schutzgas in 17 mL trockenem DMSO ($\text{H}_2\text{O} < 0,005\%$; Molsieb) gelöst und mit 1,85 g (7,06 mmol) Triphenylphosphin

versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 140 °C erhitzt bis eine klare orangefarbene Lösung entstanden war. Nach 1h Rühren wurde die Temperatur langsam auf 130-125°C herabgesetzt, sodaß der entstandene Komplex vollständig in Lösung blieb. 0,4 mL Hydrazinmonohydrat wurden rasch mittels Spritze in das Gemisch eingeführt. Nach 15 Minuten wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und dabei weitergerührt. Die Aufreinigung erfolgte möglichst unter Ausschluß von Licht. Nach 3 Stunden wurde der entstandene zitronengelbe kristalline Niederschlag über eine G3-Schlenkfritte abgesaugt, zweimal mit 15 mL getrocknetem Ethanol und 2 mal mit 15 mL trockenem Diethylether ($H_2O < 0,005\%$; Molsieb) gewaschen und im Vakuum bei $5 \cdot 10^{-4}$ mbar getrocknet. Ausbeute: 1,36 g zitronengelbe Kristalle (1,18 mmol, 84 %).

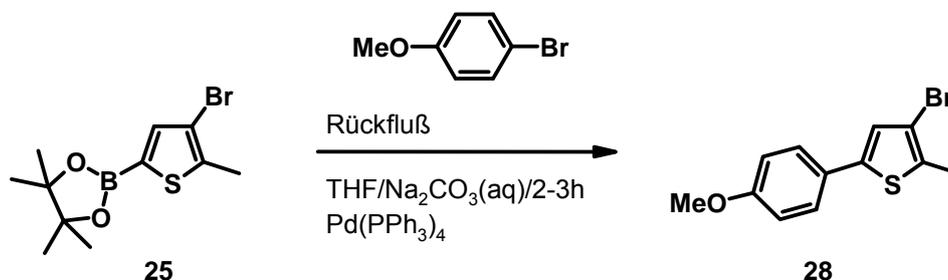
3-Brom[5-(4-toluy)]-2-methylthiophen (27)



4,94 g 16,30 (mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)thiophen **25** wurden unter Schutzgas in 25 mL ketyltrocknenem THF gelöst und mit 25 mL 20%iger, wässriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Danach wurde 1 h entgast. 4,99 g (24,66 mmol) 4-Bromtoluen wurden in dem Gemisch unter starkem Rühren gelöst und 970 mg (0,84 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium (0) **26** zugegeben. Nach 5 h Kochen am Rückfluß wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und sechsmal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 100 mL) und Wasser (5 x 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel 60/Methylenchlorid) und im Vakuum bei $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar übernacht getrocknet. Ausbeute 3,18 g (11,89 mmol, 73%). Fp: 88°C. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 2,35$ (3H, s, CH_3), 2,40 (3H, s, CH_3), 7,05 (1H, s, $C_{Thienyl}H$), 7,16 (2H, m, $^3J = 7,6$ Hz, $C_{Phenyl}H$), 7,39 (2H, m, $^3J = 8,2$ Hz, $C_{aryl}H$). ^{13}C -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 14,80$, 21,16, (CH_3), 125,17, 129,56, 130,67, 133,02 (C_{Phenyl}), 109,64, 137,65, 141,20, 141,81, ($C_{Thienyl}$). MS: $m/z = 268$ ($M+2$) (100%) (Basispeak), 266 (M^+) (93%)

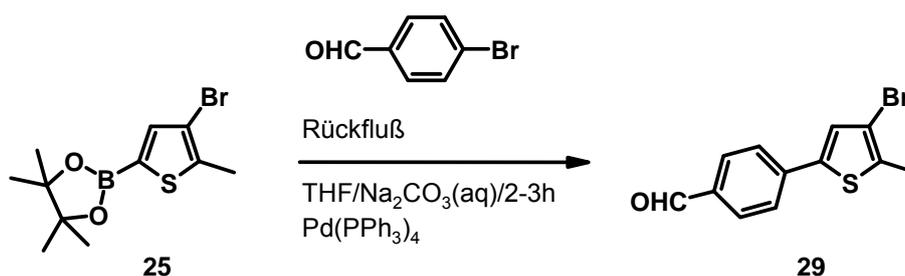
(Molpeak), 178 (46%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3027 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2917 (m, ν_{as} , CH_3), 2855 (m, ν_{s} , CH_3), 1636, 1512, 1439 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 808, 785 (ν_{s} , $\gamma(\text{CH})$).

2-Brom-5-(4-methoxyphenyl)-2-methylthiophen¹⁹¹ (28)



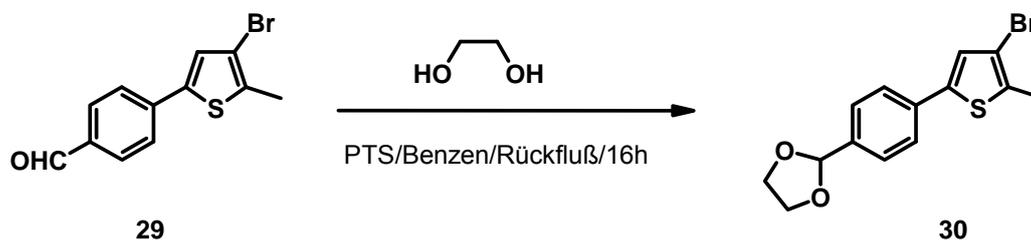
3,46 g 11,42 (mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)thiophen **25** wurden unter Schutzgas in 17 mL ketylloxydriertem THF gelöst und mit 17 mL 20%iger, wässriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Danach wurde 1 h entgast. 2,3 mL (3,45g, 18,45 mmol) 4-Bromanisol wurden in dem Gemisch unter starkem Rühren gelöst und 668 mg (0,58 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium (0) **26** zugegeben. Nach 3 h Kochen am Rückfluß wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Diethylether (5 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 100 mL) und Wasser (5 x 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingedunstet. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Hexan/Methylenchlorid 2:1) Ausbeute 1,36 g farblos-gelbliches Pulver (4,81 mmol, 42%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2,38 (3H, s, CH_3), 3,78 (3H, s, OCH_3), 6,89 (2H, m, $^3J = 6,1$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$), 6,97 (1H, s, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,41 (2H, m, $^3J = 8,2$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$).

3-Brom-5-(4-formylphenyl)-2-methylthiophen¹⁹² (29)



5,99 g 16,50 (mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)thiophen **25** wurden unter Schutzgas in 25 mL ketyltrocknenem THF gelöst und mit 25 mL 20%iger, wässriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Danach wurde 1 h entgast. 5,00 g, (27,02 mmol) 4-Brombenzaldehyd wurden in dem Gemisch unter starkem Rühren gelöst und 1,26 g (1,09 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium (0) **26** zugegeben. Nach 5 h Kochen am Rückfluß wurde auf Raumtemperatur abgekühlt mit Diethylether (6 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 100 mL) und Wasser (5 x 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Chloroform) und im Vakuum bei $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar übernacht getrocknet. Ausbeute 4,03 g farbloses Pulver (14,33 mmol, 87%,). Fp: 113°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,44$ (3H, s, CH_3), 7,25 (1H, s, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,64 (2H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$), 7,87 (2H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$), 9,99 (1H, s, CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 14,99$ (CH_3), 125,36, 127,50, 130,44, 135,24 (C_{Phenyl}), 110,60, 136,06, 138,98, 139,32, ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$), 191,24 (CHO). MS: $m/z = 282$ (M+2) (98%), 280 (M⁺) (100%) (Molpeak, Basispeak), 201 (37%), 174 (24%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3039 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2969 (m, ν_{as} , CH_3), 2919 (m, Fermi-Resonanz CHO), 2850 (m, ν_{s} , CH_3), 2747 (m, Fermi-Resonanz CHO), 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$, ν_{s} , CHO), 1606 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 808, 793 (ν_{s} , $\gamma(\text{CH})$, Aryl).

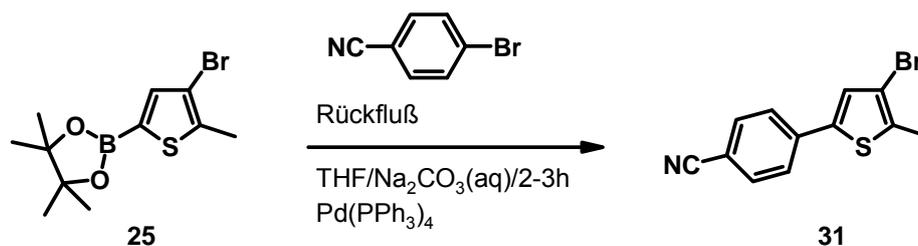
3-Brom-5-[4-(2,5-dioxolanyl)phenyl]-2-methylthiophen¹⁹³⁾ (**30**)



2,81 g (9,99 mmol) 3-Brom-5-(4-formylphenyl)-2-methylthiophen **29**, 7g (110 mmol) Ethenglycol und 25,7 mg (0,10 mmol) Paratoluensulfonsäuremonohydrat (PTS*H₂O) wurden in 150 mL Benzen gelöst und in einer Apparatur mit Wasserabscheider und aufgesetztem Trockenrohr unter Rückfluß gekocht bis keine Wasserbildung mehr zu beobachten war (10 h). Das heiße Reaktionsgemisch wurde unter starkem Rühren sofort in gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige

Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals abwechselnd mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,97 g (9,13 mmol, 91%). Fp: 121°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2,41 (3H, s, CH_3), 4,16-4,00 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5,81 (1H, s, CH) 7,11 (1H, s, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,49 (4H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $^4\text{J} = 1,9$ Hz, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 14,80 (CH_3), 65,29 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 103,31 (CH), 125,22, 125,83, 127,06, 130,45 (C_{Phenyl}), 109,89, 133,96, 137,38, 140,58, ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). MS: $m/z = 326$ ($\text{M}+2$) (75%), 324 (M^+) (65%) (Molpeak), 281 (26%), 265 (15%), 254 (100%) (Basispeak), 173 (19%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3083(m, $\text{sp}^2\text{C-H}$) 2983, 2944, (m, ν_{as} , CH_3), 2875 (m, ν_{s} , CH_3), 1610 (m, $\nu_{\text{C=C}}$, Aryl), 1084 (ν_{s} , ν_{as} , COC), 1016, 970, 941 (s, ν_{s} , COC), 818, 790 ($\gamma(\text{CH})$, ν_{s} , Aryl).

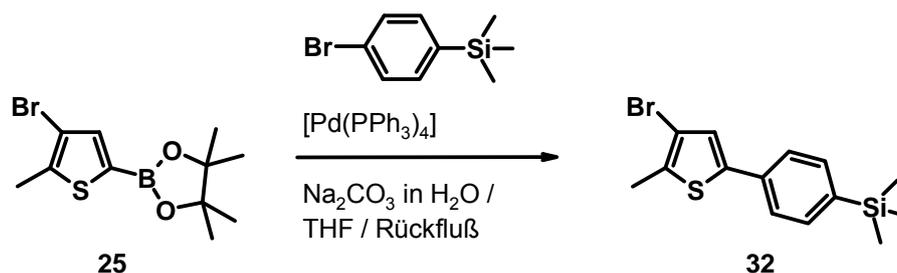
3-Brom-5-(4-cyanophenyl)-2-methylthiophen (31)



2,09 g (6,90 mmol) 3-Brom-2-methyl-5(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)thiophen **25** wurden in 10 mL ketyltrockenem THF gelöst und mit 10 mL gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt. Das Gemisch wurde 1 h lang entgast. Danach erfolgte die Zugabe von 1,99 g (10,44 mmol) 4-Brombenzonitril. Nachdem sich dieses vollständig gelöst hatte, wurden unter Argon 500 mg (0,43 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) **26** zugegeben, das Gemisch 10 h am Rückfluß gekocht und der Fortgang der Reaktion über DC (Kieselgel 60/ Hexan/Methylenchlorid 1:2) verfolgt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals abwechselnd jeweils mit 100 mL Wasser und 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel60/Hexan/Methylenchlorid 1:2). Ausbeute 2,09 g farbloses Pulver (7,51 mmol, 72%,). Fp: 121°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2,44 (3H, s, CH_3), 7,22 (1H, s, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,57 (2H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz,

C_{PhenylH}), 7,65 (2H, m, $^3J = 8,2$ Hz, C_{PhenylH}). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 14,98$ (CH_3), 110,78 (CN), 118,63, 125,38, 127,56, 132,74 (C_{Phenyl}), 110,63, 136,24, 137,54, 138,61 (C_{Thienyl}). MS: $m/z = 279$ (M+2) (98%), 277 (M^+) (100%) (Molpeak, Basispeak), 198 (92%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3097, 3058, 3032 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$) 2958, 2919 (m, ν_{as} , CH_3), 2850 (m, ν_{s} , CH_3), 2225 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1605, 1502 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Aryl), 837, 808 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl).

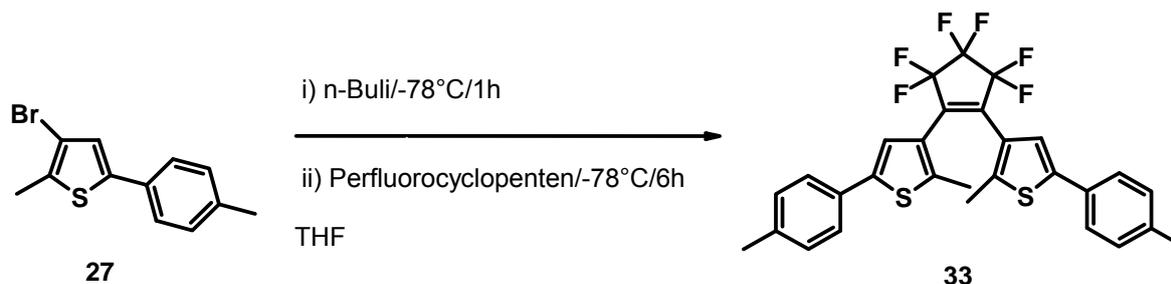
3-Brom-[5-(4-trimethylsilylphenyl)]-2-methylthiophen (32)



4 g (13,2 mmol) 3-Bromo-2-methyl-5-[5,5,4,4-tetramethyl-2,3,1-dioxaboron-2-yl]-thiophen **25** wurden unter Stickstoff in 20 mL ketyltrockenem THF gelöst, 20 mL gesättigte Natriumcarbonatlösung dazugeben und eine Stunde lang entgast. 5 g (4,26 mL; 21,82 mmol) 1-Brom-4-trimethylsilylbenzen wurden in dem Gemisch unter starkem Rühren gelöst. Nach Zugabe von 775 mg (0,7 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium (0) **26** wurde 13 h unter Rückfluß gekocht und der Verlauf der Reaktion wurde über DC Chloroform/Kieselgel60 verfolgt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abwechselnd mit Wasser (3 x 100mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 100 mL) bis pH 6-8 gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel60/Toluol). Das erhaltene gelbliche Öl wurde übernacht im Vakuum getrocknet und danach einer weiteren Trocknung bei $9 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60°C unterzogen. Nachdem Abkühlen bildete sich ein gelber Feststoff, der in Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2,1 g hellgelbe, nadelförmige Kristalle (6,45 mmol, 49%). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrSSi}$: C, 51,69%, H, 5,27%, Br, 24,56%, S, 9,86%, Si, 8,63 %, gefunden: C, 51,57%, H, 5,14%, Br, 29,49%, S, 10,13%. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,27$ (9H, s, SiCH_3), 2,41 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 7,11 (1H, s, C_{ThienylH}), 7,49 (4H, m, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz C_{PhenylH}). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -1,72$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14,32 (CH_3), 123,99, 124,78, 125,02, 133,20, 133,23 (C_{Phenyl}), 109,32, 133,39, 139,64,

140,62, (C_{Thienyl}). MS: $m/z = 326$ (M+1) (20%), 324 (M-1) (20%), 311 (100%) (Basispeak), 215 (76%), 115 (53%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3037 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2956, (m, ν_{as} , CH_3), 2896 (m, ν_{s} , CH_3), 1597, 1536 (s, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 850, 837, 803, 756 ($\gamma(\text{CH})$, Aryl), 642 (C-SiCH_3).

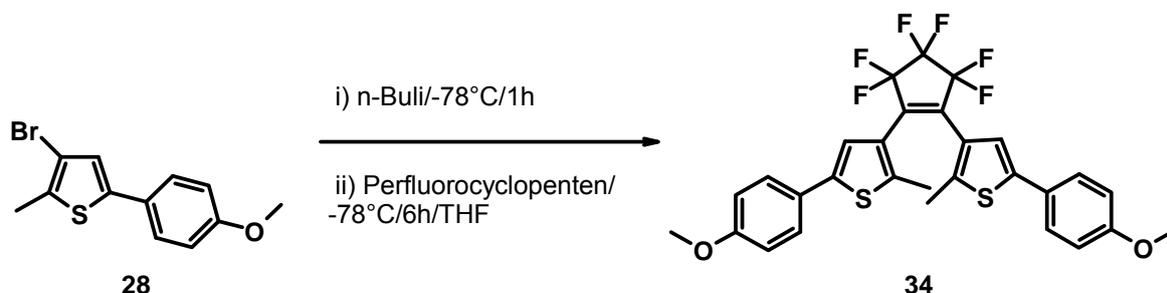
1,2-Bis[5'-(4''-toluyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten (33)



3,10 g (11,6 mmol) 3-Brom-5-(4-toluylphenyl)-2-methylthiophen **27** wurden unter Argon in einer wasserfreien Apparatur in 100 mL ketyltrockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Danach wurden 12,30 mmol n-BuLi in 7,7 mL Hexan (1,6 M) über 20 min unter Rühren zugetropft und danach 45 min weitergerührt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. 0,78 mL (5,8 mmol) auf -78°C vorgekühltes Perfluorocyclopenten wurden mit einer Spritze unter Rühren und Ausschluß von Licht bei -78°C zugetropft und $2\frac{1}{2}$ h bei -78°C gerührt. Die Aufreinigung erfolgte ebenfalls unter Ausschluß von Licht. Nach dem langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 4 x abwechselnd mit jeweils 100 mL 1,2 N HCl und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt und bei 5×10^{-3} mbar im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Hexan/Methylenhchlorid 1:2). Das Rohprodukt wurde mit wenig Hexan 3 h bei 40°C behandelt, übernacht in den Gefrierschrank gestellt und abgesaugt, mit kleinen Portionen kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum bei 5×10^{-3} mbar getrocknet. Ausbeute 945 mg (1,69 mmol, 29%). Fp: 150°C . Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{S}_2$: C, 63,49% H, 4,04%, F, 20,78%, S, 11,69%, gefunden: C, 63,43 % H, 4,09%, S, 11,62%. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,94$ (6H, s, CH_3), 2,36 (6H, s, CH_3), 7,16 (2H, s, C_{ThienylH}), 7,21 (4H, m, $^3J = 8,2$ Hz, C_{PhenylH}) 7,49 (4H, m, $^3J = 8,2$ Hz, C_{PhenylH}). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) = δ/ppm : 14,47, 21,15 (CH_3), 121,85, 125,50, 125,76, 129,63 (C_{Phenyl}), 130,85, 137,85, 140,72, 142,33 (C_{Thienyl}). MS: $m/z = 548$ (M^+ , 100%) (Molpeak, Basispeak), 533 (68%), 518 (42%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3082 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2950, 2918 (m, ν_{as} ,

CH₃), 2855 (m, ν_s , CH₃), 1653, 1617 (m, $\nu_{C=C}$, Aryl), 1102 (vs, ν (CF), 1336 (s, δ_{as} , CH₃) 807, 747 (vs, γ (CH), Aryl). UV/Vis (CHCl₃) λ_{max}/nm : 285 (offene Form); 296, 586 (geschlossene Form).

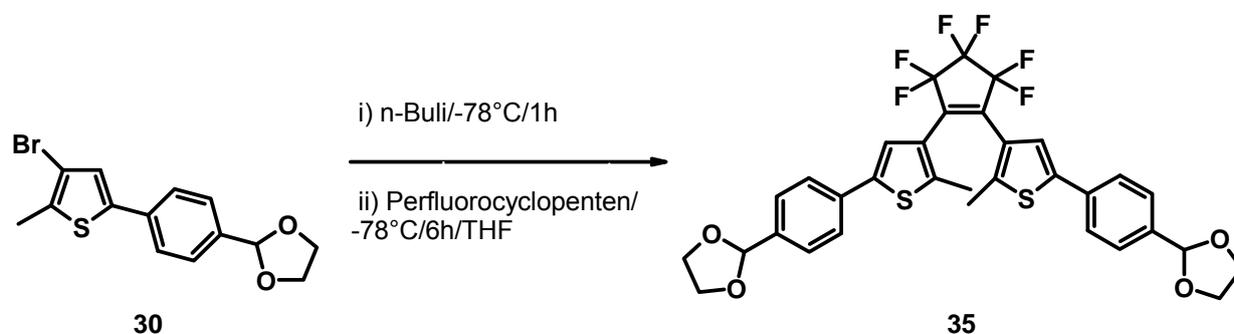
1,2-Bis[5'-(4''methoxyphenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten¹⁹⁴ (34)



1,36 g (4,80 mmol) 2-Brom-5-(4-methoxyphenyl)-2-methylthiophen **28** wurden in 50 mL ketyltrockenem THF unter Schutzgas gelöst auf -78°C abgekühlt. 6,5 mmol n-BuLi in 4 mL Hexan (1,6M) wurden unter starkem Rühren langsam zugetropft. Die dunkelgrüne Lösung wurde $1\frac{1}{2}$ h bei -78°C gerührt. 0,7 mL (5,0 mmol) vorgekühltes Perfluorocyclopenten wurden mit einer Spritze unter Rühren und Ausschluß von Licht bei -78°C zugetropft und $2\frac{1}{2}$ h bei -78°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Aufreinigung erfolgte ebenfalls unter Ausschluß von Licht. Nach der Extraktion mit 6 x 100 mL Diethylether wurde der Extrakt mit 4 x 100 mL 1,2 N HCl und 4 x 100 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt, der rötliche hochviskose Rückstand im Vakuum getrocknet und mit Säulenchromatographie (Kieselgel 60/Hexan/Methylenchlorid 2:1) weiter aufgereinigt. Danach wurde er mit wenig Hexan 3 h bei 40°C behandelt, übernacht in den Gefrierschrank gestellt, abgesaugt, mit kleinen Portionen kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 701 mg farblos-gelbliches Pulver (1,21 mmol, 50%). Fp: 134°C . Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₂₂F₆O₂S₂: C, 59,99%, H, 3,82%, F, 19,63%, S 11,04%; gefunden: C, 59,94%, H, 3,74%, S, 11,20%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,98 (6H, s, CH₃), 3,85 (6H, s, OCH₃), 6,94 (4H, m, ³J = 8,0 Hz, C_{aryl}H), 7,17 (2H, s, C_{thienyl}H), 7,49 (4H, m, ³J = 8,0 Hz, C_{phenyl}H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 14,44 (CH₃), 55,38 (OCH₃), 114,41, 121,35, 126,25, 126,93 (C_{phenyl}), 140,82, 142,12, 159,53, (C_{thienyl}). MS: m/z = 580 (M⁺) (100%) (Molpeak, Basispeak), 565 (26%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3066, 3008 (m, sp²C-H) 2950, 2907 (m, ν_{as} , CH₃), 2834 (m, ν_s , CH₃), 1608, 1516, 1475 (m, $\nu_{C=C}$ Aryl), 1253 (s, ν_{as} , COC, OCH₃),

1110 (s, $\nu(\text{CF})$), 823, 792 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl). UV/Vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 293 (offene Form), 320, 591 (geschlossene Form).

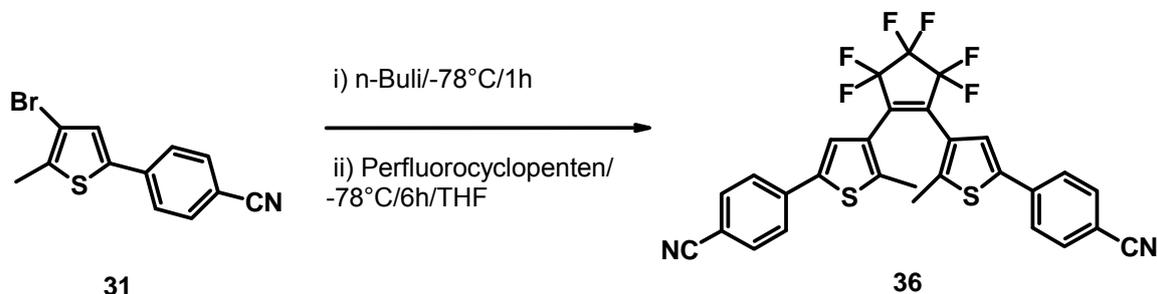
1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(2,5-dioxolanyl)phenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten¹⁹⁵ (35)



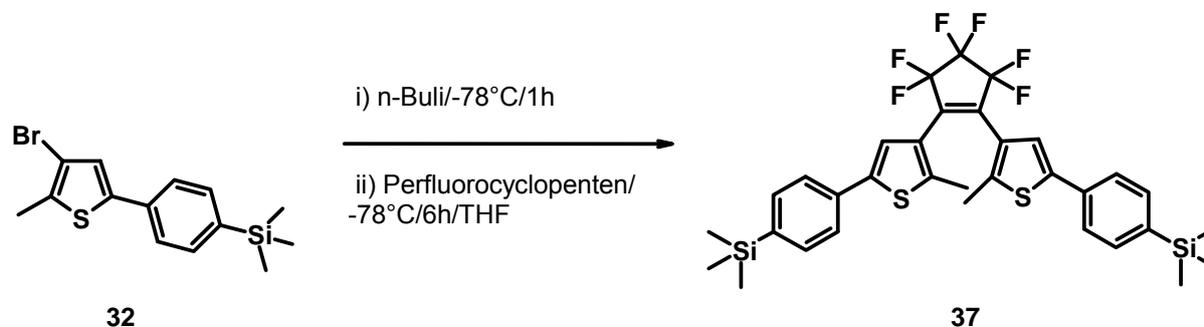
2,97 g (9,13 mmol) 3-Brom-5[4-(2,5-dioxolanyl)phenyl]-2-methylthiophen **30** wurden unter Argon in einer wasserfreien Apparatur in 100 mL ketyltrockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Danach wurden 9,7 mmol n-BuLi in 6,1 mL Hexan (1,6 M) über 20 min unter Rühren zugetropft und danach 1 h weitergerührt. 0,78 mL (5,8 mmol) auf -78°C vorgekühltes Perfluorocyclopenten wurden mit einer Spritze unter Rühren und Ausschluß von Licht bei -78°C zu der dunkelgrünen Lösung zugetropft und 6 h bei -78°C gerührt. Nach dem langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurden langsam unter Rühren 100 mL gesättigte, wässrige Ammoniumchloridlösung zugetropft und 1 h weitergerührt. Die Aufreinigung erfolgte unter Ausschluß von Licht. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 4 x mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt und bei 5×10^{-3} mbar im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Cyclohexan/Methylenchlorid 1:3). Ausbeute: 1,63 g (2,45 mmol, 54%). Fp: 77°C . $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1,97 (6H, s, CH_3), 3,72-4,17 (8H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 7,28 (2H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$), 7,49 (4H, m, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7,55 (4H, m, $^3\text{J} = 8,8$ Hz, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$), 10,01 (CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) = δ/ppm : 14,50 (CH_3), 65,29 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 96,68 (CH), 122,70, 125,52, 125,77, 127,12 (C_{Phenyl}), 130,49, 134,08, 137,33, 141,75 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$), 191,63 (CHO). MS: m/z = 664 (M^+) (100%) (Molpeak), 620 (100%) (Basispeak), 561 (39%), 533 (14%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3077 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2963 (m, ν_{as} , CH_3), 2919 (m, Fermi-Resonanz CHO), 2880 (m, ν_{s} , CH_3), 2740 (m, Fermi-Resonanz CHO), 1700 (m, $\nu_{\text{C=O}}$ CHO), 1602 (m, $\nu_{\text{C=C}}$, Aryl), 1114 (s, $\nu(\text{CF})$), 1273, 1084 (vs, ν_{as} , COC),

1018, 988, 942 (s, ν_s , COC), 819, 741 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl).UV/Vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 301 (offene Form); 601 (geschlossene Form).

1,2-Bis[5'-(4''-p-cyanophenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten (36)

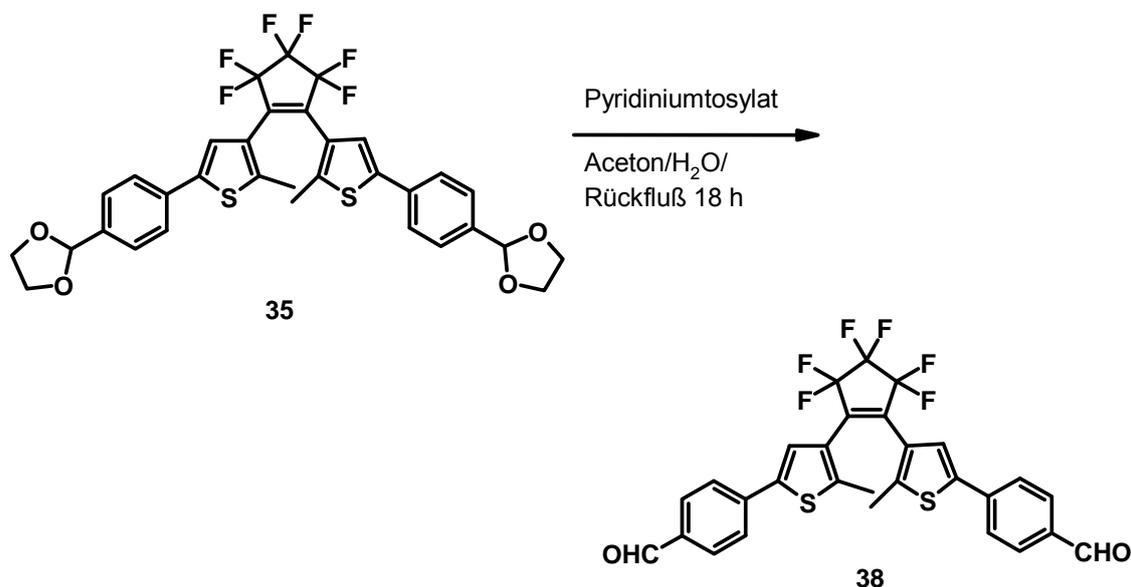


1,053 g (3,79 mmol) 3-Brom-5-(4-cyanophenyl)-2-methylthiophen **31** wurden unter Argon in einer wasserfreien Apparatur in 50 mL ketyltrockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Danach wurden 4,34 mmol n-BuLi in 2,7 mL Hexan (1,6 M) langsam unter Rühren zugetropft und danach 45 min weitergerührt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. 0,4 mL (2,9 mmol) auf -78°C vorgekühltes Perfluorocyclopenten wurden mit einer Spritze unter Rühren und Ausschluß von Licht bei -78°C zugegeben und übernacht bei -78°C gerührt. Nach dem langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 4 x abwechselnd mit jeweils 100 mL 1N HCl und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt und bei 5×10^{-3} mbar im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel60/Methylenhchlorid) und im Vakuum bei 5×10^{-3} getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte unter Ausschluß von Licht. Ausbeute 202 mg grünlich-gelbliches Pulver (0,35 mmol, 19%). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{S}_2$: C, 61,05%, H, 2,83%, N, 4,91%, F, 19,98%, S, 11,24%, gefunden: C, 61,03%, H, 3,71 %, N 4,39, S, 10,69%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2,03 (6H, s, CH_3), 7,40 (2H, s, $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,64 (4H, m, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$) 7,68 (4H, m, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, C_{arylH}). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 14,71 (CH_3), 111,52 (CN), 118,75, 126,53, 129,22, 133,13 (C_{Phenyl}), 143,75, 140,48, 137,62 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). MS: $m/z = 570$ (M^+) (100%) (Molpeak, Basispeak), 555 (79%), 545 (37%). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3109, 3037 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2959, 2920 (m, ν_{as} , CH_3), 2870 (m, ν_s , CH_3), 2222 (m, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) 1678, 1601 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Aryl), 1103 (vs, $\nu(\text{CF})$, 1339 (s, δ_{as} , CH_3) 829, 741 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl). UV/Vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 320 (offene Form); 314, 384, 605 (geschlossene Form).

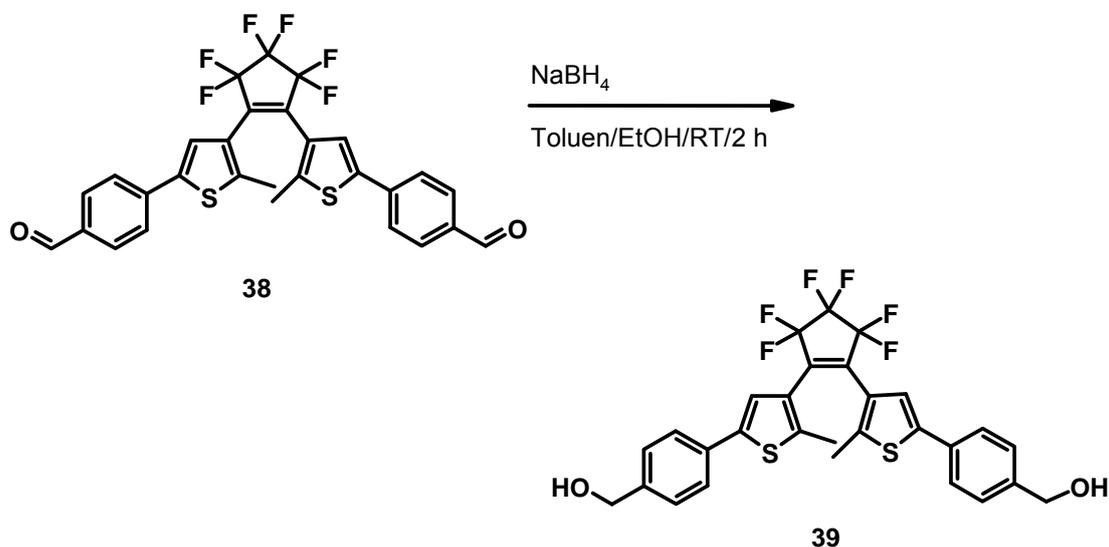
1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-trimethylsilylphenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten (37)


2 g (6,15 mmol) 3-Brom-5(4-trimethylsilylphenyl)-2-methylthiophen **32** wurden in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff in 60 mL ketylgetrocknetem THF gelöst. 6,4 mmol n-BuLi (4 mL 1,6 M Lösung in Hexan) wurden bei -78°C zugetropft und 1 Stunde gerührt. (tiefe violette Farbe, dann Grünfärbung). Anschließend wurden 679 mg (3,2 mmol) Perfluorocyclopenten in 4 mL THF zugetropft und 6 h bei -78° gerührt. Nach dem Auftauen auf RT wurde langsam unter Rühren gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben und eine Stunde weitergerührt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen viermal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Cyclohexan) aufgereinigt. Ausbeute: (690 mg 1,03 mmol, 34%). Elementaranalyse berechnet für C₃₃H₃₄F₆S₂Si₂: C, 59,61%, H, 5,15%, F, 17,14%, S, 9,64%, Si, 8,45%, gefunden: C, 60,15%, H, 4,99%, S, 9,94%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0,28 (18H, s, -SiCH₃), 1,95 (6H, s, CH₃), 7,29 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,53 (8H, m, ³J = 8.03 Hz, C_{Phenyl}H). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -1,72 (Si(CH₃)₃), 14,32, (CH₃), 124,19, 133,03, 133,26, 133,42, (C_{Phenyl}), 121,92, 139,88, 140,77, 141,71 (C_{Thienyl}). MS: m/z = 664 (M⁺) (76%), 317 (51%), 231 (100%) (Basispeak), 115 (72%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm⁻¹: 3082, 3015 (m, sp²C-H) 2956 (m, ν_{as} CH₃), 1597 (s, ν_{C=C}), 837, 810, 756 (γ(CH), Aryl), 656 (CSiCH₃).

1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-formylphenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten¹⁹⁶⁾
(38)

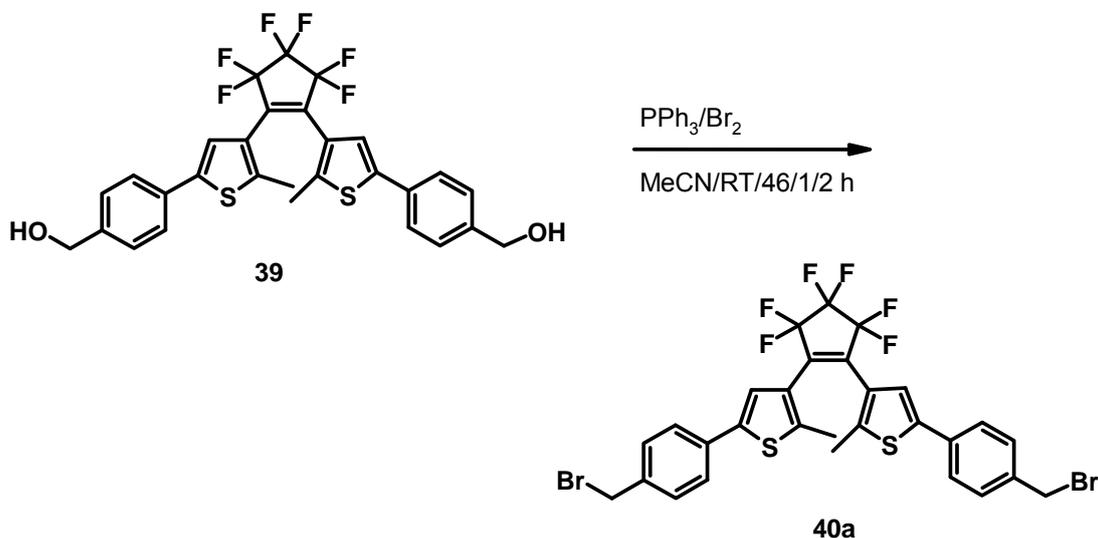


1,3 g (1,96 mmol) 1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(2,5-dioxolanyl)phenyl)-2'-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten **35** und 1,65 g (6,55 mmol) Pyridiniumtosylat wurden in 50 mL wässrigem Aceton gelöst und 18 h am Rückfluß gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 250 mL Wasser verdünnt. Nach der Extraktion mit Diethylether wurden die vereinigten organischen Phasen abwechselnd mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser bis zu einem pH-Wert zwischen 6-8 gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und aus Hexan und Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 980 mg (1,70 mmol, 87%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,94 (6H, s, CH₃), 7,36 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,62 (4H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Phenyl}H), 7,82 (4H, m, ³J = 8,9 Hz, C_{aryl}H), 9,93 (CHO). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃) = δ/ppm: 15,09 (CH₃), 124,68, 128,18, 126,62, 130,90 (C_{Phenyl}), 139,12, 141,16, 143,70, 135,86 (C_{Thienyl}), 191,63 (CHO). MS: *m/z* = 576 (M⁺) (100%) (Molpeak, Basispeak), 561 (59%), 548 (20%), 281 (36%). FTIR (KBr-Preßling) *v*/cm⁻¹: 3058 (m, sp²C-H), 2963 (m, *v*_{as}, CH₃), 2919 (m, Fermi-Resonanz CHO), 2834 (m, *v*_s, CH₃), 2740 (m, Fermi-Resonanz CHO), 1698 (m, *v*_{C=O} CHO), 1603 (m, *v*_{C=C} Aryl), 1104 (s, *v*(CF)), 822, 749 (vs, *γ*(CH), Aryl). UV/Vis (CHCl₃) *λ*_{max}/nm: 335 (offene Form); 317, 401, 613 (geschlossene Form).

1,2-Bis-[2-methyl-5'-(4''-methanolyphenyl)-thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten (39)


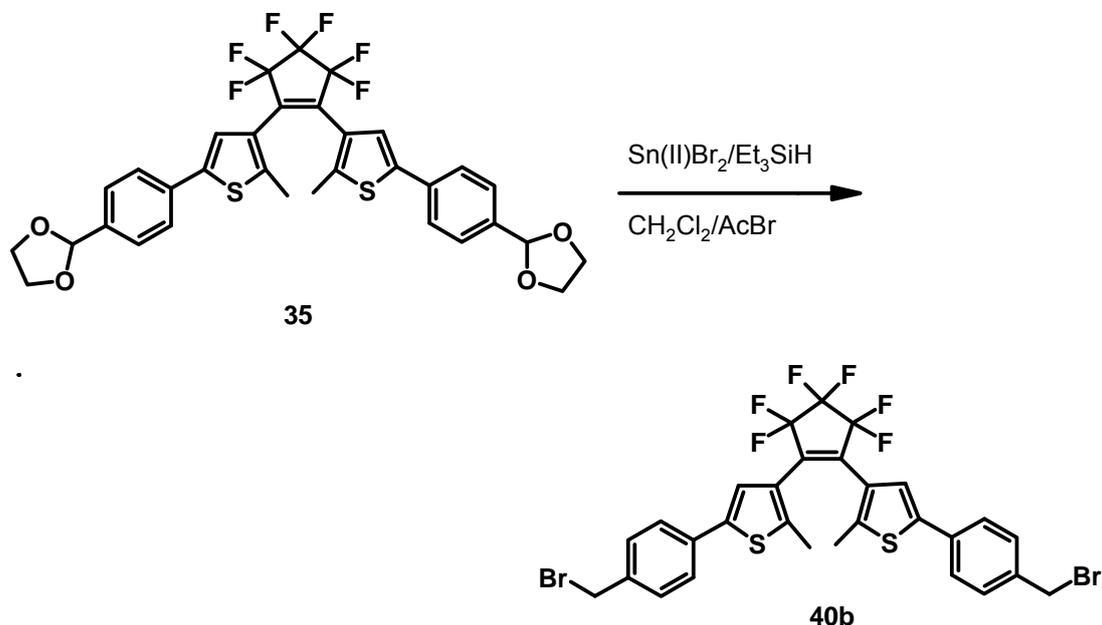
In einer wasserfreien Apparatur wurden unter Argon 931 mg (1,615 mmol) 1,2-Bis-[2'-methyl-5'-(4''-formylphenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten **38** in 40 mL ketyltrockenem Toluol gelöst und mit 40 mL getrocknetem Ethanol versetzt. Danach wurde unter Rühren portionsweise Natriumborhydrid zugegeben und die Reaktionsmischung 2½ h bei RT gerührt. Nach dem Einengen bis zur Trockene erfolgte die Extraktion des festen Rückstands mit Toluol. Anschließend wurde der Extrakt aufkonzentriert und das Produkt in eisgekühltem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 788 mg (1,357 mmol, 84 %). Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₂₂F₆O₂S₂: C, 59,99%, H, 3,82%, S, 11,04%, gefunden: C, 59,81%, H, 4,29%, S, 11,17%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,72 (2H, t, ³J = 5,95 Hz, OH), 1,97 (6H, s, CH₃), 4,69 (4H, d, ³J = 5,9 Hz, OCH₂), 7,28 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,38 (4H, m, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, C_{Phenyl}H), 7,54 (4H, m, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, C_{Phenyl}H). MS: m/z = 582 (M+2) (17%), 581(M+1) (34%), 580 (M⁺) (100%) (Molpeak, Basispeak), 565 (52%), 550 (21%). FTIR (KBr-Preßling) v/cm⁻¹: 3426 (s, ν_{OH, ass}, OH), 3027 (m, sp²C-H), 2956 (m, ν_{as}, CH₃), 2925 (m, ν_{as}, CH₂), 1632, 1514, 1416 (m, ν_{C=C} Aryl), 1104, 1110 (s, ν(CF)), 990 (s, ν_{C-O}, 1°), 805, 739, 675 (vs, γ(CH), Aryl).

1,2-Bis-[2-methyl-5'-(4''-brombenzyl)-thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten (40a)



In einer wasserfreien Apparatur wurden 1,023 g, (3,9 mmol) Triphenylphosphin unter Argon in 20 mL getrocknetem Acetonitril suspendiert und auf 0°C gekühlt. Danach wurden 623 mg (3,9 mmol) Brom langsam unter Rühren zugetropft. 659 mg (1,135 mmol) 1,2-Bis-[2-methyl-5-(4''-methanolyphenyl)-thiophen-3'-yl]perfluoro-cyclopenten **39** wurden in 20 mL getrocknetem Acetonitril zugetropft und anschließend 46,5h lang bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, CH₂Cl₂/Hexan, 1:1) aufgereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 439 mg (0,621 mmol, 55%). Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₂₀Br₂F₆S₂: C, 49,31%, H, 2,85%, S, 9,08%, gefunden: C, 49,52%, H, 3,39%, S, 8,82%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1,96 (6H, s, CH₃), 4,51 (4H, s, CH₂Br), 7,29 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,41 (4H, m, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,90 Hz, C_{Phenyl}H), 7,52 (4H, m, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, C_{aryl}H). MS: *m/z* = 707 (M+1) (21%), 706 (M⁺) (33%), (Molpeak), 627 (Basispeak) (100%), 625 (35%), 625 (95%), 546 (10%), 273 (30%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3084, 3031 (m, sp²C-H), 2981 (m, ν_{as} , CH₃), 2923 (m, ν_{as} , CH₂), 2853 (m, ν_{s} , CH₂), 1611, 1555, 1516, 1437 (m, $\nu_{\text{C=C}}$ Aryl), 826, 741, 673 (vs, $\gamma(\text{CH})$, p-disubst. Aryl) 590 (s, $\nu(\text{C-Br})$, Alkyl).

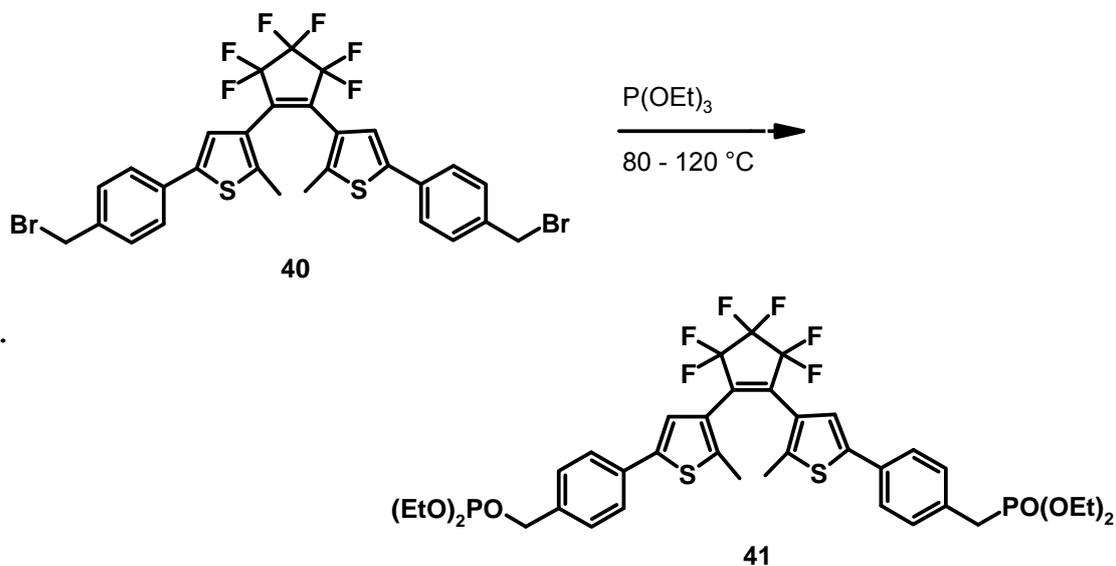
1,2-Bis[5'-(4'-bromomethylphenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten (40b)



1 g (1,5 mmol) 1,2-Bis[2-methyl-5'-(4'-(2,5-dioxolanyl)phenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten **35** und 46,6 mg (0,17 mmol) Zinn(II)bromid wurden in einer wasserfreien Apperatur unter Stickstoff in 20 mL Methylenchlorid suspendiert, bei RT gerührt und 544,3 mg, (0,75 mL, 4,7 mmol) Triethylsilan in 12 mL Methylenchlorid mit einer Spritze zugeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 812 mg, (0,49 mL, 6,6 mmol) Acetylbromid in 8 mL Methylenchlorid. Ein Temperaturanstieg von 20 auf 30 °C zeigte die einsetzende Reaktion an und die Reaktionslösung färbte sich von blau über grünblau nach grün. Der Reaktionsverlauf wurde über DC (Kieselgel 60, Cyclohexan/Methylenchlorid 1:3) verfolgt und nach 10 h Rühren bei RT 50 mL Phosphatpufferlösung (pH 7) zugetropft. Sämtliche Arbeiten erfolgten so weit als möglich unter Ausschluß von Licht. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen abwechselnd mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bis pH 6-8 gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde über Säulenchromatographie (Kieselgel60/Cyclohexan/Methylenchlorid 1:3) aufgereinigt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 850 mg farblos-hellblaues Pulver (1,20 mmol, 80 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,96$ (6H, s, CH_3), 4,50 (4H, s, CH_2Br) 7,28 (2H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$), 7,40 (4H, m, $^3\text{J} = 8,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7,51 (4H, m, $^3\text{J} = 8,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} =$

14,03 (CH₃), 32,50 (CH₂Br), 122,30, 125,40, 129,23, 132,87 (C_{Phenyl}), 136,95, 141,00, 141,17, (C_{Thienyl}). MS: $m/z = 706$ (M⁺) (27%) (Molpeak), 628 (Basispeak), 548 (51%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3036 (m, sp²C-H), 2988 (m, ν_{as} , CH₃), 2922 (m, ν_{as} , CH₂), 2834 (m, ν_{s} , CH₂), 1610, 1517, 1475 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, Aryl), 1116 (s, $\nu(\text{CF})$), 826, 809, 740 (vs, $\gamma(\text{CH})$, subst. Aryl), 591 (s, $\nu(\text{C-Br})$, Alkyl).

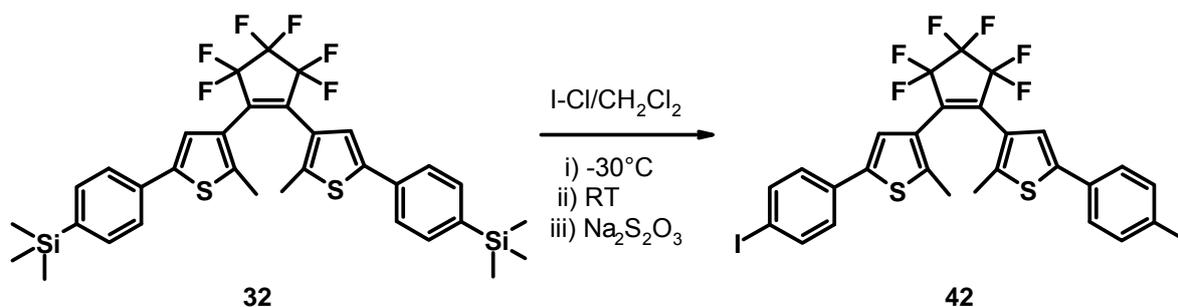
1,2-Bis[5'-(4''(diethylphosphonomethyl)phenyl)-2'-methylthien-3'-yl]-perfluorocyclopenten (41)



800 mg (1,13 mmol) 1,2-Bis[5'-(4''bromomethylphenyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten **40** wurden in 20 mL Triethylphosphit gelöst und mit aufgesetztem Liebigkühler unter Rühren innerhalb von 4 h von 80 °C auf 120°C erwärmt. Entstehendes Bromethan wurde aus der dunkelblauen Lösung abdestilliert und danach das Reaktionsgemisch weiter auf 160°C erhitzt bis die Bildung von Kondensat ausblieb. Überschüssiges Triethylphosphit wird durch Vakuumdestillation bei Temperaturen von 30 °C bis 100 °C abgezogen und das erhaltene blaue Öl im Vakuum übernacht bei $1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60 °C getrocknet. Die weitere Trocknung über drei Tage bei $1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar und RT. Anschließend wurde mit Benzen gefriergetrocknet. Ausbeute: 910 mg blaues Pulver (1,11 mmol, 98%). Elementaranalyse berechnet für C₃₇H₄₀F₆O₆P₂S₂: C, 54,14%, H, 4,91%, F, 13,89%, O, 11,70, P, 7,55, S, 7,81%; gefunden: C, 53,86%, H, 5,00%, S, 7,79%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 1,25$ (12H, t, CH₃), 1,96 (6H, s, CH₃), 3,16 (4H, d, ²J(H,P) = 21,64 Hz, PCH₂), 4,05 (8H, m, CH₂), 7,26 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,31 (4H, m, ³J = 8,20, ⁴J = 2,3 Hz), 7,48 (4H, m, ³J = 7,8 Hz, C_{Phenyl}H). MS: $m/z = 820$ (M⁺) (100%) (Molpeak, Basispeak),

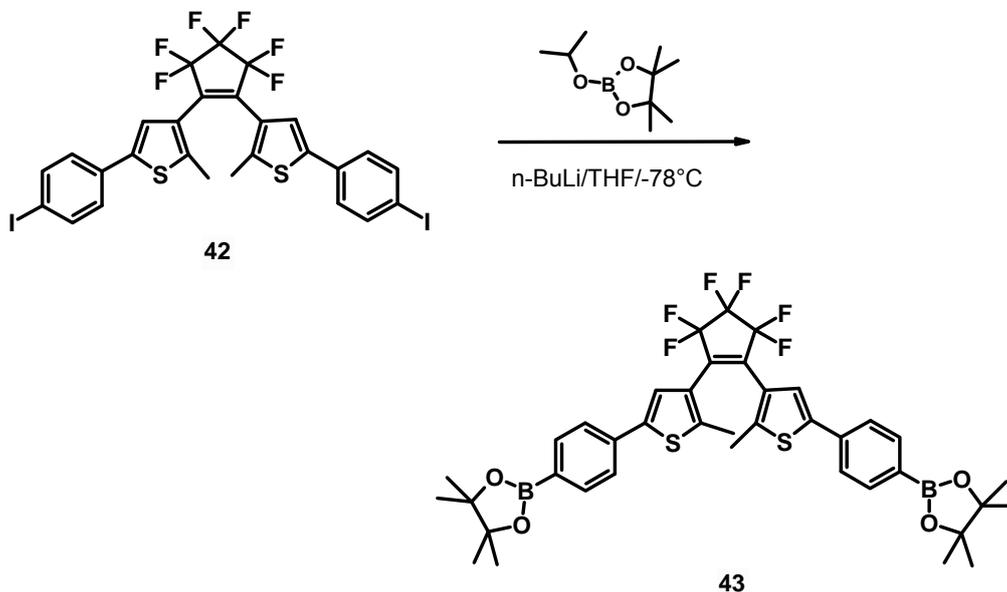
684 (85%), 548 (30%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3069, 3029 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2977 (m, ν_{as} , CH_3), 2909 (m, ν_{as} , CH_2), 2861 (m, ν_{s} , CH_2), 1630, 1570, 1483, 1443 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Aryl), 1051 (s, $\nu(\text{CF})$), 1024 (s, $\nu(\text{P}=\text{O})$), 959 (s, $\nu(\text{P-O})$), 857, 823, 770 (s, $\gamma(\text{CH})$, Aryl).

1,2 Bis[2'-methyl-5'-(4''-(iod)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten¹⁹⁷⁾ (42)



550 mg (0,83 mmol) 1,2 Bis[2'-methyl-5'-(4''-(trimethylsilyl)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten **32** wurden in 30 mL Methylenchlorid gelöst, auf -20°C gekühlt und anschließend unter Rühren 537 mg (0,17 mL; 3.3 mmol) Iodmonochlorid in 5 mL Methylenchlorid langsam zugetropft und $2\frac{1}{2}$ h bei -20°C bis -10°C gerührt. Nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurde 20 min lang weitergerührt, wässrige Natriumthiosulfatlösung zugetropft und 3 h gerührt. Es folgte die Extraktion des Gemisches mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, 1h mit warmen Cyclohexan (50°C) behandelt, übernacht im Kühlschrank gelagert, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 470 mg (0,61 mmol, 73%). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{I}_2\text{S}_2$: C, 41,99%, H, 2,09%, F, 14,76%, I, 32,86%, S, 8,30%, gefunden: C, 41,37%, H, 2,42%, S, 8,52%. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,95$ (6H, s, CH_3), 7,25 (2H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$), 7,69 (8H, m, $^3\text{J} = 8,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 14,32$ (CH_3), 93,12, 125,90, 127,17, 138,02 (C_{Phenyl}), 122,74, 133,72, 141,07, 141,69 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). MS: $m/z = 772$ (M^+) (100%) (Basispeak), 742 (26%); 511 (27%). FTIR (KBr-Preßling) ν/cm^{-1} : 3037 (m $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2909 (m, ν_{s} , CH_3), 1617, 1549, 1470 (s, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 810, 743 ($\gamma(\text{CH})$, Aryl).

1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(4,4,5,5-tetramethyl-2,3-dioxaboronyl)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten (43)

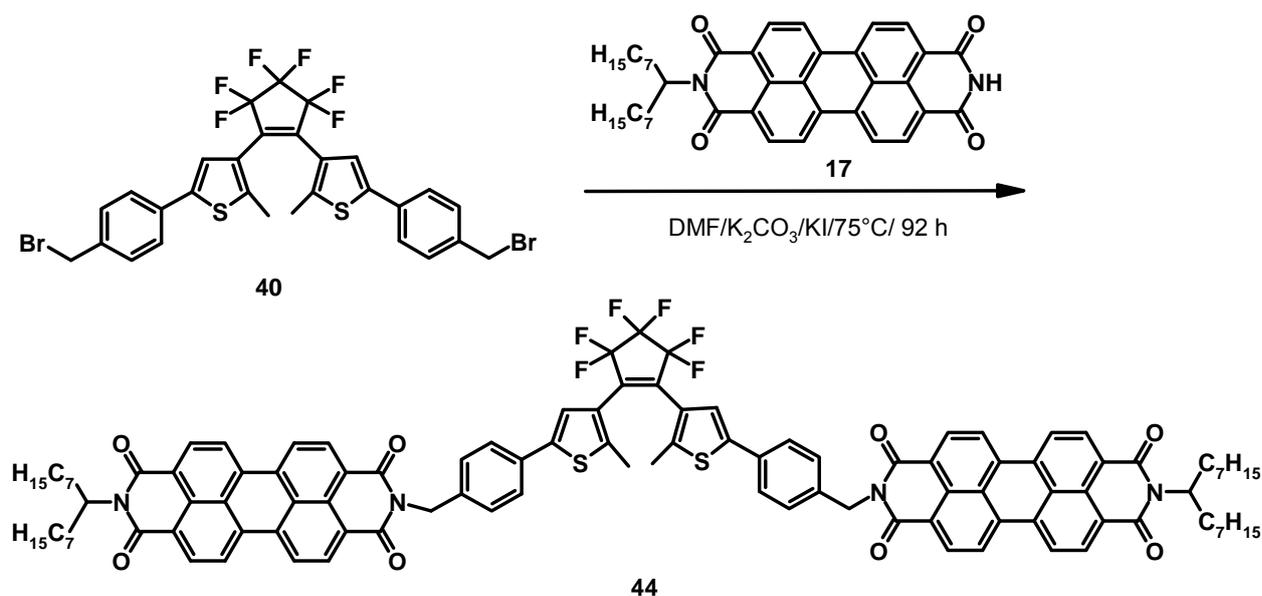


400 mg (0,52 mmol) 1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(iod)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten **42** wurden unter Stickstoff in 30 mL THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 1,09 mmol n-BuLi (0,68 mL 1,6 M Hexanlösung) wurden unter Rühren mittels Spritze langsam zugegeben und 2 h bei -78°C gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 227,8 g (1,2 mmol, 98%, 0,25 mL) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan bei -78°C. Nach 6 h Rühren bei -78°C wurde wenig Methanol und 50 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zugetropft und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 1 h Rühren wurde mit Essigester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 3 x mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde 3 h im Vakuum bei 60 °C und 10⁻³ mbar getrocknet und anschließend mit Benzen gefriergetrocknet. Das Produkt wurde anschließend mit warmem Methanol behandelt und im Gefrierschrank gelagert. Nach Entfernung der überstehenden Lösung wurde nochmals mit Benzen gefriergetrocknet. Ausbeute: 230 mg (0,3 mmol, 57%). Elementaranalyse berechnet für C₃₉H₄₀B₂F₆O₄S₂: C, 60,64%, H, 5,22%, S, 8,30%, gefunden: C, 61,65% H, 5,54%, S, 9,82%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ/ppm: = 1,35 (24H, s, CH₃), 1,95 (6H, s, CH₃), 7,33 (2H, s, C_{thienyl}H), 7,53 (4H, m, ³J = 8,1 Hz, C_{phenyl}H), 7,81 (4H, m, ³J = 8,0 Hz, C_{phenyl}H). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 14,56 (CH₃), 24,82 (C(CH₃)₂), 83,89 (COB), 124,65, 125,86, 128,30, 135,43 (C_{phenyl}), 122,88, 135,72, 141,76, 142,09 (C_{thienyl}).

MS $m/z = 772$ (M^+) (39%), 646 (100%) (Basispeak). FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 2983 (m, ν_{as} CH₃), 2861 (m, ν_s , CH₃), 1470 (m, δ_s , CH₃), 1408, 1362 (m, δ_s (CH₃), 1611 (m, $\nu_{C=C}$), 823, 735, 655 (s, γ (CH), Aryl).

Synthese eines Photoschalter-Chromophorsystems

1,2-Bis-[2-methyl-5'-(N-(1-heptyloctyl)-N'-benzyl-perylen-3,4:9,10-tetracarboxylbisimidyl)-thiophen-3-yl]perfluorocyclopenten (44)

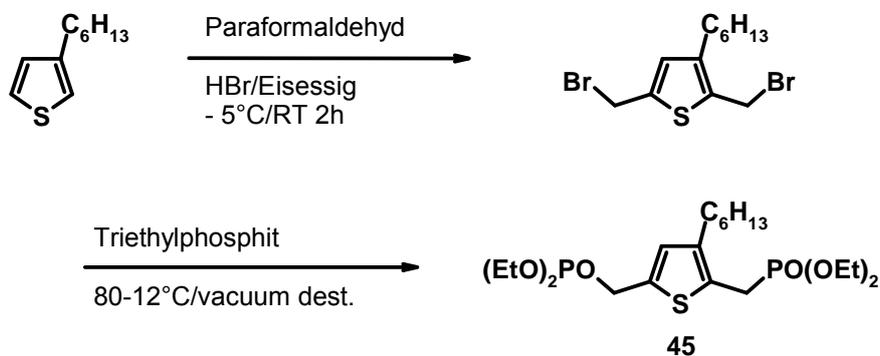


378 mg (0,535 mmol) 1,2-Bis-[2-methyl-5-(4-brombenzyl)-thiophen-3-yl]perfluorocyclopenten **40a** wurden unter Argon in einer wasserfreien Apparatur in 10 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 707,24 mg (1,177 mmol) N,N'-Bis(1-heptyloctyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxylbisimid **17** zugegeben und 1h bei RT gerührt bis sich alle Ausgangsstoffe gelöst hatten. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam auf 72 °C erhitzt, mit 740 mg (5,354 mmol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt. Nach 92½ h Rühren wurde auf RT abgekühlt und zur Trockene eingengt. Es folgte die Extraktion des Rückstands mit Methylenchlorid. Danach wurden die vereinigten organischen Phasen viermal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die weitere Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel60, THF/ Toluol 1:4). Ausbeute: 107 mg (0,0613 mmol, 11 %). Elementaranalyse berechnet für C₁₀₇H₉₈F₆N₄O₈S₂: C, 73,60%, H, 5,66%, F, 6,53%, N, 3,21%, O, 7,33%, S, 3,67%, gefunden: C, 61,13%, H, 8,07%, N, 1,91 %, S, 1,99%. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta/ppm = 0,74$ (12H, m, CH₃), 1,16 (40H, m, CH₂), 1,81 (10H, m, CH₂, CH₃), 2,17 (4H, m,

CH₂), 5,11 (2H, m, CHN), 5,30 (4H, s, NCH₂), 7,13 (2H, s, C_{Thienyl}H), 7,39 (4H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Phenyl}H), 7,51 (4H, m, ³J = 8,2 Hz, C_{Phenyl}H), 8,56-8,44 (16H, m, ³J = 7,6, 7,0, 8,2 Hz, C_{Aryl}H). MS: m/z = 603 (89%), 548 (75%), 429 (62%), 355 (82%), 281 (67%), 221 (Basispeak 100%). FTIR (KBr-Preßling) v/cm⁻¹: 2963 (m, v_{as}, CH₃), 2928 (m, v_{as}, CH₂), 2857 (m, v_s, CH₂), 1698, (vs, O=C-N), 1659 (m, v_{C=O}), 1596, 1514, 1439 (m, v_{C=C}), 1098 (s, v(CF)), 810, 749 (vs, γ(CH), Aryl).

Synthese eines AA-Monomers für die HWE-Polykondensation

2,5-Bis(Diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen (45)¹⁹⁸⁾

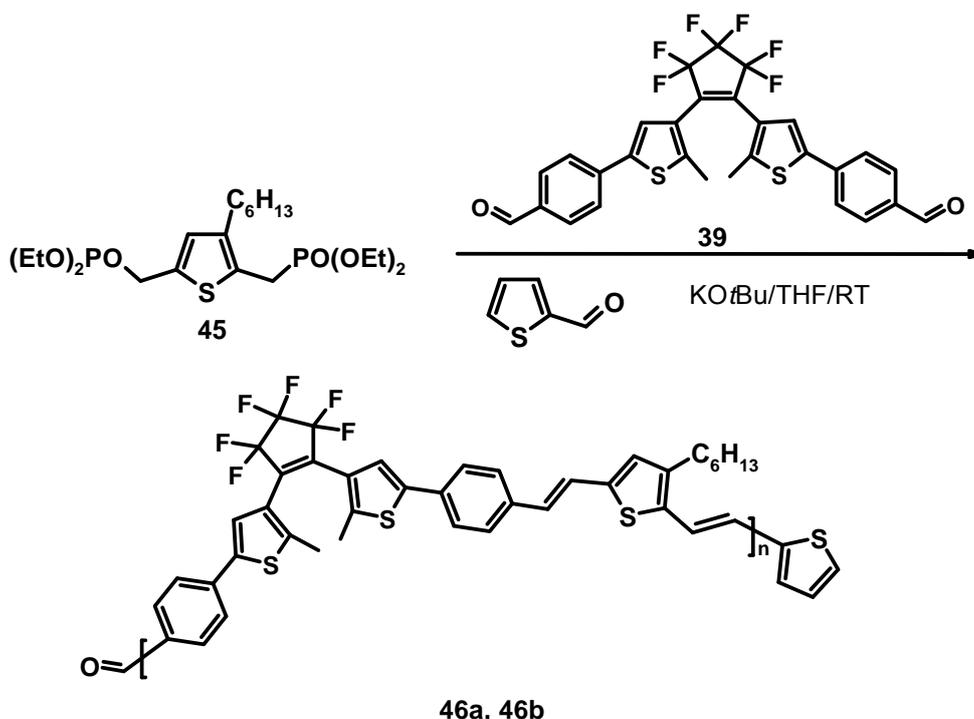


5,00 g (29,71 mmol) 3-Hexylthiophen und 2,67 g (89,13 mmol) Paraformaldehyd wurden mit einem Eis/Ethanolbad auf unter 5°C gekühlt. Danach wurden 89,13 mmol HBr (16,5 mL einer 33%igen Lösung in Eisessig) unter starkem Rühren zugetropft, 1 h bei 5°C gerührt und bei RT 3 h weitergerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal abwechselnd mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen bis pH 6-8 erreicht war. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde eingeeengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das erhaltene braune Öl wurde mit einem Überschuß Triethylphosphit (10 mL) versetzt und ein Liebigkühler aufgesetzt. Nach dem langsamen Erwärmen auf 120-130°C unter Rühren konnte der Fortgang der Reaktion an der Bildung Ethylbromid verfolgt werden. Dieses wurde während des Prozesses abdestilliert. Nach weiteren 2½ Stunden wurde langsam auf 160°C erhitzt, bis die Bildung von Ethylbromid ausblieb. Das überschüssige Triethylphosphit wurde durch Vakuumdestillation entfernt. Nach der Trocknung des Rückstands Vakuum (10⁻⁴ mbar) wurde dieser durch Säulenchromatographie (Kieselgel60/Cyclohexan/THF/1:5) aufgereinigt und einer Gelfiltration (Kieselgel60/Cyclohexan/Essigester 1:2) unterzogen. Ausbeute: 8,06 g (17,20 mmol, 58%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0,88 (3H, m, CH₃), 1,28 (18H, m,

CH₂ und CH₃), 1,52 (2H, m, CH₂), 2,48 (2H, t, CH₂), 3,24 (2H, d, CH₂, ²J = 19,3 Hz, Phosphonat), 3,26 (2H, d, CH₂, ²J (P,H) = 19,4 Hz, Phosphonat), 4,05 (8H, m, OCH₂), 6,73 (1H, d, ⁴J = 3,00 Hz, C_{Thienyl}H). MS: m/z = 467 (M⁺) (10%), 318 (23%), 137 (60%), 109 (75%), 43 (Basispeak) (100%). FTIR (NaCl-Platten) ν/cm⁻¹: 3029 (m, sp²C-H), 2988 (m, ν_{as}, CH₃), 2929 (m, ν_{as}, CH₂), 2855 (m, ν_s, CH₂), 1617, (m, ν_{C=C}), 1167, 931 (m, ν(C_{aliph})₃P=O), 829, 783, 723 (s, g(CH)_{Thienyl}).

Polykondensation vom AA/BB-Typ (alternierendes konjugiertes Copolymer)

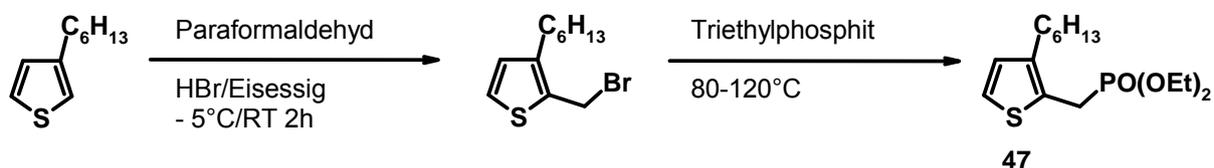
Poly-[2,5(3-hexylthienylen)-1,2-bis[2-methyl-5'-(4''-(ethen-1,2-diyl)phenyl)-2'-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten] 46: Poly(3HTV-*alt*-BTF) (46a) (N_A/N_{RB} = 4:1), Poly(3HTV-*alt*-BTF) (46b) (N_A/N_{RB} = 6:1)



Der allgemeine Syntheseweg wird im Folgenden am Beispiel von Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46b** beschrieben (Zahlenverhältnis von reaktiven funktionellen Gruppen zu Endcappergruppen in diesem Fall: N_A/N_{RB} = 6:1).

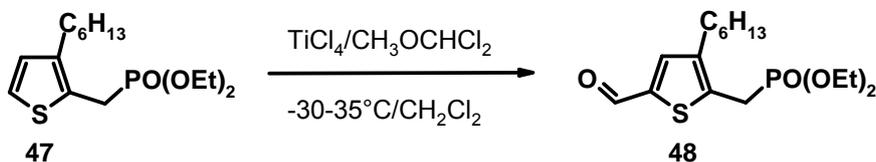
260 mg (0,53 mmol) im Vakuum geröcknetes 2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen **45** und 308 mg (0,53 mmol) 1,2-Bis[2'-methyl-5'-(4''-formylphenyl)-2'-methylthien-3-yl]perfluorocyclopenten **38** wurden unter Stickstoff in 16 mL ketyltrockenem THF gelöst und 20 mg (0,18 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd-Endcapper in 0,33 mL THF

zugegeben. Anschließend erfolgte die rasche Zugabe von 178 mg (1,59 mmol) Kalium-tert-butylat (1,5 facher Überschuß) in 0,81 mL THF in einer Portion unter starkem Rühren. Die Temperatur stieg auf 35°C und die Reaktionslösung färbte sich dunkelgrün bis schwarz. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 100 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung unter Rühren zugetropft und 3 h weitergerührt. Nach Zugabe von Toluol wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Schwer lösliche Anteile wurden abgesaugt, anschließend die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und danach bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst, nochmals dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde aufkonzentriert, das Polymer in einem 10/1-Gemisch aus Methanol und 25%igem Ammoniakwasser ausgefällt und übernacht in den Gefrierschrank gestellt. Nach dem Absaugen wurde das Produkt abwechselnd mit Methanol und Ammoniakwasser gewaschen, über 4 h mit warmen Methanol (60°C) behandelt, abgesaugt und abwechselnd dreimal mit Aceton/Methanol 1:3, dreimal mit Methanol, 3 mal mit Ammoniakwasser und noch ein weiteres Mal mit Methanol gewaschen. Ausbeute 220 mg (46%, relative Polymerausbeute bezogen auf eingesetzte Grundbausteine, grünelbes Pulver). Elementaranalyse berechnet für $(\text{OHC}(\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{S}_3)_n\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$: (29,03(736,93)_n83,14): C, 65,07% H, 4,51%; S, 15,11%; gefunden: C, 65,50%; H, 4,41%; S, 12,70%. GPC (THF, kalibriert mit Polystyrenstandard): M_w : 21700, M_n : 3500, M_w/M_n : 6,2. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,90 H (12H, m, CH_3), 1,34 (26H, m, $(\text{CH}_2)_3$), 1,60 (8H, m, CH_2), 1,98 (24H, s, CH_3), 2,62 (8H, m, CH_2), 3,30 (0,5H, d, PCH_2), 4,10 (1H, m, CH_2O), 6,79-7,91 (56H, m, C_{VinylH} , $\text{C}_{\text{ThienylH}}$, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$), 10,01 (1H s, CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 14,42-15,08 (CH_3), 22,88-31,89 (CH_2), 67,99 (CH_3), 120,03, 121,83 (C_{Vinyl} , trans), 125,49-126,54 (C_{Phenyl}), 130,20, 140,93, 141,57, 142,06, 144,09 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3020 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2955 (m, ν_{as} , CH_3), 2924 (m, ν_{as} , CH_2), 2855 (m, ν_{s} , CH_2), 1701 (ν_{s} , $\nu_{\text{C=O}}$, CHO), 1601, 1508, 1439, (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1111 (s, ν , C-F), 937 ($\gamma\text{CH}_{\text{Vinyl}}$, trans), 806, 741, 694 cm^{-1} (ν_{s} , $\gamma(\text{CH})$, Aryl). UV/Vis (Toluol) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 434 (offene Form), 432, 634 (geschlossene Form).

*Synthese eines AB-Monomers für die Polykondensation***2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen (47)**¹⁹⁹⁾

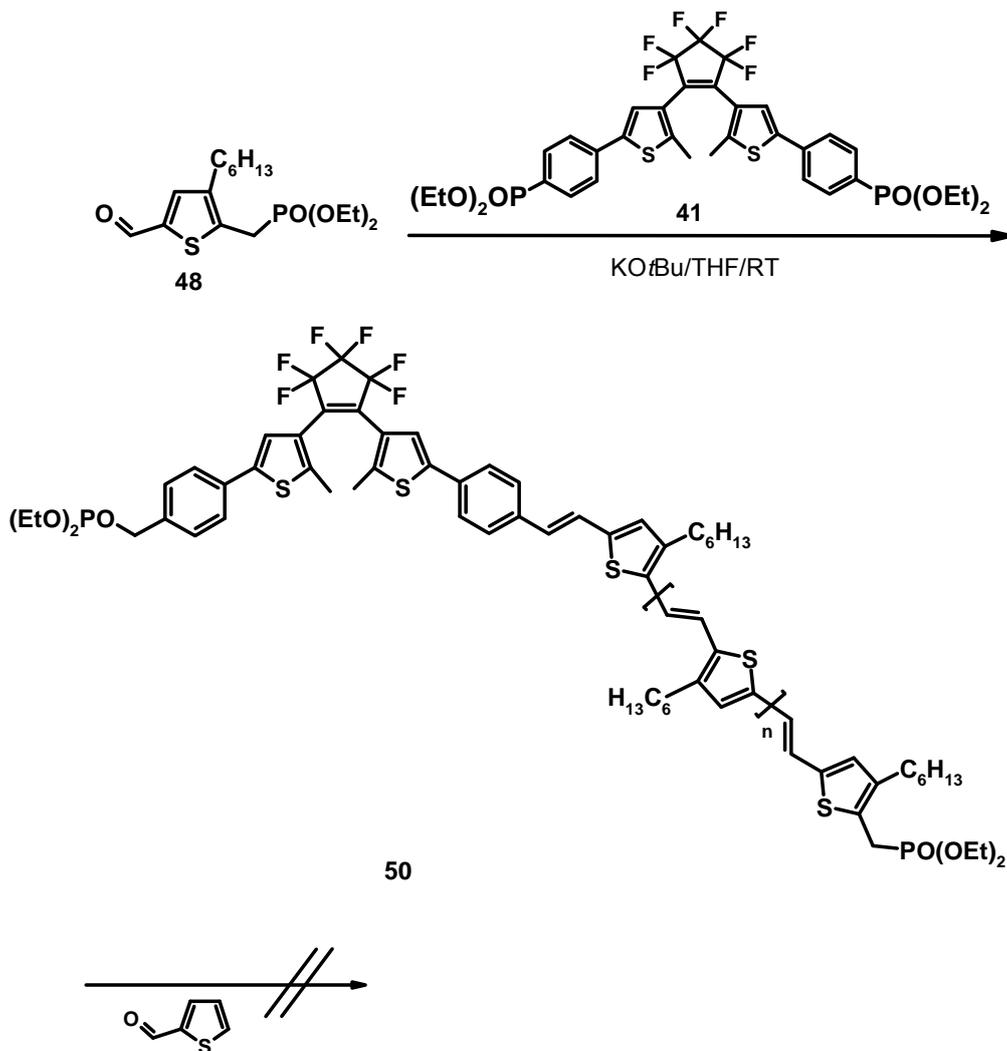
4,97 g (29,53 mmol) 3-Hexylthiophen und 0,8 g (26,75 mmol) Paraformaldehyd wurden mit einem Eis/Ethanolbad auf -20°C gekühlt. Danach wurden 26,75 mmol HBr (4,8 mL einer 33%igen Lösung in Eisessig) unter starkem Rühren zugegeben, 1 h bei 5°C gerührt und danach auf RT aufgetaut. Um die Reaktion abzubrechen, wurde das Reaktionsgemisch nach 3 h Rühren in Wasser gegossen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase und der Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform wurden die vereinigten organischen Phasen dreimal abwechselnd mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bis pH 6-8 gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, eingengt und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene braune Öl wurde mit einem Überschuß Triethylphosphit (10 mL) versetzt. Nach dem Aufsetzen eines Liebigkühlers wurde langsam unter Rühren auf $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der Fortgang der Reaktion konnte an der Bildung Ethylbromid verfolgt werden. Dieses wurde während des Prozesses abdestilliert. Nach weiteren $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde langsam auf 160°C erhitzt, bis die Bildung von Ethylbromid ausblieb. Überschüssiges Triethylphosphit wurde über Vakuumdestillation entfernt, das zurückgebliebene braungelbe ölige Rohprodukt im Vakuum getrocknet und über Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel 60/Toluen/Essigester 1:2); Ausbeute: 4,43 g gelbliches Öl (14 mmol, 47,11%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,88$ (3H, m, CH_3), 1,28 (12H, m, CH_2 , CH_3), 1,56 (2H, m, CH_2), 2,55 (2H, m, CH_2), 3,30 (2H, d, CH_2 , Phosphonat), 4,06 (4H, m, OCH_2), 6,84 (1H, d, $^3\text{J} = 5,2$ Hz, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$), 7,11 (1H, m, $^3\text{J} = 5,2$ Hz, $^4\text{J} = 2,5$ Hz $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$). MS: $m/z = 319$ (M^+) (57%), 191 (32%), 152 (100%), 111 (100%) (Basispeak).

2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen (**48**)



4,4 g (13,82 mmol) 2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexylthiophen **47** wurden übernacht im Vakuum getrocknet und in einer wasserfreien Apparatur unter Stickstoff in 25 mL getrocknetem Methylenchlorid gelöst. Mit einem Isopropanol/Trockeneisbad wurde die Lösung auf -30°C gekühlt. Anschließend wurden 56,72 mmol Titantetrachlorid in 56,72 mL Methylenchlorid (1 M Lösung) innerhalb von 10 min unter Rühren zugetropft. Danach erfolgte die Zugabe von 1,67 g (1,31 mL) (14,51 mmol) Dichlormethylmethylether mit einer Spritze. Die Lösung färbte sich tiefrot und wurde bei -10°C 1,5 h weitergerührt. Nachdem Erwärmen auf 35°C innerhalb von 4 h wurde das Gemisch für weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt und danach unverzüglich unter starkem Rühren auf Eis gegossen und übernacht gerührt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal abwechselnd mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und im Vakuum getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgte über Säulenchromatographie (Kieselgel60/Toluen/Essigester 1:5); Ausbeute: 3,84 g gelbliches Öl (11,08 mmol, 80%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,89$ (3H, m, CH_3), 1,33 (12H, m, CH_2 , CH_3), 1,60 (2H, m, CH_2), 2,60 (2H, m, CH_2), 3,35 (2H, d, CH_2), 4,10 (4H, m, OCH_2), 7,54 (1H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$), 9,81 (1H, s, CHO). MS: $m/z = 345$ (M^+) (78%), 152 (100%), (Basispeak), 139 (74%). FTIR (NaCl-Platten) ν/cm^{-1} : 3056 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2983 (m, ν_{as} , CH_3), 2915 (ν_{as} , m, CH_2), 2842 (ν_{s} , m, CH_2), 1678 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1549 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 959, 1160 (m, $\nu(\text{C}_{\text{aliph}})_3\text{P=O}$), 816, 723, 683 (s, $\gamma(\text{CH})$).

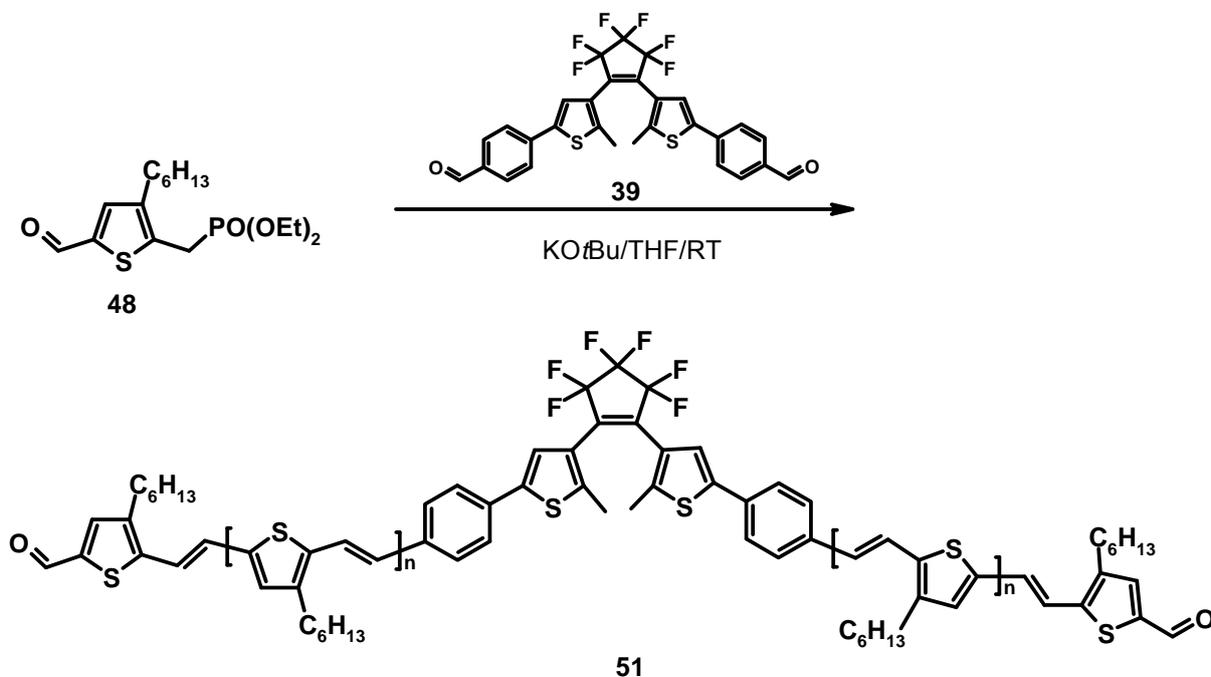
1-[2-methyl-5'-(4''-(phosphonomethyl)phenyl)thiophen-3-yl]-2-[2-methyl-5-(4''-(phosphonomethyl)-poly-3-hexylthienyl)vinyl)phenyl]thiophen-3-yl]perfluorocyclopenten: P3HTV-BTF (50) ($N_A/N_{RB} = 2:1$)



250 mg (0,72 mmol) 2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** wurden übernacht im Vakuum getrocknet und zusammen mit 147,74 mg (0,18 mmol) 1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(diethylphosphonomethyl)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten **41** unter wasserfreien Bedingungen in 25 mL ketyltrockenem THF unter Stickstoff gelöst. 1,08 mmol Kalium-*tert*-butylat in 0,55 mL THF wurden mit einer Spritze unter starkem Rühren rasch in einer Portion zugegeben. Die Temperatur stieg auf 30°C an. Nach 11 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 0,5 mmol 2-Thiophencarbaldehyd in 2,2 mL THF zugefügt und 8 h weitergerührt. Danach wurde sämtliches Produkt in destilliertem THF aufgenommen,

aufkonzentriert und in einem 10/1-Gemisch aus Methanol und 25%igem Ammoniakwasser ausgefällt, übernacht in den Gefrierschrank gestellt und die Suspension in eine Soxhlethülse filtriert. Anschließend erfolgte Lösungsmittelextraktion mit Methanol, Aceton und Methylenchlorid. Ausbeute (relative Polymerausbeuten bezogen auf eingesetzte Grundbausteine): Acetonfraktion **50-1** (80 mg, 32 %), Methylenchloridfraktion **50-2** (110 mg, 45%). GPC (THF, kalibriert mit Polystyrenstandard) (**50-1**): M_w : 2800, M_n : 1600, M_w/M_n : 1,8, DCM-Fraktion (**50-2**): M_w : 5600, M_n : 3000, M_w/M_n : 1,9. $^1\text{H-NMR}$ (**50-1**) (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,91 (12H, m, CH_3), 1,26 (30H, m, CH_2), 1,60 (8H, m, CH_2), 1,97 (6H, s, CH_3), 2,61 (8H, m, CH_2), 3,16 (2H, d, CH_2 , Phosphonat) 3,28 (2H, d, CH_2 , Phosphonat), 4,06 (4H, m, OCH_2), 7,06 (28H, m, C_{VinylH} , $\text{C}_{\text{ThienylH}}$), 7,48 (4H, m, $^3J = 7,9, 8,5$ Hz, $\text{C}_{\text{PhenylH}}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (**50-1**) (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 13,57, 15,84 (CH_3), 22,11-31,42 (CH_2) 53,55, 54,91 (OCH_2), 61,63 (CH_2 , Phosphonat), 119,21, 120,23 (C_{Vinyl} , trans), 125,26, 126,30, 127,22 (C_{Phenyl}), 141,88 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). FTIR (**50-1**) (ATR) ν/cm^{-1} : 3017 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$), 2959 (m, ν_{as} , CH_3), 2924 (m, ν_{as} , CH_2), 2855 (m, ν_{s} , CH_2), 1616, 1512, 1458, (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1188 (s, ν , C-F), 926 ($\gamma\text{CH}_{\text{Vinyl}}$, trans), 799, 690 (vs, $\gamma(\text{CH})$, Aryl). UV/Vis (Toluen) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 521 (**50-1**); 557 (**50-2**).

Bis[2'-methyl-5'-(4''-(poly-3-hexylthienylvinyl)formyl)phenyl]thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten: P3HTV-BTF-P3HTV (51**) ($N_A/N_{RB} = 2:1$)**

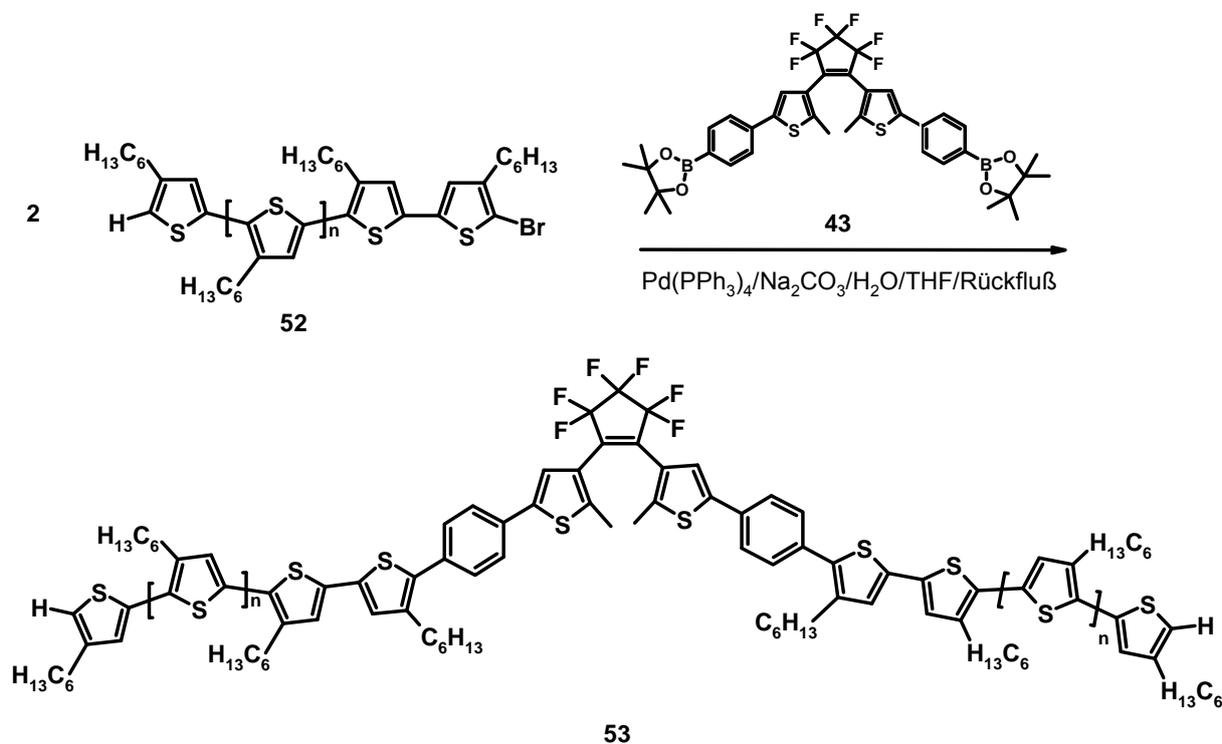


493 mg (1,42 mmol) 2-(Diethylphosphonomethyl)-3-hexyl-5-formylthiophen **48** wurden im Vakuum übernacht getrocknet und zusammen mit 205 mg (0,355 mmol) 1,2-Bis(2-methyl-5-(4''-formylphenyl)thiophen-3-yl)perfluorocyclopenten **39** in 39 mL trockenem THF unter wasserfreien Bedingungen unter Stickstoff gelöst. Unter starkem Rühren wurden 159 mg (1,42 mmol) Kalium-tert-butylat in 0,72 mL THF rasch in einer Portion zugegeben. Die Temperatur stieg kurzzeitig auf 35 °C. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 120 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zugetropft und 3 h weitergerührt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal abwechselnd mit jeweils 100 mL ammoniakhaltigem Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet. Danach erfolgte die Umfällung des Rückstands aus Chlorbenzen in einem 10/1-Gemisch aus Methanol und 25%igem Ammoniakwasser. Der erhaltene Niederschlag wurde abwechselnd mit Methanol und Ammoniakwasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 130 mg (28%, relative Polymerausbeute bezogen auf eingesetzte Grundbausteine). Elementaranalyse berechnet für:

OHC(C₁₂H₁₆S)_nC₂₇H₁₆F₆S₂(C₁₂H₁₆S)_nCHO (29,03(192,34)_n518,56(192,34)_n29,03): C, 68,72% H, 6,14%; S, 14,29%, gefunden: C, 66,54%; H, 5,97%; S, 13,03%. GPC (THF, kalibriert mit Polystyrenstandard): M_w: 1800, M_n: 1600, M_w/M_n: 1,1. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0,91 H (12H, m, CH₃), 1,35 (24H, m, CH₂), 1,62 (8H, m, CH₂), 1,99 (6H, s, CH₃), 2,68 (8H, m, CH₂), 7,12 (12H, m, C_{Vinyl}H, C_{Thienyl}H), 7,51 (10H, m, C_{Phenyl}H), 9,82 (1H s, CHO). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm: 13,89-14,39 (CH₃), 22,51-31,47 (CH₂) 118,63, 119,45, 122,54, 122,56 (C_{Vinyl}, trans), 125,06-127,41 (C_{Phenyl}), 130,86, 133,21, 135,80, 138,71-139,76, 141,27–142,56, 146,35 (C_{Thienyl}), 182,42 (CHO). FTIR (ATR) ν/cm⁻¹: 3024 (m, sp²C-H) 2924 (m, ν_{as}, CH₃), 2855 (m, ν_s, CH₂), 1659 (vs, ν_{C=O}), 1597, 1516, 1435, (m, ν_{C=C}), 1111 (v, s, C-F), 934 (γCH_{Vinyl}, trans), 806, 741, 667 (vs, γ(CH), Aryl). UV/Vis (Toluen) λ_{max}/nm: 460, 397 (offene Form); 628, 460, 422, 404 (geschlossene Form).

Suzukikupplung von P3HT-Monobromid und BTF-Bisborolan

1,2-Bis[2-methyl-5'-(4''-(poly-3-hexylthiophenyl)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten Polymer P3HT-BTF-P3HT) (**53**)



362 mg (0,29 mmol) P3HT-Monobromid **52** und 100 mg (0,129 mmol) 1,2-Bis[2'-methyl-5'-(4''-(4,4,5,5-tetramethyl-2,3-dioxaboronyl)phenyl)thiophen-3'-yl]perfluorocyclopenten **43** wurden in 10 mL ketyltrockenem THF unter Stickstoff gelöst und mit 10 mL 20%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Danach wurde eine Stunde lang entgast und 130

mg (0,11 mmol 39 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) **26** zugegeben, 18 h am Rückfluss gekocht und der Fortgang der Reaktion über DC (Kieselgel60/Chloroform) verfolgt. Als das Photoschalterredukt vollständig aufgebraucht war, erschien im DC ein einziges photochromes Produkt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abwechselnd dreimal mit 100 mL Wasser und zweimal mit 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase bis zur Trockene eingengt und der Rückstand übernacht im Vakuum bei 10^{-3} mbar und 60°C getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und Katalysatorrückstände über Gelfiltration (8 cm hohe Schicht von Kieselgel60/Chloroform) abgetrennt, das Filtrat wurde aufkonzentriert und das Produkt in Methanol ausgefällt. Die überstehende orange Lösung wurde entfernt, der gelartige Rückstand mit Methanol behandelt, im Vakuum getrocknet und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel60 (0,04-0,06 mm)/Cyclohexan/Chloroform anfangs 20:1, danach 15:1) vom unreaktierten P3HT gereinigt. Das Produkt wurde anschließend mit reinem Chloroform von der Säule heruntergewaschen. Der Aufreinigungsprozess konnte über GPC verfolgt werden. Rohausbeute: 230 mg (0,08 mmol, 63% bezogen auf BTF-Borolan **43**). Der Rückstand wurde dreimal mit 100 ml eines 10/1-Gemisches aus Methanol und 25%igem Ammoniakwasser bei 60°C behandelt und nach der Entfernung der Waschlauge nochmals mit Methanol gewaschen bis dieses farblos war. Danach erfolgte die Trocknung im Vakuum. Das Produkt wurde danach zweimal mit Methanol, zweimal mit Ethanol und dreimal abwechselnd mit warmen Aceton und Ammoniakwasser behandelt, mit Aceton und Ethanol gewaschen und wiederum im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 200 mg (0,07 mmol, 54%) rotes, glasartiges Polymer. Elementaranalyse berechnet für $\text{H}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_7(\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{S}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_7\text{H}$, $(1(166,30)_7(518,56)(166,30)_71)$: C, 70,42%, H, 7,57%, S, 18,01%, gefunden: C, 69,88% H, 7,93%, S, 17,99 %. GPC (THF, kalibriert mit Polystyrenstandard): M_w : 4400, M_n : 3600, M_w/M_n : 1,2. MALDI-TOF: M_w : 3100, M_n : 3000, M_w/M_n : 1,1. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,89 (42H, m, CH_3), 1,38 (84H, m, $(\text{CH}_2)_3$), 1,68 (28H, m, CH_2), 1,98 (6H, s, CH_3), 2,68 (28H, m, $\alpha\text{-CH}_2$), 6,90 (2H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$, P3HT), 6,97 (12H, m, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$, P3HT), 7,35 (2H, s, $\text{C}_{\text{Thienyl}}\text{H}$, BTF), 7,48 (4H, m, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$), 7,60 (4H, m, $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 14,04, 14,84, 22,43, 26,83, 28,81, 30,31, 31,42 (CH_3 , CH_2), 125,52, 126,40, 129,47, 130,41 (C_{Phenyl}), 119,92, 133,49, 141,76-143,58 ($\text{C}_{\text{Thienyl}}$). FTIR (ATR) ν/cm^{-1} : 3063 (m, $\text{sp}^2\text{C-H}$) 2954 (m, ν_{as} , CH_3), 2924 (m, ν_{s} , CH_2), 2854 (m, ν_{s} , CH_2), 1554, 1512 (m, $\nu_{\text{C=C}}$),

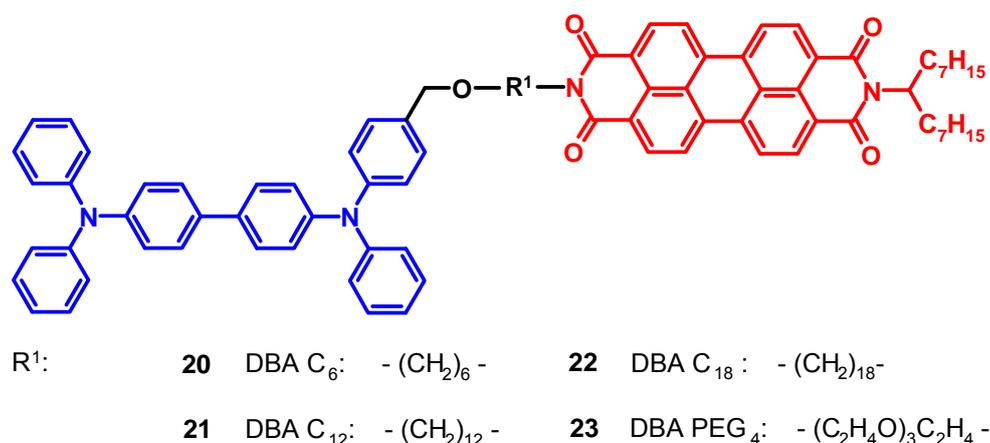
1458 (m, δ_s , CH₃), 821, 725, 663 (s, γ (CH) Aryl). UV/Vis (CHCl₃) λ_{\max}/nm : 427 (offene Form); 612 (geschlossene Form).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Neue DBA-Moleküle, funktionalisierte Photoschalter, ein Photoschalter-Chromophorsystem und konjugierte photoschaltbare Polymere wurden hergestellt, charakterisiert und die optischen Eigenschaften durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Bestimmung von Redoxpotentialen und HOMO-LUMO-Werten erfolgte mittels Cyclovoltammetrie (CV). Erste Photoschaltversuche wurden ebenfalls durchgeführt.

a) DBA-Moleküle

N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin-Chromophore (TPD) und (1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimid-Chromophore (PBI) wurden über Alkylketten unterschiedlicher Länge (DBAC₆ **20**, DBAC₁₂ **21**, DBAC₁₈ **22**) zu Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden (DBA) verbrückt. Zum Vergleich mit DBAC₁₂ **21** wurde auch eine Dyade mit einer polaren Polyethylenglycolbrücke (DBAPEG₄ **23**) synthetisiert (Schema 57).



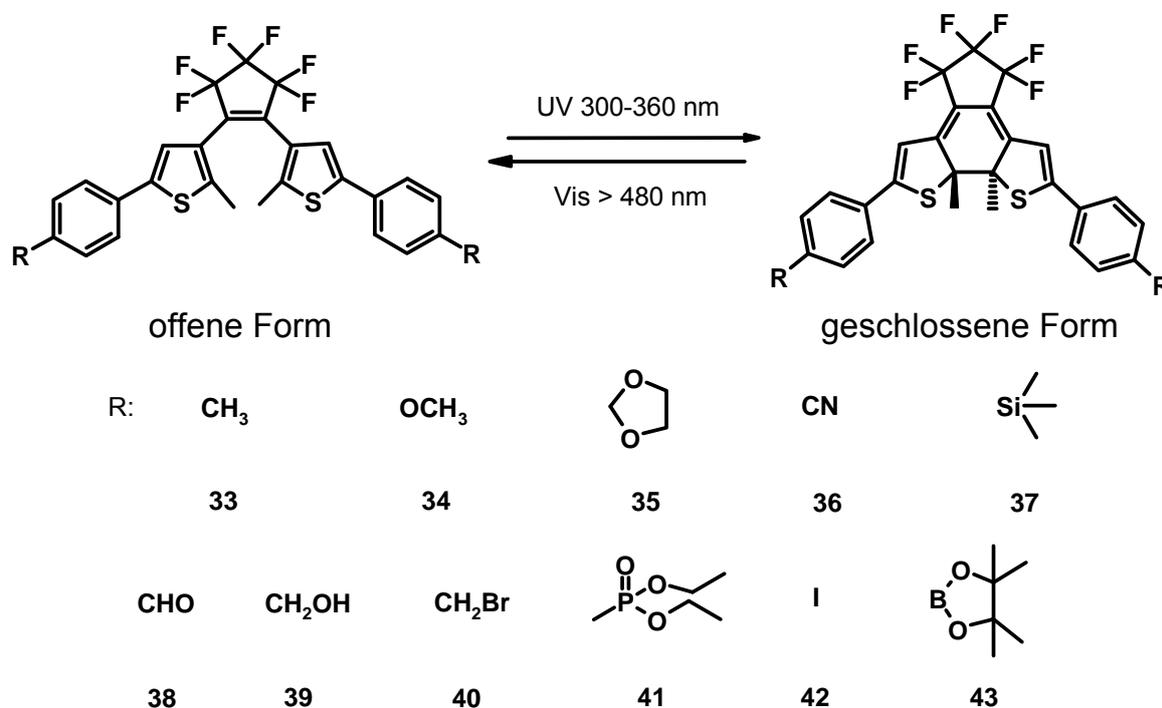
Schema 57. Donor-Brücke-Akzeptor-Dyaden DBAC₆ **20**, DBAC₁₂ **21**, DBAC₁₈ **22** und DBAPEG₄ **23** mit flexiblen, aliphatischen Brücken unterschiedlicher Länge und unterschiedlicher Polarität.

Im Zuge der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften zeigten die DBA-Systeme bei selektiver Donoranregung (350 nm) eine Donor-Fluoreszenzlöschung und gleichzeitige Akzeptoremission. Durch die Verbrückung von D und A in DBA wurde ein hocheffizienter strahlungsloser Energietransfer bis über 90% zwischen Donor und Akzeptor ermöglicht. Die Effizienz der Energieübertragung ist von der Brückenlänge abhängig, aber nicht von deren Polarität. Je länger die Alkylbrücke, desto geringer wird die Energietransfereffizienz zwischen

D und A. Dies beweist einen nichtstrahlenden Energietransfer in Abhängigkeit von der Distanz zwischen D und A. Der Energietransfer ist in den DBA-Molekülen konzentrationsunabhängig und bis zu viermal stärker als in einer D/A-Mischung. Aufgrund dieser Ergebnisse besteht kein Zweifel an einem intramolekularen Übertragungsmechanismus von D nach A in den DBA-Systemen. Ladungstransfer kann als konkurrierender Prozess zum Energietransfer stattfinden. Neben Elektronen- und Energietransfer sind weitere konkurrierende strahlungslose Desaktivierungskanäle nicht auszuschließen. Die DBA-Moleküle eignen sich hervorragend als Modellverbindungen für das Studium von Energie- und Elektronenübertragungsprozessen in organischen Halbleitern.

b) Funktionalisierte Photoschalter

1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3'-yl)perfluorocyclopenten-Derivate (BTF) wurden synthetisiert. Auf der Basis einer einzigen Ausgangsverbindung konnten BTF-Derivate vielseitig und gezielt funktionalisiert werden, um dadurch stabile Bausteine und Zwischenstufen für die Synthese maßgeschneiderter, niedermolekularer und polymerer photochromer Materialien zu erhalten (Schema 58).

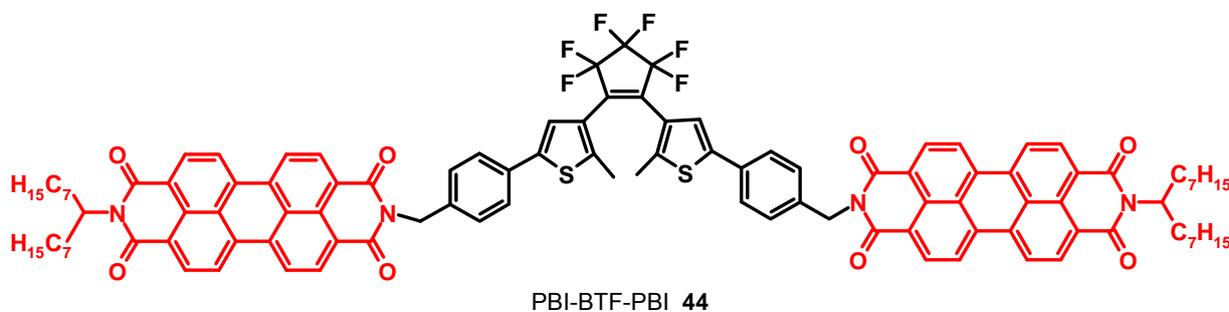


Schema 58. Substituierte und funktionalisierte 1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3'-yl)perfluorocyclopenten-Derivate (BTF)

Der Einfluß von gezielt eingeführten chromophoren und auxochromen Substituenten in Parastellung des Phenylrings der BTF-Struktur auf die optischen Eigenschaften der Photoschalter wurde studiert. Die Absorptionsmaxima der offenen und geschlossenen BTF-Photoschalter können durch Einführung von Donator- bzw. Akzeptorsubstituenten in Parastellung der Phenylgruppe gezielt variiert werden. Starke π -Donoren (OCH_3) und π -Akzeptoren (CN) führen zu einer stetig zunehmenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden und einem Ansteigen der Extinktionen in der Reihenfolge $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{CN} < \text{CHO}$. Während der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften konnte bei Photoisomerisierungsreaktionen dieser BTF-Modellverbindungen jeweils ein isosbestischer Punkt bewiesen werden. Außerdem wurde durch CV-Messungen jeweils an der offenen und geschlossenen Form nach der Photoisomerisierung die lichtinduzierte reversible Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften gezeigt. Durch photoinduziertes Absenken oder Anheben HOMO- Niveaus in der BTF-Struktur ist die Möglichkeit geschaffen, nach deren Einbau in komplexere photochrome Systeme, dort Ladungstransfer und Energietransfer in Anwesenheit eines geeigneten Donors- oder Akzeptors durch selektive Anregung mit UV- oder sichtbarem Licht zu steuern. Die Möglichkeit besteht, die optischen Eigenschaften der BTF-Struktur durch Auxochrome und Chromophore aufgrund definierter Wechselwirkungen dieser Substituenten mit dem konjugierten System des photoaktiven Zentrums der substituierten BTF-Derivate zu beeinflussen. Dadurch eignen sich diese als Modellverbindungen, um Dynamik und die Geschwindigkeit des Photoschaltprozesses in Abhängigkeit von Substituenten mit den Methoden der Experimentalphysik zu untersuchen. Da die synthetisierten Photoschalter im festen Zustand geschaltet werden können, eignen sie sich als Kandidaten für die Nano-Strukturierung durch UV-Belichtung mit Maske in elektrooptischen Anwendungen im Rahmen der Entwicklung photochromer Materialien.

c) Photoschalter-Chromophorsystem

Ein neues Photoschalter-Chromophorsystem (PBI-BTF-PBI **44**) wurde durch gezielte Verknüpfung von zwei PBI-Chromophoren einem BTF-Photoschalter hergestellt (Schema 59).



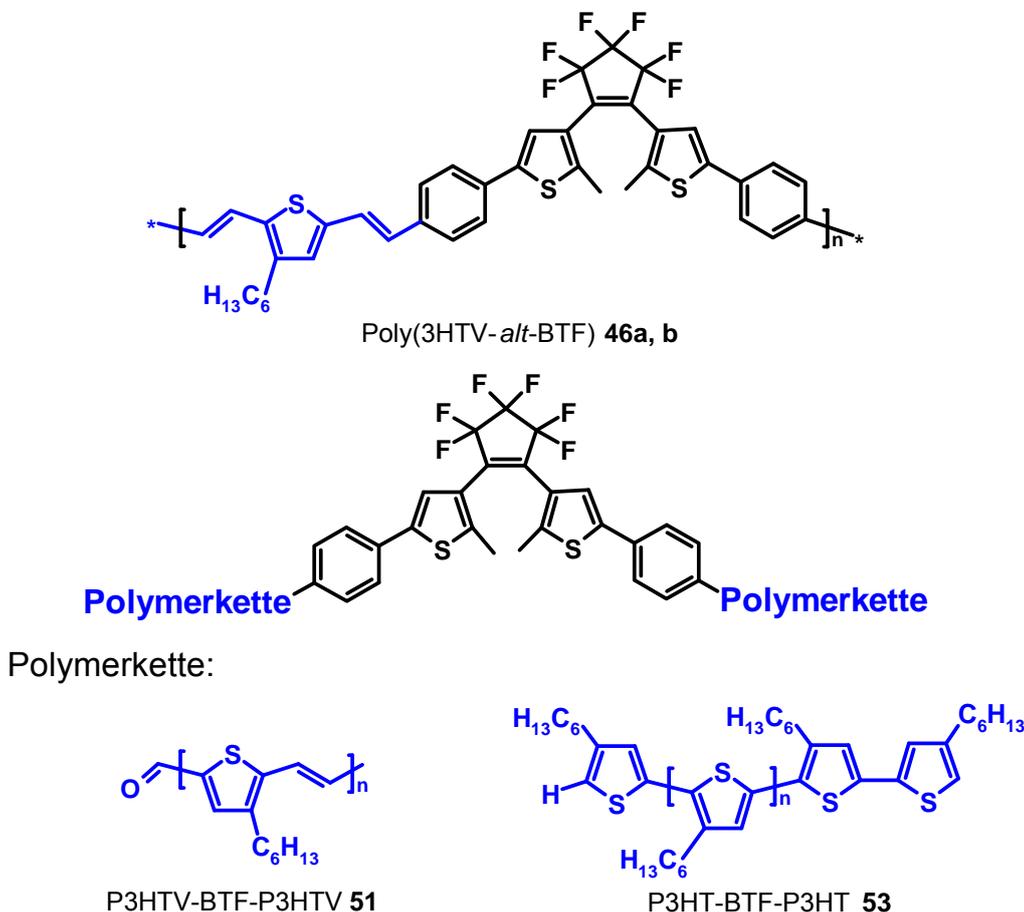
Schema 59. Struktur des Photoschalter-Chromophorsystems PBI-BTF-PBI **44**

Optische und elektrochemische Eigenschaften können durch selektive Anregung der Photoschalterbrücke mit Licht reversibel geschaltet werden. Bei geschlossenem Photoschalter findet eine Fluoreszenzlöschung von 81% statt. Förster-Energietransfer vom angeregten PBI-Fluorophor ist als nichtstrahlender Desaktivierungskanal anzunehmen. Die PBI-Fluoreszenzintensität ist abhängig von der UV-Einstrahlungszeit. Ein isosbestischer Punkt bestätigte die Einheitlichkeit der Photoisomerisierungsreaktion. Cyclovoltammetriestudien zeigten, dass sich das HOMO-Niveau der BTF-Brücke lichtinduziert reversibel verändern lässt. Das System eignet sich vor allem als Kandidat für mögliche Anwendungen der laserangeregten Fluoreszenzmodulation, da die starke Emission des Fluorophors reversibel durch Licht ein- und ausgeschaltet werden kann, ohne damit irreversible Veränderungen am Photoschalter zu bewirken. Auch die Messung der Emission ist möglich, ohne eine photochemische Reaktion der BTF-Einheit auszulösen. Damit kann das Fluoreszenzsignal zerstörungsfrei registriert werden.

d) Konjugierte photoschaltbare Polymere

Photoschaltbare Polythienylvinylene (P3HTV) wurden erstmals synthetisiert. Die Herstellung erfolgte durch Horner-Wadsworth-Emmons-Polykondensation. Die Systeme enthalten entweder eine alternierende Anordnung von 3-Hexylthienylen-Vinyl- und BTF-Grundbausteinen (Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**) oder P3HTV-Segmente auf beiden Seiten eines BTF-Photoschalters (P3HTV-BTF-P3HTV **51**). Auch ein symmetrisch aufgebautes System mit zwei Poly-3-hexylthiophen-Ketten (P3HT) mit jeweils 7 Wiederholungseinheiten an

einem BTF-Photoschalter wurde erstmals synthetisiert (P3HT-BTF-P3HT **53**). Die Bindungsbildung zwischen P3HT und BTF erfolgte in **53** durch Suzuki-Kupplung (Strukturen in Schema 60).



Schema 60. Strukturen der photoschaltbaren konjugierten Polymere Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53**

Photophysikalische und photochemische Eigenschaften der Polymere wurden untersucht. Die Photoisomerisierung der photoschaltbaren Polymere ist sowohl in Lösung als auch im Film möglich. Das Erscheinen der langwelligen Absorptionsbande in der geschlossenen Form der photoschaltbaren Polymere beweist die starke Verringerung der HOMO-LUMO-Abstände bei der Photocyclisierung. Die Photochromie der Polymere im festen Zustand (Film) erlaubt eine Applikation in Bauteilen für Leitfähigkeitsuntersuchungen im offenen und geschlossenen Zustand der BTF-Einheit. Die eingeführten Thienylen-Vinyl- und P3HT-Einheiten wirken in den photoschaltbaren Polymer-Systemen Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** und P3HT-BTF-P3HT **53** als Fluorophore. Eine Fluoreszenzlöschung bis zu 70% lässt auf Energietransfer auf die geschlossene BTF-Einheit

schließen, deren HOMO-LUMO-Abstände durch die erweiterte konjugierte Polyenstruktur des geschlossenen Photoschalters verringert wurden. Die Fluoreszenz der Thienylen-Vinyl- oder des P3HT-Struktur kann angeregt werden, ohne damit eine photochemische Reaktion des Photoschalters zu initiieren. Wie im photoschaltbaren Chromophorsystem PBI-BTF-PBI **44** ist dadurch ein zerstörungsfreies Auslesen möglich. Aufgrund der PL-Signalunterschiede in der offenen und geschlossenen Form eignen sich die Systeme P3HT-BTF-P3HT **53** und Poly(3HTV-*alt*-3HTV) **46** ebenfalls als Kandidaten für die laserangeregte Fluoreszenzmodulation. In jedem konjugierten Polymer sind die Grenzwerte der HOMO-LUMO-Aufspaltung durch die Zahl der Wiederholungseinheiten als Maß für eine effiziente Leitfähigkeit relevant²⁰⁰. In Polymeren mit Photoschaltereinheiten jedoch kann diese durch reversible, lichtinduzierte Veränderung der HOMO-LUMO-Aufspaltung zusätzlich gesteuert werden. Im System Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** liegt bei geschlossener Photoschaltereinheit eine alternierende Anordnung von Donor und Akzeptor vor. Dies entspricht dem Bauprinzip von leitenden Polymeren mit niedriger Bandlücke. Im kurzketten P3HTV-BTF-P3HTV-System **51** wurde eine effiziente Konjugation zwischen Poly-Thienylen-Vinyl-Einheit und Photoschalterbrücke festgestellt. Die photochromen konjugierten Polymere erfordern als Modellsysteme Untersuchungen hinsichtlich der Stabilität im Photoschaltprozess in Anwesenheit und Abwesenheit von Luftsauerstoff während der Einstrahlung von definierten Laser-Wellenlängen.

e) Ausblick

In Photoreaktoren lassen sich photochrome Verbindungen mit hohen Ausbeuten in die geschlossene Form überführen und anschließend isolieren. Außerdem können kinetische Untersuchungen einem eigens dafür konzipierten Photoreaktor in Kombination mit einem Fluoreszenz- oder UV/Vis-Spektrometer durchgeführt werden²⁰¹. Die Möglichkeit des zerstörungsfreien Auslesens reversibel veränderbarer Fluoreszenzsignale im Photoschalterchromophorsystem PBI-BTF-PBI **44** sowie in den photoschaltbaren Polymeren Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** und P3HT-BTF-P3HT **53** ist eine notwendige Bedingung für die Entwicklung von optischen Datenspeichern oder von Chromophorsystemen für die Fluoreszenz-Mikroskopie^{202,203}(Feldfernlichtmikroskopie). In der Perspektive der Entwicklung photoschaltbarer Transistoren ist die Photoschaltbarkeit der Leitfähigkeit zu untersuchen. Dazu sind Dunkelstrommessungen im offenen und geschlossenen Zustand der photochromen konjugierten Polymere und Photoschalter-Chromophorsysteme durchzuführen.

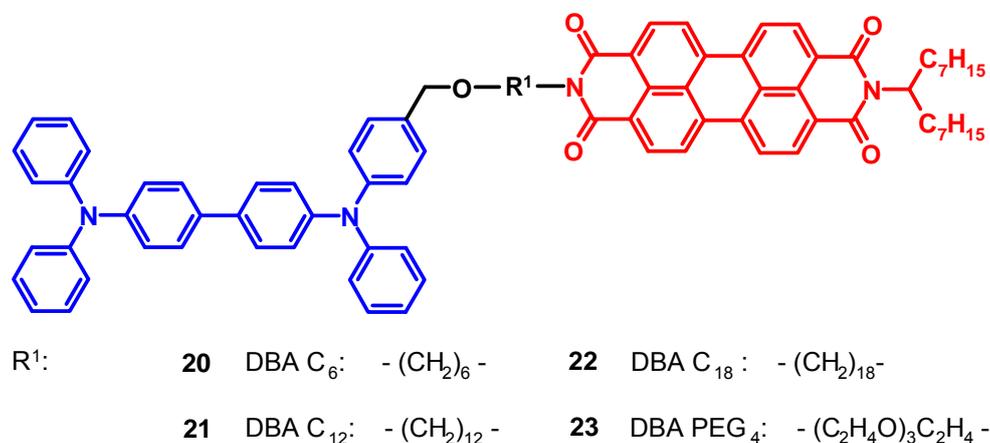
Weitere photoschaltbare blockartige und alternierende Polythienyl-Vinyl-Systeme längerer Alkylresten können synthetisiert werden. Außerdem lassen sich in alternierende Systeme elektronenreichere Thienyl-Grundbausteine einbauen und deren Einfluß auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften studieren. Photoschaltbare P3HT- und Polythienyl-Vinyl-Systeme können mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen (SH) versehen werden und auf Goldoberflächen aufgebracht werden, um das Photoschalten der Leitfähigkeit bei einer direkten chemischen Bindung auf einer leitenden Oberfläche zu untersuchen.

6 Summary in English

Novel donor bridge acceptor molecules (DBA), functionalized photoswitches, a photoswitch chromophoresystem and conjugated photoswitchable polymers were synthesized and characterized. Optical properties were investigated by UV/Vis and fluorescence spectroscopy. Redox potentials and HOMO-LUMO values were estimated by cyclic voltammetric measurements (CV). In order to trigger optical and electrochemical properties first photoswitch experiments were carried out.

a) DBA-Molecules

N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine chromophores (TPD = D) and (1-Heptyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxybisimide chromophores (PBI = A) were linked by alkyl spacers of different chain length in order in order to receive well defined donor-bridge-acceptor dyads (DBAC₆ **20**, DBAC₁₂ **21**, DBAC₁₈ **22**). To investigate the influence of the polarity of the bridge an additional dyad (DBAPEG₄ **23**) with a polar 3,6,9-tioxaundecanyl bridge was prepared (Scheme 1).



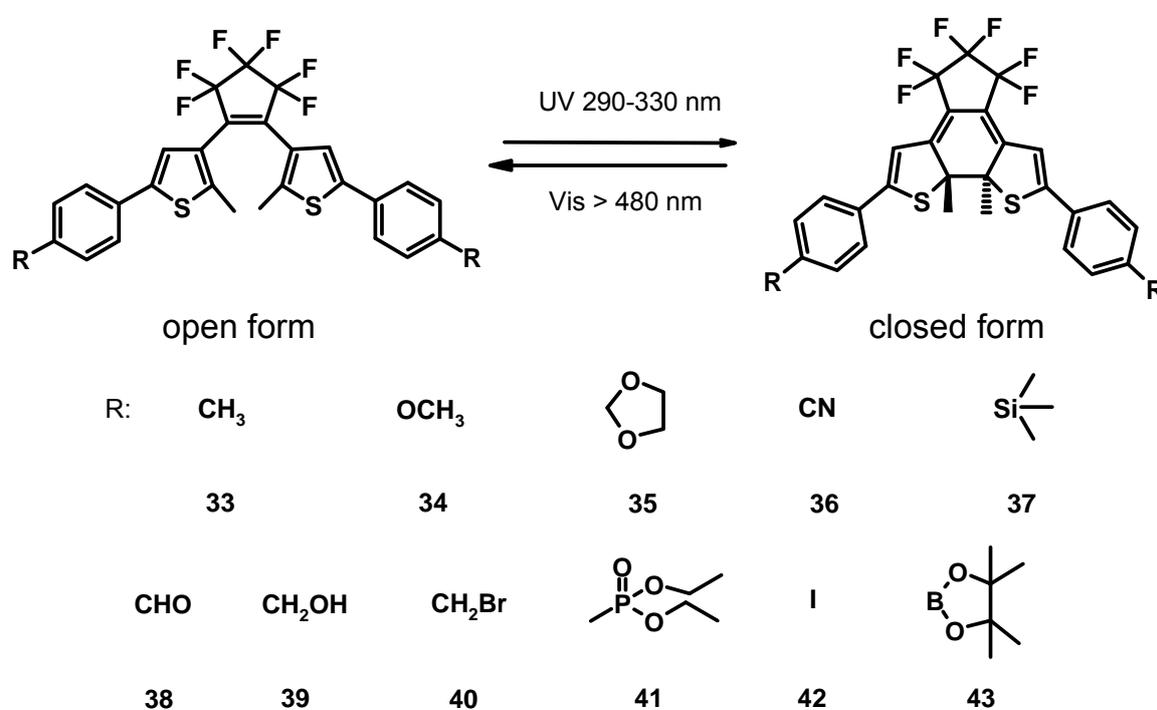
Scheme 1. Donor-bridge-acceptor-dyads DBAC₆ **20**, DBAC₁₂ **21**, DBAC₁₈ **22** and DBAPEG₄ **23** linked by flexible spacers with different length and polarity.

Photophysical properties of all DBA systems were thoroughly investigated. Selective excitation of the donor moiety D in DBA at 350 nm lead to a donor emission quenching and a simultaneous acceptor emission. Highly efficient nonradiative energy transfer up to more than 90% from donor to acceptor was achieved by linking D and A in DBA. Compared to a D/A

mixture, energy transfer was for times more efficient in DBA. Furthermore, it was shown, that energy transfer efficiency depends on bridge length but not on polarity of bridge. Increasing the chain length of the spacer leads to a decrease of energy transfer efficiency in DBA systems. This clearly proves, that nonradiative energy transfer depends on the distance between D and A. Based on these results, there is no doubt about an intramolecular transfer mechanism from D to A in DBA systems. Reduced acceptor emission upon selective acceptor excitation indicates charge transfer from D to A in competition to energy transfer. Additional competitive nonradiative deactivation channels among energy and electron transfer cannot be excluded. Thus, the synthesized DBA molecules are excellent model compounds for studies in energy and electron transfer processes in organic semiconductor materials.

b) Functionalized Photoswitches

1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3'-yl)perfluorocyclopentene derivatives (BTF) were synthesized. On the basis of the same starting compound, BTF derivatives were versatilely and specifically functionalized in order to obtain stable intermediate compounds and building blocks for the synthesis of tailor made low molecular and polymeric photochromic materials (Scheme 2).



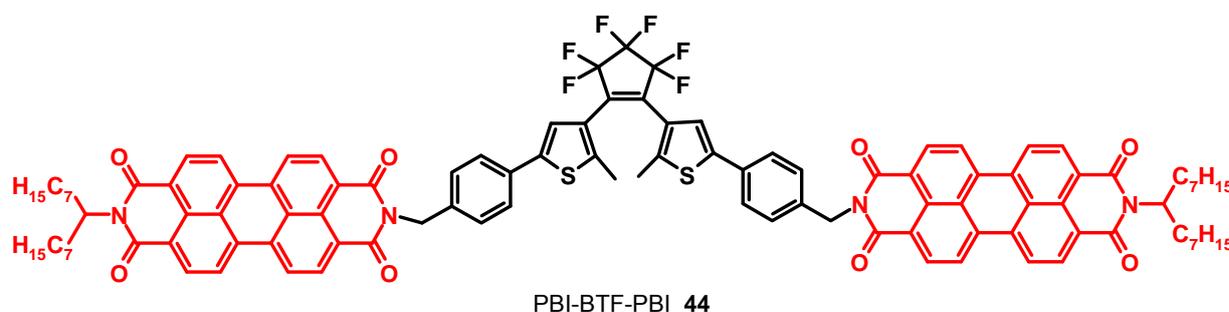
Scheme 2. 1,2-Bis(5'-phenyl-2'-methylthien-3'-yl)perfluorocyclopentene derivatives (BTF) with different substituents and functional groups

Chromophoric and auxochromic groups were introduced in para position of the BTF phenyl ring and the influence of these substituents on the optical properties of photoswitches was studied. UV/Vis measurements confirmed that absorption maxima of open and closed photoswitches can be varied systematically by introduction of donor or acceptor substituents. Strong π -donors (OCH_3) or π -acceptors (CN) in para position of BTF phenyl group cause a consistent increasing bathochromic shift according to $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{CN} < \text{CHO}$. Thus, optical properties of BTF derivatives can be controlled by chromophoric and auxochromic substituents based on defined interactions between substituent and conjugated system of the photoactive centre of the BTF derivative. Therefore, these molecules are well suitable systems for physical investigation of photoswitching dynamics depending on substituents.

Furthermore, photochemical studies proved isosbestic points during the photoisomerization reaction in all BTF model compounds. Additionally, CV measurements in open and closed form revealed a light triggered change of electrochemical properties upon photoisomerization. An introduction of BTF units into more complex photochromic structures, permits a photoinduced lowering or increasing of the BTF HOMO-levels in optoelectronic systems. Consequently, it is possible to govern charge or energy transfer by means of selective irradiation with UV and visible light, respectively. In addition, the synthesized BTF derivatives are switchable in solid state. Hence, they are promising candidates for nano structuring by UV irradiation in order to develop photochromic materials for electrooptic applications.

c) Photoswitch Chromophor System

A new photoswitch chromophor system (PBI-BTF-PBI **44**) was synthesized by linking of two PBI chromophores with one BTF photoswitch (Scheme 3).

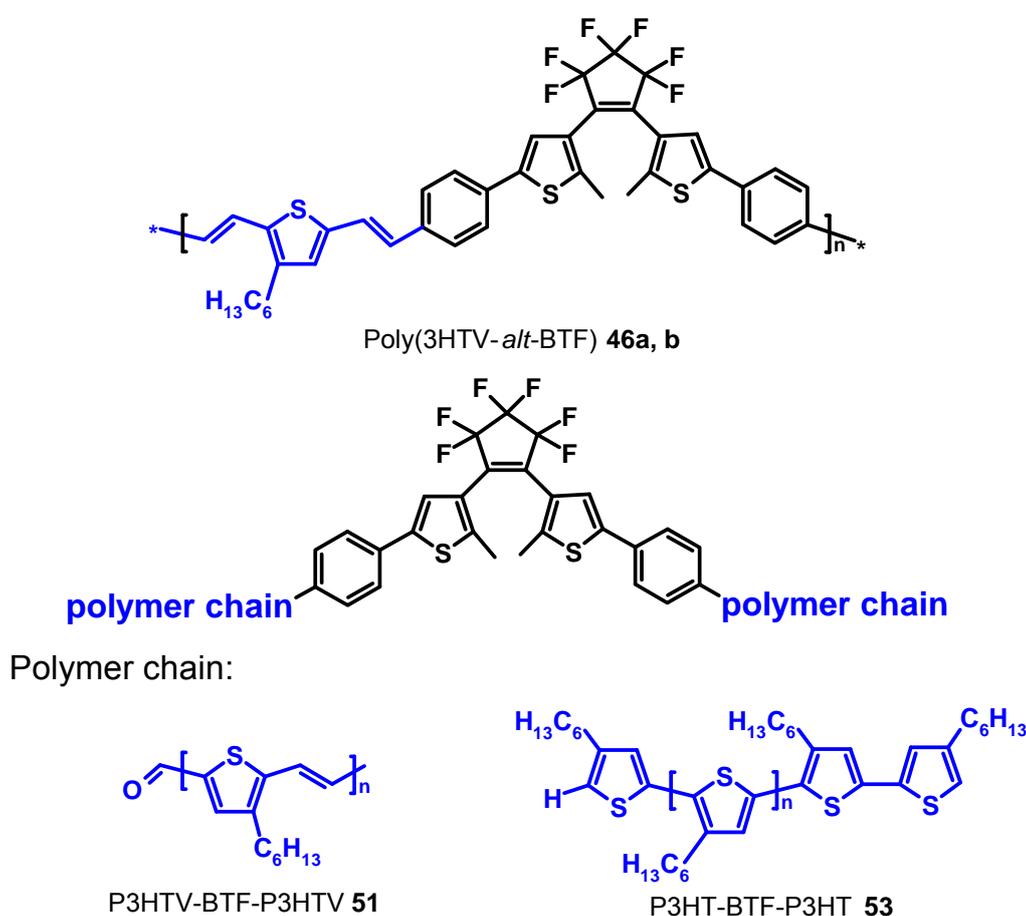


Scheme 3. Structure of photoswitch chromophor system PBI-BTF-PBI **44**

Optical and electrochemical properties could be reversibly switched by selective irradiation by light. The closed photoswitch moiety causes an emission quenching of 81%. Förster energy transfer from the excited PBI fluorophore to the closed BTF unit can be assumed as nonradiative deactivation channel. PBI emission intensity depends on UV irradiation time. An isosbestic point confirms a uniform first order photoisomerization reaction. On/off switching of the strong fluorophore emission is possible without irreversible changes at the photoswitch unit. Furthermore, emission intensity can be measured without initiating a photochemical reaction of the BTF unit. Hence, these properties permit a non-destructive read out of the PL signal. Consequently, PBI-BTF-PBI **44** is a good candidate for potential applications for laser induced fluorescence modulation. Cyclic voltammetric studies revealed that reversible light triggered change of the BTF HOMO level is also possible.

d) Conjugated Photoswitchable Polymers

Photoswitchable polythienylene vinylenes (P3HTV) were prepared for the first time. Two different polymers were synthesized by Horner-Wadsworth Emmons polycondensation. One polymer is composed of alternating 3-hexylthienylene vinylene and BTF monomer units in the backbone (Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**). The other one is consisting of P3HTV chains on both sides of a BTF moiety (P3HTV-BTF-P3HTV **51**). For comparison, a symmetrical system consisting of two poly-3-hexylthiophene chains (P3HT) with an average number of seven 3-hexylthiophene monomer units on both sides of a BTF switch (P3HT-BTF-P3HT **53**) (Scheme 4) was synthesized.



Scheme 4. Structures of the photoswitchable polymers Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** and P3HT-BTF-P3HT **53**

Photophysical and photochemical properties of the polymers were investigated. Photoswitching is possible in solution as well as in film. The appearance of the typical longwave BTF absorption band in the closed form of the photoswitchable polymers proves a strong lowering of HOMO-LUMO distance during the photocyclization. The photochromic

properties in solid state (film) make these synthesized polymers suitable for applications in devices in order to study changes in conductance upon ring opening and ring closure of the BTF unit. In conjugated polymers limit values of HOMO-LUMO gaps are also relevant dimensions for efficient conductivity. In conjugated polymers containing photoswitch moieties, the efficiency of conjugation can be governed by a light triggered reversible change of the HOMO-LUMO gap. Interestingly, upon closure of the BTF units, system Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46** can be considered as a conjugated polymer consisting of alternating donor and acceptor units in the polymer backbone. This agrees to the typical architecture of low band gap conducting polymers. Finally, the short chain system P3HTV-BTF-P3HTV **51** revealed an efficient conjugative communication between P3HTV and BTF unit.

Furthermore, the introduced thienylene vinylene and P3HT units act as fluorophores in the polymer systems Poly(3HTV-*alt*-BTF) **46**, P3HTV-BTF-P3HTV **51** and P3HT-BTF-P3HT **53**. Fluorescence quenching up to 70% indicates energy transfer to the closed BTF unit, whose HOMO-LUMO distances decrease due to the extended conjugated polyene structure in the closed BTF isomer. Thienylen-vinylene and P3HT emission can be excited without initiating a photochemical reaction of the photoswitch. Similar to the photoswitch chromophor system PBI-BTF-PBI **44** nondestructive readout of the fluorescence signal is possible. P3HT-BTF-P3HT **53** and Poly(3HTV-*alt*-3HTV) **46** show large differences in PL intensity between open and closed forms, therefore they are capable for laser induced fluorescence modulation as well as PBI-BTF-PBI **44**. In order to use these polymers as model compounds for photochromic applications, additional studies of photostability and photofatigue properties during a laser triggered photoswitch process under air and inert gas are necessary.

7 Publikationen aus der vorliegenden Arbeit

Bauer, P., Wietasch, H., Lindner, S., M., Thelakkat, M., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 88-94

Scharf, C., Peter, K., Bauer, P., Jung, C., Thelakkat, M., Köhler, J., *Chem. Phys.* **2006**, 328, 403-409

Hofmann, C., Bauer, P., Haque, S., Thelakkat, M., Köhler J., A., *J. Chem. Phys.* **2009**, eingereicht

Bauer, P. Sommer, M., Thelakkat, M., Publikation: Synthese, optische und photochemische Eigenschaften des photoschaltbaren Polymers P3HT-BTF-P3HT **53** (in Vorbereitung)

8 Literatur

- 1) Mattay, J., *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3650-3651
- 2) Förster, T., *Zeitschrift für Naturforschung* **1949**, 4a, 321-327
- 3) Übersicht: Speiser, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1953-1976
- 4) Haken, H., Wolf, H., C., *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **2003**, 4. Aufl., S.432-434
- 5) Würthner, F., Vollmer, M. S., Effenberger, F., P. Emele, P., Meyer, D., U., Pat, H., Wolf, H., C., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8090-8099
- 6) Vollmer, M., Würthner, F., Effenberger, F., Emele, P., Meyer, D., U., Stümpfig, T., Port, H., Wolf, H., C., *Chem. Eur. J.* **1998**, 4/2, 260-269
- 7) Mataga, N., N.; Karen, A.; Okada, T. L.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5138-5141
- 8) Klessinger, M., Michl, J., *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie Weinheim, Bd. 3, *Physikalische organische Chemie*, **1989**, S., 244
- 9) Paddon, Row, M., N., *Acc. Chem., Res.* **1994**, 27, 18-25
- 10) Chakrabarti, S., Liu, M., Waldeck, D., H., Oliver, A., M., Paddon Row, M., N., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3247-3256
- 11) Pettersson, K; Wiberg., J; Ljungdahl, T; Martensson, J; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 319-326
- 12) Pettersson, K; Kyrychenko, A., Rönnow, E., Ljungdahl, T; Martensson, J; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 310-318
- 13) a) Cotlet, M., Masuo, S., Lor, M.; Fron, E., V.d.Auweraer, M., Müllen, K., Hofkens, J., De Schryver, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6116-6120; b) Qu, J, Pschirer, N. J., Liu, D., Stefan, A., De Schryver, F. C., Müllen, K., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 528-537
- 14) Shumate, W., J., Mattern, D., L., Jaiswal, A., Dixon, D., A., White, T., R., Burgess, J., Honciuc, A., Metzger, R., M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11146-11159
- 15) Fukaminato, T., Sasaki, T., Kawai., Tamai, N., Irie, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14832-14842

- 16) Handschuh, M., Seibold, M., Port, H., Wolf, H., C., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 502-506
- 17) Grimes, A., F., Call, S., E., Vicente, D., A., English, D., S., Hartbron, E., J., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19183-19190
- 18) Dürr, H., *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3404-3418
- 19) Raymo, F., M., Tomasulu, M., T., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 327-336
- 20) Irie, M., Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups, in: S. Crano, J.C., Guglielmetti, R.J., Plenum Press, New York London Bd. 1, **1999**, S. 207-222;
- 21) Irie, M., Mohri, M., *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-805
- 22) Hania, P., R., Telesca, R., Lucas, L., N., Pugzlys, A., Esch, J., v., Feringa, B., L., Snijders, J., G., Duppen, K., *J. Phys. Chem, A.* **2002**, 106, 8498-8507
- 23) Asano, Y., Murakami, A., Kobayashi, T., Goldberg, A., Guillamont, D., Yabushita, S., Irie, M., Nakamura, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12112-12120
- 24) Longuet Higgins, H., C., Abrahamson E., W., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2045-2046
- 25) Longuet-Higgins, H., C., Abrahamson, E., W., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2045-2046
- 26) Woodward, R.B., Hoffmann, R., Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie Weinheim, **1970**, S.37 ff
- 27) Irie, M., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716
- 28) Gilat, S., L., Kawai, S., H., Lehn, J.-M., *J. Chem. Comm.* **1993**, 1439-1442
- 29) Gilat, S., L., Kawai, S., H., Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275-284
- 30) Klessinger, M., Michl, J., *Excited States of Organic Molekules*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 10. Aufl., **1995**, S. 182-186
- 31) Asano, Y., Murakami, A., Kobayashi, T., Goldberg, A., Guillomont, D., Yabushita, S., Irie, M., Nakamura, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12112-12120
- 32) Irie, M, Sakemura, K., Okinaka, M., Uchida, K., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8305-8309

- 33) Hania, P.R, Pugzlys, A., Lucas, L.N., De Jong, J.,J.,D., Feringa, B., L, van Esch, Jonkman, H.T., Duppen, K., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9437-9442
- 34) ebenda
- 35) Irie, M., Mohri, M., *J. Org., Chem.* **1988**, 53, 803-808
- 36) Irie, M., Lifka, T., Uchida, K., Kobatake, S., Shindo, Y., *Chem. Comm.* **1999**, 747-750
- 37) Irie, M, Sakemura, K., Okinaka, M., Uchida, K., *J. Org. Chem* **1995**, 60, 8305-8309
- 38) Morimoto, M., Irie, M., *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4275-4282
- 39) Morimoto, M., Kobatake, S., Irie, M., *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 11080-11087
- 40) Hayasaka, H., Tamura, K., Akagi, K., *Macromolecules* **2008**, 42, 2341-2346
- 41) Mochizuki, H., Mizokuru, T., Tanigaki, N., Hiraga, T., *Thin Solid Films* **2008**, 516, 2794-2799
- 42) Übersicht: Weibel., N., Grunder, S., Mayor., M., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2343-2353
- 43) Guo, X., Huang, L., O'Brien, S., Kim, P., Nuckolls, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15045-15047
- 44) Kronenmeijer, A., J., Akkerman, H., B., Kudernac, T., Van Wees, B., J., Feringa, B., L., Blom, P., W., M., De Boer, B., *Adv. Mater.* **2008**, 99, 1-7
- 45) Jiang, G., Wang, G., Yuan, W., Jiang, L., Song, Y., Tian, H., Thu, D., *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 235-237
- 46) Osuka, A., Fujikane, D., Shinmori, Kobatake, S., Irie, M., *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3913-3923
- 47) Myles, A., J., Branda, N., R., *Adv. Funct. Mat.* **2002**, 12, 167-173
- 48) Fukaminato, T., Irie, M., *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3225-3228
- 49) Berberich, M., Krause, A.-M., Orlandi, M., Scandola, F., Würthner, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6616-6619
- 50) Fukaminato, T., Sasaki, T., Kawai, T., Tamai, N., Irie, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14843-14849

- 51) Bossi, M., Belov, V., Polyakova, S., Hell, S., W., L., *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7623-7627
- 52) Hurenkamp, J.H., De Jong, J., J., D., Browne, W., R., Van Esch, J., H., Feringa, B., L., *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1268-1277
- 53) Wang, S., Li, X., Chem, B., Luo, Q., Tian, H., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1497-1507
- 54) Kim, E., Lee, H., W., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1384-1389
- 55) Cho, H., Kim, E., *Macromolecules* **2002**, 35, 8684-8687
- 56) Lim, S.-J., An, B.-K., Park, S., Y., *Macromolecules* **2005**, 38, 6236-6239
- 57) Kawai, T., Nakashima, Y., Irie, M., *Adv. Mater.* **2005**, 17, 309-313
- 58) Gilat, L., S., Kawai, S., H., Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275-284
- 59) Tsivgoulis, G., M., Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1399-1406
- 60) Saika, T., Irie, M., Shimidzu, T., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 2123-2124
- 61) Feng, Y., Yan, Y., Wang, S., Zhu, W., Qian, S., Tian., H., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3685-3692
- 62) Tanifuji, N., Irie, M., Matsuda, K., *Chemistry Letters* **2005**, 34, 1580-1581
- 63) Finden, J., Kunz, T., K., Branda, N., R., Wolf, M., O., *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1998-2002
- 64) Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185
- 65) Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V. *Chem. Commun.* **2006**, 1188-1190
- 66) Chakrabarti, S., Liu, M., Waldeck, D., H., Oliver, A., M., Paddon Row, M., N., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3247-3256
- 67) Mataga, N., Chosrowian, H., Taniguchi, S., *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2005**, 5, 37-79
- 68) Albinson, B., Eng, M., P., Petterson, K., *Phys. Chem. Chem Phys.* **2007**, 9, 5847-5864
- 69) Hutchison, J., A., Bell, T., D., M., Ganguly, T., Ghiggino, K., P., Langford, S., J., Lokan, N., R., Paddon Row, N, M., *J. of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* **2008**, 197, 220-225

- 70) Deniel, M., H., Lavabre, D., Micheau, J., C., Photokinetics under Continuous Irradiation, in: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 2*, Crano, J., C., Guglielmetti, Hrsg., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dodrecht, London, Moscow, **1999**, S.167-209
- 71) Bauer, P., Wietasch, H., Lindner S., M., Thelakkat, M., *Chem. Mater.* **2007**, 19, 88-94
- 72) Scharf, C., Peter, K., Bauer, P., Jung, C., Thelakkat, M., Köhler, J., *Chem. Phys.* **2006**, 328, 403-409
- 73) Lindner, S., M., Thelakkat, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 2084-2092
- 74) Rondeau, D., Martineau, C., Blanchard, P., Roncali, J., *J. Mass. Spectrom.* **2002**, 37, 1081-1085
- 75) Neuere Arbeiten auch zu Poly-3-octylthiophen (gebunden an Kohlenstoff-Nanoröhren): Stephopoulos, A., A., Chochos, C., L., Prato, M., Pistoris, G., Papagelis, K., Petraki, F., Kennou, S., Kallitsis, J., K., *Chem. Eur., J.* **2008**, 14, 8715-8724
- 76) Terada, Y., Choi, B., K., Heike, S., Fujimori, M., Hashizume, T., *Nano Letters* **2003**, 3, 527-531
- 77) Nicholson, P., G., Ruiz, V., Macpherson, J., V., Unwin, P., R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5096-5105
- 78) Al-Ibrahim, M., Roth, H., K., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Sensfuß, S., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**, 85, 13-20
- 79) Sommer, M., Lang, A., S., Thelakkat, M., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8019-8022
- 80) Videlot, C., Ackermann, J., Blanchard, P., Raimundo, J., M., Frere, P., Allain, M., De Bettignis, R., Levillain, E., Roncali, M., *Advanced Materials* **2003**, 15, 306-310
- 81) Oswald, F., Islam, D.-M., S., Araki, Y., Troiani, V., De la Cruz, P., Ito, O., Langa, F., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3924-3933
- 82) Li, J., Speyer, G., Sankey, O., F., *Physical Review Letters* **2004**, 93, 248302-1-248302-4
- 83) Eckardt, H., Shacklette, L., W., Jen, K., Y., Elsenbaumer, R., L., *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1303-1315

-
- 84) Pfeiffer, S., Hörhold, H.-H., *Synthetic Metals* **1999**, 101, 109-110
- 85) Pfeiffer, S., Hörhold, H.-H., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1870-1878
- 86) F. Banishoeib, A. Henckens, S. Fourier, G. Vanhooyland, M. Breselge, J. Manca, T.J. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, L. H. Nguyen, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 3978-3988
- 87) Iovu, M., C., Sheina, E., E., Gil, R., R., McCullough, R., D., *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656
- 88) Mohr, W., Horn, C., Stahl, J., Gladysz, J., A., *Synthesis* **2003**, 8, 1279-1285
- 89) Volkmann, R., Davis, J., T., Meltz, C., N., *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1767-1769
- 90) Nguyen, T., B., Castanet, A.-S., Nguyen, T., H., Bardeau, J.-F., Gibaud, A., Mortier, J., *Tetrahedron* **2006**, 62, 647-651
- 91) Schlosser, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 701-706
- 92) Tanaka, A., Oritani, T., *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 1955-1956
- 93) Biron, E., Otis, F., Meillon, J.-C., Robitaille, M., Lamothe, J., Van Hove, P., Cormier, M.-E., Voyer, N., *Biorganic & Medicinal Chemistry* **2004**, 12, 1279-1290
- 94) Carey, F., A., Sundberg, R., J., *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, 2. Aufl. **2004**, S. 872
- 95) Schmitz, C.; Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 821-826.
- 96) Bolink, H., J., Arts, C., Krasnikov, V., V., Malliaras, G., G., Hadziioannou, G., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1407-1413
- 97) Langhals, H.; Demmig, S.; Potrawa, T., *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733-748
- 98) Langhals, H., Lindner, J., Kaiser, H., *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535
- 99) Cho, D., W., Fujitsuka, M., Choi, K., W., Park, M., J., Yoon, U., C., Tetsuro, M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 11, 4576-4582
- 100) Förster, T., *Zeitschrift für Naturforschung* **1949**, 4a, 321-327
- 101) Klessinger, M; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Verlag Chemie Weinheim, **1995**, S 288-294
- 102) Langhals, H., Blanke, B., *Dyes and Pigments* **2003**, 59, 109-116

- 103) Lee, K., S., Zu., Herrmann, A., Geerts, Y., Müllen, K., Bard, A., J., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3513-3520
- 104) Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*, Wiley, Verlag Chemie Weinheim, New York. Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2. Aufl., **2000**, S. 157-159
- 105) Würthner, F., Chen., Z., Dehm, V., Stepanenko, V., *Chem. Commun.* **2006** 1188-1190
- 106) Oevering, H., Verhoeven, J.W., Paddon-Row, M.N., Warman, J.,M., *Tetrahedron* **1989**, 45, 4751-4766
- 107) Bolink, H., J., Arts, C., Krasnikov, V., V., Malliaras, G., G., Hadziioannou, G., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1407-1413
- 108) Holman, M., W., Yan., P., Ching, K.-C., Liu, R., Ishak, F., I., Adams, D., M., *Chemical Physical Letters* **2005**, 413, 501-505
- 109) Scharf, C, Peter, K.,Bauer, P., Jung, C., Thelakkat, M., Köhler, J., *Chemical Physics* **2006**, 328, 403-409
- 110) Hofmann, C., Bauer. P., *J. Chem. Phys.* **2009**, Publikation eingereicht
- 111) Ahn, T., S., Nantalaksakul, A., Dasari, R., R., Al-Kaysi, R., O., Müller, A., M., Thayumanavan, S., Bardeen, C., J., *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 24331-24339
- 112) Thelakkat, M., Schmidt, H. W., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 219-223
- 113) Lantz, R., Hörnfeldt, A.-B., *Chemica Scripta* **1972**, 2, 9-15
- 114) Brandsma, L., Vasilevsky, S.F., Verkruijsse, H.,D., *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York **1998**, S. 5
- 115) Dixon, S., Contribution No. 192, from the Jackson Laboratory, E., I., Du Pont de Nemours and C., Inc. **1956**, 21, 400-403
- 116) Kawai, T., Nakashima, Y., Irie, M., *Advanced Materials* **2005**, 17, 309-314
- 117) Tsunoda, T., Suzuki, M., Noyori, R., *Tetrahedron Letters* **1980**, 21, 71-74
- 118) Egbe, D.A.M., Holl, C.P., Birckner, E., Grummt, U.W., Stockmann, R., Klemm. E., *Macromolecules* **2002**, 35, 3825-3837
- 119) Klessinger, M., Michl, J., *Excited States of Organic Molecules*, Verlag Chemie Weinheim **1995**, S.109ff

- 120) Rademacher, P., Strukturen organischer Moleküle, Physikalische Organische Chemie Bd. 2, Verlag Chemie Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, **1987**, S. 144 ff.
- 121) Weeks, H.G., Adcock, W., Klingensmith, K., A., Waluk, J., W., West, R., Vasak, M., Downing, J., Michl, J., *Pure and App. Chem.* **1986**, 58, 39-53
- 122) Mauser, H., Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf **1974**, S. 32, S.137
- 123) Deniel, M., H., Lavabre, D., Michelau, J., C., Photokinetics under continuous Irradiation, in: *Photochromic Materials, Physicochem. Studies, Biological Applications and Thermochromism, Vol. 2* **1999**, S 167 ff
- 124) Thelakkat, M., Schmidt, H.-W., *Adv Mater.* **1998**, 10, 219-223
- 125) Heinze, J., *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840
- 126) Wesenhagen, P., Areephong, J., Landaluce, T., F., Heureux, N., Katsonis, N., Hjelm, J., Rudolf, P., Browne, W., R., Feringa, B., L., *Langmuir* **2008**, 24, 6334-6342
- 127) Browne, W., R., De Jong, J., D., Kudernac, T., Walko, M., Lucas, L., N., Uchida, K., Van Esch, J., H., Feringa, B., L., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6430-6441
- 128) Carey, F., A., Sundberg, R., J., Organische Chemie, Wiley VCH Weinheim **2004**, 2. Aufl. S.879-881
- 129) Streitwieser, A., Heathcock, C., H., Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel **1980**, S. 169
- 130) Gmez, R., Segura, J., L., Martn, N., *Org. Lett.* **2005**, 7, 717-720
- 131) Raymo, F., M., Tomasulo, M., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 327-336
- 132) Klessinger, M., Michl, J., Excited States and Photochemistry of Organic Molecules VCH, Weinheim **1995**, S. 288-289
- 133) Heinze, J., *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840
- 134) Jestin, I., Frere, P., Blanchard, P., Roncali, J., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 990-993
- 135) Ramsteiner, I., B., Hartschuh, A., Port, H., *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 83-90

- 136) Haken, H., Wolf, C, Molekülphysik und Quantenchemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 4.Aufl. **2003**, S. 474-475
- 137) P. Rempp, E.W. Merrill, Polymer Synthesis, *Huethig u. Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York* **1986**, S. 46-48
- 138) Egbe, D., A., M., Roll, C., P., Birckner, E., Grummt, U.-W., Stockmann, R, Klemm, E., *Macromolecules* **2002**, 35, 3825-3837
- 139) Kriecheldorf, H., *Macromol. Symp.* **2003**, 199, 1-13
- 140) Elias, H.-G., Makromoleküle, Bd. 1 Chemische Strukturen und Synthesen, WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 6.Aufl., **1999**, S.430
- 141) K.V.D. Wetering, C. Brochon, C. Ngov, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2006**, 39, 4289-4297
- 142) S. Pfeiffer, Hörhold, H.-H., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1870-1878
- 143) Bolognesi, A., Cattellani, M., Porzio, W., Speroni, F., Glarini, R., Musco, A., Ponellini, R., *Polymer* **1993**, 34, 19, 4150-4155
- 144) ebenda
- 145) Wadsworth, D., H., Schupp, III, O., E., Seus, E., Ford, Jr., J., A., *Journal of Organic Chemistry* **1965**, 30, 680-685
- 146) Jorgensen, M., Krebs, F.,C., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6004-6017
- 147) Gross, H., Rieche, A., Matthey, G., *Chem. Ber.* **1963**, 96, 308-313
- 148) K.V.D. Wetering, C. Brochon, C. Ngov, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2006**, 39, 4289-4297
- 149) a) Zen, A., Saphiannikova, M., Neher, D., Grenzer, J., Grigorian, S., Pietsch, U., Asawapirom, U, Janietz, S., Scherf, U., Lieberwirth, I.; Wegner, G., *Macromolecules* **2006**, 39, 2162-2171; b) Chan, J.,F., Sun, B., Breiby, D., W., Nielsen, M., M., T. I. Sölling, T., I.,M. Giles, M., McCulloch, I., Sirringhaus, H., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4772-4776; c) Kline, R.,J., Mc Gehee, M., D., Kadnikova, E., N., Liu, J., Frechet, J., M., J., *Advanced Materials* **2003**, 15, 1519-1522; d) Trznadel, M., Pron, A., Zagorska, M., R., Chrzaszcz, R., Pielichowski J., *Macromolecules* **1998**, 31, 5051-5058
- 150) Wetering, K., V., D., Brochon, C., Ngov, C., Hadziioannou, G., *Macromolecules* **2006**, 39, 4289-4297

-
- 151) Bolognesi, A., Cattellani, M., Porzio, W., Speroni, F., Glarini, R., Musco, A., Ponellini, R., *Polymer* **1993**, 34, 19, 4150-4155
- 152) Egbe, D., A., M., Tillmann, H., Birckner, E., Klemm, E., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2712-2726
- 153) Sommer, M., *Dissertation* **2009**, Universität Bayreuth
- 154) Iovu, M., C., Sheina, E., E., Gil, R., R., McCullough, R., D., *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656
- 155) Iovu, M., C., Sheina, E., E., Gil, R., R., McCullough, R., D., *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656
- 156) Jelfries, L., M., Sauve, G., McCullough, R., D., *Macromolecules* **2005**, 38, 10346-10352
- 157) Iovu, M., C., Sheina, E., E., Gil, R., R., McCullough, R., D., *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656
- 158) Gavrilenko, A., V., Matos, T., D., Bonner, C., E., Sun, S.-S., Zhang, C., Gavrilenko, V., I., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7908-7912
- 159) Aperloo, J., J., Martineau, C., van Hal, P., A., Roncali, J., Rene, A., Janssen, A., J., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 21-31
- 160) Shahid, M., Ashraf, R., S., Klemm, E., Sensfuss, S., *Macromolecules* **2006**, 39, 7844-7853
- 161) Amrutha, S., R., Jayakannan, S M., *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 112, 1119-1129
- 162) Jestin, J., Frere, P., Mercier, N., Levillain, E., Stievenard, D., Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8150-8158
- 163) Zen, A., Pflaum, J., Hirschmann, S., Zhuang, W., Jaiser, F., Asawapirom, U., Rabe, J., P., Scherf, U., Neher, D., *Adv. Funct. Mat.* **2004**, 14, 757-764
- 164) Zen, A., Saphiannikova, M., Neher, D., Grenzer, J., Grigorian, S., Pietsch, U., Asawapirom, U., Janietz, S., Scherf, U., Lieberwirth, I., Wegner, G., *Macromolecules* **2006**, 39, 2162-2171
- 165) Trznadel, M., *Macromolecules* **1998**, 31, 5051-5058
- 166) Lohwasser, R., *Diplomarbeit* **2008**, Universität Bayreuth
- 167) Zen, A., Pflaum, J., Hirschmann, S., Zhuang, W., Jaiser, F., Asawapirom, U., Rabe, J., P., Scherf, U., Neher, D., *Adv. Funct. Mat.* **2004**, 14, 757-764

- 168) Geisler, T., Petersen, J., C., Bjornholm, T., Fischer, E., Larsen, J., Dehn, D., Bredas, J.-L., Tormos, G., V., Nugara, P., N., Cava, M., P., Metzger, R., M., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10102-10111
- 169) Bertralli, C., Bianco, A., Boffa, V., Mirenda, M., Gallazzi, M., C., Zerbi, G., *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 11, 1129-1133
- 170) Bertralli, C., Bianco, A., Boffa, V., Mirenda, M., Gallazzi, M., C., Zerbi, G., *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 12, 1129-1133
- 171) Cho, H., Kim, E., *Macromolecules* **2002**, 35, 8684-8687
- 172) Schappel, J., Schmidt, K., Klemm, E., *J. Polym. Sci, Part A: Polym Chem.* **2005**, 43, 3574-3587
- 173) Shahid, M., Ashraf, R., S., Klemm, E., Sensfuss, S., *Macromolecules* **2006**, 23, 7844-7853
- 174) Asawapirom, U., Güntner, R., Forster, M., Farrel, T., Scherf, U., *Synthesis* **2002**, 9, 1136-1142
- 175) Aperloo, J., J., Martineau, C., van Hal, P., A., Roncali, J., Rene, A., Janssen, A., J., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 21-31
- 176) Haken, H., Wolf, H., C., *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Aufl. **2002**, S. 499
- 177) Holzer, W., Penzkofer, A., Pichlmaier, M., Bradley, D., D., C., Blau, W., J., *Chemical Physics* **1999**, 248, 273-284
- 178) Jestin, I., Frere, P., Blanchard, P., Roncali, J., *Angew. Chemie* **1998**, 110, 990-993
- 179) Jestin, I., Frere, P., Mercier, N., Levillain, E., Stievenard, D., Roncali, J., *J. Am. Soc.* **1998**, 120, 8150-8158
- 180) Martineau, C., Blanchard, P., Rondeau, D., Delaunay, J., Roncali, J., *Adv. Mater* **2002**, 14, 283-287
- 181) Trznadel, M., *Macromolecules* **1998**, 31, 5051-5058
- 182) Trznadel, M., Zagorska, M., Lapkowsky, M., Louarn, G., Lefrant, S., Pron, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1387-1393
- 183) Irwin, M., D., Buchholz, D., B., Hains, A., W., Chang, R., P., H., Marks, T., J., *PNAS* **2008**, 105, 2783-2787
- 184) Thompson, B., C., Frechet, M., J., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 62-82
- 185) Leuze, M., Hohloch, M., Hanack, M., *Chem. Mat.* **2002**, 14, 3339-3342

-
- 186) Al-Ibrahim, M., Roth, H.-K., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Sensfuss, S.,
Solar Energy Materials & Solar Cells **2005**, 85, 13-20
- 187) Roncali, J., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205
- 188) Kaiser, H., Lindner, J., Langhals, H., *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535
- 189) Lantz, R., Hörnfeldt, A.-B., *Chemica Scripta* **1972**, 2, 9-15
- 190) Brandsma, L., Vasilevsky, S.F., Verkruijsse, H., D., Application of
Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis, Springer Verlag
Berlin Heidelberg New York **1998**, S. 5
- 191) Kawai, S.H., Gilat, L.G, Ponsinet, R., Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **1995**,
285-293
- 192) Yamamoto, S., Matsuda, K., Irie, M., *Chem. Eur. J.* **2003**, 4878-4886
- 193) ebenda
- 194) Kawai, S.H., Gilat, L.G, Ponsinet, R., Lehn, J.-M., *Chem. Eur. J.* **1995**,
285-293
- 195) Yamamoto, S., Matsuda, K., Irie, M., *Chem. Eur. J.* **2003**, 4878-4886
- 196) ebenda
- 197) Kawai, T., Nakashima, Y., Irie, M., *Adv. Mater.* **2005**, 17, 3, 309-314
- 198) Jorgensen, M., Krebs, F., C., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6004-6017
- 199) Gross, H., Rieche, A., Matthey, G., *Chem. Ber.* **1963**, 96, 308-313
- 200) Jestin, I., Frere, P., Blanchard, P., Roncali, J., *Angew. Chemie* **1998**,
110, 990-993
- 201) Gauglitz, G., Lüddecke, E., *Z. Anal. Chem.* **1976**, 280, 105-108
- 202) Fukaminato, T., Sasaki, T., Kawai, T., Tamai, N., Irie, M., *J. Am.
Chem. Soc.* **2004**, 126, 14843-14849
- 203) Bossi, M., Belov, V., Polyakova, S., Hell, S., W., L., *Angew. Chem.*
2006, 118, 7623-7627

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, den 25.05.2009