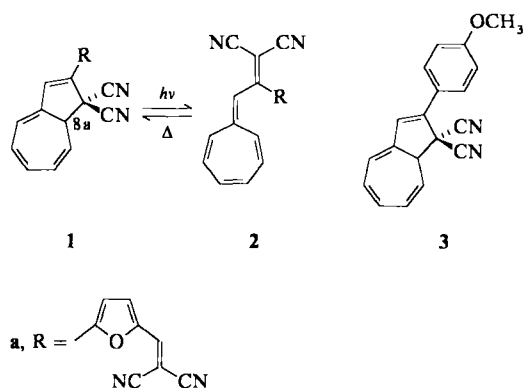


Lichtsensitive und elektronentransferaktive molekulare Bausteine: Synthese und Eigenschaften eines photochemisch schaltbaren, dicyanvinylsubstituierten Furans**

Von Jörg Daub*, Josef Salbeck, Thomas Knöchel, Christian Fischer, Horst Kunkely und Knut M. Rapp

Photochrome Gruppen haben Antennenfunktion und ermöglichen photoinduzierte Reaktionen, bei denen sich die Molekülstruktur, die Elektronenstruktur und die physikalischen Eigenschaften reversibel ändern. Dies kann im besonderen bei polymergebundenen photochromen Verbindungen nachgewiesen werden^[1-3]. Mehrfachfunktionalisierte Verbindungen mit photochromen Eigenschaften sind daher auch photochemisch steuerbare Schalter und Sensoren, deren charakteristische Wirkungsweise von der eingebrachten Funktionalität bestimmt wird. Die Größe der Effekte hängt dabei von der gegenseitigen Beeinflussung der funktionellen Gruppen ab.

Wir konnten bereits deutliche Substituenteneinflüsse bei dem durch sichtbares Licht schaltbaren photochromen System Dihydroazulen **1** \rightleftharpoons Vinylheptafulven **2** nachweisen^[4]. Nun haben wir die Untersuchungen auf oligofunktionelle Verbindungen ausgedehnt, um den gegenseitigen Einfluß von photochemisch schaltbarem Grundsystem und kovalent oder nichtkovalent gebundenen funktionellen Gruppen^[5a] oder Makromolekülen studieren zu können^[5b, 6], und berichten hier über das lichtensitive und elektronentransferaktive Reaktantenpaar **1a** \rightleftharpoons **2a**. In diesen Verbindungen ist der photochrome Dihydroazulen-Strukturteil mit dem Dicyanvinylrest als elektronentransferaktiver Gruppierung kovalent verknüpft, und zwar über den 2,5-Furandiylrest als Transmitter, der (wie außerdem durch die Elektronentransferchemie von **4** gezeigt wird) Substituenteneffekte wirksam vermittelt.



Bestrahlt man **1a** in Lösung bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht, ist anders als bei **3**^[4a] die Photochromie nicht unmittelbar zu beobachten. Im Elektronenspektrum erscheint lediglich eine schwache Absorptionsbande bei 550 nm, die auf eine geringfügige Umwandlung von **1a** in **2a** hinweist. Führt man die Bestrahlung jedoch bei -50°C aus, färbt sich die ursprünglich orange Lösung blau. Wie das

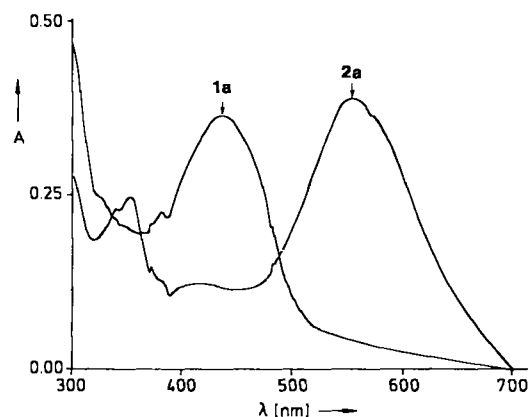


Abb. 1. Elektronenspektrum des photochromen Systems **1a** \rightleftharpoons **2a** bei -50°C in Ethanol. Bestrahlung: Ethanol-Film, Quecksilberlampe Osram HBO 100 W/2; Balzers Filter K 2 (420–480 nm); 30 s. Isosbestische Punkte treten bei 335, 362 und 468 nm auf. Ordinate: willkürliche Einheiten.

UV/VIS-Spektrum zeigt, nimmt die Absorption bei 440 nm ab, und eine neue Bande bei 548 nm, die eindeutig dem Vinylheptafulven **2a** zuzuordnen ist, gewinnt an Intensität (Abb. 1). Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß bei furansubstituierten Verbindungen von Typ **1** \rightleftharpoons **2**, insbesondere wenn zusätzlich – M-Substituenten im Furanring vorhanden sind, die thermische Rückreaktion **2** \rightarrow **1** so schnell ist, daß die Photochromie bei Raumtemperatur nicht zum Zuge kommt.

1a zeigt im reduktiven Teil des Cyclovoltammogramms ein Signal ($E_{p, irr}$) bei -1185 mV [in Acetonitril, Tetrabutyl-

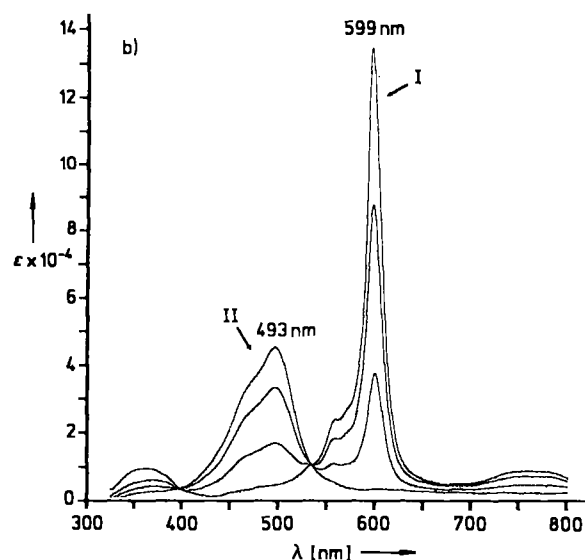
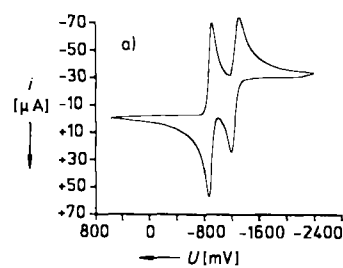


Abb. 2. a) Cyclovoltammogramm der Modellverbindung **4** in Acetonitril ($c = 4 \times 10^{-3}\text{ M}$), 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, Potentialangaben vs Ferrocen (FOC); b) UV/VIS-Spektroelektrochemie von **4** in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-3}\text{ M}$), Aufnahmebedingungen Kurve I: -1000 mV vs FOC; Kurve II: -1400 mV vs FOC. Isosbestische Punkte treten bei 391 und 530 nm auf.

[*] Prof. Dr. J. Daub, Dr. J. Salbeck, Dr. T. Knöchel, Dipl.-Chem. C. Fischer, Dr. H. Kunkely
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Dr. K. M. Rapp
Südzucker A.G. Mannheim/Ochsenfurt, Zentrallaboratorium
D-6718 Grünstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

