

Arbeitstitel: Synthese und Charakterisierung von Amino-DASAs im Vergleich zu Hydroxy-DASAs: Einfluss auf Schaltkinetik und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

Fachgebiet: Physikalische Chemie / Katalyse

Betreuer: Prof. Robert Geitner, M.Sc. Jasmin Hack, M.Sc. Maik Seemann

1. Hintergrund und Motivation

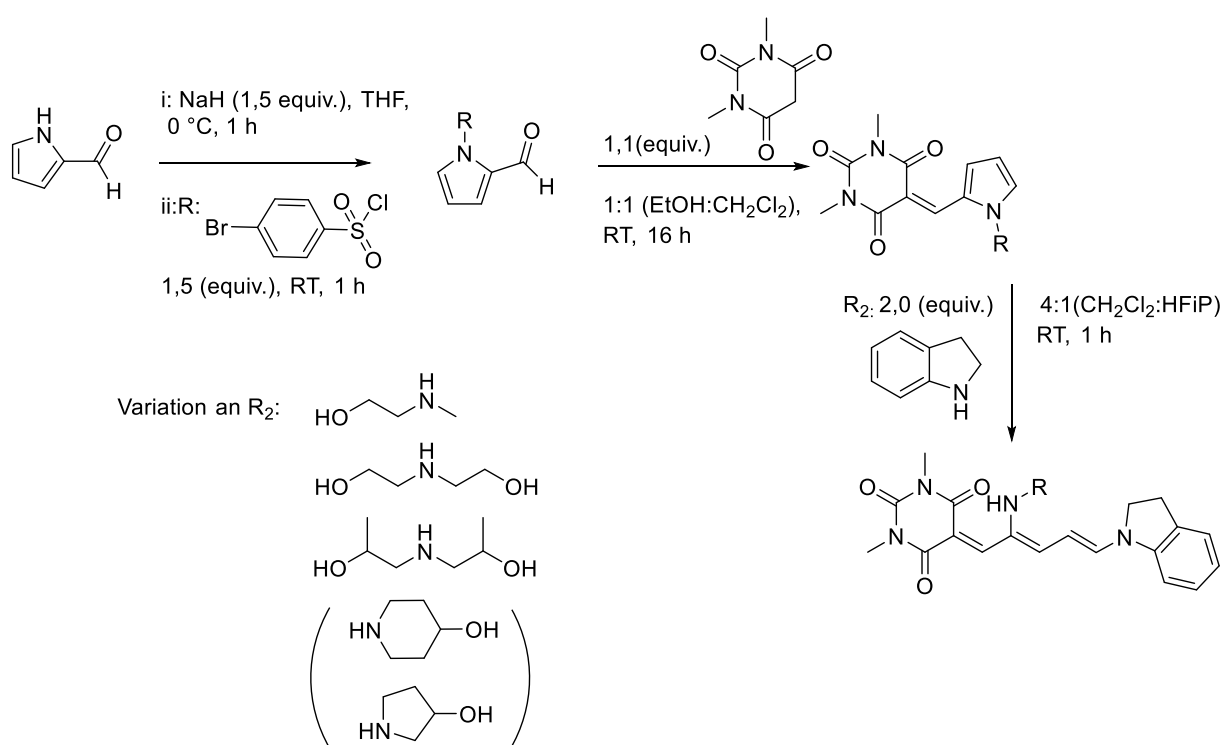
Donor-Akzeptor-Stenhouse-Addukte (DASAs) sind lichtschaltbare Moleküle, die sich unter sichtbarem Licht reversibel zwischen einer farbigen, offenen und einer farblosen, zyklischen Form umwandeln. In der Arbeitsgruppe wurden bereits DASAs mit Donoraminen mit zusätzlichen Hydroxylgruppen synthetisiert, um die Löslichkeit in polaren Medien zu verbessern. Bisher war das zentrale Heteroatom der DASAs auf Hydroxygruppen beschränkt, da nur Furane für die Ringöffnung geeignet waren. Aktuelle Literatur berichtet nun von der Synthese sogenannter Amino-DASAs auf Pyrrolbasis, die über eine aza-Piancatelli-Umlagerung ablaufen. Diese Erweiterung erlaubt erstmals die gezielte Variation des Rückgrats und eröffnet neue Anwendungen insbesondere in biologischen Systemen.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuartiger Amino-Donor-Akzeptor-Stenhouse-Addukte (Amino-DASAs), um die chemische Strukturvielfalt dieser photoschaltbaren Molekülklasse gezielt zu erweitern. Durch den Austausch der Hydroxy-Gruppe im Trien-Rückgrat gegen eine Aminogruppe soll die Auswirkungen dieser Modifikation auf zentrale molekulare Eigenschaften untersucht werden. Im Fokus stehen dabei insbesondere die Unterschiede im Vergleich zu bereits synthetisierten Hydroxy-DASAs, für die entsprechende Referenzdaten vorliegen. Analysiert werden sollen unter anderem die Schaltkinetik, die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln sowie das solvatochrome Verhalten. Ziel ist es, ein vertieftes Verständnis darüber zu gewinnen, wie sich strukturelle Veränderungen im Rückgrat auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und das Schaltverhalten der DASAs auswirken, um so Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ziehen zu können.

3. Methoden

Für die Synthese der Amino-DASAs erfolgt zunächst die induktive Aktivierung des Pyrrol-2-carbaldehyd mit einer elektronenziehenden Gruppe. Anschließend wird der Akzeptor-Substituent des DASAs verknüpft und im letzten Schritt erfolgt die Synthese mit unterschiedlichen sekundären Donor-Aminen zum Amino-DASA. In der folgenden Abbildung sieht man die Reaktion, die nach Reyes et. al. durchgeführt wurde, sowie die Variationen von R₂.



4. Literatur

C. A. Reyes, H. J. Lee, C. Karanovic, E. Picazo, *Nature Communications* **2024**, *15*, 5533.

S. Helmy, S. Oh, F. A. Leibfarth, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *The Journal of organic chemistry* **2014**, *79*, 11316.

S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8169.

M. M. Lerch, S. J. Wezenberg, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6344.