

Titel: Untersuchung der *N*-Modifikation auf das Photoschaltverhalten von Heteroarylstilbenen

Betreuer: M. Sc. M. Seemann und Prof. Dr. R. Geitner

Fachgebiete: Physikalische Chemie/Katalyse

Grundlagen

Molekulare Photoschalter lassen sich durch Licht zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Eigenschaften umwandeln. Bei *E/Z*-Photoschaltern verändert sich dabei die räumliche Anordnung von Molekülteilen an einer Doppelbindung. Dadurch können beispielsweise die Molekülgeometrie und das Absorptionsverhalten gezielt verändert werden. Die Rückkehr erfolgt je nach System thermisch oder durch erneute Bestrahlung. Solche Verbindungen sind als Bausteine für lichtgesteuerte Materialien, Sensoren und die Kontrolle biologischer Prozesse von Interesse.^[1]

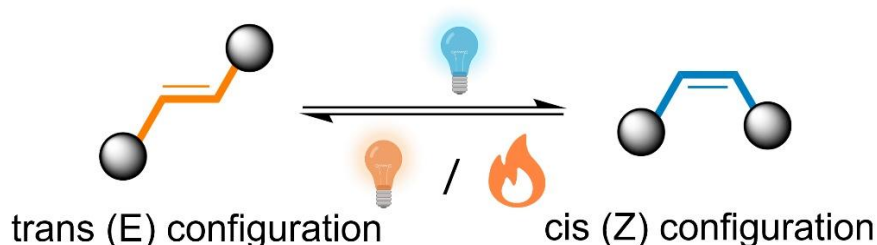


Abbildung 1. Schematische Darstellung von *E/Z*-Photoschaltern mit Isomerisierung der Doppelbindung.

Heteroarylstilbene sind stilbenartige Verbindungen mit zwei heterozyklischen Substituenten. In den hier betrachteten Systemen ist ein elektronenreicher Heteroarylrest als Donor über eine C=C-Doppelbindung mit einer kationischen Indolinium-Einheit als Akzeptor verknüpft. Diese Donor-Akzeptor-Struktur ermöglicht bei geeigneter Substitution die Anregung mit sichtbarem Licht. Für Vertreter dieser Klasse wurde bereits reversible *E/Z*-Photoschaltung in Wasser gezeigt.^[2] Die variierbare Struktur bietet damit einen Ausgangspunkt, um Photoschalter mit gezielt angepassten Eigenschaften zu entwickeln.

Konzept

Ein Ansatzpunkt ist die gezielte Modifikation des Substituenten am Stickstoff der Indolinium-Einheit. Sie kann sterische Wechselwirkungen, die elektronische Umgebung und die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verändern. Dass diese Position das Schaltverhalten beeinflussen kann, zeigen Untersuchungen an Spiropyranen: Dort veränderte die *N*-Funktionalisierung die lösungsmittelabhängige thermische Rückschaltkinetik, während das solvatochrome Verhalten weitgehend unverändert blieb.^[3] In der Abschlussarbeit soll dieser Ansatz auf Heteroarylstilbene übertragen und quantifiziert werden.

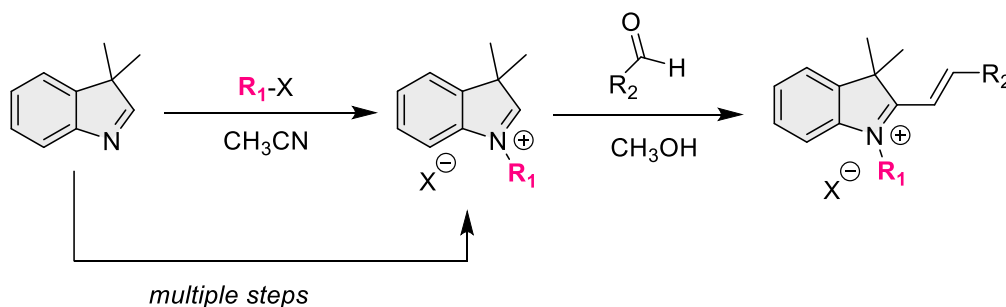


Abbildung 2. Geplante Synthesestrategie zur *N*-Modifikation von Heteroarylstilbenen.

Ziel der Arbeit ist es daher, ausgewählte *N*-modifizierte Heteroarylstilbene herzustellen und den Einfluss der *N*-Substitution auf ihr Photoschaltverhalten zu untersuchen. Im Mittelpunkt stehen der Erhalt der reversiblen Photoschaltbarkeit, Veränderungen der Absorption und Unterschiede in der thermischen Rückisomerisierung.

Aufgabenstellung

Die *N*-substituierten Indolinium-Bausteine sollen durch direkte *N*-Alkylierung oder mehrstufige Synthesewege aus Arylhydrazinen zugänglich gemacht werden.^[4] Anschließend erfolgt die Kondensation mit Heteroarylaldehyden. Die Zielverbindungen werden mittels NMR-Spektroskopie, UV-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Durch UV/Vis- und NMR-Spektroskopie wird untersucht, ob die Verbindungen reversibel photoschaltbar sind und wie die *N*-Substitution ihre Absorption sowie die Kinetik der lichtinduzierten Hin- und thermischen Rückisomerisierung beeinflusst. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf einer *in-situ* Verfolgung des Schaltverhaltens im NMR-Spektrometer und anschließender Charakterisierung des Photoproduktes

Kompetenzen

- Organische Synthese (Syntheseplanung, Durchführung, Aufarbeitung, Charakterisierung)
- Strukturaufklärung (NMR, IR, UV/Vis, MS)
- Photochemie (zeitaufgelöste UV/Vis-Spektroskopie und *in-situ* NMR-Spektroskopie)
- Wissenschaftliches Arbeiten (Datenauswertung, Literaturrecherche und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen analysieren)

Referenzen

- [1] J. Volarić et al., *Molecular photoswitches in aqueous environments*. Chem. Soc. Rev. **2021**, 50, 12377–12449.
- [2] S. Koppayithodi, P. Jana, S. Bandyopadhyay, *Heteroarylstilbenes: Visible-Light-Tunable Photochromic Systems in Water*. J. Org. Chem. **2025**, 90, 4518–4524.
- [3] J. T. C. Wojtyk et al., *Thermal Reversion Mechanism of *N*-Functionalized Merocyanines to Spiropyrans: A Solvatochromic, Solvatokinetic, and Semiempirical Study*. J. Phys. Chem. A **2000**, 104, 9046–9055.
- [4] C. A. Hughes-Whiffing, A. Perry, *Three Complementary One-Pot Four-Component Reaction Sequences for Rapid, General and Direct Spiropyran Synthesis*. Eur. J. Org. Chem. **2023**, 26, e202201245