

**Azulenkonjugate mit photochromen Teilstrukturen:
Vom Monomer zum Polymer –
Eine elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchung**

P.A. Bross, A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Zusammenfassung

Die Synthesen der Azulen-Dihydroazulen-Verbindungen **3** und **4** und deren photochrome Eigenschaften sind beschrieben. Durch elektrochemische Oxidation werden **3** und **4** in die Polyazulene **poly-3** und **poly-4** überführt. Die oxidative Dotierung der Polymerfilme wird durch Cyclovoltammetrie und UV/VIS/NIR - Spektroelektrochemie verfolgt. Bei der Dotierung von **poly-3** tritt eine langwellige Absorption mit $\lambda_{max}(1/nm)=1200$ auf (Abb.3). Die Polymerfilme von **poly-3** und **poly-4** zeigen bei Bestrahlung ebenfalls photochromes Verhalten.

Summary

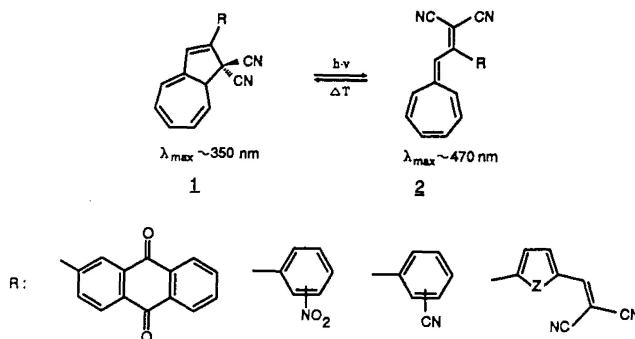
The syntheses of the azulene-dihydroazulene-compounds **3** and **4** are described and their photochemical properties are investigated. Azulenes **3** and **4** undergo oxidative polymerisation under electrochemical conditions yielding **poly-3** and **poly-4**. The polymer-films demonstrate electrochromic behaviour on oxidative dotation as displayed by UV/VIS/NIR - spectroelectrochemistry. Both the homogeneous solution of **3** and **4** and the polymer films **poly-3** and **poly-4** exhibit photochromism. This is clearly shown by absorption spectroscopy.

Résumé

Les synthèses des composés azulène-dihydroazulène **3** et **4** et leurs propriétés photochromes sont décrites. C'est par oxidation chimique que **3** et **4** sont transformés en polyazulène **poly-3** et **poly-4**. Le dopage oxydatif des pellicules de polymère est observé par cyclovoltamétrie et par spectroélectrochimie UV/VIS/NIR. Lors du dopage du **poly-3**, il y a apparition d'une absorption à ondes longues avec λ_{max} (1/nm)=1200 (figure 3). Les pellicules de polymère de **poly-3** et de **poly-4** présentent également un comportement photochrome au rayonnement.

1. Einleitung

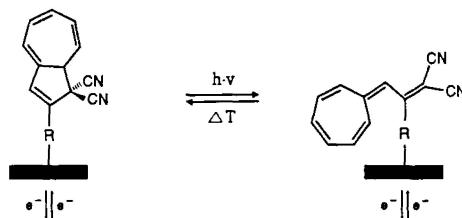
Lichtsensitive und elektronentransferaktive Verbindungen der Struktur $1 \rightleftharpoons 2$ besitzen Antennenfunktion; aufgenommene Lichtsignale werden in Stromsignale übertragen. Dies zeigt die Photoelektrochemie von 1 (in Acetonitril), die in einer photoelektrochemischen Zelle untersucht wurde /1/.



Schema 1: Lichtsensitive Elektronentransferverbindungen

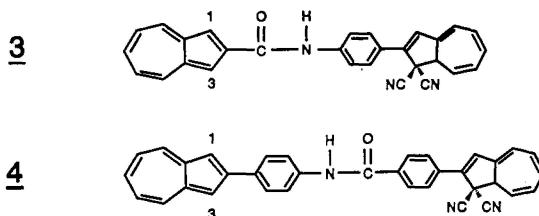
Bei gepulster Belichtung von 1 werden dabei Stromimpulse ausgelöst und amperometrisch detektiert. Dieses Verhalten, das in das Gebiet Photomodulation oder Photosensörök fällt und somit im Hinblick auf die Optoelektronik bzw. molekularen Elektronik /2/ von Interesse ist, veranlasste uns zu weiteren Studien über die Verallgemeinerung dieses Phänomens und über die weitere Anwendungsmöglichkeiten des photochromen Systems Dihydroazulen/Vinylheptafulven /3/.

Der vorliegende Beitrag beschreibt erste Untersuchungen über die Chemie lichtsensitiver leitender Polymere, die nach Schema 2 aufgebaut sind und somit ähnliches Verhalten wie die Verbindungen 1 erwarten lassen /4/. Im vorliegenden Fall ist Polyazulen /5,6/ der elektronentransferaktive Strukturteil und Dihydroazulen/Vinylheptafulven das lichtsensitive Strukturelement /3/ (Schema 2).



Schema 2: Aufbauprinzip lichtsensitiver leitender polymerer Verbindungen

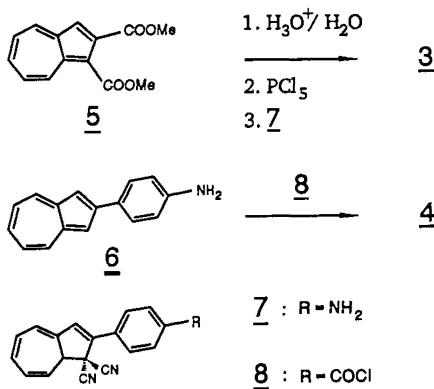
Folgende Teilgebiete werden angesprochen: 1. Synthesen der monomeren C-2 substituierten Azulene 3 und 4, 2. elektrochemische Oxidation von 3 und 4, 3. Untersuchungen der Photochromie und der Elektronentransfereigenschaft von 3,4 und poly-3 und poly-4. Über die Elektropolymerisation C-2 substituierter Azulene haben wir erst kürzlich berichtet/7/.



Schema 3: Photochrome Azulenderivate

2. Monomere Azulene: Synthesen und Photochromie

Azulene sind oxidativ polymerisierbar, wenn C-1 und C-3 frei von nichtabspaltbaren Substituenten sind, dies ist bei 3 und 4 der Fall /7/. Die Verbindungen 3 und 4 wurden auf den in Schema 4 angegebenen Routen dargestellt. Ausgangsverbindungen sind der Azulendicarbonsäuredimethylester 5 /8/ bzw. das Anilinderivat 6/7/. Die Synthesen der photochromen Strukturteile 7 und 8 erfolgten nach bekanntem Protokoll/3,9/.



Schema 4: Synthese der monomeren Azulene 3 und 4

Die Verbindungen 3 und 4 zeigen bei Raumtemperatur photochromes Verhalten. Für die Verbindung 3 sind die spektroskopischen Ergebnisse in Abb.1 gezeigt. Im Verlaufe der Bestrahlung von 3 mit einer Lampe (1000 W Xenon-Quecksilber-Lichtbogenlampe LXM 10001) ändert sich die Farbe der Lösung von gelbgrün nach orange. Im UV/VIS-Spektrum geht die langwellige Bande des Dihydroazulens bei $\lambda_{max}(1/\text{nm})=383$ zurück und eine neue Bande bei $\lambda_{max}(1/\text{nm})=470$ entsteht. Dies ist mit der Isomerisierung 3 → 9 in Übereinstimmung. Im Dunkeln und bei Raumtemperatur entsteht aus 9 wieder das thermodynamisch stabilere Dihydroazulen 3.

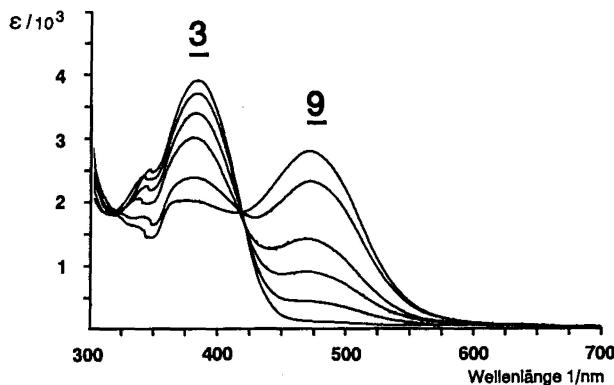
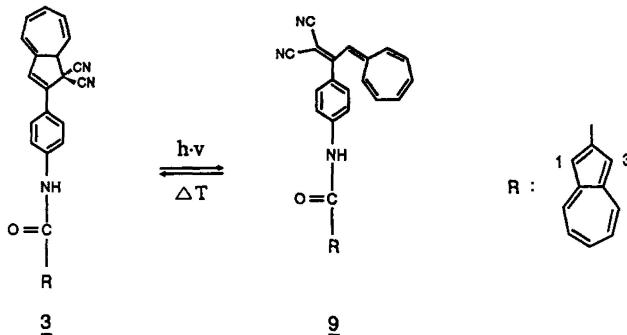


Abb. 1: Photochromie ausgelöst durch die photochemische Umwandlung von 3 nach 9 in Acetonitril [$c = 2.94 \cdot 10^{-5}$ mol/l], Lichtquelle: 1000 W Xenon-Quecksilber-Lichtbogenlampe LXM 10001.



Schema 5: Strukturänderung bei der photochemischen bzw. thermischen Umwandlung von 3/9

3.Elektropolymerisation

Die Überführung von 3 und 4 in Polymerfilme durch anodische Oxidation erfolgt in Acetonitril. Abb.2 zeigt das Cyclovoltammogramm während des Polymerwachstums ausgehend von 3. Die innerste Kurve entspricht der Initialisierung des Polymerisationsvorgangs. Sie zeigt zwei irreversible Signale bei 765 mV und 915 mV (vs FOC). Der im neutralen Zustand nicht leitende Film wird durch Weiteroxidation elektrisch leitend (Schema 6).

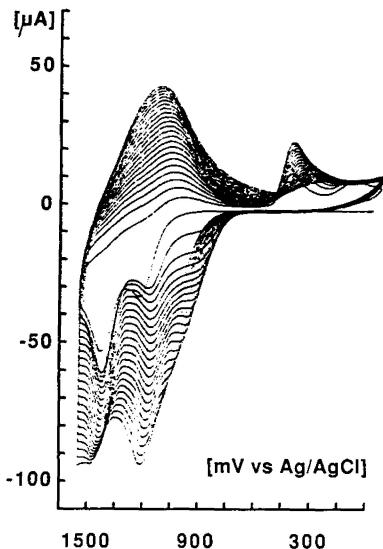
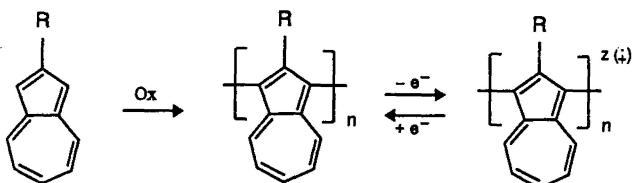


Abb. 2. Elektropolymerisation von 3 in Acetonitril/TBAHFP an Pt, $\nu = 250 \text{ mV/s}$.



Schema 6. Strukturelle Beschreibung der Elektropolymerisation von 3 und 4 und des Dotierungsvorgangs

Der oxidative Dotierungsvorgang des PAz-Films von poly-3 lässt sich durch UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie verfolgen wie das Differenzspektrum (Abb.3) zeigt. Für diese spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Polymerfilm auf einer optisch transparenten ITO(Indiumoxid/Zinnoxid auf Glas)-Halbleiterelektrode - Schicht präpariert/10/.

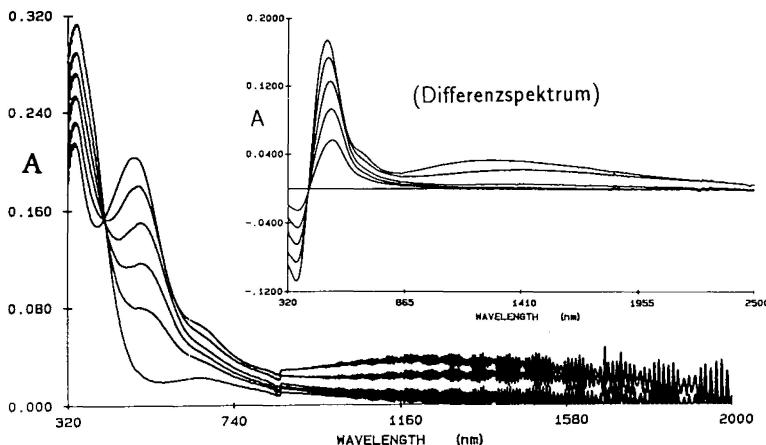


Abb.3: Oxidative Dotierung von poly-3 - UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie

Deutlich sichtbar ist bei der Erhöhung des Oxidationspotentials ein Herauswachsen der Absorptionen bei λ_{max} (1/nm)=488 und λ_{max} (1/nm)=1200.

4. Photochromie und Polymerfilme

Für die Untersuchung der Lichtsensitivität der Polymerfilme wurden diese wie oben beschrieben hergestellt und jeweils etwa 5 min mit einer 500 W-Lampe (OSRAM-HWLS) bestrahlt. Der elektrochemisch präparierte Polymerfilm wird dabei vor der Bestrahlung mit Acetonitril gewaschen und anschließend getrocknet. Beide Materialien zeigen photochromes Verhalten. Abb.4 zeigt für poly-3 die spektralen Änderungen in Differenz: Durch Bestrahlung tritt eine neue Bande bei λ_{max} (1/nm)=490 hervor, die dem Vinylheptafulvenchromophor zuzuordnen ist. Durch Erwärmen im Dunkeln wird das Ausgangsspektrum nahezu vollständig wiederhergestellt. Über die Struktureigenschaften der Polyazulene werden derzeit weitere Untersuchungen durchgeführt, ebenfalls untersucht wird die Verwendung der Polyazulene poly-3 und poly-4 als „lichtgetriebene“ Schalter.

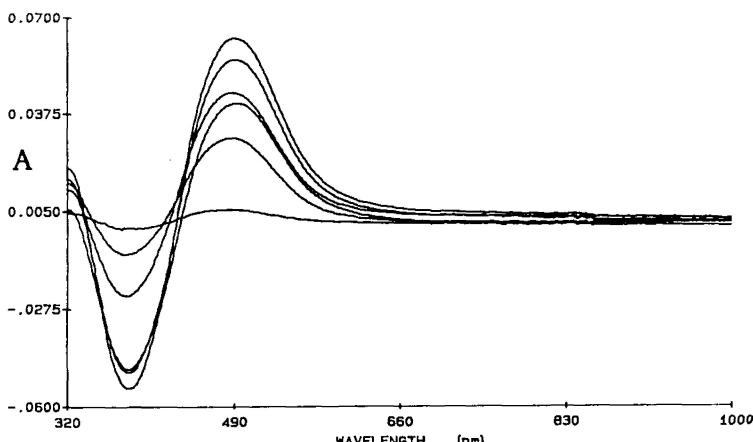


Abb.4. Photochromie (Differenzspektrum), erhalten mit einem Polymerfilm von poly-3

5. Finanzielle Förderung

Der Volkswagen-Stiftung, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung. An den experimentellen Arbeiten waren noch Frau M. Feuerer und Frau S. Bollwein beteiligt.

6. Literatur

- /1/ J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K.M. Rapp, Angew.Chem., im Druck; J. Achatz, Dissertation in Vorbereitung; C. Fischer Diplomarbeit, Universität Regensburg 1989.
- /2/ C. E. D. Chidsey, R. W. Murray, Science 231 (1986) 25; H. C. Wolf, Nachr. Chem. Tech. Lab. 37 (1989) 350.
- /3/ J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, Chem.Ber. 119 (1986) 2631.
- /4/ J. Daub, C. Fischer, A. Mirlach, J. Salbeck, The 4th Conference on Unconventional Photoactive Solids, The Almaden Symposium, IBM Almaden Research Center, San Jose (USA), October 1989, Abstract S. 59.
- /5/ A.F. Diaz, J. Bargon in Handbook of Conducting Polymers (T.A. Skotheim, Ed.) Bd.1, S.81, M. Dekker, New York 1986.
- /6/ Ausschnitte aus A. Mirlach, Dissertation in Vorbereitung und P. A. Bross, Diplomarbeit.

- /7/ A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub, Dechema Monographie, Band 117, S. 367, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989; A.Mirlach Diplomarbeit, Universität Regensburg 1989
- /8/ A. Hasenhündl, K.M. Rapp, J. Daub, Chem. Lett. 1979, 597.
- /9/ J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, Z. Naturforsch., Teil B, 41 (1986) 1151.
- /10/Über den apparativen Aufbau dieser Meßtechnik, siehe: J.Salbeck, J. Daub, Dechema Monographie, Band 112, S. 193, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988; J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, Dechema Monographie, Band 112, S. 177, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988; J. Salbeck, J. Daub, 6th Gentner Symposium on Chemistry, Rehovot/Eilat, Israel, September 1989.