

Abstract

Hemithioindigo (HTI) is a promising photoswitch in comparison to other photoswitches due to the advantages of visible-light induced isomerization in both directions, and thermally stable *Z*-isomers and metastable *E*-isomers. In this thesis, the *N,N'*-diarylamine-functionalized HTI switches were successfully synthesized and thoroughly investigated to elucidate the structure-property relationship between the HTI photochromic unit and the triarylamine (TAA) functional group, as well as their photochemical properties in different solvents.

In chapter 3, the hemithioindigo **HTI1** bearing *N,N'*-diarylamine substitution at the thioindigo part was investigated. A extend π -conjugation D1-A1-D2-A2 system was built up in **HTI1**, resulting in two overlapped absorption bands and a red-shifted fluorescence emission, and a less efficient photoisomerization in all studied solvents.

The research of the **HTI2-5** endowing the *N,N'*-diarylamine group in the stilbene part were presented in chapter 4. Remarkably, the photochromic behaviors of **HTI2-5** were influenced by the photo-induced intramolecular charge transfer (ICT) effect because the triarylamine (TAA) as one part of the stilbene is directly conjugated to the C=C double bond. Moreover, the additional substitutions (R = OMe, H, Br and CN) in the TAA unit further modify the photochromism. Electron-withdrawing (EW) groups (Br, CN) strongly improve the thermal stabilities and enrich the *E*-isomer content in the pss, however electron-donating (ED) groups (OMe) play a converse effect. In polar solvents, due to the formation of a new state (twisted intramolecular charge transfer, TICT) and fast thermal back reaction, a low *E*-ratio in the pss was performed for **HTI2**.

The bi-functional **HTIs 6-13**, in which the thioindigo moiety is furnished with a bromo substituent, and the stilbene part is still modified with a *N,N'*-diarylamine unit, were discussed in chapter 5. The photochromism of **HTI6-13** can be multiply modulated by connecting flexible donor and acceptor units. The bromo-substitution does lower the electron density of the carbonyl group, thereby enhancing the photo-induced ICT effect in compounds **HTI6-13**. The best photochromic behaviors were observed for **HTI9** (4Br, R = CN) with the highest *E*-isomer content in the pss (450 nm, 78%) and relatively good thermal stability.

Zusammenfassung

Hemithioindigos sind eine vielversprechende Schalterklasse mit dem Vorteil Isomerisierungen in beiden Richtungen mit sichtbarem Licht unter Beteiligung thermisch stabiler *Z*-Isomere und metastabiler *E*-Isomere bewirken zu können. In der vorliegenden Doktorarbeit wurden *N,N'*-Diarylamin-funktionalisierte HTI-Photoschalter erfolgreich hergestellt und gründlich untersucht, um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen dem photochromen HTI-Bauelement und der Triarylamineinheit, und ihre photochromen Eigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln aufzuklären.

In Kapitel 3 werden Untersuchungen mit Hemithioindigoverbindung **HTI1**, die einen *N,N'*-Diarylamin-Substituenten in der Thioindigoeinheit enthält, vorgestellt. Ein ausgedehntes D1-A1-D2-A2 System in Hemithioindigo **HTI1** führt zu zwei überlappenden Absorptionsbanden, einer rotverschobenen Fluoreszenzemission und auch zu einer wenig effizienten *E/Z*-Isomerisierung in allen untersuchten Lösungsmitteln.

Die Untersuchungen der Hemithioindigoverbindungen **HTI2-5** mit Diarylamin-Substitution im Stilbenteil werden in Kapitel 4 präsentiert. Das photochrome Verhalten der HTI-Verbindungen **HTI2-5** wird durch einen lichtinduzierten intramolekularen Charge-Transfer-Effekt gesteuert, wobei sich die Triarylamin-Substituenten im Stilbenteil in Konjugation mit der C=C-Doppelbindung befinden. Die Substituenten der Triarylamineinheit beeinflussen das photochrome Verhalten. Elektronenziehende Gruppen (EW; R = Br, CN) verbessern nachhaltig die thermische Stabilität und den Anteil an *E*-Isomer im photostationären Zustand, während elektronenliefernde Gruppen (ED; R = OMe) einen entgegengesetzten Effekt ausüben. In polaren Lösungsmitteln wird für Verbindung **HTI2** ein TICT-Zustand, eine schnelle thermische Rückreaktion und ein geringer *E*-Anteil im photostationären Zustand beobachtet.

Die bifunktionellen HTI-Verbindungen **HTI6-13**, in denen in der Thioindigoeinheit Brom-Substitution vorliegt, und die Stilbeneinheit wiederum die *N,N'*-Diarylsubstitution aufweist, werden in Kapitel 5 diskutiert. Die Photochromie der Verbindungen **HTI6-13** kann mannigfaltig moduliert werden, indem flexibel Donor- und Akzeptoreinheiten angebunden werden. Durch den Brom-Substituenten in der Thioindigoeinheit wird die Elektronendichte der C=O-Gruppe herabgesetzt, und somit der lichtinduzierte ICT Effekt in den Verbindungen **HTI6-13** verstärkt. Das beste photochrome Verhalten wurde für Verbindung **HTI9** beobachtet, bedingt durch den hohen *E*-Anteil im photostationären Gleichgewicht (pss, 450 nm, 78%), und einer relativ guten thermischen Stabilität.