

Optische Schalter

DOI: 10.1002/ange.200501573

Multiples Schalten und photogesteuerte Elektro-chemilumineszenz einer Dihydroazulen-Bordipyromethen-Dyade**

Christian Trieflinger, Holger Röhr, Knut Rurack* und Jörg Daub*

Die Erzeugung, Steuerung und Übermittlung von optischen Signalen sind Schlüsselvorgänge in natürlichen und technologischen Systemen, für die eine schnelle und effiziente Weitergabe von Informationen essenziell ist.^[1] Herausragende Beispiele aus der Natur sind der Sehprozess, Phototropismus, Photomorphogenese und der zirkadiane Rhythmus, bei denen eine Vielzahl enzymatischer Photorezeptoren, z.B. Rhodopsine, Phototropine, Phytochrome, Cryptochrome oder BLUF-Domänen, auf Licht ansprechen.^[2] Bei all diesen Photorezeptoren setzt ein funktioneller Chromophor als photoaktives Element eine komplexe Signalübertragungskaskade in Gang, bei der beispielsweise ein Elektronentransfer oder eine photochrome Reaktion die primären Schritte nach der Lichtabsorption sind.

Vor dem Hintergrund der überlegenen Schnelligkeit und Effizienz der optischen Signalverarbeitung in biologischen Systemen wurde seit langem versucht, photogesteuerte Prozesse auch in künstlichen chromophoren Ensembles auf molekularer Ebene technologisch zu nutzen; als mögliche Einsatzgebiete kommen die molekulare Elektronik und Photonik oder die künstliche Photosynthese infrage. Insbesondere photochrome Verbindungen haben hier stark an Bedeutung gewonnen, z.B. in der optischen Datenspeicherung mit hoher Speicherdichte oder bei multimodalen Photoschaltern.^[3] Die Verwendung von Licht als auslösendem Impuls sowie zum Auslesen der Information, letzteres typischerweise anhand

von Fluoreszenz, bietet den Vorteil der zerstörungsfreien Kontrolle und Weitergabe von Informationen. Bis heute sind jedoch nur vergleichsweise wenige Systeme mit photochrom modulierter Lumineszenz bekannt, wobei die Effizienz der Modulation und die Helligkeit der Systeme oft relativ gering sind.^[4] Zudem gibt es unseres Wissens bislang kein photochromes Ensemble, bei dem die Zustände durch Licht geschaltet, das Lumineszenzsignal zum Auslesen aber entweder durch optische oder elektrochemische Anregung, d.h. Photo- bzw. Elektrochemilumineszenz (ECL), abgefragt werden kann. Dieses Merkmal würde eine Lücke schließen zwischen organischen lichtemittierenden Diolen (OLED) und konventionellen, optisch geschalteten Technologien.

Wir erreichten unser Ziel eines hellen photochromen Luminesenzschalters, der entweder photo- oder elektrochemisch angeregt werden kann, durch die Kombination des photochromen Systems Dihydroazulen/Vinylheptafulven (DHA/VHF; Schema 1 a) mit dem Bordipyromethen(BDP)-Fluorophor in Dyade **1** (Schema 1 b; Details zur Synthese finden sich in den Hintergrundinformationen). Die UV/Vis-Photochromie des DHA/VHF-Systems war bereits in verschiedenen molekularen Schaltern erfolgreich eingesetzt worden,^[5] und sie erwies sich auch bei unserem Vorhaben als besonders geeignet. Die photochrome Reaktion des alternierenden π -Systems DHA zum nichtalternierenden VHF erfolgt über eine 10-Elektronen-Umlagerung in einem Kohlenstoffgerüst, bei der die elektronische Umgebung der am photochromen System angebundenen funktionellen Einheiten stark beeinflusst wird.^[6] Der BDP-Chromophor stattet das System mit vorteilhaften Signalgabecharakteristika aus, da BDPs eine sehr helle grüne Emission zeigen und zugleich Fluorophore darstellen, die sowohl photo- als auch elektrochemisch erzeugte Lumineszenz zeigen.^[7] Des Weiteren ergänzen sich die spektralen und Redoxeigenschaften beider Untereinheiten im Sinne der angestrebten Funktion sehr gut.

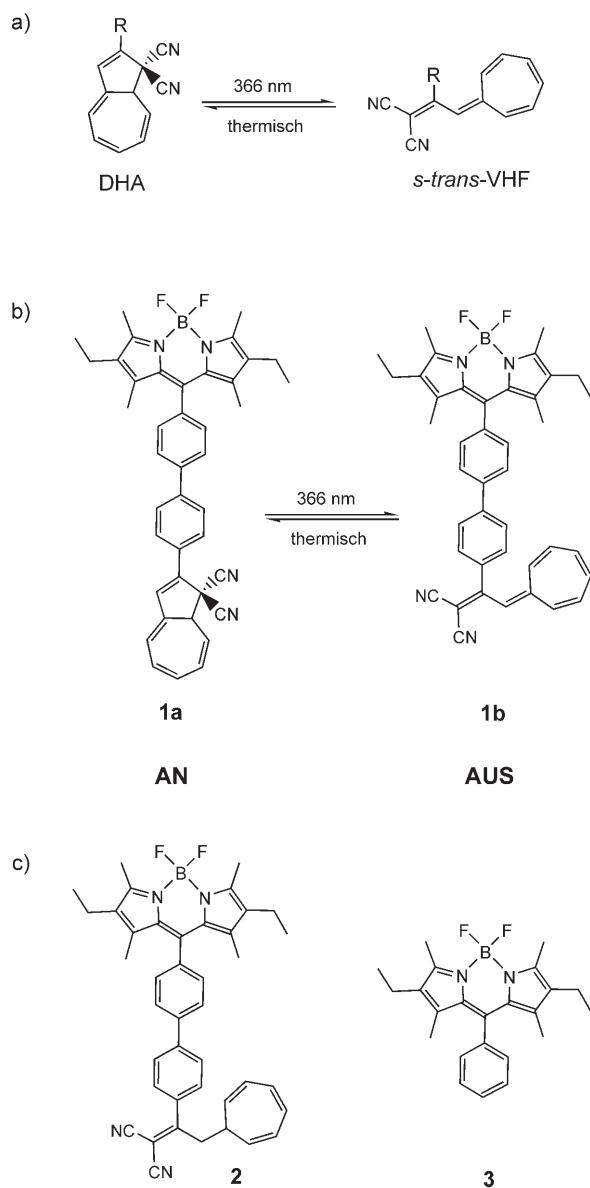
UV/Vis-spektrophotometrische Messungen von **1a** in Chloroform zeigen eindeutig die Unabhängigkeit beider Einzelchromophore mit ihren Hauptbanden bei 376 nm für die DHA- und 527 nm für die BDP-Einheit (Tabelle 1, Abbildung 1). Der deutliche Unterschied der energetisch niedrigsten Absorption bei DHA und BDP garantiert, dass das Lesemodul, der BDP-Fluorophor, unabhängig angeregt werden kann, ohne dass der Schreibprozess, die Photoreaktion von DHA, ausgelöst wird. Diese Befunde werden durch cyclovoltammetrische Messungen gestützt: Die reversible Reduktion ($E_{1/2} = -1615$ mV gegen Fc^+/Fc) und Oxidation ($E_{1/2} = +615$ mV gegen Fc^+/Fc) von BDP und die irreversible Reduktion ($E_p = -1920$ mV gegen Fc^+/Fc) und Oxidation von DHA ($E_p = +1025$ mV gegen Fc^+/Fc) liegen in den entsprechenden Potentialbereichen und machen die elektronische Entkopplung der Grundzustände deutlich.^[5d,7b] Nach Anregung von **1a** mit $\lambda > 500$ nm wird die typische BDP-Emission mit einem Maximum bei 540 nm, einer Fluoreszenzquantenausbeute von 0.67 und einer einfach exponentiellen Abklingzeit von 4.06 ns in Dichlormethan beobachtet (Abbildung 2). Eine Änderung der Lösungsmittelpolarität hat keinen signifikanten Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften (Tabelle 2). Da zudem die Potentiale von BDP-Reduktion und -Oxidation ($\Delta E_{\text{ox-red}} \approx 2.30$ mV) aus-

[*] Dr. C. Trieflinger, Prof. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4984
E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

Dipl.-Phys. H. Röhr, Dr. K. Rurack
Div. I.3
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8104-5005
E-mail: knut.rurack@bam.de

Dipl.-Phys. H. Röhr
Angegliedert an:
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Freie Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der Studienstiftung des deutschen Volkes (C.T.) und dem Doktorandenprogramm der BAM (H.R.) unterstützt. Sie ist Teil des von der DFG geförderten Graduiertenkollegs „Sensorische Photorezeptoren in natürlichen und artifiziellen Systemen“ (GRK 640, Universität Regensburg).



Schema 1. Das photochrome System Dihydroazulen/Vinylheptafulven DHA/VHF (a) wird mit dem Bordipyromethen(BDP)-Fluorophor zu den Dyaden 1a und 1b kombiniert (b). In Kontrollexperimenten wurden das nicht schaltbare Derivat 2 und der Modellfluorophor 3 eingesetzt (c).

Tabelle 1: Absorptions- (in CHCl_3) und Redoxdaten (in MeCN) von 1a und 1b (E in mV gegen Fc^+/Fc).

	$\lambda_{\text{abs}} [\text{nm}]$ $([\lg(\varepsilon)]/[\lg(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})])$	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [mV]	E_p^{cred} [mV]	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [mV]	E_p^{ox} [mV]
1a	527 (4.86), 376 (4.60)	-1615	-1920	615	1025
1b	527 (4.90), 495 (4.69)	-1610	-1325	630	760

reichend getrennt sind, um den angeregten Zustand von BDP in 1a elektrochemisch zu bevölkern, zeigt die Dyade Elektrochemilumineszenz (Abbildung 2, Linienspektrum).^[8] Die starke Fluoreszenzemission und elektrochemisch erzeugte Lumineszenz kennzeichnen 1a als den AN-Zustand des Systems.

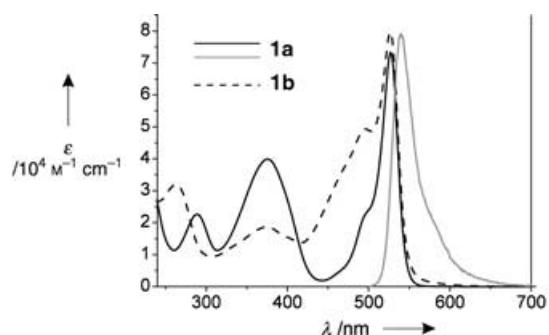


Abbildung 1. Absorptions- und Emissionsspektren von 1a und Absorptionsspektrum des Vinylheptafulvens 1b in CH_2Cl_2 ($c=5 \times 10^{-6} \text{ M}$).

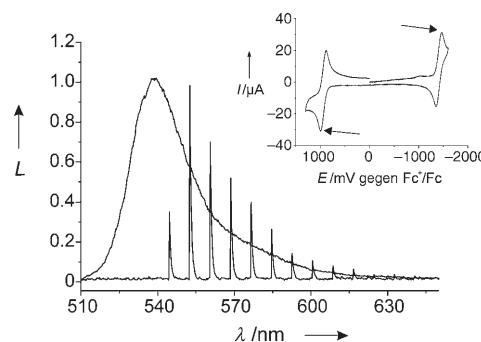


Abbildung 2. Emissionsspektrum von 1a ($c=1 \times 10^{-6} \text{ M}$ in CH_2Cl_2). Diskrete Signale: ECL-Spektrum von 1a ($c=1 \times 10^{-3} \text{ M}$ in Acetonitril/ $0.2 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Die angelegten Potentiale sind im Einschub illustriert.^[8]

Tabelle 2: Fluoreszeigenschaften von 1a, 1b und 2.

	Lösungsmittel	$\Phi_f^{[a]}$	$\tau_f [\text{ns}]^{[b]}$
1a	MeCN ^[c]	0.62	3.96
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[d]}$	0.67	4.06
	$\text{Et}_2\text{O}^{[e]}$	0.66	3.87
1b	MeCN ^[c]	0.01	0.03
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[d]}$	0.01	0.02
	$\text{Et}_2\text{O}^{[e]}$	0.01	0.03
2	MeCN ^[c]	0.16	0.88
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[d]}$	0.27	1.72
	$\text{Et}_2\text{O}^{[e]}$	0.67	4.13

[a] Bezogen auf Fluorescein 27 in 0.1 N NaOH (0.90 ± 0.03),^[14] $\pm 5\%$ (1a, 2), $\pm 15\%$ (1b). [b] Bei 298 K, ± 0.003 ns. [c] $\lambda_{\text{abs}}/\lambda_{\text{em}} = 523/536 \text{ nm}$. [d] $\lambda_{\text{abs}}/\lambda_{\text{em}} = 526/540 \text{ nm}$. [e] $\lambda_{\text{abs}}/\lambda_{\text{em}} = 524/536 \text{ nm}$.

Bestrahlung von 1a bei 366 nm induziert eine einheitliche Photoreaktion zu 1b, was durch isosbestische Punkte, die Abnahme der Bande bei 376 nm und das Auftreten einer neuen Bande bei 476 nm im Absorptionsspektrum sichtbar wird (Abbildung 1). Die unveränderte Lage der BDP-Absorption macht deutlich, dass auch in der Dyade 1b beide Module im Grundzustand entkoppelt sind. Cyclovoltammetrische Messungen unterstützen diese Ergebnisse ebenfalls, da BDP-Reduktion ($E_{1/2} = -1610 \text{ mV}$ gegen Fc^+/Fc) und -Oxidation ($E_{1/2} = +630 \text{ mV}$ gegen Fc^+/Fc) nur unwesentlich gegenüber 1a verschoben sind. Zudem laufen die typische irreversible Reduktion ($E_p = -1325 \text{ mV}$ gegen Fc^+/Fc) und

Oxidation ($E_p = +760$ mV gegen Fc^+/Fc) der VHF-Einheit von **1b** bei deutlich niedrigeren Potentialen ab als Oxidation und Reduktion von DHA in **1a**.^[3c,5d] Die Photoreaktion von **1a** zu **1b** erfolgt mit einer Quantenausbeute von ca. 0.01. Dieser im Vergleich zu anderen DHA/VHF-Systemen relativ geringe Wert kann der Überlappung des oszillatorschwachen $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs von BDP^[7e] mit dem intensiven $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang von DHA zugeschrieben werden. Des Weiteren ergab die Analyse der Fluoreszenzanregungsspektren, dass trotz der sehr geringen Fluoreszenz von DHA bei Raumtemperatur ($\Phi_f \approx 10^{-4}$)^[6a] ein Energietransfer von DHA zu BDP zusätzlich konkurrieren kann. **1b** wird thermisch aus **1a** mit einer Halbwertszeit von 350 min bei Raumtemperatur zurückgebildet.

Im Vergleich zu **1a** zeigt **1b** eine deutlich schwächere grüne BDP-Emission bei Anregung mit $\lambda > 500$ nm.^[9] Φ_f sinkt merklich von 0.67 auf 0.013 (Abbildung 3), und die Fluoreszenzlebensdauer wird kürzer (Tabelle 2). Der Löschechan-

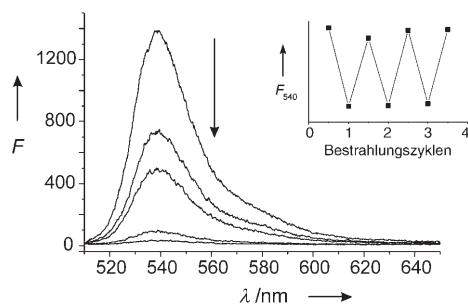


Abbildung 3. Änderung der Fluoreszenzintensität während der Photoreaktion von **1a** ($c=1 \times 10^{-6}$ M in CH_2Cl_2) zu **1b** unter Anregung von BDP bei 505 nm. Einschub: Bestrahlungs- und Rückreaktionszyklen bestätigen die Reversibilität des Schaltvorgangs.

nismus kann mit einem intramolekularen resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) erklärt werden. Das breite Absorptionsspektrum des VHF-Fragments, das deutlich weiter als bis 550 nm reicht,^[6] und die schmale Emissionsbande der BDP-Einheit, deren Maximum zwischen 530 und 540 nm liegt, überlappen deutlich. Die Analyse des FRET-Prozesses liefert ein spektrales Überlappungsintegral $J = 2.6 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einen effektiven Wechselwirkungsradius $R_0 = 39 \text{ Å}$.^[10] Unter der Annahme, dass keine anderen Prozesse signifikant zur Desaktivierung des angeregten Zustands von BDP beitragen, erhält man einen Abstand zwischen Donor- und Acceptor-FRET-Partner von 15.1 Å,^[11] was mit einer Abweichung von ± 0.2 Å dem Abstand zwischen dem BDP-Kern und dem Zentrum der VHF-Einheit entspricht, der mit semiempirischen AM1-Rechnungen für die optimierte Grundzustandsgeometrie ermittelt wurde. Das Fehlen solvatokineticischer Effekte bei **1b** (der Löschechan-

s sind, unterstützen diese Beobachtungen. Die spektralen Charakteristika des BDP-Fluorophors von **2** sind sehr ähnlich zu denen von **1a** und **1b** (Tabelle 2), und **2** zeigt eine ähnlich helle Fluoreszenz wie **1a** in unpolaren Lösungsmitteln. Wird allerdings die Lösungsmittelpolarität erhöht, so setzt eine Lösung der BDP-Emission von **2** ein, die augenscheinlich auf die moderate PET-Aktivität der *p*-Dicyanvinylbiphenyl-Gruppe zurückgeht.^[12] Dies unterstreicht, dass die gesamte VHF-Einheit für das Leistungsverhalten von **1b** notwendig ist. Nach seiner photochemischen Bildung zeigt **1b** wie erwartet keine ECL-Aktivität. **1b** stellt somit den AUS-Zustand des Systems dar.

Wir haben hier ein photochromes Paar von BDP-DHA/VHF-Dyaden vorgestellt, das als ein vielseitiger, optisch steuerbarer Schalter fungiert. Die Bestrahlung mit Nah-UV-Licht liefert dabei das Eingangssignal, und die Lumineszenz bei 540 nm wird als Ausgangssignal erhalten. Zudem kann das Signal zum Lesen des AN-Zustandes **1a** nicht nur konventionell durch Anregung mit Licht, sondern auch elektrochemisch abgefragt werden, d.h., das System zeigt photogeschaltete Elektrochemilumineszenz. Da die lichtinduzierte Umwandlung von **1a** zu **1b** zu einer 50fachen Abnahme der Lumineszenz führt, ist das System als AN/AUS-Photoschalter einzustufen. Wir konnten hier zeigen, dass sich die herausragenden photo- und elektrochemischen Eigenschaften beider Module, DHA/VHF und BDP, synergistisch in einem hochinteressanten, optisch photochromen molekularen Schalter vereinen lassen. Die ECL-Resultate liefern zudem einen ersten Ausblick auf mögliche Anwendungen in OLEDs.^[13]

Eingegangen am 9. Mai 2005

Online veröffentlicht am 10. Oktober 2005

Stichwörter: Bordipyrrromethen · Elektrochemilumineszenz · Fluoreszenz · Molekulare Schalter · Photochromie

- [1] a) M. A. van der Horst, K. J. Hellingwerf, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 13–20; b) F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401–414; c) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763–4768; d) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574–586.
- [2] a) R. R. Rando, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1881–1896; b) W. R. Briggs, E. Huala, *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **1999**, *15*, 33–62; c) A. R. Cashmore, J. A. Jarillo, Y. L. Wu, D. M. Liu, *Science* **1999**, *284*, 760–765; d) Y. Han, S. Braatsch, L. Osterloh, G. Klug, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 12306–12311.
- [3] a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 124–138; c) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541–1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494–1496.
- [4] a) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1119–1122; b) N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1095–1096; c) H. Spreitzer, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1995**, 1637–1641; d) J. Daub, M. Beck, A. Knorr, H. Spreitzer, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1399–1404; e) T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1997**, 321–322; f) A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1519–1522; g) S. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 48–53; h) J. M. Endtner,

F. Effenberger, A. Hartschuh, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3037–3046; i) T. B. Norsten, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1784–1785; jj) V. W.-W. Yam, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734–12735.

- [5] a) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1150–1158; b) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504–507; c) L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1711–1723; d) T. Mrozek, J. Daub, A. Ajayaghosh, in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 63–106; e) J. Daub, C. Trieflinger, O. Kushnir, R. Prochazka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *430*, 115–122.
- [6] a) H. Görner, C. Fischer, S. Gierisch, J. Daub, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4110–4117; b) J. Ern, M. Petermann, T. Mrozek, J. Daub, K. Kuldová, C. Kryschi, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 331–337; c) V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2438–2439.
- [7] a) J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806; b) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heinl, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1391–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1333–1335; c) J. Daub, K. Kelnhöfer, T. Gareis, A. Knorr, M. Kollmannsberger, Y.-H. Tak, H. Bässler, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, *38*, 339–340; d) R. Y. Lai, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036–5042; e) P. Toebe, H. Zhang, C. Trieflinger, J. Daub, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 66–75.
- [8] Die ECL-Messungen wurden mit nicht gerührten Lösungen ($c = 10^{-3}$ M; Leitsalz 0.1M Bu₄NPF₆) in einer elektrochemischen Küvette ausgeführt: Stefan Hien, Dissertation, Universität Regensburg, **1995**. Das Potential wurde alternierend zwischen Oxidation und Reduktion geschaltet (siehe Einschub in Abbildung 2, elektrochemische Schaltfrequenz 1 s⁻¹, Abtastgeschwindigkeit des Spektrometers 240 nm min⁻¹). Die diskreten Signale sind das Ergebnis der relativ niedrigen Schaltfrequenz. Die bathochrome Verschiebung von ca. 20 nm zwischen Fluoreszenz- und ECL-Spektrum kann Reabsorptionseffekte durch die höhere Farbstoffkonzentration im ECL-Experiment sowie Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften durch das Leitsalz zugeschrieben werden.
- [9] Lit. [6a] zufolge fluoresziert VHF nicht.
- [10] Zur Analyse von FRET-Prozessen: P. Wu, L. Brand, *Anal. Biochem.* **1994**, *218*, 1–13. Die folgenden Gleichungen gelten: $k_{\text{FRET}} = (1/\tau_D)(R_0/r)^6$ mit dem Abstand r der FRET-Partner und der Lebensdauer τ_D des unbeeinflussten Donors **3** (5.15 ns in CH₂Cl₂). $R_0^6 = 8.875 \times 10^{-5} (\kappa^2 \Phi_D J / n^4)$ mit $J = \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$, dem Überlappungsintegral der Fluoreszenz des Donors (d.h. **3** in CH₂Cl₂) mit der Absorption des Acceptors nach Entfaltung des Absorptionsspektrums von **1b**. $\kappa^2 = 2/3$ berücksichtigt als Geometriefaktor die zufällige Orientierung der beiden Unterheiten, Φ_D ist die Fluoreszenzquantenausbeute des unbeeinflussten Donors (d.h. von Modellverbindung **3**: $\Phi_D = 0.95$ in CH₂Cl₂), und n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels.
- [11] Wenn keine anderen Desaktivierungsprozesse stattfinden, gilt $k_{\text{FRET}} = (1/\tau_{DA}) - (1/\tau_D)$, wobei τ_{DA} die Fluoreszenzlebensdauer des FRET-Ensembles ist. Durch Kombination der Gleichungen in Lit. [10] und [11] lässt sich dann ein Wert für r ableiten.
- [12] J. Aihara, K. Araya, K. Chiba, Y. Matsunaga, *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes* **1980**, *18*, 199–210.
- [13] K. Kelnhöfer, A. Knorr, Y.-H. Tak, H. Bässler, J. Daub, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 188–192.
- [14] J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.