

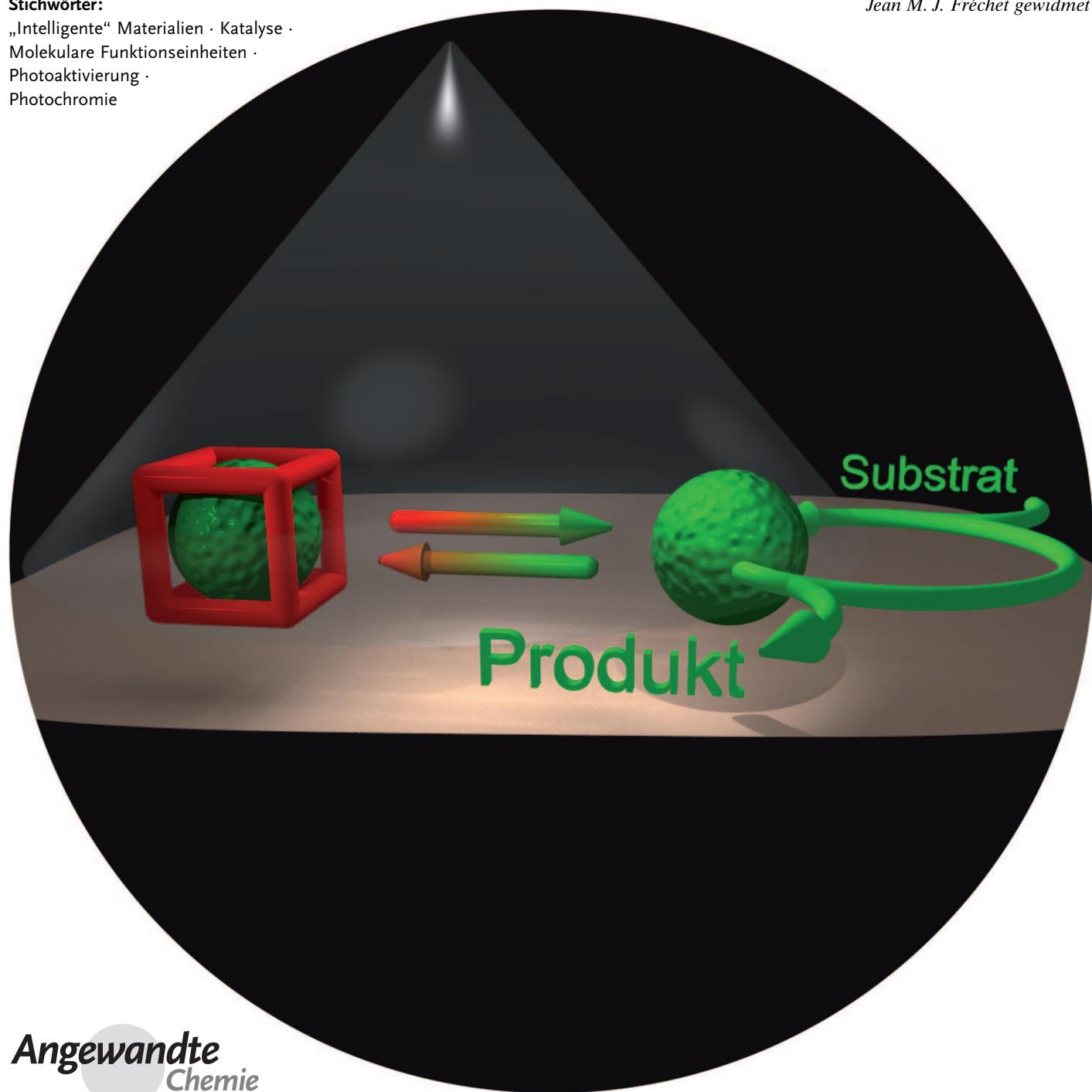
# Künstliche lichtgesteuerte Katalysatorsysteme

Ragnar S. Stoll und Stefan Hecht\*

Stichwörter:

„Intelligente“ Materialien · Katalyse ·  
Molekulare Funktionseinheiten ·  
Photoaktivierung ·  
Photochromie

Jean M. J. Fréchet gewidmet



**K**ontrolle über einen Gegenstand oder einen gesamten Prozess auszuüben, ist zweifelsohne der ultimative Beweis für dessen Verständnis und ermöglicht erst die vollständige Nutzung seines Potenzials. Vor diesem Hintergrund haben Chemiker in den vergangenen Jahrzehnten für die meisten (relevanten) chemischen Reaktionen nicht nur eine Vielzahl von Katalysatoren entwickelt und optimiert, sondern vor kurzem auch damit begonnen, Steuerungselemente in das Katalysatordesign einzuführen. Diese integrierten Kontrolleinheiten werden durch Einwirkung geeigneter Stimuli reguliert, wobei Licht aus wissenschaftlicher und technologischer Sicht vermutlich am attraktivsten ist. Bestrahlung kann hierbei prinzipiell sowohl Aktivität als auch Selektivität in einem gegebenen katalytischen System mit hoher räumlicher und zeitlicher Präzision steuern, die zu einer allgemeinen Lokalisierung und Verstärkung des optischen Signals und dessen Umwandlung in chemische Aktivität führt. Während in der Natur dieses Konzept bereits erfolgreich Anwendung findet, im Speziellen beim Sehprozess und bei der Photobewegung, eröffnen derartige künstliche lichtgesteuerte katalytische Systeme einzigartige Möglichkeiten und verfügen über ein hohes Potenzial für zukünftige Anwendungen. In diesem Aufsatz beschreiben wir die grundsätzliche Idee der lichtgesteuerten Katalyse basierend auf photoaktivierbaren und photoschaltbaren Systemen und diskutieren relevante Beispiele aus der älteren und neueren Literatur.

„Was der Geist eines Menschen erschaffen kann, kann sein Charakter kontrollieren.“

Thomas A. Edison

## 1. Einleitung

Alle grundlegenden Funktionen der belebten Natur, angefangen bei Energiegewinnung und -umwandlung über interne und externe Kommunikation bis hin zu Wachstum und Reproduktion, werden von einer ausgefeilten biochemischen Maschinerie gelenkt, die auf eine rein molekulare Basis zurückzuführen ist. Diese Prozesse werden durch komplex vernetzte funktionale Einheiten – häufig im Zusammenspiel mit Proteinen – gesteuert, deren Aktivität durch innere und äußere Reize reguliert werden kann. Ebenso ist es in künstlichen Materialien entscheidend, die Struktur auf molekularer und höher geordneter Ebene zu kontrollieren und zu manipulieren, um fortgeschrittene und reaktionsfähige Funktionen zu erhalten. Zu diesem Zweck müssen funktionelle molekulare Einheiten geschaffen werden, deren Funktionen durch geeignete Stimuli kontrolliert werden können.<sup>[1]</sup> Üblicherweise werden reizgesteuerte inter- und intramolekulare Reorganisationsprozesse, die unter anderem Faltung und Aggregation involvieren, dazu genutzt, wichtige Funktionen, wie mechanisches Verhalten, Masse- und Ladungs-transport, optoelektronische und magnetische Eigenschaften sowie chemische Reaktivität, zu beeinflussen. Letzteres hat seinen Reiz, da sogar kleine Änderungen der chemischen

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5177
2. Photoaktivierbare Katalysatorsysteme	5179
3. Photoschaltbare Katalysatorsysteme	5185
4. Ausblick	5195

Reaktivität, die durch einen Stimulus hervorgerufen werden, im Laufe eines oder mehrerer Katalysezyklen insgesamt verstärkt werden können. Es ist nicht zu bestreiten, dass durch Implementierung solch einer Kontrollmöglichkeit über die katalytische Funktion eines synthetischen Systems die Tür zu neuen faszinierenden Eigenschaften und attraktiven Zukunftsanwendungen geöffnet wird. Aus der Sicht eines Chemikers erscheint die Idee, die Aktivität und Selektivität eines beliebigen Katalysators zeitlich und räumlich zu modulieren, äußerst ansprechend.

Um die bestmögliche Kontrolle zu erreichen, bedarf es einer eingehenden Analyse der vorhandenen Stimuli. In der Natur findet man, dass die Mehrzahl der biologischen Prozesse durch chemische Reize wie Protonen- und Ionenkonzentrationen reguliert wird, aber auch durch Interaktion mit spezifischen kleinen Molekülen, die sowohl als spezifische Effektoren als auch als Inhibitoren agieren können. Das chemische Potenzial lässt sich besonders elegant auf elektrochemische Weise manipulieren, wodurch eine präzise Abstimmung und Dosierung der benötigten Energiemenge erreicht werden kann. Trotzdem konnte im Zusammenhang mit steuerbarer Katalyse bisher nur von wenigen erfolgreichen Beispielen berichtet werden.<sup>[2]</sup> Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser Reiz notwendigerweise auf die Grenzfläche beschränkt ist, die durch die Elektrodenoberfläche vorgegeben ist und weiterhin die Anwesenheit eines geeigneten Elektrolyten und damit eines polaren Mediums erfordert.

Neben der Änderung des chemischen Potenzials, kann auch der trivial erscheinende Stimulus Temperaturänderung

[\*] Dr. R. S. Stoll, Prof. Dr. S. Hecht  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-6940  
E-Mail: sh@chemie.hu-berlin.de  
Homepage: <http://www.hechtlab.de>

zu sehr effektiven und nicht-linearen Änderungen der katalytischen Aktivität führen, die sich z. B. in der Anwendung von DNA-Polymerase aus Thermophilen für die Polymerasekettenreaktion widerspiegeln. Selbst feinste Konformationsänderungen, die z. B. durch Temperaturänderungen in Kombination mit statistischen Schwankungen ausgelöst werden, können sich drastisch auf die Enzymaktivität auswirken.<sup>[3]</sup> Die Auswirkungen von Temperaturänderungen auf latente Katalysatorsysteme sind hinreichend bekannt, und von einigen beeindruckenden Beispielen wurde kürzlich berichtet.<sup>[4]</sup> Obwohl es verschiedene Methoden gibt, einem System thermische Energie zuzuführen – sei es homogen oder inhomogen durch konventionelles Heizen, Mikrowellenbestrahlung oder durch Ultraschall –, kann eine präzise räumliche und zeitliche Kontrolle kaum erreicht werden und wird des Weiteren durch schnelle Wärmeabgabe erschwert.

Im Gegensatz zu Temperatureinflüssen sind mechanische Kräfte als äußerer Reiz eine unkonventionelle Alternative, die aber von der Natur im Tastsinn und für die auditive Wahrnehmung manifestiert wurde. Dank der Fähigkeit, einerseits kleine Kräfte präzise messen und andererseits einzelne Moleküle manipulieren zu können, konnten thermodynamische Reaktionsparameter, wie Bindungsstärken, erfolgreich mit mechanischen Kräften korreliert werden.<sup>[5]</sup> Jedoch konnte die Mechanochemie<sup>[6]</sup> erst vor kurzem erfolgreich dazu genutzt werden, chemische Transformationen durch Anwendung makroskopischer mechanischer Kräfte zu induzieren.<sup>[7]</sup>

Schließlich ist aber auch elektromagnetische Strahlung<sup>[8]</sup> dafür bekannt, chemische Prozesse auszulösen. Licht als Stimulus birgt vermutlich die meisten Vorteile, da es mithilfe moderner Optik bequem manipuliert werden kann und so den Aufbau hochparalleler Prozesse ermöglicht. Wichtig ist hierbei, dass die präzise Auswahl der geeigneten Wellenlänge für die elektronische Anregung eine kontrollierte Induktion chemischer Reaktivität ermöglicht. Während die verwendeten Energiequanten eine hohe Zeitauflösung erlauben, ist die räumliche Auflösung, die erreicht werden kann, klassischerweise durch die Beugung begrenzt (direkt proportional zur Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahlten Lichts).<sup>[9]</sup>

Die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ist am besten in der Photosynthese – der (historischen)

Grundlage für die weltweite Energieversorgung – ersichtlich. Bei der Photosynthese wird Lichtenergie zur Ladungstrennung eingesetzt, welche die thermodynamische Triebkraft zur Produktion energiereicher, biologischer (Treib)stoffe liefert. Im Mittel werden acht Photonen des Sonnenlichts entweder für die Freisetzung eines O<sub>2</sub>-Moleküls oder für die Fixierung eines CO<sub>2</sub>-Moleküls gebraucht.<sup>[10]</sup> Neben der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie kann ein durch Licht gegebener Impuls mittels Katalyse verstärkt werden.<sup>[11]</sup> Dies ist auf beeindruckende Weise im Prozess des Sehens manifestiert, bei dem bereits die Erfassung weniger Photonen in ein chemisches Signal übersetzt wird, das anschließend über eine Kaskade biochemischer Prozesse eine Verstärkung erfährt und schließlich in einem „Neuronenfeuerwerk“ mündet, das mit der visuellen Wahrnehmung verknüpft ist.<sup>[12]</sup> Grundlegende biologische Prozesse, wie lichtgeleitete Bewegung und Wachstum bei Pflanzen (Phototaxie, Photonastie und Phototropismus),<sup>[13]</sup> sind weitere beachtliche Beispiele für die Wichtigkeit natürlicher photoresponsive Systeme, die durch an Lichtimpulse gekoppelte Katalysekreisläufe realisiert werden.

Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen die besondere Attraktivität, die von der Nachahmung solcher natürlichen Systeme in künstlichen lichtgesteuerten Katalysatorsystemen ausgeht.<sup>[14, 15]</sup> Diese Systeme können durch konzeptionell sehr unterschiedliche Ansätze verwirklicht werden, die Photokatalyse und photokontrollierte thermische Katalyse (Abbildung 1) sowie lichtinduzierte Kettenreaktionen einschließen. Es ist zu beachten, dass erhebliche Unterschiede bei der Nomenklatur von Prozessen bestehen, die Katalyse in Kombination mit Licht einschließen, und der Leser sei auf einige repräsentative Übersichtsartikel auf diesem Gebiet verwiesen.<sup>[16]</sup>

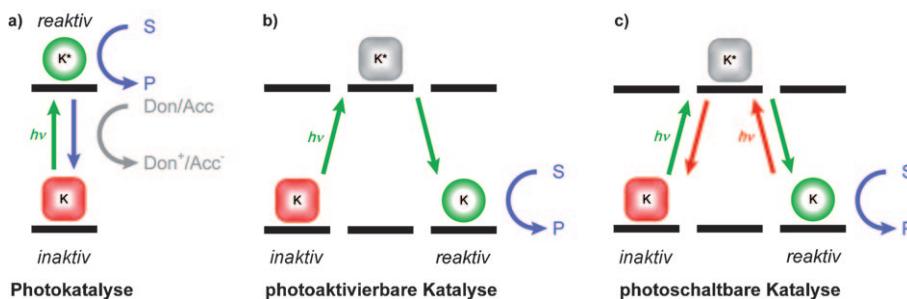
Beim Prozess der Photokatalyse (Abbildung 1a) nimmt ausschließlich der angeregte Zustand des Katalysators am katalytischen Kreislauf teil. Der Katalysator hat in seinem Grundzustand keine katalytische Aktivität, und der Katalysekreislauf ist typischerweise an einen Elektronentransfer gekoppelt. Es handelt sich also um einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET), bei dem der erzeugte angeregte Zustand das chemische Potenzial für das Ablauen einer ansonsten endothermen Reaktion bereitstellt. Abgesehen von



Ragnar S. Stoll, geboren 1979 in Bad Homberg, studierte Chemie an der Freien Universität Berlin (1999–2004). Dort erlangte er sein Diplom in der Gruppe von Stefan Hecht mit einer Arbeit über die Synthese und das Aggregationsverhalten von chiralen Squarainderivaten. Während seiner Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr und an der Humboldt-Universität zu Berlin entwickelte er photoschaltbare Piperidinbasen und erhielt seinen Doktortitel im Jahre 2009. Für seine Dissertation wurde er mit dem Fischer-Nernst-Preis ausgezeichnet. Derzeit ist er als Postdoktorand bei J. Fraser Stoddart an der Northwestern University (USA) tätig, wo er sich mit mechanoresponsive mechanisch verknüpften Molekülen beschäftigt.



Stefan Hecht, Jahrgang 1974, studierte Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin und promovierte 2001 an der University of California, Berkeley, in der Gruppe von Prof. Jean M. J. Fréchet. Von 2001 bis 2004 baute er als Sofia Kovalevskaja-Preisträger der Alexander von Humboldt-Stiftung seine eigene Arbeitsgruppe an der Freien Universität Berlin auf und war anschließend von 2005 bis 2006 Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Seit 2006 hält er den Lehrstuhl für Organische Chemie und Funktionale Materialien am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Seine Forschungsinteressen reichen von der synthetischen makromolekularen und supramolekularen Chemie bis hin zur Oberflächenchemie.



**Abbildung 1.** Allgemeine Ansätze zur photochemischen Kontrolle katalytischer Aktivität: a) Echte Photokatalysatoren, die aus ihrem kurzlebigen, angeregten Zustand reagieren. b) Photoaktivierbare Katalysatoren, die im Zuge einer photochemischen Reaktion die katalytisch aktive Spezies irreversibel generieren. c) Photoschaltbare Katalysatoren, die mithilfe geeigneter Photochrome zwischen ihrer inaktiven und aktiven Form hin- und herschalten können. In den Fällen (b) und (c), die Gegenstand dieses Aufsatzes sind, entsteht die katalytische Aktivität im Grundzustand. Die inaktive Spezies (der AUS-Zustand des Katalysatorsystems) wird rot dargestellt, während die aktive Spezies (AN-Zustand des Katalysatorsystems) grün dargestellt ist. Die Rot/Grün-Farbcodierung sowie die Abkürzungen für Katalysator (K), Substrat (S) und Produkt (P) werden im Aufsatz durchgehend beibehalten.

der bereits genannten Photosynthese involviert Photokatalyse anorganische Photokatalysatoren und deren Nanopartikel,<sup>[17]</sup> ebenso wie organische Photokatalysatoren, angefangen bei Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren,<sup>[18]</sup> die beispielsweise in der photodynamischen Therapie Anwendung finden,<sup>[19]</sup> bis hin zu lichtgetriebenen biokatalytischen Oxidationen<sup>[20]</sup> und hochentwickelter enantioselektiver PET-Katalyse.<sup>[21]</sup> Ein allgemeines Merkmal der Photokatalyse ist die stöchiometrische Verwendung von Photonen verbunden mit Quantenausbeuten  $\Phi \leq 1$ . Man beachte, dass Quantenausbeuten größer als eins, wie sie beispielsweise bei photoinduzierten Polymerkettenreaktionen auftreten, nicht zwangsläufig mit katalytischen Prozessen in Verbindung stehen.

Im Unterschied zur Photokatalyse umfasst die photokontrollierte thermische Katalyse die lichtgesteuerte Reaktivität des Grundzustands eines gegebenen Katalysators. Dieses Konzept ist theoretisch auf jeden thermischen Katalysator anwendbar und hat deswegen einen wesentlich breiteren Anwendungsbereich, gesetzt den Fall, es steht eine geeignete Schnittstelle zwischen Katalysator und Lichtstimulus zur Verfügung. Eine solche Schnittstelle könnte eine steuerbare Photoreaktion sein ( $\Phi \leq 1$ ), die den Katalysator aktiviert, der das Substrat in Produktmoleküle umwandelt, und somit zu einer Verstärkung des Lichtsignals und zu einer Gesamtquantenausbeute größer eins führt ( $\Phi > 1$ ). Im Falle einer irreversiblen Photoreaktion wird das inaktive Katalysatorsystem als „eingesperrt“<sup>[22]</sup> (Abbildung 1b) bezeichnet, und es erfährt durch den Lichtimpuls eine einmalige Aktivierung.<sup>[23]</sup> Demgegenüber beruhen photoschaltbare Systeme (Abbildung 1c) auf reversiblen Photoreaktionen, die das Schalten zwischen aktivem und inaktivem Katalysator ermöglichen.

Photokontrollierte thermische Katalyse ist offensichtlich ein lohnendes, wenn auch herausforderndes Konzept, das großes Potenzial für die Realisierung von „intelligenten“ Katalysatoren birgt. Neuerdings besteht ein starkes Bestreben zur Entwicklung solch ausgeklügelter Systeme, und die ersten vielversprechenden Resultate deuten auf eine span-

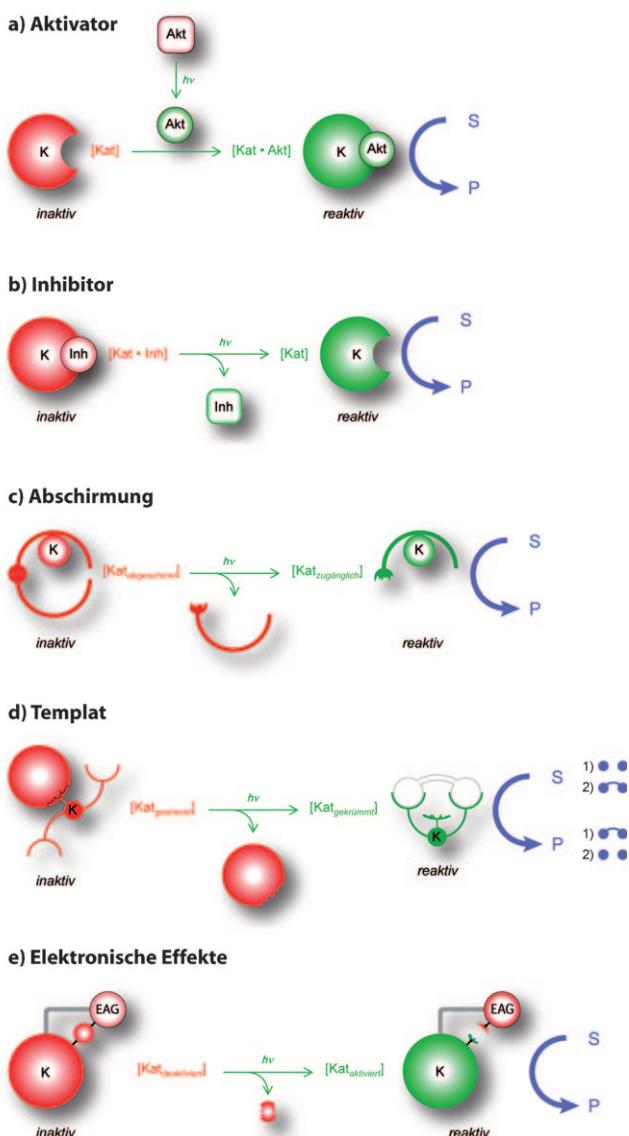
nende Zukunft auf diesem Gebiet hin, auf dem eines Tages Synthesekimiker die Möglichkeit haben werden, die Reaktivität wie auch die Selektivität eines gegebenen Katalysators mit einem Lichtstrahl zu kontrollieren.<sup>[24]</sup> In diesem Aufsatz fassen wir die Arbeiten auf dem Gebiet der künstlichen<sup>[25]</sup> lichtgesteuerten Katalysatorsysteme zusammen und legen besonderes Augenmerk auf die photoaktivierten und photoschaltbaren (thermische) homogene Katalyse. Wir werden allgemeine Betrachtungen zum Entwurf solcher Katalysatoren vorstellen und deren Umsetzung anhand von Beispielen aus der Literatur diskutieren.

## 2. Photoaktivierbare Katalysatorsysteme

### 2.1. Allgemeine Designansätze

Im Fall der phototaktivierbaren Katalyse löst Bestrahlung eine irreversible Photoreaktion aus, die eine inaktive Katalysatorspezies in eine aktive Form umwandelt, die in der Lage ist, eine bestimmte chemische Reaktion zu katalysieren (Abbildung 1b). Die Kopplung der Photoreaktion an die Bereitstellung einer katalytisch aktiven Einheit kann mit konzeptionell verschiedenen Ansätzen verwirklicht werden (Abbildung 2).

In der Biochemie „befreit“ die lichtinduzierte Abspaltung einer photolabilen Schutzgruppe<sup>[25b,26]</sup> ein aktivierend wirkendes, kleines Molekül, z.B. einen Cofaktor, der seinerseits üblicherweise einen biologischen Katalysator, z.B. ein Enzym, aktiviert (Abbildung 2a). Während diese Strategie bei künstlichen Katalysatorsystemen eher unüblich ist, wurde der umgekehrte Ansatz bereits häufiger realisiert, also die lichtinduzierte Entfernung einer hemmenden Einheit, beispielsweise eines Liganden, vom aktiven Zentrum und somit die Generierung des aktiven Katalysators, z.B. eines Metallkomplexes (Abbildung 2b). Eine geringfügige Variation dieses Konzepts besteht in einer photoinduzierten Abspaltung in der Nähe des aktiven Zentrums, wodurch es zu einer Entschirmung des Katalysators kommt, der nun produktiv mit dem Substrat interagieren kann (Abbildung 2c). Ein komplizierterer Fall liegt vor, wenn das Substrat (oder mehrere Substrate) mithilfe eines Katalysatortemplats präorganisiert wird, das sich im Zuge der Photoreaktion durch eine geometrische Umlagerung bildet (Abbildung 2d). Schließlich kann eine Photoreaktion auch zu einer veränderten elektronischen Kopplung zwischen einem aktivierenden oder deaktivierenden Substituenten und dem aktiven Zentrum führen. Diese Modulation kann prinzipiell von einer Photodissociation, die zu einer Störung der elektronischen Wechselwirkung führt (Abbildung 2e), oder von einer Photoaddition oder



**Abbildung 2.** Konzeptionelle Ansätze für den Entwurf photoaktivierbarer Katalysatoren, in denen der Lichtreiz eine irreversible Aktivierung der katalytisch aktiven Spezies auslöst: a) Photochemische Freisetzung eines Aktivators aus einem in einem Käfig „gefangenen“ Derivat. b) Photochemisch induzierte Abspaltung eines Inhibitors (oder Liganden) von seinem Komplex mit dem Katalysator. c) Photochemische Entfernung von Katalysatorbestandteilen vom aktiven Zentrum, was zu einem effektiv entschirmten Zustand führt. d) Photochemische Umlagerung, z. B. durch Abspaltung einer sterisch anspruchsvollen Gruppe, zu einem Templat, das durch Präorganisation der Reaktanten entweder die Bindungsknüpfung (1) oder die Bindungsspaltung (2) katalysiert. e) Photochemisch induzierte Änderung der elektronischen Eigenschaften des aktiven Zentrums, z. B. durch Unterbrechung der Kommunikation, d. h. der  $\pi$ -Konjugation, mit einer elektronisch aktiven Gruppe (EAG, d. h. Elektronendonor- oder Elektronenakzeptoreinheit).

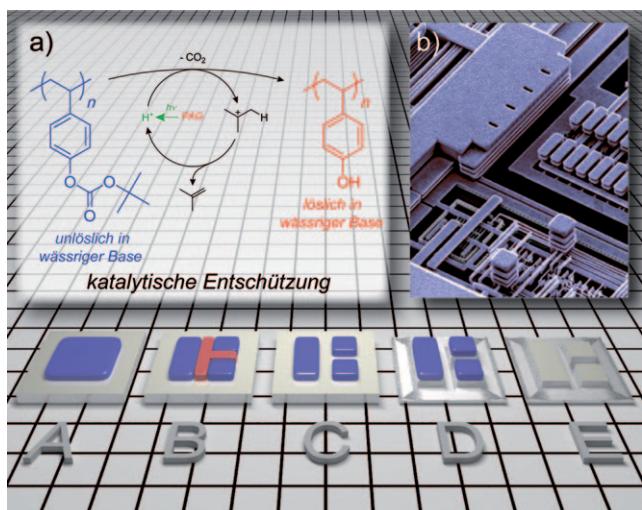
einer Photoumlagerung, die Veränderungen der  $\pi$ -Konjugation verursacht, hervorgerufen werden.

Im Prinzip sollten alle im vorigen Abschnitt vorgestellten Ansätze die Konstruktion photoaktivierbarer Katalysatoren ermöglichen, jedoch stützen sich fast alle in der Literatur bekannten Beispiele auf die Freisetzung eines inhibierten Katalysators (Abbildung 2b), und in den folgenden drei

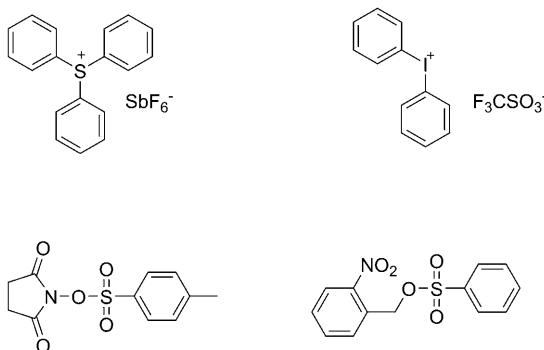
Abschnitten werden die prominentesten Beispiele näher erläutert.

## 2.2. Photoaktivierbare Brønsted-Säuren

Die photoinduzierte Bildung von Brønsted-Säuren, wie Protonen, ist aufgrund der enormen Bedeutung photolithographischer Techniken in der Halbleiterindustrie das bedeutendste Anwendungsgebiet der photoaktivierbaren Katalyse. Photolithographie (und Photographie) nutzen die Fähigkeit des Lichts, chemische Transformationen mit räumlicher Auflösung zu induzieren und dabei deutliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen den beleuchteten und unbeleuchteten Regionen des Films herbeizuführen. Diese unterschiedlichen Eigenschaften kodieren ein vorgegebenes geometrisches Muster, das üblicherweise bei der Entwicklung durch Auflösung der beleuchteten Regionen des Films entsteht und anschließend durch einen Ätzprozess auf das Substrat (in der Regel einen Halbleiter) übertragen wird, wohingegen die unbeleuchteten Regionen des Films die darunterliegende Oberfläche schützen (Abbildung 3, unten). Während herkömmliche Photolacke auf Löslichkeitsunterschieden beruhen, die im Zuge der Bestrahlung entstehen und stöchiometrische Photonenmengen erfordern, führte die Entwicklung von Photosäurebildnern<sup>[27]</sup> („photoacid generators“, PAGs, Schema 1) in Kombination mit altbewährter



**Abbildung 3.** Chemisch verstärkte Photolacke:<sup>[28]</sup> Dünne Schichten von Photolacken (A, unten) werden durch eine Maske kurzwelligem UV-Licht (aktuell ArF-Laser mit  $\lambda_{\text{irr}} = 193 \text{ nm}$ ) ausgesetzt, um ein gewünschtes Muster zu erhalten (B), das nach der Entfernung der belichteten Bereiche übertragen werden kann (C, das Szenario eines positiven Resist) und durch anschließendes Ätzen der darunter liegenden Siliziumoberfläche (D) die gewünschte nanostrukturierte Halbleiteroberfläche ergibt (E). a) Chemische Verstärkung und die dadurch erhöhte Empfindlichkeit kann durch den photochemisch ausgelösten, katalytischen Entschützungskreislauf erreicht werden, indem Photosäurebildner (PAGs, siehe Schema 1) verwendet werden, d. h. „gefangene“ Protonen, die eine chemische Umsetzung katalysieren, die zu großen Löslichkeitsunterschieden zwischen den belichteten und unbelichteten Regionen führt. b) Beispiele für einen hochentwickelten, integrierten Schaltkreis (Mikrochip), der durch die Wiederholung der lithographischen Schritte (A)–(E) erzeugt wurde.



**Schema 1.** Photosäurebildner (PAGs), die üblicherweise in der Photolithographie verwendet werden (siehe Abbildung 3).<sup>[27]</sup>

allgemeiner Säurekatalyse zur Entwicklung von chemisch verstärkten Photolacken (Abbildung 3) durch Ito, Willson und Fréchet.<sup>[28]</sup> Es ist anzumerken, dass PAGs Protonen in einem irreversiblen Schritt freisetzen und sich darin von Photosäuren und Superphotosäuren unterscheiden, bei denen ultraschneller Protonentransfer im angeregten Zustand mit anschließender Rekombination auftritt.<sup>[29]</sup>

Bestraht man PAGs, häufig Oniumsalze oder geschützte Sulfonsäuren<sup>[27]</sup> (Schema 1), so durchlaufen sie eine Bindungsspaltung in reaktive Fragmente, die unter Freisetzung von Protonen rekombinieren. In Kombination mit schwach koordinierenden Anionen können auf diese Weise starke Säuren gebildet werden. Die freigesetzten Protonen sind in der Lage, eine chemische Umsetzung, die mit erheblichen Löslichkeitsunterschieden verbunden ist, zu katalysieren, beispielsweise die säurekatalysierte Entschützung Polymergebundener Phenolgruppen (Abbildung 3a). Katalyse liefert den Schlüssel für die Effizienz dieses Prozesses, da bereits ein Proton im Mittel ungefähr 1000 Phenolgruppen freisetzen kann.<sup>[28b,30]</sup> Schöpft man den lichtgesteuerten Katalysezyklus also aus, so bewirken bereits wenige Photonen ausgeprägte Löslichkeitsunterschiede beim Entwicklungsprozess mit basischer wässriger Lösung. Die dadurch stark erhöhte Empfindlichkeit des photolithographischen Prozesses schlägt sich direkt in der qualitativ hochwertigen Replikation der Struktur der ursprünglichen Maske nieder, was durch die immer leistungsfähigeren Architekturen heutiger Mikrochips auf eindrucksvolle Weise demonstriert wird (Abbildung 3b).

Obwohl die Kombination aus Photoinitiiierung und einem Katalysezyklus die Empfindlichkeit der Photolacke bedeutend gesteigert hat, können physikalische Grenzen, die durch das Beugungsgesetz vorgegeben sind, nicht überwunden werden. Das bedeutet, dass die Größe der Bauteile zwangsläufig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmt wird<sup>[9]</sup> und die durch Licht kontrollierbare Form der Bauteile auf zwei Dimensionen pro lithographischem Schritt beschränkt ist. Indes konnte durch die Entwicklung der Zweiphotonenanregung die Auflösung verbessert und, viel wichtiger noch, das Verfahren auf die dritte Dimension ausgeweitet und somit die Laser-unterstützte dreidimensionale Fertigung von Bauteilen im Nanometerbereich ermöglicht werden.<sup>[31]</sup>

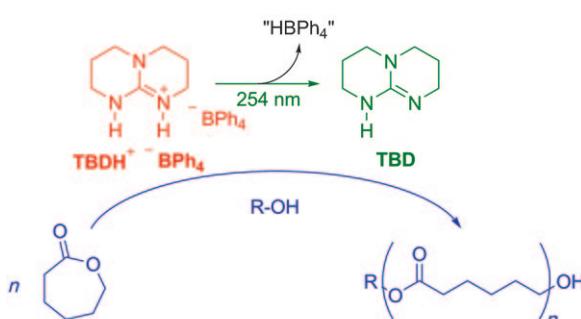
Während in dem oben beschriebenen Beispiel das photogenerierte Proton direkt als Katalysator wirkt, kann es in einer sich anschließenden stöchiometrischen Säure-Base-Reaktion auch dazu genutzt werden, um einen weiteren Katalysator zu aktivieren, wie es in Abschnitt 2.4 für latente Olefinmetathesekatalysatoren beschrieben wird. Komplementäre Photobasenbildner,<sup>[27b,32]</sup> die durch Bestrahlung Aminbasen freisetzen, wurden ebenfalls entwickelt, jedoch konnte ihr Potenzial in der allgemeinen Basenkatalyse noch nicht ausgenutzt werden. Während die bereits dargelegten Beispiele zeigen, dass die lichtinduzierte allgemeine Säure- und Basenkatalyse effizient eingesetzt werden kann, um chemische Umsetzungen durchzuführen, scheint es zweifellos vorteilhaft, auch höher entwickelte, metallfreie bzw. metallhaltige Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme photoaktivierbar zu können.

### 2.3. Photoaktivierbare Organokatalysatoren

Die überwältigende Mehrheit der Arbeiten auf dem Gebiet der Organokatalyse beschäftigt sich mit der Umsetzung kleiner Moleküle und damit verbundenen Selektivitäten, insbesondere mit der Enantioselektivität, wohingegen sehr viel weniger Aufmerksamkeit auf Organokatalysatoren gerichtet wurde, die in der Lage sind, die Umsetzung von kleinen Monomeren zu wachsenden Polymerketten zu katalysieren.<sup>[33]</sup> Dennoch könnte die Polymerisationskatalyse offensichtlich von der Möglichkeit der Photokontrolle profitieren, da die üblicherweise schnellen Kinetiken der Photoreaktionen eine schnelle und örtlich genaue Initiierung ermöglichen. Licht könnte also dafür genutzt werden, die Polymersynthese zu einem bestimmten Zeitpunkt und an einem bestimmten Ort zu starten – eine für zukünftige Anwendungen in Materialien sehr vielversprechende Eigenschaft.

Wie in wegbereitenden Arbeiten von Hedrick, Waymouth und Mitarbeitern gezeigt wurde, kann die ringöffnende Polymerisation von Lactiden und cyclischen Lactonen als lebende Polymerisation durchgeführt werden, wenn man nucleophile Organokatalysatoren wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)<sup>[34]</sup> oder verschiedene N-heterocyclische Carbene (NHCs)<sup>[35]</sup> verwendet oder alternativ bifunktionelle wasserstoffbindende Organokatalysatoren wie Thioharnstoff-Amin-Systeme,<sup>[36]</sup> 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD)<sup>[37]</sup> und fluorierte Alkohole<sup>[38]</sup> einsetzt. In einem bemerkenswerten Fall gelang es den Autoren sogar, die thermisch induzierte reversible Dissoziation eines latenten NHC-Alkohol-Addukts zu nutzen, um die Polymerisationsaktivität des NHC-Katalysators durch Temperatursprünge an- und auszuschalten.<sup>[4a]</sup> Die erste und bisher einzige Realisierung eines photoaktivierbaren Organokatalysators, der Polymerisationen auslösen kann, wurde von der Gruppe um Wang beschrieben (Schema 2).<sup>[39]</sup>

Die Autoren stellten das Salz von TBD und Tetraphenylborsäure her, das aufgrund der protonierten difunktionalen Guanidineinheit des TBD als Polymerisationskatalysator inaktiv ist. Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) führte zur Bildung von freiem TBD. Tetraphenylborat ist als Gegenion essenziell für die Photodeprotonierung, da sich das ver-



**Schema 2.** UV-Bestrahlung des Säure-Base-Addukts aus 1,5,7-Triaza-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) und Tetraphenylborsäure setzt TBD frei, das die lebende Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton katalysiert.<sup>[39]</sup>

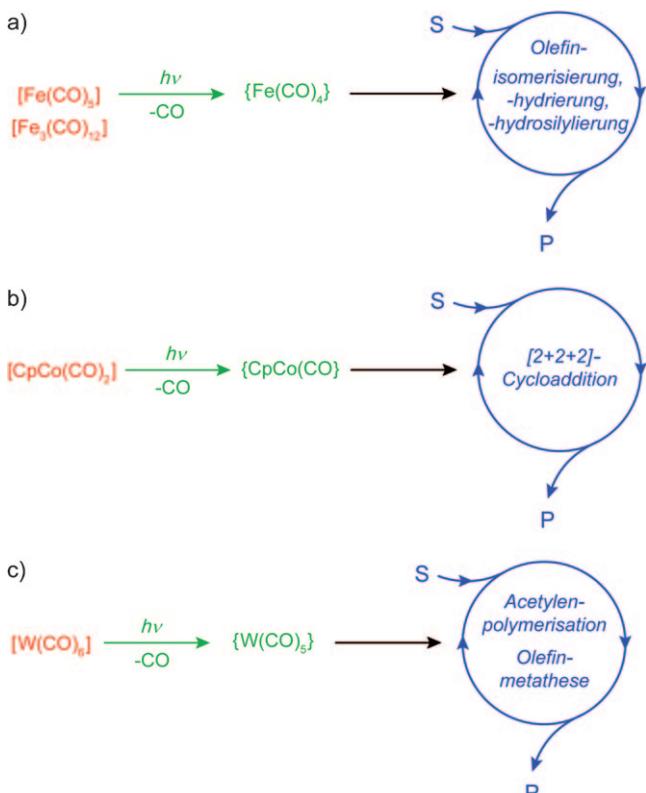
wandte TBD-HCl-Addukt als nicht photoaktiv erwies. Die Autoren gehen davon aus, dass das Tetraphenylboratanion nach Photoanregung umlagert und daraufhin ein Proton von der Guanidiniumeinheit abstrahieren kann. Die Gesamtquantenausbeute für diesen Prozess beträgt 18% bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm. Wird freies TBD auf diese Weise in reinem  $\epsilon$ -Caprolacton generiert, so läuft dessen Ringöffnungspolymerisation als lebende Polymerisation ab und liefert wohldefiniertes Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Schema 2). Des Weiteren wurde die Fähigkeit von TBD, Umesterungen zu katalysieren, genutzt, um Poly(methylmethacrylat) mit 2-Hydroxyethylcellulose photochemisch zu vernetzen. Darüber hinaus wurde ein photovernetbares Polymer entwickelt, das beide notwendigen funktionellen Gruppen, d.h. Ester- und Hydroxygruppen, in einem Polymer enthält. In allen Fällen folgte auf eine anfängliche kurze Bestrahlungszeit (wenige Minuten) für die Photoaktivierung eine ausgedehnte Zeit der „Dunkelreaktion“ (mehrere Stunden), die für die thermische Polymerisation bzw. Vernetzung notwendig ist. Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, hat der photoaktivierbare TBD-Katalysator den Vorteil, dass er einfach bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert werden kann, ohne seine Photoaktivität zu verlieren. Bemerkenswerterweise scheint die Adduktbildung mit Tetraphenylborsäure einen allgemeinen Zugang zu verschiedenen photoaktivierbaren organischen Basen zu liefern. Ein Beispiel hierfür ist eine photoaktivierbare Phosphazenebase, von der in unabhängigen Untersuchungen nachgewiesen wurde, dass sie die stereoselektive Ringöffnungspolymerisation von Lactid katalysiert.<sup>[40]</sup>

Überraschenderweise wird in der Literatur bis heute nur über sehr wenige andere erfolgreiche Beispiele berichtet, die photoaktivierbare Organokatalysatoren beschreiben. Man könnte vermuten, dass das mit den relativ hohen Energien zusammenhängt, die benötigt werden, um gewöhnliche photolabile Schutzgruppen anzuregen, und der damit einhergehenden Gefahr, den Organokatalysator zu beschädigen. Erst kürzlich wurde deswegen Organokatalyse mit Photoredox-Katalyse vereint,<sup>[41]</sup> wobei Rutheniumtrisbipyridin-Komplexe ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) die bereits im sichtbaren Bereich des Spektrums angeregt werden können, Anwendung finden und somit die Voraussetzungen für lichtgetriebene – nicht lichtgesteuerte – Organokatalyse erfüllen.<sup>[21]</sup>

## 2.4. Photoaktivierbare Übergangsmetall-Katalysatoren

Eine Möglichkeit, hochenergetische Anregungen zu umgehen, ist die Verschiebung der für die Photodissociation benötigten Strahlung hin zu längeren Wellenlängen. Dieser Ansatz konnte erfolgreich in Komplexen realisiert werden, in denen tiefliegende elektronische Übergänge, wie Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge (MLCT) möglich sind, die auch im vorangegangenen Beispiel des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes genutzt werden können. In vielen Beispielen konnte gezeigt werden, dass Bestrahlung den Liganden austausch um mehrere Größenordnungen beschleunigen kann. Dabei führt die Photoanregung dazu, dass antibindende Orbitale besetzt werden und somit die Abspaltung eines Liganden erleichtert wird, wodurch wiederum eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum generiert wird. Derartige photochemisch unterstützte Organometallchemie und -katalyse<sup>[16a]</sup> findet vor allem in Carbonylkomplexen Anwendung.<sup>[42]</sup>

Das vielleicht älteste Beispiel geht zurück auf die Arbeiten von Asinger und Mitarbeitern aus den 1960er Jahren, in denen sie die günstige Auswirkung der Bestrahlung mit UV-Licht auf die katalytische Aktivität von Eisencarbonyl-Komplexen für die Isomerisierung von langkettigen Olefinen zeigen konnten (Schema 3a).<sup>[43]</sup> Im Falle einer Bestrahlung mit UV-Licht fanden die Autoren eine sehr viel schnellere Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der fünf



**Schema 3.** Katalytisch aktive Übergangsmetallfragmente, die durch die photochemisch induzierte Dissoziation von Kohlenstoffmonoxid aus Carbonylkomplexen gebildet werden und Verwendung in verschiedenen organischen Umsetzungen finden; a) Eisencarbonyle,<sup>[43–47]</sup> b) Cobaltcarbonyle,<sup>[48]</sup> c) Wolframcarbonyle.<sup>[50–53]</sup>

möglichen *n*-Undecene, was auf die schnellere Bildung von  $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ -Fragmenten, die den Katalysezyklus einleiten, hindeutet. Nachfolgende detaillierte Studien von Wrighton und Mitarbeitern ergaben eine Quantenausbeute von  $\Phi_{366\text{nm}} \approx 500$  für die Isomerisierung von 1-Penten zu 2-Penten mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  als Photokatalysator, der Umsatzraten von  $\text{TON} > 1000$  aufweist.<sup>[44]</sup> Ihre Ergebnisse belegen eindeutig, dass lichtinduzierte, aber dennoch thermisch getriebene Katalyse in ihrem System stattfindet. Die Autoren konnten den Anwendungsbereich dieser Photokatalyse auf die Hydrierung von Olefinen mit  $\text{H}_2$  unter milden Bedingungen (25 °C, 1 atm)<sup>[44]</sup> sowie auf deren Hydrosilylierung ausdehnen.<sup>[45]</sup> Weiterhin waren sie in der Lage, die benötigte Einstrahlungswellenlänge durch den Einsatz von Clustern wie  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  oder  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in den sichtbaren Bereich zu verschieben.<sup>[46]</sup> Sie zeigten, dass  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  photochemische Vorstufen für extrem aktive und schnelle homogene Katalysatoren sind.<sup>[47]</sup>

Das Konzept der photochemisch induzierten Übergangsmetallkatalyse wurde durch Vollhardt und Mitarbeiter auch auf andere, noch anspruchsvollere organische Reaktionen übertragen, z.B. auf die Cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen von Alkinen, Olefinen und Nitrilen (Schema 3b).<sup>[48]</sup> Die Katalysatorvorstufen  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und insbesondere  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  zeigten deutlich gesteigerte Aktivitäten bei (kontinuierlicher) Bestrahlung. Da der thermische Katalyseprozess jedoch erhöhte Temperaturen benötigt, wurde auch in Abwesenheit von Licht eine nicht vernachlässigbare thermische Hintergrundreaktivität beobachtet, da die CO-Abspaltung nicht nur durch Bestrahlung, sondern auch durch Erhitzen ermöglicht wird.

Reaktive Fragmente anderer Übergangsmetalle, speziell von Molybdän und Wolfram, können Carben- und Carbinkomplexe bilden,<sup>[49]</sup> die in verschiedenen Umsetzungen von Alkenen und Alkinen katalytisch aktiv sind. Wiederum wurden typischerweise die Carbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  als photochemische Vorstufen der aktiven Katalysatoren eingesetzt. Masuda et al. beschrieben beispielsweise die UV-induzierte Polymerisation verschiedener Acetylene mit  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  als Katalysatorvorstufe (Schema 3c).<sup>[50]</sup> Entweder wurde der aktive Katalysator vor der Zugabe des Monomers Phenylacetylen durch Bestrahlung von  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  in Gegenwart von  $\text{CCl}_4$  erzeugt oder durch Bestrahlung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  in Gegenwart von 2-Chlor-1-phenylacetylen, was darauf hinweist, dass Cl-Abstraktion eine Schlüsselrolle bei der Katalysatorbildung spielt. In beiden Fällen folgte der photochemischen Initiierung (30 min) eine ausgedehnte Zeitspanne (24 h) der im Dunkeln ablaufenden Polymerisation, die Polyacetylene mit hohen Molekulargewichten ( $M_w = 80\,000\text{--}400\,000$ ) lieferte. Später konnten Geoffroy und Mitarbeiter die Notwendigkeit für halogenhaltige Lösungsmittel oder Monomere vermindern, indem sie die Photolyse von  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  in Hexan in Gegenwart eines geeigneten Monomers durchführten.<sup>[51]</sup> Interessanterweise ist im Fall von Acetylen die Bestrahlung zur Initiierung der Polymerisation, die danach im Dunkeln fortschreitet, ausreichend, während im Fall von Phenylacetylen die Polymerisation nachlässt, sobald die Bestrahlung gestoppt wird. Wahrscheinlich ist der *in situ* mit Acetylen erzeugte

Katalysator sehr viel reaktiver als die phenylsubstituierte Spezies. Die Autoren konnten beweisen, dass der aktive Carbenkatalysator über eine Alkin-Vinylen-Umlagerung gebildet wird.

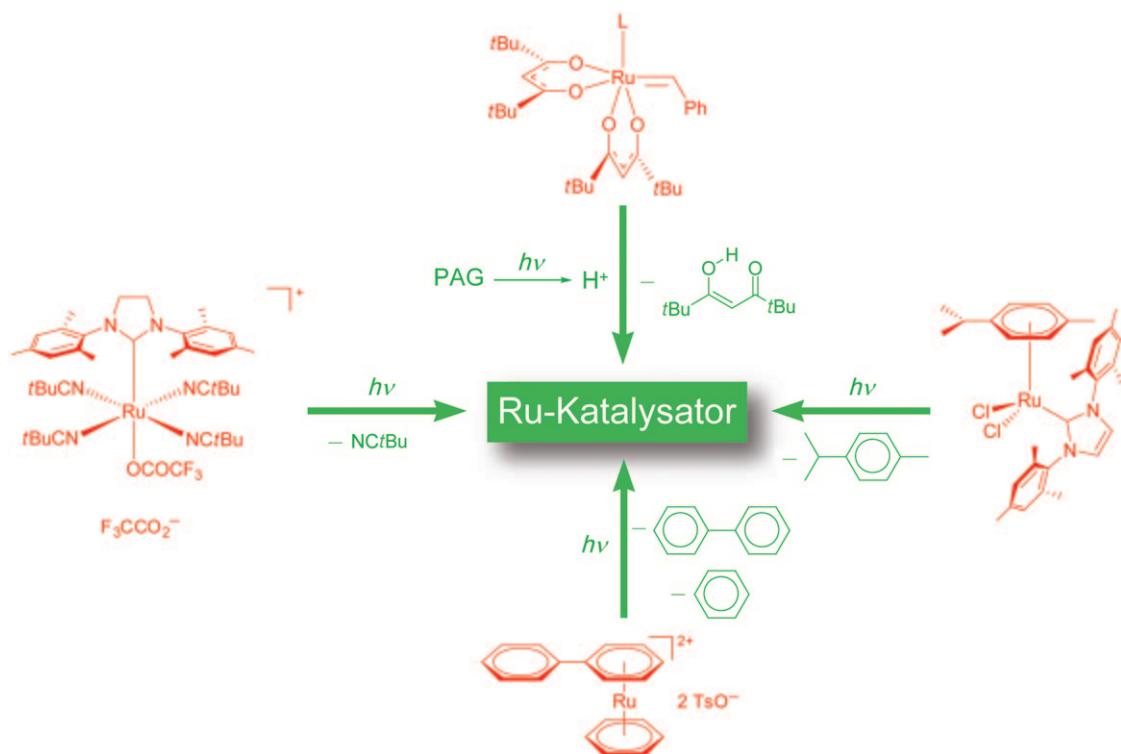
Schon frühe Arbeiten von McNelis wie auch von Dubois zeigten, dass durch Bestrahlung des  $[\text{W}(\text{CO})_6]/\text{CCl}_4$ -Systems Katalysatoren für die Olefinmetathese erzeugt werden können, deren Aktivität jedoch recht gering ist.<sup>[52]</sup> Später präsentierte Schaaf et al. einen wohldefinierten Olefinmetathesekatalysator vom Schrock-Typ, der durch die photoinduzierte  $\alpha$ -H-Abstraktion in einer  $[\text{L}_x\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ -Vorstufe gebildet wurde.<sup>[53]</sup> Die katalytische Aktivität der gebildeten Wolframcarbenkomplexe wurde durch die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) verfolgte Polymerisation von Dicyclopentadien demonstriert.

Die Entwicklung wohldefinierter Katalysatoren auf Rutheniumbasis ermöglichte verschiedene Arten der Olefinmetathese, sowohl Ringschluss- und Kreuzmetathese (RCM und CM) als auch Ringöffnungs- und acyclische Dienmetathesepolymerisationen (ROMP und ADMET), mit nie da gewesener Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.<sup>[54]</sup> Auf der Grundlage dieser Entwicklungen gelangen mehreren Arbeitsgruppen Fortschritte bei der Photoinitierung latenter Versionen dieser Katalysatoren,<sup>[55]</sup> sowohl für Polymerisationen (Schema 4) als auch für die Umsetzung mit kleinen Molekülen (Schema 5).

Im Fall der Polymerisationskatalyse, die latente Olefinmetathesekatalysatoren verwendet, gelang es Mühlbach und Mitarbeiter, den positiven Effekt von Licht auf die Polymerisationsaktivität nachzuweisen.<sup>[56]</sup> Sie fanden heraus, dass die photochemische Aktivierung im Fall von Ru-Aren-Sandwich-Komplexen in der Abwesenheit des Monomers am effizientesten ablief (Schema 4, unten). Dabei wird ein koordinativ ungesättigtes Ru-Zentrum erzeugt, das für ROMP mit unterschiedlich stark gespannten bicyclischen Olefinen, die im nachfolgenden Schritt zu der bestrahlten Mischung gegeben werden, eine hohe katalytische Aktivität aufweist.

Da auf Ruthenium basierende, photoaktivierbare Katalysatoren des Typs  $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\text{PR}_3]$  bereits vor der Bestrahlung eine signifikante Aktivität aufwiesen, tauschten Hafner und Mitarbeiter das Rutheniumzentrum gegen Osmium aus.<sup>[57]</sup> Die daraus resultierenden, weniger aktiven Katalysatoren auf Osmiumbasis können eine thermische ROMP von Norbornen nicht initiieren; nach anfänglicher Bestrahlung mit UV-Licht (200-W-Hg-Lampe, 5 min) erhält man hingegen aktive ROMP-Katalysatoren. Dieser Effekt konnte nur bei der Verwendung von sterisch anspruchsvoll substituierten Phosphanen ( $\text{R} = \text{Cy}$  oder  $i\text{Pr}$ ) als Hilfsliganden beobachtet werden (die große Öffnungswinkel zur Folge haben),<sup>[58]</sup> wohingegen Katalysatoren mit sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanderivaten nur eine sehr geringe oder gar keine Polymerisationsaktivität zeigten.

Ein alternativer Weg, die thermische Aktivität der Ru-Metathesekatalysatoren zu mindern, ist die Feinabstimmung der Ligandenumgebung. In diesem Zusammenhang haben NHCs<sup>[59]</sup> enorme Aufmerksamkeit auf sich gezogen<sup>[60]</sup> und erwiesen sich als sehr geeignet, um sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften am Metallzentrum zu modulieren. In einem wichtigen Beispiel berichteten Noels



**Schema 4.** Photolabile Vorstufen von Rutheniumcarbenkomplexen, die die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) cyclischer Olefine katalysieren. Die Photoinitierung wird durch die Dissoziation von labilen Liganden wie Arenen (unten),<sup>[56–58]</sup> *p*-Cymol (rechts)<sup>[59]</sup> und Nitrilen (links)<sup>[62]</sup> ausgelöst. In Verbindung mit Photosäurebildnern (PAGs) kann die Entfernung der Hexamethylacetylacetonatliganden (Me<sub>6</sub>acac) durch lichtgesteuerte Protonierung erreicht werden (oben).<sup>[63]</sup>

und Mitarbeiter von [Ru(*p*-Cymol)Cl<sub>2</sub>NHC]-Komplexen (Schema 4, rechts) für die Polymerisation von Cycloocten.<sup>[61]</sup> Durch die Bestrahlung mit Licht einfacher, „weißer“ 40-W-Leuchtmittelröhren oder Glühbirnen konnte ein nahezu quantitativer Umsatz der Monomere erreicht werden, und es wurden Polymere mit Molekulargewichten  $M_w > 500\,000$  gebildet. Im Vergleich dazu lieferte die im Dunkeln durchgeführte Polymerisation einen Monomerumsatz von lediglich 22% und  $M_w \approx 21\,000$ , was auf eine thermische Hintergrundaktivität hindeutet. Interessanterweise erreicht man in den durch die Bestrahlung des Katalysators erhaltenen Polymeren eine engere Polydispersität (PDI = 1.33, verglichen mit PDI = 1.53) sowie einen kleineren Gehalt an *cis*-Olefinen (weniger als 20% verglichen mit 36%). Es ist plausibel anzunehmen, dass die Anregung die Abspaltung des  $\eta^6$ -gebundenen Cymolliganden und die damit verbundene Bildung des hoch reaktiven Ru-NHC-Fragments bewirkt. Das Substitutionsmuster beeinflusst die elektronische Anregung, die für die Cymol-Dissoziation (450 nm) verantwortlich ist, und ermöglicht somit die Verwendung von sichtbarem Licht zur Photogenerierung des aktiven Katalysators.

Um die räumliche Auflösung für potenzielle Anwendungen in der Oberflächenstrukturierung zu erhöhen, verwendeten Buchmeiser und Mitarbeiter UV-Licht (254-nm-Hg-Lampe oder 172-nm-Xe<sub>2</sub>-Excimerlaser) für die Photogenerierung von Ru-Katalysatoren für die ROMP von verschiedenen Norbornen-Monomeren und von Cycloocten.<sup>[62]</sup> Zu

diesem Zweck verwendeten sie kationische Ru-NHC-Komplexe mit vier äquatorialen *tert*-Butylnitrigliganden (Schema 4, links), von denen einer im Zuge der Bestrahlung abgespalten wird und dabei das gewünschte, koordinativ ungesättigte Ru-NHC-Fragment zurücklässt. Kürzere Wellenlängen führen bei der Bestrahlung zu einer schnelleren Initiierung, quantitativem Monomerumsatz und Polymeren mit  $40\,000 < M_w < 880\,000$  und relativ breiten PDIs. Wesentlich ist auch die Tatsache, dass die Mischung der Monomere und der Katalysatorvorstufen allein keine Reaktion zeigte und somit die Reaktivitätsunterschiede zwischen dunklen und beleuchteten Regionen nutzbringend für die Herstellung photostrukturierter Polymerüberzüge auf Glassubstraten verwendet werden könnten.

Erst vor kurzem beschrieben Grubbs und Mitarbeiter einen vielseitig anwendbaren, konzeptionell neuen Ansatz, der PAGs für die photoinduzierte Entfernung der Liganden in Ru-Carbenkomplexen verwendet (Schema 4, oben).<sup>[63]</sup> In ihrem System scheinen die photogenerierten Protonen die Substitution beider Me<sub>6</sub>acac-Liganden durch Chloridionen zu erleichtern. Der Ersatz durch Chloridionen ist eine nötige Voraussetzung für die Erzeugung aktiver Katalysatorspezies, da ein Austausch der Chloridgegenionen im PAG gegen nicht-nucleophile Nonaflat-Ionen (Nonaflat = Perfluor-1-butansulfonat) keinen aktiven Katalysator ergibt. Es werden also zwei Äquivalente PAG pro Katalysatoräquivalent für eine komplett Aktivierung benötigt. Die photogenerierten

reaktiven Ru-Intermediate sind in der Lage, sowohl RCM von Diolefinsubstraten mit exzellenten Umsätzen als auch ROMP von Cycloocten und einer Vielzahl funktionalisierter Norbonen-Monomere zu katalysieren. Dabei wurde beobachtet, dass die erhaltenen Molekulargewichte durchweg höher waren ( $8500 < M_w < 187000$ ) als durch das Verhältnis Monomer zu Initiator (Katalysator) vorhergesagt. Dies deutet auf eine unvollständige Katalysatoraktivierung selbst bei kontinuierlicher Bestrahlung der Reaktionsmischung hin. Abfangexperimente mit (2-Isopropylalkoxy)-*trans*- $\alpha$ -methylstyrol führten zu der vorsichtigen Formulierung eines hochreaktiven 14-Elektronen-Intermediats, das man auch im Katalysezyklus der zugrundeliegenden Grubbs-Katalysatoren vom Typ I antrifft. Es muss betont werden, dass im Unterschied zu den vorherigen Beispielen mit Ru-Präkatalysatoren der photochemische Schritt, d.h. die Säurebildung, mechanistisch getrennt von der Katalysatoraktivierung, d.h. dem Ligandenaustausch, abläuft. Dies stellt einen konzeptionell neuen und vielseitigen Ansatz für die Entwicklung lichtgesteuerter Katalysatoren dar, da sich prinzipiell eine Vielzahl von Ligandensubstitutionen für die Generierung katalytisch aktiver Spezies ausgehend von inaktiven Übergangsmetallpräkatalysatoren eignet.

Die Möglichkeiten, Ru-Carbenkomplexe für Umsetzungen kleiner Moleküle, speziell in der RCM, zu photoaktivieren, wurden von den Gruppen von Dixneuf (Schema 5)<sup>[64]</sup> und Fürstner<sup>[65]</sup> umfassend untersucht. Dixneuf und Mitarbeiter verwendeten einen kationischen 18-Elektronen-Ru-Allenyliden-Komplex,<sup>[66]</sup> der dafür bekannt ist, RCM von bis zu  $C_{17}$ -verbrückten  $\alpha,\omega$ -Dienen zu katalysieren. Sie konnten zeigen, dass die katalytische Aktivität dieses Komplexes nach anfänglicher Bestrahlung über 0.5 h, gefolgt von einer thermischen Reaktion bei 80 °C, deutlich höher war als bei der unter gleichen Bedingungen im Dunkeln durchgeführten Reaktion. Den Autoren gelang es, diese lichtaktivierbaren Katalysatoren für die Bildung einer Reihe von Dihydrofuran-Derivaten ausgehend von verschiedenen Allylpropargylethern mit guten bis sehr guten Ausbeuten zu nutzen. Wie in den vorangehenden Beispielen bereits angedeutet wurde,<sup>[56a,57]</sup> geht man davon aus, dass der *p*-Cymolligand bei Bestrahlung ab-

gespalten wird. Später beschrieben Fürstner und Ackermann eine praktischere Anwendungsweise, in der sie den aktiven Metathesekatalysator ausgehend von dem Ru-Dimer [ $[Ru(p\text{-Cymol})Cl_2]_2$ ] in Gegenwart von  $PCy_3$  und dem  $\alpha,\omega$ -Dien-Substrat in einem „gut beleuchteten Abzug“ *in situ* erzeugten.<sup>[65]</sup> Die photochemische Generierung der aktiven Ru-Spezies, die die RCM zur Bildung cyclischer Olefine mit mittleren bis großen Ringen ( $5 \leq n \leq 21$ ) katalysiert, scheint bemerkenswert effizient abzulaufen.

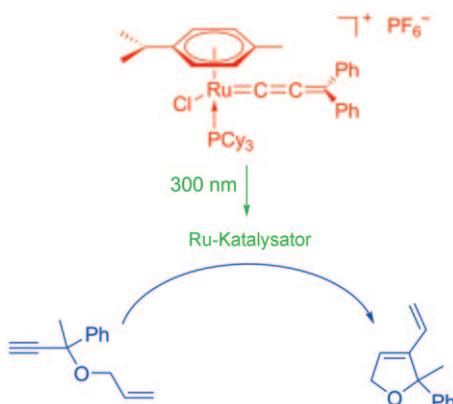
In neueren Arbeiten wurden Ru-NHC-Komplexe auch für Umsetzungen kleiner Moleküle mittels lichtinduzierter Olefinmetathese genutzt. Während Dixneuf und Mitarbeiter [ $[Ru(p\text{-Cymol})Cl_2(NHC)]$ ] sowohl in der Katalyse von RCM mit Dienen als auch von CM mit Styrol einsetzen,<sup>[67]</sup> beschrieben Lemcoff und Mitarbeiter Ru-NHC-Komplexe mit Carben-Sulfid-Chelatliganden, um RCM von Dienen und ROMP cyclischer Olefine zu katalysieren.<sup>[68]</sup> In beiden Fällen führte die Bestrahlung zu einer verbesserten katalytischen Aktivität. Im ersten Fall bewirkt das Licht höchstwahrscheinlich die Abspaltung des *p*-Cymol-Liganden, wohingegen im zweiten Fall durch die Bestrahlung eine Umlagerung ausgelöst wird, die zur Bildung einer freien Koordinationsstelle durch Spaltung einer Ru-S-Bindung führt.

### 3. Photoschaltbare Katalysatorsysteme

#### 3.1. Allgemeine Designansätze

Anders als bei photoaktivierbaren Photokatalysatoren wird im Fall der photoschaltbaren Katalysatorsysteme Strahlung eingesetzt, um eine *reversible* Photoreaktion auszulösen, die wiederum einen thermischen Katalysezyklus schaltet. Um dieses Funktionsschema zu realisieren, müssen photochrome Einheiten<sup>[69]</sup> in das Katalysatorsystem integriert werden.<sup>[70]</sup> Dadurch kann die Reaktivität eines photoschaltbaren Katalysators mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge an- und ausgeschaltet werden, wobei ein geeignetes Photochrom die Schnittstelle zwischen System und Stimulus darstellt. Der Zustand mit höherer Reaktivität wird gewöhnlich als AN-Zustand bezeichnet, während beim Zustand geringerer Reaktivität vom AUS-Zustand gesprochen wird. Am besten wird ein photoschaltbares Katalysatorsystem durch das AN/AUS-Verhältnis  $k_{\text{rel}}$  charakterisiert, das durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Substratumsetzungen<sup>[71]</sup> im AN- und AUS-Zustand bestimmt ist, d.h.  $k_{\text{rel}} = k_{\text{AN}}/k_{\text{AUS}}$ . Ein hoher Aktivitätsquotient bedeutet nicht nur eine hohe Reaktivität des AN-Zustandes, sondern auch eine geringe Reaktivität des AUS-Zustandes und somit die Unterdrückung unerwünschter Hintergrundreaktivität, die für langsame Substratumwandlung im AUS-Zustand verantwortlich ist. Verschiedene Voraussetzungen müssen zwingend erfüllt sein, damit gute AN/AUS-Verhältnisse erreicht werden können, die wiederum eine effiziente Modulation – sprich Schaltung – der katalytischen Aktivität gewährleisten.

Auf der einen Seite muss der Zustand der gewünschten Katalysator-Spezies signifikant besetzt sein, was sich in jeweils weit verschobenen photostationären Zuständen (PSSs) der photochemischen Hin- und Rückreaktion niederschlägt. Dies

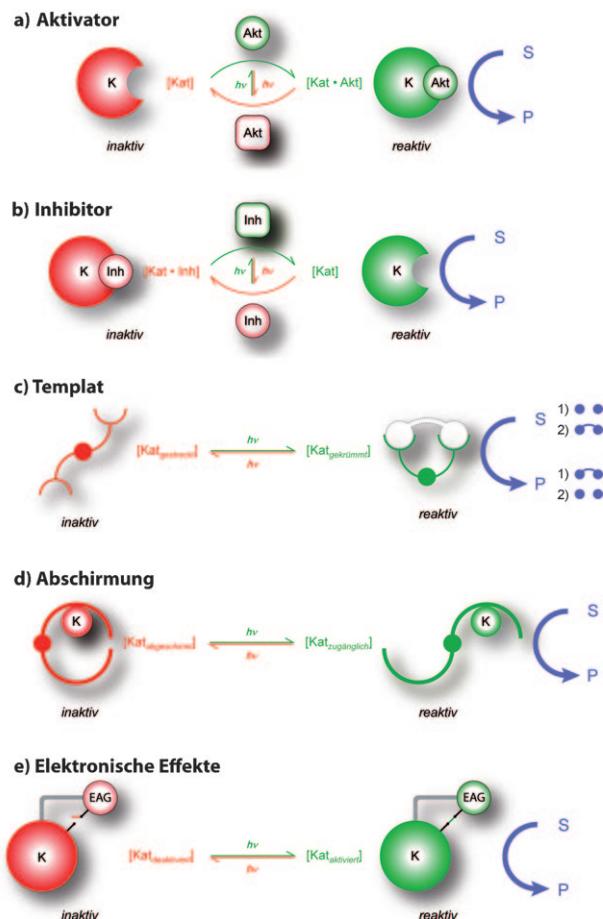


**Schema 5.** Die photochemische Dissoziation eines *p*-Cymol-Liganden aus einem photoaktivierbaren Rutheniumcarbenkomplex liefert einen effektiven Katalysator für die Ringschlussmetathese (RCM) von  $\alpha,\omega$ -Eninen.<sup>[64]</sup>

veranschaulicht auch die Bedeutung der richtigen Wahl des Photochroms sowie aller anderen im System vorhandenen Chromophore. Während günstige Eigenschaften des Photochroms im Hinblick sowohl auf (möglichst) quantitatives und effizientes Schalten in beide Richtungen mit definierten Wellenlängen als auch auf die photochemische Stabilität (Ermüdungsbeständigkeit) erwartet werden, sollte die Anregung im photochromen Teil lokalisiert bleiben und somit konkurrierende Dissipationsprozesse (Energie- und Elektronenübertragung hin zum bzw. weg vom Katalysator) unterdrückt werden.<sup>[72]</sup> Im Prinzip gibt es zwei denkbare Szenarien: Photochrome vom P-Typ, die für das Schalten des Katalysators zwei unterschiedliche Anregungswellenlängen benötigen, und solche vom T-Typ, bei denen eine thermische Rückreaktion auftritt, die neben dem photochemischen Schalten eine weitere Möglichkeit für die Steuerung des Katalysatorsystems liefert. Während der Katalysator im ersten Fall durch die Bestrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge AN-geschaltet wird und aktiv bleibt, bis er durch Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge AUS-geschaltet wird, ist der Katalysator im letzten Fall nur bei dauerhafter Bestrahlung aktiv (wenn man von einer schnellen thermischen Rückreaktion in den AUS-Zustand ausgeht). Im Falle einer ausreichend langen Halbwertszeit des thermodynamisch weniger stabilen Isomers ist sowohl die thermische als auch die photochemische Deaktivierung des Katalysators möglich.

Auf der anderen Seite müssen die veränderten geometrischen und/oder elektronischen Eigenschaften des Photochroms einen starken Einfluss auf die Katalysatorleistung haben, um so die im Verlauf des Photoschaltens auftretenden molekularen Änderungen in die gewünschten Aktivitätsunterschiede umzusetzen. Grundsätzlich können große Strukturveränderungen mit *E-Z*-Isomerisierungen von aromatischen Olefinen und Azoverbindungen, wie Stilben und Azo-benzol, erreicht werden, die wesentlich kleinere Abstände zwischen den beiden Aryltermini in der nicht-planaren *Z*-Konfiguration ( $d_{4,4} \approx 6 \text{ \AA}$ ) verglichen mit der planaren *E*-Konfiguration ( $d_{4,4} \approx 9 \text{ \AA}$ ) aufweisen. Des Weiteren führen elektrocyclische Ringschluss-/Ringöffnungsreaktionen von 1,3,5-Triensystemen, wie in Spiropyranen/Spirooxazinen, Diarylethenen und Fulgiden, zu beträchtlichen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften (Absorption und Emission, Dipolmoment, Redoxpotential usw.) der geschlossenen Ringform verglichen mit dem acyclischen Isomer. Die Kopplung photochromer Reaktivität an die katalytische Aktivität kann auf konzeptionell unterschiedliche Weise erreicht werden (Abbildung 4), abhängig von der jeweiligen geometrischen oder elektronischen Veränderung im Photoschalter.

Die Einführung photochromer Elemente, die für die Steuerung der Aktivität der Katalysatorsysteme notwendig sind, kann entweder durch den direkten Einbau des Photochroms in die Katalysatorstruktur erreicht werden oder durch intermolekulare Wechselwirkung eines geeigneten, photochromen Additivs mit dem aktiven Zentrum des Katalysators. Betrachtet man zunächst den letzten Fall, so kann das photochrome Additiv in einem seiner Schaltzustände entweder als Aktivator (Abbildung 4a) wirken, in Anlehnung an die natürlich auftretende Katalysatorsteuerung durch Cofakto-



**Abbildung 4.** Konzeptionelle Ansätze für den Entwurf photoschaltbarer Katalysatoren, bei denen zwei unterschiedliche Lichtstimuli das katalytische System reversibel zwischen einem aktiven AN-Zustand und einem inaktiven AUS-Zustand hin- und herschalten: a) Ein Photochromer Aktivator wird zwischen einer deaktivierten ungebundenen und einer aktivierenden gebundenen Form geschaltet. b) Ein photochromer Inhibitor wird zwischen einer deaktivierenden gebundenen und einer aktivierten ungebundenen Form geschaltet. c) Ein photochromes Templat wird geschaltet, um die Präorganisation eines Reaktanten zu ermöglichen und somit entweder die Bindungsbildung (1) oder die Bindungsspaltung (2) zu katalysieren. d) Eine photochrome abschirmende Gruppe blockiert den Zugang zu einem aktiven Zentrum in einem Schaltzustand und gewährleistet ihn im anderen. e) Ein Photochrom verursacht eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des aktiven Zentrums, z. B. ermöglicht es elektronische Kommunikation, d. h.  $\pi$ -Konjugation, mit einer elektronisch aktiven Gruppe (EAG, d. h. Elektronendonator- oder Elektronenakzeptoreinheit).

ren, oder als Inhibitor (Abbildung 4b). Das Schalten photochromer Inhibitoren führt also zu deren Dissoziation und „befreit“ somit die katalytisch aktive Spezies, während das Schalten photochromer Aktivatoren zur Bildung eines reaktiven Katalysator-Aktivator-Komplexes führt.

Die kovalente Verknüpfung von Photochrom und Katalysator hat den Vorteil, dass die Wechselwirkung zwischen beiden Einheiten, im Unterschied zu dem oben erläuterten Inhibitor/Aktivator-Ansatz, nicht von ihrer Konzentration abhängt. In biologischen Zusammenhängen eröffnen die photoschaltbaren Affinitätsmarkierungen („affinity labels“), die in der Arbeitsgruppe von Trauner<sup>[73]</sup> entwickelt wurden,

einen relativ allgemeinen Zugang zur kovalenten Modifizierung eines Enzyms und konnten erfolgreich genutzt werden, um endogene Ionenkanäle photoschaltbar zu machen.<sup>[74]</sup> Nutzt man die geometrische Veränderung der photochromen Einheit, die typischerweise mit einer *E*-*Z*-Isomerisierung assoziiert ist, so kann man zwischen zwei Ansätzen unterscheiden. Beim einen Ansatz wird das aktive Zentrum des Katalysators derart verändert, dass durch die Umordnung mehrerer Substratbindungsstellen ein Templat für die Produktbildung entsteht (Abbildung 4c), während beim anderen Ansatz der Zugang zum aktiven Zentrum mithilfe von sterischer Abschirmung reguliert wird (Abbildung 4d).

Im ersten Fall, dem photochromen Templat, beruht die Idee auf der Präorganisation von Reaktanten. Dieses Konzept, das häufig in Enzymreaktionen ebenso wie in der difunktionellen Katalyse zu finden ist, benötigt geeignete Bindungsstellen für die Erkennung des Substrats bzw. der Substrate in der richtigen Orientierung. Bindet man zwei Substratmoleküle an das aktive Templat, so führt die hohe lokale Konzentration (effektive Molarität) zusammen mit der erzwungenen Anordnung, die strukturell dem Übergangszustand ähnelt, zu einer erleichterten Bindungsbildung (Abbildung 4c, Fall 1). Der katalytische Umsatz kann hierbei jedoch durch Inhibition eines stark bindenden Produkts verhindert werden. Auf der anderen Seite kann eine starke Bindung der Substrate für eine Aktivierung und damit für eine beschleunigte Bindungsdissoziation sorgen (Abbildung 4c, Fall 2).

Der zweite Fall nutzt photoschaltbare sterische Abschirmung, die den Zugang des Substrats zum aktiven Zentrum des Katalysators kontrolliert (Abbildung 4d). Der Zugang zum aktiven Zentrum wird mithilfe einer photochromen Einheit kontrolliert, die im AUS-Zustand eine blockierende Gruppe fixiert. Diese muss die richtige Orientierung aufweisen, um Substrate auf dem Weg zum aktiven Zentrum abzufangen, wohingegen nach Entfernen dieser blockierenden Gruppe im AN-Zustand der freie Zugang zum aktiven Zentrum gewährleistet sein muss. Dabei ist eine sehr effiziente Abschirmung notwendig, um die katalytische Aktivität gänzlich zu unterbinden und ein hohes AN/AUS-Verhältnis zu erhalten.

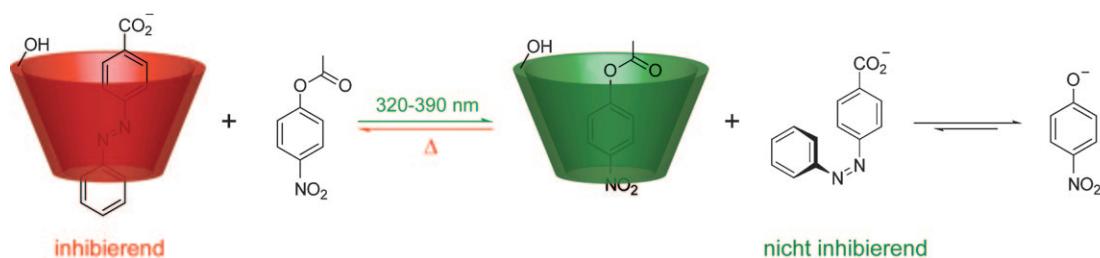
Neben einem leicht zugänglichen katalytisch aktiven Zentrum ist dessen elektronische Natur von überaus großer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems. Die elektronische Manipulation eines Katalysators bildet demzufolge einen fundamentalen Zugang für die Kontrolle

über dessen Aktivität (Abbildung 4e). Insbesondere Photochrome, die auf elektrocyclischen Ringöffnungs-/Ring-schlussreaktionen beruhen, könnten eine nützliche Schnittstelle sein, um das Zusammenspiel von elektronenarmen/elektronenreichen Gruppen mit dem aktiven Zentrum zu steuern. Der Schaltprozess könnte die elektronisch aktive Gruppe entweder an das aktive Zentrum koppeln oder sie von ihm entkoppeln und so eine Aktivierung des Katalysators bewirken. Obwohl dieser Ansatz sehr vielversprechend erscheint, muss fairerweise gesagt werden, dass es alles andere als trivial ist, solch ein elektronisch modulierbares System zu realisieren. In den folgenden vier Abschnitten wird die Umsetzung der oben aufgeführten Designkonzepte beschrieben.

### 3.2. Photochrome Additive

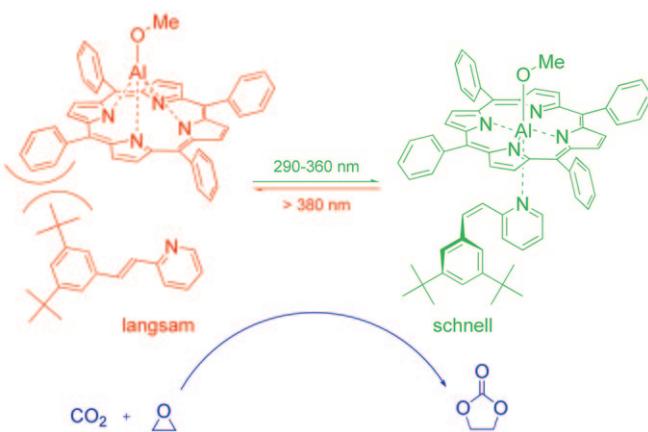
Das erste Beispiel eines photoschaltbaren Katalysatorsystems schilderten Ueno und Mitarbeiter schon im Jahr 1980 (Schema 6).<sup>[75]</sup>  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD) ist bekannt dafür, die Hydrolyse von Phenolesterderivaten zu unterstützen, indem es als Wirt für den hydrophoben Arylrest des Esters fungiert und dadurch den nucleophilen Angriff einer in der Peripherie liegenden Hydroxygruppe an der Esterfunktionalität erleichtert. Durch Einführung von 4-Carboxyazobenzol als photochromen Inhibitor konnte dieses System photoschaltbar gemacht werden.  $\beta$ -CD kann nur das gestreckte *E*-Isomer des Inhibitors binden, wohingegen das gewinkelte *Z*-Isomer aus sterischen Gründen nicht in die Kavität des Cyclodextrins passt.<sup>[76]</sup> Ein System bestehend aus  $\beta$ -CD, 4-Carboxyazobenzol als Inhibitor und 4-Nitrophenylacetat als Substrat in einer gepufferten Lösung (pH 8.7) zeigte vor der Bestrahlung eine geringere Hydrolyseaktivität als entsprechende bestrahlte Proben. Aus Kontrollexperimenten schlossen die Autoren, dass überschüssiges *E*-Azobenzol effizient mit dem 4-Nitrophenylacetat um die Bindungstasche des  $\beta$ -CD konkurriert, während das *Z*-Isomer zu einer solchen Konkurrenz aufgrund sterischer Hinderung nicht fähig ist, weswegen die Esterhydrolyse durch Bestrahlung beschleunigt wird. Jedoch kann hier kein Turnover angegeben werden, da die Konzentrationen des Katalysators und des Inhibitors die Substratkonzentration um eine bzw. annähernd zwei Größenordnungen übersteigen, wodurch der Gesamteffekt sehr klein bleibt.

Die photochemisch kontrollierte Katalyse mithilfe eines photochromen Aktivators wurde von Inoue und Mitarbeitern



**Schema 6.** Ein photoschaltbares Azobenzol agiert in seiner *E*-Konformation durch Bindung im Inneren des  $\beta$ -Cyclodextrinmakrocyclus als Inhibitor der Esterhydrolyse (links), während das entsprechende *Z*-Isomer die Substratbindung nicht inhibiert und die Katalyse der Esterhydrolyse ermöglicht (rechts).<sup>[75]</sup>

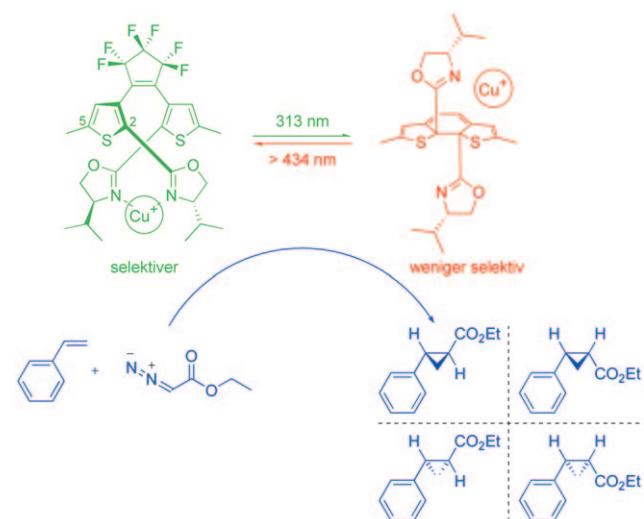
beschrieben.<sup>[77]</sup> Aluminiumporphyrine sind bekannt dafür, die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Propylenoxid zu cyclischem Propylenkarbonat zu katalysieren.<sup>[78]</sup> Eine Umsetzung ist jedoch nur in Gegenwart eines axialen Stickstoffliganden wie *N*-Methylimidazol oder Pyridin zu beobachten. Durch Austausch des Pyridinliganden gegen ein photochromes Stilbazolderivat, das als photoschaltbarer Aktivator fungiert, konnte photochemische Kontrolle über die Umsatzrate erlangt werden (Schema 7). Wahrscheinlich verhindern steri-



**Schema 7.** Ein photoschaltbarer Stilbazol-Hilfsligand kontrolliert die Aktivität eines Aluminium-Tetraphenylporphyrin-Katalysators für die  $\text{CO}_2$ -Aktivierung durch selektive axiale Koordination an das Aluminiumzentrum in der Z-Konfiguration.<sup>[77]</sup>

sche Wechselwirkungen zwischen dem 3,5-Di-*tert*-butylphenylrest des *E*-Stilbazols und dem Porphyrinmakrocyclus eine effiziente Koordination der Pyridineinheit des Stilbazols an das Aluminium-Zentrum, wodurch im AUS-Zustand die Umsetzung gehemmt wird. Isomerisierung des Stilbazols in sein sterisch weniger anspruchsvolles *Z*-Isomer bewirkt die Koordination desselben an das Aluminium-Zentrum des Porphyringerüsts und somit eine Aktivierung des gesamten Katalysatorsystems. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wurde in der Tat eine zehnfach höhere Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen anhand der Bildung von Propylenkarbonat, beobachtet, wobei 5 Mol-% des Al-Porphyrinkatalysators (vermutlich mit der gleichen Menge an Stilbazolderivat) verwendet wurden. Einwirkung von sichtbarem Licht führte zu einer verlangsamten Produktbildung, die wahrscheinlich auf die photochemische *Z*→*E*-Isomerisierung in Verbindung mit Dekomplexierung und Deaktivierung zurückzuführen ist. Obwohl die Umsatzraten nach UV- bzw. Bestrahlung mit sichtbarem Licht sich denen annäherten, die für ex situ präparierte Systeme mit isoliertem *Z*- oder *E*-Stilbazol gemessen wurden, war das beobachtete Schaltverhalten sehr langsam und die generelle Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems niedrig, da ein nennenswerter Umsatz erst über einen Reaktionszeitraum von mehreren Tagen erreicht werden konnte. Interessanterweise wurde die Photoisomerisierung (in beide Richtungen) der Stilbazolliganden nicht durch die Anwesenheit des Al-Porphyrins erschwert, was im Einklang mit früheren mechanistischen Studien in ähnlichen Systemen ist.<sup>[79,80]</sup>

Branda und Mitarbeiter demonstrierten die erfolgreiche Photokontrolle über den stereochemischen Ausgang einer Cyclopropanierung durch Verwendung eines chiralen Dithienylethen(DTE)-Liganden (Schema 8).<sup>[81]</sup> Die Konzepte



**Schema 8.** Ein photoschaltbarer Bis(oxazolin)-Ligand mit Dithienylethenkern zeigt veränderte Diastereo- und Enantioselektivitäten bei der  $\text{Cu}^1$ -katalysierten Cyclopropanierung von Stilbenen aufgrund einer Änderung der Ligandengeometrie, die die Chelatisierung in der geöffneten Form (links) erleichtert, in der geschlossenen Ringform jedoch behindert (rechts).<sup>[81]</sup>

aus Abschnitt 3.1 können dieses System nicht treffend klassifizieren. Betrachtet man die Zusammensetzung des Katalysators aus einem  $\text{Cu}^1$ -Zentralatom und dem chiralen DTE (siehe unten), ist der Ligand als photochromes Additiv anzusehen, das das stereochemische Ergebnis der Cyclopropanierung beeinflusst. Es scheint ebenso angebracht, den Liganden als Templat zu klassifizieren, das entweder eine chirale oder achirale Umgebung induziert. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Autoren das Schalten von Selektivität anstatt von Reaktivität beschreiben, wodurch sich ihr System deutlich von anderen in der Literatur behandelten Beispielen unterscheidet. Bei Betrachtung potenzieller Anwendungen bietet das Schalten von Selektivität vollkommen andere Möglichkeiten als das Schalten von Reaktivität, da letzteres die Änderung der Konnektivität von Atomen erlaubt, während die Schaltung der Selektivität auf die Kontrolle der relativen Orientierung der Atome innerhalb von Moleküleinheiten gleicher Zusammensetzung abzielt (siehe Abschnitt 4).

Betrachtet man die Substitution der 5- und 5'-Positionen, so sind die mit dem Ringschluss und der Ringöffnung von DTE einhergehenden Strukturveränderungen relativ klein, und die Substituenten können deswegen leicht ohne weitreichende Beeinflussung des Schaltverhaltens austauschen. Jedoch wird eine erhebliche strukturelle Änderung für die Substitution der 2- und 2'-Positionen der Thiophenfragmente beobachtet, da deren Abstand durch konrotatorischen Ringschluss und daraus resultierender *anti*-Stellung bedeutend zunimmt (Schema 8, oben). Diese strukturellen Unterschiede zwischen der geschlossenen Ringform und dem

geöffneten Isomer konnten verwendet werden, um photochemische Kontrolle über die Stereoselektivität bei der Cyclopropanierung von Styrol zu erzielen, wobei die Reaktion von Kupfer(I)-Komplexen katalysiert wurde, die sich vom erwähnten chiralen Bis(2-oxazolin)-substituierten DTE-Liganden und einer Cu<sup>I</sup>-Quelle ableiten (Schema 8).

Die Komplexe, die aus dem geöffneten Isomer des Liganden und einer Cu<sup>I</sup>-Quelle gebildet werden, sind in der Lage, die chirale Information des Liganden bei der Addition eines Diazoesters als Carbenquelle an ein Styrolsubstrat auf selbiges zu übertragen. Dabei werden moderate Enantio- und Diastereoselektivitäten erreicht (30% *ee* für das *anti*-Diastereomer, 50% *ee* für das *syn*-Diastereomer, 55:45 *anti:syn*-Diastereomerenverhältnis). Auf der anderen Seite können in der geschlossenen Ringform nicht beide Oxazolineinheiten an dasselbe Cu-Zentrum binden (keine Chelatisierung möglich), was höchstwahrscheinlich sowohl die Komplexbildung und -stabilität als auch die C<sub>2</sub>-Symmetrie, die für einen effizienten Chiralitätstransfer auf das Substrat notwendig ist, beeinflusst. Demzufolge führt die Verwendung des reinen Ring-geschlossenen Liganden (97% Isolierung nach chromatographischer Reinigung mit einem Restgehalt von 3% des offenen Isomers) zu einem signifikanten Verlust an Enantioselektivität (5% *ee* für das *anti*-Diastereomer, 5% *ee* für das *syn*-Diastereomer) bei leicht erhöhter Diastereoselektivität (63:37 *anti:syn*-Diastereomerenverhältnis). Jedoch führte der Ringschluss des Liganden in Anwesenheit von Cu<sup>I</sup> nur zu einem schwachen Verlust an Enantioselektivität (11% *ee* für das *anti*-Diastereomer, 37% *ee* für das *syn*-Diastereomer, 70:30 *anti:syn*-Diastereomerenverhältnis), da der photostationäre Zustand nur 23% des geschlossenen Isomers enthält. Diese Ergebnisse konnten durch Zugabe einer Cu<sup>I</sup>-Quelle zum photostationären Gemisch des Liganden reproduziert werden.

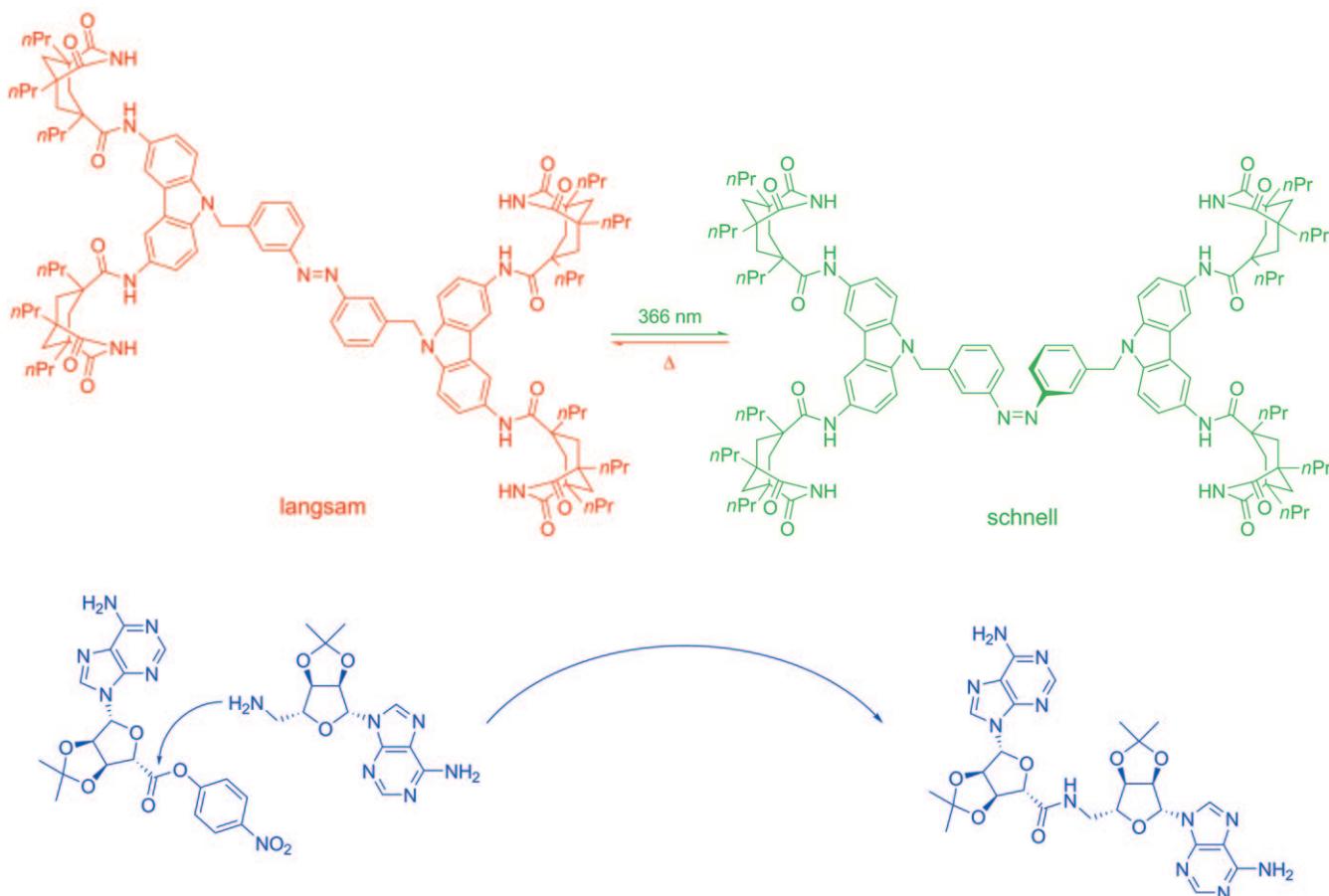
Obwohl diese Beobachtungen trotz mäßiger Selektivitätsänderungen der beiden Isomere das Konzept bestätigen, wird dieses System von eingeschränkter Photoschaltbarkeit beeinträchtigt. Eine Disubstitution der 2,2'-Positionen des DTE-Systems verursacht eine sterische Hinderung bei der Ringschlussreaktion, die dazu führt, dass nur ein geringer Teil der geschlossenen Ringform im photostationären Zustand vorhanden ist, im Einklang mit früheren Ergebnissen von Irie und Mitarbeitern.<sup>[82,83]</sup> Des Weiteren wird die Reversibilität der Photoschaltbarkeit durch die starke Bindung des Liganden an das Cu-Zentrum erschwert. Erst die Zugabe von Acetonitril als Konkurrenzligand zur ursprünglichen Methylchloridlösung ermöglicht zu einem gewissen Grad ein reversibles Ringöffnen und Ringschließen, einhergehend mit  $\Delta ee = 13\%$  (23% *ee* für das ringgeöffnete Isomer und 10% *ee* für die photostationäre Mischung im Fall des *anti*-Diastereomeren). Neben der schlechten Schaltbarkeit in die geschlossene Ringform zeigt das offene Isomer nur niedrige Enantioselektivitäten, wahrscheinlich aufgrund der großen Flexibilität und der damit einhergehenden hohen Zahl an zugänglichen Konformeren im Vergleich zu anderen bekannten, steifen Bis(oxazolin)-Liganden<sup>[84]</sup> sowie weiterhin wegen der weniger guten Passform des Metallions in die Bindungstasche des Liganden, wodurch die möglichen Selektivitätsunterschiede intrinsisch limitiert sind.

### 3.3. Photochrome Template

Das erste Beispiel für photochrome Template wurde von Würthner und Rebek beschrieben, die eine Azobenzol-Einheit zur Anordnung zweier Substratbindungsstellen nutzten (Schema 9).<sup>[85]</sup> Sie verwendeten Carbazolrezeptoren, die sich von Kemps Trisäure ableiten (die bekannt dafür ist, effektiv an Adenin-Einheiten zu binden), und verknüpften diese über einen photochromen Azobenzolkern. So gelang es, die Bildung der Amidbindung zwischen den Substraten mit den notwendigen Adeninresten photochemisch zu kontrollieren. In dem Komplex aus beiden Substraten und dem gewinkelten Z-Azobenzolrezeptor werden die reaktiven Gruppen, in diesem Fall das Amin-Nucleophil und das 4-Nitrophenylester-Elektrophil, in direkter Nachbarschaft zueinander angeordnet, wodurch die effektive Konzentration deutlich erhöht wird. Dies beschleunigt die Bildung der Amidbindung verglichen mit dem gestreckten *E*-Isomer, in dem keine so günstige Anordnung der Substrate zueinander möglich ist. Tatsächlich konnte die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm und der daraus resultierenden Bildung von ca. 50% *Z*-Isomer ungefähr um den Faktor zehn erhöht werden, wobei das *E*-Isomer die Umsetzung nur um den Faktor 1.2 beschleunigte. Aus der Bestimmung der Bindungskonstanten der Substrate zum Templat sowie der Berechnung der Konzentration an trimolekularem Komplex schlossen die Autoren, dass die katalytische Aktivität des *Z*-Isomers ungefähr 50-mal höher ist als die des *E*-Isomers.

Doch auch in Abwesenheit des Katalysators ist die Bildungsgeschwindigkeit des Amids relativ hoch, wodurch das erreichbare AN/AUS-Verhältnis begrenzt ist. Außerdem ist die Produktinhibierung<sup>[86]</sup> in diesem wie auch in vielen anderen Templatssystemen aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Substrat und Produkt ein ernsthafter Nachteil. Es werden daher äquimolare Mengen an Templat für eine effiziente Substratumssetzung benötigt. Selbst dann sorgt jedoch die ungünstige Lage des photostationären Zustandes mit nur 50% reaktivem *Z*-Isomer dafür, dass die effektive Katalysatorkonzentration nur 50% beträgt und somit die Hälfte der potenziellen Katalysatoraktivität ungenutzt bleibt. Der niedrige Gehalt an *Z*-Isomer im photostationären Zustand ist auf die merkliche Absorption des Carbazols im Wellenlängenbereich der Azobenzol-Absorption zurückzuführen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit eines guten Katalysatordesigns, das nicht nur geometrische Faktoren berücksichtigt, sondern auch die photophysikalischen Charakteristika aller Katalysatorkomponenten (siehe Abschnitt 3.1). Außerdem müssen geeignete Reaktanten Adeninreste enthalten, da diese für die Koordination an die beiden Bindungsstellen des photochromen Templat s essenziell sind.

In einem verwandten Ansatz entwarfen Cacciapaglia et al. Template, mit denen sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanolyse von 4-Carboxyacetaniliden in basischer Lösung photochemisch kontrollieren lässt (Schema 10).<sup>[87]</sup> Zweikernige Erdalkalimetallkomplexe von Bis-Kronenethern, die über eine geeignete Brückeneinheit miteinander verbunden werden, sind bekannt dafür, die Ethanolyse von Acetaniliden zu katalysieren. Die direkte Nachbarschaft der

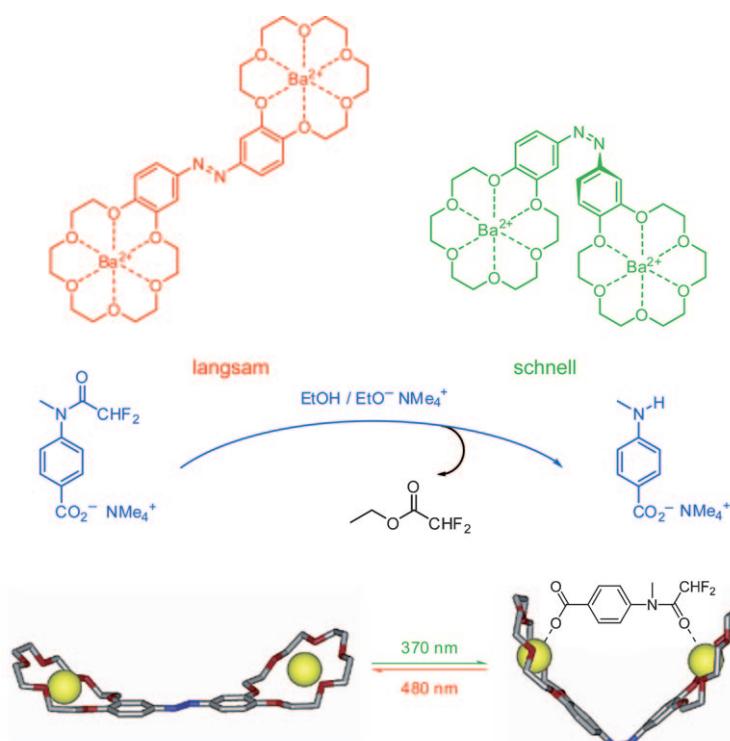


**Schema 9.** Photoschaltbares Templat mit Azobenzolkern und zwei terminalen Nukleosidrezeptoren, das die lichtkontrollierte Amidbindungsbindung durch geeignete Präorganisation der beiden gebundenen Substrate in der Z-Konfiguration ermöglicht.<sup>[85]</sup>

Metallzentren ist notwendig, um die Zweipunktbindung der Anilide sicherzustellen. In Analogie zu den Arbeiten von Shinkai<sup>[88]</sup> und Ueno<sup>[89]</sup> beschrieben, erkannten die Autoren, dass eine *E*-Azobenzol-Brücke für eine Zweipunktbindung zu lang ist, wohingegen das kürzere *Z*-Isomer diesen Bindungsmodus besser unterstützen sollte. Molekülmodellierungen bestätigten die beabsichtigte Nachbarschaft der beiden Metallzentren im AN-Zustand des Katalysators, die für die Zweipunktbindung der Acetanilid-Substrate notwendig ist (Schema 10, unten). Beim Vergleich von bestrahlten mit thermisch äquilibrierten Proben wurde tatsächlich ein Aktivitätsverhältnis  $k_{\text{rel}}$  von 5 bis 6 zwischen dem *Z*- und dem *E*-Isomer für die Ethanolyse von zwei unterschiedlichen Acetanilidsubstraten beobachtet. Bemerkenswerterweise enthält der photostationäre Zustand für die *E*→*Z*-Isomerisierung 95% *Z*-Isomer, was eine effiziente Generierung des Katalysators im AN-Zustand sicherstellt, wohingegen photochemische *Z*→*E*-Isomerisierung zu einem gemischten photostationären Zustand führt, der 81% des *E*- und 19% des *Z*-Isomers enthält. Damit liegt das praktisch erreichbare AN/AUS-Verhältnis bei ungefähr 3. Die Autoren konnten ihr Katalysatorsystem *in situ* mehrmals schalten und so ein alternierendes Aktivitätsprofil erhalten. Des Weiteren waren

sie in der Lage, die Umsetzung sowohl über die Bestrahlungswellenlänge als auch die Bestrahlungsdauer zu steuern.

Wie auch schon in anderen oben diskutierten Beispielen, wird die Leistung des Katalysators durch eine nicht vernachlässigbare Reaktivität im AUS-Zustand verringert (die Autoren bezeichnen diesen Zustand demzufolge als „LOW-Zustand“), die auf die hohe Flexibilität der Kronenetherinheiten zurückgeführt werden kann. Das ermöglicht selbst im gestreckten *E*-Isomer eine aktivierende Präorganisation des Substrats. Wie durch die enge strukturelle Verwandtschaft von Substrat und Produkt zu erwarten ist, spielt außerdem die Inhibition durch das Produkt bei höherem Umsatz eine Rolle. Demzufolge mussten äquimolare Mengen des Katalysators für eine effiziente Katalyse verwendet werden, weshalb man bei diesem System keinen Turnover angeben kann. Außerdem beschränken die strikten strukturellen Anforderungen, die für eine gute Passung des Substrats in die aktivierende Bindungstasche erforderlich sind, das Anwendungsbereich dieses Systems auf die hier untersuchte Hydrolyse spezifischer tertiärer, aromatischer Amide. Die Ausweitung auf eine breitere Klasse von katalysierten chemischen Reaktionen ist kaum vorstellbar.



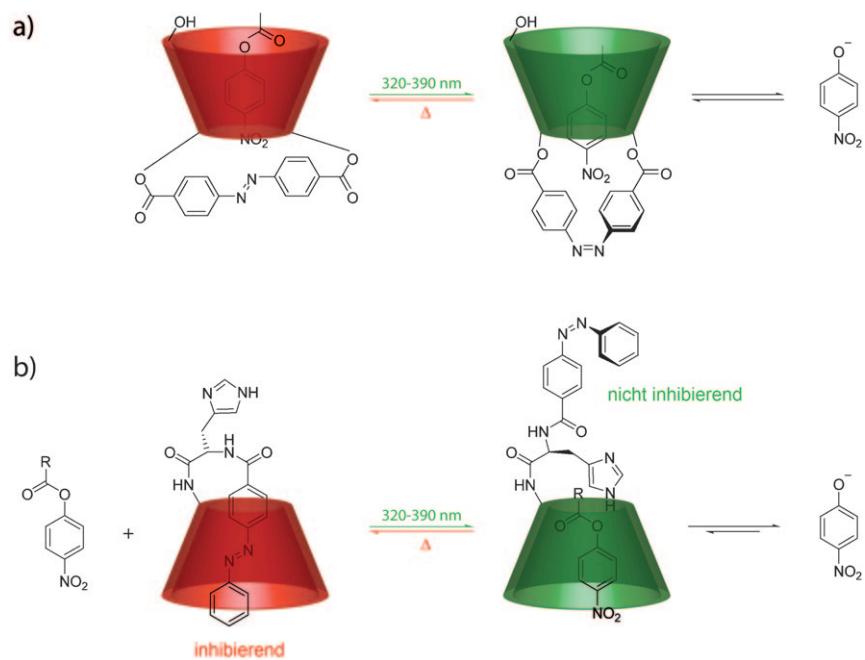
**Schema 10.** Photoschaltbares Templat mit Azobenzolkern und zwei terminalen  $\text{Ba}^{2+}$ -Kronenethern, das die photochemische Kontrolle der Ethanolyse von Acetaniliden durch eine geeignete Präorganisation des Substrats in der Z-Konfiguration ermöglicht.<sup>[87]</sup>

### 3.4. Reversible sterische Abschirmung

Die Entwicklung photoschaltbarer Katalysatoren basierend auf  $\beta$ -CDs von Ueno und Mitarbeitern (siehe Abschnitt 3.2 und Schema 6)<sup>[75]</sup> konnte mit kovalent gebundenen Azobenzolen an die katalytisch aktiven Makrocyclen vervollständigt werden.<sup>[90,91]</sup> Verschließt man die kleinere Öffnung des  $\beta$ -CD mit einem 4,4'-Biscarboxyazobenzol, so kann man dadurch das Bindungsverhalten durch Vorgabe der Tiefe und somit auch der Größe der hydrophoben Tasche über den photochromen Verschluss photochemisch modulieren (Schema 11 a).<sup>[90]</sup> Das gestreckte E-Isomer verschließt das Cyclodextrin gut und führt zu einer sehr flachen Kavität, während das gewinkelte Z-Isomer wesentlich mehr Raum an der Öffnung der Kavität lässt und somit eine tiefere Kavität mit höherer Bindungsaffinität generiert. Da das Bindungsverhalten des Substrats und damit auch die katalytische Aktivität auf sterischem Wege moduliert werden, kann das System dem Ansatz der reversiblen sterischen Abschirmung zugeordnet werden.

Die Bestrahlung mit UV-Licht ergab je nach Konzentration Lösungen mit unterschiedlichem Gehalt an Z-Isomer, die für die Hydrolyse von 4-Nitrophenylacetat in gepufferter Lösung

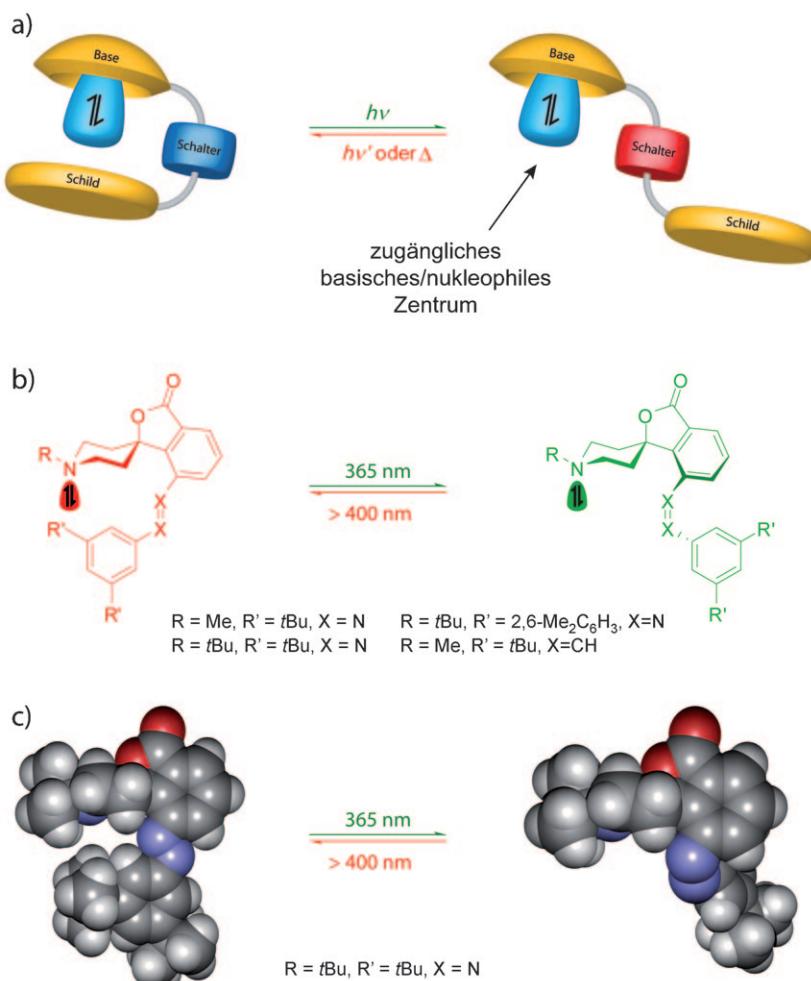
(pH 8.7) verwendet wurden. Maximal konnte eine 5.5-fache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine bestrahlte Probe mit einem Anteil an Z-Isomer von 38% verglichen mit derselben Probe im thermischen Gleichgewicht, also ausschließlich bestehend aus E-Isomer, beobachtet werden. Obwohl sich genaue kinetische Analysen aufgrund der Anwesenheit beider Isomere in der Lösung und ihrer variierenden Anteile bei unterschiedlichen Konzentrationen als schwierig herausstellten, ließ die Anwendung der Michaelis-Menten-Kinetik erkennen, dass zwei gegensätzliche Effekte in diesem System wirken: Das Z-Isomer führt zu einer verstärkten Bindung des Substrats um ungefähr eine Größenordnung verglichen mit dem E-Isomer, wofür die tiefere hydrophobe Tasche verantwortlich gemacht werden kann. Ist das Substrat jedoch einmal an den Cyclodextrinwirt gebunden, so ist das E-Isomer dank einer für die Bildung eines tetraedrischen Intermediats günstigen Orientierung in der Lage, die Hydrolyse ungefähr zweimal schneller zu katalysieren. Da die bessere Bindung des Substrats die geringere Hydrolysegeschwindigkeit im Z-Isomer mehr als ausgleicht, konnte insgesamt eine Beschleunigung der Reaktion bei Bestrahlung beobachtet werden. Dennoch kann für dieses System wiederum kein Turnover angegeben werden, da ein Katalysatorüberschuss im Verhältnis zum Substrat notwendig war, um unerwünschte Produktinhibition zu kompensieren.



**Schema 11.** Photoschaltbare, mit Azobenzol bedeckte  $\beta$ -Cyclodextrin-Makrocyclen:<sup>[90,91]</sup> a) Die E → Z-Photoisomerisierung führt zu einem tieferen Hohlraum und verstärkt somit die Substratbindung, was eine leicht verringerte Hydrolysegeschwindigkeit des 4-Nitrophenylacetats wettmacht.<sup>[90]</sup> b) Während das E-Azobenzolderivat als ein festgebundener Inhibitor agiert (links), ermöglicht das entsprechende Z-Isomer die Substratbindung und enthält eine katalytisch aktive Imidazoleinheit (rechts).<sup>[91]</sup>

Mehr als zwei Jahrzehnte später berichteten Ueno und Mitarbeiter von einem ähnlichen Ansatz, der einer kovalenten Version ihres ursprünglichen Konzepts eines photochromen Inhibitors (siehe Abschnitt 3.2 und Schema 6) näher kommt.<sup>[75]</sup> Die Autoren verknüpften eine Azobenzoleinheit kovalent über eine Histidinbrücke an der schmalen Öffnung eines  $\beta$ -CD (Schema 11b).<sup>[91]</sup> Im AUS-Zustand besetzt das *E*-Isomer des Azobenzols die Kavität und verhindert die Bindung des Substrats. Im AN-Zustand passt das gewinkelte *Z*-Isomer jedoch nicht in die  $\beta$ -CD-Kavität, sodass das Substrat gebunden werden kann. Wichtig ist dabei die Unterstützung der Katalyse durch die Imidazolreste der Histidinbrücken, ähnlich zu ihrer Rolle in der katalytischen Triade von natürlich vorkommenden Proteasen. Durch die Bestrahlung werden ca. 80 % *Z*-Isomer gebildet, und die katalytische Aktivität bei der Hydrolyse verschiedener 4-Nitrophenolester in gepufferten Lösung (pH 7.2) wurde mit Dunkelproben und bestrahlten Proben untersucht. Genaue kinetische Analysen mit sehr geringen Katalysatorkonzentrationen von 2.5 Mol-% ergaben, dass nur das *Z*-Isomer die Reaktion katalysiert, während das *E*-Isomer keine katalytische Aktivität im Sinne der Michaelis-Menten-Kinetik zeigte, da keine Bindung an das Substrat beobachtet wurde. Allerdings zeigte das *Z*-Isomer eine deutlich geringere Enantioselektivität bei der Hydrolyse von Boc-geschütztem *L*- und *D*-konfiguriertem 4-Nitrophenolalanin verglichen mit einer geeigneten Vergleichsverbindung ohne Azobenzoleinheit. Dies kann durch Wechselwirkung des Substrats mit der *Z*-Azobenzoleinheit erklärt werden, deren räumliche Nähe zum Rand des Cyclodextrins durch induzierten Circular dichroismus bewiesen werden konnte.

Während die vorangegangenen Beispiele photochemisch kontrollierte sterische Abschirmung der Bindungsstelle für das Substrat behandeln, also die Cyclodextrinkavität, verfolgte unsere Arbeitsgruppe den Ansatz, die reaktive Funktionalität eines Katalysators, also das aktive Zentrum, photochemisch kontrolliert abzuschirmen. Anfängliche Bemühungen, Metalloporphyrine photoschaltbar zu machen, indem man den Zugang zum Metallzentrum sterisch verhindert, scheiterten an dem unerwünschten Energietransfer von der blockierenden Azogruppe zum Porphyrinkern,<sup>[72]</sup> weshalb wir uns auf photophysikalisch „unschuldige“ Organokatalysatoren konzentrierten.<sup>[92]</sup> Wir beabsichtigten daher, eine der allgemeinsten reaktiven Funktionalitäten reversibel abzuschirmen, nämlich das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms, das sowohl basische als auch nucleophile Eigenschaften aufweist (Schema 12a). Unser ursprünglicher Entwurf ist



**Schema 12.** Photoschaltbares Azobenzol-derivatisiertes Piperidin als lichtkontrollierter Katalysator für die allgemeine Basenkatalyse:<sup>[93, 94]</sup> a) Konzept einer lichtgesteuerten, reversiblen sterischen Abschirmung eines basischen/nucleophilen Zentrums. b) Chemische Strukturen von untersuchten Azobenzol- und Stilbenderivaten, deren optimiertes Substitutionsmuster ein höheres AN/AUS-Verhältnis erreicht. c) Strukturvergleich zwischen dem abgeschirmten *E*-Isomer (links) und dem frei zugänglichen *Z*-Isomer (rechts) basierend auf Einkristallstrukturen (dargestellt sind Van-der-Waals-Radien).

ein Piperidingerüst, in dem eine Spiro-Verknüpfung die rigide und orthogonale Verknüpfung mit einem sterisch anspruchsvollen photochromen Azobenzol herstellt (Schema 12b).<sup>[93]</sup> Die Konformation des Katalysators im AUS-Zustand (*E*-Isomer) ist sehr starr, was zu einer effizienten Abschirmung der Trajektorien hin zum reaktiven freien Elektronenpaar des Piperidins führt und mittels Einkristallstrukturanalyse von drei unterschiedlichen Derivaten (ein ausgewähltes Beispiel ist in Schema 12c links zu sehen) sowie ausführlicher NMR-Studien in Lösung anhand dipolarer Restkopplungen nachgewiesen werden konnte.<sup>[94]</sup> Bestrahlung induziert die *E*→*Z*-Isomerisierung, die dazu führt, dass sich das 3,5-disubstituierte Azobenzol von der Piperidineinheit entfernt und somit den Zugang zum basischen/nucleophilen Stickstoffatom ermöglicht. In einem Fall gelang es, Einkristalle der *Z*-Isomere zu züchten, die die strukturelle Grundlage unserer photoschaltbaren Katalyse deutlich machen (Schema 12c). Be merkenswerterweise war es in allen Fällen möglich, eine fast

quantitative Umwandlung in die jeweiligen *Z*-Isomeren zu erreichen, die zudem deutlich höhere Halbwertszeiten von bis zu 20 Tagen aufwiesen, verglichen mit dem zugrundeliegenden Azobenzol mit einer Halbwertszeit von 16 h bei Raumtemperatur.<sup>[95]</sup>

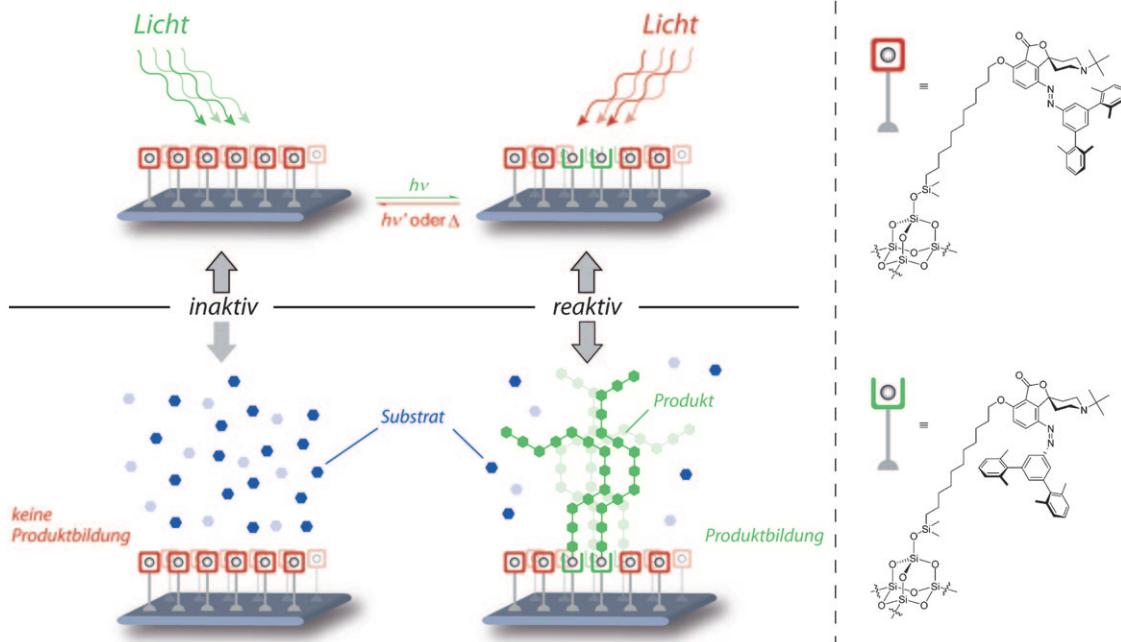
Die strukturelle Reorganisation im Zuge der *E*-*Z*-Isomerisierung zeigt sich deutlich in der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Schaltzustände. Durch Säure-Base-Titrationen in Acetonitril wurden die  $pK_s$ -Werte des *E*-Isomers zu 15.9 und der photostationären Mischung zu 16.7 bestimmt, wobei die Differenz von etwa einer Einheit die um eine Größenordnung gesteigerte Basenstärke des *Z*-Isomers gegenüber dem *E*-Isomer widerspiegelt (Schema 12c). Berücksichtigt man die Tatsache, dass es sich beim Proton um das kleinstmögliche Elektrophil handelt, so erscheinen diese Änderungen recht bemerkenswert, und stärker sichtbare Effekte können für die Wechselwirkung mit sterisch anspruchsvoller Elektrophilen erwartet werden. Im Folgenden wurden die photoschaltbaren Piperidine für die allgemeine Basenkatalyse in der Nitroaldoladdition (Henry-Reaktion) von Nitroethan an 4-Nitrobenzaldehyd eingesetzt. Die Optimierung der Katalysatorstruktur gelang durch Einführung geeigneter Substituenten an den 3,5-Positionen des Azobenzolterminus und am Stickstoffatom des Piperidins, die zu einer effizienteren Abschirmung des N-Atoms führten bzw. N-Inversion verhinderten und so das AN/AUS-Verhältnis auf mehr als 35 erhöhten. Obwohl der Austausch der Azobenzoleinheit gegen eine Stilbeneinheit ein Photochrom vom P-Typ mit einem bemerkenswerten photostationären Zustand mit einem Anteil von 97% *Z*-Isomer generiert, konnten in der photochemischen *Z*→*E*-Isomerisierung nur 23% des *E*-Isomers zurückgewonnen werden, und der Ka-

talsator wies ein enttäuschendes AN/AUS-Verhältnis von 2 auf.<sup>[94]</sup>

Aufgrund der nur mittelmäßigen Aktivität der Piperidinkatalysatoren, die eine Katalysatorkonzentration von 10 Mol-% erfordert, wurden alle Katalyseexperimente mit ex situ hergestellten und separierten *E*- und *Z*-Isomeren durchgeführt, da die hohe optische Dichte der Azobenzole (aufgrund der hohen Konzentration) ein effizientes Schalten in Lösung verhinderte. Um dieses eher technische Problem zu lösen und die durch Bestrahlung mögliche räumliche Auflösung tatsächlich nutzen zu können, beschäftigten wir uns mit der Immobilisierung der Katalysatoren an Oberflächen (Schema 13).<sup>[96]</sup> Zusätzlich zu der Immobilisierung des Katalysators muss auch die Diffusion des Produktes unterbunden werden, was durch lebende Polymerisation und/oder durch das Arbeiten in dünnen Filmen sichergestellt werden kann.

Die Einführung eines Monochlorsilans als Ankergruppe in das Piperidinkatalysatorgerüst ermöglichte dessen Immobilisierung auf Kieselgel. Mehrere erfolgreiche und vollständig reversible Schaltzyklen konnten durchgeführt und mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von Suspensionen in Dichlormethan verfolgt werden. Dabei konnte der pH-Wert der Suspensionen dieser funktionalisierten Silicateilchen in Wasser um ungefähr 0.3 Einheiten photochemisch moduliert werden. Die Optimierung dieses Systems könnte interessante Anwendungen im Bereich der photochemischen Kontrolle natürlicher Systeme mittels reversibler, lichtinduzierter pH-Änderungen zur Folge haben.

Zwar illustrieren diese Beispiele die Leistungsfähigkeit der Strukturoptimierung, allerdings wird das System durch eine niedrige intrinsische Aktivität der zugrundeliegenden Piperidinstruktur beeinträchtigt, die den allgemeinen An-



**Schema 13.** Immobilisierung photoschaltbarer Azobenzol-derivatisierter Piperidine auf Silicagel (rechts), um Diffusion und dem damit zusammenhängenden Verlust von räumlicher Auflösung zu vermeiden, was potenziell die räumliche Kontrolle über Polymerisationsprozesse ermöglicht (links).<sup>[96]</sup>

wendungsbereich des Katalysatorsystems und die erreichbaren AN/AUS-Verhältnisse einschränkt. Außerdem geht die Lokalisierung der katalytischen Aktivität, die durch die Immobilisierung erreicht wurde, bei der Anwendung auf Reaktionen mit kleinen Molekülen wegen der leichten Produktdiffusion verloren (siehe Abschnitt 4).

### 3.5. Schalten elektronischer Eigenschaften

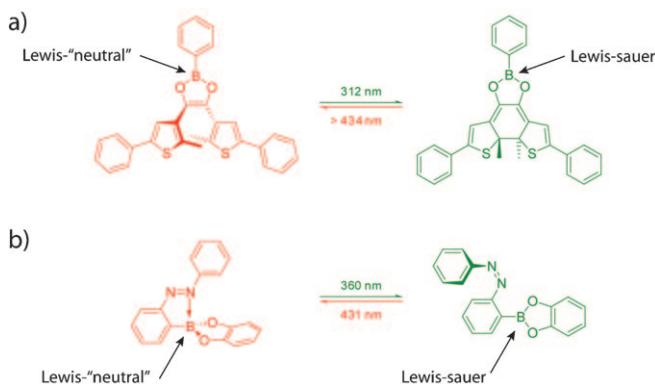
Überraschenderweise wurde bisher noch von keinem Beispiel für erfolgreiches Schalten der Reaktivität mittels photochrom gesteuerter elektronischer Modulierung eines aktiven Katalysatorzentrums berichtet. Die einzige Ausnahme hierfür ist die photokontrollierte  $\text{CO}_2$ -Fixierung unter Zuhilfenahme eines Aluminiumporphyrins in Kombination mit einem aktivierenden Stilbazolliganden, die bereits im Abschnitt 3.2 besprochen wurde (siehe Schema 7), da ein photochromer Aktivator verwendet wurde.<sup>[77]</sup> Es gibt keinen erkennbaren Grund für das Fehlen von Beispielen elektronischer Modulierung von aktiven Zentren, und wir sind überzeugt, dass sich dieser Ansatz in Zukunft als sehr leistungsfähig herausstellen wird, ähnlich wie Substituenteneffekte in der klassischen physikalisch-organischen Chemie zur Erforschung von Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen.

Von einem ermutigenden Beispiel, das zwar keine Katalyse behandelt, aber das Potenzial elektronischer Modulation aufzeigt, berichteten kürzlich Branda und Mitarbeiter, die einen DTE-Photoschalter mit einer zentralen Dioxaborolanbrücke entwarfen (Schema 14a).<sup>[97]</sup> In der geöffneten Form ist das unbesetzte  $p$ -Orbital des Boratoms Teil des planaren aromatischen Systems mit  $4n+2$  ( $n=1$ )  $\pi$ -Elektronen und zeigt somit eine sehr geringe Lewis-Acidität. Bestrahlung führt jedoch dazu, dass die Boratgruppe in Kreuzkonjugation mit dem linear  $\pi$ -konjugierten DTE-Rückgrat tritt und die Lewis-Acidität des Bors dadurch deutlich erhöht wird. Die erwünschte und anhand von Berechnungen vorhergesagte Änderung der Lewis-Acidität

beim Photoschalten konnte experimentell in Säure-Base-Titrationen mit Pyridin anhand der Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale verfolgt werden. Während für das geöffnete Isomer selbst in Anwesenheit eines großen Pyridinüberschusses keine Signalverschiebungen und damit vernachlässigbare Koordination beobachtet werden konnten, wurden im Falle der geschlossenen Ringform signifikante NMR-Verschiebungen gefunden, die auf eine Bindungskonstante von ungefähr  $7000\text{ M}^{-1}$  schließen lassen. Offensichtlich ist die Wechselwirkung der geschlossenen Ringform mit der Lewis-Base Pyridin deutlich stärker als die des geöffneten Isomers. Außerdem fanden die Autoren heraus, dass die photochrome Leistungsfähigkeit des DTE-Systems sowohl bei Substitution der Brücke (der nach 12 s erreichte photostationäre Zustand enthält 81 % der geschlossenen Ringform) als auch in Gegenwart des Pyridins (die Geschwindigkeit der Ringöffnung ist nur ungefähr viermal niedriger bei Anwesenheit des Pyridins) nicht gestört wurde. Somit konnte das Pyridin durch Ringöffnung freigesetzt werden. In einem alternativen Ansatz haben Branda und Mitarbeiter ein Pyridin-DTE-Derivat hergestellt, dessen Nucleophilie photochemisch moduliert werden kann. Erste Studien der Katalyse wurden bereits vorgestellt.<sup>[98]</sup>

Schon früher berichteten Kawashima und Mitarbeiter über ein anderes System, in dem die Lewis-Acidität durch Ändern der effektiven Koordinationszahl am Borzentrum mithilfe einer angrenzenden Azobenzoleinheit beeinflusst wird (Schema 14b).<sup>[99]</sup> Die Autoren verwendeten diverse *ortho*-substituierte Azobenzole, um die Koordinationsumgebung und damit die Reaktivität verschiedener Hauptgruppenelemente (B, Si, P) photochemisch zu steuern.<sup>[99,100]</sup> Im *E*-Isomer kann das weiter entfernte N-Atom der Azogruppe effizient als  $\sigma$ -Donor mit dem Borzentrum wechselwirken. Lichtinduzierte *E*  $\rightarrow$  *Z*-Isomerisierung hebt diese intramolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung auf, sodass das unbesetzte  $p$ -Orbital des Bors intermolekular mit anderen Lewis-Basen, wie Pyridin, interagieren kann. Das spiegelt sich in einer 300-fach erhöhten Bindungskonstante zwischen *Z*-Isomer und Pyridin verglichen mit der des entsprechenden *E*-Isomers wider. Die im *E*-Isomer vorhandene stabilisierende Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung hat einen negativen Einfluss auf die *E*  $\rightarrow$  *Z*-Photoisomerisierung, sodass selbst nach längerer Bestrahlungszeit nur 51 % des *Z*-Isomers erhalten werden konnten. Bisher wurden weder Brandas noch Kawashimas Systeme als photoschaltbare Lewis-Säuren in einer chemischen Reaktion eingesetzt, also z. B. als Aktivator, Reagens oder Katalysator, da es einen entscheidenden Nachteil gibt: Die Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Oxidation.

Neben Lewis-Säuren können auch Brønsted-Säuren reversibel in Protonenübertragungsreaktionen gebildet werden, z. B. unter Verwendung von *ortho*-Nitrobenzylderivaten,<sup>[101]</sup> wohingegen Brønsted-Basen im Zuge der Ringöffnung von Spiropyranen<sup>[102]</sup> (und Spirooxazinen) erzeugt werden können. Letzteres wurde von den Gruppen von Raymo und Credi dazu genutzt, um Licht-Sensibilität in eine Reihe supramolekularer Systeme einzuführen.<sup>[103]</sup> In einem Fall berichteten sie über eine reversible lichtinduzierte Aktivierung eines Osmiumbisterpyridinkomplexes mit angebundenen



**Schema 14.** Photoschaltbare, von Bor abgeleitete Lewis-Säuren:<sup>[97,99]</sup>  
a) Nach dem photochemischen Ringschluss eines Dithienylethens geht die Aromatizität innerhalb der Dioxaborolanbrücke verloren, und das zentrale Boratom wird Lewis-acider.<sup>[97]</sup> b) Eine angehängte photochrome Azobenzoleinheit ist ein effizienter Donor in der *E*-Konfiguration, die eine stabilisierende B-N-Bindung bildet, wohingegen das entsprechende *Z*-Isomer ein solches Addukt nicht liefern kann und dadurch das Borzentrum Lewis-acider wird.<sup>[99]</sup>

protonierten Pyridylfunktionalitäten zur Bildung von Singuletsauerstoff, was in Anwesenheit der Spiropyranform nicht gegeben ist.<sup>[104]</sup> Die photochemische Ringöffnung zur Merocyaninform generiert die basische Phenolateinheit, die den Komplex sofort deprotoniert und somit den aktiven Singuletsauerstoff-Sensibilisator erzeugt. Während dieses Beispiel exemplarisch für ein photoschaltbares Katalysatorsystem steht, benötigt der Folgeprozess stöchiometrische Mengen an Photonen für die Herstellung von Singuletsauerstoff, die über die Potentialenergiehyperfläche eines angeregten Zustands verläuft.

#### 4. Ausblick

In den vorangegangenen Abschnitten wurden unterschiedliche konzeptionelle Ansätze zusammengefasst, wie homogene chemische Reaktionen durch geschicktes Katalysatordesign mit Licht gesteuert werden können. Die verschiedenen Ansätze wurden in photosteuerbare und photoaktivierbare Katalysatoren und Katalysatorsysteme unterteilt, die Prozesse entweder irreversibel oder reversibel steuern konnten, und es wurden die wichtigsten (und oft einzigen bekannten) Beispiele im Hinblick auf ihre Wirkungsweise, ihre Vor- und Nachteile sowie ihr jeweiliges Potenzial erläutert. Obgleich wir versucht haben, die schnelle Entwicklung auf diesem Gebiet sowie den Reiz und das immense Potenzial, chemische Reaktionen von außen mithilfe solch ausgeklügelter Katalysatoren kontrollieren zu können, herauszustellen, werden dem aufmerksamen Leser einige entscheidende Probleme, potenzielle Nachteile und ungelöste Herausforderungen vermutlich nicht entgangen sein. In diesem letzten Abschnitt soll daher versucht werden, einige dieser kritischen Aspekte anzusprechen und mögliche Entwicklungen auf diesem Gebiet vorherzusagen, wenngleich beides lediglich aus der heutigen Sicht der Autoren.

*Kontrolle der Aktivität und darüber hinaus:* In diesem Aufsatz wurde der Schwerpunkt auf katalytische Aktivität gelegt, also auf die Fähigkeit der Katalysatoren eine andernfalls nicht oder schlecht ablaufende chemische Reaktion zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen. Die größten Herausforderungen bestehen jedoch nicht in der einfachen Ermöglichung einer gegebenen chemischen Umsetzung, sondern vielmehr in der vollständigen Kontrolle über deren Ausgang, indem man geeignete Katalysatoren entwirft, die die Chemoselektivität, die Regioselektivität und die Stereoselektivität der Reaktion vorgeben. Die Anwendung solcher Eigenschaften auf Polymerisationsprozesse, die in diesem Zusammenhang besonders attraktiv erscheinen, da so die räumliche Auflösung eines Lichtstimulus beibehalten werden könnte (siehe Abschnitt 3.4 und unten), würde die Kontrolle über alle wichtigen Aspekte der Polymerarchitektur ermöglichen:<sup>[105]</sup> Zeitliche Kontrolle der Aktivität würde sich in der Kettenlänge (und Polydispersität, eine schnelle Initiierung/Terminierung vorausgesetzt) niederschlagen, Kontrolle der Chemoselektivität in der Monomerzusammensetzung (Block- vs. Gradienten- vs. statistisches Copolymer), Kontrolle der Regioselektivität in der Konnektivität der Monomere (linear vs. verzweigt) und Kontrolle der Stereoselektivität in der

Taktizität. Das verdeutlicht das gewaltige Potenzial der photoschaltbaren Polymerisationskatalyse, die die Kontrolle über eine und idealerweise alle dieser Eigenschaften ermöglichen würde.

*Zunehmende Komplexität und der Einbau regulierender Elemente:* Integriert man mehrere dieser Eigenschaften, wie z. B. die Kontrolle der Aktivität und der Selektivität, in eine katalytische Einheit, so erhält man einen dualen Katalysator, der durch zwei verschiedene Stimuli gesteuert werden könnte, also z. B. mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen oder Licht einer Wellenlänge in Kombination mit Temperatur- oder pH-Änderungen. Die Kombination unterschiedlicher Stimuli, sei es orthogonal oder additiv,<sup>[106]</sup> sollte die vorprogrammierte Bildung komplexer, aber definierter (Polymer-)Produkte und Produktmischungen (kleiner Moleküle) ermöglichen. Des Weiteren sollte die photochemisch kontrollierte Bildung von Aktivatoren und Inhibitoren im Reaktionsverlauf fortgeschrittene regulative Funktionen, wie sich positiv oder negativ verstärkende Effekte, ermöglichen.

*Photochemische Kontrolle über relevante Prozesse:* Der entscheidende Vorteil lichtgesteuerter katalytischer Systeme liegt in der Fähigkeit, sie zeitlich und räumlich präzise adressieren zu können, und somit sollte jede zukünftige Weiterentwicklung auf diesem Gebiet diese einzigartige Eigenschaft ausnutzen. Während für die Forschung in der Biologie und für medizinische Anwendungen lokal induzierte biochemische Reaktionen wünschenswert sind, um verschiedene Prozesse in bestimmten Teilen einer Zelle oder eines Organismus zu beeinflussen, leiden Materialanwendungen in Verbindung mit der Umsetzung kleiner Moleküle unter dem Nachteil, dass sich der lokalisierte Impuls aufgrund von Diffusion verteilt und somit räumliche Auflösung verloren geht. Natürlich sollte auch hier die Kontrolle darüber, wo und wann ein Reaktionsprodukt gebildet wird, ausgenutzt werden, und aus diesem Grund sind lebende Polymerisationen, die mit supramolekularen Phasenübergängen verknüpft sind, attraktive Prozesse. Während im ersten Fall kovalent gebundene Polymerketten vom Katalysator weg wachsen, wobei seine Position den Ort für die Monomerinsertion vorgibt, sorgt der zweite Fall für nicht-kovalente Zusammenlagerungen der (kovalenten) Polymerketten, die zu Phasenumwandlungen führen und auf diese Weise die Diffusion der geordneten Einheiten verhindern. Zum Beispiel stellen sehr aktive Katalysatoren für Polymerisationsprozesse, wie die Ruthenium-ROPMP-Katalysatoren (siehe Abschnitt 2.4), ein lohnendes Ziel für die Nutzung des Potenzials photoschaltbarer Katalysatoren im Allgemeinen und für die Strukturierung von Oberflächen im Speziellen dar. Außerdem könnte die Immobilisierung photoschaltbarer Katalysatoren (siehe Abschnitt 3.4)<sup>[96]</sup> eine Möglichkeit bieten, hochentwickelte Strömungssysteme zu konstruieren, die die lichtkontrollierte Einstellung (lokaler) Konzentrationen von chemischen Verbindungen ermöglichen.

*Ausschöpfung lichtgesteuerter Katalyse:* Aus der angewandten Perspektive betrachtet, könnten lichtgesteuerte Katalysatoren bereits erfolgreich in die heutige Technologie eingebunden werden (siehe Abschnitt 2.2). Sie sind Grundlage für die meisten Strukturierungsprozesse, die typischerweise eine Art photolithographischen Schritt beinhalten, aber

auch für die Optimierung von Ummantelungs- und Klebe- prozessen sind sie potenziell interessant. Außerdem ist die Photoaktivierung eine wichtige Methode der chemischen Biologie für die Untersuchung biochemischer Pfade.<sup>[25]</sup> Alle im Allgemeinen angewendeten Systeme werden als photoaktivierbar klassifiziert (siehe Abschnitt 2) und beinhalten eine lichtinduzierte, irreversible Aktivierung in eine Richtung, da es häufig keinen Bedarf an der späteren Deaktivierung des Katalysators gibt.

In diesen Systemen beendet typischerweise die Zersetzung des Katalysators im Laufe der Reaktion den Katalysezyklus. Die anspruchsvolleren photoschaltbaren Katalysatoren (siehe Abschnitt 3) bieten die einzigartige Möglichkeit der reversiblen Aktivierung, die es ermöglicht, unterschiedliche Katalysezyklen zu schalten. Jedoch müssen aussichtsreiche Anwendungen, die diese Aspekte ausnutzen, noch entwickelt werden. Die Strukturierung von Oberflächen könnte beispielsweise davon profitieren, dass das Wachstum von Polymeren definierter Zusammensetzung zeitlich und örtlich gesteuert werden könnte und somit die Erzeugung von Oberflächengradienten ermöglicht.<sup>[107]</sup> Des Weiteren könnte periodisches Schalten basierend auf Gitterkommensurabilität die Möglichkeit bieten, unter Verwendung von photochromen Oberflächenarrays Muster im Nanometerbereich zu erzeugen.<sup>[108]</sup> Aber auch für biologische Studien erscheint es attraktiv, zwischen zwei Zuständen hin- und herzuschalten und damit das Signal/Rausch-Verhältnis in hochsensiblen optischen Messungen zur Untersuchung verschiedener Prozesse zu verbessern.

*Die nächsten Schritte:* Aus wissenschaftlicher Sicht müssen lichtgesteuerte Katalysatoren für allgemeine und nützliche Umsetzungen (siehe oben) und eine breite Substratpalette entwickelt und mit hohen AN/AUS-Verhältnissen ausgestattet werden. Besonders hohe Aktivitätsunterschiede (AN/AUS-Verhältnisse) sind noch immer schwer erreichbar. Zu diesem Zweck sollten die vielversprechendsten Bestandteile in einem Gesamtsystem kombiniert werden, wofür ein interdisziplinärer Ansatz erforderlich ist. Auf der einen Seite sollten homogene Katalysatoren auf Grundlage günstiger Übergangsmetallkatalysatoren ebenso wie (allgemeine Säure-/Basen- und nucleophile) Organokatalysatoren angestrebt und lichtsteuerbar gemacht werden. Besonders difunktionelle Katalysatoren, die eine zweifache Aktivierung des Substrats bzw. der Substrate vornehmen, könnten einen effektiven Weg zur Implementierung von Photoschaltbarkeit liefern. Der geschickte Entwurf von aktiver und inaktiver Form des Katalysatorsystems wird dabei das AN/AUS-Verhältnis bestimmen. Auf der anderen Seite gibt es einen Bedarf für verbesserte, schaltbare Einheiten. Photoaktivierbare Gruppen (photolabile Schutzgruppen) und Photoschalter sollten optimiert werden im Hinblick auf die benötigte Wellenlänge, Stabilität und Effizienz der Aktivierung bzw. Schaltbarkeit. Außerdem sollten die Möglichkeiten, das System dem Lichtstimulus auszusetzen, verbessert werden, beispielsweise unter Verwendung von Photomasken, Zweiphotonentechniken<sup>[31]</sup> oder Hybridsystemen.<sup>[109,110]</sup> Um einen allgemeineren Ansatz photokontrollierter Katalysatoren zu verwirklichen, scheint es sinnvoll, die Zugänglichkeit eines vorhandenen Reaktionskompartiments, in dem sich der Ka-

talysator/die Katalysatoren der Wahl befindet/befinden, mit Licht zu schalten, z.B. durch Einbau der lichtresponsiven Komponente in eine Micelle oder Vesikelwand.<sup>[69g,88,111]</sup> Die lichtempfindliche Komponente könnte sogar in einen biologischen Kanal integriert werden. Das demonstrierte die Arbeitsgruppe um Feringa, indem sie große porenbildende, mechanosensitive Kanalproteine – und damit den Zugang zu den Wirtliposomen – photoschaltbar machten.<sup>[112]</sup> Eine Alternative ist die Ausstattung photoschaltbarer Foldamer-Wirte<sup>[113]</sup> mit internen katalytischen Funktionalitäten.<sup>[114]</sup> Idealerweise könnte ein geeignetes, photoschaltbares Wirts- system in Kombination mit einer Vielzahl von kompatiblen Katalysatoren ausgestattet werden, um unterschiedliche und eventuell sogar aufeinanderfolgende Transformationen zu katalysieren.<sup>[115]</sup> Diese Konzepte stellen eine photochemisch kontrollierte Version der supramolekularen Katalyse dar,<sup>[116]</sup> die darüber hinaus durch allosterische Effekte reguliert werden kann.<sup>[117]</sup>

*Licht an!* Selbstverständlich sind wir nicht auf unseren sich zwar erweiternden, aber dennoch begrenzten Werkzeugkasten der organischen Chemie beschränkt, und es scheint wünschenswert, die biologische Maschinerie, wie z.B. das Ribosom, mit einer lichtgesteuerten „Fernbedienung“ auszustatten. Weiterhin stellen neue katalytische Umgebungen und Vehikel, z.B. poröse Materialen (namentlich metallische und kovalente organische Rahmenstrukturen)<sup>[118]</sup> sowie Viren, Zellen und sogar gesamte Organismen,<sup>[119]</sup> attraktive Zielobjekte dar, um photochemische Kontrolle über ihre Bewegungen zu erlangen, was aufregende Möglichkeiten bietet. Angesichts der drängenden weltweiten Energieknappheit wird es in Zukunft einen stetig steigenden Bedarf an der Ausnutzung von Licht als Stimulus und Energiequelle geben.<sup>[120]</sup> Unter anderem stützen sich schon heute moderne Kommunikationstechnologien auf Photonensignale und ihre optische Manipulation. Die Chemie ist in der einzigartigen Position, geeignete Schnittstellen bereitzustellen, da sie intelligente (Makro)Moleküle und supramolekulare Anordnungen dieser schaffen und damit diesen Technologien zu entscheidendem Fortschritt verhelfen kann. Aus unserer Sicht können künstliche, lichtgesteuerte Katalysatorsysteme eine, aber auch nur eine, wichtige Komponente in zukünftigen hochentwickelten Materialien und Bauteilen sein. Selbstverständlich benötigt anhaltender Fortschritt ständig neue stimulierende Konzepte und aufregende Ideen – wir werden dabei lediglich von unserer Vorstellungskraft gebremst!

*Die Autoren sind ihren engagierten Mitarbeitern und Kooperationspartnern dankbar, die zu diesem Forschungsunterfangen in den letzten Jahren beigetragen haben. Wir möchten hier auch die großzügige Unterstützung der Deutschen Forschungsgesellschaft (SPP 1179 „Organokatalyse“) würdigen. R.S.S. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Vergabe eines Promotionsstipendiums. Die Autoren danken Prof. Craig J. Hawker für die Bereitstellung der Photographie des Mikrochips in Abbildung 3 sowie Marie Gille und Maria-Melanie Russew für die Übersetzung ins Deutsche.*

Eingegangen am 11. Januar 2010

- [1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturini, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410–7411; b) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299–2302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270.
- [3] a) B. Rotman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1961**, *47*, 1981–1991; b) H. Engelkamp, N. S. Hatzakis, J. Hofkens, F. C. De Schryver, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2006**, 935–940; c) W. Min, B. P. English, G. Luo, B. J. Cherayil, C. Kou, X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 923–931.
- [4] a) O. Coulembier, A. P. Dove, R. C. Pratt, A. C. Sentman, D. A. Culkin, L. Mesplouille, P. Dubois, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5044–5048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4964–4968; b) T. Ung, A. Hejl, R. H. Grubbs, Y. Schrödi, *Organometallics* **2004**, *23*, 5399–5401; c) C. Slugovc, D. Burtscher, F. Stelzer, K. Mereiter, *Organometallics* **2005**, *24*, 2255–2258; d) A. Hejl, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 6149–6154.
- [5] M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727–1730.
- [6] a) G. Kaupp, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 388–403; b) M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921–2948.
- [7] a) A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 133–137; b) C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427; c) D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [8] Elektrische und magnetische Felder beeinflussen chemische Prozesse, beispielsweise die chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation (CIDNP), bei den gewöhnlich verwendeten Feldstärken werden jedoch normalerweise keine chemischen Reaktionen ausgelöst. Für eine seltene Ausnahme eines Prozesses, der durch ein elektrisches Feld induziert wird, siehe: M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446–14447.
- [9] Die Auflösung bei modernen photolithographischen Nanofabrikationsprozessen, die zur Produktion von Mikrochips angewendet werden, kann durch modernste optische Verfahren, im Speziellen durch Immersionslithographie, erhöht werden. Für eine konzeptionell andere Methode zur Überwindung der Abbe-Barriere, die bereits für erste Anwendungen bei (Bio)bildgebungsverfahren eingesetzt wurde, siehe: S. W. Hell, *Science* **2007**, *316*, 1153–1158.
- [10] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185–196.
- [11] Für eine allgemeine Diskussion der molekularen Verstärkung von photochemischen Vorgängen, siehe: K. Ichimura, *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *158*, 205–214.
- [12] a) D. F. O'Brien, *Science* **1982**, *218*, 961–966; b) T. Ebrey, Y. Koutalos, *Prog. Retinal Eye Res.* **2001**, *20*, 49–94, zit. Lit.
- [13] a) „Photomovement“: *Comprehensive Series in Photosciences, Vol. 1* (Hrsg.: D.-P. Häder, M. Lebert), Elsevier, Amsterdam, **2001**; b) A. Sgarbossa, G. Checcucci, F. Lenci, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 459–467, zit. Lit.
- [14] Photochemisch regulierte Prozesse in Chemie und Biologie sind seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand vieler Untersuchungen, und ihre Attraktivität wurde schon früh erkannt. Für eine frühere Darstellung, siehe: B. F. Erlanger, *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, *45*, 267–284.
- [15] Es ist zu beachten, dass Licht im Prinzip ebenfalls zur Inhibition chemischer Reaktionen dienen kann, jedoch sind solche Deaktivierungsprozesse nicht mehr als konzeptionelle Pendants und sind, im Vergleich zu lichtinduzierter Aktivierung, weniger reizvoll.
- [16] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. G. Salomon, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 485–575; b) V. N. Parmon, *Catal. Today* **1997**, *39*, 137–144; c) H. Hennig, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 101–123; d) N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline, V. Ryabchuk, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *130*, 83–94.
- [17] Übersichtsartikel: G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, *Chem. Commun.* **2007**, 3425–3437.
- [18] *Singlet Oxygen* (Hrsg.: A. A. Frimer), CRC, Boca Raton, **1985**.
- [19] „Sensitizers in Photodynamic Therapy“: N. Rousset, L. Bourré, S. Thibaud in *Comprehensive Series in Photochemistry & Photobiology, Vol. 2* (Hrsg.: T. Patrice), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**, S. 59–80.
- [20] F. Hollmann, A. Taglieber, F. Schulz, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2961–2964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2903–2906.
- [21] a) A. Bauer, F. Westkämper, S. Grimme, T. Bach, *Nature* **2005**, *436*, 1139–1140; b) C. Müller, A. Bauer, T. Bach, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6767–6769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6640–6642.
- [22] Es ist zu beachten, dass der englische Begriff „photocaged“ zum Teil irreführend ist, da dieser nicht das Aufbrechen eines (nicht-kovalenten) Käfigs um eine molekulare Einheit im Zuge der Bestrahlung beinhaltet, sondern eher der Abspaltung einer kovalent gebundenen, photochemisch labilen Schutzgruppe zur Generierung des „freigelassenen“ (engl.: uncaged) Moleküls entspricht.
- [23] Alternativ könnte Licht ebenso die Deaktivierung eines katalytisch aktiven Systems auslösen, jedoch ist ein solcher Prozess weniger attraktiv (siehe auch Lit. [15]).
- [24] a) J. S. Yeston, *Science* **2008**, *321*, 612; b) C. Drahl, *Chem. Eng. News* **2008**, 86 (July 28), 50.
- [25] Für die Diskussion ähnlicher Konzepte in einem biologischeren Zusammenhang, siehe: a) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1996**, *108*, 419–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367–385; b) G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5020–5042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4900–4921; c) *Dynamic Studies in Biology: Phototriggers, Photoswitches and Caged Biomolecules* (Hrsg.: M. Goeldner, R. Givens), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; d) L. Sjulson, G. Miesenböck, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1588–1602; e) P. Gorostiza, E. Y. Isacoff, *Science* **2008**, *322*, 395–399; f) R. H. Kramer, D. L. Fortin, D. Trauner, *Curr. Opin. Neurobiol.* **2009**, *19*, 544–552.
- [26] Übersichtsartikel: a) „Photoremovable Protecting Groups Used for the Caging of Biomolecules“: J. E. T. Corrie in *Dynamic Studies in Biology: Phototriggers, Photoswitches and Caged Biomolecules* (Hrsg.: M. Goeldner, R. Givens), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 1, S. 1–28; b) A. P. Pelliccioli, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 441–458; c) V. N. Rajasekharan Pillai, *Synthesis* **1980**, 1–26.
- [27] Übersichtsartikel: a) J. Crivello, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 1–48; b) M. Shirai, M. Tsunooka, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1–45.
- [28] a) H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, U.S. Patent 4,491,628, **1985**. Übersichtsartikel: b) H. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *172*, 37–245.
- [29] a) L. M. Tolbert, K. M. Solntsev, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 19–27; b) N. Agmon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 13–35.
- [30] a) D. R. McKean, U. Schaedeli, S. A. MacDonald, *J. Polym. Sci. Part A* **1989**, *27*, 3927–3935.
- [31] Originalarbeiten: a) W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, *Science* **2002**, *296*, 1106–1109. Übersichtsartikel über Multi-photonen-Strukturierung: C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T.

- Baldacchini, R. A. Farrer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6352–6374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6238–6258.
- [32] Originalarbeiten: a) J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5919–5922; b) J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4303–4313; c) J. F. Cameron, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12925–12937. Übersichtsartikel: d) K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 194–209.
- [33] Übersichtsartikel: N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [34] Originalarbeiten: F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2784–2787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715.
- [35] Originalarbeiten: E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914–915.
- [36] Originalarbeiten: A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798–13799.
- [37] Originalarbeiten: R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556–4557.
- [38] Originalarbeiten: O. Coulembier, D. P. Sanders, A. Nelson, A. N. Hollenbeck, H. W. Horn, J. E. Rice, M. Fujiwara, P. Dubois, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5272–5275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5170–5173.
- [39] X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8130–8131.
- [40] L. Zhang, F. Nederberg, J. M. Messman, R. C. Pratt, J. L. Hedrick, C. G. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12610–12611.
- [41] D. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- [42] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401–430.
- [43] a) F. Asinger, B. Fell, G. Collin, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 716–735; b) F. Asinger, B. Fell, K. Schrage, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 372–380; c) F. Asinger, B. Fell, K. Schrage, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 381–386.
- [44] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 551–558.
- [45] R. G. Austin, R. S. Paonessa, P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *168*, 189–214.
- [46] J. L. Graff, R. D. Sanner, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 273–275.
- [47] J. C. Mitchener, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 975–977.
- [48] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556.
- [49] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651–663.
- [50] a) T. Masuda, Y. Kuwane, K. Yamamoto, T. Higashimura, *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 823–827; b) T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 51–56.
- [51] S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739–6740.
- [52] a) A. Agapiou, E. McNelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 187; b) P. Krausz, F. Garnier, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 437–438. Neuere Beispiele: c) B. Gita, G. Sundararajan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6123–6126; d) B. Gita, G. Sundararajan, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 79–84; e) G. Bhukta, R. Manivannan, G. Sundararajan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 16–21.
- [53] P. A. van der Schaaf, A. Hafner, A. Mühlebach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1974–1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1845–1847.
- [54] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) *Handbook of Metathesis* (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [55] Überblick über latente Olefinmetatheseinitiatoren: A. Szadkowska, K. Grela, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1631–1647.
- [56] a) T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlebach, P. Bernhard, C. Pharisa, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *33*, 1665–1674; b) A. Hafner, P. A. van der Schaaf, A. Mühlebach, P. Bernhard, U. Schaedeli, T. Karlen, A. Ludi, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *32*, 89–96.
- [57] A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213–2216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121–2124.
- [58] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127–1128.
- [59] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80.
- [60] *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [61] a) L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Chem. Commun.* **2001**, 986–987; b) L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749–756.
- [62] D. Wang, K. Wurst, W. Knolle, U. Decker, L. Prager, S. Naumov, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3311–3314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3267–3270.
- [63] B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2038–2039.
- [64] M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 2249–2250.
- [65] A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **1999**, 95–96.
- [66] A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315–1316.
- [67] C. Lo, R. Cariou, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546–550.
- [68] A. Ben-Asuly, A. Aharoni, C. E. Diesendruck, Y. Vidavsky, I. Goldberg, B. F. Straub, N. G. Lemcoff, *Organometallics* **2009**, *28*, 4652–4655.
- [69] Umfassende Übersichtsartikel zur Photochromie: a) *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **2003**; b) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; c) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* (Hrsg.: J. C. Crano, R. J. Guglielmetti), Kluwer/Plenum, New York, **1999**; d) *Organic Photochromes* (Hrsg.: A. V. El'tsov), Consultants Bureau, New York, **1990**; e) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683; f) S. Hecht, *Small* **2005**, *1*, 26–29; g) M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, DOI: 10.1002/adma.200904102.
- [70] Für eine frühere Definition eines photo-corezeptiven Katalysators, siehe: V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 1–28 (*NATO ASI Ser. Ser. C*, Vol. 214).
- [71] Es sei darauf hingewiesen, dass ein ähnlicher Ansatz verwendet werden kann, um die Selektivität beider Schaltzustände von einander zu unterscheiden, d.h. die relativen Geschwindigkeiten, die zu unterschiedlichen Konstitutions- und Stereoisomeren führen.
- [72] Ein Beispiel: M. V. Peters, R. Goddard, S. Hecht, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7846–7849, zit. Lit.
- [73] J. H. Harvey, D. Trauner, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 191–193.
- [74] D. L. Fortin, M. R. Banghart, T. D. Dunn, K. Borges, D. A. Wagnaar, Q. Gaudry, M. Karakossian, T. W. Otis, W. B. Kristan, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Methods* **2008**, *5*, 331–338.
- [75] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 837–838.
- [76] a) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5046–5050; b) H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605–7606.
- [77] H. Sugimoto, T. Kimura, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2325–2326.
- [78] T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1304–1309.

- [79] D. G. Whitten, P. D. Wildes, C. A. DeRosier, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7811–7823.
- [80] Übersichtsartikel über photochrome Liganden und ihre Übergangsmetallkomplexe: C.-C. Ko, V. W.-W. Yam, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2063–2070.
- [81] D. Sud, T. B. Norsten, N. R. Breda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2055–2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2019–2021.
- [82] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 63–64.
- [83] Übersichtsartikel über Designprinzipien von Diarylethenphotochromen: M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [84] a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846–848; b) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008; c) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728. Übersichtsartikel: d) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325–335; e) G. Desimoni, G. Faita, P. Quadrelli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119–3154.
- [85] a) F. Würthner, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 503–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 446–448; b) F. Würthner, J. Rebek, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1727–1734.
- [86] C. Walter, E. Frieden, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1963**, *25*, 167–274.
- [87] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2224–2227.
- [88] Originalarbeiten: a) S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4569–4572; b) S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 375–377; c) S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5860–5865.
- [89] Originalarbeiten: a) A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2779–2780; b) A. Ueno, R. Saka, T. Osa, *Chem. Lett.* **1979**, 841–844; c) A. Ueno, R. Saka, T. Osa, *Chem. Lett.* **1979**, 1007–1010; d) A. Ueno, R. Saka, T. Osa, *Chem. Lett.* **1980**, 29–32.
- [90] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 94–96.
- [91] W.-S. Lee, A. Ueno, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 448–450.
- [92] Der Katalysator selbst kann nicht in Energietransferprozesse eingreifen, da er aufgrund einer großen HOMO-LUMO-Lücke über keine energetisch tiefliegenden elektronischen Übergänge verfügt (siehe Abschnitt 3.1).
- [93] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6056–6060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972.
- [94] R. S. Stoll, M. V. Peters, A. Kühn, S. Heiles, R. Goddard, M. Bühl, C. M. Thiele, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 357–367.
- [95] D. Schulte-Frohlinde, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *612*, 131–138.
- [96] R. S. Stoll, S. Hecht, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4790–4793.
- [97] V. Lemieux, M. D. Spantulescu, K. K. Baldridge, N. R. Breda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5112–5115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5034–5037.
- [98] a) H. D. Samachetty, N. R. Breda, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2351–2359; b) H. D. Samachetty, N. R. Breda, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8292–8300.
- [99] N. Kano, J. Yoshino, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3909–3911.
- [100] a) N. Kano, F. Komatsu, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10778–10779; b) N. Kano, M. Yamamura, F. Komatsu, T. Kawashima, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 192–197; c) N. Kano, M. Yamamura, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6250–6251; d) M. Yamamura, N. Kano, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11954–11955; e) N. Kano, F. Komatsu, M. Yamamura, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7097–7109.
- [101] „Tautomerism by Hydrogen Transfer in Anils, Aci-Nitro and Related Compounds“: E. Hadjoudis in *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [102] F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4158–4169.
- [103] a) F. M. Raymo, R. J. Alvarado, S. Giordani, M. A. Cejas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2361–2364; b) S. Silvi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, M. Tomasulo, F. M. Raymo, M. Baroncini, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13378–13379; c) S. Silvi, E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. E. Beves, E. L. Dunphy, M. Tomasulo, F. M. Raymo, A. Credi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 178–185.
- [104] S. Silvi, E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. E. Beves, E. L. Dunphy, M. Tomasulo, F. M. Raymo, A. Credi, *Chem. Commun.* **2009**, 1484–1486.
- [105] Für Ausblicke, siehe: a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200–1205; b) S. Hecht, *Mater. Today* **2005**, *8*, 48–55, zit. Lit.
- [106] Das Konzept, zwei chemische Eingangssignale für die molekulare Logik zu kombinieren, wurde etabliert von: A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42–44.
- [107] Übersichtsartikel: E. J. Park, G. T. Carroll, N. J. Turro, J. T. Koberstein, *Soft Matter* **2009**, *5*, 36–50.
- [108] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 649–653.
- [109] Photochromie in organischen Molekülen konnte anhand von niedrigenergetischer Anregung mit hohen Intensitäten mittels aufwärtskonvertierender Nanopartikel (engl.: up-converting nanoparticles) gezeigt werden: a) Z. Zhou, H. Hu, H. Yang, T. Yi, K. Huang, M. Yu, F. Li, C. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 4786–4788; b) C.-J. Carling, J.-C. Boyer, N. R. Breda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10838–10839.
- [110] Die Freisetzung chemischer Stoffe aus Mikrokapseln durch Nahinfrarotanregung gemischter Kohlenstoffnanoröhren wurde beschrieben in: S. J. Pastine, D. Okawa, A. Zettl, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13586–13587.
- [111] S. Shinkai, K. Matsuo, M. Sato, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1409–1412.
- [112] A. Koer, M. Walko, W. Meijberg, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *309*, 755–758.
- [113] a) A. Khan, C. Kaiser, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1912–1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1878–1881; b) A. Khan, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4764–4774; c) C. Tie, J. C. Gallucci, J. R. Parquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1162–1171.
- [114] Ein Ausblick über Katalyse in Foldameren: R. A. Smaldone, J. S. Moore, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2650–2657.
- [115] Übersichtsartikel über simultane Tandemkatalyse: J.-C. Walsilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001–1020.
- [116] *Supramolecular Catalysis* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [117] a) S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494–503; b) S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 865–873.
- [118] Originalarbeiten: a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; b) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keefe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [119] Zur photochemischen Kontrolle von Neuronenaktivität und -bewegung in vivo, siehe: a) S. Szobota, P. Gorostiza, F. Del Bene, C. Wyart, D. L. Fortin, K. D. Kolstad, O. Tulyathan, M. Volgraf, R. Numano, H. L. Aaron, E. K. Scott, R. H. Kramer, J.

Flannery, H. Baier, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *Neuron* **2007**, *54*, 535–545; b) C. Wyart, F. Del Bene, E. Warp, E. K. Scott, D. Trauner, H. Baier, E. Y. Isacoff, *Nature* **2009**, *461*, 407–410.  
[120] Man beachte, dass die lichtgesteuerte von der lichtgetriebenen Katalyse zu unterscheiden ist: Während die lichtgetriebene

---

Katalyse das Sammeln und die Umwandlung von Licht in chemische Energie betrifft, ermöglicht die lichtgesteuerte Katalyse die effiziente Übersetzung der Energie des Stimulus durch Signalverstärkung.