

# Sterisch gehinderte Diarylbenzobis(thiadiazole) als effektive photochrome Schalter\*\*

Juyoung Yoon\* und A. Prasanna de Silva\*

Chiroptische Schalter · Datenverarbeitung · Enantio-  
spezifität · Photochromie · Sterische Hinderung

Seit Hirshberg in den späten 50er Jahren erstmals die Möglichkeit aufzeigte,<sup>[1]</sup> photochrome Verbindungen zur Datenspeicherung (Lesen und Schreiben) und -verarbeitung auf molekularer Ebene zu nutzen, wird dieses Gebiet intensiv erforscht.<sup>[2]</sup> Als molekulare Kandidaten untersuchte man zuerst die Spiropyrane, später folgten Diarylethene mit thermischer Bistabilität. Über drei Jahrzehnte hinweg befassten sich Irie und Mitarbeiter<sup>[3]</sup> mit den Prinzipien dieser Verbindungen und ihrer Anwendung in Speicherelementen, Schaltern und Aktuatoren. Beim praktischen Einsatz dieser photochromen Bauelemente tritt jedoch ein großes Problem auf, nämlich dass der Auslesevorgang nicht zerstörungsfrei ist. Übliche Auslesemethoden durch UV/Vis-Absorption löschen partiell die kodierte Information (selbst bei niedrigen Lichtintensitäten), da Schreib- und Leselicht nicht vollständig separiert werden können. Als einen wichtigen Schritt zur Lösung dieses Problems beschrieben Würthner et al. die Fluoreszenzmodulation mittels photoinduziertem Elektronentransfer (PET).<sup>[4]</sup> Eine Reihe weiterer Auslesemethoden, die auf Infrarot(IR)-Absorption und optischer Rotation<sup>[5]</sup> basieren, erwiesen sich ebenfalls als vielversprechende Ansätze für zerstörungsfreies Auslesen. Die Gruppen um Zhu und Tian<sup>[6]</sup> erzielten nun weitere signifikante Fortschritte auf dem Weg zu praxistauglichen Photospeicherelementen.

Die Gruppen um Feringa, Takeshita und Andréasson entwickelten eine Reihe von diastereo- und enantioselektiven photochromen Reaktionen in mehreren gezielt entworfenen Diarylethenen sowie eine enantioselektive Cyclisierung von DNA-gebundenen Dithienylethenen.<sup>[7]</sup> Insgesamt gibt es aber nur wenige Beispiele von thermisch bistabilen Diarylethenen mit einer enantiospezifischen Photoantwort für zer-

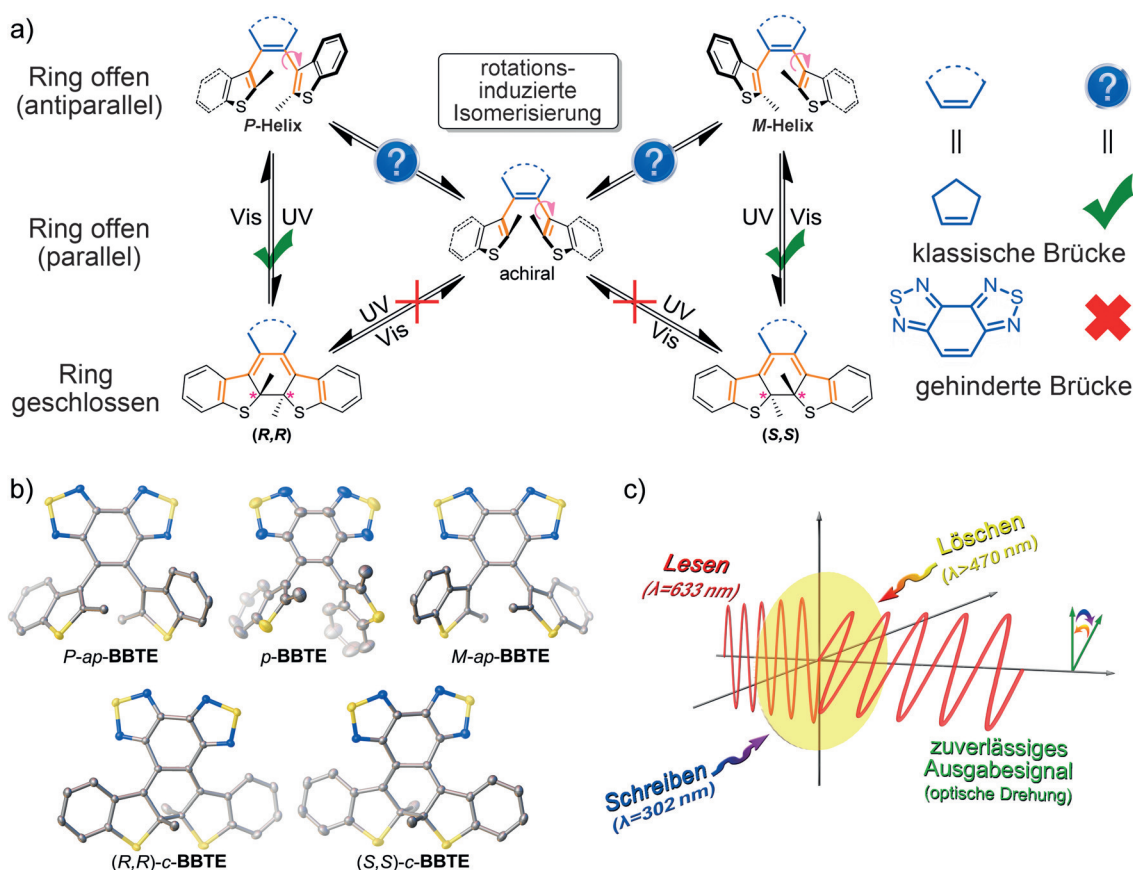
störungsfreies Auslesen. 2011 beschrieben Zhu, Tian und Mitarbeiter<sup>[8]</sup> neue Diarylethenderivate, bei denen die Ethenbrücke in den sechsgliedrigen Ring einer Benzobis(thiadiazol)-Einheit eingebunden ist. Das farbige, ringgeschlossene Isomer ist thermisch sehr stabil, hauptsächlich wegen der niedrigen Aromatizität und starken elektronenziehenden Eigenschaften der Brückeneinheit. In neueren Studien stellten die Autoren nun eine sterisch stärker gehinderte Variante basierend auf der gleichen konjugierten Brücke vor.<sup>[6]</sup> In diesem System (**BBTE**, Abbildung 1 a) sind die antiparallel und parallel ringgeöffneten Konformere, die sich (in Lösung) üblicherweise im Gleichgewicht befinden, so stark gehindert, dass sie mit Lebensdauern von über 1000 Jahren bei Raumtemperatur thermisch stabil werden. Dadurch war es möglich, die Konformere einzeln zu isolieren und Kristalle zu züchten.<sup>[6a]</sup> Es gelang außerdem, die Enantiomere durch Chromatographie an einer chiralen stationären Phase zu trennen.<sup>[6b]</sup> Folglich konnten ein paralleles und zwei antiparallele Konformere der farblosen ringgeöffneten Zustände und die beiden farbigen ringgeschlossenen Isomere durch Röntgenkristallographie analysiert werden. Diese vollständige Isolierung von fünf sterisch gehinderten und thermisch bistabilen Diarylethenderivaten sowie die Bestimmung ihrer absoluten Konfigurationen aus enantiomerenreinen Einkristallen ist als bahnbrechender Erfolg einzustufen (Abbildung 1 b).

Für **BBTE** wurde gefunden, dass jede der photochromen Umwandlungen [*P*-**ap**-**BBTE** → (*R,R*)-**c**-**BBTE** und *M*-**ap**-**BBTE** → (*S,S*)-**c**-**BBTE**] mit hohem Umsatz (91 %) und enantiospezifisch verläuft. Der Grund hierfür ist die gehinderte Rotation der Arylgruppen, die auf die intramolekulare sterische Hinderung der Benzobis(thiadiazol)-Brücke zurückzuführen ist. Hohe Quantenausbeuten der Photocyclisierung von bis zu 90 % wurden beobachtet, wenn der intramolekulare Ladungstransfer (ICT) von der Benzothiophen-Einheit zur elektronenarmen Benzobis(thiadiazol)ethen-Brücke durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten (wie der Nitrogruppe) an den Benzothiophen-Einheiten unterdrückt wurde.<sup>[6a]</sup> Allerdings wurde gefunden, dass die schwierige Ringrotation in diesen sterisch stark gehinderten Systemen photochromes Verhalten im kristallinen Zustand hemmt, trotz günstiger topochemischer Parameter (Abstand zwischen den reaktiven C-Atomen in *ap*-**BBTE** ca. 3.4 Å).<sup>[2]</sup>

[\*] Prof. Dr. J. Y. Yoon  
Department of Chemistry and Nano Science BK21  
Ewha Womans University  
Seoul 120-750 (Republik Korea)  
E-Mail: jyoony@ewha.ac.kr

Prof. Dr. A. P. de Silva  
School of Chemistry and Chemical Engineering  
Queen's University  
Belfast BT9 5AG (Großbritannien)  
E-Mail: a.desilva@qub.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das National Creative Research Initiative Program der National Research Foundation of Korea (NRF) mit Fördermitteln der koreanischen Regierung (MSIP; 2012R1A3A2048814) unterstützt.



**Abbildung 1.** a) Photochrome Reaktion von Diarylethenen. b) ORTEP-Darstellungen der Einkristall-Röntgenstrukturen aller thermisch stabiler Isomere von **BBTE**; Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. c) Enantiospezifische rein photonische chiroptische Schalter und Photospeicherelemente mit zerstörungsfreiem Auslesen: Schreiben mit UV-Licht ( $\lambda = 302$  nm), Löschen mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 470$  nm) und zerstörungsfreies Auslesen durch Bestimmung der optischen Rotation mit langwelligem Licht ( $\lambda = 633$  nm).

Zusammengefasst konnten die Herausforderungen im Zusammenhang mit der Racemisierung von Diarylethenen durch die Entwicklung neuer, thermisch stabiler Derivate gelöst werden. Diese bistabilen chiroptischen Schalter gehen unimolekulare, reversible und enantiospezifische Umwandlungen ein. Damit ist eine Grundlage geschaffen für den gezielten Entwurf rein photonischer Schalter, die sauber angesteuert, leicht zurückgesetzt und fernbedient werden können und damit für Anwendungen als Logikgatter und in der Datenverarbeitung geeignet sind.<sup>[9]</sup> Weitere Studien in Polymermatrizen wie Poly(D/L-Milchsäure) (PDLLA,  $M_w = 2.5 \times 10^5$ )<sup>[6b]</sup> könnten eine Methode liefern, optisch geschriebene Daten durch Bestimmung der optischen Rotation bei langen Wellenlängen ( $\lambda = 633$  nm) zerstörungsfrei auszulesen (Abbildung 1 c). Schreiben mit UV-Licht ( $\lambda = 302$  nm) und Löschen mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 470$  nm) vervollständigt den zum Betrieb eines datenverarbeitenden photochromen Systems erforderlichen Satz an Wellenlängen. Die Wellenlängen des Schreib- und Ausleselichtes sind derzeit etwas zu lang für die Konstruktion hochdichter Speicherelemente, allerdings sollte dieses Problem durch die zukünftige Entwicklung dreidimensionaler optischer Nahfeldaufnahmetechniken überwunden werden können.<sup>[10]</sup>

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9754–9756  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9890–9892

- [1] a) Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2304–2312; b) H. Bach, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2608–2614; c) Y. Iseki, E. Watanabe, A. Mori, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7313–7317.
- [2] a) A. P. de Silva, *Nature* **2008**, *454*, 417–418; b) S. Z. Kou, H. N. Lee, D. K. Noort, M. K. Swamy, S. H. Kim, J. H. Soh, K.-M. Lee, S.-W. Nam, J. Y. Yoon, S. S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 872–876; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 886–890; c) H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4710–4712; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4818–4820.
- [3] a) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277; b) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [4] a) M. Berberich, A.-M. Krause, M. Orlandi, F. Scandola, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6616–6619; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6718–6721; b) T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4984–4990.
- [5] a) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 121–125; b) M. Takeshita, T. Yamato, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 844–845; c) M. Fukagawa, I. Kawamura, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9434–9437; d) T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16972–16980; e) T. J. Wigglesworth, D. Sud,

- T. B. Norsten, V. S. Lekhi, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7272–7273.
- [6] a) W. L. Li, C. H. Jiao, X. Li, Y. S. Xie, K. Nakatani, H. Tian, W. H. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4603–4607; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4691–4695; b) W. L. Li, X. Li, Y. S. Xie, Y. Wu, M. Q. Li, X. Y. Wu, W. H. Zhu, H. Tian, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9186.
- [7] a) J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278–281; b) M. Walko, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2007**, 1745–1747; c) D. J. van Dijken, J. M. Beierle, M. C. A. Stuart, W. Szymański, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5073–5077; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5173–5177; d) M. Takeshita, T. Yamato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2156–2157; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2260–2261; e) H. Jin-nouchi, M. Takeshita, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9638–9644; f) T. C. S. Pace, V. Müller, S. Li, P. Lincoln, J. Andréasson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4393–4396; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4489–4492.
- [8] W. H. Zhu, Y. H. Yang, R. Métivier, Q. Zhang, R. Guillot, Y. S. Xie, H. Tian, K. Nakatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10986–10990; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11178–11182.
- [9] a) J. Andréasson, U. Pischel, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 236–246; b) J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11641–11648.
- [10] a) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 534–542; b) C. C. Corredor, Z. L. Huang, K. D. Belfield, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2910–2914; c) K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2621–2625.

Eingegangen am 8. April 2015,  
veränderte Fassung am 21. Mai 2015  
Online veröffentlicht am 14. Juli 2015