

# Aktivierung molekularer Schalter mit sichtbarem Licht

David Bléger\* und Stefan Hecht\*

Optische Kontrolle · Photochromie · Photoschalter ·

Sichtbares Licht · Stimuliresponsive Systeme

**G**rudlegende Eigenschaften molekularer Systeme durch Bestrahlung mit Licht zu beeinflussen, verspricht vielfältige Möglichkeiten im Bereich der Material- und Biowissenschaften. Das Fundament solcher Systeme bilden Moleküle, gemeinhin als Photoschalter bezeichnet, die reversibel zwischen zwei Zuständen photoisomerisieren. Eine erhebliche Einschränkung bei der Entwicklung funktionaler photodynamischer Systeme ist die meist notwendige Verwendung von UV-Licht zum Schalten in zumindest eine Richtung, was jedoch oft mit schädlichen Nebeneffekten und einer geringen Eindringtiefe in den meisten Medien verbunden ist. Dieser Kurzaufsatz soll einen Überblick über die verschiedenen konzeptionellen Strategien geben, die eine Isomerisierung im sichtbaren und nahen Infrarotbereich des optischen Spektrums ermöglichen. Solche mit sichtbarem Licht steuerbaren molekularen Schalter tragen erheblich zur Erweiterung der Anwendungsbereiche photoschaltbarer Systeme in zukünftigen Technologien bei.

## 1. Einleitung

Lebende Organismen reagieren auf ihre Umgebung durch Aktivierung spezieller Rezeptoren als Antwort auf chemische und physikalische Reize. Insbesondere Licht löst mehrere Prozesse in Bakterien (Umwandlung von Lichtenergie durch Ionenpumpen), Pflanzen (Photosynthese, Phototaxis, Phototropismus) und Tieren (Sehvermögen, Tag-Nacht-Rhythmus) aus. Während die ersten Schritte bei der Photosynthese auf Energietransfer und Ladungstrennung beruhen, werden sowohl der Sehvorgang als auch die lichtinduzierte Bewegung in der Regel durch eine Konformationsänderung eines Chromophors in einem hochgradig optimierten Protein ausgelöst, z.B. Retinale in Rhodopsinen, para-Hydroxyimtsäure in photoaktiven gelben Proteinen oder Biline in Phytochromen.<sup>[1]</sup> Mit Ausnahme der Synthese von beispielsweise Vitamin D in der Haut, die durch UV-Licht induziert wird,<sup>[2]</sup> werden die meisten dieser Prozesse im sichtbaren Bereich des

Spektrums reguliert. Die Vorteile von sichtbarem Licht umfassen seinen großen Anteil am Spektrum der Sonne, das bis zur Erdoberfläche durchdringt, einen ausgedehnten Bereich an verfügbaren Wellenlängen sowie seinen unschädlichen Charakter, während hingegen UV-Licht in der Regel Zellen schädigt, keine Selektivität für spezifische Chromophore aufweist und im Gewebe schnell an Intensität verliert.<sup>[3]</sup>

Aus diesen Gründen widmet sich die Forschung verschiedener Bereiche der Entwicklung lichtempfindlicher synthetischer Systeme, die hauptsächlich auf den sichtbaren und nahen Infrarot(NIR)-Bereich reagieren, z.B. Photokatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallkomplexen zur H<sub>2</sub>-Gewinnung<sup>[4]</sup> oder photochemischen Synthesen,<sup>[5]</sup> alternierende Donor-Akzeptor-Polymeren mit geringer Bandlücke für Photovoltaikzellen,<sup>[6]</sup> Sensibilisatoren für die photodynamische Therapie<sup>[7]</sup> oder künstliche Rhodopsine für die Optogenetik.<sup>[8]</sup>

Molekulare Schalter wie Spiropyrone,<sup>[9]</sup> Stilbene,<sup>[10]</sup> Azobenzole,<sup>[11]</sup> Diarylethene<sup>[12]</sup> und andere<sup>[13]</sup> sind von besonderem Interesse für die Konstruktion reversibler lichtempfindlicher Systeme. Bemerkenswerte Beispiele im Bereich der Materialanwendungen<sup>[14]</sup> umfassen Photoaktuatoren,<sup>[15–17]</sup> optisch schaltbare elektronische Bauelemente<sup>[18,19]</sup> sowie photoregulierbare Katalysatoren.<sup>[20,21]</sup> Neue, vielversprechende Fortschritte in der chemischen Biologie<sup>[22,23]</sup> sollen nicht unerwähnt bleiben, im Besonderen die optische Kontrolle neuronaler Aktivität<sup>[24]</sup> oder der Bereich der Photopharmakologie<sup>[25]</sup> mit dem Ziel der Entwicklung von Wirkstoffen, die durch Licht aktiviert und anschließend über einen bestimmten Zeitraum automatisch deaktiviert werden.<sup>[26]</sup>

[\*] Dr. D. Bléger, Prof. S. Hecht

Institut für Chemie & IRIS Adlershof  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: david.bleger@chemie.hu-berlin.de  
sh@chemie.hu-berlin.de  
Homepage: <http://www.hechtlab.de>

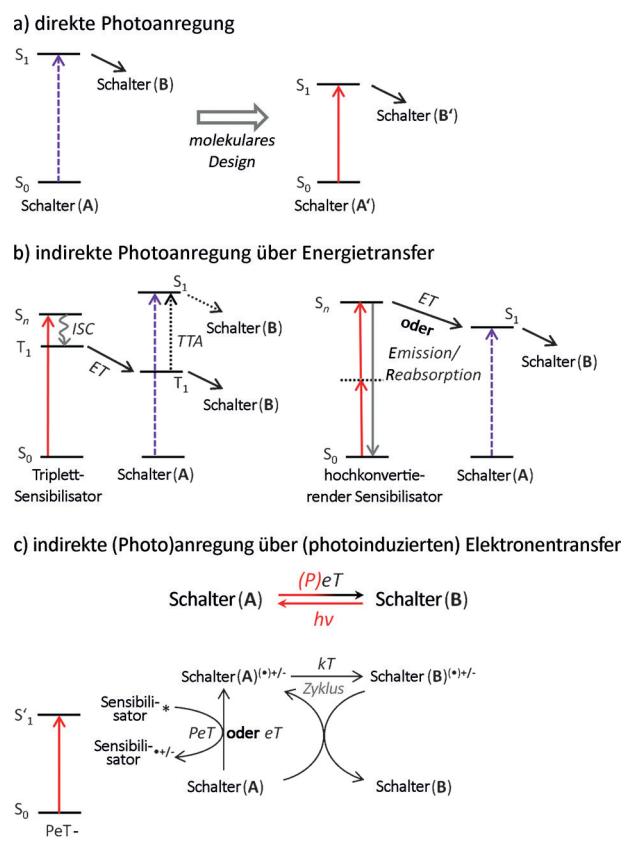
Für die meisten dieser Anwendungen sind der sichtbare und NIR-Bereich unbestreitbar besser geeignet als UV-Licht (siehe oben). Photoschalter sind in der Regel jedoch relativ kleine Moleküle, die hochenergetische Photonen zur Isomerisierung in mindestens einer Richtung erfordern. Entsprechend floriert die Entwicklung photoschaltbarer Systeme, die kein UV-Licht zur Anregung benötigen, wobei erste Berichte zu Photoschaltern auf Basis von Diarylethenen, die vollständig durch sichtbares Licht gesteuert werden können, vor etwa zwei Jahrzehnten veröffentlicht wurden<sup>[27]</sup> und vergleichbare Berichte zu Azobenzolen 2009 folgten.<sup>[28]</sup> Daher kann zusätzlich zu den allgemeinen Leistungsmerkmalen photochromer Verbindungen (wie Umsatz und Quantenausbeuten für das Schalten in beide Richtungen, thermische Halbwertszeit der thermodynamisch weniger stabilen Isomere und Ermüdungsbeständigkeit) die Möglichkeit, ohne UV-Licht zu isomerisieren, als ein Schlüsselmerkmal angesehen werden.

Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, einen aktuellen Überblick über die jüngsten Entwicklungen im Bereich der Photoschalter, bei denen eine Steuerung mithilfe sichtbaren Lichts möglich ist, zu geben und diese Beispiele im konzeptionellen Rahmen allgemeiner Strategien zur Aktivierung photochromer Verbindungen ohne UV-Licht zu diskutieren. Basierend auf mechanistischen Überlegungen lassen sich die bisher verfolgten, unterschiedlichen Strategien in drei Gruppen unterteilen (Abbildung 1). Die erste allgemeine und direkte (jedoch anspruchsvolle) Strategie zielt auf das intrinsische molekulare Design von Photoschaltern ab, die wegen ihrer entsprechend maßgeschneiderten HOMO-LU-



**David Bléger** (links) studierte an der Chemical Sciences and Engineering School CPE-Lyon und später an der Université Pierre et Marie Curie (Labor für Polymerchemie) in Paris, wo er 2008 promovierte. Anschließend ging er nach Deutschland, um als Postdoktorand mit Stefan Hecht zu arbeiten (2009–2012), und ist seit 2013 unabhängiger, DFG-finanzierter Gruppenleiter an der Humboldt-Universität zu Berlin. Sein wissenschaftliches Interesse umfasst molekulare Materialien und Oberflächen mit der Entwicklung neuer photodynamischer Systeme.

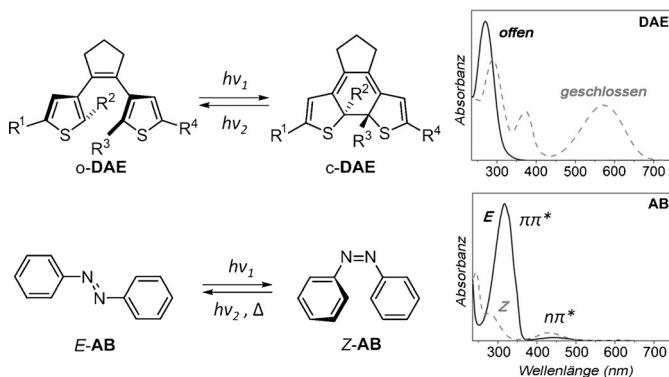
**Stefan Hecht** (rechts) studierte Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin und promovierte 2001 an der University of California in Berkeley bei Prof. Jean M. J. Fréchet. Nach dem Aufbau seiner eigenen Arbeitsgruppe an der FU Berlin und einer nachfolgenden Position als Gruppenleiter am MPI für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr kehrte er 2006 zu seiner Alma Mater zurück. Seine Forschungsinteressen reichen von präparativer makro- und supramolekularer Chemie bis hin zu Oberflächen, mit besonderem Schwerpunkt auf photochromen Molekülen.



**Abbildung 1.** Allgemeine Strategien zum Ersetzen von UV-Licht (violette, gestrichelte Pfeile) durch sichtbares Licht (rote, durchgezogene Pfeile), um die Umwandlung zwischen zwei Schalterformen A und B auszulösen. a) Direkte Photoanregung auf Basis von molekularem Design. b) Energieübertragung von einem Triplett (links) oder einem hochkonvertierenden Sensibilisator (rechts) zum Schalter. (Links: Es ist zu beachten, dass der in gestrichelten Pfeilen gezeigte TTA-Weg noch nicht bewiesen wurde. Rechts: Photonenhochkonversion kann einerseits über virtuelle Zustände im Fall von Mehrphotonenabsorbern oder zwischen langlebigen angeregten Zuständen im Fall von Lanthanoid-dotierten Nanopartikeln erfolgen.) c) Unidirektionale Schaltung über Redoxreaktionen (wie im oberen Gleichgewicht gezeigt), gekoppelt an einen Sensibilisator, der durch sichtbares Licht angeregt wird und die katalytische Kette durch photoinduzierten Elektronentransfer initiiert ( $S_0$ : Grundzustand,  $S_1$ : erster angeregter Singulettzustand,  $T_1$ : erster Triplettzustand, ISC: Intersystem-Crossing, TTA: Triplett-Triplett-Annihilierung, ET: Energieübertragung, (P)eT: (photoinduzierter) Elektronentransfer).

MO-Lücke direkt durch sichtbares Licht (Abbildung 1a) aktiviert werden können. Die zweite Strategie umfasst die Verwendung von Sensibilisatoren, wie Triplettphotosensibilisatoren (Abbildung 1b, links), hochkonvertierenden Nanopartikeln und Mehrphotonenabsorbern (Abbildung 1b, rechts), die in der Lage sind, ein oder mehrere Quanten langwelligen Lichts zu absorbieren und dadurch die Isomerisierung über (nicht)triviale Energieübertragung auf den Schalter auszulösen. Die dritte Strategie stützt sich schließlich auf die Konstruktion von photochromen Schaltern, bei denen die Aktivierung mithilfe von UV-Licht durch oxidatives/reduktives Schalten in einer Richtung umgangen wird. Dies erfolgt entweder auf elektrochemischem Weg oder über

photoinduzierte Elektronenübertragung von/zu einem Sensibilisator nach dessen Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Abbildung 1c). Ein interessanter Aspekt dieses Ansatzes ist die mögliche Erzeugung von katalytischen (Photo)redoxzyklen, in deren Verlauf wenige Elektronen (oder Photonen) viele Isomerisierungsprozesse auslösen können. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass einige der konzeptionellen Ansätze – obwohl theoretisch möglich – bislang praktisch noch nicht durch die Herstellung eines entsprechenden Photoschalters realisiert wurden. Die Details zu allen drei Strategien, zugehörige Beispiele und Funktionsmechanismen werden in den folgenden Abschnitten besprochen. Da die meisten Beispiele Azobenzole (ABs)<sup>[11,29]</sup> oder Diarylethene (DAEs)<sup>[12,30]</sup> betreffen, wird dieser Kurzaufsatzt seinen Schwerpunkt auf diese beiden weit verbreiteten Klassen von Photoschaltern legen (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Molekulare Strukturen und UV/Vis-Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Isomere von Diarylethenen (o-DAE und g-DAE) sowie der E- und Z-Isomere von Azobenzol (E-AB und Z-AB).

## 2. Direkte Photoanregung

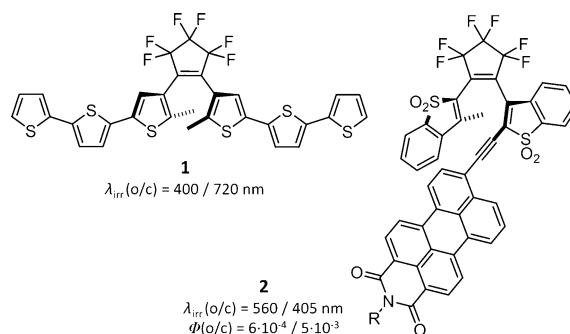
In diesem Abschnitt sollen die vorhandenen Ansätze zur Entwicklung photochromer Verbindungen zusammengefasst werden, die direkt mit sichtbarem Licht in beide Richtungen (die allgemeine Strategie ist in Abbildung 1a dargestellt) angesprochen werden können. Abhängig von der relativen thermischen Stabilität beider Isomere werden zwei Klassen von Photoschaltern unterschieden.<sup>[31]</sup> Die erste umfasst Verbindungen, bei denen ein Isomer thermisch instabil ist, was als T-Typ-Photochromie bezeichnet wird. Die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Form erfolgt dabei typischerweise innerhalb von Millisekunden bis wenigen Minuten. Auch wenn Verbindungen dieser Art in der Regel nicht in beide Richtungen mit sichtbarem Licht adressierbar sind, ermöglicht die hohe Geschwindigkeit der thermischen Rückisomerisierung das Zurücksetzen des Schalters durch einfaches Beenden der Bestrahlung. Die zweite Klasse umfasst Schalter, bei denen beide Isomere thermisch stabil sind, was als P-Typ-Photochromie bezeichnet wird. Das typische Kriterium zur Unterscheidung beider Varianten ist die thermische Halbwertszeit des thermodynamisch weniger stabilen Isomers ( $\tau_{1/2}$ ). Wenn verfügbar, werden die Werte für  $\tau_{1/2}$  (die

teilweise sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig sind) in der Folge angegeben.

### 2.1. Erweiterte $\pi$ -Konjugation und Push-pull-Systeme

Der naheliegendste Ansatz für die Entwicklung von Photoschaltern, die durch sichtbares Licht angeregt werden können, ist die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems einer bekannten Verbindung, um die HOMO-LUMO-Lücke zu verkleinern und damit eine Rotverschiebung der Absorption zu bewirken. Ein Nachteil dieser Strategie ist jedoch, dass durch die Verlängerung der  $\pi$ -Konjugation die Fähigkeit zu schalten verloren gehen kann und somit gute Resultate nur schwerlich zu erzielen sind.

Der erste erfolgreiche Versuch, die Absorption von DAEs bathochrom zu verschieben, ohne ihre Schaltfähigkeit zu beeinträchtigen, wurde von Lehn und Tsivgoulis (siehe **1** in Abbildung 3) beschrieben.<sup>[27]</sup> Die  $\pi$ -Konjugation dieses Mo-



**Abbildung 3.** Beispiele bistabiler, mit sichtbarem Licht ansprechbarer Diarylethene mit verlängerten  $\pi$ -Systemen an den terminalen 5,5'-Positionen (**1**)<sup>[27]</sup> oder der internen 2-Position der Heterocyclen (**2**)<sup>[33]</sup> [ $\Phi(o/c)$  und  $\lambda_{irr}(o/c)$ : Quantenausbeuten bzw. Wellenlängen für die o→c/c→o-Isomerisierungen].

leküls wurde an den offensichtlichen Stellen der Thiophenringe durch Einführung von zwei zusätzlichen Thiopheneinheiten in der 5- und 5'-Position des Dithienylethens erweitert. Dies führte zu einer Rotverschiebung der beiden charakteristischen Banden der offenen und geschlossenen Isomere, die für die Cyclisierung und Cycloreversion von **1** bei  $\lambda_{irr} = 400$  bzw. 720 nm genutzt werden konnten. Die Quantenausbeuten dieser Prozesse wurden jedoch nicht angegeben. Wenig später folgten Berichte über andere DAEs, die an den gleichen Positionen mit größeren  $\pi$ -Systemen, z.B. Carotinoiden, substituiert wurden.<sup>[32]</sup> Diese zeigten jedoch äußerst niedrige Quantenausbeuten für die Cycloreversion, was eine Nutzung der Verbindungen als tatsächliche Schalter verhinderte.

Die 2,2'-Positionen der DAE-Einheit, die an der Bindungsbildung beim Ringschluss beteiligt und typischerweise mit „Dummy“-Methylgruppen substituiert sind, bieten alternative Verknüpfungspunkte für die Verlängerung der  $\pi$ -Systeme. Im Unterschied zur oben erwähnten Vorgehensweise, bei der der Ringschluss von **1** zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums führt, können durch Einführung eines

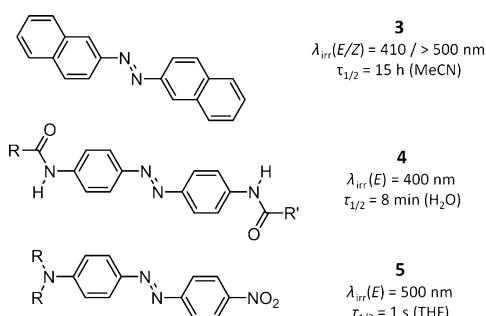
Chromophors in der 2-Position DAE-Derivate erhalten werden, deren geschlossenes Isomer eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem offenen Isomer aufweist. Über ein entsprechendes Molekül (siehe **2** in Abbildung 3) wurde von Irie und Mitarbeitern berichtet,<sup>[33]</sup> die einen Perylenmonoimid(PMI)-Farbstoff an einem aktiven Kohlenstoffatom der DAE-Einheit anbrachten. Verbindung **2** konnte zwischen offener und geschlossener Form durch abwechselnde Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 560$  und 405 nm mit hohem Umsatz (> 90% in beide Richtungen) geschaltet werden. Die Quantenausbeuten von weniger als 1% waren hingegen sehr niedrig (siehe Abbildung 3 für die genauen Werte). Wurde jedoch ein Perylendiimid(PDI)-Farbstoff anstelle des PMI verwendet, der gleiche PMI-Farbstoff an der gegenüberliegenden 5-Position des Heterocyclus eingeführt oder blieb eine Oxidation der Schwefelatome der Benzothienylgruppen aus, verloren die entsprechenden DAEs ihre Fähigkeit zu schalten. Diese Beobachtungen verdeutlichen die Risiken dieses Designansatzes.

Eine Verlängerung des  $\pi$ -Systems von Azobenzolen kann ebenso zu Photoschaltern führen, die mit sichtbarem Licht isomerisieren, wenngleich dieser Ansatz ähnlich dem für DAEs einige Nachteile aufweist. ABs zeigen zwei elektronische Übergänge (Abbildung 2). Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande im UV-Bereich (in der Regel zwischen  $\lambda = 310$  und 360 nm) wird meist zur  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung verwendet, wohingegen die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im sichtbaren Bereich (in der Regel bei  $\lambda \approx 450$  nm) gewöhnlich der  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung dient. Eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems in ABs hat eine deutliche Rotverschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zur Folge, während der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nur geringfügig betroffen ist. Als Folge davon kommt es zur Überlappung beider Banden, was eine selektive Adressierbarkeit der Isomere verhindert. Eine Möglichkeit besteht daher darin, die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems nur in dem Maße vorzunehmen, dass eine zu starke Überlappung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden unterbleibt. Auf diese Weise kann blaues und grünes Licht verwendet werden, um die  $E \rightarrow Z$ - bzw.  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung zu induzieren, wie beispielhaft für 2,2'-Azonaphthalin (**3** in Abbildung 4) veranschaulicht.<sup>[34]</sup> Diese Strategie wurde beispielsweise von Ikeda und Mitarbeitern für den Bau von Aktuatoren auf Basis von Azotanderivaten (mit Phenylacetylenderivaten *para*-substituierte Azobenzole) verfolgt,<sup>[35]</sup> die mithilfe sichtbaren Lichts ange-

sprochen werden können. Allerdings geht die Rotverschiebung durch Verlängerung des  $\pi$ -Systems in ABs im Allgemeinen mit einer wesentlichen Abnahme von  $\tau_{1/2}$  (von einigen Tagen auf einige Stunden oder weniger) einher, was den praktisch erreichbaren Anteil an *Z*-Isomer im photostationären Zustand verringert.

Eine klassische Möglichkeit zur Verkleinerung der Bandlücke und damit zur Rotverschiebung der Absorption von ABs ist das Einbringen von elektronenschiebenden (EDGs) und/oder elektronenziehenden Gruppen (EWGs) in *ortho*- oder *para*-Position zur N=N-Bindung, was zu so genannten „Amino“-Azobenzolen, bei denen ein oder beide Ringe mit EDGs funktionalisiert sind, und „Push-pull“-Azobenzolen führt, bei denen ein Ring eine EWG und der andere eine EDG trägt (**4** und **5**). Infolgedessen werden die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden in den Bereich um  $\lambda = 400$ –600 nm verschoben, womit auch die thermische Stabilität der *Z*-Isomere verringert wird, wobei diese Effekte mit der Stärke der Donor/Akzeptor-Substituenten zunehmen. Typischerweise können Aminoazobenzole wie **4** noch durch Anregung ihrer  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden mit Licht in beide Richtungen geschaltet werden und sind im Bereich von Minuten bis Stunden stabil, während die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden der Push-pull-Azobenzole vollständig überlappen und sich  $\tau_{1/2}$  im Bereich von Nanosekunden bis Sekunden bewegen.<sup>[36]</sup> Die Bisamidoazobenzolderivate **4** wurden kürzlich im Zusammenhang mit lichtgesteuerten Ionenkanälen verwendet<sup>[37]</sup> oder in starre aromatische Gerüste für die Bildung von Optogelen eingebracht, die sich reversibel bei abwechselnder Bestrahlung mit blauem ( $\lambda_{\text{irr}} = 442$  nm) und grünem Licht ( $\lambda_{\text{irr}} > 490$  nm) krümmen,<sup>[38]</sup> während Derivate vom so genannten „Disperse Red“ (**5**;  $R = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ) in den letzten Jahrzehnten ausgiebig für lichtinduzierte Bewegung in Polymerwerkstoffen eingesetzt wurden.<sup>[39]</sup> In den vergangenen hundert Jahren wurden vielzählige ABs mit unterschiedlichen Push-pull-Substituenten und erweiterten  $\pi$ -Systemen industriell hergestellt und sind noch immer als kommerzielle (Lebensmittel)farbstoffe erhältlich. Im aktuellen Kontext der Photoschaltung (mit Ausnahme der Datenspeicherung) steigt der Bedarf an dieser Klasse von Verbindungen, da sie mit sichtbarem Licht aktiv in ein Isomer umgewandelt werden können, das in der Dunkelheit thermisch rückisomerisiert und somit spontane Desaktivierung erfährt.

Daher ermöglichen im Fall von ABs beide Strategien (Erweiterung der  $\pi$ -Konjugation und Push-pull-Substitutionsmuster) die Entwicklung von Photoschaltern, die mit sichtbarem Licht aktiviert werden können und unter Lichtausschluss rückisomerisieren. Es ist zu beachten, dass es weitere, schnell relaxierende Schalter in der Klasse der negativ photochromen Verbindungen (Photoschalter, bei denen eine Rotverschiebung der stabilen Form gegenüber der weniger stabilen auftritt) gibt, die durch sichtbares Licht angestrieben werden. Dazu gehören im Wesentlichen einige spezielle Spiropyrone,<sup>[41]</sup> Spiropyrene in bestimmten Umgebungen,<sup>[42]</sup> Thioindigos,<sup>[43]</sup> Dihydropyrene,<sup>[44]</sup> Binaphthyl-verbrückte Imidazoldimere<sup>[45]</sup> und so genannte Donor-Akzeptor-Stenhouse-Addukte (DASAs).<sup>[46,47]</sup>

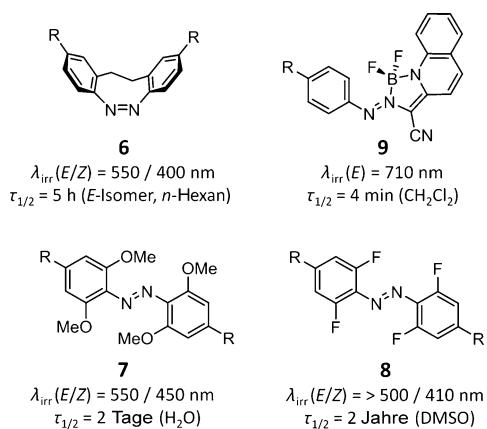


**Abbildung 4.** Beispiele rotverschobener Azobenzole mit zunehmendem T-Typ-Charakter, erhalten durch Erweiterung der  $\pi$ -Systeme (**3**),<sup>[34]</sup> Push-push- (**4**)<sup>[37,38]</sup> und Push-pull-Substitution (**5**)<sup>[39,40]</sup> ( $\lambda_{\text{irr}}(E/Z)$ : Wellenlängen, die für die  $E \rightarrow Z/Z \rightarrow E$ -Isomerisierung verwendet werden).

## 2.2. Vollständig im sichtbaren Bereich adressierbare Azobenzole

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Strategien zur Rotverschiebung der Absorption von Photoschaltern diskutiert. Dieser Ansatz führt jedoch oft zu Verbindungen, die entweder ihre Fähigkeit verlieren, durch Bestrahlung mit Licht zu schalten, oder so schnell relaxieren, dass sie nicht mehr als bistabile Moleküle bezeichnet werden können (mit Ausnahme der DAEs **1** und **2**). Im Fall von ABs gibt es andere Möglichkeiten, um Photoschalter zu erhalten, für die beide Isomere getrennte Banden aufweisen und sich somit selektiv im sichtbaren Bereich anregen lassen.

Inspiriert von einem alten Bericht<sup>[48]</sup> über ein AB, das in den *ortho*-Positionen mit einem Ethylenlinker (**6**; R=H; Abbildung 5) verbrückt ist, haben Herges und Mitarbeiter



**Abbildung 5.** Ortho-funktionalisierte (**6**,<sup>[28,49]</sup> **7**,<sup>[50]</sup> **8**,<sup>[51,53]</sup>) und BF<sub>2</sub>-koordinierte (**9**)<sup>[55,56]</sup> Azobenzole, die ausschließlich mit sichtbarem Licht adressierbar sind.

2009 festgestellt, dass die ausgeprägte Trennung der n→π\*-Übergänge der *E*- und *Z*-Isomere von **6** dazu genutzt werden kann, den Photoschalter nur mit sichtbarem Licht anzuregen.<sup>[28]</sup> Das Potenzial einer derartig starken Trennung der n→π\*-Übergänge, die in diesem Fall auf die eingeschränkte geometrische Freiheit zurückzuführen ist, wurde erstmals durch den Bericht von Herges erkannt. Wegen des großen Abstands beider Banden konnte **6** quantitativ in beide Richtungen unter abwechselnder Bestrahlung mit blauem und grünem Licht geschaltet werden.<sup>[28,49]</sup> Eine weitere Folge der Ringspannung ist die inverse thermische Stabilität der beiden Isomeren: Im Unterschied zu den meisten ABs ist das *E*-Isomer von **6** thermisch weniger stabil als das *Z*-Isomer ( $\tau_{1/2} \approx 5 \text{ h}$  in *n*-Hexan).

2011 haben zunächst Woolley et al. und kurze Zeit später wir selbst eine ähnliche Strategie verfolgt, bei der ABs in den *ortho*-Positionen entweder mit Methoxy-π-EDGs (**7** in Abbildung 5)<sup>[50]</sup> oder Fluor-σ-EWGs (**8** in Abbildung 5) funktionalisiert wurden.<sup>[51]</sup> Ähnlich den verbrückten Azobenzolen **6** zeigen beide Verbindungstypen eine Aufspaltung der n→π\*-Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. In beiden Fällen basiert die Trennung jedoch auf durch die *ortho*-Substituenten hervorgerufenen, elektronischen Effekten. Eine präzise Erklärung hierfür kann nur unter Berücksichtigung

der Modulation der Energieniveaus der n- und π\*-Orbitale der *E*- und *Z*-Isomere gegeben werden. Der Ursprung der Aufspaltung im Fall der *ortho*-Methoxy-Verbindung wurde von den Autoren wie folgt erklärt: In der *E*-Konfiguration kommt es durch die Nähe der O- und N-Elektronenpaare zu einer destabilisierenden Wechselwirkung, die in der *Z*-Konfiguration vermieden wird. Aus diesem Grund wird die Energie des n-Orbitals von *E*-**7** gegenüber dem von *Z*-**7** angehoben, und in Bezug auf die Bandentrennung resultiert hauptsächlich eine Rotverschiebung des *E*-Isomers ohne erhebliche Blauverschiebung des *Z*-Isomers. Die *ortho*-fluorierten ABs **8** hingegen wurden speziell mit der Erwartung entwickelt, dass *ortho*-EWGs die n-Orbitale der *Z*-Konfiguration durch Verringerung der elektronischen Abstoßung innerhalb der N=N-Einheit stabilisieren und dadurch die Energie des n→π\*-Übergangs erhöhen. Tatsächlich werden die π\*-Orbitale der fluorierten *E*- und *Z*-Isomere ebenfalls stabilisiert, was insgesamt betrachtet zu einer Blauverschiebung der n→π\*-Bande des *Z*-Isomers und einer Rotverschiebung des n→π\*-Übergangs des *E*-Isomers führt. Für die *ortho*-fluorierten AB-Derivate wird eine maximale Trennung der n→π\*-Übergänge ( $\lambda = 50 \text{ nm}$ ) durch zusätzliche EWGs wie Carbonsäuredervative (Ester und Amide) in *para*-Stellung zur Azogruppe erreicht. Infolgedessen können *ortho*-Methoxy-ABs und *ortho*-F-ABs ähnlich den verbrückten Verbindungen **6** mit ausschließlich sichtbarem Licht und hohem Umsatz über die n→π\*-Übergänge geschaltet werden. Im Anschluss erschienen Berichte, dass der Austausch von F- gegen Br- oder Cl-Atome in *ortho*-Position zu ABs mit ähnlichen elektronischen Übergängen führt.<sup>[52]</sup> Außer der Adressierbarkeit mit sichtbarem Licht ist auch die hohe Effizienz der Isomerisierung von ABs über die n→π\*-Übergänge beachtenswert (in der Regel Quantenausbeuten von  $\Phi = 0.3\text{--}0.5$  für den n→π\*- gegenüber  $\Phi = 0.1\text{--}0.2$  für den π→π\*-Übergang).<sup>[53]</sup>

Eine weitere bemerkenswerte Konsequenz der Einführung von *ortho*-F-Atomen in ABs ist die sehr hohe thermische Stabilität der *Z*-Isomere:  $\tau_{1/2} = 2 \text{ Jahre}$  (!) für **8** (R=H) gegenüber wenigen Tage für nichtsubstituierte ABs. Dieser Effekt kann zum Teil auf die ausgeprägte Stabilisierung des n-Orbitals des *Z*-Isomers zurückgeführt werden (während das n-Orbital des Übergangszustands weniger stabilisiert wird),<sup>[53]</sup> was schließlich in einer größeren Barriere der thermischen *Z*→*E*-Reaktion resultiert. Demzufolge zählen *ortho*-F-ABs mit zu den thermisch stabilsten bekannten Azobenzolderivaten. Eine derart hohe thermische Stabilität zeigt vielversprechende Möglichkeiten auf und wurde beispielsweise bereits zur Herstellung von Einkristallen aus *Z*-ABs verwendet, die eine permanente photomechanische Formänderung bei Bestrahlung mit blauem Licht aufweisen.<sup>[54]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Adressierbarkeit durch sichtbares Licht auf Grundlage getrennter Banden wurde von der Gruppe um Aprahamian in Form von BF<sub>2</sub>-koordinierten Azoverbindungen (**9** in Abbildung 5) beschrieben.<sup>[55,56]</sup> Diese neue Klasse von Photoschaltern zeigt getrennte π→π\*-Übergänge, die im Unterschied zu denjenigen herkömmlicher ABs eine niedrigere Energie als die n→π\*-Übergänge sowie eine Verschiebung in den roten Teil des sichtbaren Spektrums aufweisen. Bezüglich des Moleküldesigns ist diese Eigen-

schaft besonders interessant, da die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande nun ohne Überlappung mit der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande rotverschoben werden kann. Werden EDGs in den *para*-Positionen eingeführt, verschieben sich die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der *E*- und *Z*-Isomere bathochrom von  $\lambda = 530$  und  $480$  nm (**9**; R = H) auf  $\lambda \approx 600$  und  $520$  nm (R = OMe) bzw.  $680$  und  $620$  nm (R = NMe<sub>2</sub>). Dieses Design ermöglicht die Adressierbarkeit im roten Wellenlängenbereich, geht jedoch ähnlich wie bei den ABs in Abschnitt 2.1 mit einer signifikanten Abnahme der thermischen Stabilität der *Z*-Isomere einher. Zwar sind unsubstituierte (**9**; R = H) und *para*-Methoxy-BF<sub>2</sub>-koordinierte (R = OMe) Azoverbindungen noch relativ stabil ( $\tau_{1/2} \approx 10$  h in sauerstofffreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 20 min in regulärem Dichlormethan), so relaxieren die *N*-Alkylderivate dagegen sehr schnell ( $\tau_{1/2}$  von mehreren Minuten). Darüber hinaus sinkt der Umsatz von > 90 % für die Methoxysubstitution auf ca. 60 % für das *N*-Alkylderivat. Obwohl diese Verbindungen einige Nachteile aufweisen, gehören sie dennoch zu der sehr exklusiven Gruppe von Photoschaltern, die direkt mit  $\lambda_{\text{irr}} > 700$  nm aktiviert werden können.

### 3. Energietransfer

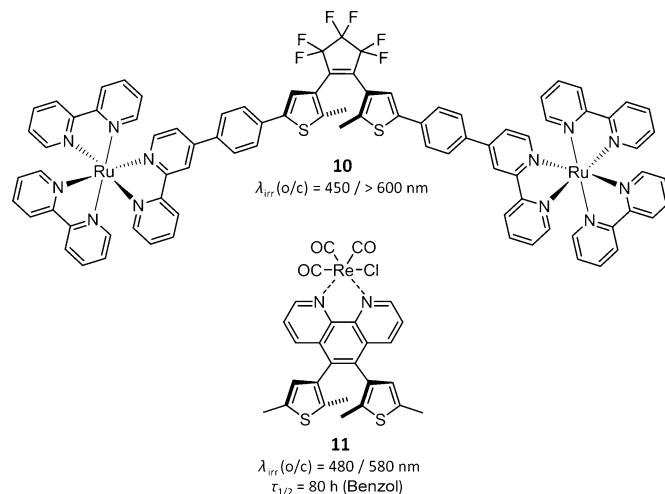
Zusätzlich zum Design photochromer Verbindungen, die direkt im sichtbaren Bereich angesprochen werden können, gibt es auch Strategien auf Basis eines inter- oder intramolekularen Energietransfers von einem Sensibilisator zu einem Schalter (allgemeine Strategie siehe Abbildung 1b). Der Photosensibilisator kann entweder ein Tripletsensibilisator, ein Zweiphotonen-Absorber/Emitter oder ein hochkonvertierender Nanopartikel (UCNP) sein, die alle in der Lage sind, Strahlung im sichtbaren oder NIR-Bereich zu absorbieren, die gesammelte höhere Anregungsenergie auf den Schalter zu übertragen und somit die Isomerisierung auszulösen. Abhängig vom gewählten Chromophorsystem kann die Energieübertragung entweder auf nichttriviale Weise über Austausch-Dexter-Energietransfer und Dipol-Dipol-Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) oder auf triviale Weise durch UV-Emission mit anschließender Reabsorption durch den Schalter verlaufen.

#### 3.1. Tripletsensibilisierung

Da Triplettzustände eine niedrigere Energie aufweisen als die entsprechenden Singulettzustände, sind sie potenziell dafür geeignet, eine Photoisomerisierung mit Licht höherer Wellenlängen zu ermöglichen. In vielen Fällen können Triplettzustände aufgrund von begrenztem intrinsischem Intersystem-Crossing (ISC) des Schalters selbst jedoch nur ineffizient direkt angeregt werden, was die Verwendung von Tripletsensibilisatoren erforderlich macht. Zwei unterschiedliche Pfade auf Grundlage von Tripletsensibilisierung können in Betracht gezogen werden, je nachdem ob die Isomerisierung aus dem angeregten Triplett- ( $T_1$ ) oder einem (höheren) Singulettzustand ( $S_1$ ) des Schalters auftritt (siehe Energiediagramm in Abbildung 1b, links). Bei beiden Szenarien muss die  $S_1-S_0$ -Energielücke des Sensibilisators kleiner als diejeni-

ge des Schalters sein, um Licht längerer Wellenlängen nutzen zu können. Außerdem sollte für eine mögliche Energieübertragung der Triplettzustand des Sensibilisators energetisch höher liegen als  $T_1$  des Schalters.

Im ersten Szenario läuft die Isomerisierung des Schalters aus seinem Triplettzustand ( $T_1$ ) ab. Die ersten Berichte über Beispiele, die diese Strategie mit DAEs beschreiben, wurden 2004 durch die Gruppen von De Cola<sup>[57]</sup> und Yam<sup>[58]</sup> (**10** und **11** in Abbildung 6) veröffentlicht. Beide Beispiele nutzen

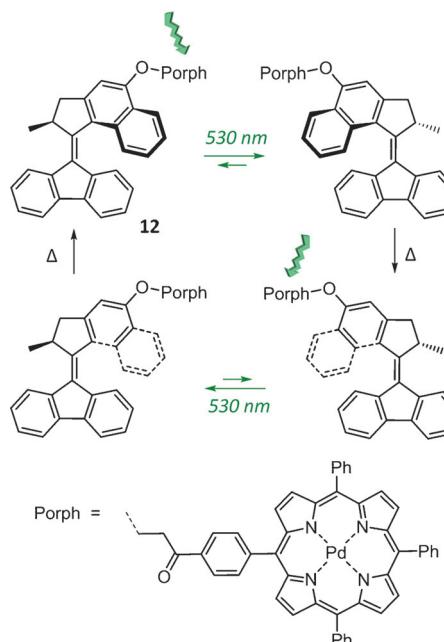


**Abbildung 6.** Triplett-sensibilisierte Diarylethen, durch Kombination der photochromen Komponente mit Metall-Ligand-Komplexen erhalten.<sup>[57,58]</sup> Die Photocyclisierung zu den geschlossenen Isomeren kann durch Bestrahlung der Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden induziert werden.

Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden, die aus der Verbindung zwischen dem Photoschalter und einem Metall-Ligand-Komplex hervorgehen.<sup>[59]</sup> In **10** wurden die Termini des DAE-Kerns mit Ru-Bipyridin-Komplexen funktionalisiert. Infolgedessen konnten die MLCT-Banden bei  $\lambda \approx 450$  nm verwendet werden, um die Photocyclisierung über den Triplettzustand des Schalters zu induzieren. Interessanterweise erfolgte der Ringschluss aus dem Triplettzustand (Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 450$  nm) und aus dem Singulettzustand (Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 345$  nm) mit sehr ähnlichen Quantenausbeuten. In **11** wurde ein Re<sup>I</sup>-Phenanthrolin-Komplex direkt in das DAE-Gerüst integriert, was in der Bildung einer MLCT-Bande bei  $\lambda \approx 400$  nm resultierte. Durch Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 480$  nm in die Schulter dieser Bande konnte das geschlossene Isomer mit einer relativ hohen Quantenausbeute ( $\Phi = 0.65$  bei  $\lambda = 440$  nm gegenüber  $\Phi = 0.52$  bei  $\lambda = 313$  nm) erhalten werden. Zwar ist **11** wegen seiner kompakteren Struktur gegenüber der von **10** sehr elegant, jedoch zeigte das geschlossene Isomer eine für ein DAE-Derivat relativ geringe thermische Stabilität ( $\tau_{1/2} \approx 80$  h in Benzol). Die Tripletsensibilisierung von DAEs wurde anschließend auch mit klassischen organischen Tripletsensibilisatoren wie Xanthon<sup>[60]</sup> oder Biacetyl<sup>[61]</sup> durchgeführt.

Isomerisierung aus dem Triplettzustand kann auch in *Z*-Stilbenderivaten auftreten.<sup>[62]</sup> Dieses Wissen wurde von Ferriaga und Mitarbeitern für die Gestaltung eines mit sichtba-

rem Licht angetriebenen Drehmotors genutzt.<sup>[63]</sup> Ein sterisch überladenes Olefin wurde an ein Pd-Porphyrin-Derivat, das als Tripletsensibilisator fungierte, gekuppelt (**12**; Abbildung 7), wobei für die Funktion des Systems kein UV-Licht



**Abbildung 7.** Tripletsensibilisierter unidirektonaler Drehmotor, erhalten durch die Kombination eines Porphyrin-Tripletsensibilisators mit einem sterisch überladenen Olefinschalter.<sup>[63]</sup> Der Motor wird durch alternierende Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda_{\text{irr}} = 530 \text{ nm}$ ) und thermische Helixinversion angetrieben.

notwendig war. Ähnlich den beiden oben beschriebenen Beispielen **10** und **11** lief die Isomerisierung über den  $T_1$ -Zustand des überladenen Oleins bei Bestrahlung mit  $\lambda_{\text{irr}} = 530 \text{ nm}$  mit ähnlicher Effizienz wie die direkte Anregung des Motors mit UV-Licht (Quantenausbeute  $\Phi \approx 0.1$ ) sowie mit vergleichbarem Umsatz (67 %) ab. Vergleichbar dem Prozess, der durch direkte Anregung des Schalters induziert wird, konnte der tripletsensibilisierte Zyklus unidirektional durch Kombination von reversibler Isomerisierung mit sichtbarem Licht und unidirektionaler thermischer Relaxation erfolgen. Das System kann ebenso in intermolekularer Weise betrieben werden (eine Mischung beider Komponenten ohne direkte Verbindung). Beachtenswert ist außerdem, dass in einem ähnlichen, früheren Beispiel<sup>[64]</sup> ein Azobenzolderivat verbunden mit einem Porphyrinrest zur  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung bei Bestrahlung mit  $\lambda_{\text{irr}} = 500 \text{ nm}$  imstande war; der Mechanismus in diesem Fall ist jedoch sehr wahrscheinlich ein anderer. Wichtig ist, dass die Tripletsensibilisierung für ABs vermutlich nur die  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung induziert, da Rechnungen ein Energieminimum des Triplettzustands bei ca. 110° des C=N=N-C-Diederwinkels ergaben und somit der Übergang aus dem Triplett- in den Grundzustand ausschließlich zu  $E$ -Isomeren führen sollte.<sup>[65]</sup> Ähnliches ist bereits für Stilbenderivate bekannt.<sup>[62]</sup>

Kann das Molekül nicht aus dem  $T_1$ -Zustand isomerisieren, ist die einzige Option, einen mit sichtbarem Licht steuerbaren Photoschalter zu erhalten, die Population des höher angeregten Singulettzustands ( $S_1$ ) über einen Triplett-Triplett-Annihilierungs(TTA)-Mechanismus.<sup>[66]</sup> Dabei wechselwirken zwei Schaltermoleküle im  $T_1$ -Zustand und erzeugen so einen Schalter im  $S_1$ - und einen im Grundzustand ( $S_0$ ). Obwohl theoretisch möglich, gibt es unseres Wissens bis jetzt keine dezidierten Berichte zu diesem Ansatz. Beispiele, bei denen TTA-Hochkonversion mit molekularen Photoschaltern kombiniert werden, sind bekannt, doch der TTA-Prozess selbst involviert typischerweise Anthracen<sup>[67]</sup> oder Perylen<sup>[68]</sup> als Triplettakzeptoren, die nach der Annihilierung ihre Singulettanregungsenergie in einem klassischen Downhill-Mechanismus auf die AB-<sup>[67]</sup> oder DAE-Schalter<sup>[68]</sup> übertragen. Während dieses Phänomen im ersten Fall verwendet wurde, um AB-basierte, weiche Aktuatoren mit flüssigkristallinen Eigenschaften durch rotes Licht anzutreiben, wurde im zweiten Fall das DAE als photoschaltbarer Quencher eingesetzt, um den TTA-Prozess ein- oder auszuschalten.

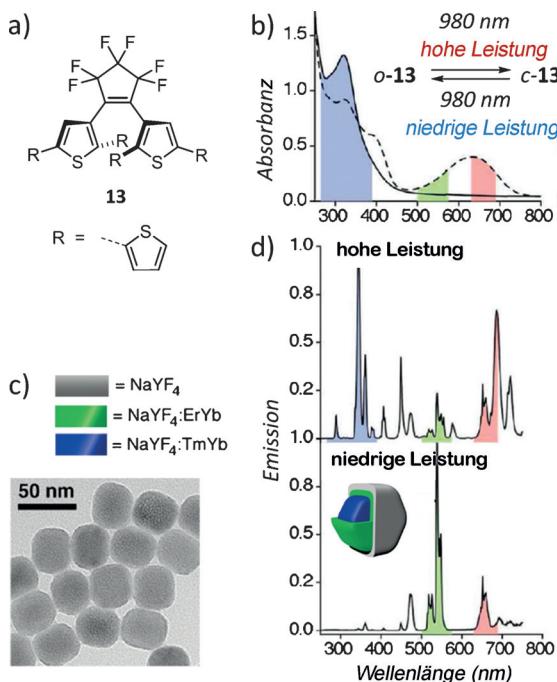
Das Fehlen von Berichten über die Photoisomerisierung durch direkte TTA-Hochkonversion lässt uns spekulieren, dass die Bedingungen für einen langlebigen Triplettzustand des Schalters sehr schwierig zu erfüllen sind, was wahrscheinlich auf die in der Regel hohe Geschwindigkeit der direkten Isomerisierung aus dem Triplettzustand zurückzuführen ist.

### 3.2. Hochkonvertierende Nanopartikel

Hochkonversionsprozesse sind durch die aufeinanderfolgende Absorption von mehreren Photonen und das nachfolgende Emittieren von Strahlung kürzerer Wellenlänge gekennzeichnet.<sup>[69]</sup> Systeme, die dieses Phänomen nutzen, können deshalb mehrere Quanten NIR-Lichts absorbieren und anschließend die hochkonvertierte Anregungsenergie entweder über triviale UV-Emission und Reabsorption des Schalters oder nichttriviale FRET an den Schalter übertragen. 2009 zeigte die Gruppe um Branda, dass Lanthanoid-dotierte hochkonvertierende Nanopartikel (UCNPs) DAE-Derivate mit NIR-Licht photoisomerisieren können.<sup>[70]</sup> Diese Pionierarbeit beschreibt die Herstellung von Polymerverbundmaterialen, die ein DAE-Derivat enthalten, das entweder mit UV-Licht emittierenden  $\text{NaYF}_4:\text{TmYb}$ -Nanopartikeln oder grünes Licht emittierendem  $\text{NaYF}_4:\text{ErYb}$  versetzt ist. Die kürzerwellige Strahlung induziert dabei den elektrozyklischen Ringschluss, während die Cycloreversion des Schalters durch das längerwellige grüne Licht ausgelöst wird. Da jedoch die gleiche Wellenlänge ( $\lambda_{\text{irr}} = 980 \text{ nm}$ ) eingesetzt wurden musste, um beide Arten von Nanopartikeln anzuregen, handelte es sich hier nicht um ein reversibles System. Aus diesem Grund mussten zwei verschiedene Filme zum Nachweis des Funktionsprinzips hergestellt werden, entweder mit offenem oder mit geschlossenem DAE.

Um ein reversibles System zu erhalten, beschrieb die gleiche Gruppe 2010 die Verwendung nur eines Typs von UCNPs (Kern-Schale-Schale- $\text{NaYF}_4$ -Nanokristalle, die  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Dotanden in getrennten, aufeinander-

folgenden Schichten enthalten; Abbildung 8c), für die die Emissionswellenlänge durch die Intensität des Anregungslichts bei  $\lambda_{\text{irr}} = 980 \text{ nm}$  moduliert werden konnte.<sup>[71]</sup> Bei hoher Intensität liegt die Emission vorwiegend im UV-Bereich,



**Abbildung 8.** Diarylethene, die bei  $\lambda_{\text{irr}} = 980 \text{ nm}$  mithilfe von Lanthanoid-dotierten, hochkonvertierenden Nanopartikeln schalten.<sup>[71]</sup> a) Molekülstruktur und b) UV/Vis-Spektrum des DAE-Derivats **13**, das in dieser Studie verwendet wurde. c) Zusammensetzung und TEM-Bild der Kern-Schale-Schale-Tm-Nanopartikel, die d) unterschiedliche Emissionspektren bei hoher (oben) und niedriger (unten) Intensität nach Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 980 \text{ nm}$  zeigen. Adaptiert aus Lit. [71].

während bei niedriger Intensität die UCNPs hauptsächlich sichtbares Licht emittieren (Abbildung 8d). Auf diese Weise konnte durch Regulation der Intensität des Laserstrahls mit nur einer Art von Nanopartikeln reversibel zwischen den beiden Isomeren von **13** (Abbildung 8a,b) geschaltet werden. Diese Prozesse sind sehr effizient, da Lösungen von **13**, die 1.5 Gew.-% UCNPs enthalten und bei  $\lambda_{\text{irr}} = 980 \text{ nm}$  bestrahlt wurden, ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich des photo-stationären Zustands (PSS) wie bei direkter Anregung der offenen und geschlossenen Isomere mit UV- und sichtbarem Licht zeigten. Die gleiche Art von UCNPs wurde auch verwendet, um die Isomerisierung von Azobenzolen dotiert in flüssigkristalliner Matrix auszulösen.<sup>[72]</sup>

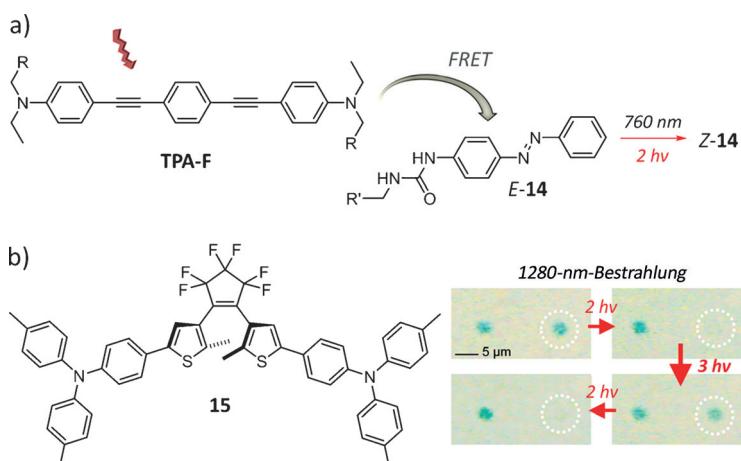
Aus dieser Arbeit wird deutlich, dass mit Lanthanoidionen dotierte Nanopartikel verwendet werden können, um die Isomerisierung von photochromen Verbindungen in eine Richtung zu treiben, während komplexe Kern-Schale-Schale-Strukturen erforderlich sind, um in beide Richtungen zu schalten. Auch wenn der zweite Ansatz wohl mehr Möglichkeiten bietet, wurde der erste dennoch erfolgreich eingesetzt, um gefangene (irreversibel) Systeme<sup>[73,74]</sup> und schnell relaxierende, auf Licht reagierende (reversible) Materialien wie Photoaktuatoren zu aktivieren.<sup>[75]</sup>

### 3.3. Mehrphotonenabsorption

Zwei- und allgemein Mehrphotonenabsorptionsprozesse bieten die Möglichkeit, angeregte Zustände durch Photonen mit der Hälfte (oder weniger) der Energie des entsprechenden Einphotonenübergangs zu erreichen<sup>[76]</sup> und bieten als solche eine gute Möglichkeit, photochrome Verbindungen mit sichtbarem/NIR-Licht zu aktivieren. Wegen ihrer nicht-linearen Intensitätsabhängigkeit (Zweiphotonenabsorption (TPA) nimmt mit dem Quadrat der Lichtintensität zu) ermöglichen diese Prozesse erhöhte räumliche Auflösung. Dieses Merkmal ist von besonderem Interesse im Zusammenhang mit Photoschaltern, z.B. in der Materialforschung für dreidimensional-optische Speichermedien,<sup>[77]</sup> aber auch in den Biowissenschaften durch die Möglichkeit, die Bestrahlung in einem bestimmten Volumen eines Gewebeabschnitts oder einer Zelle zu lokalisieren. Eine schwerwiegende Einschränkung ist jedoch der in der Regel kleine TPA-Querschnitt der molekularen Farbstoffe, was die Verwendung intensiver Laserstrahlen erforderlich macht. Einige Photoschalter zeigen einen nicht vernachlässigbaren, intrinsischen TPA-Querschnitt und können daher direkt durch Zweiphotonenstimulation angeregt werden. Dazu gehören einige Push-pull-ABs (typischerweise 300–800 GM bei  $\lambda_{\text{irr}} = 730 \text{ nm}$ ),<sup>[78]</sup> Spiropyran<sup>[77]</sup> und DAE-Derivate.<sup>[79]</sup> Im Allgemeinen ist die indirekte Zweiphotonenanregung des Photoschalters durch Energieübertragung von einem Zweiphotonenabsorber effizienter und vielseitiger als die direkte Zweiphotonenanregung.

Der einfachste Ansatz besteht darin, den Schalter entweder mit dem Zweiphotonenfluorophor, dessen Emission mit der Absorptionsbande des Schalters zur Ermöglichung von FRET überlappen sollte, zu verbinden oder kovalent zu verbinden. Diese Strategie wurde von Croissant et al. verfolgt (Abbildung 9a),<sup>[80]</sup> um mesoporöse Siliciumdioxid-Nanopartikel herzustellen, die sowohl ein AB-Derivat (**14**) als auch einen zweiphotonenabsorbierenden Fluorophor (TPA-F) enthielten und in der Lage waren, eine eingeschlossene bioaktive Verbindung nach Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{irr}} = 760 \text{ nm}$  und anschließender, durch FRET induzierter  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung freizusetzen. Der Fluorophor wurde wegen seiner Fluoreszenzemission ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ) ausgewählt, die mit der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des Azobenzols überlappt. Die wirksame Energieübertragung wurde aus der Fluoreszenzlösung des Fluorophors und die erfolgreiche Isomerisierung des Azobenzols aus dem Absterben der Krebszellen (das Medikament wurde bei der Zweiphotonenanregung freigesetzt) abgeleitet.

Eine intramolekulare Version dieser Vorgehensweise wurde auch für die Photoaktivierung von Neuronen entwickelt, wobei ein Push-pull-Azobenzol kovalent mit einem Naphthalin-Zweiphotonenabsorber verbunden wurde.<sup>[81]</sup> Auch wenn die Zweiphotonen-Energieübertragung bei  $\lambda = 880 \text{ nm}$  nachgewiesen wurde, zeigte die Naphthalinphotodyade keine Verbesserung gegenüber dem ursprünglichen Azobenzol ohne Absorber (der eigene TPA-Querschnitt des AB-Derivats war hoch genug, um eine signifikante neuronale Aktivität über die Zweiphotonenanregung zu induzieren).



**Abbildung 9.** Photoschaltung über Mehrphotonenabsorptionsprozesse. a) Azobenzol **14** isomerisiert bei  $\lambda_{\text{irr}} = 760 \text{ nm}$  über FRET ausgehend von einem TPA-F. Das System wurde in mesoporösen Siliciumdioxid-Nanopartikeln zusammen mit einer bioaktiven Verbindung zur Abgabe an die Krebszellen eingeschlossen.<sup>[80]</sup> b) Verbinden einer Diaryletheneinheit mit einem Triphenylamin-Mehrphotonenabsorptionsmotor ergibt **15**; die Ringöffnung kann über Zweiphotonenanregung und der Ringschluss über Dreiphotonenanregung durch Variieren der Intensität eines 1280-nm-Laserstrahls erfolgen. Das Verschwinden/Regenerieren von **c-15** (grüner Punkt) unter dem Laserstrahl wurde direkt auf einem amorphen Film aus **o-15** visualisiert. Adaptiert aus Lit. [82].

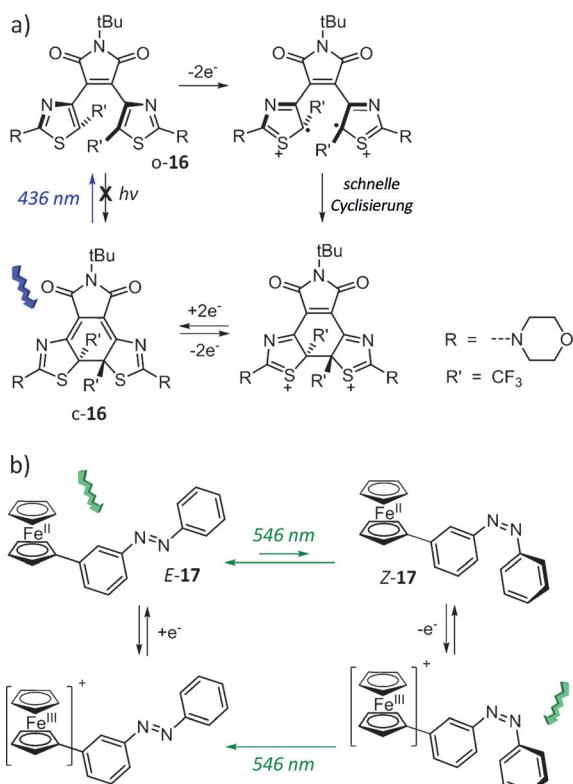
Während normalerweise Prozesse mit gleichzeitiger Absorption zweier Photonen untersucht werden, bieten Dreiphotonensabsorptionsprozesse ebenso interessante Möglichkeiten, wie von Uchida et al. gezeigt wurde (Abbildung 9b).<sup>[82]</sup> Durch das Anbringen eines Triphenylaminderivats, das in direkter Konjugation an eine DAE-Einheit Mehrphotonensabsorption fördert (**15**), konnten die Autoren mithilfe einer einzigen NIR-Wellenlänge ( $\lambda_{\text{irr}} = 1.28 \mu\text{m}$ ) den Ringschluss und die Ringöffnung von **15** durch Variation der Intensität des Femtosekunden-Cr:F-Laserpulses auslösen. Bei höherer Intensität dominiert der Dreiphotonenprozess, und die offene Form von **15**, die im UV-Bereich absorbiert, konnte geschlossen werden. Bei niedrigerer Intensität hingegen überwiegt der Zweiphotonenprozess, und **c-15**, das Licht um  $\lambda = 650 \text{ nm}$  absorbiert, konnte erneut geöffnet werden. Die Dreiphotonencyclierung und Zweiphotonencycloversion konnten durch Absorptionspektroskopie verfolgt und direkt durch die Färbung/Entfärbung eines amorphen Films von **15** unter dem Laserstrahl beobachtet werden (siehe Abbildung 9b). Dieses Beispiel kann im Zusammenhang mit demjenigen aus Abbildung 8 betrachtet werden, in dem die Regulation der Intensität des Laserstrahls entweder die Ringöffnung oder den Ringschluss des DAE **13** über die Emission von Licht unterschiedlicher Wellenlänge durch UCNPs auslöst.

#### 4. Elektronentransfer

Zusätzlich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Energieübertragungs- und Hochkonversionsprozessen kann die in einem angeregten (Sensibilisator)molekül gespeicherte Energie auch eine Elektronenübertragung zu oder von dem

Schalter antreiben, die zur Bildung einer reaktiveren geladenen (Radikal)spesies führt. In diesem letzten Abschnitt soll kurz gezeigt werden, wie solche Elektronentransferprozesse dafür verwendet werden können, UV-Licht-induzierte Isomerisierungsvorgänge durch eine Redoxkatalyse zu ersetzen, die außerdem an Anregung durch sichtbares Licht mittels photoinduziertem Elektronentransfer gekoppelt werden kann (siehe allgemeine Strategie in Abbildung 1c). Isomerisierung durch Oxidation/Reduktion des Schalters liefert einen orthogonalen Stimulus (Elektronen anstelle von Photonen) und bietet darüber hinaus den großen Vorteil einer enorm erhöhten Effizienz und, damit verbunden, einer höheren Empfindlichkeit durch die mögliche Beteiligung einer katalytischen Kettenreaktion. Solch ein Verstärkungsmechanismus, in dem wenige Elektronen viele Schaltvorgänge auslösen, wurde für die Ringöffnung von einigen DAE-Derivaten gezeigt, für die Kawai und Mitarbeiter Nettostromausbeuten von bis zu 900 % bestimmen konnten,<sup>[83]</sup> ebenso wie für die reduktiv induzierte  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung von AB-Derivaten.<sup>[84]</sup> Hervorzuheben ist, dass solche redoxinitiierten Schaltvorgänge nicht durch überlappende Spektren beider Isomere limitiert werden, die typischerweise PSS-Mischungen ergeben, sondern ausschließlich thermodynamisch getrieben sind und daher zu quantitativer Isomerisierung führen. Diese besondere Eigenschaft geht mit dem Nachteil einher, dass derartige oxidativ/reduktiv initiierte Schaltvorgänge nur in eine Richtung ablaufen, d.h. von der thermodynamisch weniger stabilen in die stabileren (Radikal)kationen-/anionenspezies.

Heutzutage ist einfache Dualphotochromie, bei der (sichtbares) Licht verwendet wird, um ein Molekül in eine Richtung zu isomerisieren, während die umgekehrte Reaktion durch einen (elektrochemisch induzierten) Oxidations- oder Reduktionsschritt induziert wird, relativ etabliert und wurde bereits für mehrere Photoschalterfamilien beschrieben, wie DAEs,<sup>[85]</sup> Dihydropyrene<sup>[86]</sup> und ABs.<sup>[84]</sup> Ein Sonderfall sind orthogonale Schalter, also Verbindungen, in denen eine Isomerisierung nur durch Licht induziert wird, während die umgekehrte Reaktion nur elektrochemisch ausgelöst wird. Ein entsprechender orthogonaler Schalter wurde in Form des DAE-Derivats **16** verwirklicht (Abbildung 10a), das durch Oxidation elektrocyclisiert wird (wodurch die Verwendung von UV-Licht vermieden wird), während durch Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda_{\text{irr}} = 436 \text{ nm}$ ) die entgegengesetzte Cycloreversion ausgelöst wird.<sup>[87]</sup> Die Kombination einer elektronenarmen Maleimidbrücke mit elektronenreichen Morpholinotermini war entscheidend für das Design, da diese Donor-Akzeptor-Struktur den Ringschluss durch Bestrahlung mit UV-Licht verhindert (vermutlich über die Bildung verdrillter intramolekulärer Ladungstransferzustände), während die elektrochemische Oxidation die gewünschte Ringschlussreaktion effektiv induzieren konnte (Abbildung 10a). Das Einführen von Trifluormethylgruppen an den reaktiven zentralen Kohlenstoffatomen war entscheidend, um einerseits die Bildung eines irreversiblen Nebenprodukts bei der Oxidation zu



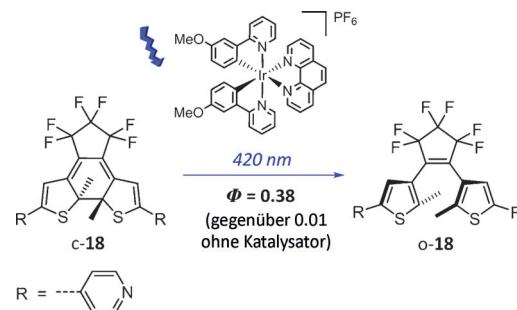
**Abbildung 10.** Schalten mit Licht und Elektronen. a) Das orthogonale Diarylethen **16** kann zwischen ringoffenem und ringgeschlossenem Isomer durch alternierende, elektrochemisch induzierte Oxidations- und Reduktionsschritte und Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda_{\text{irr}}=436 \text{ nm}$ ) geschaltet werden.<sup>[87]</sup> b) Bei Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda_{\text{irr}}=546 \text{ nm}$ ) stellt sich für die Ferrocen-Azobenzol-Dyade **17** ein Gleichgewicht zwischen *E*- und *Z*-Isomeren ein (oben), während das gleiche grüne Licht die quantitative *Z*→*E*-Isomerisierung im Fall der oxidierten Ferrocenium-Dyade (unten) auslöst.<sup>[88]</sup>

verhindern und andererseits um die Quantenausbeuten der Cycloreversion zu erhöhen ( $\Phi_{\text{c} \rightarrow \text{o}}=0.13$  für  $\text{R}'=\text{Me}$  gegenüber  $\Phi_{\text{c} \rightarrow \text{o}}=0.37$  für  $\text{R}'=\text{CF}_3$ ). Der klare Vorteil eines solchen Systems ist der quantitative Umsatz in beide Schaltrichtungen, da einerseits der Ringschluss über eine (thermisch angetriebene) Cyclisierung der oxidierten Spezies abläuft (Vermeidung von überlappenden Absorptionsbanden der geöffneten und geschlossenen Form im UV-Bereich) und andererseits die Ringöffnung selektiv durch Anregen des geschlossenen Isomers im sichtbaren Bereich des Spektrums induziert werden kann.

Alternativ kann das Schaltverhalten zweier Isomere eines photochromen Moleküls durch Veränderung des Redoxzustandes eines gebundenen Metallzentrums angepasst werden, wobei Licht nur einer Wellenlänge zum Umschalten zwischen den beiden Isomeren ausreicht. Ein entsprechender redoxkonjugierter reversibler Photoisomerisierungszyklus wurde von Nishihara und Mitarbeitern für die Ferrocen-Azobenzol-Dyade **17** beschrieben (Abbildung 10b).<sup>[88]</sup> Die Funktionsweise des Zyklus lässt sich wie folgt beschreiben: Die sichtbare Bande von  $\text{Fc}^{\text{II}}\text{-E-17}$  bei etwa  $\lambda=450 \text{ nm}$  (wahrscheinlich eine Mischung aus  $n \rightarrow \pi^*$ - und MLCT-Übergängen) wird mit grünem Licht ( $\lambda_{\text{irr}}=546 \text{ nm}$ ) bestrahlt, um einen an *Z*-

Isomer angereicherten PSS zu generieren. Das Ferrocen  $\text{Fc}^{\text{II}}$  wird anschließend entweder chemisch oder elektrochemisch zu Ferrocenium  $\text{Fc}^{\text{III}}$  oxidiert. Folglich werden die spektroskopischen Eigenschaften des Schalters (insbesondere mit dem Erscheinen einer LMCT-Bande bei  $\lambda=730 \text{ nm}$ ) modifiziert, wodurch das gleiche grüne Licht ( $\lambda_{\text{irr}}=546 \text{ nm}$ ) nun die vollständige Umwandlung zu  $\text{Fc}^{\text{III}}\text{-E-17}$  induziert. Die ursprüngliche Lösung von  $\text{Fc}^{\text{II}}\text{-E-17}$  kann schließlich durch elektrochemische Reduktion wiederhergestellt werden. Obwohl die Quantenausbeute für die *E*→*Z*-Isomerisierung relativ hoch ist ( $\Phi=0.5$ ), kann nur eine relativ geringe Menge an *Z*-Isomer (nur 35 %) im PSS durch Bestrahlung des neutralen Photoschalters akkumuliert werden. Die Bindungsbildung zwischen der Fc- und AB-Einheit in *meta*-Position ist essenziell, da in der entsprechenden *para*-gekoppelten Verbindung das  $\text{Fc}^{\text{III}}\text{-Z-AB}$ -Isomer thermisch nicht stabil war und nur 6 % des *Z*-Isomers im PSS des neutralen Moleküls erzeugt werden konnten.

Um sich die Effizienz des oxidativ/reduktiv induzierten Schaltvorgangs zunutze zu machen und diesen mit Anregung durch (sichtbares) Licht zu koppeln, muss ein Photoredoxkatalysator implementiert werden, der bei Anregung die katalytische Kettenreaktion durch einen photoinduzierten Elektronentransferschritt initiiert (Abbildung c1). Diese auf photoinduziertem Elektronentransfer basierende Strategie kombiniert die Vorteile der Katalyse mit einem Lichtstimulus und bedarf keiner Aktivierung durch eine von außen angelegte Elektrode oder eines chemischen Reduktions-/Oxidationsmittels. Die Gruppe um Nam optimierte ein entsprechendes System für die Ringöffnung von elektronenarmen DAE-Derivaten (Abbildung 11),<sup>[89]</sup> die durch Aktivierung mit „normalem“ sichtbarem Licht sehr ineffizient abläuft. Eine Reihe von  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexen wurde als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt, da sie langlebige Tripletzustände aufweisen, die den photoinduzierten Elektronentransfer sowohl des Katalysators als auch des DAE-Photoschalters in Lösung bei moderater Konzentration ( $10^{-3} \text{ M}$ ) erleichtern. Die beste Kombination wurde mit 4-Pyridyl-terminiertem DAE **18** und einem  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplex mit zwei Methoxygruppen erzielt. In diesem speziellen System konnte die Gesamteffizienz der



**Abbildung 11.** Einsatz von  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexen für die Ringöffnung von Diarylethenen über Photoredoxkatalyse.<sup>[89]</sup> Nach Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda_{\text{irr}}=420 \text{ nm}$ ) erfolgt der photoinduzierte Elektronentransfer vom Komplex zum Schalter, wodurch ein Katalysezyklus initiiert wird (wie in Abbildung 1c dargestellt). In Gegenwart des Photoredoxkatalysators verbessert sich die Gesamtphotoeffizienz stark gegenüber jener bei direkter Anregung ( $\Phi=0.38$  mit 20 Mol-% Katalysator gegenüber  $\Phi=0.01$  ohne Katalysator).

Cycloreversion um eine Größenordnung erhöht werden, von  $\Phi \approx 0.01$  für den direkten Ansatz (ohne Katalysator) auf  $\Phi = 0.38$  für den Photoredoxansatz. Grundsätzlich sollten Quantenausbeuten von über 100 % zu erreichen sein, wenn Nebenreaktionen während der Initiierung minimiert und der katalytische Umsatz maximiert werden können.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden verschiedene konzeptuelle Strategien entwickelt, um photoschaltbare Moleküle im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums anzusprechen, wodurch die Verwendung von hochenergetischen Photonen zur Auslösung der Isomerisierung vermieden werden kann. In diesem Kurzaufsatz haben wir die Strategien auf Basis von mechanistischen Überlegungen in wenige Hauptansätze (Abbildung 1) gegliedert in: a) direkte Anregung eines entsprechend modifizierten Photoschalters mit sichtbarem Licht ebenso wie b) indirekte Anregung mithilfe eines geeigneten Sensibilisators, der anschließend entweder seine Anregungsenergie auf den Photoschalter überträgt oder ein Elektron auf den Schalter überträgt oder vom Schalter erhält, wodurch eine redoxkatalytische Isomerisierung ausgelöst wird. Die meisten der Funktionsprinzipien wurden bereits nachgewiesen, und wir hoffen nun, dass unser Vergleich der verfügbaren Optionen zum Adressieren von Photoschaltern mit sichtbarem Licht die Entwicklung dieses noch jungen Forschungsbereiches unterstützen wird.

Auch wenn bereits enorme Fortschritte erzielt worden sind, gibt es noch mehrere Herausforderungen. Besonders hervorzuheben ist, dass bisher noch kein bistabiler Photoschalter verwirklicht wurde, der in beide Richtungen durch langwelliges Licht (rote oder NIR-Photonen), das keine Strahlungsschäden hervorruft und tief in (Bio)materialien eindringen kann, adressierbar ist. Insbesondere NIR-Licht ist für biomedizinische Anwendungen mit einem idealen optischen Fenster bei etwa  $\lambda = 650\text{--}900\text{ nm}$  erwünscht, in dem sowohl Absorption als auch Streuung durch das Gewebe minimal sind und das Licht seine maximale Eindringtiefe erreicht (für  $\lambda > 900\text{ nm}$  erhöht sich die Absorption durch Wasser und Lipide). Unter Berücksichtigung solcher biologischen Anwendungen sollte es sich bei dem angestrebten photochromen System (unabhängig davon, ob direkte oder indirekte Anregung in einer Dyade genutzt wird) im Idealfall um ein kompaktes Einzelmolekül handeln, das in geringen Konzentrationen in physiologischen Medien funktionstüchtig sein muss. Im Unterschied dazu sind in Volumenmaterialien wie Polymerfilmen diese strengen Kriterien nicht unbedingt gültig, und auch Mehrkomponentensysteme in nichtwässrigen Umgebungen oder Verarbeitungsbedingungen können variiert werden. Außer der energetischen Auflösung, die die Adressierbarkeit des Photoschalters im roten oder NIR-Bereich des sichtbaren Spektrums ermöglicht, ist auch ein Beitrag der entsprechenden niederenergetischen Photonen zu verbesserter räumlicher Auflösung möglich, besonders wenn Zwei- oder Mehrphotonenprozesse beteiligt sind. Dementsprechend handelt es sich um eine weitere, damit verbundene Aufgabe, zusätzliche nichtlineare optische Eigenschaften in

die Photoschalter zu integrieren, sodass ihr dreidimensional lokalisiertes Schalten in einer oder auch in beide Richtungen ermöglicht wird. Nicht zuletzt steht die Absorption von Photonen aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums in Verbindung mit der Gewinnung elektrischer Energie, chemischer Treibstoffe und mechanischer Arbeit aus Sonnenlicht. Selbstverständlich profitieren diese wichtigen Bereiche stark von photochromen Systemen, die mit sichtbarem Licht betrieben werden können.

Abgesehen von der Möglichkeit, niederenergetische Photonen zur Auslösung reversibler Isomerisierungsprozesse zu verwenden, sollten die Photoschalter auch im Hinblick auf ihre Empfindlichkeit gegenüber solcher Bestrahlung und somit die Gesamteffizienz der Photoisomerisierung optimiert werden. In diesem Zusammenhang sollten katalytische Prozesse, die zur Verstärkung geringer optischer Anregung durch Auslösung einer Kettenreaktion beitragen, genutzt und in das jeweilige Design integriert werden, denn sie bieten ein leistungsfähiges Mittel, um Quantenausbeuten  $> 100\%$  zu erreichen. Die zunehmende Komplexität jedoch, die mit steigender Zahl an Komponenten einhergeht, erfordert eine enorm hohe Selektivität der beteiligten Schritte, um eine kritische Stabilität des Systems zu gewährleisten. Das Ziel, eine hohe Photostabilität über viele Schaltzyklen hinweg zu erreichen, ist wahrscheinlich entscheidend für alle künftigen Anwendungen und muss ernsthaft verfolgt werden.

Die Entwicklung cleverer und neuer Lösungen für die oben genannten (und andere) Herausforderungen durch das Schaffen und Optimieren photochromer Systeme, die gezielt und effizient im sichtbaren Wellenlängenbereich angesprochen werden können, wird Auswirkungen auf viele Bereiche haben, von den Material- bis hin zu den Biowissenschaften. Ohne Zweifel werden derart optimierte Photoschalter als Schlüsselkomponenten in Zukunftstechnologien fungieren.

Fiat Lux!

D.B. dankt sich für die großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (BL 1269/1-1), und S.H. dankt dem Europäischen Forschungsrat (ERC-2012-STG 308117 "Light4Function"). Christopher Knie sei herzlich für die Übersetzung dieses Artikels aus dem Englischen gedankt.

**Zitierweise:** Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 11338–11349  
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11494–11506

- [1] *Handbook of Photosensory Receptors* (Hrsg.: W. R. Briggs, J. L. Spudich), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] M. Holick, J. MacLaughlin, M. Clark, S. Holick, J. Potts, R. Anderson, I. Blank, J. Parrish, P. Elias, *Science* **1980**, *210*, 203–205.
- [3] S. Stolik, J. Delgado, A. Pérez, L. Anasagasti, *J. Photochem. Photobiol. B* **2000**, *57*, 90–93.
- [4] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022–4047.
- [5] D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 1239176.
- [6] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. de Boer, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 531–582.
- [7] P. Agostinis et al., *Ca-Cancer J. Clin.* **2011**, *61*, 250–281.
- [8] O. P. Ernst, D. T. Lodowski, M. Elstner, P. Hegemann, L. S. Brown, H. Kandori, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 126–163.
- [9] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.

- [10] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [11] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [12] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [13] *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [14] M. M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- [15] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501.
- [16] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778–781.
- [17] T. Ube, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10290–10299; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10456–10465.
- [18] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht, P. Samorì, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675–679.
- [19] M. El Gemayel, K. Börjesson, M. Herder, D. T. Duong, J. Hutchison, C. Ruzié, G. Schweicher, A. Salleo, Y. Geerts, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6330.
- [20] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200.
- [21] R. Göstl, A. Senf, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1982–1996.
- [22] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [23] W. Szymański, J. M. Beirle, H. A. V. Kistemaker, W. A. Velema, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114–6178.
- [24] T. Fehrentz, M. Schönberger, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12156–12182; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12362–12390.
- [25] W. A. Velema, W. Szymanski, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2178–2191.
- [26] W. A. Velema, J. P. van der Berg, M. J. Hansen, W. Szymanski, A. J. M. Driessens, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 924–928.
- [27] G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 627–630.
- [28] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595.
- [29] Originalarbeit: G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [30] Originalarbeit: M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- [31] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- [32] A. Thomas Bens, D. Frewert, K. Kodatis, C. Kryschi, H.-D. Martin, H. P. Trommsdorff, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 2333–2338.
- [33] T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17145–17154.
- [34] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] R. Yin, W. Xu, M. Kondo, C.-C. Yen, J. Mamiya, T. Ikeda, Y. Yu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3141–3143.
- [36] J. Garcia-Amorós, A. Bučinskas, M. Reig, S. Nonell, D. Velasco, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 474–480.
- [37] A. Mourot, M. A. Kienzler, M. R. Banghart, T. Fehrentz, F. M. E. Huber, M. Stein, R. H. Kramer, D. Trauner, *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 536–543.
- [38] N. Hosono, M. Yoshikawa, H. Furukawa, K. Totani, K. Yamada, T. Watanabe, K. Horie, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1017–1026.
- [39] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139–4176.
- [40] A. Goulet-Hanssens, T. C. Corkery, A. Priimagi, C. J. Barrett, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7505–7512.
- [41] J. Zhou, Y. Li, Y. Tang, F. Zhao, X. Song, E. Li, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *90*, 117–123.
- [42] Y. Shiraishi, M. Itoh, T. Hirai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13737–13745.
- [43] M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1024–1028.
- [44] R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 2695–2703.
- [45] S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164–3172.
- [46] S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8169–8172.
- [47] S. Helmy, S. Oh, F. A. Leibfarth, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11316–11329.
- [48] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727–732.
- [49] S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6452–6455; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6558–6561.
- [50] A. A. Beharry, O. Sadovski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684–19687.
- [51] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597–20600.
- [52] S. Samanta, A. A. Beharry, O. Sadovski, T. M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9777–9784.
- [53] C. Knie, M. Utecht, F. Zhao, H. Kulla, S. Kovalenko, A. M. Brouwer, P. Saalfrank, S. Hecht, D. Bléger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16492–16501.
- [54] O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556–12559.
- [55] Y. Yang, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15221–15224.
- [56] Y. Yang, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13190–13193.
- [57] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2779–2792.
- [58] V. W. W. Yam, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734–12735.
- [59] Mehr Beispiele wurden in der Folge der Studien der Gruppen um De Cola und Yam veröffentlicht: a) M. T. Indelli, S. Carli, M. Ghirotti, C. Chiorboli, M. Ravaglia, M. Garavelli, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7286–7299; b) S. K. Brayshaw, S. Schiffers, A. J. Stevenson, S. J. Teat, M. R. Warren, R. D. Bennett, I. V. Sazanovich, A. R. Buckley, J. A. Weinstein, P. R. Raithby, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4385–4395; c) M. N. Roberts, J. K. Nagle, M. B. Majewski, J. G. Finden, N. R. Branda, M. O. Wolf, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4956–4966.
- [60] R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1336–1338.
- [61] M. Herder, B. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738–2747.
- [62] a) J. Saltiel, D. W. L. Chang, E. D. Megarity, A. D. Rousseau, P. T. Shannon, B. Thomas, A. K. Uriarte, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *41*, 559–579; b) J. A. Mercer-Smith, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2620–2625.
- [63] A. Cnossen, L. Hou, M. M. Pollard, P. V. Wesenhagen, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17613–17619.
- [64] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommasch, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [65] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3234–3243.
- [66] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560–2573.
- [67] Z. Jiang, M. Xu, F. Li, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16446–16453.
- [68] X. Cui, J. Zhao, Y. Zhou, J. Ma, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9256–9259.
- [69] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989.
- [70] C.-J. Carling, J.-C. Boyer, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10838–10839.
- [71] J.-C. Boyer, C.-J. Carling, B. D. Gates, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15766–15772.
- [72] L. Wang, H. Dong, Y. Li, C. Xue, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4480–4493.

- [73] C. J. Carling, F. Nourmohhammadian, J. C. Boyer, N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3782–3785; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3870–3873.
- [74] B. Yan, J.-C. Boyer, N. R. Branda, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19714–19717.
- [75] W. Wu, L. Yao, T. Yang, R. Yin, F. Li, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15810–15813.
- [76] M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244–3266; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3292–3316.
- [77] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843–845.
- [78] *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, Kap. 12.
- [79] H. Tian, Y. Feng, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1617–1622.
- [80] J. Croissant et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13813–13817; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14058–14062.
- [81] M. Izquierdo-Serra et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8693–8701.
- [82] 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.
- [83] T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19877–19883.
- [84] Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1990**, *347*, 658–660.
- [85] *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, Kap. 1.
- [86] M. Kishida, T. Kusamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4809–4812.
- [87] M. Herder, M. Utecht, N. Manicke, L. Grubert, M. Pätz, P. Saalfrank, S. Hecht, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1028–1040.
- [88] M. Kurihara, A. Hirooka, S. Kume, M. Sugimoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8800–8801.
- [89] S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1463–1474.

Eingegangen am 22. Januar 2015

Online veröffentlicht am 19. Juni 2015