



Zuverlässiges Schalten von Diarylethenen in beide Richtungen mithilfe von sichtbarem Licht

Sebastian Fredrich, Robert Göstl, Martin Herder, Lutz Grubert und Stefan Hecht*

Abstract: Ein Diarylethen-Photoschalter wurde kovalent einmal konjugiert und einmal nichtkonjugiert mit zwei Triplet-Sensibilisatoreinheiten verknüpft, und die resultierenden Verbindungen wurden auf ihre photochromen Eigenschaften untersucht. Im Unterschied zum ursprünglichen Diarylethen (ohne Sensibilisator) und dem Derivat mit gesättigter Bindung zeigt der konjugierte Photoschalter eine ausgezeichnete Ermüdungsresistenz bedingt durch die Anregung mit sichtbarem Licht und den effektiven Triplettenergietransfer vom Biacetylterminus zum Diarylethenkern. Aufgrund der ausgedehnten π -Konjugation und des Ringschlusses über den Triplettzustand lassen sich unsere Diarylethene mit sichtbarem Licht in beide Richtungen effektiv und robust schalten.

In den letzten Jahren haben molekulare Schalter^[1] wegen ihrer vielversprechenden Rolle als aktive Steuerungselemente in funktionalen Materialien und Bauelementen großes Interesse geweckt.^[2] Die einzigartige Charakteristik eines Schalters liegt in seiner Reversibilität. Um diese Eigenschaft zu nutzen, sind jedoch robuste Systeme nötig, die sich durch eine ausgeprägte Ermüdungsresistenz – die Fähigkeit, mehrere Schaltzyklen ohne nennenswerten Abbau der Verbindung zu durchlaufen – auszeichnen. Eine weitere wichtige praktische Anforderung ist, den Schalter (in beide Richtungen) mit sichtbarem Licht ansprechen zu können,^[3] um beispielsweise die schädlichen Auswirkungen von UV-Licht hoher Energie zu reduzieren und ein tieferes Eindringen in (biologische) Materialien zu gewährleisten.

Die meisten Familien molekularer Schalter basieren auf zwei Mechanismen: zum einen auf der *E/Z*-Isomerisierung einer Doppelbindung, die mit einer signifikanten Änderung der Geometrie einhergeht, und zum anderen auf der 6π -Elektrocyclisierung eines Triensystems, die eine elektronische Modulation ermöglicht. Azobenzole,^[4] die prominentesten Vertreter der erstgenannten Klasse, sind dafür bekannt, verlässlich zu schalten. Zudem sind sie durch Anregung mit sichtbarem Licht direkt adressierbar.^[5] Auf der anderen Seite repräsentieren Diarylethene^[6] die wohl vielversprechendste Familie der zweiten Schalterklasse. Sie erfordern jedoch ein ausfeilteres Design, um eine hohe Ermüdungsresistenz zu erreichen. Während die molekulare Umgebung im festen Zustand eines Einkristalls tausende Schaltzyklen aus ab-

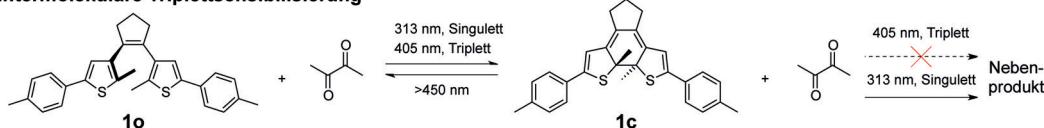
wechselnder Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht ohne merklichen Abbau ermöglicht,^[7] bleibt das wiederholte Schalten in Lösung ein kritischer Aspekt.^[8] Die beiden Hauptstrategien, um diese Herausforderung zu meistern, bestehen im Einbau elektronenziehender^[9] und sterisch anspruchsvoller^[10] Gruppen, was die Entstehung eines häufigen Nebenprodukts infolge einer UV-induzierten irreversiblen Photoreaktion des ringgeschlossenen Isomers vermeidet. Zusätzlich zu den Arbeiten zur Verbesserung der Ermüdungsresistenz wurden auch einige Versuche unternommen, die Absorption der ringoffenen Form ins Rote zu verschieben, um auch für den Ringschluss sichtbares Licht nutzen zu können. Dies wurde entweder direkt durch die Verlängerung des konjugierten π -Systems^[11] oder indirekt durch das Anbringen von (ausgedehnten) Antennenchromophoren erreicht.^[12] Hier zeigen wir nun, dass diese beiden entscheidenden Aspekte gleichzeitig angesprochen werden können, indem kleine Triplet-sensibilisierende Einheiten über eine π -konjugierte Bindung mit dem Diarylethenkern verknüpft werden. Unser Design macht sich dabei sowohl die bewusste Manipulation des Singulett-Triplet-Übergangs als auch die bathochrome Verschiebung der Absorption durch das erweiterte π -System zunutze, um den Ringschluss über den Triplettzustand mit sichtbarem Licht zu ermöglichen.

Unser Ansatz basiert auf dem kürzlich erhaltenen Befund, dass die Nebenproduktbildung ausschließlich aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt.^[9c,13] Daher ist der Ringschluss über den Triplettzustand eine vielversprechende Strategie, diese störende Nebenreaktion zu umgehen. Die Triplett-sensibilisierung von Diarylethenen unter Nutzung von Übergangsmetallkomplexen^[14] sowie vollständig organischen Triplett-sensibilisatoren^[9c,15] wurde bereits sowohl inter- als auch intramolekular durchgeführt. Tatsächlich konnte während der Umsetzung des einfachen Diarylethens **1o** („open“) zum geschlossenen Isomer **1c** („closed“) die Nebenproduktbildung durch intermolekulare Triplett-sensibilisierung mit einem Überschuss an Biacetyl vermieden werden (Schema 1).^[9c] Die Anwendbarkeit des Biacetys ist jedoch trotz seiner hohen Intersystem-Crossing-Effizienz von praktisch 100%^[16] und seines energetisch hohen Triplettzustands, der es ermöglicht, die offene Form des Diarylethens zu sensibilisieren, eingeschränkt, da es einen extrem niedrigen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ aufweist, der aus dem zugehörigen symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang hervorgeht. Daher war ein hoher Überschuss von 250 Äquivalenten notwendig, um eine ausreichend hohe Absorption bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ und lokale Konzentration in dem bimolekularen Sensibilisierungsprozess zu gewährleisten. Um diese Konzentrationsabhängigkeit zu vermeiden, haben wir nun die Biacetyl- und Diaryletheneinheiten kovalent ver-

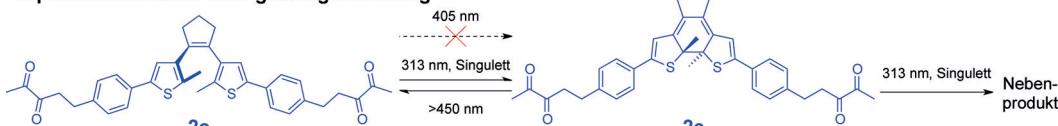
[*] S. Fredrich, Dr. R. Göstl, Dr. M. Herder, Dr. L. Grubert, Prof. Dr. S. Hecht
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: sh@chemie.hu-berlin.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509875> zu finden.

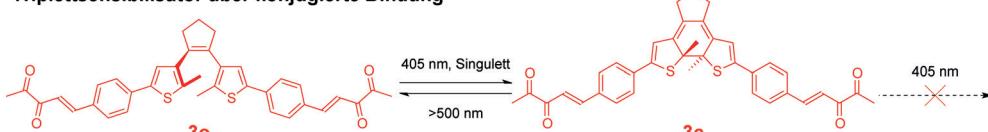
intermolekulare Tripletsensibilisierung



Tripletsensibilisator über gesättigte Bindung



Tripletsensibilisator über konjugierte Bindung



Schema 1. Entwicklung des Photoschalterdesigns ausgehend von der intermolekularen Tripletsensibilisierung des einfachen Dithienylethens **1** mit Biacetyl (oben) über die intramolekulare Sensibilisierung im entkoppelten System **2** (Mitte) bis hin zum effektivsten, π -konjugierten Schalter **3** (unten), der keinerlei irreversible Nebenproduktbildung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) zeigt.

photochemischer Umsatz zum geschlossenen Isomer **2c**, das eine charakteristische sichtbare Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$ aufweist, was vergleichbar mit **1o** und typisch für ringgeschlossene Diarylethene ist. Analog dazu führt die Bestrahlung des konjugierten Photoschalters **3o** in Acetonitril bei $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ zur Bildung des entsprechenden ringgeschlossenen Isomers **3c**. Während des Ringschlusses nimmt die Bande bei $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ ab, und zwei

knüpft und unter Verwendung einer gesättigten bzw. π -konjugierten Bindung die Diarylethene **2** und **3** erhalten (Schema 1).

Zur Synthese der Zielverbindungen **2** und **3** wurde die modulare Route von Feringa und Mitarbeitern^[17] adaptiert, indem die entsprechenden biacetylsubstituierten Phenylreste über eine Suzuki-Kreuzkupplung an den vorgefertigten Diarylethenkern gebunden wurden. Die betreffenden biacetylsubstituierten Phenylbromide waren über eine Aldolkondensation des als Diethylketal monogeschützten Biacetyls mit Benzaldehyden leicht zugänglich. Im Falle des gesättigten Linkers wurde die Doppelbindung über eine Transferhydrierung reduziert. Die Suzuki-Kreuzkupplung der Phenylbromide mit dem in situ borylierten 1,2-Bis(2-chlor-5-methylthien-3-yl)cyclopenten, gefolgt von der anschließenden Entschüttung der Ketale, ergab die Photoschalter **2** und **3** als offene Isomere. Weitere Details zur Synthese und Charakterisierung finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die Absorptionsspektren des gesättigten Photoschalters **2** ähneln stark denen des einfachen Diarylethens **1** (Abbildung 1). Die Gegenwart der (entkoppelten) Biacetyleinheit ist an einer leichten Schulter erkennbar, die bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums reicht. Im Unterschied dazu ist die Absorption des ungesättigten Derivats **3o** stark bathochrom bis zu einem Maximum von $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ gegenüber $\lambda_{\max} = 282 \text{ nm}$ (für **2o**) verschoben, was auf das verlängerte π -System und seinen Push-pull-Charakter zurückzuführen ist, der aus dem elektronenreichen Thiophen und den elektronenarmen Diketoneinheiten resultiert. Besonders bemerkenswert ist der Anstieg des Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ um etwa das 1000-Fache, wodurch die Anregung des Photoschalters **3o** im sichtbaren Bereich wesentlich effizienter als jene von **2o** wird.

Bei Bestrahlung einer Lösung von **2o** in Acetonitril mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ erfolgt ein quantitativer

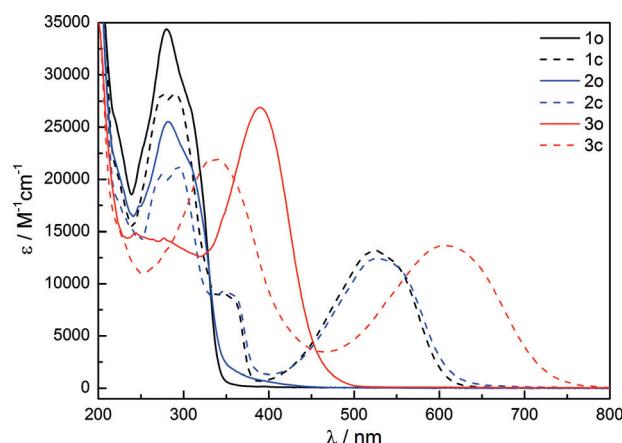


Abbildung 1. Absorptionsspektren der untersuchten Dithienylethene ohne Biacetyl (**1**, schwarz), mit gesättigtem Linker (**2**, blau) und mit konjugiertem Linker (**3**, rot) als ihre offenen (durchgezogen) sowie ihre geschlossenen Isomere (gestrichelt) in Acetonitril ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) bei Raumtemperatur.

neue Banden entstehen: Eine bei $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$, die andere im Sichtbaren bei $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$. Relativ zur Bande für **2c** ist diese um $\Delta\lambda = 82 \text{ nm}$ stark rotverschoben (Abbildung 1), was wiederum durch das erweiterte π -System erklärt werden kann. Der photochemische Umsatz, d.h. der Anteil des ringgeschlossenen Isomers, der im photostationären Zustand (PSS) beim Ringschluss bei $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ erreicht werden kann, ist geringer als bei **2c**, was durch die höhere Absorption des ringgeschlossenen Isomers bei der Bestrahlungswellenlänge bedingt ist (Tabelle 1).

Aufgrund der starken bathochromen Verschiebung der Absorption von **3o** sollte es ebenso möglich sein, den Ring-

Tabelle 1: Quantenausbeuten (Φ) und Zusammensetzung des photostationären Zustands (PSS) bei Bestrahlung der gegebenen Schalterisomere bei der Wellenlänge λ_{irr} in luftgesättigten (begasten) oder entgasten Acetonitrillösungen (2×10^{-5} M) bei 25 °C.^[a]

Photoreaktion	λ_{irr} [nm]	Φ [%]	PSS-Zusammensetzung
1o→1c	313	43 ^[9c]	92% 1c ^[18]
	405	–	0% 1c
1o + Biacetyl→1c (begast)	405	–	0% 1c
1o + Biacetyl→1c (entgast)	405	36	100% 1c
2o→2c (begast)	313	43	100% 2c
	405	–	0% 2c
2o→2c (entgast)	313	42	100% 2c
	405	–	0% 2c
3o→3c (begast)	313	0.5	66% 3c / 34% 3o
	405	0.9	100% 3c
3o→3c (entgast)	313	18	66% 3c / 34% 3o
	405	30	100% 3c
1c→1o ^[9c]	546	0.8	100% 1o
2c→2o	546	0.62	100% 2o
3c→3o	579	0.028	100% 3o

[a] Biacetyl wurde in 250-fachem Überschuss hinzugegeben.

schluss im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums zu induzieren. Tatsächlich wurde unter Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm ein kompletter Umsatz von **3o** nach **3c** beobachtet, wohingegen **1o** und **2o** unter diesen Bedingungen keine nachweisbare Photocyclisierung eingehen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die fehlende Absorption von **1o** und den vernachlässigbaren Extinktionskoeffizienten von **2o** bei $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm sowie die stärkere Absorption der geschlossenen Isomere bei derselben Wellenlänge zurückzuführen, sodass stattdessen die Cycloreversion bevorzugt wird. Der Effekt der konjugierten Bindung auf die Verschiebung der intensiven Absorptionsbande in den sichtbaren Bereich des Spektrums wurde darüber hinaus unabhängig für Modellverbindungen bestätigt (siehe Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Des Weiteren hat die Gegenwart von gelöstem Sauerstoff eine beträchtliche Auswirkung auf die Zeit bis zum Erreichen des PSS bei Bestrahlung von **3o**, während die Bestrahlungszeit von **1o** und **2o** nicht beeinflusst wird.

Um die Effizienz der photochemischen Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen von **2** und **3** quantifizieren zu können, wurden die Quantenausbeuten in An- und Abwesenheit von Sauerstoff bestimmt (Tabelle 1). Die Quantenausbeuten für den Ringschluss von **2o** unter Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 313$ nm sind vergleichbar mit denen des einfachen Di-thienylethens **1**^[9c,18] und sind wie bei den meisten konventionellen Diarylethenen unabhängig von der Gegenwart von Sauerstoff. Für den konjugierten Photoschalter **3o** wurde ein abweichendes Verhalten festgestellt. Bei Bestrahlung einer

entgasten Lösung von **3o** bei $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm wurde eine Quantenausbeute von 30 % bestimmt, die sich in Gegenwart von Sauerstoff drastisch auf 0.9 % reduziert. Dieser Befund ist ein klarer Hinweis auf die Besetzung eines angeregten Triplettzustands von **3o**, der durch molekularen Sauerstoff gelöscht wird und daher als Singuletsauerstoff-Sensibilisator fungiert.^[19] Gleichzeitig verringert sich an Luft nicht nur die Quantenausbeute, sondern auch die Ermüdungsresistenz durch die Bildung von reaktivem Singuletsauerstoff, der die Entstehung diverser oxiderter Nebenprodukte bewirkt.^[20] Ein ähnliches Verhalten wurde für die Bestrahlung von **3o** bei $\lambda_{\text{irr}} = 313$ nm beobachtet. Indes lässt die geringere Quantenausbeute als bei Einstrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm auf eine weniger effiziente Besetzung des reaktiven angeregten Triplettzustands schließen. Eine reduzierte Intersystem-Crossing-Quantenausbeute gegenüber derjenigen für freies Biacetyl ist dagegen nicht wahrscheinlich, da vergleichbare Werte für Benzil mit $\Phi_{\text{ISC}} = 0.92$ bestimmt wurden.^[21] Es sollte zudem angemerkt werden, dass die effektive Quantenausbeute für die intermolekulare Sensibilisierung des Ringschlusses von **1o** zu **1c** mit einem Überschuss an Biacetyl und unter Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm 36 % beträgt, was vergleichbar mit den für den Ringschluss von **3o** gefundenen Werten ist. Es wurden keine Spuren von **1c** im Experiment ohne Biacetyl oder in Gegenwart von Sauerstoff bei Bestrahlung mit $\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm beobachtet.

Das ringgeschlossene Isomer **3c** kann leicht zurück in seine ringoffene Form **3o** überführt werden, indem in die langwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{irr}} > 500$ nm eingestrahlt wird. Die zugehörige Quantenausbeute der Cycloreversion ist vergleichsweise niedrig und zudem unabhängig vom Vorhandensein von Sauerstoff. Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt, ist die Cycloreversion im angeregten Triplettzustand durch eine hohe thermische Barriere gehemmt,^[22] sodass es wahrscheinlich ist, dass die Ringöffnungsreaktion von **3c** im Singuletzustand erfolgt. Die geringere Quantenausbeute gegenüber der Ringöffnung der gesättigten Verbindung **2c** und des einfachen Diarylethens **1c** kann einer konkurrierenden Besetzung des nicht reaktiven Triplettzustands oder auch der generell weniger effizienten Cycloreversion im angeregten Singulett infolge des erweiterten π -Systems^[23] zugeschrieben werden. Dies zeigt somit einen intrinsischen Nachteil unseres Ansatzes, da die verbesserte Ermüdungsresistenz im Triplettzustand mit einer verminderten Ringöffnungseffizienz einhergeht.

Um einen weiteren Beleg für die Beteiligung eines Triplettzustands an der Cyclisierung von **3o** zu erhalten, wurde Sauerstoff durch einen anderen Löscher ersetzt, dessen Konzentration sich leicht einstellen lässt. Hierfür wurde Anthracen ausgewählt, da es einen tiefliegenden Triplettzustand aufweist, der (in Abwesenheit von Sauerstoff) thermisch ohne jegliche Nebenproduktbildung relaxiert und nicht bei der Einstrahlungswellenlänge ($\lambda_{\text{irr}} = 405$ nm) absorbiert. Aus der Messung der Quantenausbeute des Ringschlusses von **3o** in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen des Anthracen-Löschers ergibt sich eine Stern-Volmer-Analyse, die eine lineare Beziehung aufweist (siehe Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen). Dies ist ein eindeutiger Nachweis dafür, dass die Cyclisierung über den Triplettzustand verläuft.

Ein Vorteil der Tripletsensibilisierung besteht in der möglichen Nutzung von Licht geringerer Energie im Unterschied zu konventionellen Diarylethenen. Da UV-Licht dafür bekannt ist, Nebenreaktionen ausgehend vom ringgeschlossenen Isomer herbeizuführen, sollte die Ermüdungsresistenz des Photoschalters **3** erhöht sein. Dieser Aspekt wurde untersucht, indem Schaltzyklen aus abwechselndem Ringschluss bei $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$ und Ringöffnung bei $\lambda_{\text{irr}} > 500 \text{ nm}$ durchlaufen wurden (Abbildung 2). Wiederholt konnte die langwellige Bande des geschlossenen Isomers bei $\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$

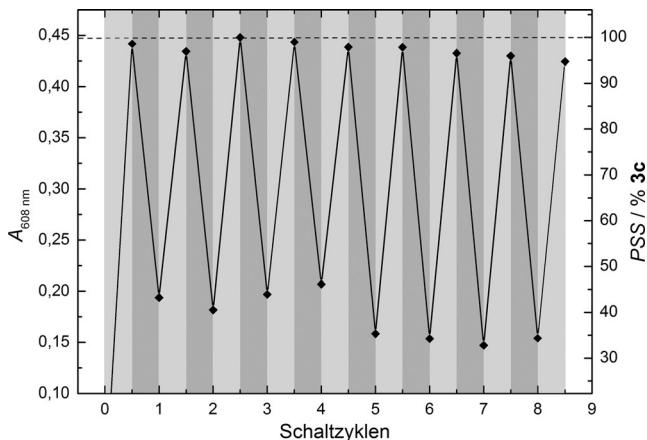


Abbildung 2. Zusammensetzung des PSS (rechts) gemessen am langwelligen Absorptionsmaximum von **3c** bei $\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$ während Bestrahlungszyklen bestehend aus Ringschluss ($\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$, $t = 20 \text{ min}$, hellgraue Bereiche) und Ringöffnung ($\lambda_{\text{irr}} > 500 \text{ nm}$, $t = 100 \text{ min}$, dunkelgraue Bereiche) einer entgasten $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ Acetonitrillösung mit einer 1000-W-Hochdruck-Xe-Lampe. Das Maximum von reinem **3c** ist als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

wiederhergestellt werden, was zeigt, dass dabei kein Material verloren geht und dieselbe Menge an ringgeschlossenem Isomer über den Verlauf vieler Zyklen beständig zurückgewonnen wird. Dies steht im Gegensatz zu konventionellen Diarylethenen wie dem Dithienylethen **1**, das bei steigender Zahl an Schaltzyklen einen kontinuierlichen Abfall der sichtbaren Bande zeigt, was auf Substanzverlust durch Nebenproduktbildung schließen lässt (siehe Abbildung S10 in den Hintergrundinformationen). Die Anzahl an Zyklen, die für Diarylethen **3** durchlaufen werden können, ist durch die vergleichsweise geringe Quantenausbeute der Cycloreversion begrenzt. So wurden längere Bestrahlungszeiten für die Ringöffnung benötigt, die aus Zeitgründen nicht zu vollständigem Umsatz gebracht wurde (siehe variierende Minima in Abbildung 2).

Für einen echten Leistungstest wurde **3** einer Langzeitbestrahlung unterzogen, um die Bildung des Nebenprodukts zu forcieren (Abbildung 3). Doch auch nach längerer Zeit kontinuierlicher Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$ mit Licht hoher Intensität (1000-W-Xe-Lampe versehen mit einem Interferenzfilter) konnte kein Anzeichen für den Abbau der Verbindung anhand der Intensität der langwelligen Absorptionsbande des geschlossenen Isomers festgestellt werden. Im Unterschied dazu zeigt **1** einen schnellen Abfall unter Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ als Resultat der Bildung des be-

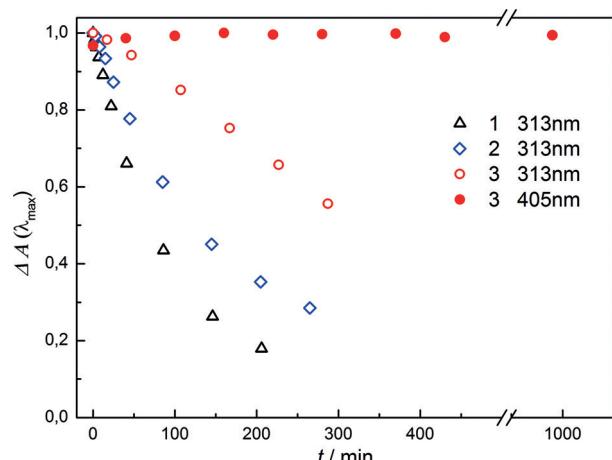


Abbildung 3. Entwicklung der Absorption der entsprechenden langwelligen Bande der ringgeschlossenen Isomere der gegebenen Schalter bei konstanter Bestrahlung mit einer 1000-W-Hochdruck-Xe-Lampe bei den dargestellten Wellenlängen in entgasten Acetonitrillösungen ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$).

kannten Nebenprodukts aus dem geschlossenen Isomer.^[9c] Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für den gesättigten Schalter **2** ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) beobachtet, der nicht aus dem an geregten Triplettzustand cyclisiert.

Selbst bei längerer Bestrahlung mit UV-Licht bei $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ erweist sich **3** als signifikant stabiler als die Diarylethenen **1** und **2** (Abbildung 3). Es ist klar erkennbar, dass der Reaktionspfad über den Triplettzustand unter Bestrahlung bei $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ eine wichtige Rolle spielt und dazu beiträgt, die Nebenproduktbildung zu vermeiden. Zusätzlich ist es wichtig zu erwähnen, dass das Diarylethen **3** dazu genutzt werden kann, Singuletsauerstoff selektiv, nur bei Bestrahlung des ringoffenen Isomers **3o**, nicht jedoch ausgehend von **3c**, zu generieren.

Es war uns möglich, durch Anbringen einer Tripletsensibilisatoreinheit an ein Diarylethen dessen Leistungsfähigkeit als Photoschalter signifikant zu verbessern. Unser verbesserte Photoschalter **3** kann verlässlich nur mit sichtbarem Licht angesprochen werden und zeigt allenfalls vernachlässigbare Ermüdung sogar nach stundenlanger Bestrahlung. Unser Design basiert außer auf der Erweiterung des π -Systems auch auf der bewussten Nutzung des Triplettzustands, was vorteilhaft für die Entwicklung verbesserter Photoschalter^[3] sowie photoschaltbarer Sensibilisatoren^[19] sein dürfte. Aktuell arbeiten wir an der Synthese alternativer Sensibilisator-Schalter-Konstrukte, um auch die Quantenausbeute für die Ringöffnung zu optimieren.

Danksagung

Wir danken der DFG (über SFB 658, Projekt B8), dem ERC (über ERC-2012-STG 308117 „Light4Function“) und der Europäischen Kommission (über ITN „iSwitch“) für finanzielle Unterstützung sowie der BASF, Bayer Industry Services und Sasol Germany für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien.

Stichwörter: Diarylethene · Photochromie · Sensibilisatoren · Singuletsauerstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1208–1212
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1226–1230

- [1] Repräsentative aktuelle Übersichten: a) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Aufl. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) *New Frontiers in Photochromism* (Hrsg.: M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki) Springer, Japan, **2013**.
- [2] Übersichten: a) J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7746–7768; b) E. Orgiu, P. Samori, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1827–1845; c) M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- [3] D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11338–11349; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11494–11506.
- [4] Übersicht: a) H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [5] a) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595; b) A. A. Beharry, O. Sadovski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684–19687; c) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597–20600.
- [6] Umfangreiche aktuelle Übersicht: M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [7] a) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, *Chem. Lett.* **1995**, *10*, 899–900; b) S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2380–2386; c) S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8450–8456; d) H. Jean-Ruel, R. R. Cooney, M. Gao, C. Lu, M. A. Kochman, C. A. Morrison, R. J. D. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13158–13168.
- [8] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206–207.
- [9] a) J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, K. Duppen, J. H. van Esch, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1887–1893; b) Y.-C. Jeong, D. G. Park, E. Kim, K.-H. Ahn, S. I. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 1881–1883; c) M. Herder, B. Schmidt, L. Grubert, M. Pätz, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738–2747.
- [10] a) M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun.* **1999**, 747–750; b) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim, K.-H. Ahn, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5855–5861; c) Y.-C. Jeong, D. G. Park, I. S. Lee, S. I. Yang, K.-H. Ahn, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 97–103; d) P. D. Patel, I. A. Mikhailov, K. D. Belfield, A. E. Masunov, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3711–3722.
- [11] a) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1399–1406; b) O. Tosic, K. Altenhoner, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 128–130.
- [12] a) R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2779–2792; b) T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17145–17154.
- [13] D. Mendive-Tapia, A. Perrier, M. J. Bearpark, M. A. Robb, B. Lasorne, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18463–18471.
- [14] Übersichten: a) E. C. Harvey, B. L. Feringa, J. G. Vos, W. R. Browne, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 282–283, 77–86; b) F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1327–1335.
- [15] a) G. Favaro, U. Mazzucato, F. Ortica, P. Smimmo, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 995–999; b) T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka, M. Irie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11623–11627; c) R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1336–1338; d) R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11138–11145.
- [16] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5912–5917.
- [17] a) L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1998**, 2313–2314; b) L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155–166.
- [18] R. Göstl, B. Kobil, L. Grubert, M. Pätz, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14282–14285.
- [19] Ein photoschaltbarer Singuletsauerstoff-Sensibilisator auf Basis eines Diarylethens, das mit einem Palladiumporphyrin verknüpft ist, wurde kürzlich beschrieben: L. Hou, X. Zhang, T. C. Pijper, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 910–913.
- [20] K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1358–1359.
- [21] A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2129–2134.
- [22] M. T. Indelli, S. Carli, M. Ghirotti, C. Chiorboli, M. Ravaglia, M. Garavelli, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7286–7299.
- [23] a) M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263–12271; b) A. T. Bens, D. Frewert, K. Kodatis, C. Kryschi, H.-D. Martin, H. P. Trommsdorff, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2333–2338.

Eingegangen am 22. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 10. Dezember 2015