

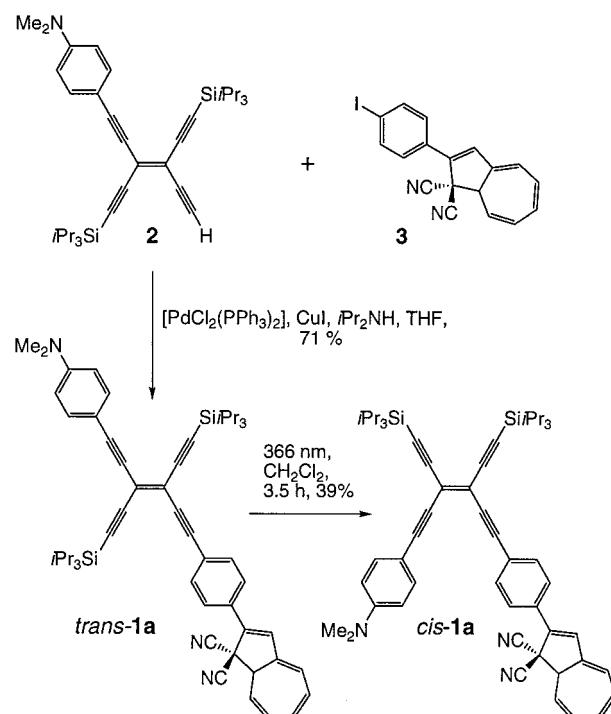
# Ein neuer dreifacher chromophorher molekularer Schalter: pH- und lichtabhängige Schaltcyclen\*\*

Luca Gobbi, Paul Seiler und François Diederich\*

Professor Fritz Vögtle zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Gebiet der molekularen Schalter hat in den letzten Jahren große Beachtung erlangt.<sup>[1]</sup> Von besonderem Interesse sind photoschaltbare Systeme, da die durch externe Lichtanregung bewirkte Umwandlung zwischen zwei Zuständen rasche und saubere Prozesse ermöglicht.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über ein Molekül, welches über drei adressierbare Untereinheiten verfügt, die individuelle, reversible Schaltcyclen eingehen.<sup>[3]</sup> Verbindung **1a** (Schema 1) ist aufgebaut aus a) einem Tetraethinylethen(TEE)-Kern (3,4-Diethylhex-3-en-1,5-diin),<sup>[4]</sup> der reversibel zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Zustand photoisomerisiert werden kann,<sup>[5]</sup> b) einer Dihydroazulen(DHA)-Einheit, welche nach Bestrahlung in eine Vinylheptafulven(VHF)-Einheit überführt werden kann,<sup>[6]</sup> und c) einer protonierbaren *N,N*-Dimethylanilin(DMA)-Gruppe.

Die Zielverbindung *trans*-**1a** (Schema 1) wurde durch Sonogashira-Kreuzkupplung<sup>[7]</sup> zwischen dem TEE **2**<sup>[8]</sup> und



Schema 1. Synthese von *trans*- und *cis*-**1a**.

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Dipl.-Chem. L. Gobbi, P. Seiler  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632 1109  
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ETH-Forschungskommission und durch eine Varon-Gastprofessur am Weizmann Institute of Science (für F.D.) unterstützt. Wir danken Dr. M. Gómez-López für hilfreiche Diskussionen.

dem Aryliodid **3** hergestellt.<sup>[9]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse von *trans*-**1a**<sup>[10]</sup> (Abbildung 1) zeigt nur kleine Abweichungen (ca. 0.1 Å) von der Planarität im diarylierten TEE-Gerüst. Die Dihydroazulen-Einheit ragt leicht aus der Ebene heraus, wobei der C14-C10-C7-C8-Diederwinkel 13° beträgt. Das Diastereoisomer *cis*-**1a** wurde in 39% Ausbeute durch Bestrahlung von *trans*-**1a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $\lambda = 366$  nm erhalten.

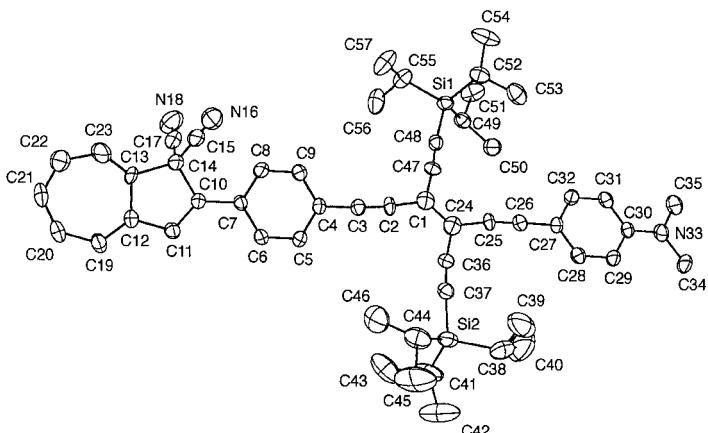


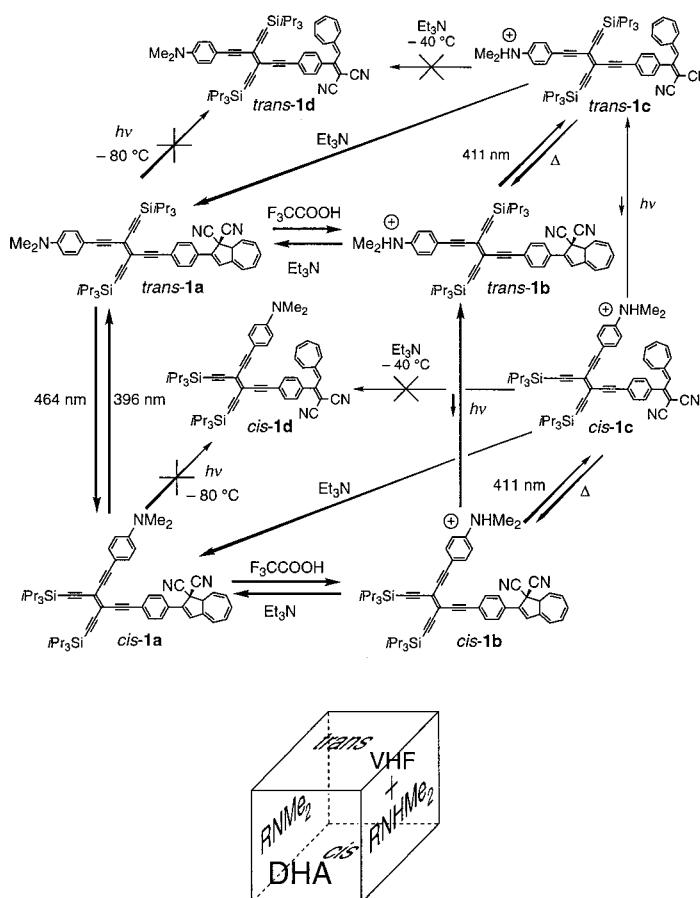
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von *trans*-**1a** im Kristall. Schwingungsellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit.

Über drei mögliche Schaltprozesse kann **1** acht ineinander überführbare Zustände einnehmen. Ein derart komplexes System wird am besten durch einen Würfel wiedergegeben, in dem jede Ecke einen Zustand repräsentiert (*trans*- und *cis*-**1a-d**, Schema 2). Trotz dieser funktionellen Komplexität konnten einzelne Schaltprozesse sauber durchgeführt und sechs der Zustände nachgewiesen werden.

Die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung arylierter TEE wurde kürzlich untersucht.<sup>[5]</sup> Die Bestrahlung beim langwelligsten Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 464$  nm,  $\epsilon = 44000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) von *trans*-**1a** bewirkt die rasche Überführung in *cis*-**1a**, während die Bestrahlung bei der intensivsten Bande der *cis*-Verbindung ( $\lambda_{\text{max}} = 396$  nm,  $\epsilon = 55000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) die Rückreaktion ermöglicht (Abbildung 2). Das Verhältnis zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer im photostationären Zustand sowie die Quantenausbeuten für die Photoisomerisierungsprozesse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.<sup>[11]</sup>

Beide Isomere, *cis*- und *trans*-**1a**, weisen eine intensive Fluoreszenz mit einem Maximum bei  $\lambda = 606$  nm auf. Diese Emission wurde über mehrere Schaltcyclen hinweg verfolgt, um die Beständigkeit des *cis-trans*-Schaltprozesses gegenüber Photoerschöpfung zu untersuchen (Abbildung 3). Nach 15 Cyclen sinkt die Intensität der Fluoreszenz bei 606 nm auf ungefähr 90% des Anfangswertes.

Molekulare Schalter, die auf lichtinduzierten Elektrocyclisierungs- und Retroelektrocyclisierungsschritten beruhen, wurden in der Vergangenheit erfolgreich untersucht.<sup>[3, 6, 14]</sup> Über die thermisch reversible 10-Elektronen-Photoretroelectrocyclisierung von 1,1-Dicyan-1,8a-dihydroazulen zu 8-(2,2-Dicyanvinyl)heptafulvenen wurde erstmals von Daub und Mitarbeitern berichtet.<sup>[6]</sup> Obgleich die Verbindung **1a** eine derartige DHA-Gruppe enthält, ließ sich die lichtinduzierte



Schema 2. Dreidimensionales Schaltdiagramm der Verbindung **1**. Die acht möglichen Zustände werden auf den Ecken eines Würfels gezeigt.

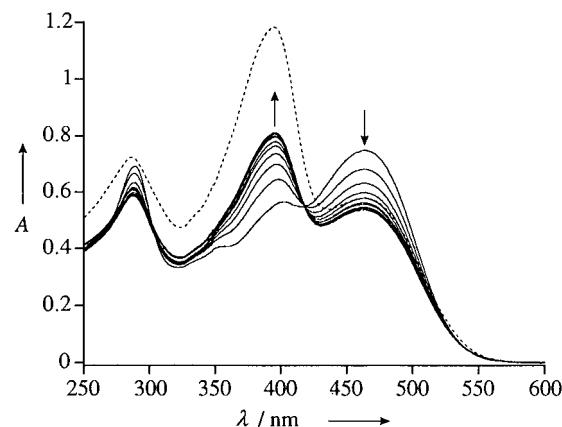


Abbildung 2. Elektronisches Absorptionsspektrum von reinem *cis*-**1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (—,  $c = 2.09 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) und Spektren, die alle 10 s während der *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung ( $\lambda_{\text{Anreg}} = 464 \text{ nm}$ ) ausgehend von *trans*-**1** ( $c = 1.70 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) aufgenommen wurden (---).

Retrocyclisierung zur VHF-Form nicht durchführen. Wird jedoch die DMA-Gruppe von **1a** mit Trifluoressigsäure protoniert – was zu **1b** führt (Schema 2) –, so findet die lichtinduzierte Ringöffnung zum VHF-enthaltenden TEE **1c** statt. Die Protonierung von **1a** zu **1b** ist aus der Tieffeldverschiebung der aromatischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der DMA-Gruppe klar ersichtlich (von 6.65 und 7.39 ppm nach 7.51 und 7.65 ppm für das *trans*-Isomer bzw. von 6.67 und 7.38 ppm

Tabelle 1. Physikalische Daten der *cis-trans*-Isomerisierung von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

$\lambda^{[a]}$ [nm]	<i>cis</i> [%]	<i>trans</i> [%]	$\Phi_{c \rightarrow t}^{[c]}$	$\Phi_{t \rightarrow c}^{[c]}$	$K_{\text{aq}}^{[d]}$	$\epsilon_{\text{cis}}^{[e]}$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\text{trans}}^{[e]}$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
396	35	65	0.19	0.17	1.83	55000	33000
464	68	32	0.51	0.37	2.15	26000	44000

[a] Belichtungswellenlänge. [b] Anteil von *cis*- und *trans*-**1a** im photostationären Zustand. [c] Partielle Quantenausbeuten für die *cis*  $\rightarrow$  *trans*- und die *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung. [d] Photogleichgewichtskonstante, d.h. das Verhältnis zwischen den Isomeren im photostationären Zustand. [e] Molare Extinktionskoeffizienten von *cis*- und *trans*-**1a** bei den angegebenen Wellenlängen.

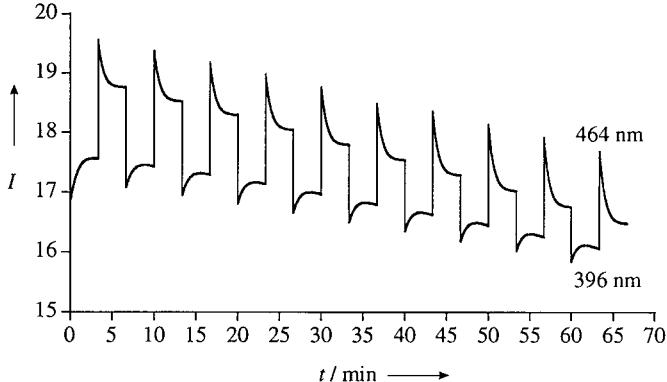


Abbildung 3. Intensität der Fluoreszenz von **1a** ( $c = 2.09 \times 10^{-5} \text{ M}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gemessen bei 606 nm und  $25^\circ\text{C}$  für zehn Schalzyclyen, beginnend mit *cis*-**1a**. Die Lösung wurde jeweils bei 396 nm (*cis*-**1a**  $\rightarrow$  *trans*-**1a**) und 464 nm (*trans*-**1a**  $\rightarrow$  *cis*-**1a**) belichtet.

nach 7.51 und 7.62 ppm für das *cis*-Isomer). Die gelben Lösungen der protonierten DHA-Derivate *cis*- und *trans*-**1b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  weisen beide ein Absorptionsmaximum ähnlicher Intensität bei 411 nm auf und fluoreszieren nur schwach gelblich. Die VHF-enthaltenden Verbindungen *cis*- und *trans*-**1c** geben eine neue Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), welche die orangebraune Farbe der Lösungen erklärt. Die Überführung von *trans*-**1b** in *trans*-**1c** durch Belichtung bei  $\lambda = 411 \text{ nm}$  wurde sowohl  $^1\text{H-NMR}$ - als auch UV/Vis-spektroskopisch untersucht (Abbildung 4). Lösungen von *trans*-**1b** im typischen  $^1\text{H-NMR}$ -Konzentrationsbereich ( $c \approx 10 \text{ mM}$ ) sind jedoch zu konzentriert, als daß die Verbindung erfolgreich belichtet und geschaltet werden könnte. Wurde jedoch eine verdünnte Lösung ( $c \approx 0.3 \text{ mM}$ ) von *trans*-**1b** in  $\text{CDCl}_3$  bei 411 nm und  $-50^\circ\text{C}$  belichtet, so ließ sich die Überführung der Ausgangsverbindung in das VHF-enthaltende *trans*-**1c** sehr schön  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Die Verbindung **1c** (*trans* oder *cis*) unterliegt einer raschen thermischen Elektrocyclisierung zu **1b** ( $k_{25^\circ\text{C}} = 7.37 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 15.7 \text{ min}$ );<sup>[15]</sup> deshalb wird auch nach langer Belichtungszeit bei Raumtemperatur immer ein Gemisch aus **1b** und **1c** erhalten. Das Verhältnis zwischen den DHA- und den VHF-Isomeren im Gleichgewicht hängt stark von den experimentellen Bedingungen ab; so wurde in den  $^1\text{H-NMR}$ -Versuchen am Ende der Bestrahlung ein Verhältnis von *trans*-**1c** zu *trans*-**1b** von ca. 90:10 festgestellt.

Die saubere Überführung von *trans*-**1b** in *trans*-**1c** während der Belichtung bei der spezifischen Wellenlänge von 411 nm,

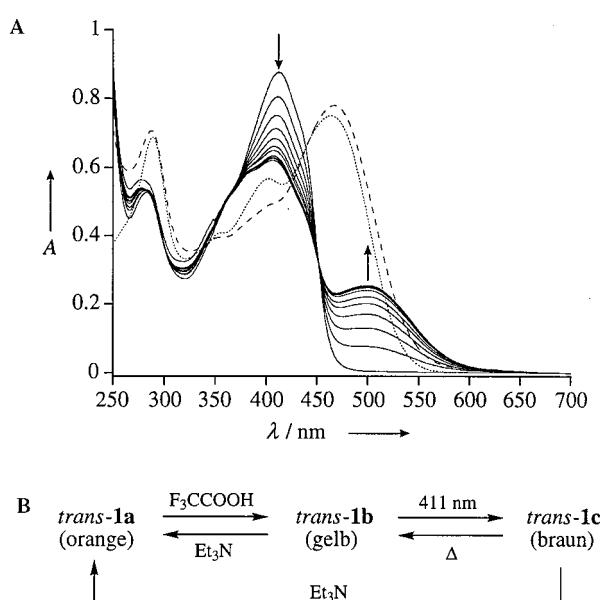
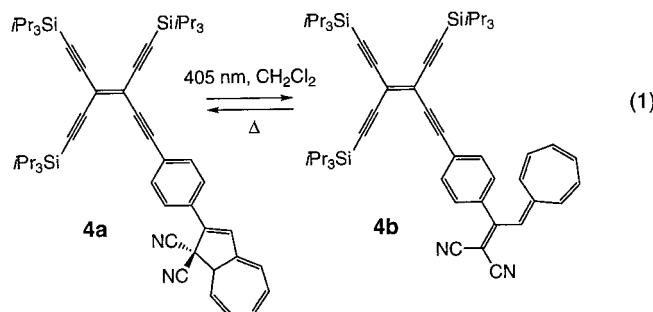


Abbildung 4. A) Elektronische Absorptionsspektren für den **trans-1a** → **trans-1b** → **trans-1c** → **trans-1a**-Schaltzyklus (B) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $c = 1.70 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$ . Gepunktet ist das Spektrum der Ausgangsverbindung **trans-1a** dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die Spektren während der Umsetzung von **trans-1b** zu **trans-1c** wieder und wurden in 1-min-Intervallen während der Belichtung bei  $\lambda = 411\text{ nm}$  aufgenommen. Die gestrichelte Linie entspricht dem Spektrum von **trans-1a**, das nach Deprotonierung mit  $\text{Et}_3\text{N}$  zurückerhalten wurde.

ohne jegliche Isomerisierung zu den *cis*-Isomeren, wird auch durch etliche isosbestische Punkte im UV/Vis-Spektrum belegt (Abbildung 4). Bei anderen Wellenlängen tritt jedoch auch *trans* → *cis*-Isomerisierung ein.

Der Schaltprozeß einer TEE-gebundenen DHA-Gruppe zu einer VHF-Gruppe wurde auch für **4** [Gl. (1)] untersucht, bei welcher die *trans*-*cis*-Isomerisierung zur gleichen Verbindung führt. Die UV/Vis-Spektren sind sehr ähnlich, und zeigen ein Absorptionsmaximum bei 405 nm für das DHA-enthaltende **4a** und eines bei 481 nm für das VHF-Derivat **4b**. Die thermische Elektrocyclisierung zurück zu **4a** verläuft jedoch viel langsamer als im Fall der Reaktion **1c** → **1b** ( $k_{25^\circ\text{C}} = 3.917 \pm 0.007 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 4.9\text{ h}$ ).<sup>[15]</sup>



Die Umsetzung von **1c** (Gemisch aus dem *cis*- und dem *trans*-Isomer) mit  $\text{Et}_3\text{N}$  verursacht die Deprotonierung zur Aminogruppe und führt direkt zur Bildung der DHA-enthaltenden Verbindung **1a**, wie aus UV/Vis-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Messungen hervorgeht. Das VHF-

enthaltende Donor-Acceptor-System<sup>[16]</sup> **1d** konnte weder durch Deprotonierung von **1c** – auch bei  $-40^\circ\text{C}$  – noch durch Belichtung des DMA-Derivats **1a** bei  $-80^\circ\text{C}$  erhalten werden. Diese Ergebnisse werden einer sehr rasch verlaufenden thermischen Elektrocyclisierung von **1d** zu **1a** zugeschrieben. Dies deutet darauf hin, daß keine photoinduzierten Elektronentransfer(PET)- oder elektronische Energietransfer(EET)-Prozesse unter Beteiligung der nichtprotonierten DMA-Gruppe für das Quenchen der Photoretrocyclisierung von **1a** zu **1b** verantwortlich sind. Derartige Prozesse haben weite Anwendung in photoionisch gesteuerten Fluoreszenz-sensoren und Schaltern gefunden.<sup>[17]</sup>

Wurde eine Lösung von *trans*-**1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  versetzt, anschließend bei  $411\text{ nm}$  belichtet und schließlich unter Lichtausschluß mit  $\text{Et}_3\text{N}$  versetzt, so wurde laut UV/Vis- (Abbildung 4) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Analyse ausschließlich *trans*-**1a** zurückgewonnen. Das Diastereoisomer *cis*-**1a** war hingegen auch in Spuren nicht nachweisbar. Die reversible Umsetzung von *trans*-**1a** zu *trans*-**1b** und schließlich zu *trans*-**1c** kann als ein logisches Gatter vom „AND“-Typ beschrieben werden.<sup>[18]</sup> Der *trans*-**1c**-Zustand wird nur dann erhalten, wenn sowohl Protonen als auch Licht vorhanden sind; d. h. zwei „Inputs“ sind erforderlich um einen „Output“ zu erzeugen. Ein nicht zerstörendes Ablesen („readout“) dieses „Outputs“ ermöglicht die neu auftretende Absorptionsbande von *trans*-**1c** bei  $\lambda_{\max} = 500\text{ nm}$  (Abbildung 4). Demgegenüber führt die Durchführung desselben Cyclus ausgehend von reinem *cis*-**1a** zur Zurückgewinnung eines Isomerengemisches, das hauptsächlich aus der *trans*-Form besteht. Wegen der auftretenden *cis* → *trans*-Isomerisierung eignet sich die Reaktionssequenz *cis*-**1a** → *cis*-**1b** → *cis*-**1c** nicht für ein logisches Gatter vom „AND“-Typ.

Zusätzlich zum beschriebenen logischen Gatter vom „AND“-Typ sind drei „Write/erase“-Prozesse im System **1** vorhanden, die unter geeigneten experimentellen Bedingungen nicht durch Nebenreaktionen zu weiteren Zuständen im würfelförmigen Schaltdiagramm beeinflußt werden. Es handelt sich um die reversible *cis*-*trans*-Photoisomerisierung zwischen *trans*- und *cis*-**1a** sowie um die reversiblen Protonierungen/Deprotonierungen der *trans*-**1a**/*cis*-**1a**- und *trans*-**1b**/*cis*-**1b**-Paare. Da nach Deprotonierung von **1b** die Fluoreszenzemissionsstärke um etwa den Faktor 300 zunimmt,<sup>[19]</sup> steht eine effiziente, nicht zerstörende Ablesemöglichkeit zur Verfügung, wobei zur Anregung des *cis*-Isomers 396-nm-Licht und zur Anregung des *trans*-Isomers 464-nm-Licht verwendet wird.

Das hier beschriebene Schaltsystem ist ein erster Schritt in die Richtung multifunktioneller molekularer Maschinen, bei denen die durchgeföhrte Operation von der ausgewählten Anregung abhängt. Die Herausforderung besteht nun darin, dieses System so weiterzuentwickeln, daß es logische Funktionen auf makroskopischer Ebene durchführen kann und somit alltägliche Anwendungen finden kann.

Eingegangen am 20. Oktober 1998 [Z12544]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674–678

**Stichwörter:** Fluoreszenzspektroskopie • Molekulare Maschinen • Optische Speicher • Photochromie • Tetraethinyl-ethene

- [1] Übersichten über molekulare Schalter: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 124–138; b) M. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, *16*, 640–645; c) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405–414.
- [2] a) V. Balzani, F. Scandola in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon-Elsevier, Oxford, **1996**, S. 687–746; b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310; c) H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 413–431.
- [3] Ein anderes Beispiel für ein solches System: J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504–507.
- [4] R. R. Tykwinski, F. Diederich, *Liebigs Ann.* **1997**, 649–661.
- [5] R. E. Martin, J. Bartek, F. Diederich, R. R. Tykwinski, E. C. Meister, A. Hilger, H. P. Lüthi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 233–241.
- [6] a) J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 980–981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 960–961; b) J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2631–2646; c) S. Gierisch, J. Daub, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 69–75.
- [7] K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203–269.
- [8] R. R. Tykwinski, M. Schreiber, R. Pérez Carlón, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2249–2281.
- [9] Das photoaktive Dihydroazulen **3** wurde nach Lit. [6c] synthetisiert. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch UV/Vis-, Fluoreszenz-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie durch FAB-MS und Elementaranalysen charakterisiert.
- [10] Kristallstrukturanalyse von *trans-1a* ( $C_{54}H_{62}N_3Si_2$ ):  $M_r = 810.25$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $\rho_{ber.} = 1.095 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z=2$ ,  $a = 8.661(4)$ ,  $b = 13.259(6)$ ,  $c = 22.456(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.31(3)$ ,  $\beta = 93.48(4)$ ,  $\gamma = 106.36(3)^\circ$ ,  $V = 2458(2) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 200 \text{ K}$ , Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda(Cu_K\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$ . Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer MeOH-Lösung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (*SHELXS-86*) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (*SHELXL-93*) unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur und  $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0999P)^2 + 3.2032P$ , mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , verfeinert. Die  $iPr_3Si$ -Gruppe an Si2 und die fünf- und siebengliedrigen Ringe sind statisch ungeordnet. Die Unordnung in diesen Ringen konnte für die Atome C13, C22 und C23 aufgelöst werden, d.h., zwei Elektronendichtemaxima konnten in einer Differenzdichtemappe lokalisiert und isotrop mit Populationsparametern von ca. 0.63 und 0.37 verfeinert werden. Alle weiteren Schweratome wurden anisotrop verfeinert ( $H$ -Atome isotrop, wobei die  $H$ -Positionen auf stereochemischen Annahmen beruhen).  $R(F) = 0.058$ ,  $wR(F^2) = 0.16$  für 566 Parameter und 3377 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und  $\theta < 50^\circ$ . Der ungeordnete siebengliedrige Ring, beruhend auf einem Satz von Atompositionen, ist nahezu planar. Wenn Partialatome wie oben beschrieben verfeinert werden, können zwei Konformationen bestimmt werden. Die in Abbildung 1 gezeigte (Populationsparameter 0.63) ist nahezu bootförmig, während die andere (Populationsparameter 0.37) nicht so eindeutig ist. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102924“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Quantenausbeuten für beide *cis* → *trans*- und *trans* → *cis*-Isomerisierungen wurden über bekannte Methoden<sup>[5, 12]</sup> aus der Änderung der Emissions- und Absorptionsspektren als Funktion der Belichtungszeit bestimmt. Für die Isomerisierung (a) wurden die Werte  $k_{c \rightarrow t}$  und  $k_{t \rightarrow c}$  aus der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k$  [Gl. (b)] und der Photogleichgewichtskonstanten  $K_{aq}$  [Gl. (c)] berechnet.

$$cis\text{-Isomer} \xrightleftharpoons[k_{t \rightarrow c}]{k_{c \rightarrow t}} trans\text{-Isomer} \quad (a)$$

$$k = k_{t \rightarrow c} + k_{c \rightarrow t} \quad (b)$$

$$K_{aq} = \frac{k_{c \rightarrow t}}{k_{t \rightarrow c}} = \frac{C_t^{aq}}{C_c^{aq}} \quad (c)$$

$K_{aq}$  wurde aus den UV/Vis-Spektren ermittelt.  $k$  für die Reaktion von *trans* zu *cis* wurde aus den elektronischen Absorptionsspektren durch eine exponentielle Anpassung<sup>[12]</sup> bei den Wellenlängen 375, 396, 450, 464 nm berechnet [Gl. (d)], wobei  $l$  die Länge der Meßzelle ist.  $k$  für

$$\frac{A_\lambda(t)}{l} = \epsilon_i C_i^{aq} + \epsilon_c C_c^{aq} + (\epsilon_t - \epsilon_c) C_c^{aq} e^{-kt} \quad (d)$$

die Reaktion von *cis* zu *trans* wurde aus einer einfachen exponentiellen Anpassung der elektronischen Emissionsspektren bei  $\lambda_{em} = 606 \text{ nm}$  bestimmt [Gl. (e)]; es wurden die ersten drei Kurven in Abbildung 3 für die Reaktion *cis-1a* → *trans-1a* verwendet]. Die Emissions-Quantenausbeuten sind gegeben durch Gleichung (f) und (g).

$$I_\lambda(t) = I_\infty + (I_0 - I_\infty) e^{[k(t_0 - t)]} \quad (e)$$

$$\Phi_{c \rightarrow t} = \frac{k_{c \rightarrow t}}{1000 I_0 [(1 - 10^{-A_\lambda^{aq}})/A_\lambda^{aq}] \epsilon_c} \quad (f)$$

$$\Phi_{t \rightarrow c} = \frac{k_{t \rightarrow c}}{1000 I_0 [(1 - 10^{-A_\lambda^{aq}})/A_\lambda^{aq}] \epsilon_t} \quad (g)$$

Die Lichtintensität  $I_0$  wurde über die actinometrische Ferrioxalat-Methode bestimmt.<sup>[13]</sup> Die Quantenausbeuten weisen einen absoluten Fehler von ungefähr 10 % auf.

- [12] J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Meßdaten*, Vieweg, Braunschweig, **1995**.
- [13] a) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London A* **1956**, 235, 518–536; b) A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, **1991**, S. 70–106.
- [14] a) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715–8716; b) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206–207; c) S. L. Gilat, S. H. Kwai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284; d) S. W. Kwai, S. L. Gilat, R. P. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285–293.
- [15] Die Geschwindigkeitskonstante für die thermische Elektrocyclisierung wurde durch exponentielle Anpassung der Abnahme der Absorptionsbanden bei 500 nm (*trans-1c*) und 481 nm (**4b**) bei 25 °C im Dunkeln bestimmt.
- [16] Donor-Acceptor-substituierte TEE und ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften: R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4451–4465.
- [17] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature (London)* **1993**, *364*, 42–44; c) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 187–195; d) L. Fabrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, L. Parodi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 838–841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 800–802.
- [18] a) A. P. de Silva, C. P. McCoy, *Chem. Ind.* **1994**, 992–996; b) L. F. Lindoy, *Nature (London)* **1993**, *364*, 17–18; c) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692.
- [19] Systeme mit hohen Fluoreszenzunahmefaktoren: a) M. E. Huston, K. W. Heider, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4460–4462; b) R. A. Bissell, E. Calle, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, J.-L. Habib-Jiwan, S. L. A. Peiris, R. A. D. D. Rupasinghe, T. K. S. D. Samarasinghe, K. R. A. S. Sandanayake, J.-P. Soumillion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1559–1564.