

Photoschalter

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509111
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509111**Sensibilisierte Zwei-NIR-Photonen- $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung eines im sichtbaren Spektralbereich ansprechbaren und bistabilen Azobenzolderivats**

Javier Moreno, Mario Gerecke, Lutz Grubert, Sergey A. Kovalenko* und Stefan Hecht*

Abstract: Eine durch Zwei-NIR-Photonen ausgelöste $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung eines Azobenzols gelang durch kovalente Verknüpfung einer zwei-Photonen-absorbierenden Triarylaminantenne mit einem thermisch stabilen *ortho*-fluorierten Azobenzolderivat. Der erhaltene Photoschalter konnte vollständig mit sichtbarem bzw. NIR-Licht unter Verwendung von Ein- bzw. Zwei-Photonen-Anregung adressiert werden, wobei die letztgenannte eine verbesserte Eindringtiefe und eine erhöhte räumliche Auflösung ermöglicht.

Reversibilität ist eines der auffälligsten Merkmale von neuartigen responsiven Materialien, da sie die wiederholte und dynamische Veränderung der Materialeigenschaften auf Wunsch gewährleistet.^[1] Licht als Stimulus bietet eine sehr hohe räumliche, zeitliche sowie energetische Auflösung. Darüber hinaus kann Licht geeigneter Wellenlänge Materialien und Gewebe dank seiner nichtinvasiven Natur durchdringen. Es tritt allerdings eine grundlegende Einschränkung im Nanometerbereich auf, bedingt durch das Abbe'sche Beugungsgesetz, das die maximale räumliche Auflösung auf die Hälfte der Wellenlänge des Lichts limitiert.^[2] Eine Möglichkeit, diese Einschränkung zu überwinden, ist der Einsatz der nichtlinearen Optik.^[3] Diese ermöglicht eine Zwei-Photonen-Anregung von Chromophoren mit Photonenenergien, die nur der Hälfte der entsprechenden Ein-Photonen-Absorptionsbande entsprechen. Somit können Strahlungsschäden in Materialien sowie Zellschaden in biologischen Proben verringert oder gar verhindert werden.^[4] Von besonderer Bedeutung ist, dass die Zwei-Photonen-Absorptionsrate eine quadratische Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität aufweist;^[5] damit ist die Zwei-Photonen-Absorption nur im Fokus eines fokussierten Laserstrahls (typischerweise mit ultrakurzen Impulsen) möglich.

Die Optimierung von Azobenzolen, die effizient durch Zwei-Photonen-Anregung adressiert werden können, ist ein breit untersuchtes Forschungsfeld. So wurden Azobenzole erforscht, die aufgrund einer direkten Zwei-Photonen-Anregung eine $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung durchlaufen können.^[6] Bisher wurden vorwiegend Azobenzole mit einem starken Donor-Akzeptor-Substitutionsmuster in den *para*-Positionen

untersucht.^[7] Allerdings sind derartige push-pull-substituierte Azobenzolderivate inhärent thermisch instabil und zeigen somit kurze Halbwertzeiten ihrer Z -Isomere,^[8] was sie für viele Anwendungen, die bistabile Systeme erfordern, ungeeignet macht. Ein weiterer Ansatz beruht auf der indirekten Zwei-Photonen-Anregung eines Azobenzols durch Energieübertragung von einer geeigneten zwei-Photonen-absorbierenden Antenne. Mit dieser Strategie war es möglich, die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung von Azobenzolen mittels intermolekularem^[9] oder intramolekularem^[10] zwei-Photonen-induziertem Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) zu erzielen. Trotz der konzeptionellen Eleganz dieses Ansatzes war der Photoumsatz im letztgenannten System auf lediglich 25% Z -Isomer beschränkt, und vor allem erforderte die $Z \rightarrow E$ -Photoisomerisierung des thermisch instabilen Z -Isomers Anregung durch schädliches UV-Licht.

Wir beschreiben hier einen thermisch bistabilen Azobenzolphotoschalter, dessen Photoschaltung durch Zwei-Photonen-Anregung im nahen Infrarot (NIR) erfolgt und der nachfolgend durch Ein-Photon-Anregung mit sichtbarem Licht wieder zurückgesetzt werden kann. Somit verfügt dieses photochrome System über Bistabilität, hohe räumliche Auflösung sowie Adressierbarkeit im sichtbaren und NIR-Spektralbereich. Unser Ansatz beruht auf einem *ortho*-fluorierten Azobenzolderivat, das mit einer zwei-Photonen-absorbierenden Antenne (Abbildung 1) ausgestattet ist. Die Antenne ist in der Lage, die 750-nm-NIR-Photonen zu sammeln und anschließend die gesammelte Anregungsenergie auf das

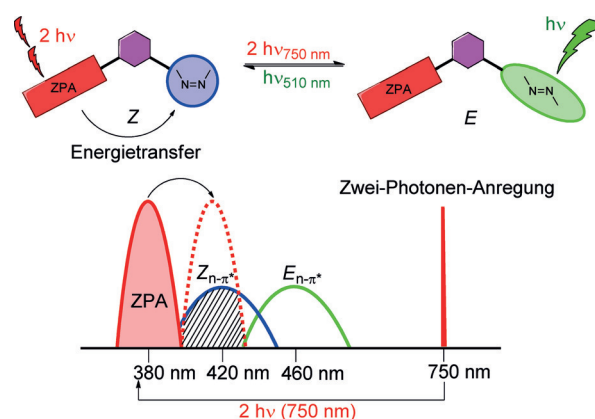


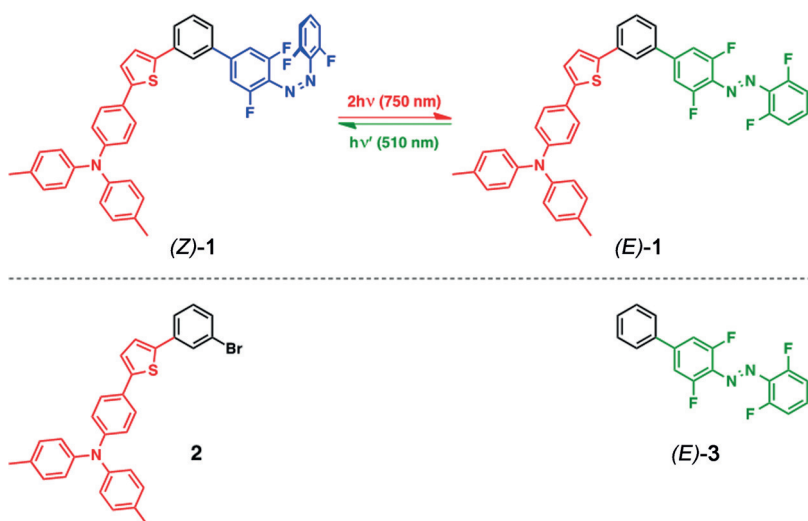
Abbildung 1. Darstellung des Funktionsprinzips anhand der Zwei-NIR-Photonen-sensibilisierten $Z \rightarrow E$ -Photoisomerisierung sowie der direkten $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung mithilfe eines Photons aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums für ein thermisch bistabiles *ortho*-fluoriertes Azobenzol mit getrennten $n \rightarrow \pi^*$ -Banden (ZPA = Zwei-Photonen-Antenne).

[*] Dr. J. Moreno, M. Gerecke, Dr. L. Grubert, Dr. S. A. Kovalenko, Prof. Dr. S. Hecht
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: skovale@chemie.hu-berlin.de
sh@chemie.hu-berlin.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509111> zu finden.

blauverschobene *Z*-Azobenzol zu übertragen, um dessen *Z* → *E*-Isomerisierung zu induzieren. Bedeutsam ist, dass dieses System mit grünem 510-nm-Licht selektiv und quantitativ zurück zum *Z*-Isomer geschaltet werden kann.

Kürzlich berichtete unsere Gruppe von den überlegenen Photoschalteneigenschaften und der thermischen Stabilität der *ortho*-fluorierten Azobenzole, deren gut voneinander getrennte $n \rightarrow \pi^*$ -Banden eine selektive *E* → *Z*-Isomerisierung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 500$ nm) ermöglichen.^[11] Außerdem wurde eine thermische Halbwertszeit des *Z*-Isomers bei Raumtemperatur von zwei Jahren für bestimmte Derivate gefunden. Solche Azobenzole bieten die einmalige Gelegenheit, die gewünschten molekularen Eigenschaften zu erzielen, da das *Z*-Isomer leicht in hoher Ausbeute unter Verwendung von sichtbarem Licht erzeugt werden kann. Seine thermische Stabilität erleichtert zudem die Untersuchung der sensibilisierten zwei-Photonen-ausgelösten *Z* → *E*-Isomerisierung. Ein Triarylaminrest, der als ausgezeichneter Zwei-Photonen-Chromophor bekannt ist,^[12] wurde als Antenne ausgesucht. Um die selektive Anregung der Antenne zu ermöglichen, wurden eine Thiopheneinheit sowie eine *meta*-Phenyleneinheit in der Zielverbindung, der Triarylamin-Azobenzol-Dyade **1**, eingebaut (Schema 1, oben). Das Thiophen und die



Schema 1. Triarylamin-Azobenzol-Dyade **1** (oben) sowie Antenne und Azobenzolreferenzverbindung **2** bzw. **3**.

Phenyleneinheit bewirken eine Verlängerung des π -konjugierten Systems der Antenne, was zu der Verschiebung ihrer Absorptionsbande in die Region um $\lambda = 380$ nm führt, wo das Azobenzol eine vernachlässigbare Absorption zeigt. Zusätzlich sorgt die *meta*-Konfiguration für die Entkopplung im Grundzustand,^[13] und somit wird sowohl eine selektive Anregung als auch die Erhaltung der spektroskopischen Identität der einzelnen Komponenten der Dyade gewährleistet. Wichtig ist, dass die Überlappung der Antennenemission^[14] mit der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des (*Z*-konfigurierten) Azobenzols den anvisierten Energieübertragungsmechanismus (Abbildung 1) erleichtert.

Die Synthese der gewünschten Triarylamin-Azobenzol-Dyade **1** wurde in einer konvergenten Weise erreicht. Eine erste Halogen-Metall-Austauschreaktion der Antenne **2**^[14] mit *n*BuLi bei -78°C , gefolgt von der Borylierung mit B-(*OiPr*)₃ und Reaktion unter Suzuki-Kupplungsbedingungen mit dem entsprechenden 4-Brom-2,2',6,6'-tetrafluorazobenzol, lieferte Zielverbindung **1**. Weitere Einzelheiten über die Synthese und Charakterisierung der Verbindung finden sich in den Hintergrundinformationen.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum der Dyade **1**, sowohl in der *E*- als auch in der *Z*-Konfiguration, weist die entsprechenden Signaturen der beiden einzelnen Komponenten auf, wie durch Vergleich mit den Summenspektren der Referenzverbindungen **2** und **3** (Abbildung 2) verdeutlicht wird. Die langwelligeren Absorptionsmaxima bei $\lambda = 460$ nm [(*E*)-**1**] und 420 nm [(*Z*)-**1**] entsprechen den typischen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden des *ortho*-fluorierten Azobenzols, während die Maxima bei $\lambda \approx 320$ nm [(*E*)-**1**] und 270 nm [(*Z*)-**1**] auf die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Azobenzols zurückzuführen sind. Die starken Absorptionsbanden bei $\lambda = 300$ und 380 nm stammen von der Antenne und zeigen keine spektrale Veränderung während der Photoisomerisierung, was die Entkopplung der Chromophoruntereinheiten in beiden Konfigurationen im Grundzustand

veranschaulicht. Interessanterweise zeigt das Azobenzol **3** eine signifikante Solvatochromie,^[15] die jedoch nur eine bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels verursacht, während die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande unverändert bleibt. Als Folge davon verändert sich die Form der Absorptionsspektren von Dyade **1** bei Variation der Lösungsmittelpolarität, d. h. durch Übergang von *n*-Hexan (Abbildung 2 und Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen) zu Acetonitril (Abbildung S5). Es ist an dieser Stelle wichtig zu betonen, dass die Antenne (**2**) selbst keinerlei Solvatochromie aufweist.^[14]

Dyade **1** sowie die Azobenzolreferenz **3** zeigen eine vollständig reversible Photochromie. Bei Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda > 500$ nm) wird die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des *E*-Isomers für **1** und **3** selektiv angeregt, was zu einem hohen Photoumsatz von jeweils 92 und 96 % *Z*-Isomergehalt im photostationären Zustand (PSS) führt und somit ähnliche Werte wie für andere zuvor beschriebene *ortho*-fluorierte

Azobenzole ergibt.^[11] Es kann also davon ausgegangen werden, dass die *meta*-verknüpfte Antenne keinen elektronischen Einfluss auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des Azobenzols ausübt, wodurch das gezielte Ansprechen der Einzelkomponenten der Dyade **1** ermöglicht wird.

Während sich **1** und **3** in ihren spektroskopischen Eigenschaften ähneln, zeigen sie wesentliche Unterschiede bezüglich der thermischen Stabilität ihrer *Z*-Isomere. (*Z*)-**1** hat eine deutlich längere thermische Halbwertszeit ($t_{1/2} = 522$ Tage bei Raumtemperatur; Tabelle S2) als (*Z*)-**3** ($t_{1/2} = 48$ Tage). Die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsparameter für die thermische *Z* → *E*-Isomerisierung von **1** und **3** zeigt, dass

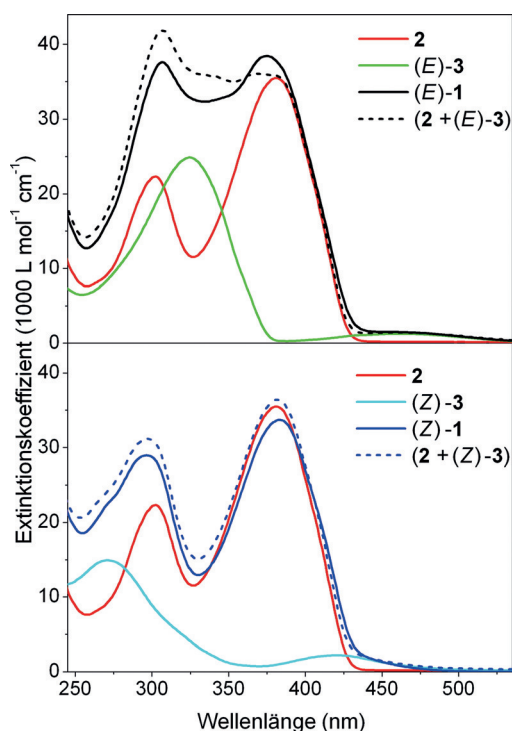


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren in *n*-Hexan von (*E*)-1 (schwarze Linie), (*Z*)-1 (blaue Linie), **2** (rote Linie), (*E*)-3 (grüne Linie) und (*Z*)-3 (cyanfarbene Linie); $c = 10^{-5}$ M, 25 °C. Direktsummenspektren [**2** + (*E*)-3, gepunktete schwarze Linie, oder **2** + (*E*)-3, gepunktete blaue Linie] sind fast identisch mit den Spektren der Dyade **1**, was auf eine schwache Grundzustandskopplung des Triarylaminrests und der Azobenzoleinheit schließen lässt.

der beobachtete Effekt hauptsächlich enthalpischen Ursprungs ist (Tabelle S2).

Im angeregten Zustand wurde eine effiziente Kommunikation zwischen der Antenne und dem Azobenzolrest in der Dyade beobachtet, wie durch die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten für **1** ($\Phi = 3.9 \times 10^{-3}$) gegenüber denen für **2**^[14] ($\Phi = 0.12$) in *n*-Hexan verdeutlicht wird. Die vernachlässigbare Fluoreszenzemission der Antenne in der Dyade ist ein klarer Beleg für einen effizienten intramolekularen Fluoreszenzlöschungsprozess. Unter der Annahme einer Energieübertragung von der angeregten Antenne auf die Azobenzoleinheit als Ursache für die beobachtete Fluoreszenzlöschung wurden *Z*→*E*-Isomerisierungsversuche mit **1** und **3** bei 380-nm-Bestrahlung (Abbildung S7) ausgeführt. Wenn *Z*-Isomer-angereicherte PSS-Gemische identischen Bestrahlungsbedingungen ausgesetzt werden, verlief die *Z*→*E*-Isomerisierung in der Dyade **1** gegenüber der Azobenzolreferenz **3** in der Tat zum einen wesentlich effizienter ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.38$ für **1** gegenüber $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.09$ für **3**; Tabelle S1), und zum anderen konnte ein deutlich höherer *E*-Gehalt im PSS erreicht werden (*E*/*Z* = 76:24 für **1** gegenüber *E*/*Z* = 23:77 für **3**; Abbildung S7). Diese Befunde lassen auf eine effiziente Sensibilisierung des Azobenzolphotoschalters durch die verknüpfte Triarylaminantenne in Dyade **1** schließen.

Um die Natur des Sensibilisierungsmechanismus aufzuklären, wurden die Oxidations- und Reduktionspotentiale aller Verbindungen durch Cyclovoltammetrie bestimmt

(Abbildung S11, Tabelle S3). Zusätzlich wurde Spektroelektrochemie von **1** und **3** durchgeführt, um die spektroskopischen Signaturen der bei Erhöhung des anliegenden negativen Potentials erzeugten ladungstrennten Spezies zuzuordnen (Abbildungen S12 und S13). Anschließend wurden fs-zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopiemessungen an (*Z*)-**1** durchgeführt, um die Dynamik der angeregten Zustände nach Bestrahlung der Antenneneinheit ($\lambda = 380$ nm) sowie der *n*→ π^* -Bande ($\lambda = 440$ nm) des Azobenzolteils zu verstehen (Abbildungen S14 und S15). Die Untersuchung der beobachteten Transienten nach 380-nm-Anregung verdeutlicht, dass der Triarylaminrest nach Bestrahlung seine Anregungsenergie überwiegend zur Azobenzoleinheit weiterleitet, was zur Isomerisierung zum *E*-konfigurierten Photoprodukt führt. Es ist zu beachten, dass bei direkter Bestrahlung der *n*→ π^* -Bande ($\lambda = 440$ nm) nur eine vernachlässigbare Absorption im angeregten Zustand der Antenne erfolgt und die Isomerisierung entlang des konventionellen Azobenzolpfades verläuft.^[15,16] Während die gemessenen Reduktions- und Oxidationspotentiale der Komponenten einen photoinduzierten Elektronentransfer von der angeregten Antenne zum Azobenzolteil nahelegen, konnten keine ladungstrennten Spezies in den zeitaufgelösten Messungen beobachtet werden. Daher kann die Sensibilisierung einem Energietransfer zugeordnet werden. Im Hinblick auf die enge räumliche Nähe der Komponenten und deren jeweiliger HOMO- und LUMO-Niveaus sowie die geringe Oszillatorstärke der *n*→ π^* -Bande des Azobenzolrests favorisieren wir einen Dexter-Austausch-Mechanismus als wahrscheinlichsten Sensibilisierungsprozess in Dyade **1**.^[17,18]

Nach der Beschreibung der effizienten Ein-Photon-Schaltung über eine direkte *E*→*Z*-Isomerisierung und eine indirekte/sensibilisierte *Z*→*E*-Isomerisierung wurde die Zwei-Photonen-Photochromie der Dyade **1** untersucht. Zu diesem Zweck wurde die sensibilisierte *Z*→*E*-Isomerisierung von **1** mittels 750-nm-NIR-Licht eines fokussierten fs-Laserstrahls ausgelöst und durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (UPLC; Abbildung S16) verfolgt. Diese Versuche belegen eindeutig eine *Z*→*E*-Isomerisierung durch die indirekte Zwei-Photonen-Anregung (Abbildung 3). Aufgrund der indirekten Anregung über die Triarylaminantenne ist der Grad der Photoisomerisierung, der durch Zwei-Photonen-Anregung (65 % *E*-Isomergehalt im PSS) erreicht werden kann, vergleichbar mit demjenigen für die entsprechende Ein-Photon-Bestrahlung (77 % *E*-Isomer Gehalt im PSS). Darüber hinaus ist zu betonen, dass keine Zersetzungsprodukte durch die UPLC nachgewiesen werden konnten und somit Strahlungsschäden ausgeschlossen sind.

Ein Photoisomerisierungsmechanismus mit Zwei-Photonen-Anregung muss einem inversen quadratischen Leistungsgesetz folgen.^[3] Um diese Beziehung zu bestätigen, wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Photoisomerisierung als eine Funktion der verwendeten Laserleistung bestimmt (Abbildung S17).

In der Tat zeigt die doppellogarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten der *Z*→*E*-Isomerisierung gegen die verwendete Bestrahlungsleistung eine lineare Beziehung mit einer Steigung von 1.92 (Abbildung 4), was als klarer Beleg für einen Zwei-Photonen-Prozess gilt. Die geringe

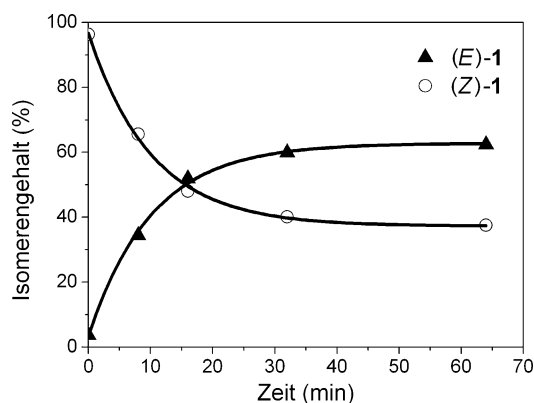


Abbildung 3. Zwei-Photonen-sensibilisierte $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung von **1** ($c = 10^{-4}$ M in *n*-Hexan, Z -angereichertes PSS-Gemisch) als Funktion der Bestrahlungszeit ($\lambda_{irr} = 750$ nm, $E_p = 8$ mJ), durch UPLC bestimmt. Die Konzentrationen des *E*- (volle Dreiecke) und *Z*-Isomers (leere Kreise) sind als Prozentsatz der gesamten Mischung ausgedrückt (Linien zeigen eine exponentielle Anpassung, $R = 0.9965$).

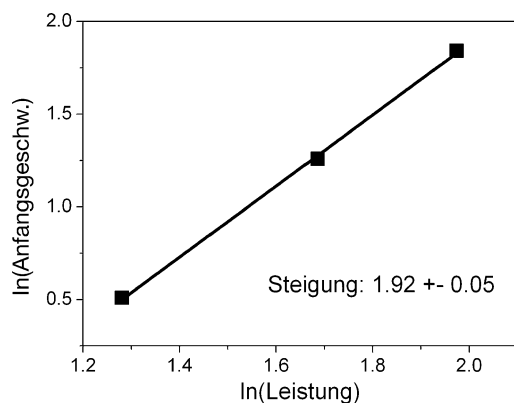


Abbildung 4. Anfangsgeschwindigkeit-Leistungs-Abhängigkeit: Natürlicher Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit der (*E*)-1-Isomerenbildung (mittels UPLC bestimmt) als Funktion des natürlichen Logarithmus der Laserleistung ($\lambda = 750$ nm, 100-fs-Pulsbreite, 500-Hz-Repetitionsrate). Die schwarze Linie zeigt eine lineare Anpassung ($R = 0.9986$) der Daten (siehe auch Abbildung S17).

Abweichung vom Idealwert 2 ist wahrscheinlich auf konkurrierende Sättigung oder Bestrahlungsschäden zurückzuführen, wie bereits in ähnlichen Fällen beschrieben wurde.^[5]

Zusammenfassend haben wir ein bistabiles Azobenzol-derivat hergestellt, dessen $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung über eine sensibilisierte Zwei-Photonen-Anregung ausgelöst werden kann. Dieser Prozess wird durch die Verknüpfung einer zwei-Photonen-absorbierenden Triarylaminantenne an einem *ortho*-fluorierten Azobenzol ermöglicht und erlaubt die Verwendung von Niedrigenergie-NIR-Photonen ($\lambda = 750$ nm) mit hoher räumlicher Auflösung. Wichtig ist, dass die direkte ein-Photon-angefasste $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung unter Verwendung von sichtbarem Licht ($\lambda = 500$ nm) quantitativ das *Z*-Isomer regeneriert, das eine beachtliche thermische Halbwertszeit von mehr als 500 Tagen bei Raumtemperatur aufweist. In weiterführenden Arbeiten bemühen wir uns derzeit darum, die Effizienz unseres Systems (durch die Erhöhung des Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts der Antenne

und der Photokonversion) zu optimieren und dieses in komplexere Molekülarchitekturen zu integrieren, um deren Eigenschaften und Funktionen mit Licht unter hoher räumlicher Auflösung zu steuern.

Danksagung

Wir danken Prof. N. P. Ernsting für die kontinuierliche Unterstützung und Kritik. Die Arbeiten wurden großzügig durch die DFG (über SFB 658 und 1078) und den ERC (über ERC-2012-STG_308117 „Light4Function“) unterstützt. BASF, Bayer Industry Services und Sasol Deutschland wird für Spenden von Chemikalien gedankt.

Stichwörter: Azobenzole · Energietransfer · Nahes Infrarot · Photochromie · Zwei-Photonen-Photochemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1544–1547
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1569–1573

- [1] M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348.
- [2] E. Abbe, *Arch. Mikrosk. Anat.* **1873**, *9*, 413.
- [3] W. R. Zipfel, R. M. Williams, W. W. Webb, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1369.
- [4] G. H. Patterson, D. W. Piston, *Biophys. J.* **2000**, *78*, 2159.
- [5] C. Xu, W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481.
- [6] a) N. Liaros, S. Couris, L. Maggini, F. De Leo, F. Cattaruzza, C. Aurisicchio, D. Bonifazi, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2961; b) R. D. Breukers, S. Janssens, S. G. Raymond, M. D. H. Bhuiyan, A. J. Kay, *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 17; c) S. W. Magennis, F. S. Mackay, A. C. Jones, K. M. Tait, P. J. Sadler, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2059; d) E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. B. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C. R. Mendonca, E. Piovesan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8970.
- [7] *Molecular Switches*, 2. Aufl. (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, Kap. 12.
- [8] J. García-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003.
- [9] J. Croissant, M. Maynadier, A. Gallud, H. P. N'Dongo, J. L. Nyalosaso, G. Derrien, C. Charnay, J. O. Durand, L. Raehm, F. Serein-Spirau, N. Cheminet, T. Jarrosson, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, M. Gary-Bobo, M. Garcia, J. Lu, F. Tamaoui, D. Tarn, T. M. Guardado-Alvarez, J. I. Zink, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13813; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14058.
- [10] M. Izquierdo-Serra, M. Gascon-Moya, J. J. Hirtz, S. Pittolo, K. E. Poskanzer, È. Ferrer, R. Alibes, F. Busque, R. Yuste, J. Hernandez, P. Gorostiza, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8693.
- [11] a) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597; b) 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.
- [12] a) A. Bhaskar, G. Ramakrishna, Z. Lu, R. Twieg, J. M. Hales, D. J. Hagan, E. V. Stryland, T. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11840; b) O. Kwon, S. Barlow, S. A. Odom, L. Beverina, N. J. Thompson, E. Zojer, J. L. Bredas, S. R. Marder, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9346; c) G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245.
- [13] A. L. Thompson, K. M. Gaab, J. Xu, C. J. Bardeen, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 671.
- [14] J. Moreno, A. L. Dobryakov, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, S. Hecht, S. A. Kovalenko, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 024311.

- [15] J. Moreno, M. Gerecke, A. Dobryakov, I. Ioffe, A. Granovsky, D. Bléger, S. Hecht, S. Kovalenko, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 12281.
- [16] M. Quick, A. L. Dobryakov, M. Gerecke, C. Richter, F. Berndt, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, R. Mahrwald, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 875.
- [17] S. Faure, C. Stern, R. Guillard, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1253.
- [18] S. Welter, N. Salluce, P. Belser, M. Groeneveld, L. De Cola, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1360.

Eingegangen am 29. September 2015
Online veröffentlicht am 17. Dezember 2015
