

## Photoschalter

## Protonenvermittelter Ringschluss eines negativ photochromen, Azulen-basierten Diarylethens

Ian Cheng-Yi Hou, Fabian Berger, Akimitsu Narita,\* Klaus Müllen\* und Stefan Hecht\*

**Abstract:** Auf Protonen ansprechende photochrome Moleküle sind aufgrund ihrer Fähigkeit, auf nicht-invasive schnelle optische Stimuli zu reagieren, und wegen der ubiquitären Bedeutung von Protonierungs- und Deprotonierungsprozessen, sehr interessant. Üblicherweise befinden sich die sauren/basischen Stellen dieser Moleküle an Heteroatomen, die orthogonal zum photoaktiven  $\pi$ -Zentrum ausgerichtet sind. In dieser Arbeit wird Azulen, ein protonensensitiver reiner Kohlenwasserstoff, in das Gerüst eines Diarylethen-Photoschalters eingebaut. Dieser zeigt einen bisher ungekannten, protonenvermittelten, negativ photochromen Ringschluss. Veränderungen seiner optischen Eigenschaften durch Protonierung, sowohl in der offenen, als auch in der geschlossenen Form, sind viel ausgeprägter als die von Diarylethen-Photoschaltern mit Säure/Base-Gruppen auf Heteroatombasis. Das einzigartige Verhalten des neuen Photoschalters kann auf die direkte Protonierung seines  $\pi$ -Systems zurückgeführt werden, was sowohl durch  $^1\text{H-NMR}$  als auch durch theoretische Berechnungen belegt wird. Unsere Ergebnisse zeigen das große Potenzial der Einbindung nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe in photochrome Systeme für die Entwicklung von molekularen Schaltern, die auf unterschiedliche Stimuli reagieren.

Auf Stimuli reagierende Moleküle sind die Grundlage der Informationsverarbeitung in biologischen wie auch synthetischen, komplexen Systemen. Unter ihnen sind photochrome Moleküle aufgrund ihrer Fähigkeit zur Umwandlung zwischen (mindestens) zwei Zuständen durch nicht-invasive und schnelle optische Stimuli bei gleichzeitig potentiell hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung besonders attraktiv.<sup>[1–6]</sup> Darüber hinaus wurden photochrome Moleküle entwickelt,<sup>[7,8]</sup> die zusätzlich zu Licht auf einen sekundären Stimulus reagieren, beispielsweise auf die Anwesenheit von Ionen,<sup>[9–12]</sup> Oxidations-/Reduktionsmitteln,<sup>[13,14]</sup> oder Säuren/

Basen.<sup>[15–17]</sup> Während einerseits der zweite Stimulus die Photochromie beeinflussen kann, wodurch potenzielle Anwendungen z. B. in logischen Bauelementen ermöglicht werden, eröffnet die Photochromie andererseits eine Möglichkeit, bestimmte molekulare Eigenschaften wie Polarität, Oxidations-/Reduktionspotential sowie Acidität/Basizität zu kontrollieren. Insbesondere die Reaktion auf pH-Änderungen ist aufgrund der grundsätzlich schnellen Kinetik von Protonierungs-/Deprotonierungsprozessen sowie der Bedeutung von Protonengradienten bei der biologischen Signalübertragung, bei Energieumwandlungsprozessen, in der supramolekularen Chemie und in der Katalyse interessant.

Generell kann die Ansprechbarkeit auf Protonen eines photochromen Systems durch den Einbau einer Säure/Base-Gruppe in Konjugation zu<sup>[15,18–21]</sup> oder als Teil<sup>[16,17,22–25]</sup> des photoaktiven Reaktionszentrums realisiert werden. Häufig verwendet werden heteroatombasierte Gruppen, z. B. Pyridin<sup>[23,26–29]</sup> oder Phenol.<sup>[16,24,30,31]</sup> Die basischen Zentren dieser funktionellen Gruppen sind die freien Elektronenpaare der Heteroatome, die orthogonal zum  $\pi$ -System stehen (Abbildung 1 a), wodurch ihr Einfluss auf das photophysikalische Verhalten des Schalters eingeschränkt ist. In starkem Kontrast dazu kann Azulen, einer der repräsentativsten nicht-alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, direkt an seinem  $\pi$ -Gerüst protoniert werden, wobei eine vinylsubstituierte aromatische Tropyliumspezies<sup>[32,33]</sup> gebildet wird. Hierdurch wird ein aromatisches System mit 10  $\pi$ -Elektronen in ein (6 + 2)  $\pi$ -System umgewandelt. Aufgrund dieser drastischen Änderung der  $\pi$ -Konjugation dürfte der Einbau eines Azulens in ein photoschaltbares Molekül zu einer noch nie dagewesenen Ansprechbarkeit auf Protonen führen, da auch die Photochromie inhärent von der Änderung der  $\pi$ -Konjugation abhängig ist.

[\*] I. C.-Y. Hou, Prof. A. Narita, Prof. K. Müllen  
Synthesechemie, Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: narita@mpip-mainz.mpg.de  
muellen@mpip-mainz.mpg.de

I. C.-Y. Hou, Prof. K. Müllen  
Department Chemie, Johannes Gutenberg-University Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)

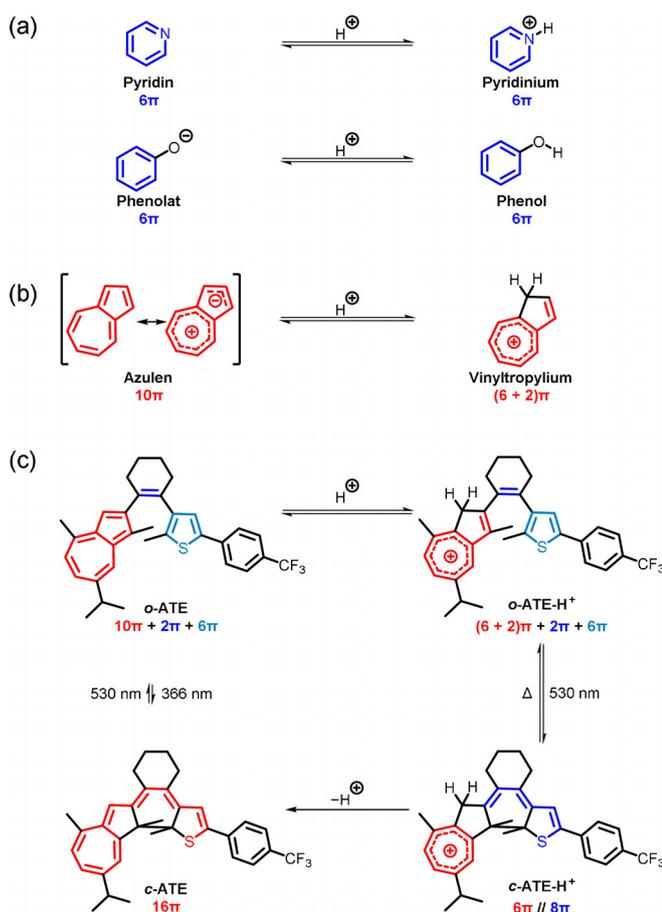
F. Berger, Prof. S. Hecht  
Department of Chemistry & IRIS Adlershof, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

Prof. A. Narita  
Organic and Carbon Nanomaterials Unit, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University  
1919-1 Tancha, Onna-son, Kunigami, Okinawa 904-0495 (Japan)

Prof. S. Hecht  
DWI – Leibniz Institut für Interaktive Materialien  
Forckenbeckstr. 50, 52074 Aachen (Deutschland)  
und  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University  
Worringer Weg 2, 52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: hecht@dwil.rwth-aachen.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202007989> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



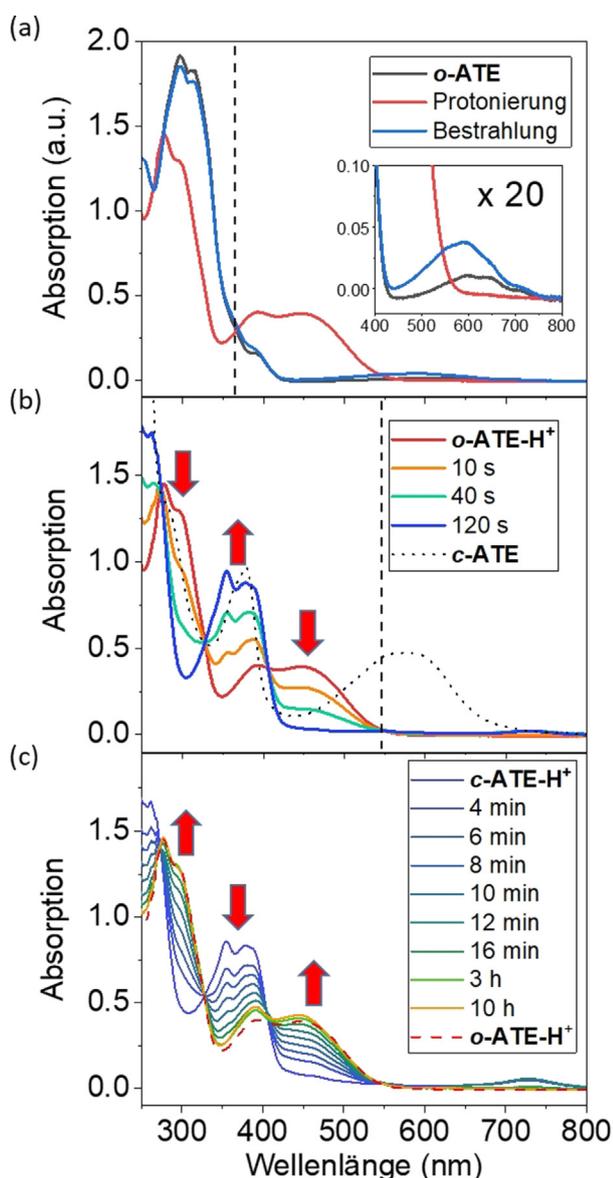
**Abbildung 1.** (a) Pyridin und Phenolat, sowie deren konjugierte Säuren Pyridinium und Phenol. (b) Gleichgewicht zwischen Azulen (dargestellt durch zwei repräsentative Resonanzstrukturen) und die zugehörige, konjugierte Säure. (c) Protonenvermittelte Photochromie des Azulen-basierten Diarylethens **ATE** in dessen offener (oben) und geschlossener (unten) Form, sowie deren konjugierte Säuren.

Bislang wurde Azulen nur selten als Teil des Gerüsts von Photoschaltern verwendet,<sup>[34–38]</sup> und die protonensensitive Photochromie wurde nur vereinzelt bei Cyanostilben-Photoschaltern untersucht.<sup>[39–41]</sup> Um das volle Potenzial der Protonensensitivität von Azulen für die Entwicklung neuartiger molekularer Photoschalter zu entschlüsseln, wird nachfolgend der Einfluss des Einbaus in das Gerüst eines Diarylethen-Photoschalters (DAE) untersucht. In dieser Arbeit synthetisierten wir Azulenylthienylethen (**ATE**), das als Arylrest das natürlich vorkommende und kommerziell erhältlichen terpenoiden Azulen-Derivat Guajazulen enthält (Abbildung 1c). Im deutlichen Gegensatz zu den meisten DAE-Photoschaltern, die aufgrund eines ausgedehnten konjugierten Systems in der geschlossenen Form positiv photochrom sind, führt die Photocyclisierung des protonierten offenen Isomers, **o-ATE-H<sup>+</sup>**, zu einer hypsochromen Verschiebung der stärksten Absorptionsbande im sichtbaren Wellenbereich um 100 nm und stellt daher ein Beispiel für negative Photochromie dar. Außerdem verursacht die Protonierung von **o-ATE** und die Deprotonierung von **c-ATE-H<sup>+</sup>** jeweils eine hypsochrome Verschiebung der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge um mehr als 120 nm. Diese ist deutlich ausgeprägter als bei DAE-

Photoschaltern, deren heteroatombasierten Säure/Base-Gruppen protoniert/deprotoniert werden. Darüber hinaus weist **ATE** eine ausgeprägte protonenabhängige Photochromie auf. Das protonierte offene Isomer **o-ATE-H<sup>+</sup>** zeigt hierbei eine effizientere Photocyclisierung im Vergleich zu seiner konjugierten Base **o-ATE**. Unsere Ergebnisse demonstrieren das große Potential des Einbaus von Azulen in photochrome Moleküle für die Entwicklung von molekularen Photoschaltern, die auf unterschiedliche Stimuli ansprechen.

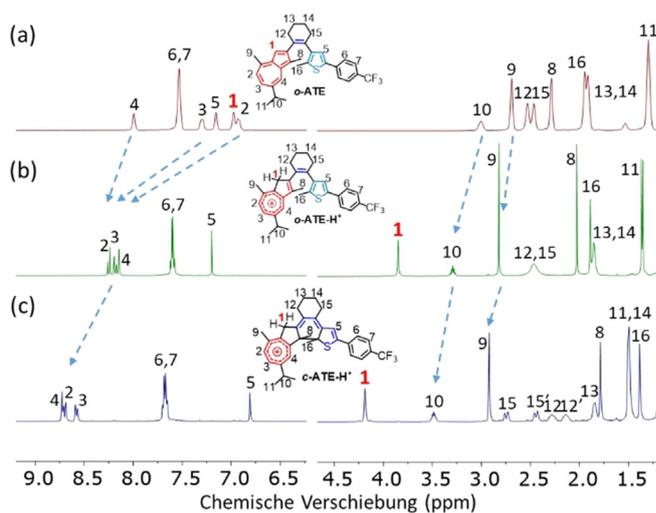
Die Synthese von **o-ATE** erfolgte zuerst durch eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung<sup>[42]</sup> zwischen Cyclohexanon und 3-Brom-2-methyl-5-[4-(trifluormethyl)phenyl]thiophen,<sup>[43]</sup> gefolgt von einer Umwandlung in das entsprechende Enoltriflat. Anschließend wurde die Guaiazulenylgruppe über eine Suzuki-Kupplung mit 2-Guaiazulenylboronsäurepinakolester eingeführt (siehe Schema S1).<sup>[44]</sup> **o-ATE** weist eine schwache ( $\epsilon \approx 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und eine breite (480–750 nm) Absorptionsbande im sichtbaren Wellenbereich auf (Abbildung 2a, schwarze Linie), die einem typischen  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang von Azulen-Derivaten zugeordnet werden kann.<sup>[45,46]</sup> Außerdem zeigt sich das „blaue Fenster“ von Azulen bei 430–480 nm. Unter Verwendung dieser charakteristischen Absorptionsmerkmale wurde die Reaktion von **o-ATE** unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen und der Zugabe von Säure untersucht. Die Photochromie von **o-ATE** scheint eher ineffizient zu sein, da die Bestrahlung bei 365 nm für 5 Minuten nur zu geringen spektralen Veränderungen führt (Abbildung 2a, blaue Linie). Auffällig ist, dass die Absorptionsbande bei etwa 600 nm (Abbildung 2a, eingesetzt) in ihrer Intensität zunimmt und von einer Abnahme der UV-Absorption begleitet wird. Dies stellt ein typisches spektrales Merkmal von DAE-Photoschaltern während der Photocyclisierung dar<sup>[7,8]</sup> und deutet auf die Bildung von **c-ATE** hin. Bei längerer Bestrahlung folgen die Spektren diesem Trend weiter und weisen einen klaren isosbestischen Punkt bei 343 nm auf. Allerdings wird selbst nach 70-minütiger Bestrahlung der photostationäre Zustand (PSS) nicht erreicht (siehe Abbildung S1b). Die Bestrahlung des  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergangs von Azulen mit einer 660 nm-LED führte trotz langer Bestrahlungsdauer von 16 h nur zu geringfügigen Veränderungen des Spektrums (siehe Abbildung S1 a). Ebenso waren Versuche, das in situ gebildete, ringgeschlossene **c-ATE** durch Bestrahlung bei 546 nm zurückzuschalten, nicht erfolgreich (siehe Abbildung S1c). Diese Ergebnisse deuten auf sehr niedrige Quantenausbeuten sowohl für den Ringschluss als auch für die Ringöffnung von **o-ATE** und **c-ATE** hin.

Wird **o-ATE** mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt, verliert die UV-Absorptionsbande bei etwa 300 nm an Intensität und wird blauverschoben, während eine intensive Absorptionsbande zwischen 350 und 550 nm gebildet wird (Abbildung 2a, rote Linie). Die beobachteten Änderungen des Spektrums ähneln denen von protonierten Guaiazulen-Derivaten.<sup>[47]</sup> Die Protonierung selbst und die Position der Protonierung wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verifiziert (Abbildung 3a,b).<sup>[47–49]</sup> Das charakteristische Protonensignal der 1-Position des **o-ATE** (rote Zahl in Abbildung 3a), das ursprünglich im aromatischen Bereich bei 7,0 ppm lag (Abbildung 3a), verschwindet während der Protonierung und Bildung von **o-ATE-H<sup>+</sup>** (Abbildung 3b). Stattdessen er-



**Abbildung 2.** UV/Vis Absorptionsspektren von (a) *o*-ATE ( $5.0 \times 10^{-5}$  M in Cyclohexan, schwarz) entweder nach Bestrahlung bei 365 nm für 5 Minuten (blau) oder nach Hinzugabe von TFA ( $3.0 \times 10^{-2}$  M), wodurch sich *o*-ATE- $H^+$  bildet (rot). (b) *o*-ATE- $H^+$  (rot) durch Bestrahlung bei 546 nm für 2 Minuten bei  $-30^\circ\text{C}$  wird *c*-ATE- $H^+$  (blau) erhalten und durch nachfolgende Zugabe von Triethylamin ( $9.0 \times 10^{-2}$  M) im Überschuss wird *c*-ATE (schwarz) erhalten. (c) Thermische Ringöffnung von *c*-ATE- $H^+$  zu *o*-ATE- $H^+$  bei Raumtemperatur. Bestrahlungswellenlängen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

scheint ein allylisches Protonensignal mit doppelter relativer Intensität bei 3,9 ppm. Dies deutet auf eine ausschließliche Protonierung der 1-Position hin. Solch eine spektrale Änderung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist typischerweise auf die Protonierung von Azulen-Derivaten und die einhergehende Bildung von Tropyliumspezies zurückzuführen.<sup>[47,49]</sup> Zudem ist anzumerken, dass die Protonensignale von *o*-ATE im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *o*-ATE- $H^+$  (Abbildung 3b) und der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang von Azulen im UV/Vis-Absorptionsspektrum von *o*-ATE- $H^+$  verschwinden (Abbildung 2a, Ausschnitt).



**Abbildung 3.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrale in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : (a) *o*-ATE bei 298 K, (b) *o*-ATE- $H^+$  bei 248 K unter Verwendung von 16 äquiv. TFA und (c) *c*-ATE- $H^+$  bei 248 K erzeugt durch in situ Bestrahlung (b) bei 565 nm.

Diese spektralen Veränderungen weisen auf eine vollständige Umwandlung von *o*-ATE in *o*-ATE- $H^+$  durch die TFA-Zugabe hin. Die thermische Stabilität von *o*-ATE- $H^+$  bei Raumtemperatur konnte gezeigt werden, da über einen Zeitraum von 16 h im Dunkeln keine signifikanten spektralen Änderungen der UV/Vis-Absorption von *o*-ATE- $H^+$  auftraten (siehe Abbildung S2). Über längere Zeiträume (eine Woche) wurde jedoch Zersetzung beobachtet.

Bemerkenswerterweise und im starken Kontrast zu *o*-ATE ist die Photochromie der protonierten Spezies *o*-ATE- $H^+$  deutlich verändert und ihre Effizienz erheblich verbessert. Wird eine Lösung von *o*-ATE- $H^+$  bei 546 nm bestrahlt, so verändert sich ihr UV/Vis-Absorptionsspektrum innerhalb von 2 Minuten vollständig (Abbildung 2b). Darüber hinaus weist die stärkste Absorptionsbande im sichtbaren Licht (Absorptionskante bei ca. 415 nm) des gebildeten Photoreaktionsproduktes eine deutliche Blauverschiebung um mehr als 100 nm gegenüber der von *o*-ATE- $H^+$  (Absorptionskante bei ca. 545 nm) auf (Abbildung 2b). Aufgrund dessen entfärbt sich *o*-ATE- $H^+$  nach der Photoreaktion fast vollständig und zeigt negative Photochromie. Außerdem werden klare isosbestische Punkte beobachtet, die auf eine eindeutige Umwandlung von genau einem Ausgangszustand in genau einen Endzustand hinweisen. Dies wird durch die entsprechenden Extinktionsdifferenzdiagramme weiter verdeutlicht (siehe Abbildung S3). Die Art des photochemischen Produktes wird weiterhin durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Bei Bestrahlung einer  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von *o*-ATE- $H^+$  bei 565 nm wird eine allmähliche Veränderung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit einem eindeutigen Übergang zwischen zwei Spezies beobachtet (siehe Abbildung S4). Dies entspricht einer quantitativen Bildung von *c*-ATE- $H^+$  durch photochemischen Ringschluss von *o*-ATE- $H^+$  (Abbildung 3c). Interessanterweise findet nach der Bildung von *c*-ATE- $H^+$  kein Protonentransfer des allylischen Protons in 1-Position statt, wodurch die  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Tropyliumrest und dem Cyclohexadien wiederhergestellt würde, obwohl quan-

tenchemische Berechnungen darauf hindeuten, dass die basischste Position von **c-ATE-H** nicht im Guaiazulengerüst, sondern im Thiophenfragment lokalisiert ist und ein Energiegewinn von  $-48 \text{ kJ mol}^{-1}$  möglich wäre (siehe Abbildung S5). Stattdessen ist das Tropyliumkation in **c-ATE-H** isoliert, weshalb die positive Ladung im Vergleich zu der von **o-ATE-H** stärker lokalisiert ist. Infolgedessen sind die Signale der Protonen des Guaiazulen-Gerüsts im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **c-ATE-H** im Vergleich zu denen von **o-ATE-H** tieffeldverschoben (siehe blaue Pfeile in Abbildungen 3b,c).

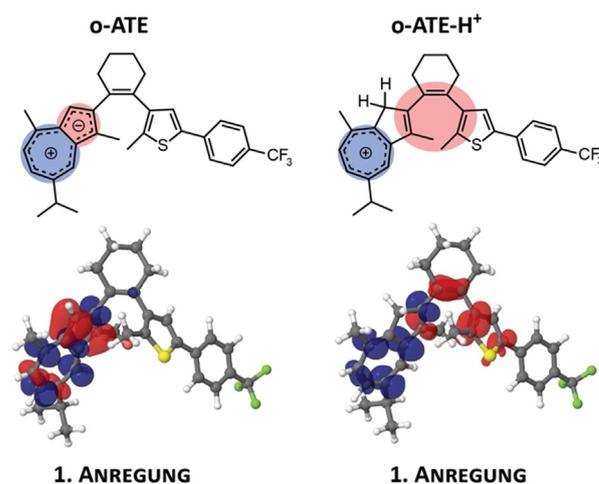
Trotz der Isolierung des Tropyliumkations vom Rest des konjugierten  $\pi$ -Systems bleibt eine leichte Wechselwirkung zwischen Tropylium und Cyclohexen bestehen. Diese Wechselwirkung manifestiert sich in dem schwachen  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang von **c-ATE-H**, der bei 730 nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum liegt (Abbildung 2b). Die Elektronendichte geht aus dem Thiophen-Cyclohexen-Gerüst in den Tropyliumrest in Folge der Anregung, die Ladungstransfercharakter aufweist, über. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen bestätigt (siehe Abbildung S6).

Analog zu bekannten protonensensitiven DAE-Photoschaltern durchläuft das geschlossene Isomer **c-ATE-H** eine thermische Ringöffnung mit einer Halbwertszeit von etwa 7 Minuten bei Raumtemperatur (Abbildung 2c).<sup>[21,22,42]</sup> Es anzumerken, dass die Reaktion nicht zu dem exakt gleichen Absorptionsspektrum von **o-ATE-H** führte, was darauf hindeutet, dass die thermische Rückreaktion mit einer gewissen Zersetzung von **ATE** einherging (Abbildung 2c und S2). Die photochemische Ringöffnung von **c-ATE-H** durch Bestrahlung bei 365 nm oder 740 nm erwies sich als ineffizient (siehe Abbildung S7). Wichtig ist, dass die in situ Deprotonierung von **c-ATE-H** mit Triethylamin das neutrale geschlossene Isomer **c-ATE** lieferte, welches bei 450–700 nm eine typische Absorptionsbande von geschlossenen DAE-Photoschaltern zeigt (Abbildung 2b, schwarze gestrichelte Linie).<sup>[7,8]</sup> Diese Absorptionsbande ist etwas stärker rotverschoben als die von **c-ATE**, welche durch die direkte Photoreaktion von **o-ATE** erhalten wurde (siehe Abbildung S8). Diese Abweichung ließe sich dadurch erklären, dass der direkte photochemische Ringschluss von **o-ATE** zu einer Mischung von zwei Regioisomeren führen könnte, während die Photoreaktion von **o-ATE-H** regioselektiv ist (siehe Abbildung S9). Es treten nur vernachlässigbare Änderungen des UV/Vis-Absorptionsspektrums auf, wenn eine Lösung von **c-ATE** für 7 h bei Raumtemperatur im Dunkeln verbleibt (siehe Abbildung S10). Im Gegensatz zu **c-ATE-H** ist die neutrale Form von **c-ATE** somit thermisch stabil. Die photochemische Ringöffnung von **c-ATE** ist ebenfalls ineffizient (siehe Abbildung S11). Die zugeordneten Strukturen der beiden Schaltzustandspare, **o-ATE**, **o-ATE-H**, **c-ATE**, und **c-ATE-H**, werden durch berechnete UV/Vis-Absorptionsspektren bestätigt (siehe Abbildung S12), welche eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren aufweisen.

Obwohl negativ photochrom<sup>[50,51]</sup> und protonenvermittelte photochemische<sup>[18,21,23,24,28,52]</sup> Ringschlussreaktionen für verschiedene DAE-Photoschalter separat beschrieben wurden, stellt **ATE** nach unserem Wissen den ersten Photo-

schalter dar, der eine protonenvermittelte, negativ photochrome Ringschlussreaktion zeigt. Darüber hinaus verursacht die Protonierung von **o-ATE** und die Deprotonierung von **c-ATE-H** ausgeprägte Änderungen des Spektrums, wobei die Absorptionskanten der  $S_0 \rightarrow S_1$  Anregungen in beiden Fällen um mehr als 120 nm hypsochrom verschoben werden (Abbildungen 2a,b). Die spektralen Änderungen sind wesentlich größer im Vergleich zu anderen protonenempfindlichen DAE-Photoschaltern, die heteroatombasierte funktionelle Säure/Base-Gruppen enthalten, welche spektrale Änderungen von weniger als 50 nm durch Protonierung bzw. Deprotonierung aufweisen.<sup>[34–41]</sup> Obwohl über die Protonensensitivität von Photoschaltern die Azulen enthalten, sporadisch berichtet wurde,<sup>[39–41]</sup> zeigen unsere  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen deutlich, dass die einzigartigen Eigenschaften unseres Systems von der Protonierung der Azuleneinheit herrühren, welche *unmittelbar* im photoreaktiven Bereich lokalisiert ist. Am wichtigsten ist jedoch, dass die  $\pi$ -Konjugation zwischen der Tropyliumeinheit und dem restlichen  $\pi$ -System nach der Umwandlung von **o-ATE-H** in **c-ATE-H** stark vermindert ist (Abbildung 3c), was zu dem negativ photochromen Ringschluss führt, welcher für bisherige DAE-Photoschalter nicht beobachtet wurde.

Das einzigartige photochemische Verhalten von **ATE** sowie dessen starke Abhängigkeit von der Protonierung lässt sich durch die Art der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge von **o-ATE** und **o-ATE-H** erklären (siehe Abbildung S13 und Tabelle S1). Der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang der protonierten Form **o-ATE-H** ist 35-mal intensiver als der von **o-ATE**. Wichtiger ist jedoch, dass die  $S_0 \rightarrow S_1$  Anregung von **o-ATE** einem lokalen Ladungstransfer entspricht, der die Elektronendichte von dem fünfgliedrigen Ring auf den siebengliedrigen Azulenring verschiebt (Abbildung 4). Diese Anregung hat einen geringen Einfluss auf die Elektronendichte im photoreaktiven Trienabschnitt des DAE-Photoschalters. Die Elektronendichte wird durch die  $S_0 \rightarrow S_1$  Anregung von **o-ATE-H** ebenfalls in den sieben-



**Abbildung 4.** Schematische Darstellung und berechnete Elektronendichte-Veränderungen (Elektronendifferenzdichten) des  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergangs von **o-ATE** und **o-ATE-H**. Rote bzw. blaue Bereiche verweisen auf die Abnahme bzw. Zunahme der Elektronendichte während der Anregung.

gliedrigen Azulenring verschoben. Jedoch ist die Elektronendichte des fünfgliedrigen Azulenrings durch Protonierung bereits reduziert. Infolgedessen führt die  $S_0 \rightarrow S_1$  Anregung von **o-ATE-H<sup>+</sup>** zu einer Depopulation von Orbitalen, die den Doppelbindungen des Trienzentrums ähneln (Abbildung 4). Diese Depopulation entspricht der Reorganisation der Elektronendichte, die während des Ringschlusses von DAE-Photoschaltern auftritt, wodurch eine ähnliche Elektronendichteverteilung wie im geschlossenen Isomer erzeugt wird. Die anschließende Relaxation der Elektronendichte, welche die Aromatizität des Tropyliums wiederherstellt, kann nun zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führen und die viel höhere Photoreaktivität von **o-ATE-H<sup>+</sup>** im Vergleich zu **o-ATE** erklären. Zusammenfassend wurde ein neuer DAE-basierter Photoschalter synthetisiert, der eine säuresensitive Azuleneinheit direkt im photoreaktiven Zentrum enthält. Während der photochemische Ringschluss und -öffnung im neutralen Zustand ineffizient sind, steigert die Protonierung des Azulens die Photoeffizienz erheblich und verursacht deutliche Veränderungen der Spektren, sowie die negative Photochromie. Diese protonenvermittelte negative Photochromie dürfte sich als besonders nützlich für Anwendungen in optischen Speichern erweisen, welche Daten in einem photoaktiven, thermisch labilen Zustand (protonierte Form) schreiben und löschen und in einem photoinaktiven Zustand (neutrale Form) zerstörungsfrei lesen können. Diese Ergebnisse unterstreichen den vorteilhaften Effekt der bisher ungekannten Einbindung der Azuleneinheit auf das photochrome Verhalten von DAE-Photoschaltern, wodurch sich Möglichkeiten für die Entwicklung neuer photochromer Materialien eröffnen, die auf unterschiedliche Stimuli ansprechen.

### Danksagung

Die Autoren danken der Max-Planck-Gesellschaft, der EK im Rahmen des Marie Skłodowska-Curie ITN Projektes iSwitch (GA-642196), und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG via SFB951 – Projektnummer 182087777) für die finanzielle Unterstützung. F.B. ist der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Vergabe eines Promotionsstipendiums zu Dank verpflichtet. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Azulen · Diarylethen · Negative Photochromie · Photochemie · Säure-Base-Gleichgewicht

- 
- [1] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2011.  
 [2] A. S. Lubbe, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1052–1079.

- [3] D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, 34, 29–40.  
 [4] H. Wang, H. K. Bisoyi, B. X. Li, M. E. McConney, T. J. Bunning, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 2684–2687.  
 [5] E. Carrascosa, C. Petermayer, M. S. Scholz, J. N. Bull, H. Dube, E. J. Bieske, *ChemPhysChem* **2020**, 21, 680–685.  
 [6] J. Alves, S. Wiedbrauk, D. Gräfe, S. L. Walden, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 809–813.  
 [7] S. Z. Pu, Q. Sun, C. Bin Fan, R. J. Wang, G. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 3075–3093.  
 [8] J. Zhang, H. Tian, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1701278.  
 [9] R. J. Li, J. J. Holstein, W. G. Hiller, J. Andréasson, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2097–2103.  
 [10] T. Weng, K. Zhang, B. Wu, X. Chen, Q. Zou, T. Zeng, L. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15281–15287.  
 [11] H. Tian, B. Qin, R. Yao, X. Zhao, S. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 2104–2107.  
 [12] X. G. Hu, X. L. Li, S. H. Kim, K.-H. Ahn, S. I. Yang, *Dye. Pigment.* **2020**, 172, 107869.  
 [13] T. Koshido, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6110–6114.  
 [14] N. A. Simeth, A. C. Kneutinger, R. Sterner, B. König, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6474–6483.  
 [15] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8305–8309.  
 [16] A. G. Lvov, A. V. Yadykov, K. A. Lyssenko, F. W. Heinemann, V. Z. Shirinian, M. M. Khusniyarov, *Org. Lett.* **2020**, 22, 604–609.  
 [17] J. Gurke, Š. Budzák, B. M. Schmidt, D. Jacquemin, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4797–4801.  
 [18] Y. Tatsumi, N. Fujinaga, M. Kasuno, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *New J. Chem.* **2014**, 38, 5706–5714.  
 [19] G. Szalóki, G. Sevez, J. Berthet, J. L. Pozzo, S. Delbaere, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13510–13513.  
 [20] J. Wolf, T. Huhn, U. E. Steiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 6066–6075.  
 [21] J. Gurke, M. Quick, N. P. Ernsting, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2150–2153.  
 [22] C. Coudret, T. Nakagawa, T. Kawai, J. C. Micheau, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1386–1392.  
 [23] H. Lan, G. Lv, Y. Wen, Y. Mao, C. Huang, T. Yi, *Dye. Pigment.* **2016**, 131, 18–23.  
 [24] R. Wang, N. Wang, S. Pu, X. Zhang, G. Liu, Y. Dai, *Dye. Pigment.* **2017**, 146, 445–454.  
 [25] S. Aiken, R. J. L. Edgar, C. D. Gabbutt, B. M. Heron, P. A. Hobson, *Dye. Pigment.* **2018**, 149, 92–121.  
 [26] M. Singer, A. Jäschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8372–8377.  
 [27] S. Pu, C. Zheng, Q. Sun, G. Liu, C. Fan, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8036–8038.  
 [28] K. Yumoto, M. Irie, K. Matsuda, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2051–2054.  
 [29] G. Liu, M. Liu, S. Pu, C. Fan, S. Cui, *Dye. Pigment.* **2012**, 95, 553–562.  
 [30] T. Yamaguchi, Y. Kamihashi, T. Ozeki, A. Uyama, J. I. Kitai, M. Kasuno, K. Sumaru, Y. Kimura, S. Yokojima, S. Nakamura, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 528–538.  
 [31] Y. Odo, K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4283–4288.  
 [32] J. Schulze, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 322–326.  
 [33] F. A. Long, T. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 327–331.  
 [34] J. I. Kitai, T. Kobayashi, W. Uchida, M. Hatakeyama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3270–3276.  
 [35] E. A. Dragu, A. E. Ion, S. Shova, D. Bala, C. Mihailciuc, M. Voicescu, S. Ionescu, S. Nica, *RSC Adv.* **2015**, 5, 63282–63286.  
 [36] T. Karatsu, A. Kitamura, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1674–1679.

- [37] S. Cai, W. Deng, F. Huang, L. Chen, C. Tang, W. He, S. Long, R. Li, Z. Tan, J. Liu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3829–3833; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3869–3873.
- [38] Y. Gong, Y. Zhou, B. Yue, B. Wu, R. Sun, S. Qu, L. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22511–22518.
- [39] Y. Zhou, L. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10306–10309.
- [40] Y. Zhou, Q. Zou, J. Qiu, L. Wang, L. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 550–556.
- [41] Y. Zhou, Y. Zhuang, X. Li, H. Ågren, L. Yu, J. Ding, L. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7642–7647.
- [42] C. Jurissek, F. Berger, F. Eisenreich, M. Kathan, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1945–1949.
- [43] S. Fredrich, A. Bonasera, V. Valderrey, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6432–6440.
- [44] M. Narita, T. Murafuji, S. Yamashita, M. Fujinaga, K. Hiyama, Y. Oka, F. Tani, S. Kamijo, K. Ishiguro, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1298–1303.
- [45] R. P. Steer, *J. Photochem. Photobiol. C* **2019**, *40*, 68–80.
- [46] L. Ou, Y. Zhou, B. Wu, L. Zhu, *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1903–1907.
- [47] E. H. Ghazvini Zadeh, S. Tang, A. W. Woodward, T. Liu, M. V. Bondar, K. D. Belfield, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8495–8503.
- [48] E. Amir, R. J. Amir, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046–10049.
- [49] I. C.-Y. Hou, V. Shetti, S.-L. Huang, K.-L. Liu, C.-Y. Chao, S.-C. Lin, Y.-J. Lin, L.-Y. Chen, T.-Y. Luh, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 773–778.
- [50] T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie, *Chem. Commun.* **2008**, 3924–3926.
- [51] P. Ravat, T. Šolomek, D. Häussinger, O. Blacque, M. Juriček, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10839–10847.
- [52] K. Uchida, T. Matsuoka, S. Kobatake, T. Yamaguchi, M. Irie, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4559–4565.

Manuskript erhalten: 4. Juni 2020

Akzeptierte Fassung online: 7. Juli 2020

Endgültige Fassung online: 19. August 2020