

# Lichtinduziertes Schalten der Leitfähigkeit von MOFs mit eingelagertem Spiropyran

Shubham Garg, Heidi Schwartz, Mariana Kozłowska, Anemar Bruno Kanj, Kai Müller, Wolfgang Wenzel, Uwe Ruschewitz und Lars Heinke\*

**Abstract:** Leitfähige metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) und intelligente, durch verschiedene Stimuli anregbare MOFs werden aktuell intensiv aufgrund ihrer Eignung in der Energiegewinnung und -speicherung sowie Signalverarbeitung untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde die elektronische Leitfähigkeit von MOF Filmen des Typs UiO 67 mit eingelagertem photoschaltbarem nitro substituierten Spiropyran untersucht. Bei Bestrahlung mit UV Licht kommt es zur reversiblen Isomerisierung des Spiropyrans (SP) von seiner geschlossenen SP Form in die offene Merocyanin (MC) Form. Bei letzterem handelt es sich um ein zwitterionisches Molekül mit einem delokalisierten konjugierten p Elektronensystem. Wir konnten zeigen, dass diese lichtinduzierte SP zu MC Isomerisierung zur gezielten Steuerung der Leitfähigkeit dieses SP@UiO 67 Films führt, wobei die elektrische Leitfähigkeit um eine Größenordnung erhöht werden konnte. Diese Ergebnisse werden zur Entwicklung einer neuen Generation photoelektronischer Bauteile auf Basis intelligenter Hybridmaterialien beitragen.

**N**anoporöse Hybridmaterialien mit Leiter und Halbleitereigenschaften sind aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungen als chemische Sensoren, Super Kondensatoren und Batterien eine vielversprechende Substanzklasse.<sup>[1]</sup> Metallorganische Gerüstverbindungen, bestehend aus Metall Knoten, die durch organische Linkermoleküle miteinander verbrückt sind, bilden eine Untergruppe der kristallinen nanoporösen Hybridmaterialien.<sup>[2]</sup> Aufgrund ihrer Vielfalt und der Möglichkeit, ihre Eigenschaften gezielt durch Modifizierung ihrer Komponenten einzustellen, werden MOFs in Hinblick auf mögliche Anwendungen als Halbleiter untersucht.<sup>[3]</sup> Zudem können funktionelle MOF Materialien mit

steuerbaren Eigenschaften durch die Einlagerung von photochromen Molekülen,<sup>[4]</sup> wie Azobenzolen, Diarylethenen und Spiropyranen,<sup>[5]</sup> hergestellt werden. Dabei wurden durch Azobenzol, häufig substituiert an das Linkermolekül,<sup>[5c]</sup> sowohl die Absorptionseigenschaften,<sup>[6]</sup> die Adsorptionen<sup>[7]</sup> und die Diffusionseigenschaften von Gastmolekülen<sup>[8]</sup> und die Membrantrennleistung<sup>[9]</sup> beeinflusst. Mit Diarylethenen hingegen wurden die Absorptionseigenschaften,<sup>[10]</sup> Membrandurchlässigkeit<sup>[11]</sup> und die Singulett Sauerstoffproduktionsraten<sup>[12]</sup> des Materials geschaltet. Bisher befasst sich nur eine kleine Anzahl von Publikationen mit Spiropyranen in MOFs, bei denen der Photoschalter entweder als Gastmolekül nicht kovalent gebunden in den Poren vorliegt<sup>[13]</sup> oder als Substituent am Linker in das MOF Gerüst eingebracht wurde.<sup>[14]</sup> Die Bestrahlung mit UV Licht löst die Isomerisierung der geschlossenen SP Form zur offenen, zwitterionischen MC Form aus. Dabei verändert sich zum einen die Länge des Farbstoffes von 12.2 Å zu 14.0 Å, und zum anderen kommt es zur Vergrößerung des konjugierten p Elektronensystems. Durch thermische Relaxation oder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht isomerisiert MC wieder zurück in die thermodynamisch stabile SP Form. Details zur SP zu MC Isomerisierung finden sich in der Ref. [15]. Es konnte gezeigt werden, dass die SP zu MC Isomerisierung zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von einzelnen Spiropyran Molekülen<sup>[16]</sup> und Monolagen<sup>[17]</sup> führt. Das Schalten der Leitfähigkeit von einzelnen Molekülen sowie Monolagen konnte auch für Diarylethene beobachtet werden.<sup>[18]</sup> Die Erweiterung des Leitfähigkeitsschaltens auf Basis der molekularen Photoisomerisierung auf dreidimensionale Materialien stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Solche Materialien können als optische Speichermedien<sup>[19]</sup> und Schalter sowie als intelligente Sensoren eingesetzt werden.

Bisher konnte gezeigt werden, dass Polymere mit Diarylethenen für Leitfähigkeits Photoschalten verwendet werden können, in denen das Diarylethen als Loch oder Elektrodenblockschicht fungieren kann.<sup>[20]</sup> Die Effizienz dieses Diarylethen in Polymer Leitfähigkeitsschaltens wurde durch Transistoranordnungen verstärkt.<sup>[21]</sup> Durch die Verwendung von Spiropyran in Kombination mit leitfähigen Polymeren, die auf die Polarität von Spiropyran reagieren, wurde ein Leitfähigkeitsschalten um den Faktor 2.5 realisiert.<sup>[22]</sup> Das Schalten der elektronischen Eigenschaften eines dreidimensionalen Materials basierend auf Elektronendelokalisation wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Darüber hinaus wurde die lichtinduzierte Steuerung der Protonen leitfähigkeit der eingelagerten Gastmoleküle kürzlich mit einem azobenzolhaltigen MOF vorgestellt.<sup>[23]</sup> Das reversible,

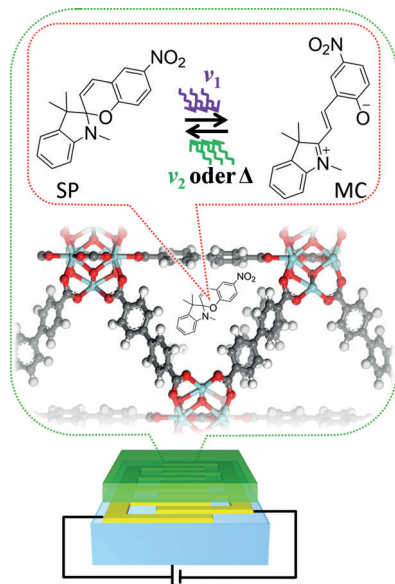
[\*] S. Garg, A. B. Kanj, K. Müller, Dr. L. Heinke  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)  
Hermann von Helmholtz Platz 1  
76344 Eggenstein Leopoldshafen (Deutschland)  
E Mail: Lars.Heinke@KIT.edu

Dr. H. Schwartz, Prof. Dr. U. Ruschewitz  
Department für Chemie, Universität zu Köln  
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)

Dr. M. Kozłowska, Prof. Dr. W. Wenzel  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Nanotechnologie (INT)  
Hermann von Helmholtz Platz 1  
76344 Eggenstein Leopoldshafen (Deutschland)

lichtinduzierte Schalten der elektronischen Eigenschaften eines MOF Materials konnte bisher nicht gezeigt werden.

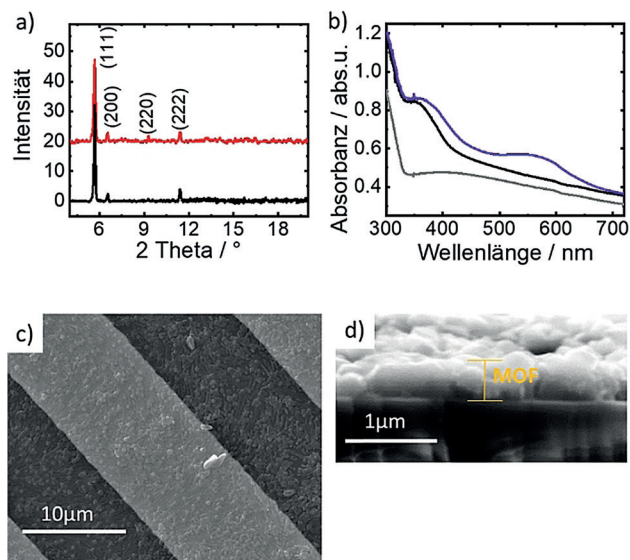
In der vorliegenden Arbeit präsentieren wir ein photoschaltbares Hybridmaterial bestehend aus einem nitro substituierten SP eingelagert in einen MOF Film des Typs UiO 67 (Abbildung 1). Dieses MOF wurde als poröse Wirtsstruktur



**Abbildung 1.** Photoschaltbarer MOF Film mit UiO 67 Struktur und ein eingelagertem SP. Farbcode: C Atome sind in grau, O in rot, N in blau, Zr in cyan und H in weiß dargestellt. Die lichtinduzierte SP zu MC Isomerisierung ist darüber verbildlicht. Ein Schema des SURMOF Films (grün) auf interdigitalen Goldelektroden (gelb) auf Quarzglas (hell blau) ist darunter gezeigt.

aufgrund der unpolaren Poren mit vollständig abgesättigten Metall Koordinationsstellen ausgewählt. Die unpolare Poren Umgebung führt zu (geschlossenem) Spiropyran als thermodynamisch stabile Form,<sup>[13]</sup> die bei UV Bestrahlung zur (offenen) Merocyanin Form isomerisiert werden kann. Die SP Beladung aus der Lösung wurde durch Röntgenbeugung, UV Vis Spektroskopie und energiedispersive Röntgen (EDX) Spektroskopie bestätigt. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde die Probe auf interdigitale Goldelektroden auf einem Quarzsubstrat aufgebracht. Die DC Leitfähigkeitsmessungen zeigen eine Erhöhung der Leitfähigkeit um eine Größenordnung bei Schalten von der SP zur MC Form. Durch thermische Relaxation isomerisiert MC wieder zurück zur SP Form, und die anfängliche Leitfähigkeit von SP@UiO 67 wird wieder erreicht. Somit können wir in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal die photokontrollierte elektronische Leitfähigkeit eines nanoporösen, kristallinen Hybridmaterials belegen.

Die Darstellung der UiO 67 MOF Filme erfolgte gemäß der bekannten Literaturvorschriften.<sup>[24]</sup> Die Phasenreinheit sowie die Kristallinität des Films wurden röntgenographisch nachgewiesen (Abbildung 2 a). Dabei fand das Wachstum des Film hauptsächlich in [111] Richtung statt, wie es auch in Ref. [24] beobachtet wurde. Bei Beladung des UiO 67 MOF



**Abbildung 2.** a) Röntgendiffraktogramm des UiO 67 Films vor (schwarz) und nach (rot) Beladung mit Spiropyran. b) UV Vis Spektren des UiO 67 Films vor Beladung (grau), nach Beladung mit SP (schwarz) und nach Bestrahlung mit UV Licht, 5 min (violett). Oberflächenaufsicht (c) und Querschnitt (d) des SP@UiO 67 Films auf interdigitalen Goldelektroden, aufgenommen mittels REM. Die Goldelektroden sind in der Aufsicht als helle Streifen sichtbar. Für die Querschnittsvermessung wurde die Probe gebrochen und die Bruchfläche abgebildet.

Films mit Spiropyran bleibt das Röntgendiffraktogramm hinsichtlich der Reflexpositionen unbeeinflusst, was die Stabilität des MOF Films bei Beladung bestätigt. Die erfolgreiche Einlagerung des Spiropyrans kann über die Modulation der Reflexintensitäten (und damit des Formfaktors durch die veränderte Elektronendichte innerhalb der MOF Poren) nachgewiesen werden: Die Intensität des (220) Reflexes nimmt bei Beladung mit Spiropyran zu (siehe Abbildung 2 a). In einem Referenzexperiment mit kristallinem UiO 67 Pulver anstelle des Films konnte ebenfalls eine deutliche Zunahme der Intensität des (220) Reflexes nachgewiesen werden (siehe Abbildung SI9 in den Hintergrundinformationen). Zusätzliche Reflexe des Spiropyrans (intensivster Reflex bei ca. 16.5°; siehe Abbildung SI4a) konnten für die SP@UiO 67 Filme nicht gefunden werden, sodass kristallines Spiropyran an der Oberfläche des MOF Films ausgeschlossen werden kann.

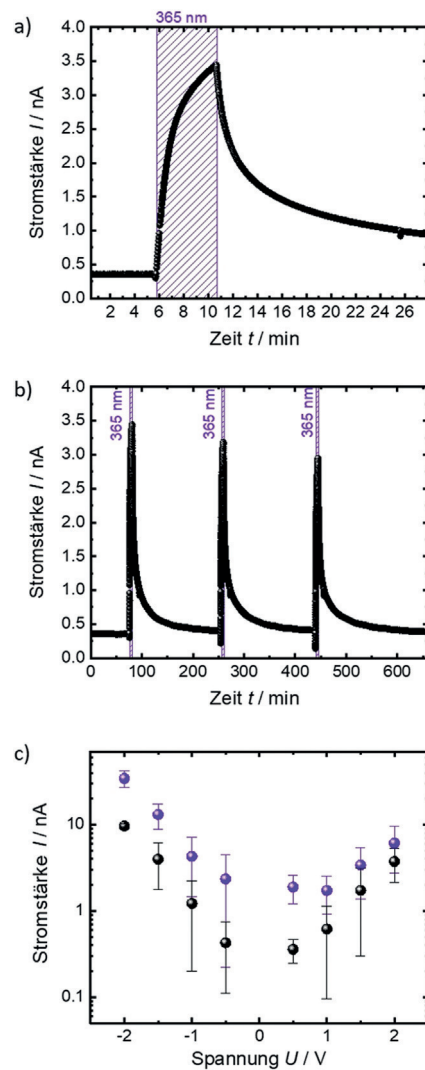
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 2 c) belegen die homogene Morphologie des Films mit einer Dicke von ca. 0.5 µm (Abbildung 2 d). Das atomare Verhältnis von Stickstoff zu Zirkonium wurde über EDX Messungen, Abbildung SI3, bestimmt: Ein N:Zr Verhältnis von 1:1.56 entspricht dabei 15 Stickstoffatomen in jeder Elementarzelle von (2.68 nm)<sup>3</sup> mit 24 Zirkoniumatomen. Da jedes Spiropyran Molekül in seiner Struktur zwei Stickstoffatome aufweist, sind somit 7.5 Spiropyrane in einer Elementarzelle des MOFs vorhanden. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung in den Poren beträgt der durchschnittliche (Massenmittelpunkt) Abstand zwischen den einzelnen schaltbaren Molekülen 1.37 nm.

Nach Belichtung mit UV Licht tritt im UV Vis Absorptionsspektrum (Abbildung 2b) eine Absorptionsbande bei ca. 550 nm auf. Im Vergleich mit dem Absorptionsverhalten des reinen Spiropyrans gelöst in Ethanol (Abbildung SI2a) kann diese eindeutig der offenen MC Form zugeordnet werden. Das lichtinduzierte Schalten des Spiropyrans ist im reinen Feststoff bei Raumtemperatur sterisch gehindert und somit nicht möglich. Die erfolgreiche Photoisomerisierung, belegt durch das Absorptionsmaximum bei 550 nm, ist daher ein weiterer Hinweis darauf, dass Spiropyran erfolgreich in die Poren des MOFs eingelagert wurde.

Nach Beladung ist der UiO MOF Film farblos und zeigt keine Absorptionsbande bei ca. 550 nm. Ohne Lichteinstrahlung liegt das Spiropyran innerhalb der Poren des MOF Films daher vorwiegend in seiner geschlossenen SP Form und nicht in der farbigen MC Form vor. Die Menge an geschaltetem Spiropyran nach Bestrahlung mit UV Licht wurde mittels IR Spektroskopie bestimmt (SI6): Durch die lichtinduzierte Isomerisierung konnten 70% MC erreicht werden.

Die Leitfähigkeitseigenschaften der SP@UiO 67 Filme wurden mittels DC Messungen untersucht (der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 und Ref. [23] beschrieben). Hierzu wurden die Proben auf interdigitierten Goldelektroden präpariert, was die präzise Messung der Leitfähigkeit erlaubt. Die Stromstärke als Funktion der Zeit bei einer konstanten Gleichspannung von +1 V ist in Abbildung 3a gezeigt. Zu Beginn liegt der eingelagerte Photoschalter in seiner thermodynamisch stabilen SP Form vor. Durch Bestrahlung mit UV Licht erhöht sich die Stromstärke von 0.35 nA auf 3.44 nA. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit des SP@UiO 67 Films durch die lichtinduzierte SP zu MC Isomerisierung um den Faktor 10 steigt. Nach Abschalten des UV Lichts kommt es zur thermischen Relaxation der MC Form zurück in die SP Form, und es ist eine entsprechend langsame Abnahme der Stromstärke und der Leitfähigkeit zu beobachten. Unter der vereinfachten Annahme, dass das MOF Material einen homogenen defektfreien Film von 0.5 mm bildet, konnten wir eine Leitfähigkeit von  $4.1 \times 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$  für die SP Form und  $4.1 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$  für die MC Form berechnen.

Drei aufeinanderfolgende SP MC SP Schaltzyklen sind in Abbildung 3b dargestellt. Die Stromstärke steigt reversibel um eine Größenordnung durch die lichtinduzierte SP zu MC Isomerisierung. Nach Abschalten des UV Lichts nimmt sie langsam ab und erreicht den Ausgangswert von SP@UiO 67 im unbelichteten Zustand. Unter Verwendung einer exponentiellen Anpassung wurde die Lebensdauer der leitenden MC Form auf  $24 \pm 2 \text{ min}$  bestimmt. Bei den nachfolgenden Schaltzyklen ist eine leichte Abnahme des Schalteffekts um ca. 5% zu erkennen. Diese abnehmende Leitfähigkeit ist auf die Ermüdung des Spiropyrans zurückzuführen,<sup>[25]</sup> da langandauernde und wiederholte Bestrahlung mit UV Licht zur Photodegradation führt, überwiegend über einen bimolekularen Prozess, der den Triplett angeregten Zustand des Spiropyrans beinhaltet.<sup>[26]</sup> Diese bimolekularen Prozesse sind abhängig von der Konzentration der Spiropyran Moleküle und wurden auch für Monolagen des funktionellen Farbstoffes gefunden.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 3.** Leitfähigkeitsschalten des SP@UiO 67 Films. a) Stromstärke bei einer Gleichspannung von +1 V. Die Probe wurde mit UV Licht der Wellenlänge 365 nm für 5 min bestrahlt. b) Stromstärke bei einer Gleichspannung von +1 V während drei aufeinanderfolgenden Schaltzyklen nach Bestrahlung mit UV Licht (5 min). c) Strom Spannungs Kurve des SP@UiO 67 Films vor (SP Form, schwarz) und nach Belichtung (MC Form, violett). Die Kreise mit den Fehlerbalken stellen die Durchschnittswerte mit den jeweiligen Standardabweichungen dar.

Das Strom Spannungs Diagramm (Abbildung 3c) zeigt, dass der Strom über den gesamten Spannungsbereich von -2 V bis +2 V deutlich ansteigt, wenn von der SP in die MC Form geschaltet wird.

Um auszuschließen, dass der beobachtete Effekt durch einen möglichen amorphen Spiropyran Film auf der MOF Oberfläche verursacht wird, wurden weitere Messungen an reinen SP und MC Filmen durchgeführt, siehe Abbildung SI4. In beiden Fällen konnte keine signifikante Änderung der Leitfähigkeit durch UV Einstrahlung gefunden werden. In einem weiteren Referenzexperiment wurde der unbeladene UiO 67 MOF Film bestrahlt, Abbildung SI5a. Die Leitfähigkeit des unbeladenen MOFs ist etwa drei Größenordnungen kleiner als die Leitfähigkeit des SP@UiO 67 Films. Zudem konnte kein lichtinduzierter Einfluss auf die



Leitfähigkeit beobachtet werden. Aus diesen Gründen können die beobachteten Änderungen der Leitfähigkeit (Abbildung 3) vollständig auf die photochromen Moleküle innerhalb der MOF Poren zurückgeführt werden.

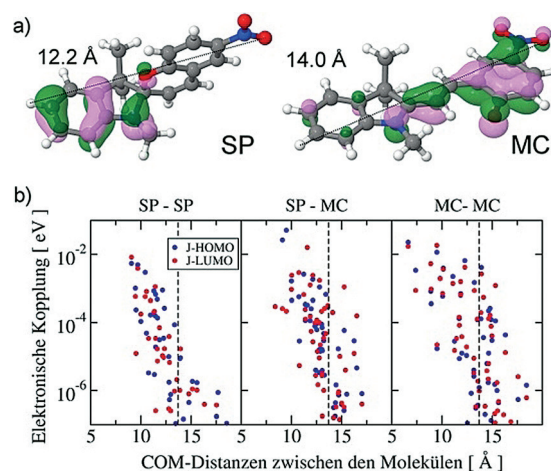
Es ist hervorzuheben, dass sich der beobachtete Effekt von der (gewöhnlichen) Photoleitfähigkeit<sup>[27]</sup> unterscheidet, d.h. von lichtinduzierten Ladungsträgern, bei denen die Leitfähigkeit beim Ein und Ausschalten des Lichts sofort beginnt und endet.

Eine solche Photoleitung würde zu einem rechteckigen Signal im Zeitdiagramm führen, was im Gegensatz zu der Signalförmigkeit steht, die wir in unseren Experimenten erhalten haben (Abbildung 3 a).

Die Leitfähigkeit im Dunkeln hat einen konstanten Wert von etwa  $4.1 \times 10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$  und der Gleichstrom zwischen zwei Goldelektroden, in denen keine Protonen gespeichert sind, wird in einer reinen Argon Atmosphäre gemessen, sodass Protonen als Ladungsträger nicht möglich sind. Durch die Reproduzierbarkeit des Leitfähigkeitsschaltens können auch Redox Reaktionen wie Aryl Aryl Kopplung des MC Isomers,<sup>[28]</sup> die irreversible Veränderungen verursachen, als Grund für die Änderung der Leitfähigkeit ausgeschlossen werden. Daraus schließen wir, dass Elektronen (oder Elektronenlöcher) die vorherrschenden Ladungsträger sind. Dies wird durch die über einen weiten Frequenzbereich gemessenen Admittanz Spektren der Probe bestätigt, siehe Abbildung SI7.

Um die Details des Ladungstransfers zu untersuchen, haben wir die mikroskopischen Parameter der eingelagerten Moleküle mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Im Allgemeinen basiert der Ladungstransfer in organischen Molekülen, hier Spiropyranen, eher auf Ladungssprüngen als auf ballistischen Transport.<sup>[29]</sup> Für den Transport via Ladungssprüngen zwischen energetisch gleichen Zuständen ist die Leitfähigkeit proportional zu  $\exp(-2gr)$ , wobei  $r$  den Abstand zwischen den Sprungstellen und  $g$  den inversen Lokalisierungsradius der Wellenfunktion bezeichnen.<sup>[27b,29]</sup> Schalten von SP zu MC führt zu einer Erhöhung der molekularen Ausdehnung um  $1.8 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 4 a, wodurch der Abstand zwischen den Sprungstellen  $r$  verringert und damit die Leitfähigkeit erhöht wird. Zudem ist die Elektronendichte der Grenzorbitale delokalisiert, siehe Abbildung 4 a und SI1, was ebenfalls zu einer Abnahme des inversen Lokalisierungsradius  $g$  der Wellenfunktion führt. Um die SP zu MC Leitfähigkeitsänderungen besser zu verstehen, wurden die Details des Ladungstransfers berechnet. Der Ladungstransfer von organischen Materialien lässt sich am besten durch Ladungssprünge nach der Marcus Theorie beschreiben.<sup>[30]</sup> Die Rate der Ladungssprünge zwischen schwach gekoppelten Molekülen ist proportional zum Quadrat der elektronischen Kopplungselemente,  $J$ . Um die elektronische Kopplung zwischen SP, MC und deren Mischung (1:1) zu berechnen, haben wir den Quantum Patch Ansatz<sup>[31]</sup> für Paare von photoschaltbaren Molekülen verwendet, die sich in benachbarten Elementarzellen des MOF befinden, wie in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Die elektronische Kopplung, welche von der Sprung Distanz abhängt (siehe Abbildung 4 b), liegt für alle untersuchten Systeme im Bereich von  $0.001 \text{ - } 10 \text{ meV}$ , sodass La-



**Abbildung 4.** DFT Rechnungen der mikroskopischen Parameter. a) Molekulare Struktur der SP und der MC Form mit Veranschaulichung der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO); die entsprechenden LUMOs sind in Abbildung SI1 gezeigt. b) Elektronische Kopplungselemente  $J$  zwischen Sprungstellen von Spiropyran Spiropyran (SP-SP), Spiropyran Merocyanin (SP-MC, 1:1) und Merocyanin Merocyanin (MC-MC) als Funktion ihrer Massenschwerpunktsdistanzen (COM). Es sind die Kopplungselemente zwischen beiden HOMO und LUMO Orbitalen dargestellt. Der experimentell bestimmte durchschnittliche Abstand ( $1.37 \text{ nm}$ ) zwischen den Molekülen ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

dungstransport im photochromen MOF Film ermöglicht wird. Die Kopplung verhält sich umgekehrt proportional zum Abstand der eingelagerten Moleküle. Bei einem Abstand von  $1.37 \text{ nm}$ , was dem experimentell ermittelten Durchschnittswert entspricht, ist die MC-MC Kopplung immer noch relativ hoch, ca.  $1 \text{ - } 10 \text{ meV}$ .

Im Allgemeinen ist die elektronische Kopplung zwischen den MC-Molekülen höher als die der SP-Moleküle, sowohl für die HOMOs als auch für die LUMOs, siehe Abbildung 4 b. Während bei kleinen Abständen die MC-Kopplung viermal höher ist als die SP-Kopplung, ist sie bei größeren Molekül-Abständen etwa zwei Größenordnungen höher, insbesondere beim experimentell geschätzten Mittelwert. Diese größere Elektronenkopplung von MC im Vergleich zu SP führt zu einer erhöhten Ladungssprungrate. Unter der Annahme, dass die Reorganisationsenergien und die freien Gibbs-Energien von der SP zu MC-Isomerisierung unbeeinflusst sind, führt die größere MC-Kopplung zu einer höheren elektronischen Leitfähigkeit, proportional zum Quadrat der Kopplungsenergie.<sup>[30]</sup> Infolgedessen kann die MC-Leitfähigkeit bei kleinem molekularem Abstand bis zu 16mal höher sein als die von SP, während sie bei großen molekularen Abständen bis zu vier Größenordnungen größer sein kann. Im Experiment liegen 70% des eingelagerten Photoschalters in der MC-Form vor, sodass die meisten Ladungssprünge zwischen MC-MC und SP-MC auftreten, was das gemessene Phänomen erklärt.

Da HOMO und LUMO von MC einen ähnlich effizienten Ladungstransfer aufweisen, haben wir das Ionisationspotential (IP) und die Elektronenaffinität (EA) untersucht, um festzustellen, ob Elektronen- oder Lochleitung vorherrscht, siehe Tabelle SI1. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass aufgrund der effizienteren Lochinjektion aus der Goldelektrode

(Austrittsarbeit von ca. 5.1 eV) der Elektronenlochtransport im Wesentlichen dominiert, insbesondere bei MC, dessen IP Wert deutlich (um 0.48 eV) näher an der Goldelektrode liegt als der IP Wert von SP.

Es ist zu beachten, dass neben der höheren Kopplung zwischen den Molekülen weitere Effekte die elektronische Leitfähigkeit der SP@UiO 67 Schichten beeinflussen können, wie z.B. die Tatsache, dass MC ein zwitterionisches Molekül ist, das Ladungen mit höherer Mobilität besitzt.

Basierend auf den Ergebnissen für Spiropyran Monolagen,<sup>[17]</sup> bei denen Leitfähigkeitsänderungen bis zu einem Faktor von 35 beobachtet wurden (mit Tunnel statt Sprungvorgängen als grundlegendem Ladungstransfermechanismus) sowie basierend auf unseren DFT Rechnungen, bei denen ein noch größeres On Off Verhältnis vorhergesagt wurde, glauben wir, dass der Schalteffekt durch Optimierung des Abstands und der Ausrichtung der eingebetteten schaltbaren Moleküle weiter erhöht werden kann. Das kann beispielsweise durch Modifizierung der Struktur des MOF Wirts und des Beladungsgrades erreicht werden.

Zusammenfassend konnten wir ein photochromes MOF Material darstellen, das aus UiO 67 MOF Filmen mit eingelagertem Spiropyran besteht. Durch lichtinduziertes Schalten des Spiropyrans in seine Merocyanin Form werden mikroskopische Parameter wie Moleküllänge, Ionisationspotential sowie die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$  Elektronensystems geändert, was die reversible Erhöhung der Leitfähigkeit dieses SP@UiO 67 MOF Films um eine Größenordnung verursacht. Detaillierte DFT Rechnungen konnten zeigen, dass die höhere Leitfähigkeit der Merocyanin Moleküle auf eine höhere elektronische Kopplung zwischen den einzelnen Molekülen und durch Lochinjektion der Goldelektrode verursacht wird, was in einer effizienteren Lochleitung resultiert.

Auch wenn die Einlagerung von photochromen Molekülen einen präparativ relativ einfachen Weg zur Funktionalisierung von MOF Materialien darstellt,<sup>[5d]</sup> ist die kontrollierte Immobilisierung von Photoschaltern an definierten Positionen innerhalb der periodischen MOF Strukturen zukünftig wünschenswert. Dadurch könnten präzise Berechnungen zum Ladungstransfer in periodischen Systemen<sup>[32]</sup> sowie das Schalten der gerichteten, anisotropen Leitfähigkeit erfolgen.

## Danksagung

Wir danken der Volkswagenstiftung und der DFG (HE 7036/5 und SFB 1176, C6) für finanzielle Unterstützung. M.K. und W.W. danken der Förderung durch M.ERA.NET MODIGLIANI (SFB 1176). M.K. dankt P. Friederich für anregende Diskussionen. Rechnungen für diese Arbeit wurde an der vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden Württemberg und von der DFG geförderten Rechenressource ForHLR II durchgeführt.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Leitfähigkeit · Merocyanin · Metallorganische Gerüstverbindungen · Photoschalten · Spiropyran

- [1] a) X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 232; b) A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, aaa8075; c) S. Demchyshyn, J. M. Roemer, H. Groß, H. Heilbrunner, C. Ulbricht, D. Apaydin, A. Böhm, U. Rütt, F. Bertram, G. Hesser, M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, B. Nickel, S. Bauer, E. D. Glowacki, M. Kaltenbrunner, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700738.
- [2] a) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444; b) S. Kaskel, *The Chemistry of Metal Organic Frameworks: Synthesis Characterization, and Applications*, Wiley, Hoboken, **2016**.
- [3] a) M. L. Aubrey, B. M. Wiers, S. C. Andrews, T. Sakurai, S. E. Reyes Lillo, S. M. Hamed, C. J. Yu, L. E. Darago, J. A. Mason, J. O. Baeg, F. Grandjean, G. J. Long, S. Seki, J. B. Neaton, P. Yang, J. R. Long, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 625–632; b) I. Stassen, N. C. Burtch, A. A. Talin, P. Falcaro, M. D. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185–3241.
- [4] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley, Hoboken, **2011**.
- [5] a) C. L. Jones, A. J. Tansell, T. L. Easun, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6714–6723; b) O. S. Bushuyev, T. Friscic, C. J. Barrett, *Cryst EngComm* **2016**, *18*, 7204–7211; c) S. Castellanos, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4006–4012; d) H. A. Schwartz, U. Ruschewitz, L. Heinke, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 864–873; e) A. B. Kanj, K. Müller, L. Heinke, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700239.
- [6] S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5378–5383.
- [7] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8690–8696.
- [8] L. Heinke, M. Cakici, M. Dommaschk, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, C. Wöll, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1463–1467.
- [9] a) Z. Wang, A. Knebel, S. Grosjean, D. Wagner, S. Bräse, C. Wöll, J. Caro, L. Heinke, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13872; b) K. Müller, A. Knebel, F. Zhao, D. Bléger, J. Caro, L. Heinke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5434–5438.
- [10] I. M. Walton, J. M. Cox, J. A. Coppin, C. M. Linderman, D. G. Patel, J. B. Benedict, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8012–8014.
- [11] B. J. Furlong, M. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13280–13283.
- [12] J. Park, D. Feng, S. Yuan, H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 430–435; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 440–445.
- [13] H. A. Schwartz, S. Olthof, D. Schaniel, K. Meerholz, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13100–13110.
- [14] a) K. Healey, W. B. Liang, P. D. Southon, T. L. Church, D. M. D’Alessandro, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10816–10819; b) D. E. Williams, C. R. Martin, E. A. Dolgoplova, A. Swifton, D. C. Godfrey, O. A. Ejegbavwo, P. J. Pellechia, M. D. Smith, N. B. Shustova, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7611–7622.
- [15] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.
- [16] N. Darwish, A. C. Aragones, T. Darwish, S. Ciampi, I. Diez Perez, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 7064–7070.
- [17] S. Kumar, J. T. van Herpt, R. Y. N. Gengler, B. L. Feringa, P. Rudolf, R. C. Chiechi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12519–12526.

- [18] a) Y. Kim, T. J. Hellmuth, D. Sysoiev, F. Pauly, T. Pietsch, J. Wolf, A. Erbe, T. Huhn, U. Groth, U. E. Steiner, E. Scheer, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3736–3742; b) N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S. J. van der Molen, B. J. van Wees, B. L. Feringa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397–1400.
- [19] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843–845.
- [20] R. C. Shallcross, P. Zacharias, A. Koehnen, P. O. Koerner, E. Maibach, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 469–476.
- [21] a) M. E. Gemayel, K. Borjesson, M. Herder, D. T. Duong, J. A. Hutchison, C. Ruzie, G. Schweicher, A. Salleo, Y. Geerts, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samori, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6330; b) E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Patzel, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht, P. Samori, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675–679.
- [22] G. Jiang, Y. Song, X. Guo, D. Zhang, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2888–2898.
- [23] K. Müller, J. Helfferich, F. L. Zhao, R. Verma, A. B. Kanj, V. Meded, D. Bléger, W. Wenzel, L. Heinke, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706551.
- [24] E. Virmani, J. M. Rotter, A. Maehringner, T. von Zons, A. Godt, T. Bein, S. Wuttke, D. D. Medina, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4812–4819.
- [25] A. Tork, F. Boudreault, M. Roberge, A. M. Ritcey, R. A. Lesard, T. V. Galstian, *Appl. Opt.* **2001**, *40*, 1180–1186.
- [26] M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 74–79.
- [27] a) A. D. Schwab, D. E. Smith, B. Bond Watts, D. E. Johnston, J. Hone, A. T. Johnson, J. C. de Paula, W. F. Smith, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1261–1265; b) D. Hertel, H. Baessler, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 666–688.
- [28] O. Ivashenko, J. T. van Herpt, P. Rudolf, B. L. Feringa, W. R. Browne, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6737–6739.
- [29] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, Y. Roichman, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2741–2761.
- [30] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- [31] a) P. Friederich, V. Meded, A. Poschlad, T. Neumann, V. Rodin, V. Stehr, F. Symalla, D. Danilov, G. Luedemann, R. F. Fink, I. Kondov, F. von Wrochem, W. Wenzel, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5757–5763; b) P. Friederich, F. Symalla, V. Meded, T. Neumann, W. Wenzel, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3720–3725.
- [32] T. Neumann, J. Liu, T. Waechter, P. Friederich, F. Symalla, A. Welle, V. Mugnaini, V. Meded, M. Zharnikov, C. Wöll, W. Wenzel, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7085–7093.