

Helikale Strukturen

Lichtgesteuerte Konstruktion und Zerstörung: Schaltung zwischen zwei unterschiedlich zusammengesetzten käfigartigen Komplexen

Daniel Hugenbusch, Marc Lehr, Jan-Simon von Glasenapp, Anna J. McConnell,* und Rainer Herges*

Abstract: Wir berichten über zwei regioisomere Diazo-cinliganden **1** und **2**, die beide mit violetterem und grünem Licht zwischen den *E*- und *Z*-Konfigurationen geschaltet werden können. Die Selbstorganisation der vier Spezies (**1-Z**, **1-E**, **2-Z**, **2-E**) mit Co^{II}-Ionen wurde nach Änderung der Koordinationsvektoren in Abhängigkeit von der Ligandenkonfiguration (*E* vs. *Z*) und dem Regioisomer (**1** vs. **2**) untersucht. Mit **1-Z** bildet sich Co₂(**1-Z**)₃, während mit **2-Z** ein undefiniertes Gemisch verschiedener Spezies (Oligomere) beobachtet wurde. Bei Belichtung der *E*-Konfigurationen mit 385 nm wurde die gegenteilige Situation beobachtet, wobei **1-E** Oligomere und **2-E** den Komplex Co₂(**2-E**)₃ bildete. Der lichtgesteuerte Abbau/Aufbau wurde in einem Ligandenverdrängungsexperiment mit substöchiometrischen Mengen von Co^{II}-Ionen demonstriert. Die abwechselnde Bestrahlung mit violetterem und grünem Licht führte zu einer reversiblen Umwandlung zwischen Co₂(**1-Z**)₃ und Co₂(**2-E**)₃ über mehrere Zyklen hinweg ohne signifikante Ermüdung.

Kontrollierter Auf- und Abbau gehören zu den grundlegendsten Prozessen in lebenden Systemen. So führt beispielsweise die durch Licht ausgelöste *cis-trans*-Isomerisierung von Retinal im Rhodopsin nach mehreren aufeinanderfolgenden Prozessen, über den Zusammenbau von zwei Rhodopsin-Einheiten mit Transducin und den Abbau des heterotrimeren Transducins in zwei seiner drei Komponenten,^[1] zur makroskopischen Wahrnehmung von Licht. Reizgesteuerter Auf- und Abbau sind allgegenwärtige Schritte in biologischen Signaltransduktionskaskaden. In natürlichen und synthetischen Systemen ist Licht ein nahezu idealer Stimulus, da es sowohl mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung als auch in verschiedenen Wellenlängen

eingesetzt werden kann und in der Regel keine Abfälle und Nebenprodukte erzeugt.^[2] Licht wurde bereits genutzt, um die Selbstorganisation von Nanopartikeln,^[3] Polymeren^[4] und Gelen^[4a,5] auszulösen sowie die Faltung von Polymeren^[6] und die Funktionsweise von molekularen Maschinen^[7] und Shuttles^[8] zu steuern.

Trotz der zahlreichen Beispiele für stimuli-responsive metallorganische Käfige und Helikate,^[2,9] sind lichtresponsive Beispiele relativ selten und umfassen die Verwendung von photoschaltbaren Gästen und Gegenionen^[10] sowie den photoinduzierten Bruch von Metall-Ligand-Bindungen,^[11] die Abspaltung photolabiler Gruppen^[12] oder den Einsatz von Photosäuren^[13] zur Steuerung der Selbstorganisation bzw. des Abbaus von Käfigen. Über photoschaltbare Käfige^[2] auf der Basis von Azobenzol,^[14] Dithienylethen,^[15] sterisch anspruchsvollen Alkenen^[16] und neuerdings auch Diazocinen^[17] wurde bereits berichtet. Deren Design stellt jedoch eine Herausforderung dar. So kann beispielsweise eine unvollständige Photoschaltung (durch überlappende $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Banden oder Überlappung mit der MLCT-Bande des Metalls) zu isomeren Mischungen führen, und große Änderungen der Ligandengeometrie bei der Photoschaltung können zu undefinierten Strukturen führen.^[2,9a,14b] Beves et al. berichteten kürzlich über einen photoschaltbaren Pd-Komplex auf Azobenzolbasis, der bei Bestrahlung mit zwei verschiedenen Wellenlängen sichtbaren Lichts zwischen zwei verschiedenen Komplexgeometrien und Stöchiometrien geschaltet werden kann.^[14c]

Kürzlich wurden Diazocine (verbrückte Azobenzole) als neue Art von Photoschaltern mit vielversprechenden Eigenschaften für Anwendungen entwickelt, die von der Photopharmakologie^[18] bis hin zu schaltbaren Oberflächen^[19] und intelligenten Materialien reichen.^[20] Die gute Trennung der $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Banden, die effiziente Photoschaltung mit sichtbarem Licht und die thermodynamische Stabilität der *Z*-Konfiguration (im Gegensatz zur *E*-Konfiguration bei Azobenzolen) machen Diazocine für die Entwicklung photoschaltbarer Käfige interessant. Die Synthese von photoschaltbaren Käfigen auf Diazocinbasis steht jedoch noch in den Anfängen. Clever et al. berichteten kürzlich über einen photoresponsiven Pd₂L₄-Käfig auf Diazocin-Basis.^[17] Bei Bestrahlung mit zwei verschiedenen Wellenlängen ändert der Komplex reversibel sein Käfigvolumen und bindet oder gibt einen Gast frei.

Wir berichten, dass in einer Mischung der beiden photoschaltbaren regioisomeren Diazocin-Liganden **1** und **2** (Abbildung 1) mit Co^{II}-Ionen je nach Belichtung mit violetterem und grünem Licht eine andere Käfigverbindung assem-

[*] D. Hugenbusch, M. Lehr, J.-S. von Glasenapp, Prof. Dr. A. J. McConnell, Prof. Dr. R. Herges
Otto-Diels-Institut für organische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Deutschland)
E-mail: amconnell@oc.uni-kiel.de
rherges@oc.uni-kiel.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie 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.

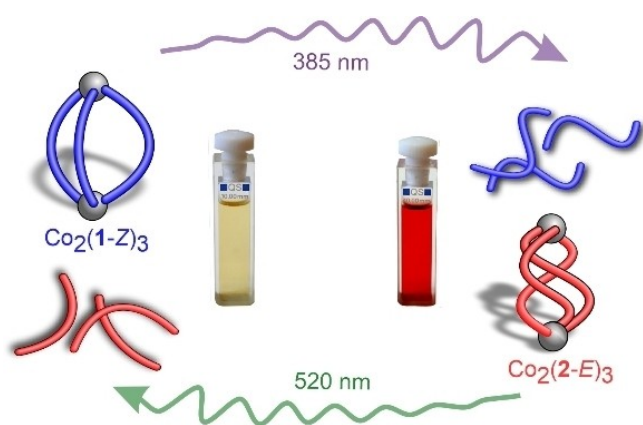


Abbildung 1. Reversibler, lichtgesteuerter Auf- und Abbau von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$. Die Bildung wird mit violettem und grünem Licht gesteuert. Die Liganden **1** und **2** sind als blaue und rote "Würste" dargestellt. Co^{2+} -Ionen sind graue Kugeln. Die Z-Isomere (*cis*-Azogruppe) haben eine C-, die E-Isomere (*trans*) eine S-Form. Eine Zuordnung zu den entsprechenden chemischen Strukturen und DFT-optimierten Geometrien findet sich in Abbildung 2. Die chemischen 2D-Strukturen von **1** und **2** sind in Abbildung 3 dargestellt.

blibt wird. In der thermodynamisch stabilen Z-Form wird $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ gebildet, da **2-Z** keine diskreten Spezies mit Co^{II} -Ionen bildet. Bei Bestrahlung mit violettem Licht (385 nm) gehen die Liganden **1** und **2** gleichzeitig in ihre metastabile E-Form über, und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ wird gebildet, während der Ligand **1-E** undefinierte Komplexe mit Co^{II} bildet. Eine Bestrahlung mit grünem Licht (520 nm) schaltet beide Liganden gleichzeitig in ihre ursprüngliche Z-Konfiguration zurück, wodurch das ursprüngliche $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wiederhergestellt wird. Wir berichten im Folgenden von einer reversiblen Photoschaltung zwischen $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ ohne Ermüdung über mehrere Zyklen. Soweit wir wissen, ist dies das erste Beispiel einer reversiblen, lichtgesteuerten Umwandlung zwischen zwei verschiedenen metallosupramolekularen Strukturen, die unterschiedliche Liganden enthalten.

Die Liganden **1** und **2** bestehen jeweils aus einem Diazocin-Grundgerüst und zwei 2-Pyridyltriazol-Einheiten, die an beide Benzolringe gebunden sind (Abbildung 2). Sie unterscheiden sich durch die Verknüpfungsposition der beiden Pyridyltriazolgruppen (*para* in Bezug auf die Azogruppe in **1** und *meta* in **2**), was zu unterschiedlichen Koordinationsvektoren führt (Bisswinkel $\approx 61^\circ$ und $\approx 63^\circ$). Eine noch stärkere Veränderung ihrer Bisswinkel wird durch die lichtinduzierte $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung erreicht ($\approx 137^\circ$ und $\approx 110^\circ$).

Zunächst haben wir die photophysikalischen Eigenschaften der Diazocin-Liganden und ihr Koordinationsverhalten unabhängig voneinander untersucht (Abbildung 2). Da bei unvollständiger Photoschaltung die Bildung mehrerer Spezies zu erwarten ist,^[14b] wurde Co^{II} als Metallion gewählt, um die Signalüberlappung durch die großen paramagnetischen Verschiebungen in den ^1H NMR-Spektren zu verringern.^[21] Die beiden Liganden wurden durch analoge Synthesestrategien (Schema S1) entweder aus dem literaturbekannten *p*-

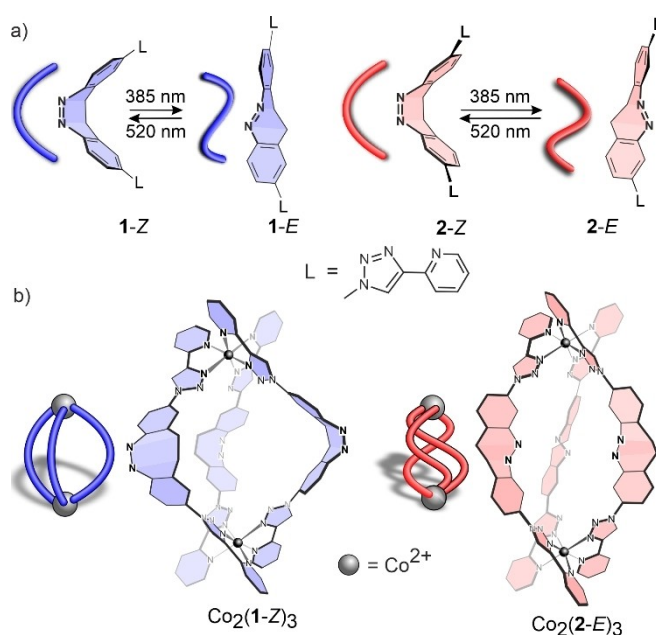


Abbildung 2. a) Photoschaltbare, regioisomere Liganden **1** und **2** auf Diazocinbasis in ihren Z- und E-Konfigurationen b) $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ sind die einzigen definierten Komplexe, die aus den vier möglichen Liganden (**1-Z**, **1-E**, **2-Z**, **2-E**) und Co^{II} -Ionen gebildet werden. Die Liganden **1-E** und **2-Z** bilden undefinierte Komplexe mit Co^{II} -Ionen. Hinweis zu b): Die Doppelbindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die "Würstchen-Darstellungen" der Liganden visualisieren die Ligandenkonfigurationen und nicht die Stereochemie der Metallkomplexe.

Diioddiazocin^[22] in zwei Schritten (Ligand **1**) oder aus 2-Nitro-4-iodtoluol in fünf Schritten (Ligand **2**) hergestellt.

Die photoschaltbaren Eigenschaften der Liganden **1** und **2** wurden mittels NMR (Abbildungen S41, S42, S45 und S46) und UV/Vis-Spektroskopie (Abbildungen S43, S44, S47 und S48) untersucht. Die Liganden wurden durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm aus ihrer thermodynamisch stabilen Z-Konfiguration in die entsprechende E-Form überführt. Der photostationäre Zustand (PSS) wurde für Ligand **1** mit 76 % (*E*-Isomer) und für Ligand **2** mit 72 % bestimmt (Abbildungen S42, S46). Die thermische Halbwertszeit ($t_{1/2}$) beträgt 2.0 h für Ligand **1** und 5.5 h für Ligand **2** bei 25°C (Abbildungen S44 und S48).

Die Selbstorganisation der Liganden (**1-Z**, **1-E**, **2-Z**, **2-E**) mit $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (Metall/Ligand-Verhältnis 2:3) wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, insbesondere um die Rückisomerisierung etwaiger metastabiler Komplexe aus **1-E** und **2-E** zu verhindern (Hintergrundinformationen Abschnitt 3). Die Komplexbildung erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten. Beim Erhitzen der Lösungen mit Liganden in ihren thermodynamisch stabilen Z-Konfigurationen (**1-Z** und **2-Z**) auf 50°C wurde keine Änderung der NMR-Spektren beobachtet. (Abbildungen S30, S40). Die diskreten Käfigstrukturen wurden durch Ausfällen mit Diethylether isoliert.

Der Komplex des Liganden **1-Z** mit $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ zeigt 10 NMR-Signale in einem chemischen Verschiebungsbereich von etwa 85 ppm (Abbildung 3a). Alle Signale konnten mit

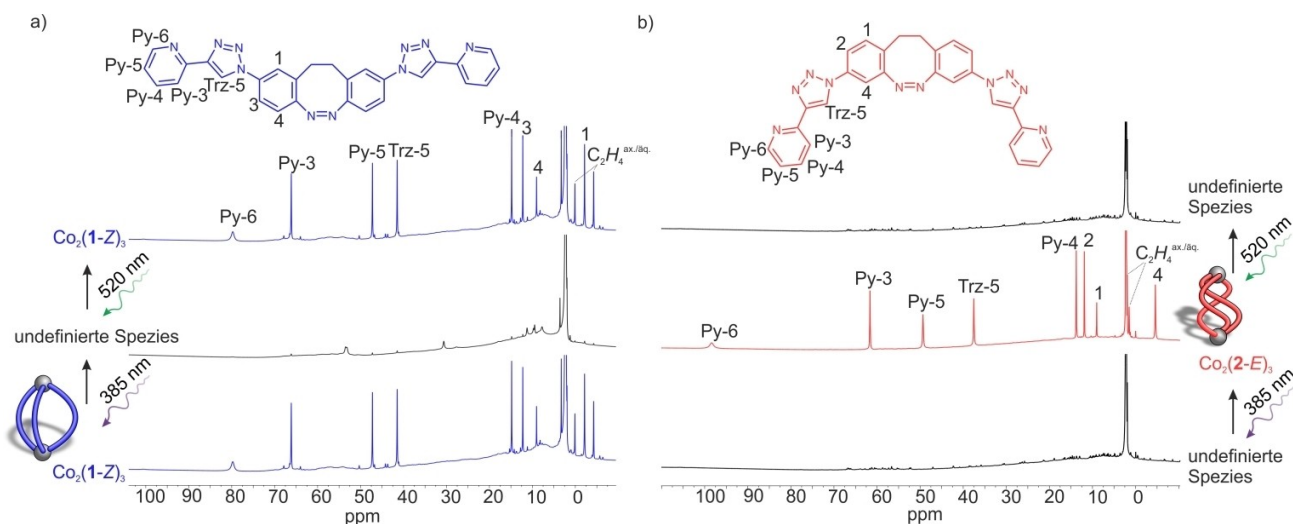


Abbildung 3. ^1H NMR-Spektren (CD_3CN , 298 K) der reversiblen Umwandlung zwischen: a) $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (unten und oben) und der undefinierten Spezies (Oligomere), die mit Co^{II} und $\mathbf{1-E}$ (Mitte) nach Bestrahlung mit 385 nm bzw. 520 nm gebildet wurden; b) der undefinierten Mischung, die mit Co^{II} und $\mathbf{2-Z}$ (oben und unten) und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (Mitte) nach Bestrahlung mit 385 nm bzw. 520 nm gebildet wurde. Die paramagnetischen Verschiebungen und die Linienverbreiterung sind auf die paramagnetischen Co^{II} -Ionen zurückzuführen

einer Kombination von paramagnetischen NMR-Methoden zugeordnet werden (Abbildung 3a).^[21] Die Tatsache, dass der Komplex die gleiche Anzahl von Signalen wie der freie Ligand aufweist, deutet auf die Bildung einer hochsymmetrischen Spezies hin. Die Ionenpeaks und das Isotopenmuster im ESI-Massenspektrum (Abbildung S29) stimmen mit dem 2:3 Co^{II} /Ligand-Komplex $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ überein. Den NMR-Experimenten zufolge ist der Komplex bei Verdünnung auf die für ESI- und UV/Vis-Messungen erforderlichen Konzentrationen stabil (Abbildung S51).

Die Photoschaltung von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wurde durch Bestrahlung mit 385 nm untersucht (Abbildung S52). Während der Bestrahlung nehmen die dem $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ zugeordneten ^1H NMR-Signale an Intensität ab und es werden neue breite Signale beobachtet (Abbildung 3a). Nur sehr schwache Signale des ursprünglichen $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ verbleiben im photo-stationären Gleichgewicht (PSS), was wir auf die unvollständige Photoschaltung des Liganden $\mathbf{1-Z}$ zu $\mathbf{1-E}$ zurückführen. Die breiten Signale deuten auf ein Gemisch undefinierter Spezies hin, was auf die Bildung von Polymeren und Oligomeren schließen lässt. Nach mehrstündigem Stehenlassen dieser Lösung bei Raumtemperatur nehmen die Intensitäten der ^1H NMR-Signale für $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wieder zu, da $\mathbf{1-E}$ thermisch wieder zu $\mathbf{1-Z}$ relaxiert (Abbildung S50). Die thermische Halbwertszeit ($t_{1/2}$) des Liganden $\mathbf{1-E}$ in Gegenwart von Co^{II} -Ionen wurde auf 1.6 h bestimmt (Abbildungen S52, S53). Diese Halbwertszeit ist um 24 % kürzer als die des freien Liganden (2.0 h, Abbildungen S43, S44), was darauf hindeutet, dass der thermische Relaxationsprozess durch die Metallionen beeinflusst wird.

Die Umwandlung des undefinierten Gemischs mit dem Liganden $\mathbf{1-E}$ in das diskrete Helikat $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wurde auch durch Bestrahlung mit grünem Licht (520 nm) erreicht. Die Umwandlung ist vollständig innerhalb der Nachweisgrenzen der NMR-Spektroskopie. Die reversible Photoschaltung zwischen dem undefinierten Gemisch und $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ bei

385 nm und 520 nm kann ohne nennenswerte Ermüdung für mindestens 20 Zyklen durch UV/Vis- (Abbildung S54) und ^1H NMR-Spektroskopie (Abbildung S49) nachgewiesen werden.

Ligand $\mathbf{2}$ verhält sich in Gegenwart von Co^{II} -Ionen genau gegensätzlich zu Ligand $\mathbf{1}$. Während Ligand $\mathbf{1-Z}$ das Helikat $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ bildet, ergibt $\mathbf{2-Z}$ ein undefiniertes Gemisch (Oligomere) (Abbildung 2b); im Gegensatz zur Oligomerbildung mit $\mathbf{1-E}$ bildet das Regioisomer $\mathbf{2-E}$ das Helikat $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (Abbildung 3 und Abbildung S38). $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ ist stabil gegenüber Isolierung durch Ausfällung (SI Abschnitt 3.2) und Verdünnung (Abbildung S57). $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ ist in Lösung metastabil. Das undefinierte Gemisch wird durch die thermische Relaxation des Liganden $\mathbf{2-E}$ zurück zu $\mathbf{2-Z}$ wiederhergestellt (Abbildung S56). Die Halbwertszeit wurde mit 9.2 h bestimmt (Abbildungen S58 und S59). Dies ist 67 % länger als die Halbwertszeit für den freien Liganden (5.5 h, Abbildungen S47, S48). Die Bildung einer undefinierter Spezies verkürzt die Halbwertszeit von $\mathbf{1-E}$, und die Bildung eines definierten Helikats erhöht die Halbwertszeit des Liganden $\mathbf{2-E}$.

Wie im Falle des Ligand $\mathbf{1}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Systems wurde ein lichtinduzierter Wechsel zwischen einem undefinierten Gemisch und einem diskreten Helikat beobachtet, allerdings in umgekehrter Richtung. Die Bestrahlung von Ligand $\mathbf{2}$ in Gegenwart von Co^{II} -Ionen (Verhältnis 3:2) mit 385 nm ergibt das diskrete Helikat $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, während sich bei 520 nm ein undefiniertes Gemisch bildet (Abbildung 3b). Durch UV/Vis- (Abbildung S60) und ^1H NMR-Spektroskopie (Abbildung S55) wurde über 20 Zyklen keine Ermüdung festgestellt.

Folglich bilden die Liganden $\mathbf{1-Z}$ und $\mathbf{2-E}$ Co_2L_3 -Komplexe, während die Liganden $\mathbf{1-E}$ und $\mathbf{2-Z}$ undefinierte Mischungen bilden. Trotz zahlreicher Versuche konnten keine Einkristalle von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ oder $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ erhalten werden. Um den Einfluss der Strukturen der Regioisomere

und ihrer Konfigurationen auf das Ergebnis der Selbstorganisation zu bewerten, wurden theoretische Berechnungen durchgeführt. Grundsätzlich können die Komplexe $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ als Helikat oder Meso-Helikate (Mesokat) vorliegen. Die Energien der vier denkbaren Strukturen wurden auf dem Theorieniveau $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ unter Verwendung von ORCA 5.0.1 berechnet (Hintergrundinformationen Abschnitt 7)^[23] In beiden Fällen war die Energie des Helikats niedriger (1.2 und $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die des Mesokats, so dass wir zu dem Schluss kommen, dass $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ Helikate sind (Tabelle S4). Die Helikatstrukturen wurden auch für die Liganden $\mathbf{1-E}$ und $\mathbf{2-Z}$ berechnet, und die Spannungsenergien der Liganden in allen vier Helikaten wurden verglichen (Tabelle S6). Von den Liganden in der *Z*-Konfiguration ($\mathbf{1-Z}$ und $\mathbf{2-Z}$) hat $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ eine niedrigere Spannungsenergie als $\text{Co}_2(\mathbf{2-Z})_3$, und bei den Liganden in der *E*-Konfiguration ist die Spannungsenergie für $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ niedriger als für $\text{Co}_2(\mathbf{1-E})_3$. Ligand $\mathbf{1}$ neigt eher dazu, ein Helikat in seiner *Z*-Konfiguration zu bilden, und Ligand $\mathbf{2}$ bevorzugt die Bildung des Helikats in seiner *E*-Konfiguration. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, da $\text{Co}_2(\mathbf{2-Z})_3$ und

$\text{Co}_2(\mathbf{1-E})_3$ experimentell nicht beobachtet wurden (Abbildung 4).

Unsere Berechnungen sagen auch voraus, dass die beiden experimentell beobachteten Helikate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ in ihrer Energie nahe beieinander liegen. Dies wurde durch zwei ergänzende Experimente bestätigt: a) Zugabe des Liganden $\mathbf{2-E}$ zu $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (Abbildungen S61, S62); b) Zugabe des Liganden $\mathbf{1-Z}$ zu $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (Abbildung S63, S64). In beiden Experimenten führte die Zugabe des Liganden zur Bildung einer Mischung aus $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (Abbildung 4).

Nachdem wir gezeigt haben, dass diskrete Helikate mit regioisomeren Liganden der entgegengesetzten Konfiguration erhalten werden, haben wir ein System entwickelt, in dem Licht genutzt wurde, um zwischen $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, d.h. zwischen Helikaten unterschiedlicher Zusammensetzung, zu schalten (Abbildung 1). In der anfänglichen Mischung mit $\mathbf{1-Z}$ und $\mathbf{2-Z}$ bildet sich $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ als die wichtigste selbstorganisierte Spezies, wie durch ^1H NMR-Spektroskopie beobachtet wurde (Abbildungen 5a und S65). Bei Bestrahlung mit 385 nm verschwinden die Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und die Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ nehmen zu. Die Bestrahlung mit 520 nm führt zur Zerstörung von $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ und stellt den Komplex $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wieder her (Abbildungen 5a und S65). Die abwechselnde Bestrahlung mit 385 nm und 520 nm zeigte, dass die Umwandlung zwischen den beiden Helikaten über mindestens 20 Zyklen ohne nennenswerte Ermüdung reversibel ist (Abbildung 5b).

Zusammenfassend haben wir ein System zur Selbstorganisation von Helikaten entwickelt, welches zwei verschiedene, durch Licht schaltbare, diazocinbasierte Liganden ($\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$) und Co^{II} -Ionen enthält. Beide Liganden schalten bei Bestrahlung mit violettem Licht (385 nm) in die *E*-Konfiguration und mit grünem Licht (520 nm) zurück in das *Z*-

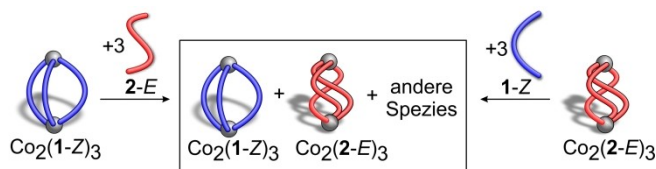


Abbildung 4. Verdrängungsexperiment zur Untersuchung der relativen Stabilität von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ bei Zugabe des regioisomeren Liganden mit der entgegengesetzten Konfiguration.

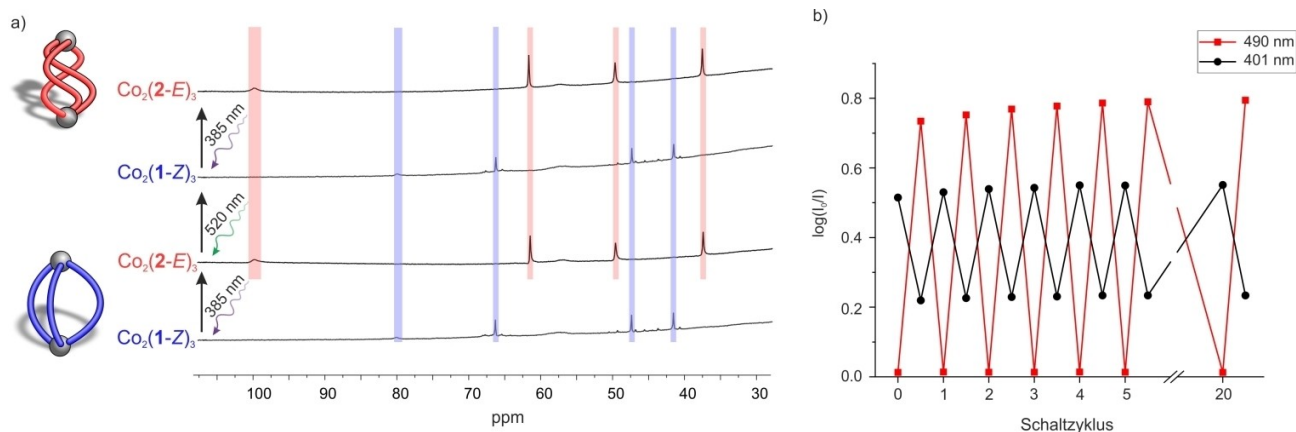


Abbildung 5. Reversibler, lichtgesteuerter Auf- und Abbau von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$. Eine Lösung von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ a) 6 mM , b) $0,33 \text{ mM}$ wurde mit 3 Äquivalenten von $\mathbf{2-Z}$ gemischt und die Lösung abwechselnd mit 385 nm und 520 nm bestrahlt. a) Unteres Spektrum: es werden hauptsächlich Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ beobachtet (blau schattiert). Zweites Spektrum von unten: Bei Bestrahlung mit 385 nm verschwinden die Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ und es erscheinen die Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (rot schattiert). Drittes Spektrum von unten: Bei Bestrahlung mit 520 nm werden die Signale von $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ wieder sichtbar (blau schattiert). Hinweis: Die Bereiche der chemischen Verschiebung unter 30 ppm sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Abbildung S65 zeigt die vollständigen Spektren. Die Linienverbreiterungen und die paramagnetischen Verschiebungen der ^1H NMR-Signale sind auf die Koordination der Liganden an die paramagnetischen Co^{II} -Ionen zurückzuführen. b) Experiment zur Schaltstabilität. Die Absorption bei 401 nm (schwarz) und 490 nm (rot) ist nach abwechselnder Bestrahlung mit 385 nm und 520 nm aufgetragen. Die Photoschaltung ist ohne nennenswerte Ermüdung über 20 Zyklen reversibel.

Isomer. Von den vier möglichen Spezies **1-Z**, **1-E**, **2-Z** und **2-E** bilden nur **1-Z** und **2-E** diskrete käfigartige Komplexe (Helikate) mit Co^{II}-Ionen: Co₂(**1-Z**)₃ und Co₂(**2-E**)₃. Bei Bestrahlung mit 385 nm zerfällt Co₂(**1-Z**)₃ und Co₂(**2-E**)₃ setzt sich zusammen. Bei Bestrahlung mit 520 nm zerfällt Co₂(**2-E**)₃ und Co₂(**1-Z**)₃ wird gleichzeitig wieder aufgebaut. Der Wechsel zwischen den beiden Helikaten unterschiedlicher Zusammensetzung zeigt über mindestens 20 Schaltzyklen keine Ermüdung oder Nebenprodukte (Abbildung 1 und Abbildung 5b). Die Reorganisation von Multikomponenten-Proteinkomplexen, die durch äußere Reize ausgelöst wird, ist ein allgegenwärtiges Phänomen in den Signaltransduktionswegen der Natur. Unser System könnte als einfaches nicht-biologisches Beispiel dienen und den Weg für die Entwicklung anspruchsvollerer Systeme für künstliche Signaltransduktionskaskaden ebnet.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Projektnummer 413396832) für die finanzielle Unterstützung. Wir danken Friedrich Jurk für synthetische Unterstützung und NMR-Datenerhebung für Ligandenvorstufen und Dr. Daniel Langbehn für Vorarbeiten. Wir danken auch der Abteilung Spektroskopie für die Erhebung von NMR- und massenspektrometrischen Daten sowie Dr. Claus Bier und Johanna Baum für die Durchführung hochauflösender ESI-massenspektrometrischer Messungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Diazocine · Isomerisierung · Photochemie · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] B. Jastrzebska, P. Ringler, K. Palczewski, A. Engel, *J. Struct. Biol.* **2013**, *182*, 164–172.
 [2] S. J. Wezenberg, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 609–615.
 [3] a) R. Klajn, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10305–10309; b) D. Manna, T. Udayabhaskararao, H. Zhao, R. Klajn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12394–12397; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12571–12574.
 [4] a) F. Xu, L. Pfeifer, S. Crespi, F. K.-C. Leung, M. C. A. Stuart, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5990–5997; b) M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson, *Chem. Rev.*

- 2016**, *116*, 10167–10211; c) F. D. Jochum, P. Theato, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7468–7483.
 [5] F. A. Larik, L. L. Fillbrook, S. S. Nurtila, A. D. Martin, R. P. Kuchel, K. Al Taief, M. Bhadbhade, J. E. Beves, P. Thordarson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6764–6770; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6838–6844.
 [6] a) A. Ryabchun, Q. Li, F. Lancia, I. Aprahamian, N. Katsonis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1196–1200; b) T. Fukushima, K. Tamaki, A. Isobe, T. Hirose, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S.-i. Adachi, M. J. Hollamby, S. Yagai, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5845–5854; c) A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
 [7] a) P. Štacko, J. C. M. Kistemaker, T. van Leeuwen, M.-C. Chang, E. Otten, B. L. Feringa, *Science* **2017**, *356*, 964–968; b) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
 [8] D. A. Leigh, V. Marcos, T. Nalbantoglu, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. T. Yasar, X. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7104–7109.
 [9] a) A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793; b) E. Benchimol, B.-N. T. Nguyen, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5101–5135; c) M. J. Burke, G. S. Nichol, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9308–9315; d) T. Y. Kim, R. A. S. Vasdev, D. Preston, J. D. Crowley, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14878–14890.
 [10] a) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973–9975; b) L. Pesce, C. Perego, A. B. Grommet, R. Klajn, G. M. Pavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9792–9802; c) H. Sunohara, K. Koyamada, H. Takezawa, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9300–9302.
 [11] N. Kishi, M. Akita, M. Kamiya, S. Hayashi, H.-F. Hsu, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12976–12979.
 [12] A. J. McConnell, C. J. E. Haynes, A. B. Grommet, C. M. Aitchison, J. Guilleme, S. Mikutis, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16952–16956.
 [13] S. M. Jansze, G. Cecot, K. Severin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4253–4257.
 [14] a) E. Britton, R. J. Ansell, M. J. Howard, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12912–12923; b) A. D. W. Kennedy, R. G. DiNardi, L. L. Fillbrook, W. A. Donald, J. E. Beves, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104461; c) R. DiNardi, A. O. Douglas, R. Tian, J. Price, M. Tajik, W. A. Donald, J. Beves, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205701; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202205701.
 [15] a) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319–1323; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358–1362; b) M. Han, Y. Luo, B. Damaschke, L. Gómez, X. Ribas, A. Jose, P. Peretzki, M. Seibt, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 445–449; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 456–460; c) R.-J. Li, J. J. Holstein, W. G. Hiller, J. Andréasson, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2097–2103.
 [16] C. Stuckhardt, D. Roke, W. Danowski, E. Otten, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2767–2773.
 [17] H. Lee, J. Tessarolo, D. Langbehn, A. Baksi, R. Herges, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3099–3105.
 [18] a) J. B. Trads, K. Hüll, B. S. Matsuura, L. Laprell, T. Fehrentz, N. Gördlt, K. A. Kozek, C. D. Weaver, N. Klöcker, D. M. Barber, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15421–15428; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15567–15574; b) M. Schehr, C. Ianes, J. Weisner, L. Heintze, M. P. Müller, C. Pichlo, J. Charl, E. Brunstein, J. Ewert, M. Lehr, U. Baumann, D. Rauh, U. Knippschild, C. Peifer, R. Herges, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1398–1407.

- [19] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461.
- [20] M. H. Burk, D. Langbehn, G. Hernández Rodríguez, W. Reichstein, J. Drewes, S. Schröder, S. Rehders, T. Strunskus, R. Herges, F. Faupel, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 1445–1456.
- [21] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19344–19351; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19508–19516.
- [22] M. S. Maier, K. Hüll, M. Reynders, B. S. Matsuura, P. Leippe, T. Ko, L. Schäffer, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17295–17304.
- [23] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065; c) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109; d) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, J.-D. Chai, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 263–272; f) M. Miklitz, K. E. Jelfs, *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, *58*, 2387–2391; g) C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671; h) F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108; i) C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1493.

Manuskript erhalten: 26. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 10. Oktober 2022

Endgültige Fassung online: 29. November 2022