

Käfigverbindungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212112

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202212112

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202212112

Steuerung der ultraschnellen Öffnungs- und Schließungsdynamik eines photochromen Koordinationskäfigs durch Gastmoleküle

Kevin Artmann, Ru-Jin Li, Selina Juber, Elie Benchimol, Lars V. Schäfer, Guido H. Clever, und Patrick Nuernberger*

Abstract: Photochemische Studien über supramolekulare Wirte, die kleine Gastmoleküle einkapseln können, konzentrieren sich zumeist auf drei Aspekte: Die Photoschaltung des Käfigs, um den Gast freizusetzen oder einzufangen, die Wirkung der Käfigumgebung auf den Gast und die lichtinduzierte Exziton- oder Ladungsübertragung innerhalb der Käfigstruktur. Hier nutzen wir ultraschnelle Spektroskopie, um zu untersuchen, wie der Gast die Photoschaltcharakteristik des Käfigs verändert. Zu diesem Zweck werden die Auswirkungen von drei unterschiedlichen Gastmolekülen auf die Ringöffnung oder den Ringschluss eines Dithienylethen (DTE)-Liganden in einem photoschaltbaren Koordinationskäfig auf DTE-Basis einander gegenübergestellt. Der Gast moduliert sowohl das Ergebnis als auch die Zeitskala der Photodynamik des Käfigs durch ein Zusammenspiel von struktureller Wechselwirkung, dem Schweratomeffekt und einer Verstärkung von Ladungstransferprozessen, die der Gast auf den photoangeregten Käfig ausübt. Der Ansatz könnte sich als nützlich erweisen, um die Anwendbarkeit von photoschaltbaren Nanocontainern und gewünschten Gastverbindungen aufeinander abzustimmen.

Einleitung

Der Einschluss von Molekülen in Poren, Nanocontainern, Mizellen oder makromolekularen Strukturen hat eine Vielzahl von Anwendungen, die vom kontrollierten Transport und der Abgabe von Gastverbindungen bis hin zu optimierten Umgebungen für katalytische Reaktionen im Inneren des Nanokäfigs reichen. Als einer von zahlreichen vielversprechenden Ansätzen wurde in den letzten Jahrzehnten die Verwendung von organischen Gerüstverbindungen oder selbstassemblierten Koordinationskäfigen für diesen Zweck vorangetrieben,^[1–11] wobei die lichtinduzierte Exziton- oder Ladungstransferdynamik von Wirt-Gast-Systemen neue Wege für die Synthese eröffnet.^[12–15] Eine weitere Funktionalität wird ermöglicht, wenn der Käfig durch einen externen Stimulus, wie zum Beispiel durch Licht, geschaltet werden kann, was die kontrollierte Aufnahme oder Abgabe solcher Gastmoleküle erlaubt.^[16–21] Werden Wirt-Gast-Systeme beleuchtet, können die Wechselwirkungen des Wirts mit dem Gast die Photodynamik des Gastes verändern, wie beispielsweise anhand zeitaufgelöster Spektroskopie für Moleküle in Zykloextrinen,^[22–24] in Materialien auf Siliziumdioxidbasis,^[25] in metall-organischen Gerüsten,^[26,27] oder in selbstassemblierten Nanokäfigen^[13,28,29] beobachtet wurde.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten, das auf eine Veränderung des Gastes abzielt, können Wirt-Gast-Wechselwirkungen ebenso gut die Dynamik nach der Anregung eines photochromen Wirts beeinflussen. In diesem Artikel verfolgen wir diesen Ansatz mithilfe ultraschneller Spektroskopie an einem supramolekularen Käfig, der eine reversible Einlagerung von Gastmolekülen ermöglicht.^[30–32] Dieser besteht aus vier DTE-Molekülen (Abbildung 1a, oben), die an zwei Pd^{II}-Kationen in quadratisch-planarer Ausrichtung koordinieren, wodurch sich ein Hohlraum ergibt, der durch die bananenförmigen DTE-Liganden geformt wird (Abbildung 1a, unten).

Wie in Abbildung 1a gezeigt, kann der DTE-Ligand reversibel zwischen einem farblosen offenen (L_O) und einem blau gefärbten geschlossenen Isomer (L_C) umgeschaltet werden. Bei UV-Anregung von L_O führt eine konrotatorische Ringschlussreaktion zu einer ausgedehnten π -Delokalisierung. Daher ist die π - π^* -Anregung stark rotverschoben, was zu der intensiven Farbe von L_C führt. In Röntgenstrukturen konnte der supramolekulare Käfig mit vier offenen Liganden (C_{4O}), mit zwei offenen und zwei geschlossenen Liganden (C_{2O2C}) und mit vier geschlossenen Liganden (C_{4C}) identifiziert werden,^[33] was darauf hindeutet, dass die Umwandlung vom komplett geöffneten C_{4O} zum

[*] K. Artmann, Prof. Dr. P. Nuernberger
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-mail: patrick.nuernberger@ur.de
Homepage: <https://go.ur.de/photochem>

Dr. R.-J. Li, E. Benchimol, Prof. Dr. G. H. Clever
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, TU Dortmund
44227 Dortmund (Deutschland)

S. Juber, Prof. Dr. L. V. Schäfer
Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

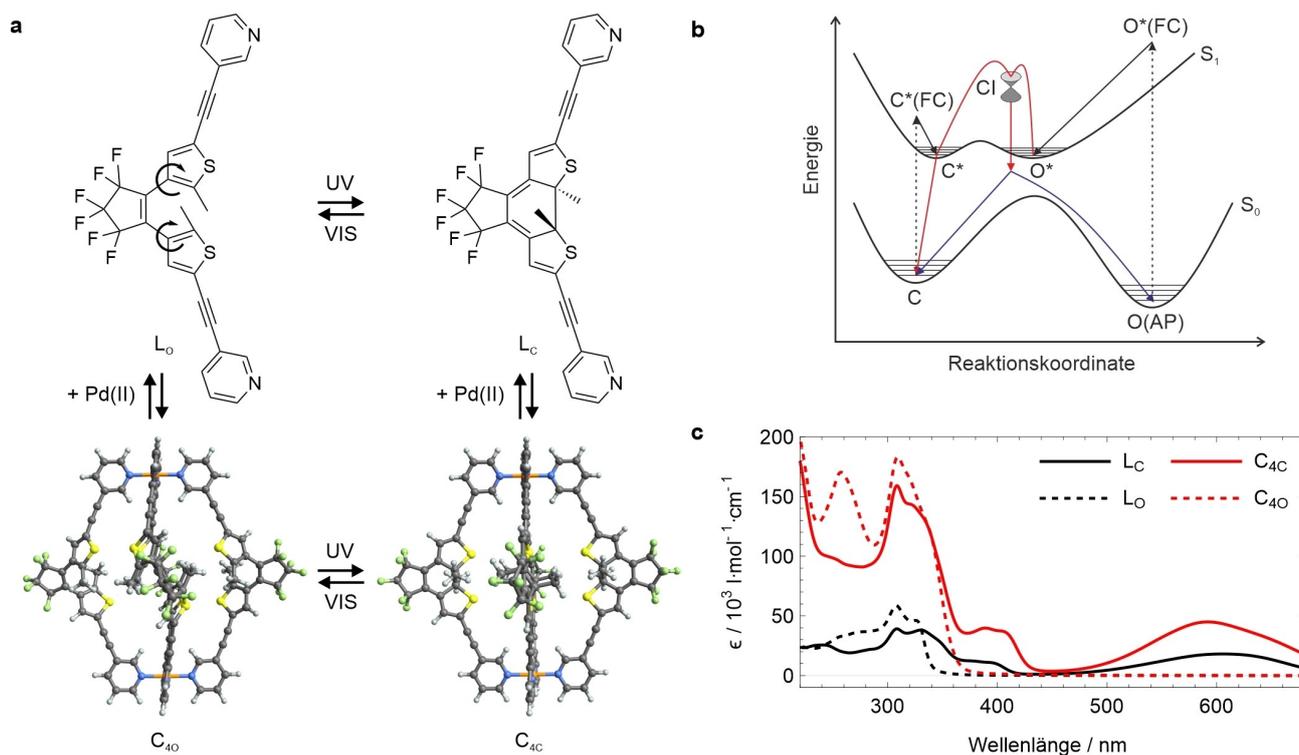


Abbildung 1. a) Reversible Photoschaltung des DTE-basierten Liganden (oben), von denen vier den supramolekularen Käfig bilden (unten). b) Skizze der PES von Dithienylethen (DTE) zur Veranschaulichung des Photochromismus (adaptiert aus Lit. [35]). c) Absorption der vier in Tafel (a) gezeigten Spezies.

komplett geschlossenen C_{4C} Isomer des Käfigs ein schrittweiser Prozess ist, der über Zwischenstufen abläuft.

Ähnlich wie bei anderen DTE-Systemen^[34–37] kann die offene Form L_O in mehreren stabilen Konformeren existieren, die sich bei Raumtemperatur ineinander umwandeln können. Typischerweise besitzen DTEs eine antiparallele (AP) und eine parallele (P) Form, bei der die beiden Seitengruppen in entgegengesetzte Richtungen bzw. in dieselbe Richtung zeigen. Die konrotatorische Ringschlussreaktion kann jedoch nur in der AP-Konformation stattfinden.^[34,35,38] Daher kann die Quantenausbeute für die Zyklisierung durch Erhöhung des Verhältnisses der AP-Konformation verbessert werden, zum Beispiel durch Einführung sperriger Substituenten^[39] oder intramolekulare nicht-kovalente Wechselwirkungen.^[40] Im supramolekularen Käfig C_{4O} sind die offenen DTE-Liganden bereits in einer Konformation gefangen, die der AP-Form ähnlich ist und eine Photozyklisierung ermöglicht. In L_C verhindert die zusätzliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine Neuausrichtung der Thiophen-Seitengruppen, so dass es sowohl für freie DTE-Moleküle als auch für DTE-Liganden im Käfig nur eine stabile geschlossene Konformation gibt.

Die zugrundeliegenden Prozesse, die die Photochromie von DTE-Systemen beschreiben, wurden durch experimentelle und theoretische Ansätze eingehend untersucht. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass nur Singulett-Zustände für ihre Photochromie relevant sind. Allerdings haben De Cola und Mitarbeitende experimentelle Beweise für eine Photozyklisierung unter Beteiligung von Triplett-

Zuständen gefunden,^[41,42] indem sie zeigten, dass ein DTE-Ligand, der als Brücke zwischen zwei $Ru(bpy)_3$ -Einheiten fungiert, einen sauerstoffempfindlichen Ringschluss im Nanosekundenbereich vollzieht. Darüber hinaus ergaben Laser-Blitzphotolyse-Studien,^[43] dass eine Zyklisierung aus dem Triplett-Zustand auf einer Mikrosekunden-Zeitskala auch für metallfreie Systeme möglich ist. Dies wurde von Aloïse und Mitarbeitenden bestätigt,^[44,45] die herausfanden, dass durch die Einschränkung der Molekülgeometrie durch eine Brückenbindung der Triplett-Zustand bevölkert wird und dieser an der Zyklisierungsreaktion teilnimmt, welche auf einer Mikrosekunden-Zeitskala abläuft. Da die primären Schritte der Photodynamik von DTE-Systemen auf einer Pikosekunden-Zeitskala ablaufen, wird allgemein angenommen, dass konische Überschneidungen (conical intersections, CIs) an der ultraschnellen Dynamik beteiligt sind. Quantenchemische Berechnungen mit dem CASSCF-Verfahren (Complete Active Space Self Consistent Field) ergaben, dass sowohl bei der Ringöffnung als auch bei dem Ringschluss dieselbe CI verwendet wird, die sowohl vom geschlossenen als auch vom offenen Konformer dynamisch zugänglich ist.^[46] Es wurde auch festgestellt, dass die CI nicht auf dem direkten Reaktionsweg liegt (siehe Abbildung 1b) und daher eine Relaxation auf der Potentialhyperfläche (potential energy surface, PES) des angeregten Zustands S_1 dem Übergang durch die CI vorausgeht. Darüber hinaus wurde in mehreren theoretischen Studien eine Energiebarriere auf der S_1 PES postuliert, die näher an der Geometrie des geschlossenen Konformers liegt,^[46,47] und

experimentelle Untersuchungen bestätigen eine solche S_1 Energiebarriere, da die Effizienz der Ringöffnung mit höherer Anregungsenergie^[48] und ebenso mit höherer Temperatur zunimmt.^[49] Ultraschnelle Studien der Gruppen von Krysch, ^[50–54] Irie, ^[55–57] und Miller ^[58–60] stimmen gut mit den theoretischen Vorhersagen überein und zeigen, dass die Dynamik der Zyklisierung in drei verschiedene Phasen unterteilt werden kann: Das Pre-Switching, den Ringschluss und das Post-Switching.^[35] Das Pre-Switching beschreibt die Bewegung auf der S_1 PES von der Franck–Condon-Region $O^*(FC)$ zur relaxierten Geometrie O^* , die auf der sub-ps Zeitskala stattfindet und durch eine spektrale Blauverschiebung der Absorption des angeregten Zustands (excited state absorption, ESA) innerhalb von 1 ps nachweisbar ist.^[58] Der Ringschluss stellt den Übergang durch die CI dar, welcher zu einer Verzweigung in den Grundzustand von offenen und geschlossenen Konformeren führt. Die dem Ringschluss zugehörigen Zerfallskonstanten hängen von dem untersuchten DTE-System ab, aber im Allgemeinen dauert dieser Prozess weniger als 10 ps. Darauf folgt das Post-Switching, das eine Schwingungsrelaxation im Grundzustand beinhaltet. Die Untersuchung der Zykloreversion (Ringöffnung) ist experimentell schwieriger, da die offene Form im sichtbaren Spektralbereich keine eindeutige Absorption aufweist. Irie, Miyasaka und Mitarbeitende^[57] untersuchten jedoch die Temperaturabhängigkeit der Zykloreversion und kamen durch Vergleich mit theoretischen Studien zu dem Schluss, dass es eine schnelle Deaktivierung aus der relaxierten Geometrie des S_1 -Zustands ($C^* \rightarrow C$) gibt, die mit einem aktivierten Weg durch die CI konkurriert, der zum Photoprodukt führt ($C^* \rightarrow CI \rightarrow C/O$). Durch Erhöhung der Temperatur wird der letztere Reaktionsweg begünstigt.

In dieser Arbeit werden drei anionische Gastmoleküle untersucht, die sich in ihrer Form und ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden, aber alle innerhalb des DTE-basierten Käfigs binden können. Abbildung 2 zeigt die Strukturen und elektrostatischen Potentiale, die durch Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermittelt wurden. Das Anion $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ (G1) hat eine kugelförmige Gestalt, wobei die negative Ladung, bedingt durch die ikosaedrische Symmetrie, homogen über die gesamte Ober-

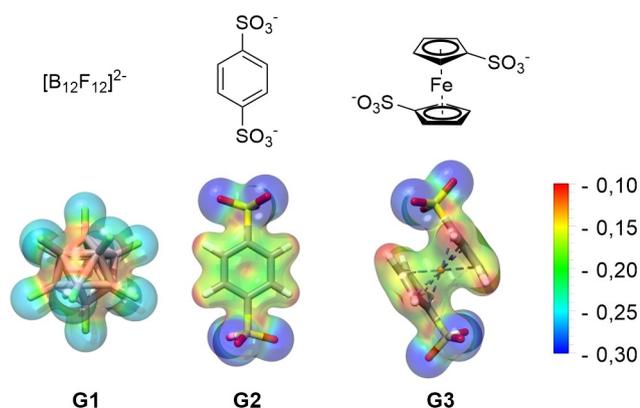


Abbildung 2. Gastanionen und ihre elektrostatischen Potentiale (au), abgebildet auf den 0,02 au Isoflächen der Elektronendichte.

fläche verteilt ist. Im Gegensatz dazu ist im Benzol-1,4-disulfonat (G2) und im 1,1'-Bis(sulfonato)ferrocen (G3) die negative Ladung an den Sulfonatgruppen lokalisiert. Obwohl entropische Beiträge eine entscheidende Rolle für die gesamte Thermodynamik der Gasteinkapselung spielen,^[30,33,61] können die unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Käfig die Dynamik der umgebenden Struktur möglicherweise beeinflussen. Da außerdem der Einfluss von Triplett-Zuständen bereits für die Zyklisierungsreaktion gezeigt wurde,^[41–44] könnten der Ferrocen-Gast und die Pd^{II} -Ionen darüber hinaus zu einem gewissen Grad die Interkombination (intersystem crossing, ISC) über den Schweratomeffekt begünstigen.^[62] Im Koordinationskäfig könnte zudem ein weiterer photoinduzierter Effekt, der im freien Liganden nicht möglich ist, in Form eines Ladungstransferprozesses zwischen dem angeregten Liganden und einem Palladiumatom zur Gesamtdynamik beitragen.^[63,64]

Für das Dianion $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ wurde durch NMR-Titration und isothermische Titrationskalorimetrie (isothermal titration calorimetry, ITC) gezeigt, dass es sowohl in dem offenen (C_{40}) als auch in dem geschlossenen (C_{4C}) Käfig bindet, wobei die Affinität zu C_{40} ($K_a = 3,2 \times 10^4 M^{-1}$) höher ist als zu C_{4C} ($K_a = 6,7 \times 10^2 M^{-1}$).^[30,33] Diese Experimente belegen, dass die Einkapselung des Gastes entropiegetrieben ist und im offenen Käfig bevorzugt wird, wobei die Solvation und die strukturelle Flexibilität des Käfigs (die bei C_{40} am höchsten ist) vermutlich eine wichtige Rolle bei der Kontrolle der Gastaffinität spielen. Die Einkapselung eines chiralen Gastes in einem offenen Käfig zeigte außerdem, dass die chirale Information zwischen dem Gast und dem Wirt übertragen werden kann.^[65] Diese Experimente offenbaren jedoch auch, dass der Ringschluss des ersten Liganden bereits zum Ausstoß des Gastmoleküls führt. Wir haben kürzlich die Einkapselung von $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ mit Hilfe von MD-Simulationen untersucht und festgestellt, dass die entropischen Triebkräfte der Gasteinlagerung mit der Solvation zusammenhängen, da das Gastmolekül seine geordnete Solvationshülle nach der Bindung im Hohlraum des Käfigs teilweise abstreifen muss.^[61] Der schrittweise lichtinduzierte Ringschluss der DTE-Liganden führt zu einer graduellen Abnahme der Bindungsaffinität des Gastes, wobei der größte Affinitätsverlust durch das Schließen des ersten DTE-Liganden verursacht wird.^[61] Dies unterstützt die Annahme, dass sich der Gast bereits nach dem photoinduzierten Schließen des ersten Liganden vom Käfig löst. Hier konzentrieren wir uns auf die ultraschnelle Dynamik des supramolekularen Käfigs und untersuchen, wie sich diese Dynamik bei der Einkapselung verschiedener Gastmoleküle verändert, die selbst gar nicht angeregt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Quantenchemische Berechnungen

In C_{40} ist der Ligand in einer Konformation ähnlich der AP-Form gefangen, während für den freien, offenen Liganden L_0 mehrere Konfigurationen möglich sind. Um diese Struk-

turen zu identifizieren, wurde ein zweidimensionaler relativer Potentialscan durchgeführt, bei dem beide Thienylgruppen rotiert wurden. Die genaue Vorgehensweise ist in den Hintergrundinformationen beschrieben. Dabei wurden vier verschiedene Konformere identifiziert: Das antiparallele Konformer L_O (AP) und drei weitere Konformere, bei denen ein ($L_O(P_{1,2})$) oder beide ($L_O(P_3)$) Thienylsubstituenten verdreht sind (siehe Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Für alle erhaltenen Strukturen wurde eine Geometrieoptimierung auf dem B3LYP-d4/TZVP-Theorieniveau durchgeführt, wobei die Solvation in Acetonitril mit dem Kontinuum-Solvationsmodell COSMO berücksichtigt wurde.^[66] Die relativen Energien $\Delta E = E - E(AP)$ aller Konformere sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die antiparallele Konformation L_O (AP) ist die Struktur mit der niedrigsten Energie und daher die vorherrschende Struktur, was einen direkten Vergleich zwischen den zeitaufgelösten Daten des freien Liganden und des Käfigs ermöglicht. Aufgrund der relativ geringen Energieunterschiede bei den parallelen Konformeren erwarten wir jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag der parallelen Form zu den experimentellen Daten des freien Liganden.

Die Strukturen der mit einem Gastmolekül gefüllten Käfige wurden im impliziten Lösungsmittel Acetonitril auf dem Theorieniveau B3LYP/6-31G* optimiert. Tabelle S3 in

Tabelle 1: Relative Energien und die Diederwinkel α_1 und α_2 , die die Rotation der beiden Thienylgruppen aller Konformere des DTE-Liganden beschreiben.

	ΔE [kJ mol ⁻¹]	α_1	α_2
L_O (AP)	0,0	133,0	135,9
L_O (P_1)	5,4	129,9	-36,7
L_O (P_2)	8,0	-48,8	132,8
L_O (P_3)	14,8	36,2	58,5
L_C	61,5	174,0	173,8

Alle Berechnungen wurden auf dem Theorieniveau B3LYP-d4/def2-TZVP durchgeführt, und die Solvation wurde durch das Kontinuum-Solvationsmodell COSMO berücksichtigt.^[66]

Tabelle 2: Charakteristische Abstände [in Å] und Diederwinkel [in Grad] der Käfige, gemittelt über die vier photochromen Einheiten.^[a]

Käfig	Gast	$d_{CC}^{[b]}$	$\alpha_{MeCCMe}^{[c]}$	$\alpha_{CCC}^{[d]}$
C_{4c}	kein	1,55	175,5	10,2
	G1	1,55	174,3	10,0
	G2	1,55	176,3	10,3
	G3	1,55	176,4	10,4
C_{4o}	kein	3,69	167,9	7,7
	G1	3,71	160,2	7,7
	G2	3,75	177,6	6,3
	G3	3,71	172,7	7,4

Alle Werte wurden auf dem B3LYP/6-31G*-Theorieniveau in implizitem Acetonitril ermittelt. Eine Liste aller Strukturparameter findet sich in Tabelle S3. [a] gemittelt über die vier photochromen Einheiten i , z. B. $d_{CC} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 |d_{CCi}|$. [b] Abstand zwischen den C-Atomen, die beim Ringschluss die Bindung bilden. [c] Diederwinkel zwischen den beiden Methylsubstituenten ($C_1-C_2-C_{10}-C_{11}$). [d] Diederwinkel zwischen den beiden Arylgruppen ($C_3-C_4-C_8-C_9$).

den Hintergrundinformationen enthält wichtige Strukturparameter der vollständig geschlossenen und vollständig offenen Käfige, die auch in den Messungen der transienten Absorption (TA) untersucht wurden, sowie Abstände und Diederwinkel, die möglicherweise die ultraschnelle Photodynamik beeinflussen. Tabelle 2 fasst die charakteristischen Abstände und Diederwinkel des Käfigs vor und nach der Einlagerung der Gastmoleküle zusammen, wobei jeder Wert über alle vier photochromen DTE-Einheiten gemittelt wurde. Im Falle des vollständig geschlossenen Käfigs werden diese Werte nur geringfügig durch die Anwesenheit des Gastmoleküls beeinflusst. Infolgedessen erwarten wir bei den TA-Messungen keine ausgeprägten Auswirkungen der sterischen Wechselwirkung durch das eingelagerte Gastmolekül. Im Gegensatz dazu verändert die Anwesenheit des Gastes die charakteristischen Winkel und Abstände des offenen Käfigs. Aufgrund der Flexibilität des offenen Käfigs führt die durch das Gastmolekül induzierte sterische Wechselwirkung zu einer Verformung der Liganden im Käfig, wodurch möglicherweise auch die ultraschnelle Dynamik des Käfigs beeinflusst wird.

Zykloreversion (Ringöffnung)

Für die Untersuchung der Ringöffnungsdynamik mit ultraschneller TA-Spektroskopie wurden die geschlossenen Formen des freien Liganden L_C , des leeren Käfigs C_{4c} und des Käfigs nach Einlagerung der verschiedenen Gastmoleküle ($G@C_{4c}$) mit Femtosekundenimpulsen angeregt, die bei 600 nm zentriert waren. Bei allen Messungen wurde das Probenreservoir kontinuierlich mit UV-Licht bestrahlt, um einen Anstieg der Konzentration der offenen Isomere zu verhindern. Im Folgenden werden die Daten interpretiert, indem die auf verschiedenen Zeitskalen erhaltenen transienten Spektren analysiert werden. Alle Datensätze wurden zudem durch eine globale Analyse zerlegt (alle Zeitkonstanten und DADS (decay-associated difference spectra) sind in den Hintergrundinformationen angegeben), aus der auch alle hier diskutierten Zeitkonstanten stammen.

Die Dynamik der Ringöffnung von L_C ist in der linken Spalte von Abbildung 3 dargestellt. Zu Beginn wird das TA-Signal von einer breiten ESA dominiert, die sich mit einem Grundzustandsausbleichen (ground state bleach, GSB) oberhalb von 550 nm und unterhalb von 360 nm überschneidet. Es gibt keine deutliche Blauverschiebung innerhalb von 0,5 ps nach der Anregung (schwarze Kurven in Abbildung 3), welche auch in anderen Studien zu ähnlichen geschlossenen DTE-Verbindungen nicht beobachtet wurde.^[54,57,58] Dies könnte auf die niedrige Überschussenergie direkt nach der Anregung und die Ähnlichkeit zwischen der $C^*(FC)$ - und C^* -Geometrie des angeregten geschlossenen Isomers zurückzuführen sein (siehe Abbildung 1b), im Gegensatz zu der Situation bei L_O (siehe unten). Die weitere Entwicklung des TA-Signals kann mit zwei spektralen Komponenten beschrieben werden: Erstens wird ein Abklingen der breiten ESA mit einer Lebensdauer von 1 ps (ersichtlich aus den roten Kurven) von einer Erholung des GSB oberhalb von 550 nm begleitet. Nimmt man die PES (Abbil-

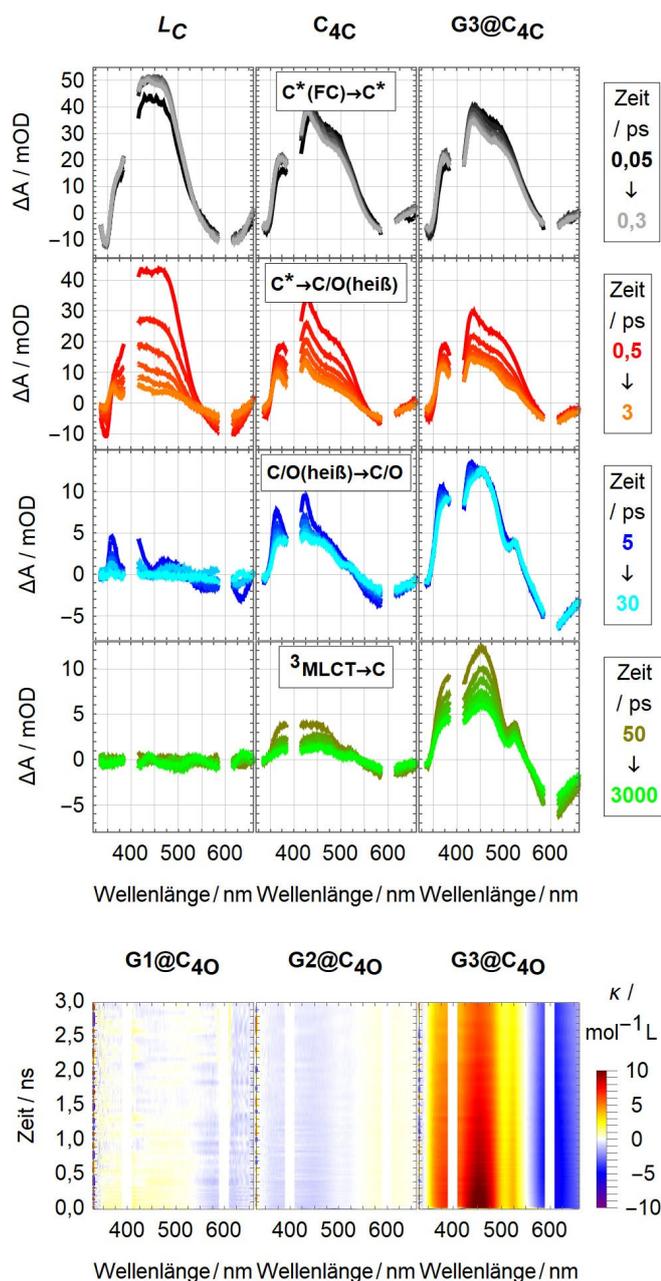


Abbildung 3. Ultraschnelle Dynamik der geschlossenen Konformere nach Anregung bei 600 nm. Oben: ΔA einer 4 mmol L⁻¹ Lösung des freien Liganden (links), ΔA einer 1 mmol L⁻¹ Lösung des Käfigs (Mitte) und ΔA des Käfigs nach Zugabe von einem Äquivalent G3 (rechts). Unten: Änderung des transienten Signals $\kappa(t, \lambda)$, die durch die Gasteinlagerung induziert wird.

dung 1b) aus der Literatur als Grundlage, kann diese Dynamik dem relaxierten Zustand C* zugeordnet werden, von dem aus entweder die Ringöffnung durch die gemeinsame CI (C*→CI→heißes C/O) oder der direkte Übergang zum Grundzustand (ground state, GS) der geschlossenen Form (C*→heißes C) erfolgen kann. Somit kann die Lebensdauer von 1 ps dem Ringöffnungsprozess zugeordnet werden. Zum Zweiten klingt ein schmaleres positives Signal um 400 nm mit einer Lebensdauer von 5 ps ab. Wie in dem entsprechen-

den DADS (blaue Linie in Abbildung S5c) dargestellt, wird dieser Abklingvorgang auch von einem ansteigenden Signal oberhalb von 550 nm begleitet. Da das Minimum der DADS im Vergleich zur stationären Absorption der geschlossenen Form rotverschoben ist, handelt es sich hierbei um eine durch Schwingungsrelaxation verursachte GSB-Erholung. Daher kann diese Zeitkonstante der Schwingungsrelaxation der heißen geschlossenen oder offenen Form nach dem Übergang zum GS (heißes C/O→C/O) zugeordnet werden. Da nach 30 ps keine TA-Signale mehr vorhanden sind (siehe grüne Spektren für L_c), schlussfolgern wir, dass die Quanteneffizienz der Ringöffnung dieses DTE sehr gering ist, wie es auch für ähnliche DTE-Systeme gezeigt wurde.^[35] Daher kehren die meisten Moleküle, welche die CI passieren, in den Grundzustand des geschlossenen Isomers zurück.

Die Dynamik der Ringöffnung des Käfigs C_{4C} wird in der mittleren Spalte von Abbildung 3 gezeigt. Aus einer Wahrscheinlichkeitsabschätzung lässt sich ableiten, dass das wahrscheinlichste Szenario dasjenige ist, bei dem nur einer der vier DTE-Liganden in einem Käfig angeregt wird und somit auch nur dieser eine Ligand eine Ringöffnung vollziehen kann. Die anfängliche Photodynamik von C_{4C} ist ähnlich zu der von L_c. Die Ringöffnung erfolgt ebenfalls mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ps. Die Amplitude dieser Spektralkomponente ist jedoch deutlich kleiner als bei L_c, was bereits darauf hindeutet, dass das Erreichen der Struktur im S₁ Minimum weniger wahrscheinlich ist. Wie beim freien Liganden folgt auf die Ringöffnung eine Schwingungsrelaxation der heißen geschlossenen und offenen Formen. Der bemerkenswerteste Unterschied ist jedoch das Vorhandensein einer zusätzlichen Dynamik, die für L_c nicht vorhanden war. Wie durch die grünen Kurven in Abbildung 3 dargestellt, wird ein zusätzliches positives Signal unterhalb von 550 nm beobachtet, das mit einer Lebensdauer im Nanosekundenbereich ($\tau_3 > 1$ ns) abklingt und ebenfalls von einer GSB-Erholung begleitet wird. Man könnte argumentieren, dass die Beobachtung eines GSB über einen längeren Zeitraum auf eine erhöhte Quantenausbeute für die Ringöffnung hindeutet, aber wir sehen von dieser Interpretation ab, da die zusätzliche spektrale Komponente nicht charakteristisch für eine ringgeöffnete DTE-Spezies im Grundzustand ist, welche normalerweise nur im UV absorbiert. Außerdem ist ein Übergang vom S₁-Zustand unwahrscheinlich, da die Lebensdauer des S₁-Zustands durch die Geschwindigkeit des Übergangs durch die CI bestimmt wird. Ein ISC zum ligandenzentrierten Triplett-Zustand ist unwahrscheinlich, da bereits gezeigt wurde, dass die Triplett-Zustände von Diarylethenen typischerweise eine Lebensdauer im Mikrosekundenbereich aufweisen.^[43–45, 67] Jukes et al. fanden jedoch für ein Diarylethen, das als Brücke zwischen zwei Ru- oder Os-Atomen dient, dass ein Ladungstransfer zwischen Ligand und Metall stattfinden kann. Der ¹MLCT-Zustand geht durch ISC in den ³MLCT-Zustand über, welcher anschließend je nach Metall- und Ligandenstruktur innerhalb von zehn bis hundert Nanosekunden abklingt. Sie zeigten, dass Phosphoreszenz vom ³MLCT auftritt. Aus diesem Grund führten wir zeitaufgelöste Emissionsexperimente für die hier untersuchten Käfigsysteme durch und es wurde eine analoge Emission (ausführ-

lich in den Hintergrundinformationen beschrieben) beobachtet, deren Abklingzeit nahe der Zeitkonstante τ_3 liegt, die in der ultraschnellen TA für dieselben Systeme gefunden wurde. Daher kann die durch τ_3 charakterisierte Dynamik, die nur im Käfig auftritt und mit einem konkurrierenden Deaktivierungspfad zur Relaxation von S_1 verbunden ist, als Relaxation des $^3\text{MLCT}$ -Zustands identifiziert werden. Dies sollte die geringe Effizienz der Ringöffnungsreaktion im Vergleich zum freien Liganden weiter reduzieren.

Für alle Gastmoleküle wurden TA-Messungen für fünf verschiedene Wirt:Gast-Stöchiometrien durchgeführt, die 15 unabhängige Datensätze mit unterschiedlichen Mengen an gefüllten Käfigen mit vier geschlossenen Liganden ergaben (siehe Tabelle S1 für alle Einzelkonzentrationen und alle ermittelten Zeitkonstanten sowie die NMR-Daten in Abbildung S1 bis S4, die die Gasteinkapselung bestätigen). Exemplarisch ist die zeitliche Entwicklung des TA-Signals nach Zugabe eines Äquivalents von G3 in der rechten Spalte von Abbildung 3 ($\text{G3@C}_{4\text{C}}$) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass alle drei Spektralkomponenten, die für $\text{C}_{4\text{C}}$ vorhanden sind, auch sichtbar sind, wenn G3 den Hohlraum des Käfigs besetzt. Allerdings ist die langsamste Komponente, die dem Übergang vom $^3\text{MLCT}$ -Zustand zurück zum Grundzustand des geschlossenen Isomers zugeordnet wird, viel ausgeprägter. Im Gegensatz dazu nimmt der Beitrag sowohl der Deaktivierung aus dem Zustand S_1 (rote Kurven) als auch der anschließenden Schwingungsrelaxation (blaue Kurven) deutlich ab, was zeigt, dass die Einlagerung von G3 die Effizienz der Ringöffnung durch eine erhöhte Population des $^3\text{MLCT}$ -Zustands verringert.

Um zu veranschaulichen, wie groß der Einfluss des Gastes auf die Photodynamik des Käfigs ist, haben wir die Änderung $\kappa(t, \lambda)$ (Beschreibung siehe Hintergrundinformationen) des TA-Signals berechnet, die durch die Anwesenheit des Gastes verursacht wird. Die Ergebnisse sind in dem unteren Abschnitt von Abbildung 3 dargestellt. Die Gäste G1 und G2 haben nur einen geringen Einfluss auf die Photodynamik, die sich nach der Anregung der gefüllten Käfige $\text{G1@C}_{4\text{C}}$ oder $\text{G2@C}_{4\text{C}}$ einstellt, wie aus den sehr kleinen $\kappa(t, \lambda)$ -Werten, die nur geringe Änderungen anzeigen, abgeleitet werden kann. Daraus schließen wir, dass Effekte wie die sterische Wechselwirkung des Käfigs, wenn der Gast gebunden ist,^[61] und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem anionischen Gast und dem kationischen Käfig keinen Einfluss auf die Dynamik der Ringöffnung haben. Interessanterweise ist der Fall von $\text{G3@C}_{4\text{C}}$ deutlich unterschiedlich, da hier sehr große Werte für $\kappa(t, \lambda)$ erhalten wurden. Wir schließen daraus, dass der Ferrocen-Gast die Population des $^3\text{MLCT}$ -Zustands weiter erhöht, mutmaßlich durch einen Schweratom-Effekt.

Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Geometrien, die für den Wirt-Gast-Komplex erhalten wurden. Wenn sterische Spannungen im Inneren des Käfigs oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast einen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik des Käfigs hätten, sollte sich dies in einer entsprechenden Verzerrung der Liganden im Käfig widerspiegeln. Während die optimierten Geometrien der besetzten geschlossenen Käfige leicht deformiert aussehen (siehe $\text{G@C}_{4\text{C}}$ Strukturen

in Tabelle S3), ist die Geometrie der einzelnen Liganden nahezu identisch mit der des leeren Käfigs (vgl. Tabelle 2). Die quantenchemischen Berechnungen stützen somit auch die Annahme, dass ein anderer Effekt, wie ein verstärktes ISC oder ein Ladungstransfer, für die drastische Änderung der Photodynamik nach Zugabe des Ferrocen-Gastes verantwortlich ist.

Zyklisierung (Ringschluss)

Für die Untersuchungen der ultraschnellen Zyklisierungsdynamik wurden Laserimpulse mit einer Zentralwellenlänge von 310 nm zur Anregung verwendet. Bei allen Messungen wurde das Probenreservoir kontinuierlich mit sichtbarem Licht bestrahlt, um einen Anstieg der Konzentration der geschlossenen Isomere während des Verlaufs der Experimente zu verhindern. Auch hier wurden alle Zeitkonstanten durch eine globale Analyse ermittelt und sind in den Hintergrundinformationen zusammen mit den DADS aufgeführt.

Die Dynamik nach Anregung von L_0 ist dargestellt in Abbildung 4. Zunächst deckt eine breite ESA, die bei 490 nm ihr Maximum erreicht, das gesamte sichtbare Spektrum ab, und zudem wird, im Gegensatz zur Dynamik nach der Anregung von L_C , eine spektrale Blauverschiebung auf einer Femtosekundenzeitskala (schwarze Kurven) beobachtet. Dies stimmt gut mit früheren Beobachtungen von Miller und Mitarbeitenden überein,^[58] die diese Verschiebung einer Relaxation auf der S_1 PES ($\text{O}^*(\text{FC}) \rightarrow \text{O}$) zuordneten. Die spektrale Verschiebung umfasst eine spektrale Verbreiterung, die bereits von der Gruppe von Duppen für ein anderes DTE-Derivat beobachtet wurde.^[68,69] Auf diese Blauverschiebung folgen zwei Prozesse, deren Lebensdauern mit denen der Zyklereversion nahezu identisch sind: Zum einen wird ein Abklingen der breiten ESA mit einer Lebensdauer von 1,4 ps von einer ansteigenden Produktabsorption (product absorption, PA) bei 600 nm begleitet (rote Kurven); zum anderen ist ein Abklingen eines schmalen positiven Signals unterhalb von 550 nm mit einer Lebensdauer von 18 ps (blaue Kurven) zu erkennen. Aufgrund der zeitlichen und spektralen Ähnlichkeit werden diese Spektralkomponenten als dieselben beiden Prozesse identifiziert, die bereits bei der Zyklereversion beobachtet wurden. Die kurzlebige Komponente wird der Ringschlussreaktion durch die gemeinsame CI zugeordnet ($\text{O}^* \rightarrow \text{CI} \rightarrow \text{heißes O/C}$), während die längere Zeitkonstante die Schwingungsrelaxation nach dem Übergang zum GS beschreibt (heißes $\text{O/C} \rightarrow \text{O/C}$). Darüber hinaus zeigen die experimentellen Spektren eine vierte dynamische Komponente mit einer Lebensdauer von etwa 100 ps (violette Kurven). Da diese Komponente nicht vorhanden ist, wenn der Ligand an den Käfig gebunden ist, wird diese Dynamik dem Übergang vom angeregten Zustand des parallelen Konformers (P) zurück zum Grundzustand zugeordnet ($\text{O}^*(\text{P}) \rightarrow \text{O}$). Nach 300 ps verbleibt ein konstantes Signal, das dem Spektrum von L_C gleicht (siehe Abbildung 1c), was bestätigt, dass der Ringschluss auf einer Pikosekunden-Zeitskala abgeschlossen ist.

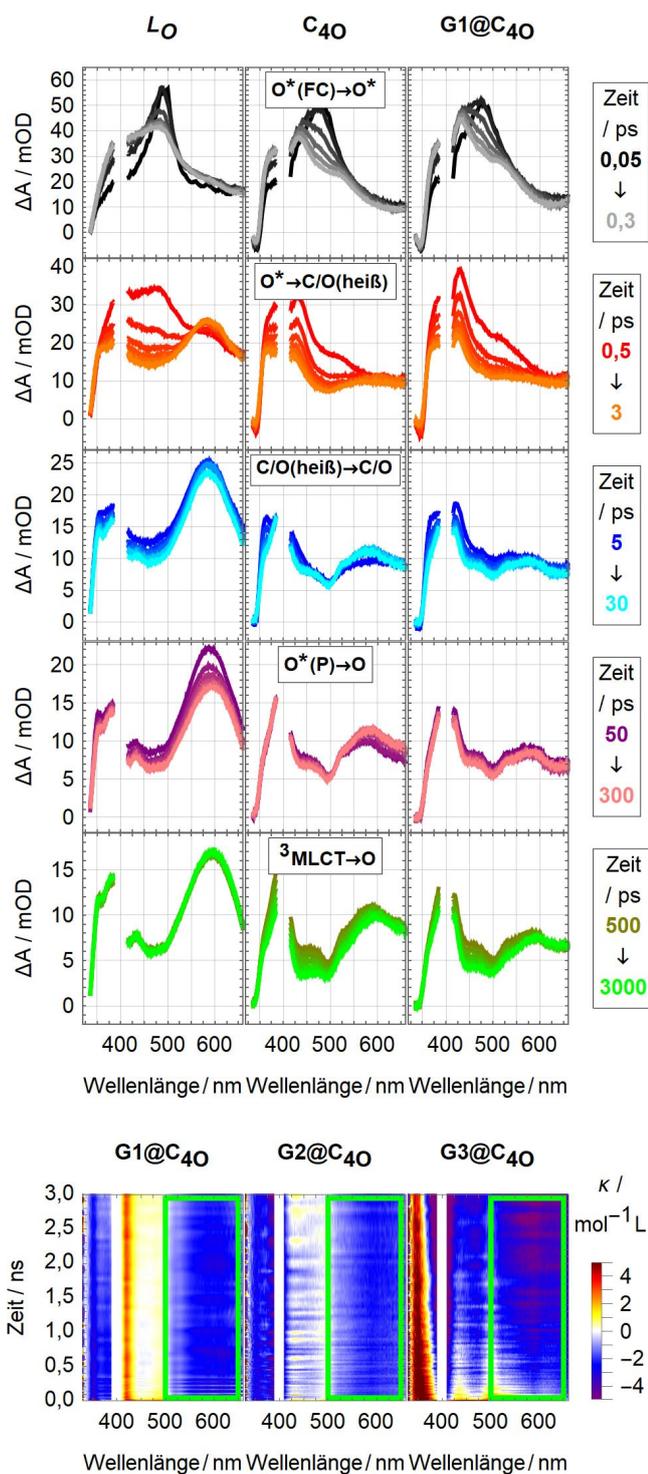


Abbildung 4. Ultraschnelle Zyklierungsdynamik der offenen Isomere beobachtet nach Anregung mit 310 nm. Oben: ΔA einer 4 mmol L^{-1} Lösung des freien Liganden (links), ΔA einer 1 mmol L^{-1} Lösung des Käfigs (Mitte) und ΔA des Käfigs nach Zugabe von fünf Äquivalenten G1 (rechts). Unten: Änderung des transienten Signals $\kappa(t, \lambda)$, die durch die Gasteinlagerung induziert wird.

Bei der Anregung des Käfigs C_{40} mit vier offenen Liganden zeigen die Spektラルschnitte, die in der mittleren Spalte von Abbildung 4 gezeigt sind, eine ähnliche Dynamik

wie im Fall von L_0 . Alle Spektralkomponenten, die für die antiparallele Konfiguration des freien Liganden beobachtet wurden, d.h. die Relaxation im angeregten Zustand (schwarze Kurven), der Übergang zum GS (rote Kurven) und die Schwingungsrelaxation innerhalb des GS (blaue Kurven), sind auch für den Käfig mit Zeitkonstanten von $< 1 \text{ ps}$, $1,5 \text{ ps}$ bzw. 15 ps sichtbar. Zwei Beobachtungen sind besonders hervorzuheben: Erstens ist das positive Signal bei 600 nm kleiner, was auf eine geringere Effizienz des Ringschlusses hinweist. Im Gegensatz zur Zykloreversion zeigt der Übergang von O^* zur CI (rote Kurven) keinen ausgeprägten Anstieg der PA bei 600 nm . Der Ringschluss durch die CI scheint also durch die eingeschränkte Geometrie behindert zu werden, wenn der Ligand Teil des Käfigs ist. Zweitens wird die Dynamik, die dem P-Konformer des offenen Liganden zugeordnet wird (violette Kurven), nicht beobachtet, da der Ligand in einer Konformation gefangen ist, die dem AP-Konformer ähnelt. Auch hier ist ein langlebiges Signal mit einer Lebensdauer von $\tau_4 = 2,0 \text{ ns}$ (grüne Kurven) sichtbar, welches für L_0 nicht vorhanden war und daher der gleichen Dynamik zugeschrieben wird, die bereits für die Zykloreversionsreaktion beobachtet wurde, nämlich der Deaktivierung aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand. Wir können also schlussfolgern, dass die Anwesenheit der beiden Palladiumatome im supramolekularen Käfig wiederum einen konkurrierenden Deaktivierungspfad ermöglicht, d.h. ein ISC, das den $^3\text{MLCT}$ -Zustand bevölkert, was die Effizienz der Zyklierungsreaktion im beobachteten Zeitfenster erheblich reduziert.

Die Situation ändert sich erneut signifikant, wenn die drei Gastmoleküle hinzugefügt werden. Die rechte Spalte von Abbildung 4 zeigt beispielhaft die zeitaufgelösten Spektren nach Zugabe von fünf Äquivalenten des Boratdianions ($G1@C_{40}$), so dass 85% der Käfige besetzt sind. Die PA nach 3 ns nimmt im Vergleich zu L_0 und C_{40} weiter ab (grüne Kurven), was darauf schließen lässt, dass die Anwesenheit des Gastes die Ringschlussreaktion weiter hemmt. Da die PA bereits nach 30 ps weniger ausgeprägt ist, ist dies auf einen noch ineffizienteren Übergang durch die CI im Vergleich zum leeren Käfig zurückzuführen. Bei den drei unterschiedlichen Gästen wird ein ähnlicher Effekt durch die Gast-Wirt-Wechselwirkung hervorgerufen (unterer Abschnitt in Abbildung 4; die grünen Rechtecke zeigen die geringere Ausbeute des Ringschlusses auf langen Zeitskalen an). Daraus schließen wir, dass weder elektrostatische Wechselwirkungen noch eine erhöhte Population des $^3\text{MLCT}$ -Zustands im Falle des Ferrocens die ultraschnelle Dynamik des Käfigs beeinflussen. Da das offene Isomer des Liganden viel flexibler ist als das geschlossene Isomer, kann sich der Käfig C_{40} leichter an den Gast anpassen als C_{4C} . Die durch das Gastmolekül hervorgerufene sterische Wechselwirkung könnte also eine Erklärung dafür sein, dass die Verzerrung des Liganden zu einer Konformation führen könnte, die eine noch geringere Effizienz für die Ringschlussreaktion aufweist.

Ähnlich wie beim besetzten geschlossenen Käfig zeigen die Berechnungen, dass sich die Gesamtgeometrie des offenen Käfigs nicht drastisch ändert, wenn die unterschiedlichen Gäste zur Käfiglösung hinzugefügt werden. Tabel-

le S3 enthält ausgewählte geometrische Parameter, z. B. den Abstand zwischen den beiden Pd-Atomen, der sich nur geringfügig ändert, wenn die Gäste zu C₄₀ hinzugefügt werden. Allerdings ändert sich der Diederwinkel, der durch die beiden Kohlenstoffatome definiert wird, welche die Bindung beim Ringschluss bilden, und die der angehängten Methylgruppen (Atome 1, 2, 10 und 11 in Abbildung S10 und Daten in Tabelle S3) um $\approx 5^\circ$ oder mehr, wenn ein Gast eingeführt wird, wodurch womöglich verhindert wird, dass der Ringschluss genauso effektiv ist wie ohne Gastmolekül, wie auch aus Tabelle 2 abgeleitet werden kann. Um ein vollständiges Bild zu erhalten, wären quantenchemische Berechnungen unter Einbeziehung der Dynamik angeregter Zustände am besten geeignet, aber die Größe der Wirt-Gast-Systeme und die Notwendigkeit von Multireferenzmethoden auf hohem Niveau, um konische Überschneidungen angemessen zu berücksichtigen, stellen derzeit eine zu hohe Hürde dar.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwischen der ultraschnellen Zykloreversions- und der Zyklisierungsdynamik des untersuchten DTE-Liganden eine starke Kohärenz besteht. Der Ringschluss und die Ringöffnung treten beide mit einer Lebensdauer von etwa 1 ps auf, gefolgt von einer Schwingungsrelaxation im Grundzustand innerhalb von etwa 10 ps. Allerdings geht nur der Ringschlussreaktion eine ultraschnelle Relaxation im angeregten Zustand auf einer Zeitskala von Femtosekunden voraus. Wenn der Ligand Teil des supramolekularen Pd^{II}-Käfigs ist, wird eine ausgeprägte Population konkurrierender Reaktionswege beobachtet, d. h. ein Ladungstransfer zwischen Ligand und Pd-Atom, was noch verstärkt wird, wenn sich der Ferrocen-Gast innerhalb des geschlossenen Käfigs befindet.

Mit Ausnahme des Ferrocen-Gastes bleibt die ultraschnelle Dynamik des Liganden im geschlossenen Käfig C_{4C} nach Bindung von Gastmolekülen nahezu unverändert. Ganz anders verhält es sich bei dem gastbindenden offenen Käfig G@C₄₀, bei dem der Ringschluss eines Liganden für alle hier untersuchten Gäste deutlich reduziert ist, trotz ihrer chemischen Unterschiede in Bezug auf Größe, Form und elektrostatisches Potential. Wir schließen daraus, dass die sterische Wechselwirkung des Käfigs mit den eingelagerten Gästen die Ursache für die verringerte Effizienz des Ringschlusses ist.

Unsere Studien zeigen, dass durch die Einlagerung eines Gastmoleküls in einen photoschaltbaren Käfig der Gast selbst nicht nur die Geometrie, sondern auch die photoinduzierte Dynamik und Schalteffizienz des Käfigs verändern kann. Für Anwendungen zur kontrollierten Freisetzung von Gastmolekülen durch Licht sollten daher die Eigenschaften des Behälters und seines Inhalts so aufeinander abgestimmt sein, dass sie in gewünschter Weise interferieren. Wenn ein angeregter Käfig mit einem externen Substratmolekül in Wechselwirkung treten soll, z. B. durch Triplett-Triplett-Energietransfer oder einen Ladungstransferprozess, könnte die Nutzung eines geeigneten Gastmoleküls die Reaktion

effektiver machen, da die ultraschnelle interne Umwandlung in dem angeregten Käfig unterdrückt wird, wie hier beobachtet. Zukünftige Studien könnten daher auf eine ideale photokatalytische Situation abzielen, in der ein Molekül beide Funktionen erfüllt, indem es als Gast zur Verbesserung der gewünschten Eigenschaft des Käfigs beiträgt und zudem als Substrat dient.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Graduiertenkolleg "Confinement-Controlled Chemistry" unterstützt, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter dem Förderkennzeichen GRK2376/331085229 gefördert wird. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Verfassenden erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage bei den Verfassenden dieses Artikels erhältlich.

Stichwörter: Einschluss · Käfigverbindungen · Photoschalter · Supramolekulare Chemie · Ultraschnelle Spektroskopie

- [1] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490.
- [2] N. Vallavoju, J. Sivaguru, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4084–4101.
- [3] C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035.
- [4] S. Saha, I. Regeni, G. H. Clever, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 1–14.
- [5] F. Beuerle, B. Gole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4850–4878; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4942–4972.
- [6] Y. Fang, J. A. Powell, E. Li, Q. Wang, Z. Perry, A. Kirchon, X. Yang, Z. Xiao, C. Zhu, L. Zhang, F. Huang, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4707–4730.
- [7] E. G. Percástegui, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13480–13544.
- [8] A. B. Grommet, M. Feller, R. Klajn, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 256–271.
- [9] M. Morimoto, S. M. Bierschenk, K. T. Xia, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 969–984.
- [10] B. Huang, L. Mao, X. Shi, H.-B. Yang, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13648–13663.
- [11] Y. Qin, Y.-T. Wang, H.-B. Yang, W. Zhu, *Chem. Synth.* **2021**, *1*, 2.
- [12] W. Cullen, H. Takezawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9171–9173; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9269–9271.
- [13] A. Das, I. Mandal, R. Venkatramani, J. Dasgupta, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav4806.

- [14] T. Uchikura, M. Oshima, M. Kawasaki, K. Takahashi, N. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7403–7408; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7473–7478.
- [15] T. N. Lewis, C. Tonnelé, W. G. Shuler, Z. A. Kasun, H. Sato, A. J. Berges, J. R. Rodriguez, M. J. Krische, D. Casanova, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18548–18558.
- [16] A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793.
- [17] W. Wang, Y.-X. Wang, H.-B. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2656–2693.
- [18] M. Li, L.-J. Chen, Y. Cai, Q. Luo, W. Li, H.-B. Yang, H. Tian, W.-H. Zhu, *Chem* **2019**, *5*, 634–648.
- [19] Y. Jiao, Y. Zuo, H. Yang, X. Gao, C. Duan, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213648.
- [20] H. Lee, J. Tessarolo, D. Langbehn, A. Baksi, R. Herges, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3099–3105.
- [21] A. D. W. Kennedy, R. G. DiNardi, L. L. Fillbrook, W. A. Donald, J. E. Beves, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104461.
- [22] A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1657–1660.
- [23] D. G. Osborne, J. T. King, J. A. Dunbar, A. M. White, K. J. Kubarych, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 144501.
- [24] C. J. Otolski, A. Mohan Raj, V. Ramamurthy, C. G. Elles, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 121–127.
- [25] N. Alarcos, B. Cohen, M. Ziólek, A. Douhal, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13639–13720.
- [26] J. Nishida, A. Tamimi, H. Fei, S. Pullen, S. Ott, S. M. Cohen, M. D. Fayer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 18442–18447.
- [27] J. Nishida, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11880–11890.
- [28] Y. Sun, Y. Yao, H. Wang, W. Fu, C. Chen, M. L. Saha, M. Zhang, S. Datta, Z. Zhou, H. Yu, X. Li, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12819–12828.
- [29] R. Gera, S. L. Meloni, J. M. Anna, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 413–418.
- [30] 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.
- [31] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [32] R.-J. Li, J. Tessarolo, H. Lee, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3865–3873.
- [33] R.-J. Li, M. Han, J. Tessarolo, J. J. Holstein, J. Lübben, B. Dittrich, C. Volkmann, M. Finze, C. Jenne, G. H. Clever, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 378–383.
- [34] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [35] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [36] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738–2747.
- [37] M. Kathan, F. Eisenreich, C. Jurissek, A. Dallmann, J. Gurke, S. Hecht, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1031–1036.
- [38] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136–6138.
- [39] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 63–64.
- [40] S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565–1568; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1603–1606.
- [41] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2779–2792.
- [42] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1327–1335.
- [43] M. T. Indelli, S. Carli, M. Ghirrotti, C. Chiorboli, M. Ravaglia, M. Garavelli, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7286–7299.
- [44] I. Hamdi, G. Buntinx, A. Perrier, O. Devos, N. Jaïdane, S. Delbaere, A. K. Tiwari, J. Dubois, M. Takeshita, Y. Wada, S. Aloïse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28091–28100.
- [45] I. Hamdi, G. Buntinx, O. Poizat, S. Delbaere, A. Perrier, R. Yamashita, K. Muraoka, M. Takeshita, S. Aloïse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6407–6414.
- [46] D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, M. Irie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7222–7227.
- [47] Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12112–12120.
- [48] T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3928–3930.
- [49] M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263–12271.
- [50] J. Ern, A. T. Bens, A. Bock, H.-D. Martin, C. Kryschi, *J. Lumin.* **1998**, *76–77*, 90–94.
- [51] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, *Chem. Phys.* **1999**, *246*, 115–125.
- [52] J. Ern, A. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 742–744.
- [53] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1741–1749.
- [54] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1654–1660.
- [55] H. Miyasaka, T. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8096–8102.
- [56] Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4265–4272.
- [57] Y. Ishibashi, T. Umesato, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862–4869.
- [58] H. Jean-Ruel, R. R. Cooney, M. Gao, C. Lu, M. A. Kochman, C. A. Morrison, R. J. D. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13158–13168.
- [59] H. Jean-Ruel, M. Gao, M. A. Kochman, C. Lu, L. C. Liu, R. R. Cooney, C. A. Morrison, R. J. D. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 15894–15902.
- [60] R. J. D. Miller, *Science* **2014**, *343*, 1108–1116.
- [61] S. Juber, S. Wingbermhühle, P. Nürnberger, G. H. Clever, L. V. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 7321–7332.
- [62] J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 334–341.
- [63] S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1463–1474.
- [64] M. Frank, J. Ahrens, I. Bejenke, M. Krick, D. Schwarzer, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8279–8287.
- [65] R.-J. Li, J. J. Holstein, W. G. Hiller, J. Andréasson, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2097–2103.
- [66] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [67] S. Fredrich, T. Morack, M. Sliwa, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7672–7677.
- [68] P. R. Hania, R. Telesca, L. N. Lucas, A. Pugzlys, J. van Esch, B. L. Feringa, J. G. Sniijders, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8498–8507.
- [69] P. R. Hania, A. Pugzlys, L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, B. L. Feringa, J. H. van Esch, H. T. Jonkman, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9437–9442.

Manuskript erhalten: 16. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 16. September 2022

Endgültige Fassung online: 2. November 2022