

VIP Photoschalter Very Important Paper

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508307  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508307


# Lichtgesteuerte Umwandlung zwischen einem selbstassemblierten Dreieck und einer rhombenkuboktaedrischen Sphäre

Muxin Han, Yuansu Luo, Bernd Damaschke, Laura Gómez, Xavi Ribas, Anex Jose, Patrick Peretzki, Michael Seibt und Guido H. Clever\*

Professor Herbert W. Roesky zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Durch äußere Stimuli ausgelöste Strukturumwandlungen spielen bei vielen biologischen Vorgängen eine wichtige Rolle, oft als Teil kinetisch gesteuerter Szenarien. Licht hat sich bei supramolekularen Nachbildungen solcher Systeme als perfekter externer Trigger erwiesen. Hier berichten wir über die lichtgesteuerte Strukturumwandlung eines kleinen, selbstassemblierten  $\text{Pd}_3\text{L}_6$ -Ringes, aufgebaut aus photochromen Dithienylethen(DTE)-Liganden, zu einer rhombenkuboktaedrischen  $\text{Pd}_2\text{L}_4$ -Sphäre mit einem Durchmesser von 6.4 nm. Je nach Wahl der Wellenlänge kann dieser Prozess vollständig umgekehrt werden, wie durch NMR-, UV/Vis- und MS-Messungen gezeigt werden konnte. Zudem konnte die Bildung der Sphäre mittels AFM, TEM und GISAXS nachgewiesen werden. Aufgrund unterschiedlicher Konformationen der Photoschalter in den isomeren Konstrukten zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung zwischen beiden Strukturen eine starke Abhängigkeit von der Schaltrichtung.

Die Steuerung von selbstassemblierten Systemen durch äußere Stimuli hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erhalten. In den meisten bekannten Fällen beruht der äußere Stimulus entweder auf der Zugabe von kleinen Molekülen, dem Anlegen eines elektrochemischen Potentials oder der Bestrahlung mit Licht.<sup>[1]</sup> Auch im Hinblick auf koordinationschemisch geknüpfte Ringe und Käfige<sup>[2]</sup> hat die Forschung der letzten Jahren eine Reihe solcher Systeme hervorgebracht. Zu diesen zählen unter anderem orthogonal ansteuerbare Laternen-Komplexe,<sup>[3]</sup> konzentrationsabhängige Umwandlungen von Rhomben in Tetraeder,<sup>[4]</sup> kationen-gesteuerte Gelbildung von Rotaxan-Ring-Hybriden,<sup>[5]</sup> sowie die chlorid-<sup>[6]</sup> oder protoneninduzierte<sup>[7]</sup> Freisetzung von molekularer Fracht. Photochemisch ausgelöste Strukturänderungen wurden bisher genutzt, um die Konformation<sup>[8]</sup> und Gastaufnahme<sup>[9]</sup> von lichtschtaltbaren Ringen zu beeinflussen. Des Weiteren wurden auf Basis kleiner Käfige lichtschtaltbare Gele<sup>[10]</sup> sowie große Sphären mit exo-<sup>[11,12]</sup> oder endohedra-len<sup>[13]</sup> Azobenzol-Einheiten realisiert, die in den jeweiligen photoisomeren Zuständen verschiedene physikalische Eigenschaften aufweisen. Außerdem wurden an Reporter-funktionalitäten gekoppelte Wirtssysteme untersucht.<sup>[14]</sup>

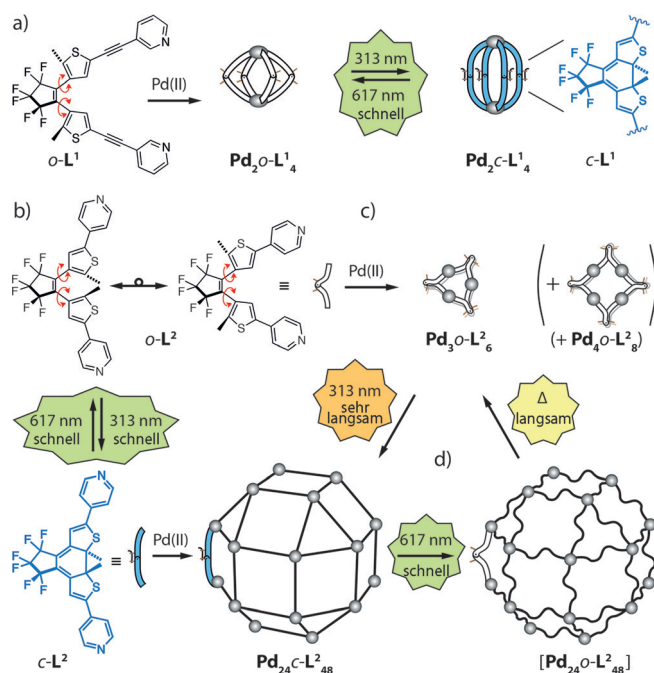
Ein sorgfältiges Design supramolekularer Strukturen gestattet es, den Effekt des externen Stimulus auf das Ausmaß abzustimmen, mit dem die Antwort des Systems erfolgt. Zum Beispiel konnten wir kürzlich zeigen, dass Halogenidionen als Auslöser eingesetzt werden können, um die Affinität eines Käfigs für neutrale Gastmoleküle durch geringe Konformationsänderungen zu modulieren.<sup>[15]</sup> In einem verwandten System führte dasselbe chemische Signal allerdings dazu, dass sich drei vollständig unterschiedlichen Architekturen in einer zweistufigen strukturellen Reorganisation ineinander umwandeln.<sup>[16]</sup>

Eine ähnliche Kontrolle über die Intensität eines externen Stimulus auf den ausgelösten Effekt kann auch mit Licht erreicht werden. Kürzlich berichteten wir von einem durch Licht schaltbaren  $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ -Koordinationskäfig, der aus vier photochromen Dithienylethen(DTE)-Liganden<sup>[17]</sup>  $\text{L}^1$  besteht, deren zwei ineinander überführbare Photoisomere entweder einen starren oder flexiblen Käfig bilden, was die gezielte Aufnahme oder Freisetzung eines anionischen Gastmoleküls ermöglichte (Abbildung 1 a).<sup>[18]</sup>

Im Folgenden stellen wir ein auf dem gleichen DTE-Grundgerüst basierendes System vor, welches sich durch Bestrahlung unter Änderung der Anzahl an Metallzentren strukturell komplett neu anzuordnen vermag.<sup>[19]</sup> Alle in dieser

- [\*] M. Han, Prof. Dr. G. H. Clever  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077, Göttingen (Deutschland)  
Prof. Dr. G. H. Clever  
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, TU Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)  
E-Mail: guido.clever@tu-dortmund.de  
Dr. Y. Luo, Dr. B. Damaschke  
I. Physikalisches Institut, Georg-August Universität Göttingen  
Friedrich-Hund-Platz 1, 37077, Göttingen (Deutschland)  
Dr. L. Gómez, Dr. X. Ribas  
Grup de Química Bioinorgànica i Supramolecular, Institut de Química Computacional i Catàlisi, and Departament de Química, Universitat de Girona  
E17071 Girona, Catalonia (Spanien)  
Dr. L. Gómez  
Serveis Tècnics de Recerca (STR), Universitat de Girona  
Parc Científic i Tecnològic de la UdG, Pic de Peguera 15, E17003 Girona, Catalonia (Spanien)  
A. Jose  
Department of Chemical Sciences, IISER-Kolkata  
741246, West Bengal (Indien)  
P. Peretzki, Prof. Dr. M. Seibt  
IV. Physikalisches Institut, Georg-August Universität Göttingen  
Friedrich-Hund-Platz 1, 37077, Göttingen (Deutschland)
- Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508307> zu finden.



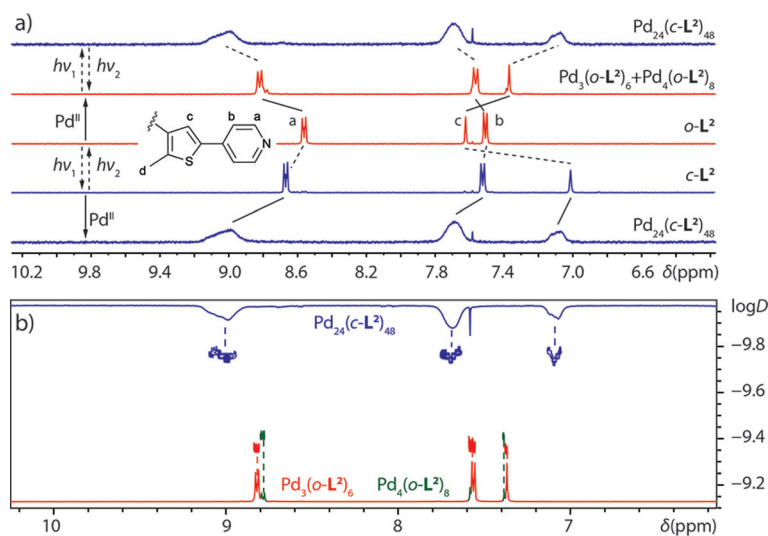


**Abbildung 1.** Selbstassemblierung, strukturelle Umwandlung und Vergleich der Schaltkinetiken von a) zuvor berichtetem Ligand  $\mathbf{L}^1$  und den isomeren Käfigen  $\text{Pd}_2(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^1)_4$  und  $\text{Pd}_2(\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^1)_4$  und b) Ligand  $\mathbf{L}^2$ , welcher den c) selbstassemblierten Ring  $\text{Pd}_3(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_6$  und die d) rhomben-kubokatedrische Sphäre  $\text{Pd}_{24}(\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^2)_{48}$  bildet.

Arbeit besprochenen selbstassemblierten Strukturen setzen sich aus quadratisch-planar koordinierten  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ionen und einer unterschiedlichen Anzahl von bis-einzähligen Pyridylliganden  $\mathbf{L}^2$  zusammen, bestehend aus einem photoschaltbaren DTE-Grundgerüst und zwei *para*-substituierten Pyridyldonoren (Abbildung 1b). Der verwendete Ligand wurde zwar vorher bereits im Zusammenhang mit photoaktiven Systemen genutzt,<sup>[20]</sup> der Einsatz für die Herstellung von selbstassemblierten Strukturen wurde bislang jedoch nicht beschrieben. Es existiert lediglich ein Bericht über den Einbau einer nicht-fluorierten Variante des Liganden in eine photochrome metallorganische Gerüstverbindung.<sup>[21,22]</sup> Der Großteil der berichteten Anwendungen des DTE-Photoschalters beruht auf der Modulation von dessen Farbe und elektronischer Konjugation. Die konformativen Unterschiede beider Photoisomere kamen bisher allerdings kaum zum Einsatz.<sup>[17a,23]</sup>

Wie in Abbildung 1b dargestellt, enthält das Photoisomer mit geöffnetem Ring  $\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2$  zwei Einfachbindungen zwischen dem zentralen Cyclopenten-Ring und den Thiophen-Substituenten, was dem Liganden ermöglicht, mehrere energetisch ähnliche Konformationen einzunehmen. Wird  $\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2$  zu  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in einem Verhältnis von 2:1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gegeben und anschließend für 1 h bei 70 °C erhitzt, erhält man eine Mischung zweier hochsymmetrischer Produkte, was durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde (Abbildung 2a).<sup>[24]</sup> Das ESI-

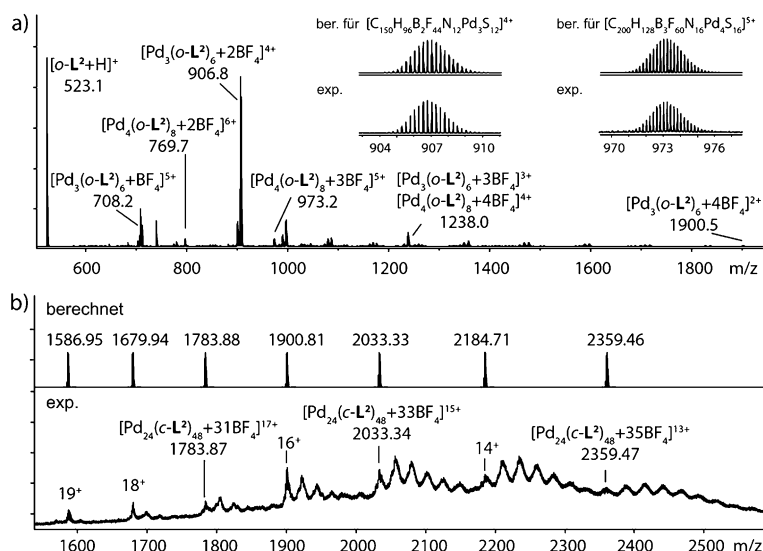
Massenspektrum bestätigt eindeutig die Bildung eines Gemischs der Produkte  $[\text{Pd}_3(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_6](\text{BF}_4)_6$  und  $[\text{Pd}_4(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_8](\text{BF}_4)_8$ , bestehend aus drei- bzw. viergliedrigen Ringen (Abbildung 3a).<sup>[25]</sup> Diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie (DOSY) weist auf die Bildung eines 3:1-Gemischs zweier Gebilde mit hydrodynamischen Radien von 1.34 nm und 1.52 nm hin (Abbildung 2b und Hintergrundinformationen). Wird  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Metallquelle eingesetzt, bildet sich laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und ESI-Massenspektrum nur der Dreiring (Hintergrundinformationen). Wir vermuten, dass Anionentemplateffekte für die Bestimmung der Ringgröße verantwortlich sind.<sup>[26]</sup> Leider führte die Bestrahlung des Nitrat-basierten Käfigs zur Bildung eines Niederschlags. Aus diesem Grund wurden die folgenden Experimente mit dem 3:1-Gemisch aus  $\text{Pd}_3(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_6$  und  $\text{Pd}_4(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_8$  mit Tetrafluoroborat als Gegenion durchgeführt. Abbildung 4a zeigt eine DFT-optimierte Struktur des Dreirings. Die Berechnungen konvergierten rasch zu einer  $C_3$ -symmetrischen Struktur, in der der Methylsubstituent jeweils eines Thiophens zum äußeren Rand hin weist, während die Methylgruppen des jeweils anderen Arms die Innenseite der Seitenwände besetzen. Da lediglich ein Satz von NMR-Signalen für die entsprechenden Protonen beobachtet wurde, vermuten wir eine schnelle Umwandlung zwischen zwei energetisch entarteten enantiomeren Formen, was durch semiempirische PM6-Berechnungen und VT-NMR-Experimente gestützt werden konnte (Hintergrundinformationen).



**Abbildung 2.** a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 K) von Ligand  $\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^2$  und den  $\text{BF}_4^-$ -Salzen des selbstassemblierten Rings  $\text{Pd}_3(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_6$  (einschließlich etwas  $\text{Pd}_4(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_8$ ) und der Sphäre  $\text{Pd}_{24}(\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^2)_{48}$ . b) Überlagerung von  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektren von  $\text{Pd}_3(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_6$ ,  $\text{Pd}_4(\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2)_8$  und  $\text{Pd}_{24}(\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^2)_{48}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 296 K).

Der blassgelbe freie Ligand  $\mathbf{o}\text{-}\mathbf{L}^2$  wurde innerhalb von 5 Minuten durch Bestrahlen mit Licht einer Wellenlänge von 313 nm in das intensiv blau gefärbte Photoisomer mit geschlossenem Ring  $\mathbf{c}\text{-}\mathbf{L}^2$  überführt (in MeCN, Ausbeute > 96 %). Die Isomerisierung in die Gegenrichtung verläuft quantitativ durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 617 nm (Abbildung 2a).





**Abbildung 3.** a) ESI-Massenspektren der Ringe  $\text{Pd}_3(\text{o-L}^2)_6$  und  $\text{Pd}_4(\text{o-L}^2)_8$ . Dargestellt ist das berechnete und das beobachtete Isotopenmuster von  $[\text{Pd}_3(\text{o-L}^2)_6 + 2\text{BF}_4]^{14+}$  und  $[\text{Pd}_4(\text{o-L}^2)_8 + 3\text{BF}_4]^{13+}$ . b) CSI-Massenspektrum der Sphäre  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$  mit  $\text{BF}_4^-$  als Gegenion. Die Positionen der gemessenen Peaks mit Ladungen zwischen +19 und +13 wurden markiert und den Positionen der simulierten Signale zugeordnet.

Im Anschluss untersuchten wir die Palladium-vermittelte Selbstassemblierung des Photoisomers mit geschlossenem Ring  $\text{c-L}^2$ . Das Erhitzen eines 2:1-Gemischs von  $\text{c-L}^2$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  führte zu einer Tieffeldverschiebung aller aromatischen Protonensignale, begleitet von einer starken Verbreiterung der Signale (Abbildung 2a). Das  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum zeigt einen einzelnen Satz von Signalen, die man einem großen Supramolekül mit einem hydrodynamischen Radius von 3.5 nm zuordnen kann (Abbildung 2b). In Übereinstimmung mit Fujitas neuesten Studien, die sich mit der Abhängigkeit der Größe selbstassemblierter Sphären vom Winkel zwischen den beiden freien Elektronenpaaren der Donoratome von starren bis-einzähnigen Liganden befassen, postulieren wir die Bildung einer großen rhomben-kuboktaedrischen Sphäre mit der Summenformel  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$  (Abbildung 1d).<sup>[27]</sup>

Mit  $138.2^\circ$  (DFT EDF2/6-31G\*) ist der entsprechende Winkel von Ligand  $\text{c-L}^2$  beträchtlich größer als die von Fujita genannte Schwelle von  $130\text{--}134^\circ$ , die zwischen der Bildung der kleineren  $\text{Pd}_{12}(\text{c-L}^2)_{24}$  und der größeren  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphären entscheidet (Abbildung 5c und Hintergrundinformationen). Ein Geometrie-optimiertes Modell des rhomben-kuboktaedrischen  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Käfigs (Abbildung 4b) ergab einen Radius von 3.2 nm, der gut mit dem Wert von 3.5 nm aus dem  $^1\text{H}$ -DOSY-Experiment übereinstimmt. Aufgrund von Symmetriebetrachtungen sollten sich die Spezies  $\text{Pd}_{12}(\text{c-L}^2)_{24}$  und  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$  ebenso durch die Anzahl der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale unterscheiden lassen.<sup>[28]</sup> Da der Ligand  $\text{c-L}^2$  chiral (und racemisch) ist, kann von der Bildung hunderter Stereoisomere der  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre ausgegangen werden, wodurch deren NMR-Spektren unter einer intensiven Signalverbreiterung leiden. Die Trennung der racemischen Liganden durch chirale HPLC und der Aufbau von homochiralen Käfigen ergab NMR-Spektren von höherer Qualität, die tatsächlich

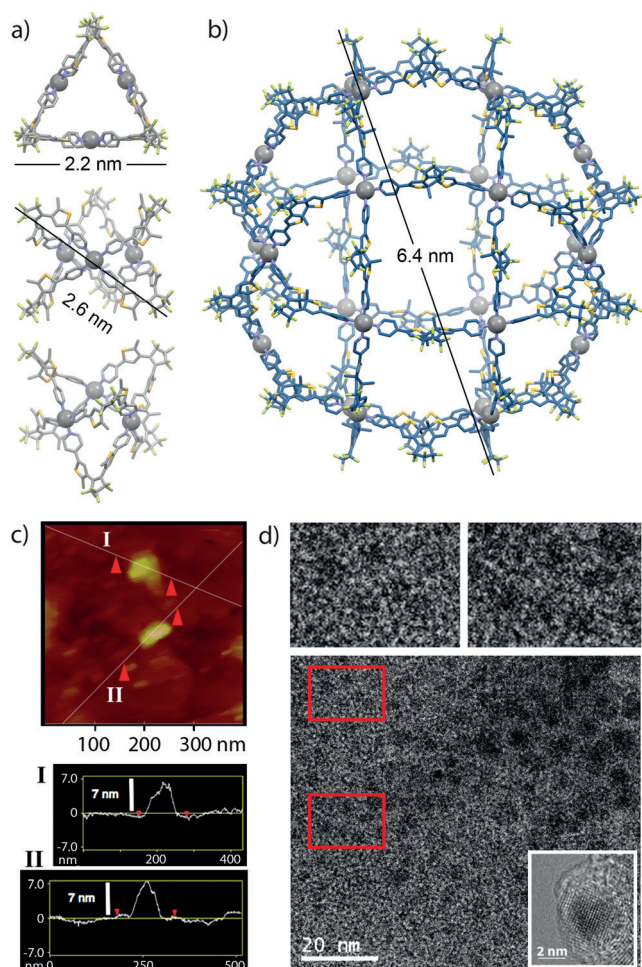
eine Signalaufspaltung aufweisen, welche man den  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Isomeren zuweisen kann (Hintergrundinformationen). Außerdem wies CSI(cold spray ionization)-Massenspektrometrie der selbstassemblierten Spezies in MeCN bei  $-40^\circ\text{C}$  eindeutig auf die postulierte Stöchiometrie der großen  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre hin. Wie in Abbildung 3b dargestellt, konnten dem Käfigkation entsprechende Signale mit unterschiedlicher Anzahl an  $\text{BF}_4^-$ -Gegenionen (Ladung +29 bis +35) identifiziert werden.

Trotz zahlreicher Versuche war es uns aufgrund der ausgeprägten Lichtempfindlichkeit der tiefblauen, photochromen Verbindung nicht möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre zu gewinnen. Allerdings konnten wir die  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Partikel erfolgreich durch eine TEM-Messung (Transmissionselektronenmikroskopie) nach Abscheidung auf einem Kohlenstoff-beschichteten Kupfergitter visualisieren, welche sowohl den Radius (6–7 nm) als auch die sphärische Form der einzelnen Käfige bestätigte (Abbildung 4d).<sup>[29]</sup> Zudem wurden AFM-Aufnahmen (Rasterkraftmikroskopie) von  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Partikeln auf einer Graphitoberfläche erhalten. Diese zeigen Partikel mit einer Höhe von  $6.8 \pm 0.5$  nm über der Oberfläche, was dem vorhergesagten Durchmesser entspricht. (Abbildung 4c). Zusätzlich wurde eine GISAXS-Messung (grazing-incidence small-angle X-ray scattering) unter Verwendung eines Siliciumsubstrats durchgeführt. Nach der Guinierschen Näherung wurde eine Partikelgröße von ungefähr 5.8 nm bestimmt, was näher am erwarteten Durchmesser der  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre (6.4 nm) als an dem des kleineren  $\text{Pd}_{12}(\text{c-L}^2)_{24}$ -Käfigs (4.8 nm) liegt (Hintergrundinformationen).

In Folge haben wir die Kinetik der photochemischen Umwandlung zwischen den Photoisomeren der freien Liganden  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  sowie ihrer Palladium-vermittelten selbstassemblierten Strukturen  $\text{Pd}_2(\text{o-L}^1)_4$  und  $\text{Pd}_2(\text{c-L}^1)_4$  sowie  $\text{Pd}_3(\text{o-L}^2)_6$  und  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$  unter Verwendung von jeweils identischen Wellenlängen der gleichen Lichtquelle untersucht (Abbildung 1).

Ein interessanter Unterschied bezüglich des Verhaltens der  $\text{L}^1$ - und  $\text{L}^2$ -Systeme wurde beobachtet: Lösungen beider freien Liganden schalteten innerhalb von Minuten zwischen den photoisomeren Formen hin und her (Abbildung 5a,b, bezeichnet als „schnell“ in Abbildung 1). Auch konnten beide der photoisomeren  $\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4$ -Käfige in einem ähnlichen Zeitrahmen ineinander überführt werden (dasselbe gilt für die Photoreaktion der großen  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre). Im Gegensatz dazu wurde bei der Bestrahlung des  $\text{Pd}_3(\text{o-L}^2)_6$ -Rings unter Bildung der  $\text{Pd}_{24}(\text{c-L}^2)_{48}$ -Sphäre eine sich drastisch unterscheidende Kinetik der photochemischen Umsetzung beobachtet (Abbildung 1d und 5a). Dieses Verhalten kann durch die unterschiedlichen Konformationen erklärt werden, die die offene Form des Photoschalters in den besprochenen Architekturen annehmen kann. Anregung durch Licht führt nur im Falle einer nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubten antarafacialen, konrotatorischen elektrocyclischen 6-Elek-





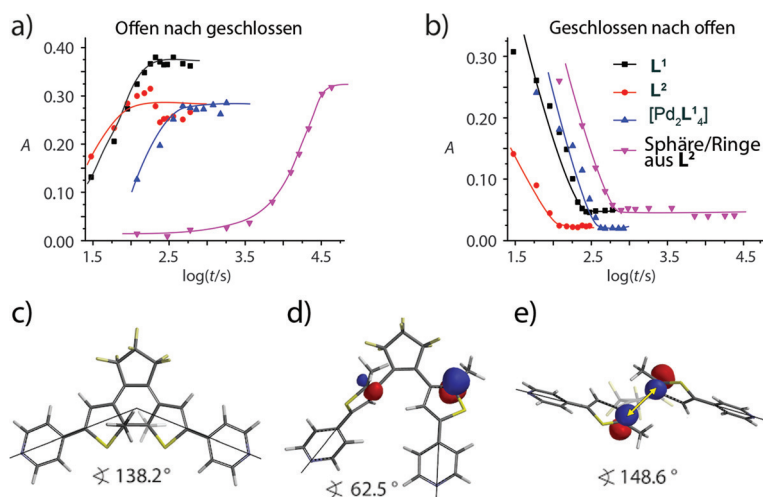
**Abbildung 4.** a) Verschiedene Ansichten der DFT-optimierten Struktur berechnet für den Dreiring  $\text{Pd}_3(o\text{-L}^2)_6$ . b) Semiempirisch (PM6) Geometrie-optimiertes molekulares Modell von  $\text{Pd}_{24}(c\text{-L}^2)_{48}$ . c) AFM-basierte Messung des Durchmessers der  $\text{Pd}_{24}(c\text{-L}^2)_{48}$  Sphären. d) TEM-Abbildungen von  $\text{Pd}_{24}(c\text{-L}^2)_{48}$ -Sphären (Einschub: gesinterte  $\text{Pd}^0$ -Nanopartikel nach langer Bestrahlung mit Elektronen).

tronen-Reaktion zur erwünschten Ringschließung/-öffnung (Abbildung 5e). Dabei muss das offene DTE-System in der sogenannten anti-parallelen Konformation vorliegen.<sup>[17a]</sup> Alle Photoisomere der besprochenen Liganden und selbstassemblierten Strukturen können diese Konformation annehmen, außer die Liganden in den Ringen  $\text{Pd}_3(o\text{-L}^2)_6$  und  $\text{Pd}_4(o\text{-L}^2)_8$ . Hier nimmt das Grundgerüst der Photoschalter eine stark verdrehte Konformation an, die aufgrund einer ungünstigen Orbitalüberlappung eine Photocyclisierung nicht gestattet (Abbildung 5d). Aus diesem Grund kann nur der geringe Anteil an freiem  $o\text{-L}^2$ , welcher in der Gleichgewichtsmischung der  $\text{Pd}_3(o\text{-L}^2)_6$ - und  $\text{Pd}_4(o\text{-L}^2)_8$ -Ringe vorhanden ist, die Photocyclisierung eingehen. Unter schrittweiser, jedoch sehr langsamer Verschiebung des dynamischen Gleichgewichts ergibt die zuletzt genannte Reaktion die geschlos-

sene Form des Liganden  $c\text{-L}^2$ , der dann anschließend mit  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Kationen zu  $\text{Pd}_{24}(c\text{-L}^2)_{48}$ -Sphären reagiert. Dieser Prozess war unter den gewählten Bedingungen nach ungefähr 15 Stunden abgeschlossen.

Erwähnenswert ist außerdem, dass der nach Bestrahlung erfolgende thermisch induzierte Abbau der großen Sphäre zu den kleineren Drei- und Vierringen die De- und Rekompilierung der Liganden von und an die Palladiumkationen erfordert. In diesem Fall jedoch erzeugt die schnelle anfängliche Photoreaktion zunächst die Sphäre  $\text{Pd}_{24}(o\text{-L}^2)_{48}$  und bringt das System damit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Da diese Spezies nicht die thermodynamisch günstigste Form darstellt, zerfällt sie anschließend in die entropisch bevorzugten kleineren Ringe. Letzterer Prozess ist temperaturabhängig und konnte durch DOSY-NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Hintergrundinformationen).

Stimulus-induzierte strukturelle Umwandlungen spielen eine wichtige Rolle bei natürlichen Vorgängen wie dem Wachstum von Mikrotubuli, der Wirkungsweise von Chaperonen und der Entstehung von viralen Kapsiden. Licht hat sich als perfekter Trigger erwiesen, um dynamische supramolekulare Strukturen kontrollieren zu können. Wir denken, dass die hier vorgestellte Kombination aus dem ermüdungsresistenten und sauber schaltbaren DTE-System mit dem robusten  $\text{Pd}(\text{Pyridin})_4$ -Koordinationsmotiv einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung einer neuen Generation selbst-assemblierender Systeme liefert, die photochemisch gesteuerte Elemente mit einer Vielzahl von anderen Funktionalitäten verbinden. Als solches verspricht die Kontrolle über die strukturelle Reorganisation supramolekularer Verbindungen den Fortschritt auf dem Gebiet der molekularen Maschinen, der supramolekularen Katalyse, der Nanomedizin sowie der molekularen Elektronik voranzutreiben.



**Abbildung 5.** Kinetik der photochemischen Umwandlung der a) offenen Liganden und Käfige, bestrahlt mit Licht der Wellenlänge 313 nm, und b) der geschlossenen Liganden und Käfige bei Bestrahlung mit 617 nm Licht. c) Geometrie-optimierte Struktur des geschlossenen Liganden  $c\text{-L}^2$ . d) Konformation des Liganden  $o\text{-L}^2$  als Teil des Rings  $\text{Pd}_3(o\text{-L}^2)_6$  und e) im freien Zustand. Die Grenzorbitale, welche sich bei der Photocyclisierung bindend überlappen, sind farbig dargestellt. Die Winkel der Donoratome sind unter den Strukturen angegeben.



## Danksagung

Diese Arbeit wurde vom CaSuS-Programm (Land Niedersachsen, Stipendium für M.H.), dem DAAD (Stipendium für A.J.), der DFG (CL 489/2-1 und SFB 1073 Projekte B02, B04 und B05) und dem FCI finanziell unterstützt. Wir danken Dr. B. He für hilfreiche Diskussion, T. Schulte für die Hilfe bei der chiralen HPLC-Trennung, Dr. M. John für NMR-Messungen, Dr. H. Frauendorf und Prof. K. Koszinowski für ESI-MS Messungen. X.R. dankt dem INNPLANTA-Projekt INP-2011-0059-PCT-420000-ACT1 und ICREA-Acadèmia Award für die finanzielle Unterstützung.

**Stichwörter:** Käfigverbindungen · Nanopartikel · Photoschalter · Strukturelle Umwandlung · Supramolekulare Chemie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 445–449  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 456–460

- [1] A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793.
- [2] a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918; b) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754; c) A. Stephenson, S. P. Argent, T. Riis-Johannessen, I. S. Tidmarsh, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 858–870; d) S. Mirtschin, A. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14004–14005.
- [3] V. Brega, M. Zeller, Y. He, H. P. Lu, J. K. Klosterman, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5077–5080.
- [4] X. Lu, X. Li, K. Guo, T.-Z. Xie, C. N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18149–18155.
- [5] X. Yan, T. R. Cook, J. B. Pollock, P. Wei, Y. Zhang, Y. Yu, F. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4460–4463.
- [6] D. Preston, A. Fox-Charles, W. K. C. Lo, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9042–9045.
- [7] J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 778–784.
- [8] S. Chen, L.-J. Chen, H.-B. Yang, H. Tian, W. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13596–13599.
- [9] Y. Hua, A. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12838–12840.
- [10] S.-C. Wei, M. Pan, Y.-Z. Fan, H. Liu, J. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7418–7427.
- [11] J. Park, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, Z. Perry, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5842–5846; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5952–5956.
- [12] T. Sakano, T. Ohashi, M. Yamanaka, K. Kobayashi, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8359–8364.
- [13] T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5133–5136; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5225–5228.
- [14] J. R. Nilsson, M. C. O'Sullivan, S. Li, H. L. Anderson, J. Andréasson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 847–850.
- [15] S. Löffler, J. Lübben, L. Krause, D. Stalke, B. Dittrich, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1060–1063.
- [16] R. Zhu, J. Lübben, B. Dittrich, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2796–2800; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2838–2842.
- [17] a) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277; b) A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browne, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3719–3759; c) M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- [18] 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.
- [19] a) S.-S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1862–1869; b) X. Yan, J.-F. Xu, T. R. Cook, F. Huang, Q.-Z. Yang, C.-H. Tung, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8717–8722; c) T. Hirose, F. Helmich, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 304–309; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 322–327.
- [20] a) J. Kärnbratt, M. Hammarson, S. Li, H. L. Anderson, B. Albinsson, J. Andréasson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1854–1857; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1898–1901; b) T. B. Norsten, N. R. Branda, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 347–349; c) U. Pischel, J. Andréasson, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2701–2703; d) A. Presa, R. F. Brissos, A. B. Caballero, I. Borilovic, L. Korrodi-Gregório, R. Pérez-Tomás, O. Roubeau, P. Gamez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4561–4565; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4644–4648.
- [21] D. E. Williams, J. A. Rietman, J. M. Maier, R. Tan, A. B. Greytak, M. D. Smith, J. A. Krause, N. B. Shustova, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11886–11889.
- [22] J. Park, D. Feng, S. Yuan, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 430–435; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 440–445.
- [23] a) Y. Fujimoto, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Chem. Commun.* **2008**, 5755–5757; b) H. Kai, S. Nara, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6725–6727; c) Y. Hotta, S. Fukushima, J. Motoyanagi, A. Tsuda, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2790–2793.
- [24] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [25] a) P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, *13*, 3776–3777; b) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647; c) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536; d) A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424–5430; e) K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877–2880; f) T. Weilandt, R. W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7588–7598.
- [26] C. S. Campos-Fernández, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Bacsá, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12909–12923.
- [27] a) K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703–6712; b) H. Yokoyama, Y. Ueda, D. Fujita, S. Sato, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2292–2295.
- [28] a) Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147; b) J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161–3163; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215–3217.
- [29] C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q.-Q. Jiang, C. Bannwarth, M. Engeser, C. Schmuck, W. Assenmacher, W. Mader, F. Topić, K. Rissanen, S. Grimme, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1693–1698; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1719–1724.

Eingegangen am 5. September 2015

Online veröffentlicht am 26. November 2015