



Photoschalter Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19352–19358

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202008523

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202008523

Hochkooperatives Photoschalten in Dihydropyren-Dimeren

Pauline Liesfeld, Yves Garmshausen, Simon Budzak, Jonas Becker, André Dallmann, Denis Jacquemin* und Stefan Hecht*

Abstract: Wir präsentieren eine Strategie für hochkooperatives Photoschalten, bei dem das anfängliche Schalterereignis den nachfolgenden Schaltprozess der benachbarten Einheit erheblich erleichtert. Durch die Verknüpfung von Donor/Akzeptor-substituierten Dihydropyrenen über geeignete π -konjugierte Brücken wird die Quantenausbeute für den zweiten photochemischen Ringöffnungsprozess im Vergleich zur ersten Ringöffnung um mehr als zwei Größenordnungen erhöht. Infolgedessen kann der intermediäre Zustand während der Photoisomerisierung nicht erfasst werden, obwohl er während der thermischen Rückreaktion beobachtet wird. Der Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse verschiedener Dimere trug dazu bei, die Rolle der Brückeneinheit, die die beiden photochromen Einheiten verbindet, zu entschlüsseln. Das vorgestellte Dihydropyren-Dimer dient als Modellsystem für längere kooperative Schaltketten, die prinzipiell eine effiziente und direktionale Informationsübertragung entlang eines molekular definierten Weges eröffnen. Darüber hinaus ermöglicht unser Konzept die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit in oligomeren und polymeren Systemen und deren Materialien.

Einleitung

Photochrome Verbindungen unterliegen reversiblen licht-induzierten Isomerisierungsprozessen, die das präzise Schalten zwischen verschiedenen molekularen Eigenschaften ermöglichen und die Grundlage für die Entwicklung photore-sponsiver und photoaktiver Materialien bilden.^[1] Diesbezüglich ist es vorteilhaft, nicht nur eine, sondern viele photochrome Einheiten in das gewünschte Material zu integrieren, typischerweise durch kovalente Verknüpfung und am häufigsten in der Seitenkette linearer Polymere, sowie in Polymernetzwerken.^[2] Die Verbesserung der Schalteigenschaften der einzelnen photochromen Einheiten durch eine elektronische Kopplung ist anspruchsvoll, da die π -Konjugation zu-meist auch die Schaltfähigkeiten beeinträchtigt.^[3] Während die großen strukturellen Änderungen der *E-Z*-Photoisomerisierung von Azobenzolen und verwandten Photoschaltern innerhalb einer festen Matrix gehindert sind, erscheinen die Gründe für die stark verringerten Schalteffizienzen gekoppelter Ringschluss- bzw. Ringöffnungs-Photoschalter, insbesondere Dithienylethen (DTE), die auch im kristallinen Feststoff schalten,^[4] weniger offensichtlich. Für die Mehrzahl der Systeme, die aus mehreren DTE-Einheiten bestehen,^[5] verhindert der Energietransfer auf das anfänglich geschaltete (geschlossene) DTE das Schalten (Schließen) einer anderen offenen DTE-Einheit.^[6] In einigen unsymmetrischen Dimeren konnten beide DTEs einzeln, aber nicht nacheinander geschaltet werden,^[7] während in anderen DTE-Dimeren ein aufeinanderfolgendes Schalten beobachtet wurde, jedoch keine vollständige Umwandlung in das geschlossen-geschlossene Isomer erreicht werden konnte.^[6a,8] Ein bemerkenswertes Beispiel ist ein DTE-Trimer, bei dem fünf der acht möglichen Zustände detektiert werden konnten, diese wiesen vier verschiedene Farben unter der Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen auf.^[9] Der negative Einfluss der elektronischen Kopplung zeigt sich auch im Isomerisierungsverhalten von Azobenzoldimeren^[10] und kann in den entsprechenden Polymeren nur durch Entkopplung der einzelnen Azobenzoleinheiten eliminiert werden.^[11]

Interessanterweise kann die Verwendung von *trans*-15,16-Dimethyl-15,16-dihydropyren (DHP), welches zuerst von Boekelheide synthetisiert^[12] und von Mitchell als Photoschalter weiterentwickelt wurde,^[13] diese Probleme vollständig überwinden. Tatsächlich war Mitchell der Erste, der zwei funktionsfähige Drei-Zustands-Photoschalter synthetisierte, bei denen beide DHP-Einheiten öffnen und schließen konnten.^[14] Bei der Kopplung von drei DHP-Einheiten waren trotz der relativ kurzen thermischen Lebensdauer des durch Bestrahlung generierten Cyclophandiens (CPD) vier von sechs möglichen Schaltzuständen nachweisbar.^[15] Das DHP-CPD-

[*] P. Liesfeld, Dr. Y. Garmshausen, J. Becker, Dr. A. Dallmann, Prof. S. Hecht
Institut für Chemie & IRIS Adlershof, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Strasse 2, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. S. Budzak
Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences
Matej Bel University
Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica (Slowakei)

Dr. S. Budzak, Prof. D. Jacquemin
CEISAM Lab, UMR 6230, Université de Nantes, CNRS
F-44000 Nantes (Frankreich)
E-Mail: Denis.Jacquemin@univ-nantes.fr

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

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202008523> zu finden.

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

System scheint für multiphotochrome Systeme besonders geeignet zu sein, da die Schaltfähigkeit nicht beeinträchtigt wird, wenn mehrere DHPs π -konjugiert sind.^[16] Darüber hinaus wurde durch experimentelle und theoretische Erkenntnisse der komplizierte Mechanismus der Photoisomerisierung weitgehend aufgeklärt.^[17] Die Anregung des DHPs bewirkt die Population des zweiten angeregten Zustands (S_2) mit zwitterionischem Charakter. Von dort ist die Deaktivierung durch eine konische Durchschneidung zum nicht photoschaltenden S_1 -Zustand jedoch sehr effizient, was für die geringe Quantenausbeute der DHP-Ringöffnung verantwortlich ist ($\Phi_{c \rightarrow o} = 0,02$ in Ethanol^[18] und $\Phi_{c \rightarrow o} = 0,006$ in Cyclohexan^[19]). Dieser Deaktivierungsweg kann durch die Einführung von geeigneten Substituenten umgangen werden,^[20] insbesondere an den Positionen 2 und 7 entlang der Längsachse des Moleküls.^[21] Wir haben kürzlich den Effekt der „Push-Pull“-Funktionalisierung für das 2,7- und das 4,9-Substitutionsmuster untersucht und festgestellt, dass die Donor-Akzeptor-Substitution die photochemische Ringöffnungseffizienz verbessert.^[22]

Basierend auf diesem Wissen und unseren neuesten Erkenntnissen konnten wir ein ausgeprägtes kooperatives Schalten in DHP-Dimeren realisieren. Das Prinzip beruht auf alternierendem Elektronendonator- und Elektronenakzeptorcharakter an entgegengesetzten DHP-Termini. Im Falle des symmetrischen Dimers (Abbildung 1) dient die Brücke als Elektronendonator (bzw. -akzeptor) für *beide* DHP-Einheiten, die terminale elektronenziehende (bzw. -schiebende) Gruppen tragen. Bei der Öffnung der ersten DHP-Einheit wird die ausgedehnte π -Konjugation der geschlossen-geschlossenen Form (**cc**) gebrochen und der elektronische Effekt der Brückeneinheit auf die zweite DHP-Einheit gesteigert, wodurch die Effizienz für den zweiten Prozess stark erhöht wird.

Dies führt zu einem kooperativen Schaltphänomen, das sich in der Abwesenheit einer detektierbaren Menge an dem geschlossen-offenen (**co**) Zwischenprodukt während der Pho-

toisomerisierung äußert.^[23] Da jedoch die einzelnen Raten der thermischen Ringschlüsse keinen so großen Unterschied aufweisen, wird das **co**-Isomer folglich im Verlauf der thermischen Rückreaktion aufgebaut und beobachtet. Wir präsentieren hier unsere umfassende experimentelle und theoretische Arbeit an mehreren DHP-Dimeren als Basis für hochkooperatives Schalten in linearen π -konjugierten multiphotochromen Ketten.

Ergebnisse und Diskussion

Das molekulare Design des repräsentativen **PyFm-Dimers** (Abbildung 2a) beinhaltet eine *N*-Methylpyrroleinheit als Brücke, da diese einen moderaten Donorcharakter aufweist und die α -Positionen die Funktionalisierung durch CH-Aktivierung erlauben. An den anderen DHP-Termini wurden elektronenziehende Formylgruppen angebracht, um den gewünschten „Push-Pull“-Charakter zu erzeugen. Die Details zur Synthese, einschließlich der experimentellen Vorschriften und analytischen Daten, sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Das **PyFm-Dimer** zeigt im roten Bereich des Spektrums ein starkes Absorptionsmaximum. Bei der Bestrahlung mit einer 660 nm LED nimmt die Bande ohne eine erkennbare Verschiebung ab, während im UV-Bereich zwei neue Banden auftreten. Es sind klare isosbestische Punkte vorhanden, die auf eine *unmittelbare* Umwandlung des **cc**-Isomers in das offen-offene Isomer (**oo**) hinweisen (Abbildung 2b, links). Während der thermischen Rückreaktion kommt es zu einer anfänglichen Blauverschiebung von 35 nm, bevor das ursprüngliche Spektrum des **cc**-Isomers wiederhergestellt wird. Das Verschwinden der isosbestischen Punkte weist auf die Bildung des **co**-Isomers hin (Abbildung 2b, rechts). Absorptionsdifferenzdiagramme nach Mauser^[24] zeigen Linearität für die Photoisomerisierung (Abbildung 2c, links), was für eine sofortige Umwandlung des Isomers **co** in das Isomer **oo** spricht. Dies deutet auf eine signifikant höhere Quantenausbeute für die zweite Ringöffnung, verglichen zur ersten, hin. Für den thermischen Ringschluss zeigt dieselbe Analyse einen nichtlinearen Zusammenhang (Abbildung 2c, rechts), das entspricht dem Aufbau einer signifikanten Konzentration des intermediären Isomers **co**. Aufgrund der Donor-Akzeptor-Substitution ist die thermische Rückreaktion relativ schnell, weshalb die photochemische Ringöffnung, sowie die thermische Rückreaktion, bei 0°C verfolgt wurden, um den Aufbau des Isomers **co** beobachten zu können. Die An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff hatte keine Auswirkung auf die Bestrahlung und zeigt, dass das **PyFm-Dimer** im Gegensatz zu vielen anderen DHP-Derivaten nicht zur Endoperoxidbildung neigt.^[25]

Die Ergebnisse der UV/vis-Absorptionsspektroskopie wurden durch ein Bestrahlungsexperiment im NMR-Spektrometer komplementiert, bei dem eine LED in Kombination mit einem Lichtleiterkabel, welches in das NMR-Röhrchen reichte, verwendet wurde. Die charakteristischen Signalverschiebungen der verschiedenen Methylgruppen zeigen einerseits den Schaltzustand des DHP an (bei negativen ppm-Werten aufgrund ihrer Lage innerhalb des aromatischen 14 π -Elektronensystems bei DHP, aber nicht bei CPD), anderer-

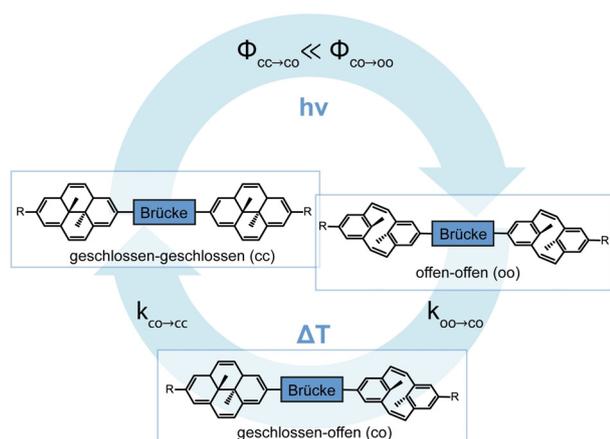


Abbildung 1. Konzept des kooperativen Schaltens in DHP-Ketten, gezeigt für den einfachsten Fall eines DHP-Dimers, basierend auf der Verbindung zweier DHPs über eine π -konjugierte Brücke. Da die Quantenausbeute für die zweite photochemische Ringöffnung viel höher ist, wird das Zwischenprodukt während der Bestrahlung nicht beobachtet, während es im Laufe der thermischen Rückreaktion aufgebaut und somit beobachtet wird.

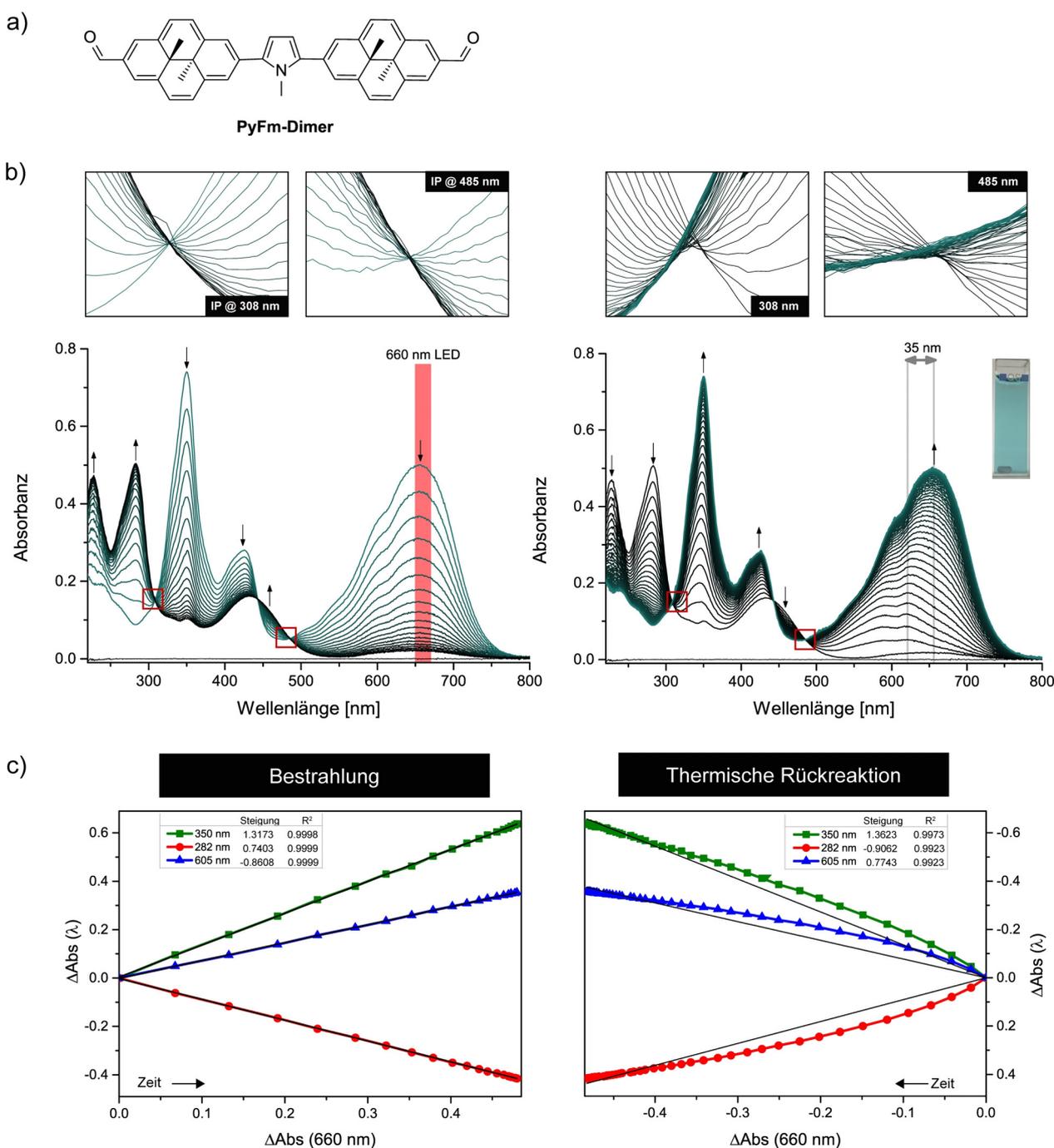


Abbildung 2. a) Chemische Struktur des untersuchten **PyFm-Dimers**. b) Änderung des UV/vis-Spektrums des **PyFm-Dimers** bei der Bestrahlung mit einer 660 nm LED (links, 1 min zwischen aufeinanderfolgenden Spektren) und während der thermischen Rückreaktion (rechts, 2 min zwischen aufeinanderfolgenden Spektren) bei 0°C in THF (7.5×10^{-6} M). Die vergrößerten Spektralbereiche zeigen das Vorhandensein oder Fehlen der isosbestischen Punkte (IP). c) Entsprechende Absorptionsdifferenzdiagramme.

seits die elektronische Natur der zentralen Pyrrolbrücke (entweder an zwei, ein oder kein akzeptorsubstituiertes DHP gekoppelt). Die Bestrahlung zeigt das ausschließliche Vorhandensein zweier symmetrischer Verbindungen (Abbildung 3, links). Folglich wird das Zwischenprodukt **co** während der Bestrahlung nicht in nachweisbarer Konzentration aufgebaut, da der zweite Isomerisierungsschritt viel effizienter ist. Im Gegensatz dazu kann die unsymmetrische Form **co**

während der thermischen Rückreaktion nachgewiesen werden (Abbildung 3, rechts). Eine detailliertere Zuordnung aller Protonen der jeweiligen Isomere ist in Abbildungen S27 und S28 dargestellt. Um das Ausmaß der Kooperativität zu quantifizieren, wurden Quantenausbeuten für beide Ringöffnungsschritte bestimmt. Normalerweise erschwert die thermische Instabilität von T-Typ-Photoschaltern die Berechnung, in diesem Fall ermöglicht sie aber die Bestimmung des

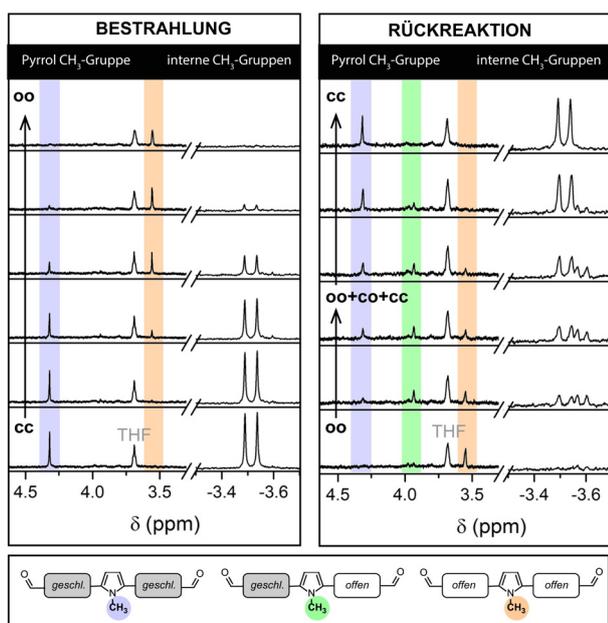


Abbildung 3. NMR-Spektren während der Bestrahlung mit einer 660 nm LED (links) und der thermischen Rückreaktion (rechts) bei 15 °C in CD_2Cl_2 . Dargestellt sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppen der Brücke und der internen Methylgruppen der DHPs.

reinen Spektrums des **co**-Isomers, basierend auf der Reaktionskinetik einer irreversiblen Folgereaktion. Nach der Bestrahlung des **PyFm-Dimers** mit 660 nm bei 0 °C bis zum photothermischen Gleichgewicht^[26] wurde die thermische Rückreaktion 60 min lang bei 0 °C im Dunkeln beobachtet (siehe Abbildung S29). Im Wellenlängenbereich von 700–730 nm absorbiert nur das Isomer **cc**, was die zeitabhängige Berechnung der Konzentration ermöglicht (siehe Abbildung S30). Aus der Fit-Funktion der zeitabhängigen Konzentration können die Geschwindigkeitskonstanten des ersten und zweiten thermischen Ringschlusses bei 0 °C als $k_{\text{oo} \rightarrow \text{co}} = 8.42 \pm 0.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und $k_{\text{co} \rightarrow \text{cc}} = 3.82 \pm 0.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ abgeleitet werden (siehe Abbildung S31). Somit ist der erste thermische Ringschluss ungefähr doppelt so schnell wie der zweite Ringschluss, da sich der Einfluss der Donor-Akzeptor-Substitution ändert, nachdem das erste DHP zurückgebildet und die Konjugation wiederhergestellt wurde. Aus diesen Werten wurden die Konzentrationen aller Isomere während der thermischen Rückreaktion berechnet (siehe Abbildung S32) und die Spektren der Isomere **co** und **oo** abgeleitet (Abbildung 4a).

Das Spektrum des Isomers **co** ähnelt aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten dem des **PyFm-Monomers** (siehe Abbildung S35). Durch die Ermittlung der zeitabhängigen Konzentrationen aller drei Isomere während der Bestrahlung können die einzelnen Quantenausbeuten, basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate zu $\Phi_{\text{cc} \rightarrow \text{co}} = 0.05 \times 10^{-2}$ und $\Phi_{\text{co} \rightarrow \text{oo}} = 5.56 \times 10^{-2}$, bestimmt werden (siehe Abbildung S34). Der letzte Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der des strukturell ähnlichen **PyFm-Monomers** (siehe Abschnitt 5.2 der Hintergrundinformationen). Unsere Ergebnisse beweisen, dass die Effizienz für den zweiten Ringöffnungs-

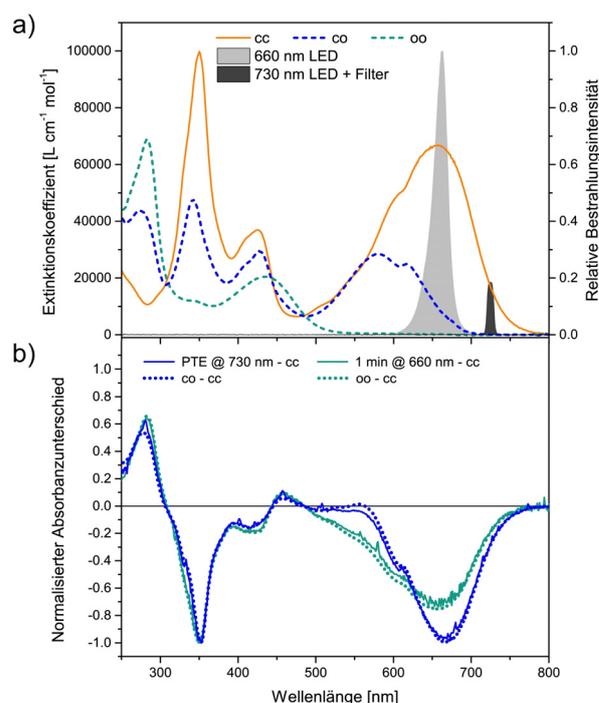


Abbildung 4. a) Absorptionsspektren aller drei Isomere des **PyFm-Dimers**. Während das Spektrum des **cc**-Isomers gemessen wurde, wurde das der Isomere **co** und **oo** aus den berechneten Konzentrationen abgeleitet (siehe Abbildung S31). b) Differenzspektren, die während der Bestrahlungsexperimente unter Verwendung von entweder einer 660 nm LED (270 mW, für 1 min) oder einer 730 nm LED (50 mW, bis zum photothermischen Gleichgewicht (PTE)) erhalten wurden (durchgezogene Linien) und das Vorhandensein des Isomers **oo** bzw. **co** durch Übereinstimmung mit den berechneten Spektren (gepunktete Linien) zeigen. Das Spektralprofil und die relative Intensität der verwendeten Lichtquellen sind in a) dargestellt.

schritt im Vergleich zum ersten um einen Faktor von mehr als 100 gesteigert wird und demonstrieren die hohe Kooperativität dieser aufeinanderfolgenden Photoschalttereignisse.

Die Untersuchung der gemessenen und abgeleiteten Absorptionsspektren aller drei Isomere (Abbildung 4a) zeigt, dass aufgrund der verringerten π -Konjugation im Isomer **co** eine selektive Anregung des Isomers **cc** überhalb 700 nm möglich sein sollte und somit die Photoisomerisierung auf die erste Ringöffnungsreaktion beschränkt sein sollte. Wenn das Isomer **cc** mit einer 730 nm LED in Kombination mit einem schmalen 730 nm Bandpassfilter bestrahlt wird, kann tatsächlich ausschließlich die Isomerisierung des ersten DHPs beobachtet werden. Das Differenzspektrum zeigt deutlich das Vorhandensein des Isomers **co**, während unter Bestrahlung mit 660 nm das Isomer **oo** bereits zu Beginn der Bestrahlung gebildet wird (Abbildung 4b). Aufgrund der geringen Lichtintensität und der geringen Quantenausbeute der ersten Ringöffnung konnte das Spektrum des reinen **co**-Isomers nicht experimentell verifiziert werden (Abbildung S26).

Aus mechanistischer Sicht besteht die generelle Strategie zur Erhöhung der Quantenausbeute der DHP-Öffnung darin, die Überschneidung der beiden tiefliegenden angeregten Zustände mit lokalem (LE) und zwitterionischem (Z) Charakter zu vermeiden, um strahlungslose Deaktivierung zu

verhindern und die Struktur des biradicaloiden CPD-Vorläufers so nah wie möglich an die CPD-Struktur des Produkts zu bringen.^[17] Diese Strategie wurde von Boggio-Pasqua und Garavelli erfolgreich zur Optimierung von DHP-Derivaten eingesetzt^[20a] und wurde auch in dieser Arbeit angewendet. Im Falle des untersuchten DHP-Dimers ist dies komplizierter, da die Wechselwirkung zwischen den LE- und Z-Zuständen der Monomere zur Bildung von vier möglichen Exzitonen führt, von denen nur eines eine große Oszillatorstärke aufweist. Dieser helle Zustand ist eine Kombination der monomeren Z-Zustände mit einem geringen (8–12%) Beitrag des LE-Charakters. Die Kopplung zwischen den DHP-Einheiten stabilisiert diesen Ringöffnungszustand soweit, dass er zum niedrigsten angeregten Zustand im **PyFm-Dimer** wird, wodurch die Deaktivierung durch innere Umwandlung in den typischerweise tieferliegenden LE-Zustand vermieden wird. Im Gegensatz dazu impliziert die starke Kopplung zwischen den DHP-Einheiten, dass die entsprechenden Orbitale weitgehend delokalisiert sind und daher der antibindende Charakter im Bereich der transannulären Bindung weniger ausgeprägt ist, was den Ringöffnungsprozess benachteiligt. Als Deskriptor für diesen Einfluss wird die Länge der transannulären Bindung q (Abbildung 5) verwendet. Die berechneten Werte für q erhöhen sich im monomeren DHP von einem S_0 -Wert von 1,535 Å auf 1,609 Å in der optimierten Geometrie des Z-Zustands (Tabelle 1).

Im niedrigsten (isomerisierenden) angeregten Zustand erreicht das **PyFm-Dimer** den Wert $q = 1,549$ Å. Obwohl keine Deaktivierung zum LE-Zustand stattfinden kann, bedeutet die delokalisierte Natur des angeregten Zustands in der **cc**-Form des Dimers, dass das System einen großen Teil der Hyperfläche im angeregten Zustand durchlaufen muss, um die entsprechende CPD-Vorläufergeometrie zu erreichen. Im Isomer **co** bleibt die Zustandsanordnung des Ausgangsmoleküls erhalten und der S_1 -Zustand weist Z-Charakter auf. Jedoch führt der weniger delokalisierte Charakter zu einer signifikant längeren transannulären Bindung ($q = 1,579$ Å), was auf einen deutlich effektiveren zweiten Ringöffnungsprozess hinweist. In diesem Sinne ist die Verlagerung des angeregten Zustands nach der ersten Öffnung (Abbildung 5) für den kooperativen Effekt und das effektivere zweite Schalten verantwortlich.

Tabelle 1: Berechnete Position des angeregten Ringöffnungszustands und die transannuläre Bindungslänge (q in Å) in diesem angeregten Zustand. Der Wert für q im Grundzustand ist nahezu gleich ($1,535 \pm 0,001$ Å). Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ist in den Spalten ganz rechts angegeben.

Molekül	cc		co		Experimentelle Beobachtung	
	Zustand	q	Zustand	q	1. Schalten	Kooperativ
DHP	S_2	1.609	–	–	Ja	–
PyFm	S_1	1.549	S_1	1.579	Ja	Ja
PhCN	S_1	1.564	S_2	1.569	Ja	Ja
Ester	S_3	1.582	S_2	1.587	Ja	n. a.
CN	S_1	1.545	S_1	1.568	Nein	Nein
Isoin	$S_1^{[a]}$	1.538	S_2	1.550	Nein	Nein
PyCN	S_1	1.547	S_1	1.566	Nein	Nein

[a] Für Isoin besitzt der S_1 -Zustand den größten Wert für f , aber der Zustand mit klarem zwitterionischen Charakter ist S_3 .

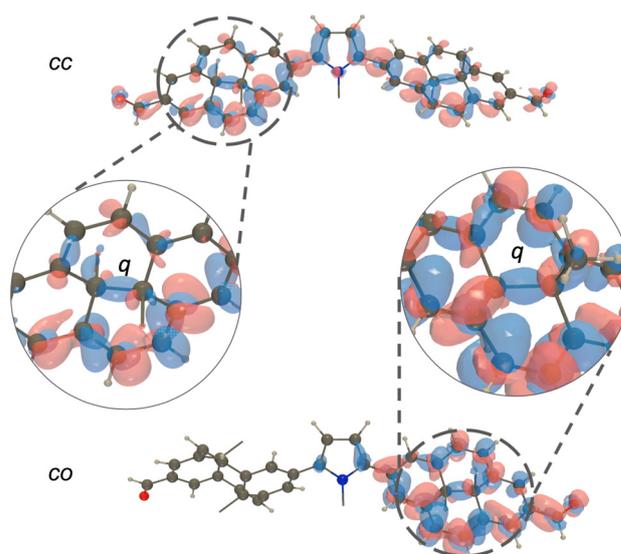
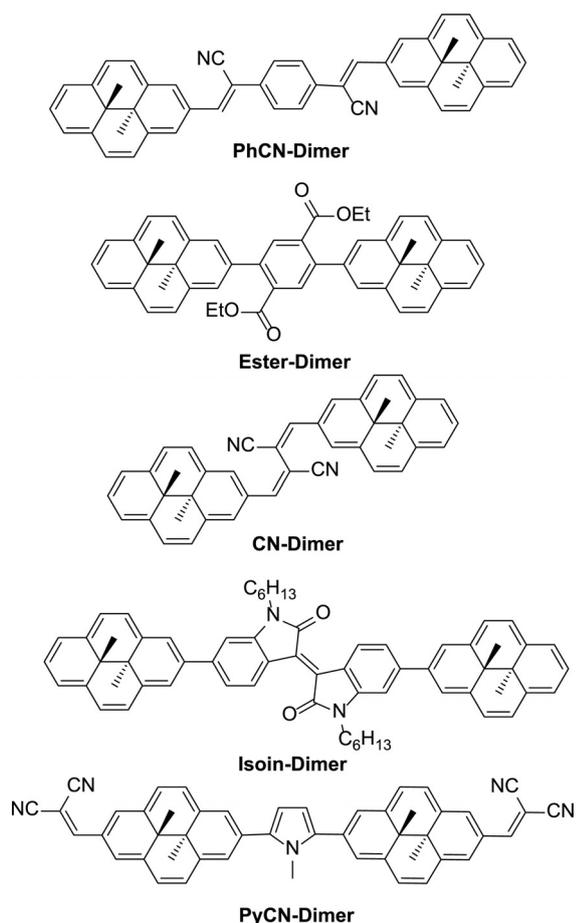


Abbildung 5: Elektronendifferenzdichten bei der Anregung zum ringöffnenden Zustand des **PyFm-Dimers** im geschlossen-geschlossenen (oben) und geschlossen-offenen Isomer (unten). Die roten und blauen Bereiche zeigen die Zunahme bzw. Abnahme der Elektronendichte bei der Anregung an. Die Alkylgruppen wurden aus Gründen der Klarheit in der Darstellung weggelassen (Isoflächenwert 0,001 au).

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse für das **PyFm-Dimer** waren wir daran interessiert, auch andere Dimere zu untersuchen und das kooperative Schaltphänomen als allgemeines Konzept für die Verbindung von DHP-Einheiten zu längeren Ketten zu nutzen. Zu diesem Zweck wurden mehrere DHP-Dimere synthetisiert (Schema 1) und die experimentellen Ergebnisse mit den prognostizierten Schalteffizienzen, basierend auf Berechnungen, verglichen (siehe Tabelle 1). Die Auswahl der Verbrückung wurde auf Akzeptoren erweitert, um die notwendige thermische Stabilität für die experimentelle Beobachtung des kooperativen Effekts zu gewährleisten, d. h. das Vorhandensein von isobestischen Punkten und die Linearität von Absorptionsdifferenzdiagrammen. Der Vergleich unserer theoretischen und experimentellen Ergebnisse ergab ein interessantes Zusammenspiel der Ordnung der angeregten Zustände und der transannulären Bindungsdehnung, die für eine erfolgreiche Ringöffnung erforderlich sind.

Für das **PhCN-Dimer** wurde ebenfalls der kooperative Schalteffekt beobachtet. Aufgrund der fehlenden Donor-Akzeptor-Substitution ist der Unterschied der Absorptionsmaxima zwischen den Isomeren nicht so ausgeprägt wie beim **PyFm-Dimer** und die Verschiebung während der thermischen Rückreaktion reduziert sich auf 15 nm (Abbildung S21). Die Berechnungen zeigen, dass der niedrigste angeregte Zustand eine große Oszillatorstärke aufweist und zur ersten Ringöffnung führt. Relaxation die-



Schema 1. Chemische Strukturen der untersuchten DHP-Dimere.

ses angeregten Zustands führt zu einer Struktur mit einem längeren q -Wert als für das **PyFm-Dimer**. Interessanterweise ähnelt die Anordnung des angeregten Zustands im intermediären **co**-Isomer dem Zustand des monomeren DHPs und der S_2 -Zustand ist für die photochemische Ringöffnung verantwortlich, wobei die Bindungsverlängerung in diesem Zustand groß ist, jedoch geringer als im **co**-Isomer des **PyFm-Dimers**. Die Situation unterscheidet sich beim **Ester-Dimer**, da die sterische Abstoßung eine Verdrehung und damit eine Entkopplung der elektronenziehenden Brücke verursacht. Infolgedessen ist der schaltende Zustand der dritte und zwei LE-Oberflächen müssen gekreuzt werden, um die Z-Minima zu erreichen, die den höchsten q -Wert aller Dimere zeigen. Experimentell wurde zwar eine Ringöffnung des **Ester-Dimers** beobachtet, aber selbst nach 30 Minuten konstanter Bestrahlung konnten nur wenige Prozent umgesetzt werden (siehe Abbildung S22). Die thermische Rückreaktion war ebenfalls sehr langsam und dauerte ca. 14 Stunden (vergleichbar mit unsubstituiertem DHP). Beim **CN-Dimer** resultiert die rotverschobene Extinktion aus der starken Konjugation der planaren DHP-Einheiten (siehe Abbildung S23). Im Gegensatz zu dem **Ester-Dimer** ist der Ringöffnungszustand der erste, aber die Optimierung zeigt nur eine sehr geringe Dehnung der transannulären Bindung in Übereinstimmung mit keiner experimentell nachweisbaren Photoisomerisierung. Für das **Isoin-Dimer** wurde ebenfalls keine

Photoisomerisierung beobachtet. Der helle angeregte Zustand ist der erste, besitzt jedoch keinen Ringöffnungscharakter. Tatsächlich zeigen die Differenzen der Elektronendichte, dass der angeregte Zustand hauptsächlich an der Brücke lokalisiert ist, die Dichteabnahme an der CC-Bindung minimal ist (siehe Abbildung S38) und logischerweise nur ein kleiner Wert für q im Minimum erhalten wird. Das **PyCN-Dimer** zeigt aufgrund der im Vergleich zum **PyFm-Dimer** erhöhten Akzeptorstärke eine bathochrome Verschiebung in den NIR-Bereich (siehe Abbildung S25). Selbst als die Bestrahlung bei niedrigen Temperaturen (-60°C) durchgeführt wurde, um die hypothetisch schnelle thermische Rückreaktion zu verhindern, wurde keine Photoisomerisierung beobachtet.

Dies kann auf die geringe transannuläre Bindungsstreckung ($q = 1,547 \text{ \AA}$) im angeregten Zustand und die große Beteiligung der Akzeptoreinheiten an der Anregung zurückgeführt werden (siehe Abbildung S39). Darüber hinaus ergibt die Relaxation des **PyCN-Dimers** die kleinste Lücke zwischen dem optimierten angeregten Zustand und dem Grundzustand (956 nm , $< 1,3 \text{ eV}$), was auf eine schnelle strahlungslose Deaktivierung (und folglich keine Isomerisierung) hindeutet. Kurz gesagt ist aus Tabelle 1 ersichtlich, dass die drei experimentell photoaktiven Dimere im relaxierten **cc**-Isomer hohe Werte für q aufweisen, während der ausgeprägte Kooperativitätseffekt bei dem System beobachtet wird, bei dem q vom **cc**-Isomer zum **co**-Isomer die größte Zunahme aufweist (**PyFm-Dimer**).

Schlussfolgerung

Zusammenfassend haben wir erfolgreich zwei DHP-Dimere entwickelt, die ein kooperatives Schaltverhalten zeigen, wobei der zweite Photoschaltprozess durch den ersten erheblich erleichtert wird. Der Ursprung der Kooperativität ist die reduzierte π -Konjugation nach der ersten Ringöffnung, wodurch der elektronische Einfluss der Brücke auf die zweite DHP-Einheit erhöht wird. Für das **PyFm-Dimer** wird die Quantenausbeute für die zweite Ringöffnung um zwei Größenordnungen gesteigert. Durch die Kombination von experimentellen Resultaten mit theoretischen Erkenntnissen konnten wir eine Methode zur Bewertung der individuellen DHP-Schalteffizienz etablieren, die bei der Entwicklung neuer, komplexerer Oligomere und Polymere auf DHP-Basis hilfreich sein wird. Diese sollte es ermöglichen, die Informationen eines lokalen Schaltereignisses von Nachbar zu Nachbar weiterzuleiten, was letztendlich zu einer Informationsübertragungskaskade entlang der Kette führt. Darüber hinaus sollte unser Konzept den Entwurf von multiphotochromen Systemen ermöglichen, die quantitativ und mit hoher Effizienz geschaltet werden können.

Danksagung

Die Autoren danken Kristin Klaue für hilfreiche Diskussionen und Dr. Andreas Springer für die Durchführung massenspektrometrischer Messungen. Wir danken ebenfalls für

die großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG via SFB765 und SFB951 – Projektnummer 182087777). Für diese Arbeit wurden die Rechenrichtungen des CCIPL in Nantes und des HPCC in Banská Bystrica genutzt. S.B. dankt der Slovak Research and Development Agency und Scientific Grant Agency, APVV-19-0164 bzw. VEGA 1/0562/20 für ihre Unterstützung. D.J. and S.B. bedanken sich bei der Région des Pays de la Loire (Opt-Basis project) und PHC-Stefanik program für die Unterstützung ihrer Zusammenarbeit. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Donor-Akzeptor-Systeme · Kooperative Effekte · Photochromie · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] a) M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360; b) A. Goulet-Hanssens, F. Eisenreich, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905966.
- [2] a) P. Weis, S. Wu, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700220; b) A. B. Kanj, K. Müller, L. Heinke, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700239.
- [3] A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browne, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3719–3759.
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [5] For a notable exception in a polymeric system, see: F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M. C. Gallazzi, G. Zotti, G. Zerbi, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 292–295.
- [6] a) T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2015–2024; b) A. Fihey, R. Russo, L. Cupellini, D. Jacquemin, B. Mennucci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2044–2052.
- [7] a) K. Higashiguchi, K. Matsuda, M. Matsuo, T. Yamada, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *152*, 141–146; b) K. Higashiguchi, K. Matsuda, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3537–3540; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3661–3664.
- [8] a) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9896–9897; b) S. Kobatake, M. Irie, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8359–8364.
- [9] a) K. Higashiguchi, K. Matsuda, N. Tanifuji, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8922–8923; b) A. Perrier, F. Maurel, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9193–9203.
- [10] a) F. Cisnetti, R. Ballardini, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Masiero, F. Negri, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2011–2021; b) D. Bléger, J. Dokić, M. V. Peters, L. Grubert, P. Saalfrank, S. Hecht, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9930–9940.
- [11] a) D. Bléger, Z. Yu, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12260–12266; b) D. Bléger, T. Liebig, R. Thiermann, M. Maskos, J. P. Rabe, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12559–12563; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12767–12771; c) C. L. Lee, T. Liebig, S. Hecht, D. Bléger, J. P. Rabe, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11987–11993; d) C. Weber, T. Liebig, M. Gensler, L. Pithan, S. Bommel, D. Bléger, J. P. Rabe, S. Hecht, S. Kowarik, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1531–1537.
- [12] a) V. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1695–1704; b) R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547–1557.
- [13] a) R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2695–2703; b) C. Bohne, R. H. Mitchell, *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 126–137.
- [14] a) R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Wang, P. W. Dibble, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2601–2602; b) R. H. Mitchell, S. Bandyopadhyay, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1729–1732.
- [15] R. H. Mitchell, C. Bohne, Y. Wang, S. Bandyopadhyay, C. B. Wozniak, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 327–336.
- [16] a) R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Chen, Y. Wang, S. A. Weerawarna, P. W. Dibble, M. J. Marsella, A. Almutairi, Z.-Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2974–2988.
- [17] M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4497–4503.
- [18] H.-R. Blattmann, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5885–5899.
- [19] M. A. L. Sheepwash, R. H. Mitchell, C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4693–4700.
- [20] a) M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6024–6032; b) D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochet, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 455–467.
- [21] a) K. Ayub, R. Zhang, S. G. Robinson, B. Twamley, R. V. Williams, R. H. Mitchell, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 451–456; b) K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. V. Williams, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4040–4045.
- [22] a) K. Klaue, Y. Garmshausen, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1414–1417; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1429–1432; b) K. Klaue, W. Han, P. Liesfeld, F. Berger, Y. Garmshausen, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11857–11864.
- [23] Note that Mitchell and Bandyopadhyay described simultaneous opening of both DHP units in a structurally very different, 4,4'-diethynyl-bridged benzoDHP dimer yet did not investigate the reason for this phenomenon any further. See reference [14b].
- [24] H. Mauser, *Z. Naturforsch. B* **1968**, *23*, 1025–1030.
- [25] a) H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, B. H. Bakker, R. H. Mitchell, M. Tashiro, *Liebigs Ann.* **1997**, 873–878; b) A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, E. Saint-Aman, G. Royal, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12014–12017; c) S. Cobo, F. Lafolet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi, G. Royal, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13886–13889; d) M. Boggio-Pasqua, M. L. Vidal, M. Garavelli, *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, *333*, 156–164.
- [26] M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5536–5550.

Manuskript erhalten: 16. Juni 2020

Akzeptierte Fassung online: 28. Juli 2020

Endgültige Fassung online: 26. August 2020