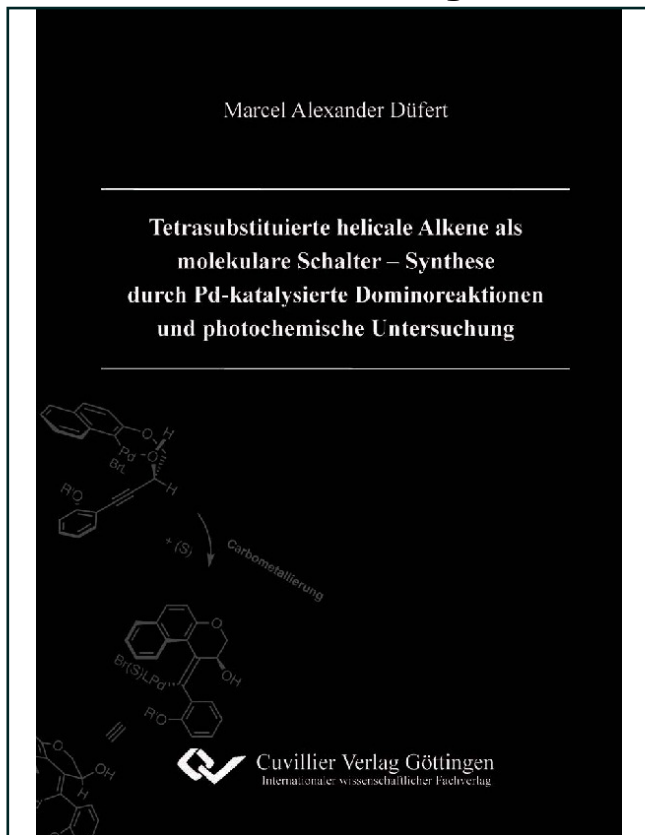




Marcel Alexander Düfert (Autor)
**Tetrasubstituierte helicale Alkene als molekulare
Schalter - Synthese durch Pd-katalysierte
Dominoreaktionen und photochemische
Untersuchung**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/545>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Teil I

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die zentrale Rolle der Chemie in unserer heutigen Gesellschaft kann abgelesen werden an der Zahl der chemischen Produkte des alltäglichen Lebens, z.B. Hochleistungsmaterialien, Petrochemikalien oder Pharmazeutika. Besonders auf dem Gebiet der Hochleistungsmaterialien, seien es Keramikwerkstoffe, Verbundmaterialien oder Substanzen mit flüssigkristallinen Eigenschaften haben sich in den letzten 30 Jahren bemerkenswerte Fortschritte gezeigt. Dabei stellen vor allem molekulare Maschinen, Schalt- und Logikelemente ein Forschungsgebiet in seiner frühen Blütezeit dar, welches ein hohes Potential aufweist.^{1,2}

Molekulare Schalter sind ein vielversprechender Ansatz für die zukünftige Datenspeicherung, vor allem wenn man den Aspekt des ständigen Fortschreitens der Miniaturisierung berücksichtigt. Besonders neuartige optische Halbleiter-Elemente werden aufgrund der Vorteile bei der Speicherung und dem Auslesen von Informationen durch Licht zukünftig eine bedeutende Rolle spielen. Abgesehen von der bisher noch relativ geringen Belastbarkeit mangelt es an effizienten Syntheseverfahren für entsprechende photoschaltbare Moleküle. Eine Synthese, die neben akademischem auch noch wirtschaftliches Interesse hervorrufen soll, muss sich vor allem durch seine Effizienz und Ökonomie auszeichnen. Durch die Kombination mehrerer bindungsbildender Teilschritte in einer Umsetzung bieten Domino-Reaktionen eine Möglichkeit zum effizienten Aufbau komplexer Strukturen bei gleichzeitiger Verringerung der Zahl individueller Synthesestufen. Die ökonomischen und ökologischen Vorteile dieses Ansatzes werden insbesondere bei der Betrachtung der Mengen an benötigten Reagenzien und Lösungsmitteln sowie an erhaltenen Abfallprodukten deutlich, die im Vergleich zur klassischen Bildung einzelner Bindungen mit anschließenden Aufarbeitungs- und Reinigungsschritten erheblich reduziert werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der effizienten Synthese von neuen molekularen Schaltern unter Einsatz verschiedener palladiumkatalysierter Dominoreaktionen und deren Untersuchung auf ihre statischen und dynamischen Photoeigenschaften.

2 Molekulare Schalter

2.1 Grundlagen molekularer Schalter

Die Entwicklung von organischen Materialien, die eine kontrollierte Bewegung auf molekularer Ebene erlauben, ist eine wichtige Voraussetzung für den Aufbau von Nanoschaltern und Nanomotoren.^{1,2} Vor allem für die zukünftige Datenspeicherung stellt das Design molekularer Schalter einen neuen Ansatz mit großer Zukunftsperspektive dar.^{3,4}

So kann in jüngster Zeit eine Abwendung von den klassischen elektronischen Halbleiterelementen zu digitalen optischen Systemen beobachtet werden. Dies ist zum Einen auf die Notwendigkeit der weiteren Miniaturisierung und auf die Vorteile der Speicherung und des Auslesens von Informationen durch Licht zurückzuführen. Wenngleich bei der Datenspeicherung mit Systemen aus anorganischen Materialien ein exzellentes Know-How besteht, haben diese Systeme den Nachteil, dass Feineinstellungen und eine Identifizierung einzelner Strukturen nur begrenzt möglich sind. In dieser Hinsicht sind molekulare Schalter die auf organischen Materialien beruhen von großem Vorteil, da sie Strukturvariationen und damit eine Optimierung wichtiger Eigenschaften wie die photochemische und thermische Stabilität ermöglichen.⁵

Die grundlegende Voraussetzung bei der Entwicklung von molekularen Schaltern ist eine Bistabilität von zwei Zuständen, die durch äußere Stimuli wie Photonen, Elektronentransfer, Komplexierungsreaktionen, Druck, die Verwendung magnetischer oder elektrischer Felder sowie chemische Reaktionen ineinander überführt werden können.⁶



Bei photosensitiven Systemen ist die grundlegende Eigenschaft der Photochromismus. Nach H. Dürr lässt er sich als reversible Strukturänderung zwischen zwei Zuständen durch elektromagnetische Strahlung definieren, wobei beide Formen unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen.⁷



Dabei sind die Anforderungen⁸ an die verwendeten Systeme vor allem

- hohe Ermüdungsresistenz (hohe Anzahl wiederholbarer Schaltcyclen)
- thermische Stabilität
- Detektierbarkeit beider Formen
- ein Auslesen ohne Veränderung des Speicherzustands

Eine weiteres wünschenswertes Attribut ist die Möglichkeit, beide Zustandsformen separat und *selektiv* zu adressieren, wobei sehr kurze Schaltzeiten für eine moderne Anwendung erforderlich sind.⁹

2.2 Optische molekulare Schalter

Von der Vielzahl möglicher photochromer Verbindungen, welche sich potentiell als Datenspeicherungssysteme einsetzen lassen, erfüllen nur wenige den Großteil der oben aufgeführten Anforderungen. Typische Beispiele reversibler photochromer Prozesse sind *cis/trans*-Isomerisierungen oder Photocyclisierungsreaktionen.

Das am häufigsten "eingesetzte" Molekül und damit Archetypus molekularer Schalter lässt sich mit Retinal im menschlichen Auge finden. Durch die Absorption von Photonen geeigneter Wellenlängen ($\lambda_{max} = 498 \text{ nm}$) findet eine Isomerisierung von *all-trans*-Retinal (**1**) zu 11-*cis*-Retinal (**2**) statt. Dadurch kommt es zu einer Konformationsänderung im Opsin, was über die Aktivierung des G-Proteins Transducin zur Auslösung der visuellen Signaltransduktion führt.^{10,11}

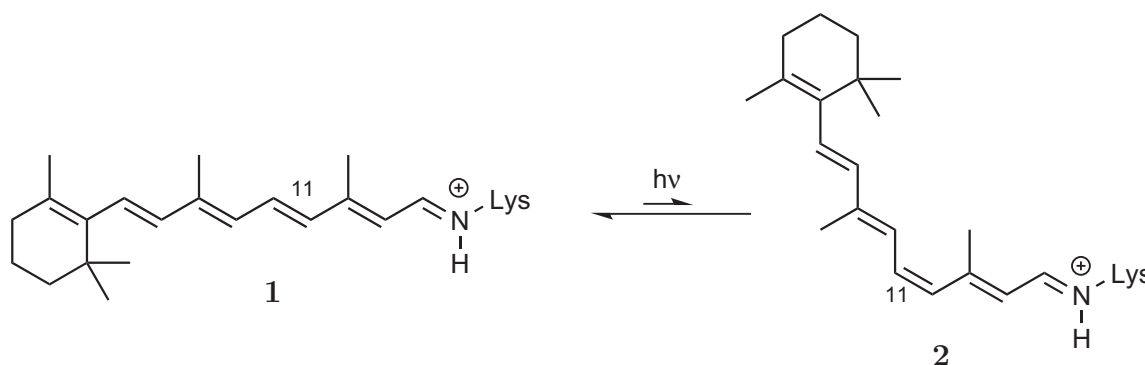


Abbildung 1: Isomerisierung von Lysin-gebundenem *all-trans*-Retinal (**1**) zu 11-*cis*-Retinal (**2**) im Rhodopsin.

Die ersten molekularen Schalter basierten mit Azobenzolen auf Systemen, welche die *cis/trans*-Isomerisierungsreaktion von Retinal nachahmen. Der Nachteil dieser Systeme liegt vor allem in der äußerst geringen thermischen Stabilität, außerdem findet der Lesevorgang im Absorptionsband des Azobenzols statt, wodurch nachträglich eine Veränderung des photostationären Gleichgewichts eintritt. Wenngleich solche Verbindungen für eine permanente Datenspeicherung nur in ausgewählten Fällen geeignet sind, lassen sie sich erfolgreich in der Photopharmakologie einsetzen, z.B. zur gezielten Induktion molekularer Rezeptoren in der Untersuchung spannungsabhängiger Kaliumkanäle (s. Abb. 2).¹²

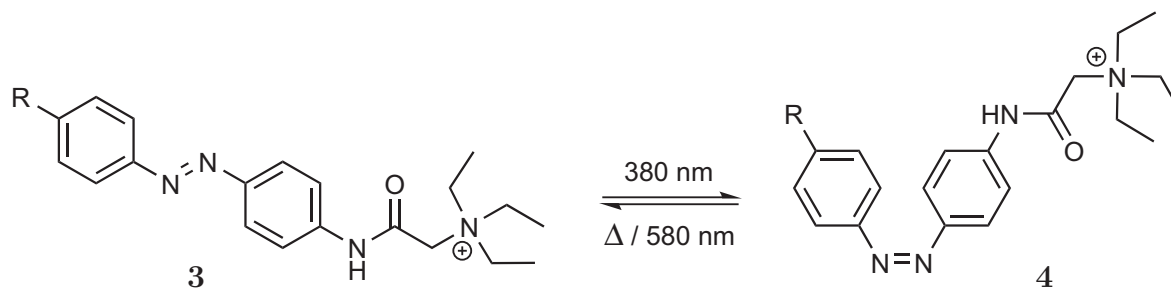


Abbildung 2: Isomerisierung von funktionalisierten Azobenzolen zum Einsatz als photochrome Liganden nach D. Trauner.

Die Klasse der heute am besten erforschten photochromen Systeme sind die Diarylethene. Diese unterlaufen, abgesehen von einer für Schaltersysteme uninteressanten *cis/trans*-Isomerisierung, photoinduziert eine 6π -Elektrocyclisierung, wodurch sich die beiden Zustände - *open* ("O-Form", **5**) und *closed* ("C-Form", **6**) - stark in ihrem Absorptionsspektrum unterscheiden. Während Stilben als Grundkörper aufgrund einer leicht ablaufenden oxidativen Aromatisierung zum Phenanthren sowie einer [2+2]-Dimerisierung nicht für eine technische Nutzung geeignet ist, wurde eine Vielzahl davon abgeleiteter Systeme untersucht (s. Abb. 3).

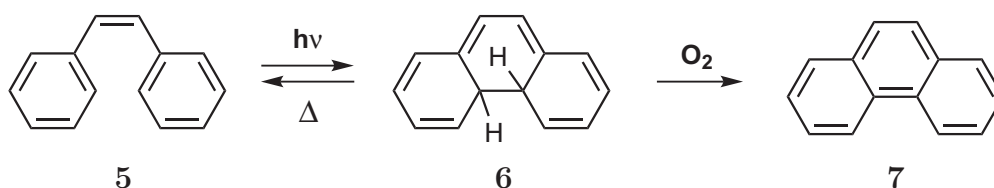


Abbildung 3: Elektrocyclisierung von Stilben und oxidative Aromatisierung zu Phenanthren.

Dabei haben sich die akzeptorsubstituierten Diarylethene, welche intensiv im Arbeitskreis von M. Irie untersucht wurden, als besonders geeignet erwiesen (s. Abb. 4).¹³ Die Substitution des Phenylrestes durch Thiophen erhöht die thermische Lebensdauer der C-Form drastisch, der Austausch der Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylreste verhindert einen oxidativen Abbau zu Phenanthrenderivaten. Der Einsatz verschieden substituierter oder annellierter Thiophenderivate ermöglicht eine Steuerung des Absorptionsspektrums, wodurch fast der ganze UV/VIS-Bereich zugänglich ist. Die Vorteile der meistens polyfluorierten Systeme sind eine hohe Ermüdungsresistenz, die einfache Detektion der beiden unterschiedlichen Zustände, ihre thermische Stabilität und eine mäßige bis exzellente Quantenausbeute von $\Phi = 0.0025\text{--}0.5$ (s. Tab. 1).

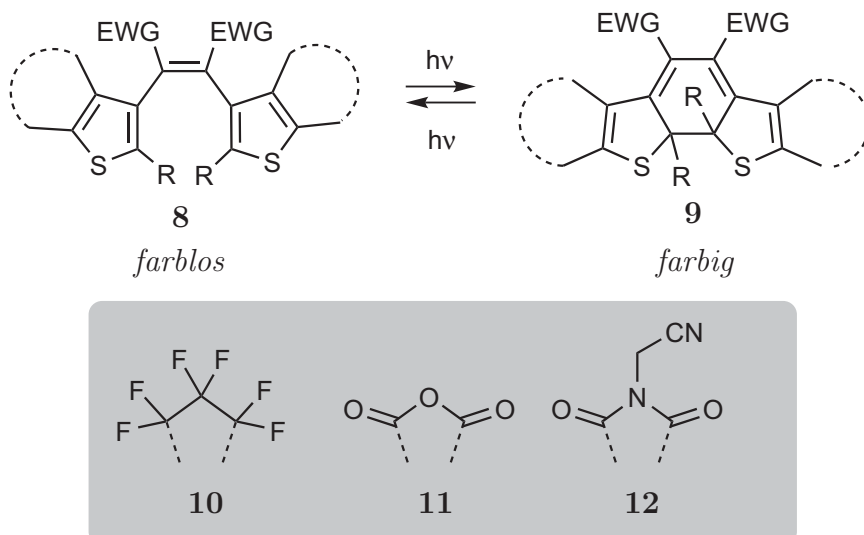


Abbildung 4: Diarylethene nach M. Irie.

Der größte Nachteil solcher Schaltsysteme ist die aufwendige Synthese der fluorinierten Derivate, vor allem wenn unsymmetrisch substituierte Olefine erhalten werden sollen.

Verbindung	Lebenszeit $\tau_{1/2}$	Anzahl Schaltcyclen
	>12 h bei 80 °C	200 (Luft)/>850 (Vakuum)
	>12 h bei 80 °C	>13000 (Luft)
	>90 Tage bei 80 °C >5 Jahre bei RT	70 (Luft)/480 (Vakuum)

Tabelle 1: Thermische Stabilität und Ermüdungsresistenz von Diarylethenen.¹³

Die zweite große Klasse molekularer Schalter sind die Bismethylsuccinanhydride (Fulgide), welche zuerst im Arbeitskreis von Y. Yokoyama untersucht wurden.¹⁴ Sie unterlaufen ebenfalls eine photoinduzierte 6π -Elektrocyclisierung, welcher ein *cis/trans*-Isomerisierungsgleichgewicht vorgelagert ist (s. Abb. 5).

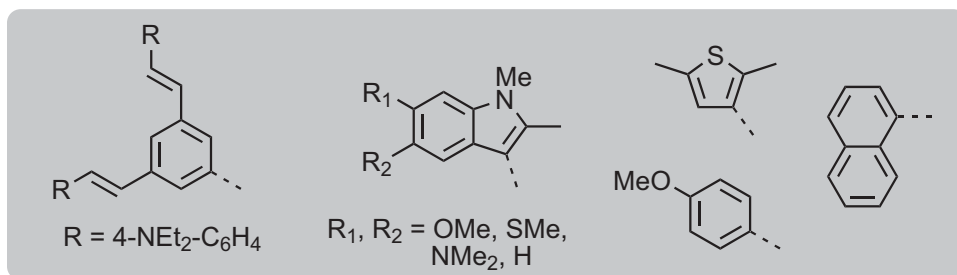
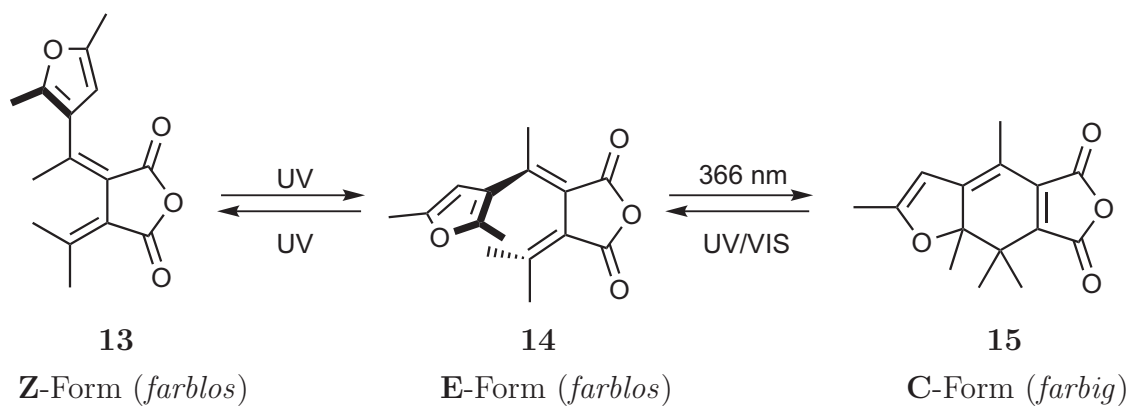


Abbildung 5: Mechanismus der Photocyclisierung von Fulgiden und eingesetzte Arylreste von Fulgidderivaten.¹⁴

Die unterschiedlichen Formen (Z-Form, E-Form, C-Form) lassen sich aufgrund der Farbigkeit einfach voneinander unterscheiden, sie sind im Vergleich zu Diarylethenen einfach zu synthetisieren und haben eine gute bis exzellente Quantenausbeute ($\Phi = 0.03\text{--}0.79$). Bisher sind sie jedoch nur mäßig ermüdungsresistent, weisen ein begrenztes Absorptionsspektrum (550–650 nm) auf und die vorgelagerte *E/Z*-Isomerisierung ist für das Schaltprinzip energetisch sinnlos.

Eine weitere Klasse molekularer Schalter sind helicale, tetrasubstituierte Alkene. Zuerst von B.L. Feringa untersucht, wurde diese Klasse photochromer Moleküle ausgiebig in seiner Arbeitsgruppe sowohl auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen als auch auf die Kinetik des Schaltprozesses untersucht.^{15,16} Zuerst wurden diese chiroptischen Schalter, so benannt weil ihre stabilen Zustände Enantio- bzw. Diastereomere sind, als Systeme mit rein helicaler Chiralität, ohne weitere stereogene Zentren, synthetisiert. Die photoinduzierte *E/Z*-Isomerisierung wird von einer *P*→*M*-Umwandlung begleitet, welche sich durch Einsatz circular polarisierten Lichtes (*CPL*, respektive *l-CPL* oder *r-CPL*) erreichen lässt (s. Abb. 6).¹⁷