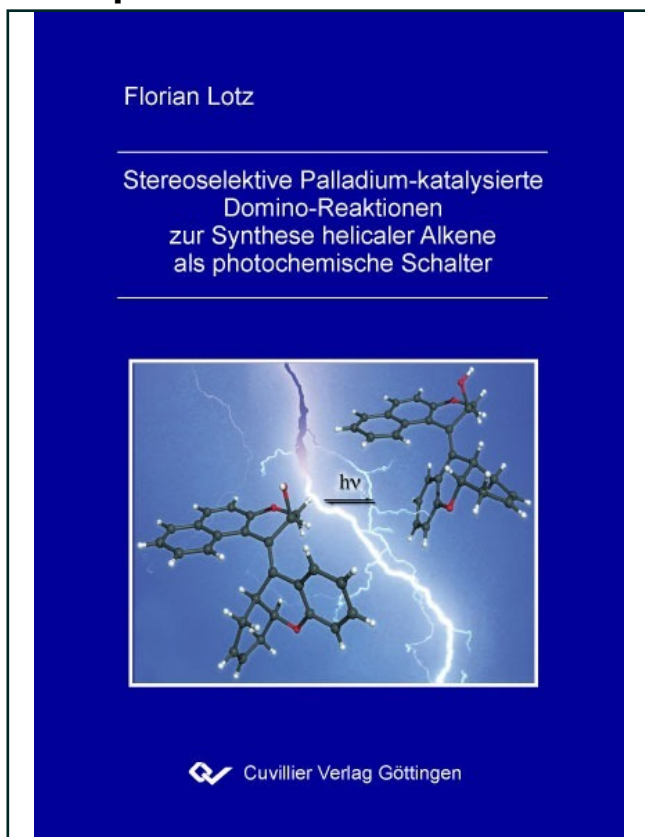




Florian Lotz (Autor)

# Stereoselektive Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen zur Synthese helicaler Alkene als photochemische Schalter



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1596>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# I. Allgemeiner Teil

## 1 Einleitung

Keiner anderen Naturwissenschaft kommt bei der Gestaltung unserer heutigen Zivilisation eine so große Bedeutung zu wie der Chemie. Unser Lebensstandard wird maßgeblich durch Errungenschaften in Bereichen der Kunststoff- und Farbenchemie, der pharmazeutischen und Lebensmittelchemie sowie des Pflanzenschutzes und der Düngemittelproduktion geprägt. Auch die Elektroindustrie basiert letztlich auf chemischen Neuerungen, wie sie z.B. in modernen Isolatoren oder verbesserten elektrischen Leitern Verwendung finden.

Gerade die organische Synthesechemie spielt eine zentrale Rolle im Streben, den technologischen Fortschritt weiter voranzutreiben, wobei ein wichtiger Beitrag der Chemie zur Verbesserung der Lebensqualität in der Entwicklung von Medikamenten liegt. Als Vorbilder für neue Synthesen dienen hierbei meistens in der Natur vorkommenden Stoffe, die Jahrhunderte lang in der traditionellen Medizin einiger Völker genutzt wurden; allerdings ist es erst in heutiger Zeit gelungen, ihr Potential zu erkennen und sie durch Modifikationen zu verbessern. Das klassische Beispiel ist die Entwicklung des Aspirin<sup>®</sup>. Bereits bei den Maya wurde ein schmerzlindernder und fiebersenkender Tee aus Weidenrinde eingesetzt, dessen Wirkung u. a. auf dem Salicin, einem Derivat der Salicylsäure beruht. Durch Überführung der in Salicylsäure enthaltenen phenolischen Hydroxygruppe in ein Acetat durch Chemiker der Bayer AG konnten die pharmakologischen Eigenschaften des Wirkstoffs entscheidend verbessert werden. Die Wirkstärke der Acetylsalicylsäure ist höher und ihre orale Aufnahme sowie Verträglichkeit besser als die der Salicylsäure. So wird auch in Zukunft die Kombination aus Synthese und Naturstoffforschung ein wichtiger Schlüssel auf der Suche nach neuen Wirkstoffen sein.

Die chemische Forschung wird sich auch weiterhin mit der Entwicklung neuer Materialien beschäftigen, um die Härte, elektrische/Wärme-Leitung, Verformbarkeit und Stabilität vermehrt in den Kunststoffeigenschaften modifizieren zu können. Für das begonnene Zeitalter der Nanotechnologie stellen diese „alten Begriffe“ ganz neue Herausforderungen dar. So kann der Aufbau von Strukturen auf molekularer Ebene bisher nur von der Synthesechemie geleistet werden. Im Zuge der Miniaturisierung (von Bauteilen) gewinnt auch der Aufbau molekularer Schaltsysteme immer mehr an Bedeutung (s. Kapitel I.2).

Für die Realisierung einer möglichst eleganten und effizienten chemischen Synthese gewinnen katalytische Methoden mehr und mehr an Relevanz. Ein guter Katalysator ist selektiv und besitzt eine hohe Reaktivität. Schon heute ermöglichen chirale Katalysatoren die enantiomerenreine Synthese von Verbindungen. Die Natur nutzt zu diesem Zweck Enzyme als Biokatalysatoren. Diese weisen jedoch oft eine zu hohe Substratspezifität auf und können der chemischen Vorgabe eines universell einsetzbaren Katalysators nicht nachkommen. Daher haben lösliche Übergangsmetallkatalysatoren, die sich durch Variation der Liganden an die Bedürfnisse anpassen lassen, die besten Voraussetzungen für eine hohe Selektivität bei gleichzeitig breiter Anwendbarkeit und nehmen daher eine Schlüsselrolle in der Entwicklung leistungsfähiger Synthesemethoden ein.<sup>[1]</sup>

Auf der Suche nach kurzen, effizienten und durch Zeitersparnis sowie die Vermeidung von Abfällen auch ökonomisch wie ökologisch sinnvollen Synthesen haben sich insbesondere die

Domino-Reaktionen (s. Kapitel I.4), bei denen mehrere Reaktionsschritte ohne Isolierung der Zwischenprodukte aufeinander folgen, zu einem erfolgversprechenden Konzept entwickelt. Das Domino-Konzept ermöglicht den effizienten und eleganten Aufbau komplexer Zielstrukturen aus einfachen Substraten sowie den schnellen Zugewinn an struktureller Vielfalt.

Ziel dieser Arbeit war es, durch Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen einen Beitrag zu effizienten, katalytischen Synthesen helicaler Strukturen zu leisten, die eine Rolle im Bereich der photochemischen Datenspeicherung und der Entwicklung molekularer Maschinen spielen.

## 2 Molekulare Schalter und Rotoren

### 2.1 Molekulare Schalter

In der Informationstechnologie ist die Halbleitertechnologie bzgl. der Größe der Bauteile und ihrer Arbeitsgeschwindigkeit an ihre physikalischen Grenzen gelangt. So können elektrische Leiter in einem Chip einander nicht beliebig nahe gebracht werden, da sonst Tunnelströme unkontrolliert zwischen eigentlich separierten Leitern fließen würden. Schaltkreise auf Festkörperbasis können also nur noch begrenzt verkleinert werden. Eine mögliche Lösung stellen Schaltbausteine auf molekularer Ebene dar. Ihre Entwicklung sowie die Erforschung effizienter Methoden zu ihrer Herstellung sind von besonderer Wichtigkeit für das neu entstandene Forschungsgebiet der Nanotechnologie. Es besteht großes Interesse an der Entwicklung molekularer Schalter, die gezielt mit Hilfe von Photonen „geschaltet“ werden können – also durch Licht in ihrer räumlichen Struktur verändert werden. Dieser molekulare Schaltprozess geschieht schneller als das elektronische Schalten. Da molekulare Schalter einzelne Moleküle darstellen, sind sie wesentlich kleiner als elektronische Schaltsysteme, wodurch für jeden Schaltprozess weniger Energie benötigt wird. Daher konzentrierte man sich in den letzten Jahren u. a. auf die Entwicklung photoaktiver organischer Moleküle, deren Eigenschaften mittels Licht verändert werden können. Erreicht man es, dass jedes Molekül die beiden Informationen „AN“ und „AUS“ speichern kann, so ergeben sich – zumindest theoretisch – bereits für ein Gramm eines molekularen Schalters  $1.204 \times 10^{21}$  Speichermöglichkeiten (bei einer möglichen molaren Masse der Schaltermoleküle von 500 g/mol). Betrachtet man allerdings die Anzahl wiederholbarer Schaltzyklen RCN („Repeatable Cycle Number“; Anzahl Schaltzyklen, nach denen der Wert der Absorption bezüglich des ersten Zyklus nur noch 80 % beträgt), so werden heute nur Werte im Bereich von  $10^4$  erreicht; in vielen Fällen allerdings auch deutlich schlechtere ( $10^2$ ).<sup>[2]</sup> Zur technischen Nutzbarkeit in der Mikroelektronik und Nanotechnologie wären deutlich höhere RCN-Potenzen erforderlich. Außer der bisher noch relativ geringen Belastbarkeit mangelt es an effizienten Syntheseverfahren für entsprechende photoschaltbare Moleküle; die Entwicklung solcher Verfahren ist eines der Ziele dieser Dissertation.

Als photoaktive molekulare Schalter bezeichnet man u. a. Moleküle oder Molekülsysteme, die bei Einstrahlung einer bestimmten Wellenlänge ihre räumliche Struktur ändern. Dieser Prozess muss reversibel sein, um bei einer von der anregenden Wellenlänge unterschiedlichen Frequenz zum Ausgangszustand zurückkehren zu können. Diese Reversibilität ist wichtig, weil sie den eigentlichen Schaltprozess („AN“ vs. „AUS“) erst ermöglicht. Daraus resultierende Eigenschaftsänderungen betreffen auch die optoelektronischen Eigenschaften des Gesamtmolekülsystems wie elektrische Leitfähigkeit, Photonenemission und -absorption. Daher kann z.B. mit Wellenlängen (ungleich derer der Schaltprozesse) der Speicherzustand des molekularen Schalters abgefragt werden.

Schaltende Systeme können beispielsweise auf photochromem Verhalten, optischer Kontrolle von Chiralität (Chiroptizität), Fluoreszenz, Intersystem Crossing oder photoinduziertem

Elektronen- und Energietransfer basieren. Die schnellsten dieser Prozesse sind intra- und intermolekularer Elektronen- und Energietransfer.<sup>[3]</sup>

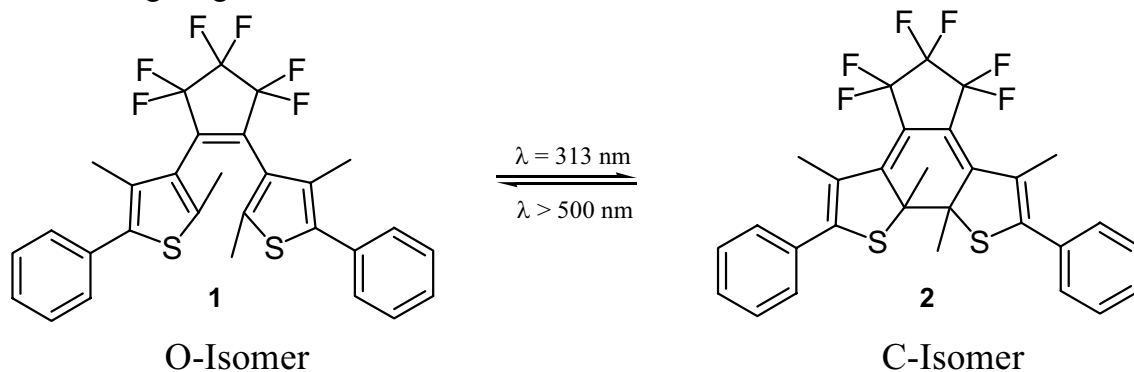
Nach *H. Dürr* lässt sich Photochromismus als reversible Überführung einer einzigen chemischen Spezies zwischen zwei Zuständen durch elektromagnetische Strahlung beschreiben, wobei unterschiedliche Formen auch unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen.<sup>[4]</sup>

### 2.1.1 Schaltprinzipien

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten auf molekularer Ebene mit Hilfe von Photonen zu schalten.

#### 2.1.1.1 Photochemische Bildung einer neuen Bindung

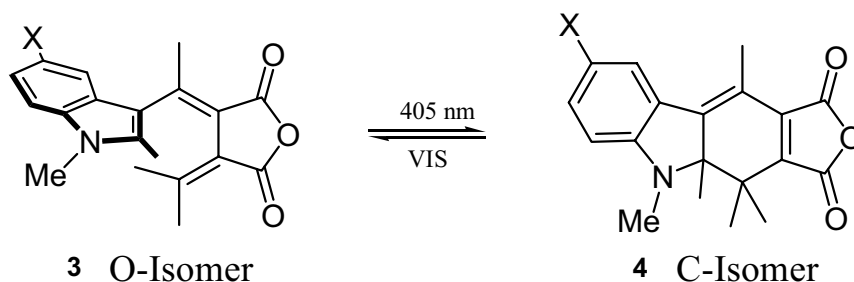
Nach *M. Irie et al.* gibt es die Möglichkeit Diarylethenderivate zur photochemischen Bindungsbildung anzuregen sowie auch wieder zurückzubilden.<sup>[2]</sup> Ein solches Modellsystem ist in Abb. 1 gezeigt.



**Abb. 1:** Diarylethene als photochrome Schalter nach *M. Irie*.

Die offene O-Form (opened) lässt sich durch UV-Bestrahlung in die  $C_2$ -symmetrische geschlossene C-Form (closed) überführen. Dieser Vorgang ist durch sichtbares Licht umkehrbar. Es wird der Einbau chiraler Substituenten in solchen offenen Strukturen untersucht, deren Cyclisierung dann diastereoselektiv zu chiroptisch aktiven Systemen führt.

Ebenfalls unter Ausbildung einer neuen Bindung arbeiteten *Y. Yokojama et al.* bei ihren Untersuchungen an Bismethylsuccinanhydriden (Fulgide).<sup>[5]</sup> Sie lassen sich über eine pericyclische Reaktion durch UV-Strahlung synthetisieren. Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV- und VIS-Strahlung ist der Ringschluss reversibel. Ein Fulgid-Derivat ist in Abb. 2 dargestellt.

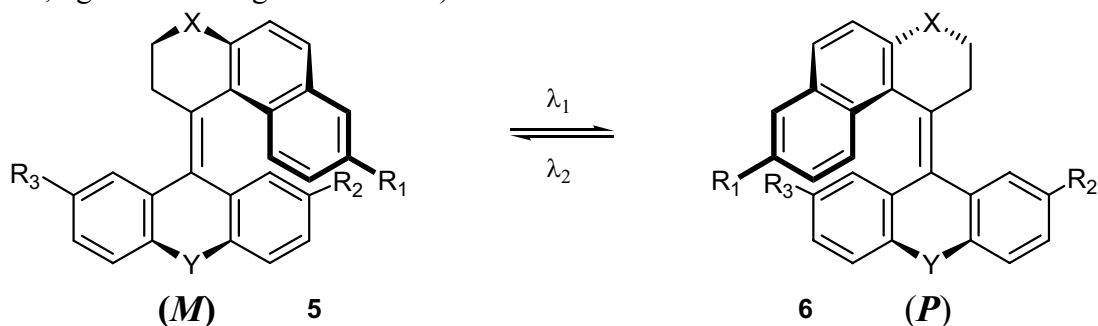


**Abb. 2:** Fulgidringschluss.

Die nötige Wellenlänge des Fulgidringschlusses kann z.B. im Fall von  $X = \text{NMe}_2$  durch eine Protonierung moduliert werden. So gibt es die Möglichkeit, in der protonierten Form vom O- ins C-Isomer reversibel zu wechseln. In der nicht-protonierten Form kann nur irreversibel vom O- ins C-Isomer gewechselt werden. Dieser Zustand ist dann bis zur Protonierung eingefroren. Für die Datenspeicherung bedeutet dies, dass die Schalter beschrieben und abgelesen werden können, das Löschen der Information aber erst nach Säurezugabe möglich ist.

### 2.1.1.2 Chiroptische molekulare Schalter

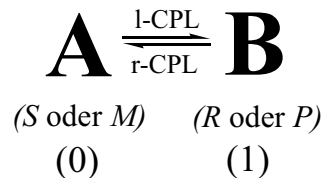
Des Weiteren besteht die Möglichkeit, ein Molekül mit helicaler Chiralität durch Photonenbestrahlung konfigurativ zu verändern (s. Abb. 3), was ebenfalls veränderte optische Eigenschaften zur Folge hat. Moleküle dieser Art wurden erstmals 1977 von *Feringa* und *Wynberg* durch Kupplung zweier Moleküle Tetrahydrophenanthrenon als Zugang zu einer neuen Klasse tetrasubstituierter Alkene beschrieben.<sup>[6]</sup> Die Bezeichnung „chiroptisch“ vereinigt die Begriffe chiral und optisch. Diese Verbindungen ähneln in ihrer Struktur den Helicenen und sind wie diese chiral, ohne stereogene Zentren aufzuweisen. Es liegen außergewöhnliche optische Eigenschaften vor: Aufgrund der verdrehten  $\pi$ -Systeme im Molekül kommt es zu einem starken Circular dichroismus (vgl. Kapitel III.4.4.3). Zentraler Baustein ist eine tetrasubstituierte Doppelbindung, die stark aus der aromatischen Ringebene herausgedreht ist, ohne jedoch durch einen zu großen Torsionswinkel instabil zu werden (s. Abb. 3, vgl. Erläuterungen zu Abb. 6).



**Abb. 3:** Photochemische Schalter auf helicaler Alken-Basis.

### 2.1.2 Das Grundprinzip

Ein Molekül ist als chiroptischer Schalter geeignet, wenn es durch Bestrahlung mit links bzw. rechts circular polarisiertem Licht (l/r-CPL) sein optisches Verhalten in definierter Weise verändert (Abb. 4). Bei chiroptischen Schaltern lässt sich dies wie folgt schematisch allgemein darstellen (dabei steht *M* für minus und *P* für plus bezüglich der Drehung gegen oder im Uhrzeigersinn):



**Abb. 4:** Wechsel der Schalterzustände (von Enantiomeren).

„A“ kennzeichnet die Information „AUS“ und „B“ die Information „AN“; eine Nomenklatur, wie sie in der Informatik üblich ist.

### 2.1.3 Die verschiedenen Typen photochromer Schalter

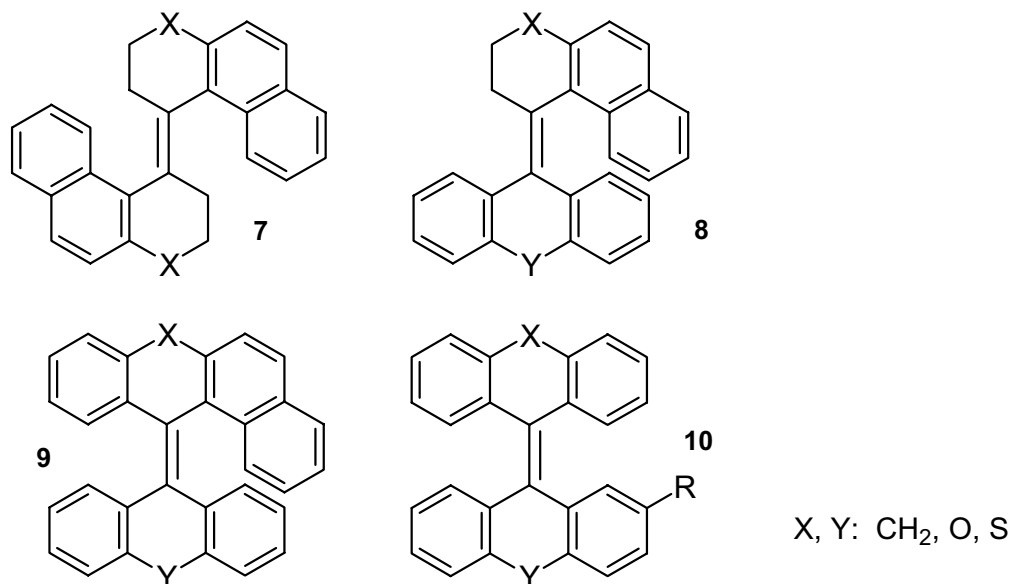
#### A) Schaltende Enantiomere

Der Gebrauch von links oder rechts circular polarisiertem Licht (l- oder r-CPL) einer Wellenlänge ermöglicht enantioselektives Schalten in beide Enantiomerrichtungen. Grundvoraussetzung hierfür ist die thermische Stabilität des Moleküls bei gleichzeitiger Bistabilität (d.h. zwei reversibel überführbare stabile Zustände eines Moleküls) unter Bestrahlung. Es wurden einige enantiodifferenzierende photochemische Umwandlungen untersucht, doch nur wenige davon wurden dem Anspruch auf Bistabilität gerecht.<sup>[7]</sup> Keinen Erfolg lieferten beispielweise disymmetrische Fluoren-Derivate<sup>[8]</sup>, verbrückte Binaphthyle<sup>[9]</sup> und 1,1'-Binaphthylpyran<sup>[10]</sup>.

Dagegen sind folgende zwei Systeme Erfolg versprechend: helicale Alkene (Abb. 5) und achsenchirale Cycloalkanone (letztere werden nicht weiter besprochen).

**A1) Sterisch anspruchsvolle Alkene**

Hierbei sind folgende dissymmetrische helicale Alkene gemeint<sup>[11]</sup>:



**Abb. 5:** Dissymmetrische helicale Alkene.

Die (*E*)- und (*Z*)-Formen dieser Alkene können als Pseudoenantiomere angesehen werden, da sie sich bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften (Circulardichroismus (CD) sowie optischer Rotationsdispersion (ORD)) wie Enantiomere verhalten. Allerdings weisen sie wegen ihrer nichtsymmetrischen Substitution unterschiedliche Absorptionsspektren auf. Dies ist der Grund dafür, warum das Verhältnis beider enantiomeren Formen durch die Wahl der Chiralität des circular polarisierten Lichts gezielt verändert werden kann (vgl. Abb. 4). Bei unpolarisiertem Licht erfolgt Racemisierung.

Das Prinzip eines Datenspeicher-Systems – basierend auf enantiomeren Schaltern – liegt in der Wahl der Lichtart. Bestrahlt man ein Racemat (*MP*) mit *r*- oder *l*-CPL, so erschafft man *P*- (plus, im Uhrzeigersinn) bzw. *M*- (minus) angereicherte Bereiche. Diese können mittels ORD oder LPL (linear polarisiertes Licht) durch Reflexion oder Transmission abgelesen werden. Das Löschen geschriebener Information erfolgt durch unpolarisiertes Licht (UPL) oder LPL bei der entsprechenden Wellenlänge, indem das Racemat (*MP*) wieder generiert wird. All diese Prozesse können bei derselben Wellenlänge verrichtet werden, lediglich in der Chiralität des Lichts muss ein Unterschied vorliegen.