

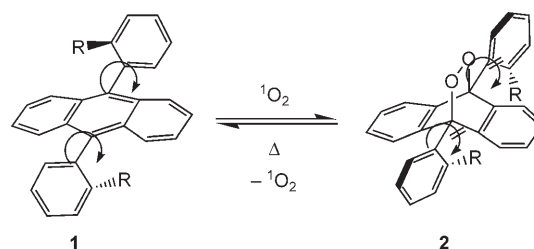
## Sauerstoff steuert molekulare Schalter\*\*

Daniel Zehm, Werner Fudickar und Torsten Linker\*

Molekulare Maschinen sind in der Biologie und Chemie von aktuellem Interesse.<sup>[1]</sup> Als Vorbild dient die Natur mit eleganten Motorproteinen, die durch Adenosintriphosphat (ATP) angetrieben werden.<sup>[2]</sup> Künstliche Motoren<sup>[3]</sup> und Schalter,<sup>[4]</sup> die zentrale Bauteile molekularer Maschinen sind, wurden während der letzten Jahre auf verschiedenen Wegen synthetisiert, wobei die Frage der Energiequelle im Mittelpunkt stand.<sup>[5]</sup> Licht, Elektronen, Protonen oder Wärme versorgen viele Systeme mit Energie, und erst kürzlich wurde auch ein chemisch getriebener unidirektionaler Motor beschrieben.<sup>[6]</sup> Bisher konnte allerdings Singuletsauerstoff nicht als Energiequelle für synthetische Motoren oder zum Steuern molekularer Schalter genutzt werden.

Die sensibilisierte Photoreaktion von Sauerstoff mit sichtbarem Licht erzeugt Singuletsauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ), der organische Verbindungen unter milden Bedingungen einfach oxidiert.<sup>[7]</sup> Während unserer Untersuchungen zu stereoselektiven Reaktionen<sup>[8]</sup> und zur Photolithographie<sup>[9]</sup> mit diesem Reagens interessierten wir uns für die Photooxygenierung von Anthracenen. Wir berichten hier über den Aufbau eines molekularen Drehschalters, der durch Singuletsauerstoff und thermische Isomerisierung umgelegt wird. Die Verknüpfung des Rotors mit dem Stator erfolgt in nur einer Stufe aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen, der Schaltprozess verläuft in guten Ausbeuten, und Sauerstoff entsteht als einziges Abfallprodukt.

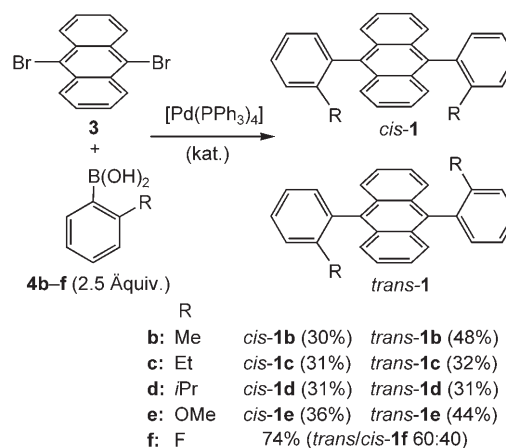
Unser System basiert auf der Photooxygenierung von 9,10-Bisarylanthracenen **1** zu den 9,10-Endoperoxiden **2** (Schema 1). Für die Phenyl-substituierte Verbindung **1a** ( $\text{R} = \text{H}$ ) ist bekannt, dass diese Reaktion reversibel und in hohen Ausbeuten verläuft, wobei mehrere sich wiederholende Zyklen von Cycloaddition und Cycloreversion möglich sind.<sup>[10]</sup> Falls die Arylringe *ortho*-Substituenten tragen ( $\text{R} \neq \text{H}$ ), sollte die Rotation um die C-C-Einfachbindung sterisch gehindert sein, weshalb *cis*- und *trans*-Isomere entstehen sollten. Bei höheren Temperaturen könnte eine statistische thermische (Brownsche) Isomerisierung ablaufen, doch sollte nach Oxidation die Endoperoxidstruktur **2** die Achsenrotation blockieren (Schema 1). Außerdem könnten die beiden



**Schema 1.** Reversible Reaktion der 9,10-Bisarylanthracene **1** mit Singuletsauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) zu den 9,10-Endoperoxiden **2** mit Rotation um eine C-C-Einfachbindung.

Positionen des Schalters einfach durch UV-Spektroskopie unterschieden werden.

Es gibt nur wenige Beispiele für die Synthese von 9,10-Bisarylanthracenen **1** aus Anthrachinonen.<sup>[11]</sup> Daher nutzten wir die moderne Suzuki-Kupplung,<sup>[12]</sup> die ausgehend von 9,10-Dibromanthracen (**3**) und den Boronsäuren **4** die 9,10-Bisarylanthracene **1b-f** in guten Ausbeuten lieferte (Schema 2).



**Schema 2.** Synthese von **1** durch Suzuki-Kupplung.

Als Nebenreaktion wurde mit den sterisch anspruchsvolleren Derivaten **4c** und **4d** Monokupplung beobachtet. Jedes *cis*/*trans*-Isomer **1b-e** konnte durch Säulenchromatographie oder Kristallisation getrennt werden, nur die Fluorverbindung **1f** wurde als Gemisch isoliert. Die Strukturen der Produkte und ihre Konfigurationen wurden durch eindeutige kernmagnetische Resonanzsignale und Kristallstrukturanalysen belegt.<sup>[13]</sup> Zusammenfassend konnten wir den Rotor (*ortho*-substituiertes Benzol) mit dem Stator (Anthracen) des neu konzipierten molekularen Schalters in nur einer Stufe ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen verknüpfen, was die Synthese deutlich einfacher als bei anderen literaturbekannten Systemen macht.

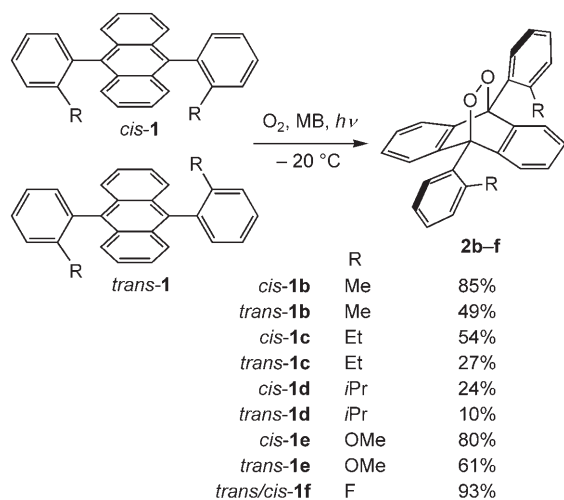
[\*] Dipl.-Chem. D. Zehm, Dr. W. Fudickar, Prof. Dr. T. Linker  
Institut für Chemie  
Universität Potsdam  
Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam/Golm (Deutschland)  
Fax: (+49) 331-977-5056  
E-Mail: linker@chem.uni-potsdam.de  
Homepage: <http://www.chem.uni-potsdam.de/ochome>

[\*\*] Diese Arbeit wurde großzügig von der DFG unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Mögliche Rotationen um die C-C-Einfachbindungen wurden durch Erhitzen von **1** auf verschiedene Temperaturen untersucht. Das Fluorderivat **1f** geht eine thermische (Brownsche) *cis/trans*-Isomerisierung in Lösung bei 70 °C innerhalb von 100 min ein, die einfach  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.<sup>[13]</sup> Alle anderen Anthracene **1b–e** sind bis 250 °C konfigurationsstabil, was durch den sterischen Anspruch der Substituenten R und ungünstige Wechselwirkungen mit dem benachbarten H-Atom des Anthracensystems erklärt werden kann. Dies ist in Einklang mit einer Rotationsbarriere von 104 kJ mol<sup>-1</sup>, wie sie für das Methylderivat **1b** durch Gaschromatographie bestimmt wurde.<sup>[11c]</sup> Schließlich forcierten wir eine Achsenrotation der unverdünnten Methyl- und Methoxy-substituierten Anthracene **1b** bzw. **1e** bei 320 °C ohne Zersetzung. In allen Fällen werden die thermodynamisch stabileren *trans*-Isomere im Überschuss erhalten, nur die sterisch anspruchsvollsten Derivate **1c** und **1d** können überhaupt nicht rotieren. Somit sind alle Voraussetzungen für einen molekularen Schalter mit Brownscher 180°-Rotation eines Aryl-Rotors um einen Anthracen-Stator für bestimmte Temperaturen und Substituenten R geschaffen.

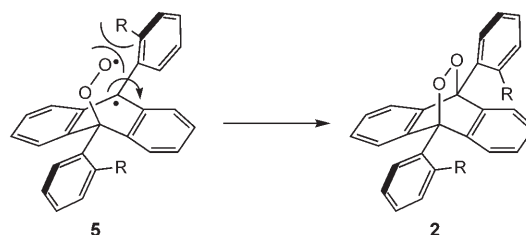
Die entscheidenden Experimente waren die Reaktionen von **1** mit  $^1\text{O}_2$ , der leicht bei -20 °C aus molekularem Sauerstoff durch Bestrahlung mit zwei Natriumdampflampen in Gegenwart katalytischer Mengen an Methylenblau (MB) als Sensibilisator erzeugt werden kann. Wir oxidierten die *cis*- und *trans*-Isomere **1** unabhängig voneinander, um mögliche Rotationen zu untersuchen (Schema 3). Die Photooxygenie-



Schema 3. Photooxygenierung von **1**.

rungen zu den 9,10-Endoperoxiden **2** verliefen glatt durch eine [4+2]-Cycloaddition, nur die sterisch anspruchsvolleren Anthracene **1c** und **1d** lieferten Oxidationsnebenprodukte.<sup>[13]</sup> Zudem konnten die Reaktionen einfach optisch verfolgt werden, da die Produkte **2** anders als die Anthracene **1** nicht fluoreszieren. Schließlich wurden die Endoperoxide **2b**, **2e** und **2f** in guten bis sehr guten Ausbeuten und in analysenreiner Form durch Säulenchromatographie isoliert.<sup>[13]</sup>

Interessanterweise entstehen die Peroxide **2** ausschließlich als *cis*-Isomere, unabhängig von der *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Ausgangsverbindungen **1**, was durch NMR-Spektroskopiestudien und Kristallstrukturanalysen belegt wurde.<sup>[13]</sup> Somit durchlaufen die *trans*-Isomere eine selektive 180°-Rotation um die C-C-Einfachbindungen während der Oxidation bei -20 °C, wohingegen die Anthracene **1b–e** ohne Sauerstoff bis 250 °C thermisch stabil sind. Der Mechanismus der Photooxygenierung von Acenen wird immer noch kontrovers diskutiert, doch sprechen aktuelle theoretische Untersuchungen für einen radikalischen Verlauf.<sup>[14]</sup> Dies würde die beobachtete Rotation erklären, hervorgerufen durch sterische (R = Me, Et, *i*Pr; **1b–d**) oder elektrostatische Abstoßungen (R = OMe, F; **1e,f**) zwischen dem angreifenden Sauerstoff und den Substituenten R in einer reaktiven radikalischen Zwischenstufe **5** (Schema 4). Die Aktivierungs-



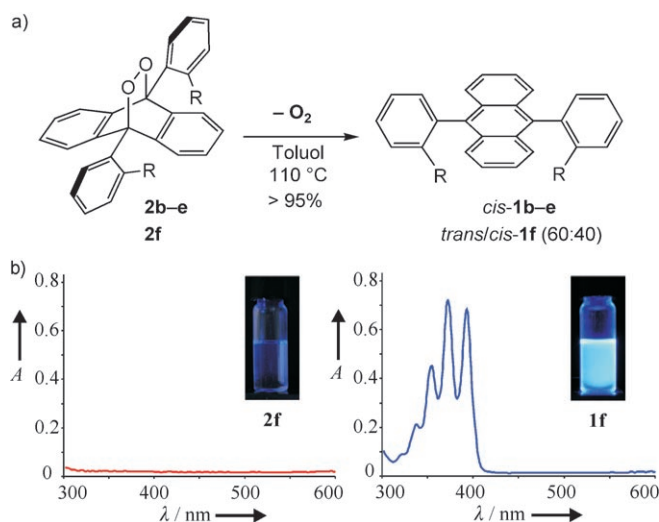
Schema 4. Radikalische Zwischenstufen **5** und Rotation zu den Endoperoxiden **2**.

energien für solch einen Radikalweg übersteigen 120 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[14]</sup> und können deshalb die Rotationsbarrieren der Anthracene **1** überwinden. Somit wirkt Singulett-Sauerstoff nicht nur als Treibstoff für die 180°-Drehung, sondern auch als Bremse für den molekularen Schalter,<sup>[15]</sup> da die Produkte **2** nicht mehr zu den *trans*-Isomeren zurückrotieren können.

Um eine Rotation durch einen photochemischen Prozess im angeregten Zustand der Anthracene auszuschließen, wurde  $^1\text{O}_2$  aus Natriummolybdat und Wasserstoffperoxid im Dunkeln erzeugt. Erneut entstehen die Endoperoxide **2** ausschließlich als *cis*-Isomere, was bedeutet, dass die gehinderte Achsenrotation durch eine chemische Oxidation und nicht durch Licht überwunden wird. Somit treibt  $^1\text{O}_2$  die Anthracene **1** an, und unser System eignet sich gut für einen durch Sauerstoff gesteuerten molekularen Schalter.

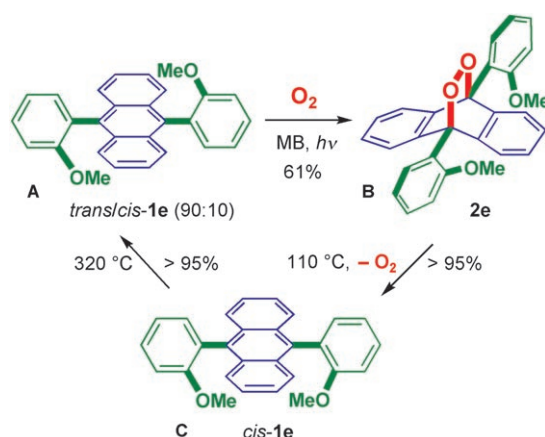
Die nächste Position des Rotors wurde in einfacher Weise durch Thermolyse der Endoperoxide **2** bei 110 °C eingestellt (Abbildung 1). Diese Reaktion lieferte die Anthracene **1** in quantitativer Ausbeute, und die Produkte fielen ohne weitere Reinigung in analysenreiner Form an.<sup>[13]</sup> Die beiden Positionen des Rotors konnten einfach optisch ausgelesen werden, da die Anthracene **1** im Unterschied zu den Endoperoxiden **2** eine charakteristische Fluoreszenz zeigen (Abbildung 1). Zudem entsteht als einziges Abfallprodukt molekularer Sauerstoff – damit stellt die Thermolyse die Rückreaktion der Photooxygenierung dar.

Um den Schaltvorgang umzukehren und das fertige molekulare Bauteil für mehrere Zyklen vorzubereiten, wählten



**Abbildung 1.** a) Thermolyse der 9,10-Endoperoxide **2** und b) UV/Vis-Spektren mit optischer Abbildung (Einschübe).

wir das Methoxyderivat *trans*-**1e**, da es unter den relevanten *trans*-Isomeren die besten Ausbeuten bei der Reaktion mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> liefert. Tatsächlich erzwingt das Erhitzen des Anthracens *cis*-**1e** auf 320 °C eine Rotation um die C-C-Einfachbindung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer, hervorgerufen durch sterische und elektrostatische Abstoßungen. Nach zehn Minuten betrug das *trans/cis*-Verhältnis 90:10, und **1e** wurde ohne Zersetzung quantitativ zurückerhalten.



**Schema 5.** Drei Positionen des molekularen Schalters **1e** mit Stator (blau) und Rotor (grün).

Der komplette Zyklus des molekularen Schalters ist durch drei Positionen charakterisiert (Schema 5). Ausgehend von Anthracen *trans*-**1e** (Position A) wird durch Reaktion mit <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (im durch Sauerstoff angetriebenen Schlüsselschritt) das Endoperoxid **2e** (Position B) gebildet. Cycloreversion durch Thermolyse liefert selektiv das *cis*-Isomer **1e** in quantitativer Ausbeute (Position C). Während der ersten beiden Schritte durchläuft der Rotor (grün) eine selektive 180°-Rotation um den Stator (blau), mit Sauerstoff als einzigem Abfallprodukt.

Schließlich dreht Erhitzen auf 320 °C den molekularen Schalter in ausgezeichneter Ausbeute und mit hoher *trans*-Selektivität in seinen Anfangszustand zurück (Position A), was ein wiederholtes Schalten ermöglicht.

Zusammenfassend konnten wir molekulare Drehschalter aufbauen, die durch Sauerstoff in seinem Singulettzustand und thermische Energie betrieben werden. Die einfache Verknüpfung des Rotors mit dem Stator erfolgt in nur einem Schritt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen. Die gefundenen hohen Energiebarrieren für die Rotationen der Arylsubstituenten um die C-C-Einfachbindungen der Anthracene wurden während der Oxidation mit Singulett-sauerstoff überwunden. Die Drehung des Schalters verläuft in guten Ausbeuten, und die verschiedenen Positionen können leicht UV-spektroskopisch abgelesen werden. Darüber hinaus erfordert der gesamte Schaltprozess nur drei wenig zeitaufwändige Reaktionsschritte, wobei Sauerstoff als einziges Abfallprodukt entsteht, was unseren molekularen Schalter nicht zuletzt auch umweltfreundlich macht.

Eingegangen am 31. Januar 2007,  
veränderte Fassung am 22. Mai 2007

**Stichwörter:** Acene · Achsenrotation · Molekulare Schalter · Oxidationen · Peroxide

- [1] a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348; b) Spezialausgabe über molekulare Maschinen: *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*; c) J. P. Sauvage, *Molecular Machines and Motors*, Springer, Berlin, **2001**; d) V. Balzani, A. Credi, *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; e) „Molecular Machines“: T. R. Kelly, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*; f) aktueller Übersichtsartikel mit Definitionen zu Maschinen, Motoren und Schaltern: E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.
- [2] a) D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* **1999**, *286*, 1700; b) R. D. Vall, R. A. Milligan, *Science* **2000**, *288*, 88; c) M. Schliwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, *422*, 759; d) T. R. Kelly, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4124; e) W. Junge, N. Nelson, *Science* **2005**, *308*, 642.
- [3] a) *Molecular Motors* (Hrsg.: M. Schliwa), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150; c) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152; d) D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174; e) J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532; f) Highlight: C. P. Mandl, B. König, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1622; g) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5910; h) W. R. Browne, M. M. Pollard, B. de Lange, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12412; i) S. Saha, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 77.
- [4] a) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133; c) M. C. Jimenez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284; d) A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124; e) G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281; f) M. F. Hawthorne, B. M. Ramachandran, R. D. Kennedy, C. B. Knobler, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1299.

- [5] a) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 224; b) A. Credi, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 157.
- [6] S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *310*, 80.
- [7] a) M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477; b) W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 275; c) M. Stratakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1595; d) E. L. Clennan, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9151; e) E. L. Clennan, A. Pace, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665; f) A. Greer, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 797.
- [8] a) T. Linker, L. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1971; b) T. Linker, L. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2694; c) T. Linker, F. Rebien, G. Tóth, *Chem. Commun.* **1996**, 2585; d) L. Fröhlich, T. Linker, *Synlett* **2004**, 2725; e) W. Fudickar, K. Vorndran, T. Linker, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10639.
- [9] a) W. Fudickar, A. Fery, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9386; b) W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9276.
- [10] J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 668.
- [11] a) M. A. Willemart, *Compt. Rend.* **1936**, *202*, 140; b) K. Grein, B. Kirste, H. Kurrek, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 254; c) P. J. Marriott, Y.-H. Lai, *J. Chromatogr.* **1988**, *447*, 29.
- [12] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [13] Detaillierte experimentelle Vorschriften, NMR-Daten und Kristallstrukturen sind als Hintergrundinformationen zugänglich.
- [14] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179.
- [15] Beispiele für molekulare Bremsen: a) M. Oki, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 87; b) T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657; c) T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514; d) Y. Chen, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8626.