

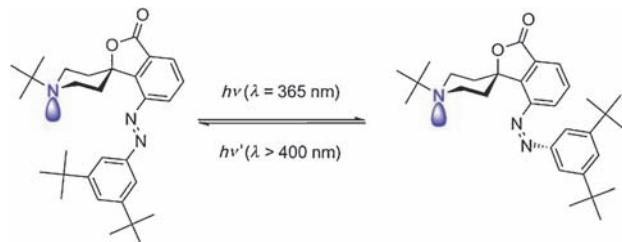
Schaltbare Katalyse

Ulrich Lüning*

Homogene Katalyse · Komplexierung · Molekulares Schalten · Organokatalyse · Rotaxane

In der lebenden Zelle laufen unzählige Reaktionen nebeneinander ab. Damit sie sich nicht stören, müssen sie gesteuert werden, d.h., die Funktionen müssen schaltbar und das Schalten muss reversibel sein.^[1] Aber solch eine „Funktion durch Schalten“ ist nicht nur elementar für das Leben, sie ist auch wichtig für Materialien. Welche Signale kann man für das Schalten nutzen, welche Funktion kann geschaltet werden?

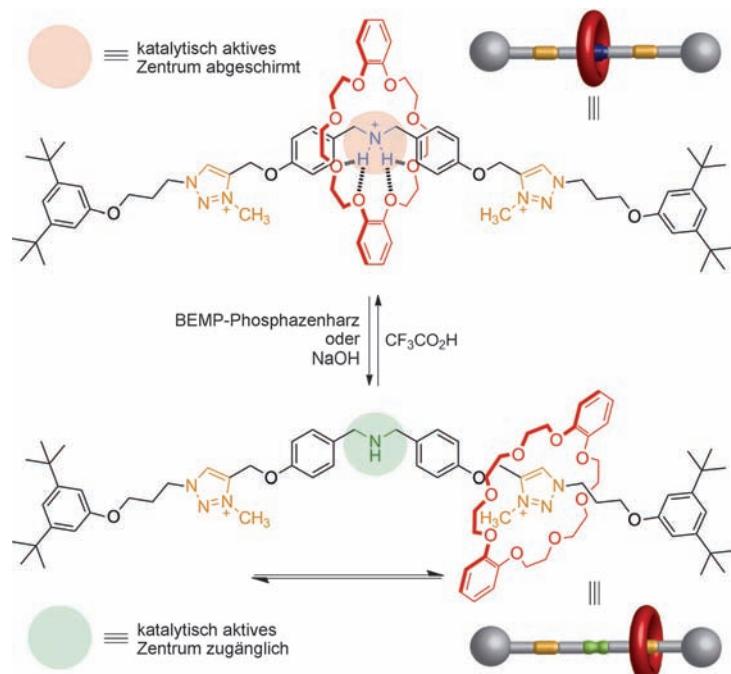
Physikalische Eigenschaften von Molekülen, z.B. optische oder magnetische Eigenschaften, können durch externe Reize geschaltet werden, aber auch chemische Reaktivität kann man an- und ausschalten. Die externen Signale können physikalischer, z.B. Strahlung, oder chemischer Natur sein. Das einfachste chemische Signal ist eine Änderung des pH-Werts, aber auch supramolekulare Wechselwirkungen wie



Schema 1. Photoschaltbare Piperidinbase.^[4]

Wasserstoffbrücken oder Ligand-Metall-Komplexbildungen können für reversibles Schalten genutzt werden.

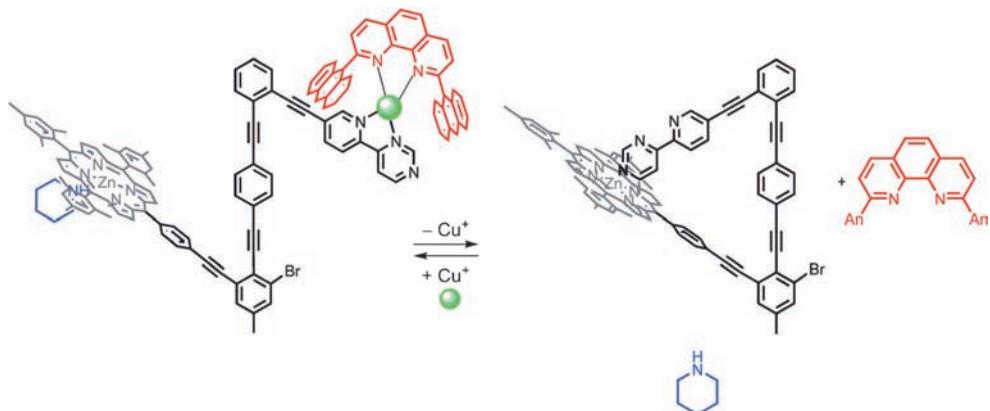
Während die Schaltung optischer Eigenschaften schon länger beherrscht wird – der chemische Rechner (Molekula-



Schema 2. Ein Rotaxan mit einer Amin- und zwei Triazolium-Einheiten in der Achse kann durch Protonierung geschaltet werden.^[5]

[*] Prof. Dr. U. Lüning
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts-Universität
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: luening@oc.uni-kiel.de

tor) ist ein bekanntes Beispiel^[2] –, ist die schaltbare Steuerung chemischer Reaktivität, und besonders der Katalyse, ein recht neues Forschungsgebiet.^[3] 2008 beschrieben Hecht et al. eine tertiäre Piperidinbase mit einer Azoeinheit (Schema 1),^[4] die bei Bestrahlung von der *E*- zur *Z*-Konfiguration wechselt, was



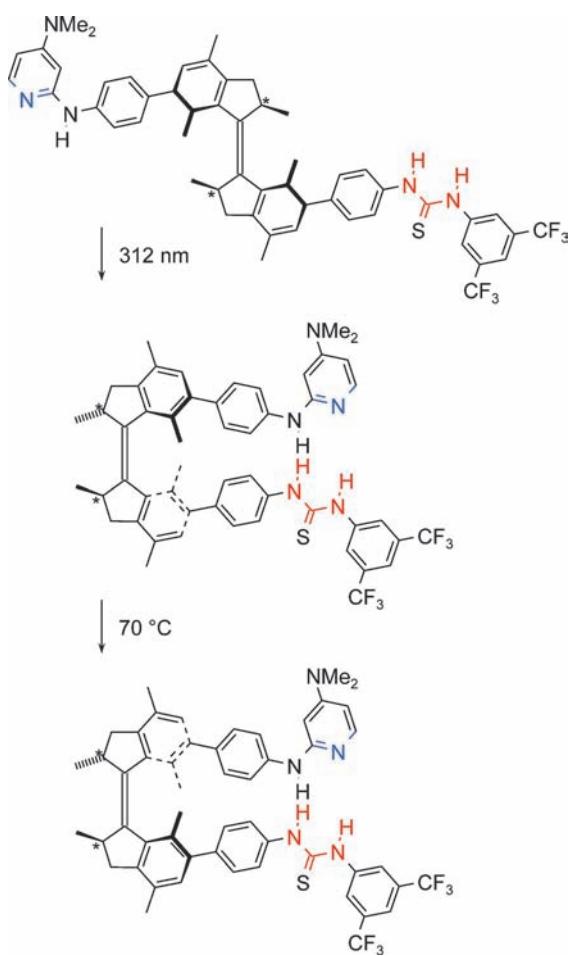
Schema 3. Die Koordination eines 4-Aza-2,2'-bipyridin-Arms an ein Zinkporphyrin kann durch Kupfer(I)-Ionen geschaltet werden ($\text{An} = \text{Anthracen}$). Im vierfach koordinierten Zustand fängt Zink Piperidin aus der Lösung ab und unterbindet so eine Piperidin-Organokatalyse.^[6]

zu einer besseren Zugänglichkeit des basischen Stickstoffatoms führt. Durch Bestrahlung mit Licht einer größeren Wellenlänge wird das Piperidin-Stickstoffatom wieder abgeschirmt. Die organische Base ist somit durch Licht an- und ausschaltbar.

Außer als Basen können sekundäre Amine auch als nucleophile Katalysatoren verwendet werden. Sowohl Imin- als auch Enamin-Katalysen sind dabei möglich. Leigh et al.^[5] berichteten über ein Rotaxan, das ein sekundäres Amin in der Achse trägt (Schema 2). In protonierter Form ist das Ammonium-Ion Bindestelle für einen Kronenether-Ring des Rotaxans und deshalb abgeschirmt. Die Achse enthält auch zwei Triazolium-Einheiten. Wenn der pH-Wert erhöht wird, um das Ammonium-Ion zu deprotonieren, wandert der Ring zu einer der Triazolium-Einheiten. Durch Änderung des pH-Werts kann somit das Ammonium-Ion in ein sekundäres Amin überführt werden, das dann als Organokatalysator agieren kann. Das unprotonierte Rotaxan katalysiert z. B. die konjugierte Addition eines Thiols an ein Enal wie Zimtaldehyd in 83 % Ausbeute (siehe Schema 5), während keine Reaktion beobachtet werden konnte, wenn das Amin protoniert und durch den Ring abgeschirmt war. Kontrollexperimente mit der reinen Achse zeigten, dass die Abschirmung und Stabilisierung des Ammonium-Ions durch den Kronenether-Ring entscheidend für die Schaltbarkeit des Katalysators ist.

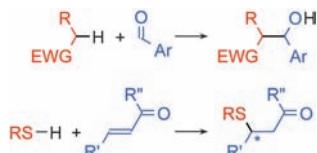
Ein zweites Beispiel schaltbarer Organokatalyse beschrieben Schmittel et al.^[6] Sie synthetisierten einen Porphyrinkomplex, in dem die Zink-Koordinationszahl von 5 nach 4 geschaltet werden kann (Schema 3). Der Stimulus ist hier die Zugabe eines weiteren Übergangsmetall-Ions, an das ein abgeschirmtes 1,10-Phenanthrolin gebunden ist. Ohne Kupfer ist die fünfte Koordinationsstelle des Zink-Ions intramolekular durch einen Pyrimidin-Arm komplexiert. Das Pyrimidin selbst ist Teil eines 4-Aza-2,2'-bipyridin-Systems. Die beiden noch nicht komplexierten Stickstoffatome können das zugesetzte Kupfer-Ion chelatisierend binden. Sterische Abstößung führt dann zu einer Dekomplexierung des Arms vom Zinkporphyrin, und die fünfte Bindestelle des Zink-Ions wird freigesetzt. Die Rückschaltung gelingt durch Zugabe eines besseren Kupfer-Komplexbildungsmittels wie Cyclam. Die

Autoren nutzten die Schaltbarkeit der fünften Koordinationsstelle, um die Bindung von Piperidin zu steuern. In Ge-



Schema 4. Von oben nach unten: (*P,P*)-trans-Stereoisomer eines unidirektionalen molekularen Motors mit katalytischer Aktivität [die chiralen Zentren sind immer (*R,R*), die Ethenbindung ist aus zeichnerischen Gründen gedehnt dargestellt]. Durch Bestrahlung erfolgt Schaltung, und das (*M,M*)-cis-Isomer wird gebildet. Nun sind beide katalytischen Zentren nahe beieinander, die Katalyse ist beschleunigt. Thermische Isomerisierung ergibt ein zweites katalytisch aktives Isomer, (*P,P*)-cis.^[7]

genwart von Kupfer wird der Arm vom Zink-Ion dekomplexiert und Piperidin wird dort gebunden. Nach dem Entfernen von Kupfer wird durch die Koordination des Arms an das Zink-Ion das Piperidin wieder freigesetzt. Es wurde gezeigt, dass eine Piperidin-katalysierte Knoevenagel-Reaktion (siehe Schema 5) durch Entfernung oder Zugabe von Kupfer(I) ein- bzw. ausgeschaltet werden kann.



Schema 5. Organokatalytische Reaktionen, die an- und ausgeschaltet werden können. Oben: Aldol-artige Addition von C-H-Säuren (EWG = elektronenziehende Gruppe) an Carbonylverbindungen (mit Katalysatoren aus Schema 1 und 3). Unten: Michael-Addition von Thiolen an ungesättigte Carbonylverbindungen (mit Katalysatoren aus Schema 2 und Schema 4).

Auch difunktionelle Organokatalyse kann geschaltet werden. Feringa und Wang^[7] verknüpften ein tertiäres Amin als Brønsted-Base und einen Thioharnstoff als zweifachen Wasserstoffbrückendonor mit dem Gerüst ihrer unidirektionalen molekularen Motoren (Schema 4). Der schaltbare Teil ist eine chirale, tetrasubstituierte C-C-Doppelbindung, die von *trans* nach *cis* und zurück isomerisiert werden kann. Zusätzliche helicale Chiralität führt zu vier stereochemischen Zuständen des Motors. Diese Zustände sind durch sukzessive Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen und Erhitzen zugänglich. Es konnte nicht nur gezeigt werden, dass die verschiedenen Stereoisomere unterschiedlich katalytisch aktiv sind, sondern es war auch möglich, die Enantioselektivität der organokatalytischen Addition eines Thiols an ein Enon von 1:1 [(*P,P*)-*trans*] zu 3:1 [(*M,M*)-*cis*] oder 1:3 [(*P,P*)-*cis*] zu schalten.

Die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet der schaltbaren Moleküle motivieren zu weiterer Forschung zu „Funktion durch Schalten“. Organokatalysatoren können beliebig an- und abgeschaltet werden; die zurzeit steuerbaren Reaktionen sind in Schema 5 zu sehen. Die Schaltsignale können ganz unterschiedlich sein: Licht, pH-Wert oder andere Chemikalien. Durch Kombination verschiedener Katalysatoren mit unterschiedlichen Signalen sollte das Ziel, mehrere parallel ablaufende Reaktionen gezielt (orthogonal!) zu steuern, nun erreichbar sein.

Darüber hinaus haben die beiden vorgestellten Porphyrinkomplexe das Potenzial direkt schaltbarer katalytischer Aktivität oder Selektivität durch das Übergangsmetall des Komplexes selbst. 2010 beschrieben Mirkin et al.^[8] einen schaltbaren Metallkatalysator auf Salenaluminium-Basis für eine Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam, der durch ein weiteres chemisches Signal geschaltet werden kann: Chlorid-Ionen.

Eingegangen am 12. Juni 2012
Online veröffentlicht am 23. Juli 2012

-
- [1] *Molecular Switches, Band 1 und 2* (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
 - [2] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3965–3966.
 - [3] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075.
 - [4] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6056–6060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972.
 - [5] V. Blanco, A. Carbone, K. D. Hänni, D. A. Leigh, B. Lewandowski, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5256–5259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5166–5169.
 - [6] M. Schmittel, S. De, S. Pramanik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3898–3902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3832–3836.
 - [7] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, *331*, 1429–1432.
 - [8] H. J. Yoon, J. Kuwabara, J.-H. Kim, C. A. Mirkin, *Science* **2010**, *330*, 66–69.
-