

University of Groningen

## Chiroptical molecular switches

de Lange, Ben

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2006

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

de Lange, B. (2006). Chiroptical molecular switches: synthesis and applications Groningen: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

**CHIROPTICAL MOLECULAR SWITCHES:  
SYNTHESIS AND APPLICATIONS**

**RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN**

**CHIROPTICAL MOLECULAR SWITCHES:  
SYNTHESIS AND APPLICATIONS**

**PROEFSCHRIFT**

ter verkrijging van het doctoraat in de  
Wiskunde en Natuurwetenschappen  
aan de Rijksuniversiteit Groningen  
op gezag van de  
Rector Magnificus Dr. S.K Kuipers  
in het openbaar te verdedigen op  
vrijdag 5 februari 1993  
des namiddags te 4.00 uur

door

**BEN DE LANGE**  
geboren op 17 december 1962  
te Rotterdam

**Promotor: Prof. Dr. B.L. Feringa**

## VOORWOORD

Na gedurende een periode van 3.5 jaar bezig te zijn geweest met de organische synthese van "prachtige" moleculen komt het moment dat je geacht wordt op te houden. Het einde van het contract nadert en "het boekje" moet geschreven worden om zo de "s" te verwijderen. Na een half jaar "intikken" zijn de belangrijkste resultaten van ons onderzoek naar chiroptische moleculaire schakelingen nu vastgelegd in onderliggend schrijven. Gezien de talrijke mogelijkheden die er nog bestaan voor de "inherent dissymmetrische alkenen", hoop ik dat dit werk een basis en stimulans voor verder onderzoek mag zijn.

Promoveren doe je niet op een zolderkamertje in je eentje, maar is gebaseerd op samenwerking en ondersteuning en daarom wil ik een ieder, die op enigerlei wijze aan de totstandkoming van dit proefschrift en het werk daarin beschreven heeft bijgedragen, hierbij bedanken.

Allereerst bedank ik Monique voor alle steun in de afgelopen jaren en tijdens de "hectische" schrijfperiode. Het feit dat in de laatste maanden vele avonden en weekeinden aan het schrijven van dit proefschrift besteed moesten worden en het regelmatig verschuiven van visites aan familie en kennissen heb jij zonder morren geaccepteerd. Daar ben ik je dankbaar voor en ik hoop in de komende maanden weer over te gaan op het "normale" leven. Ook ben ik je zeer erkentelijk voor het intikken van vele NMR data. Diegenen die al de moeite hebben genomen dit proefschrift door te bladeren weten dat dit niet onderschat mag worden.

In het bijzonder wil ik ook mijn promotor prof. dr. B.L. Feringa bedanken voor de begeleiding in de afgelopen jaren. Het enthousiasme waarmee het steeds maar toenemende aantal "schöne" moleculen werd begroet en de grote vrijheid in het onderzoek die mij werd gegund gedurende de promotieperiode heb ik zeer gewaardeerd. Het feit dat jij mij 6 jaar geleden weer enthousiast hebt weten te maken voor de chemie zal ik nimmer vergeten. Hopelijk maakt de Stichting Technische Wetenschappen niet de fout de vervolgaanvraag, die is ingediend voor dit onderzoek, af te wijzen en kan ik, zij het op enige afstand, dit project met veel interesse blijven volgen.

Vervolgens wil ik Wolter Jager bedanken voor de prettige en succesvolle samenwerking gedurende de afgelopen vier jaar. Het "werkbezoek" aan het "slapende" Japan, dat wij samen hebben afgelegd, beschouw ik als een hoogtepunt in mijn promotietijd. Veel succes wens ik je toe in de periode voor en na jouw eigen promotie betreffende de chiroptische moleculaire schakelingen.

Ebe Schudde ben ik erkentelijk voor het uitvoeren van enkele belangrijke experimenten in het beginstadium van dit onderzoek. Een blijk van waardering voor jou die diverse promovendi en studenten direct op het goede spoor heeft gezet is zeker op zijn plaats.

De leden van de promotiecommissie bestaande uit prof. dr. E.W. Meijer, prof. dr. R.M. Kellogg en prof. dr. A.M. van Leusen ben ik erkentelijk voor hun (soms zeer) snelle beoordelen van het manuscript en hun aanbevelingen aangaande de inhoud.

Emiel Staring en Edsko Havinga van het Philips Natuurkundig Laboratorium en Gerard Buning en Bert Meijer (beide ex-Nat Lab) wil ik bedanken voor hun getoonde belangstelling voor het onderzoek.

Auke Meetsma wil ik bedanken voor het bepalen van enkele kristalstructuren beschreven in hoofdstuk 5 en zijn inspanningen om zo mooi mogelijke "plaatjes" te creëren.

Fré van Bolhuis ben ik erkentelijk voor de kristalstructuren weergegeven in de hoofdstukken 3 en 4 en de structuur van het prachtige blauw-paars gekleurde thioketon in hoofdstuk 5. Ondanks het feit dat alle data waren uitgewist, bleek jij graag bereid de coördinaten opnieuw in te voeren zodat de X-rays direct op te vragen waren in WP. Hierdoor konden (bijna) alle "knip- en plakwerk" en bijbehorende kopieerproblemen bij de totstandkoming van dit proefschrift vermeden worden.

Wim Kruizinga en Anno Wagenaar wil ik bedanken voor het inwijden in het gebruik van de 300 MHz NMR apparatuur voor de temperatuur afhankelijke NMR metingen beschreven in de hoofdstukken 4 en 5. De verschillende ondersteunende diensten (massa-spectroscopie, chromatografie, NMR-service team, werkplaats en elementen-analyse) bedank ik voor hun bijdrage aan dit proefschrift. De analyseafdeling wil ik speciaal bedanken voor de inspanning om door mij getekende zesringen ook als zodanig te herkennen.

Alle (ex-)zaal- en vleugelgenoten van de C-poot bedank voor het creëren van een perfecte atmosfeer om chemie te bedrijven. Nostalgisch zal ik zeker worden bij het terugdenken aan de vele goede borrels en dito sfeer. Hopelijk blijft het "hoge" niveau van de C-poot nog tot in lengte van jaren gehandhaafd.

Tenslotte, en in het bijzonder, wil ik mijn ouders bedanken voor hun getoonde interesse in mijn onderzoek, hoewel het soms moeilijk te begrijpen en uit te leggen is wat jullie zoon nu eigenlijk uitvoert met die "enge" chemicaliën. Misschien kan dit boekje het één en ander verduidelijken.

*Ben*

This investigation was financially supported by the Technology Foundation (STW), project number GCH 77.1295, and was carried out in co-operation with Philips Research Laboratories, The Netherlands.

# CONTENTS

## CHAPTER 1

### Organic Materials for Reversible Optical Data Storage

1.1	Introduction	1
1.2	Organic materials	2
1.3	Molecular switches	3
1.4	Cis-trans isomerizations	5
1.4.1	Introduction	5
1.4.2	Stilbenes	6
1.4.3	Azobenzenes	6
1.4.3.1	Polymeric liquid crystals	7
1.4.3.2	Reversible host-guest chemistry	9
1.4.3.3	Reversible gel formation	11
1.4.3.4	Changes in conductivity	12
1.4.3.5	Reversible helicity of polypeptides	13
1.4.3.6	Selective reduction method	14
1.5	Photocyclizations	15
1.5.1	Photochromic valence tautomerism	15
1.5.2	Fulgides	16
1.5.3	Diarylalkenes	18
1.5.4	Azulenenes	20
1.5.5	Spiropyrans	21
1.5.5.1	"Matrix effects" on the photochromism of spiropyrans	22
1.5.5.2	Change in optical rotation power	24
1.6	Photochromic keto-enol tautomerism	25
1.7	Molecular electronics	26
1.7.1	Introduction	26
1.7.2	Viologens	27
1.7.3	Donor- $\sigma$ -acceptor molecules	28
1.8	"Molecular meccano"	30
1.9	Motive and aim for this study	32
1.10	Survey of the contents of this thesis	33

## CHAPTER 2

### Chiroptical Molecular Switch: Concepts and Synthesis

2.1	Introduction	35
2.2	Circularly polarized light	35
2.3	Chiroptical molecular switch	37
2.3.1	The molecules	37
2.3.2	Optical enrichment by circularly polarized light	38
2.3.3	The requirements for a chiroptical molecular switch	39
2.3.4	Molecular design	39
2.4	Synthesis, introduction and initial attempts	40
2.4.1	The McMurry coupling	40
2.4.2	Wittig type reactions and Peterson olefination procedures	41
2.5	Synthesis, the diazo-thio ketone coupling method	43
2.5.1	Introduction, mechanism and (retro)synthetic scheme	43

2.5.2	The "upper" part of the molecule	44
2.5.3	The "lower" part of the molecule	46
2.5.4	The coupling method	47
2.6	Conclusions	49
2.7	Experimental section	50

## CHAPTER 3

### Chiroptical Molecular Switches: Structural Variations

3.1	Introduction	57
3.2	"Oxo" and "thio" phenanthrene based alkenes	58
3.2.1	Synthesis of 2,3-dihydronaphtho(thio)pyranones	58
3.2.2	Synthesis of 2,3-dihydronaphtho(thio)pyran based alkenes	59
3.2.3	Oxidation of the sulfide to a sulfone group	60
3.2.4	Resolution and thermal isomerization barriers	61
3.2.5	Structural variations in the lower part of 2,3-dihydrothiopyran based alkenes	63
3.2.6	X-ray analyses	65
3.3	The reverse diazo-thioketone reaction: benzannulated and naphthopyran based alkenes	70
3.3.1	Benzannulated alkenes	71
3.3.1.2	Synthesis of 12H-benzo[a](thio)xanthene-12-thione	71
3.3.1.3	Synthesis of 9H-(thio)xanthene-9-one hydrazone	73
3.3.1.4	The diazo-thioketone reaction: benzannulated alkenes	74
3.3.1.5	Resolution of benzannulated alkenes	75
3.3.2	(Attempted) synthesis of naphthopyran alkenes	76
3.4	Conclusions	78
3.5	Experimental section	79

## CHAPTER 4

### Sterically Overcrowded Bistricyclic Ethylenes

4.1	Introduction	95
4.2	Bifluorenylidenes	96
4.3	Bixanthylidenes, biacridanes and bianthrone	97
4.4	Incentive and aim for this study	100
4.5	Synthesis and resolution of a sulfur functionalized alkene	100
4.6	Structural changes in the bridging group Y in the lower part of the molecule	102
4.6.1	Synthesis. Variation of the (hetero)atoms in the bridging group	103
4.6.2	Synthesis. Variation of the ring size and rigidity of the bridging group	105
4.7	X-ray study of 9-(2'-methyl-9'H-thioxanthene-9'-ylidene)-9H-xanthene (15)	107
4.8	Resolution of sterically overcrowded bistricyclic ethylenes 11 - 19	109
4.9	Temperature dependent NMR studies	111
4.9.1	Introduction	111
4.9.2	Synthesis	112
4.9.3	The dynamic NMR method	113
4.9.3.1	Temperature dependent <sup>1</sup> H NMR	113



4.9.3.1	Temperature dependent $^1\text{H}$ NMR	113
4.9.3.2	Temperature dependent $^{13}\text{C}$ NMR	114
4.9.3.3	Discussion	115
4.10	Concluding remarks	120
4.11	Experimental section	121

## CHAPTER 5

### *Non-Chiral Sterically Overcrowded Ethylenes*

5.1	Introduction	131
5.2	Synthesis	132
5.3	Molecular structures of thioketone <b>10</b> , episulfide <b>12</b> and alkene <b>15</b>	134
5.4	Temperature dependent $^1\text{H}$ NMR studies	137
5.5	Discussion and concluding remarks	139
5.6	Experimental section	140

## CHAPTER 6

### **A Chiroptical Molecular Switch Based on a Stereospecific Cis-Trans Isomerization**

6.1	Introduction	143
6.2	Synthesis	144
6.2.1	The synthesis of the "upper" part	145
6.2.2	The synthesis of the "lower" part	145
6.2.3	The diazo-thioketone coupling	147
6.3	Chiroptical molecular switch	149
6.4	Chiroptical molecular switch; improvements and outlook	151
6.5	Concluding remarks	154
6.6	Experimental section	156

## CHAPTER 7

### **Polymer-Bound Sterically Overcrowded Alkenes**

7.1	Introduction	165
7.2	Synthesis	166
7.2.1	Retrosynthetic scheme	166
7.2.2	Synthesis of methoxy functionalized alkene <b>5</b>	167
7.2.3	Cleavage of the methyl ether of <b>5</b>	168
7.2.4	Coupling of hydroxyl functionalized alkene <b>4</b> to 1-chloro-6-methacryloyloxyhexane	169
7.2.5	Coupling of hydroxyl functionalized alkene <b>4</b> to poly(p-chloro methyl)styrene	170
7.3	Concluding remarks	171
7.4	Experimental section	172
	Samenvatting	176
	List of publications	182