

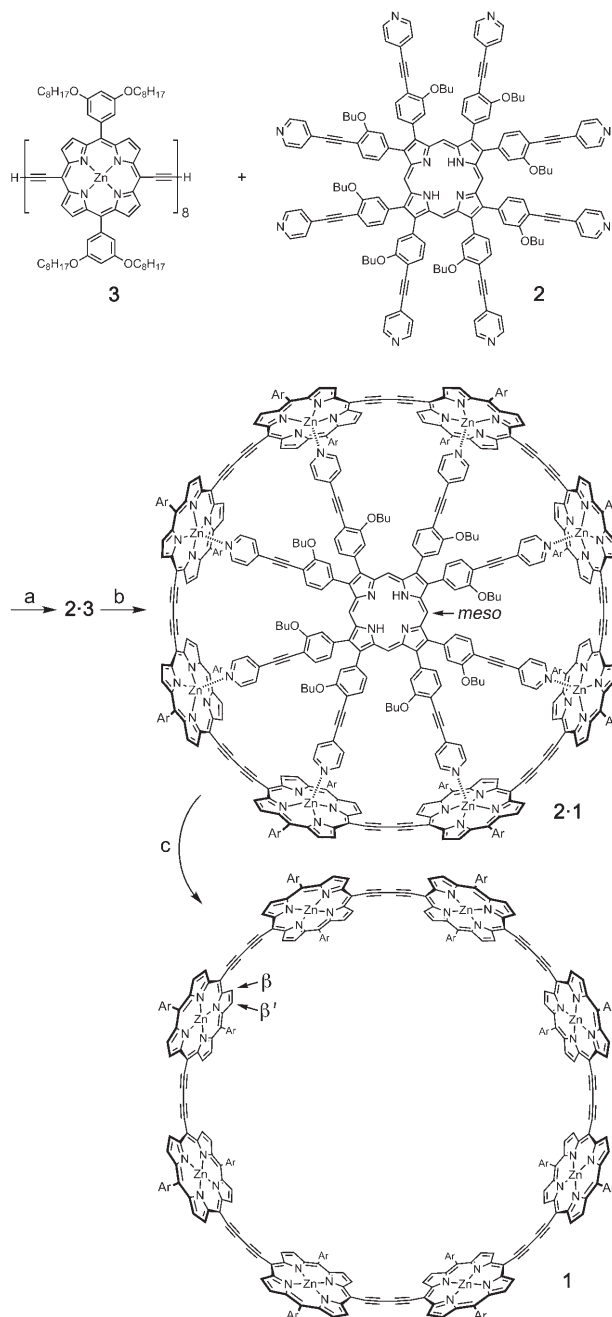
Templatkontrollierte Synthese eines π -konjugierten Porphyrin-Nanorings**

Markus Hoffmann, Craig J. Wilson, Barbara Odell und Harry L. Anderson*

Große, vollständig π -konjugierte Makrocyclen können als geschlossene Schlaufen aus molekularem Draht betrachtet werden. Diese „Drahtschlaufen“ sollten ungewöhnliche magnetische und optische Eigenschaften aufweisen, sofern die elektronische Kopplung entlang des Rings stark genug ist. Aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahren eine Reihe großer Makrocyclen synthetisiert.^[1–3] Lineare, konjugierte Porphyrinoligomere zeigen starke elektronische Fernkopplung^[4–6] und ausgeprägtes nichtlineares optisches Verhalten,^[7] was nur einige Beweggründe für die Synthese von cyclischen, konjugierten Porphyrinoligomeren sind. Zwar wurde bereits über viele cyclische Porphyrinoligomere berichtet,^[8–14] allerdings fehlt den meisten von ihnen ein vollständiger π -Konjugationsweg entlang des gesamten Makrocyclus. Die bisher einzigen veröffentlichten konjugierten, cyclischen Porphyrinoligomere sind die quadratischen Anordnungen von Sugiura et al.^[13] und Osuka et al.^[14]

Hier berichten wir über die templatkontrollierte Synthese eines vollständig konjugierten, Butadiin-verknüpften, cyclischen Porphyrinooctamers (**1**) mit einem Zink-Zink-Durchmesser (Abstand zweier gegenüberliegender Zinkatome) von 3.4 nm (Schema 1). Bemerkenswerte Eigenschaften dieses cyclischen Octamers sind seine hohe Symmetrie (D_{8h}), seine templatkontrollierte Synthese durch Verbiegen eines „starren“, stabförmigen Oligomers, seine erstaunlich hohe Affinität für das Templat (Assoziationskonstante $K_f = 10^{37} \text{ M}^{-1}$) sowie seine zylindrische, gürtelähnliche Struktur, die einigen natürlichen lichtsammelnden Chlorophyllarchitekturen ähnelt.^[15] Andere gürtelförmige, konjugierte Systeme umfassen Fullere, Kohlenstoff-Nanoröhren, Anthracen-Cyclotetramere^[16] und cyclische *para*-Phenylacetylene (CPPAs).^[17,18] Oda et al. haben gezeigt, dass die CPPAs mit ihren glatten, zylindrischen Hohlräumen hohe Affinitäten für Fullere und kleinere CPPAs aufweisen, was zur Bildung von konzentrischen, zwiebelähnlichen Strukturen führt.^[18] Die Synthese des cyclischen Porphyrinooctamers **1** mit einem

Durchmesser von 30 Å für die innere Van-der-Waals-Oberfläche bietet nun einen Ausgangspunkt für die Herstellung größerer, konzentrischer Gürtel.



Scheme 1. a) Selbstorganisation, b) [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, iPr₂NH, I₂, Luft, 60°C, c) Pyridin.

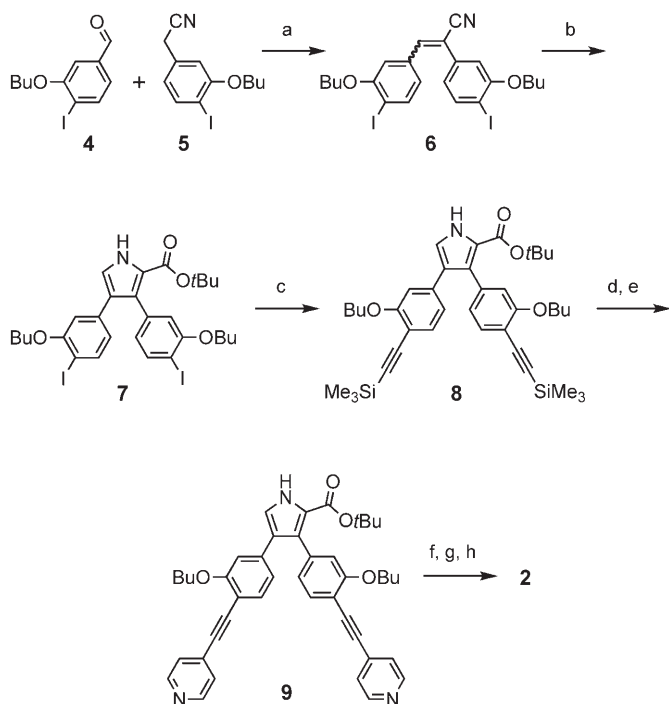
[*] M. Hoffmann, Dr. C. J. Wilson, Dr. B. Odell, Prof. H. L. Anderson
Department of Chemistry
Oxford University
Chemistry Research Laboratory
12 Mansfield Road, Oxford, OX1 3TA (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-28-5002
E-Mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk
Homepage: <http://users.ox.ac.uk/~hlagroup/>

[**] Wir danken dem EPSRC für finanzielle Unterstützung und dem EPSRC-Massenspektrometrie-Service (Swansea) für Massenspektren.

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

Cyclische Porphyrinoligomere sind besonders zugänglich für eine templatkontrollierte Synthese über Pyridin-Zink-Ligation;^[8–11] entscheidend für unsere Synthese des cyclischen Octamers **1** waren daher der Entwurf und die Herstellung eines komplementären achtzähnigen Liganden **2**. Dieses Templat hat einen rechnerischen Stickstoff-Stickstoff-Durchmesser (Abstand zweier gegenüberliegender Pyridyl-N-Atome) von 29.6 Å – nahe beim idealen Stickstoff-Stickstoff-Durchmesser von 29.0 Å für ein Templat, das genau in die Öffnung des cyclischen Octamers **1** passt (berechnet unter der Annahme einer Zn-N-Bindungslänge von 2.2 Å und einer Verschiebung des Zinkatoms um 0.3 Å aus der Ebene des Porphyrinrings). Dieses Templat enthält acht flexible Butyloxyseitenketten, um eine hohe Löslichkeit zu gewährleisten. Das Pyrrol **7**, eine Schlüsselverbindung in der Synthese von Templat **2**, wurde durch eine Barton-Zard-Reaktion aus einem Cyanstilben **6** hergestellt (Schema 2).^[19]

Bei einer Titration von linearem Porphyrinooctamer **3** mit Templat **2** in Chloroform belegten die Veränderungen im UV/Vis-Absorptionsspektrum, dass ein stabiler 1:1-Komplex gebildet wird, wenngleich die Assoziationskonstante zu groß ist, um direkt gemessen werden zu können ($K_f > 10^8 \text{ M}^{-1}$; siehe unten). Die 1:1-Stöchiometrie dieses Komplexes wurde durch ¹H-NMR-Titrations bestätigt. Die α - und β -Pyridylwasserstoffatome des Templats in **2·3** ergeben im ¹H-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 2.6$ bzw. 5.5 ppm. Dies belegt, dass alle acht Koordinationsstellen des Templats an die Zinkzentren des linearen Porphyrinooctamers binden, dieses zu einem Ring



Schema 2. Synthese des achtzähnigen Templats **2**: a) EtONa, EtOH, 77%, b) $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$, KOtBu , THF, 50°C, 100%, c) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, CuI, PPh_3 , Et_3N , 74%, d) Bu_4NF , e) 4-Brompyridin-Hydrochlorid, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, CuI, PPh_3 , Piperidin, 62% über 2 Stufen, f) LiAlH_4 , THF, 0°C, g) TsOH, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, CH_2Cl_2 , h) DDQ, 9% über 3 Stufen. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone, TsOH = *p*-Toluolsulfonsäure, DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

biegen und so die endständigen Alkineinheiten nahe zusammenführen.

Oxidative Kupplung von **2·3** unter Palladium/Kupfer-Katalyse mit Iod als Oxidationsmittel^[20] ergab den cyclischen Octamerkomplex **2·1** [55 % Ausbeute durch Gelpermationschromatographie (GPC); 14 % isolierte Ausbeute]. Analytische GPC in THF lieferte den ersten klaren Nachweis der Bildung von **2·1** (Abbildung 1). Die Kupplung von li-

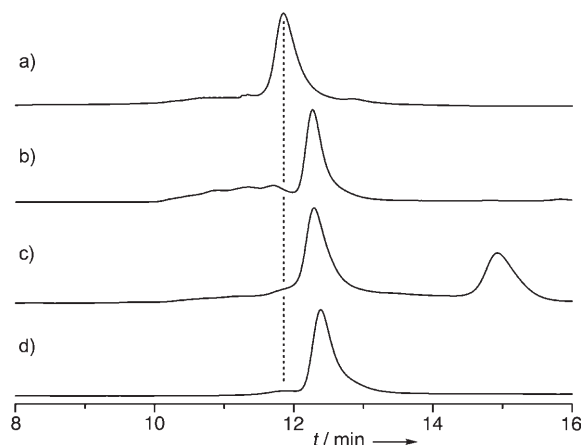


Abbildung 1. Spektren der analytischen GPC a) von **3**, b) des Reaktionsgemischs der Kupplung von **2·3**, c) des isolierten Rings **2·1** nach Behandlung mit Pyridin und d) von **1** (Absorptionssignal bei 255 nm; THF; Durchsatz 1 mL min^{-1} ; 298 K; $2 \times 300 \text{ mm}$, 7.5-mm-ID-PLgel-3- μm -Mixed-E-Säulen, Polymer Laboratories Ltd.).

nearmem Octamer **3** in der Abwesenheit des Templats ergibt Polymerprodukte, die schneller eluiert werden als **3**; erfolgt die Reaktion hingegen im Vorhandensein von einem Äquivalent des Templats **2**, wird das Hauptprodukt langsamer als **3** eluiert (Abbildung 1b), wie für ein cyclisches Oligomer erwartet.^[12] Unter den Bedingungen der GPC-Analyse dissoziiert der lineare Octamerkomplex **2·3** vollständig, während der cyclisierte **2·1**-Komplex intakt bleibt, bis er mit einem großen Überschuss an Pyridin versetzt wird und unter Freisetzung von **1** und **2** dissoziiert (Elutionszeit 15 min; Abbildung 1c). Die hydrodynamischen Volumina des freien, cyclischen Octamers **1** und seines Templatkomplexes **2·1** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich, und so ist es nicht erstaunlich, dass ihre GPC-Spektren gleich aussehen.

¹H-NMR-Spektroskopie liefert einen ausgezeichneten Nachweis für die D_{8h} -Symmetrie von **1**, wie durch Vergleich der Signale der Wasserstoffatome in den β -Pyrrol- und *meso*-Positionen von **3**, **2·3**, **2·1** und **1** veranschaulicht wird (Abbildung 2). Das lineare Octamer **3** sollte sechzehn Dubletts für die β -Pyrrolwasserstoffatome zeigen, aber da die meisten von ihnen überlappen, werden nur die zwei Dubletts für die terminalen β -Wasserstoffatome (β_t und β_t') gut aufgelöst (Abbildung 2a). Diese Signale verschieben sich in **2·3** leicht (Abbildung 2b); das Signal der Wasserstoffatome in den *meso*-Positionen des Templats in **2·3** ist wegen der verringerten Symmetrie (drei *meso*-Umgebungen) breit und aufgespalten. In **2·1** besteht dieses Signal aus einem scharfen Singulett, und die β -Wasserstoffatome des cyclischen Octamers

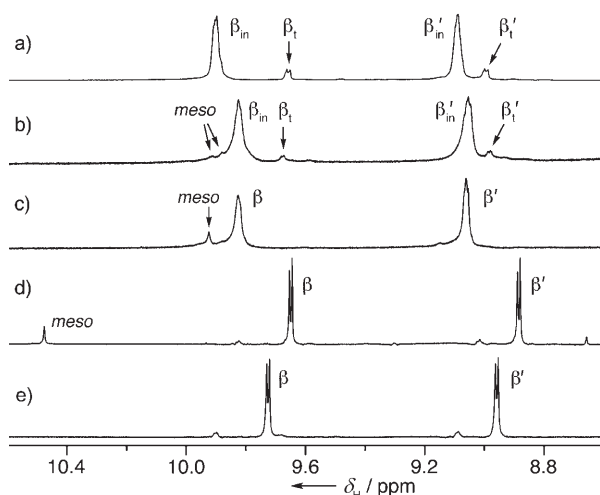


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 328 K, 500 MHz) von a) **3** mit 1 Vol.-% $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, b) **2-3**, c) **2-1**, d) **2-1** mit 20 Vol.-% $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, e) **2-1** mit 1 Vol.-% $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$. Die inneren und endständigen β -Pyrrolwasserstoffatome von **3** sind als β_{in} bzw. β_{t} beschriftet. Siehe Schema 1 für die Definition der *meso*-, β - und β' -Positionen.

erscheinen wegen der durch das Templat auferlegten D_{4h} -Symmetrie als zwei schlecht aufgelöste Paare von Dubletts (Abbildung 2c). Bei Zugabe eines Überschusses an $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ (ca. 10^4 Äquivalente) zu einer Lösung von **2-1** verschiebt sich das *meso*-Signal des Templats um 0.6 ppm zu tieferem Feld, während das Templat aus dem Komplex freigesetzt wird und die Signale der β -Wasserstoffatome des Octamers sich zu scharfen Dubletts vereinfachen (β und β' , Abbildung 2d).

Die Signale der Aryl- und Alkoxyreste zeigen wie erwartet, dass die Porphyrinoberflächen in **2-1** nicht äquivalent sind, wogegen in **1** die äußeren und inneren Oberflächen der Porphyrine auf der NMR-Zeitskala äquivalent werden, vermutlich wegen einer schnellen Rotation der Porphyrineinheiten um die Acetylenachse, die durch den großen Innenraum des cyclischen Octamers ermöglicht wird.

Die Assoziationskonstanten K_f für die Bildung von **2-1** und **2-3** sind zu groß für eine direkte Bestimmung. Sie können allerdings über den thermodynamischen Kreisprozess in Abbildung 3, der Gleichung (1) entspricht, ermittelt werden,

$$K_f = \frac{K_{\text{py}}^8}{K_b} \quad (1)$$

indem erfasst wird, wie leicht Pyridin das Templat ersetzt (K_b ; K_{py} : Konstante der Assoziation von Pyridin mit einem Zinkzentrum des Porphyrinoctamers).^[21]

Es mag zunächst überraschend sein, dass ein schwacher, einzähniger Ligand ($K_{\text{py}} = 1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) effizient mit dem achtzähnigen Liganden ($K_f \gg 10^8 \text{ M}^{-1}$) konkurrieren kann, allerdings hängt die Lage des Gleichgewichts 3 von der achten Potenz der Pyridinkonzentration ab [Gl. (2)], und während

$$\frac{[\mathbf{1} \cdot \text{py}]_8}{[\mathbf{2} \cdot \mathbf{1}]} = \frac{K_b [\text{py}]^8}{[\mathbf{2}]} \quad (2)$$

einer UV/Vis-Titration kann die Pyridinkonzentration ($[\text{py}]$)

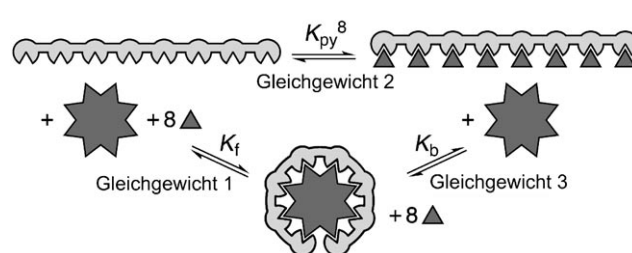


Abbildung 3. Thermodynamischer Kreisprozess für die Bindung von linearem Porphyrinoctamer **3** (Stab) an Templat **2** (Stern) und Pyridin (Dreiecke). Der gleiche Kreislauf gilt auch für das cyclische Octamer **1**.

bis zu 10 M) wesentlich höher als die Konzentration des Templats ($[\mathbf{2}] \approx [\mathbf{1}] \approx 10^{-6} \text{ M}$) sein. Mit diesem Konkurrenzexperiment sind Assoziationskonstanten in einer Größenordnung von $K_f \approx 10^{46} \text{ M}^{-1}$ bestimmbar.

Bei der UV/Vis-Titration von **2-1** und **2-3** (Abbildung 4) zeigt sich ein einfaches isosbestisches Verhalten beider Systeme; die Bindungsisothermen passen gut zu der berechneten

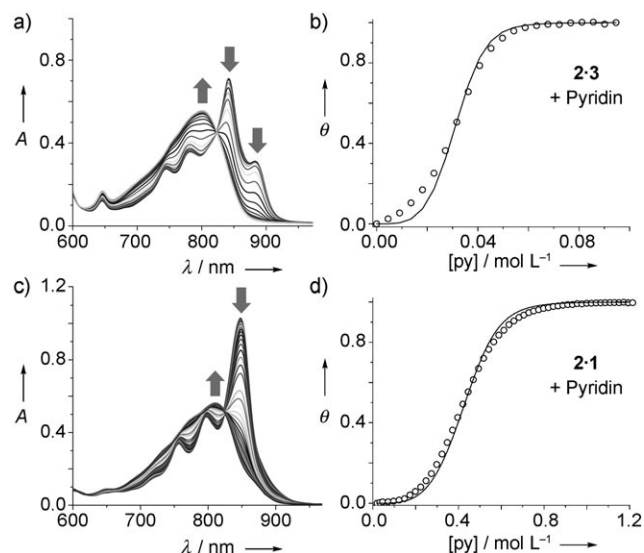


Abbildung 4. UV/Vis-Titrationsspektren und Bindungskurven für **2-3** + Pyridin (a und b) und **2-1** + Pyridin (c und d) in CHCl_3 bei 298 K (θ : gebundener Anteil; Anfangskonzentration von **2-3** und **2-1**: $3.1 \mu\text{M}$). O: Daten bei 858 nm; —: berechnete Kurve.^[22]

Kurve für ein Gleichgewicht mit zwei Zuständen^[22] und ergeben einen K_b -Wert von 1.3×10^{-3} bzw. $1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-7}$, was einem K_f -Wert von 1.3×10^{37} bzw. $1.4 \times 10^{28} \text{ M}^{-1}$ für **1** und **3** entspricht. Die Wirt-Gast-Komplementarität in diesen Systemen kann mithilfe der effektiven Molarität (EM) nach Gleichung (3) quantifiziert werden, in der K_0 die Konstante

$$\text{EM} = \sqrt[7]{\frac{K_f}{(K_0)^8}} \quad (3)$$

der Assoziation eines Templatarms mit einer Koordinationsstelle des Octamers ist.

K_0 kann näherungsweise als Konstante der Assoziation von 4-(Phenylethynyl)pyridin mit einem 5,10-Diethynylpor-

phyrin-Zink-Monomer ausgedrückt werden ($K_0 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$), was EM-Werte von 5.4 und 0.28 M für **2-1** bzw. **2-3** liefert. Die Differenz zwischen den Gibbs-Energien bei der Templatbindung für **1** [$\Delta G = (-212 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$] und **3** [$\Delta G = (-161 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$] von 51 kJ mol^{-1} liefert einen Schätzwert für die Energie, die benötigt wird, um das lineare Octamer in eine cyclische Konformation zu biegen. Weitere Experimente sind erforderlich, um zu testen, ob diese Schwelle hauptsächlich enthalpischen oder entropischen Ursprungs ist. Ersteres würde darauf hinweisen, dass **3** sich wie ein „starrer Stab“ verhält, und letzteres würde anzeigen, dass **3** sich als flexible Kette beschreiben lässt.

Die hier vorgestellte Arbeit demonstriert die Leistungsfähigkeit der nichtkovalenten Selbstorganisation zur Steuerung der Konformation molekularer Drähte auf Porphyrinbasis, wie sie schon früher in Form einer Torsionssteuerung während der Bildung von doppelsträngigen Leiterkomplexen beobachtet wurde.^[7,21] Die Synthese des cyclischen Octamers **1** stellt auch die allgemeine Auffassung infrage, dass Moleküle wie **3** „starre“ oder „formbeständige“ Stäbe sind.^[23] Es ist bekannt, dass Polyine sich leicht in bogenförmige Konformationen biegen^[24] und Porphyrine sich bereitwillig deformieren lassen.^[25] Wir vermuten, dass das cyclische Octamer **1** nicht stark gespannt ist, was durch die Beobachtung gestützt wird, dass sein Absorptionsspektrum dem von **3** sehr ähnelt (Abbildung 4a,c), wogegen das Spektrum von **2-1** schärfer als das von **2-3** und zudem bathochrom gegenüber diesem verschoben ist. Derzeit untersuchen wir das magnetische Verhalten der Radikalkationen und -anionen dieses cyclischen Octamers.

Eingegangen am 11. November 2006

Online veröffentlicht am 26. Februar 2007

Stichwörter: Molekulare Drähte · Nanostrukturen · Porphyrin · Selbstorganisation · Templatsynthesen

- [1] M. Mayor, C. Didschies, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3284–3287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3176–3179.
- [2] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623–3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486.
- [3] S.-H. Jung, W. Pisula, A. Rouhanipour, H. J. Räder, J. Jacob, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4801–4806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4685–4690.
- [4] K. Susumu, P. R. Frail, P. J. Angiolillo, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8380–8381.
- [5] B. K. Kang, N. Aratani, J. K. Lim, D. Kim, A. Osuka, K.-H. Yoo, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 303–306.
- [6] P. N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 909–910.
- [7] a) T. E. O. Screen, J. R. G. Thorne, R. G. Denning, D. G. Bucknall, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9712–9713; b) M. Drobizhev, Y. Stepanenko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12432–12433.

- [8] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [9] S. Rucareanu, A. Schuway, A. Gossauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3396–3413.
- [10] J. Li, A. Ambroise, S. I. Yang, J. R. Diers, J. Seth, C. R. Wack, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927–8940.
- [11] Y. Kuramochi, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8668–8669.
- [12] T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, S. Cho, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1319–1327.
- [13] A. Kato, K. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 578–579.
- [14] Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Z. S. Yoon, D. Y. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, A. Muranaka, N. Kobayashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4119–4127.
- [15] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517–521.
- [16] a) S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419; b) R. Herges, M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1202–1204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1170–1172.
- [17] T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666.
- [18] T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1722–1724.
- [19] a) J. L. Bullington, R. R. Wolff, P. F. Jackson, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9439–9442; b) D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587–7598.
- [20] a) J. A. Marsden, J. J. Miller, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1726–1729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1694–1697; b) A. S. Batsanov, J. C. Collings, I. J. S. Fairlamb, J. P. Holland, J. A. K. Howard, Z. Lin, T. B. Marder, A. C. Parsons, R. M. Ward, J. Zhu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 703–706.
- [21] P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538–11545.
- [22] Die berechneten Bindungskurven in Abbildung 4b,d sind Angleichungen auf der Basis der Gleichungen (4–8); **M**: **1** oder **3**, **py**: Pyridin.
$$K_b = ([\text{M} \cdot \text{py}_8][2]) / ([2 \cdot \text{M}][\text{py}]^8) \quad (4)$$

$$[\text{M}]_0 = [2 \cdot \text{M}] + [\text{M} \cdot \text{py}_8] \quad (5)$$

$$[2]_0 = [2 \cdot \text{M}] + [2] \quad (6)$$

$$[\text{py}]_0 = [\text{py}] + 8[\text{M} \cdot \text{py}_8] \quad (7)$$

$$K_b[2 \cdot \text{M}][(\text{py})_0 - 8[\text{M}]_0 + 8[2 \cdot \text{M}]]^8 - ([\text{M}]_0 - [2 \cdot \text{M}])([2]_0 - [2 \cdot \text{M}]) = 0 \quad (8)$$
- [23] A. Godt, M. Schulte, H. Zimmermann, G. Jeschke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7722–7726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7560–7564.
- [24] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1–PR33.
- [25] J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31–41.