

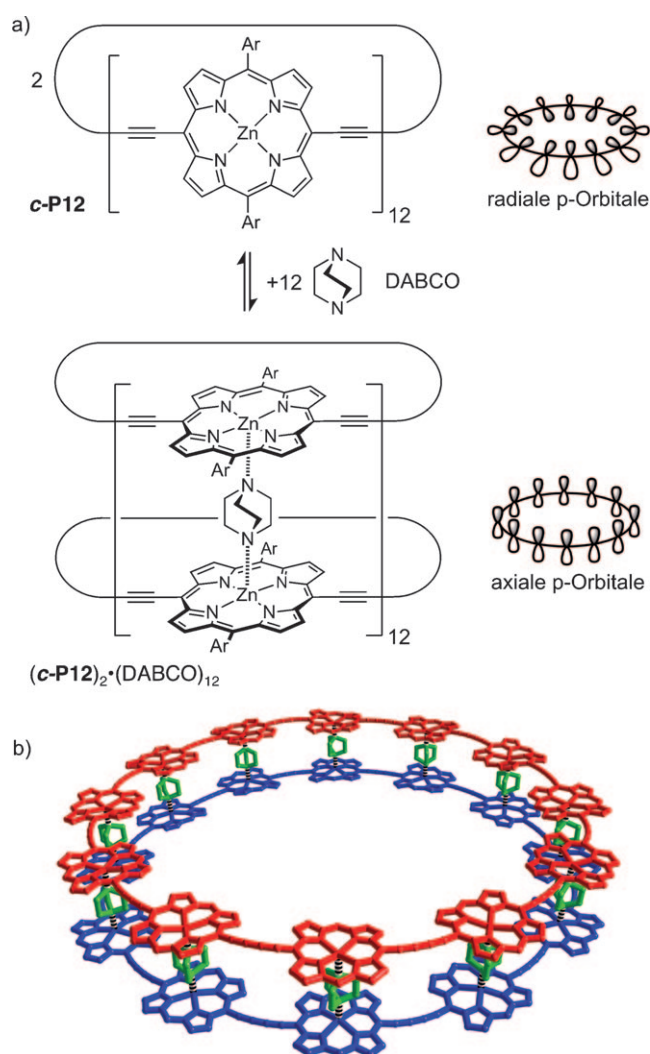
## „Alles-oder-Nichts“-Kooperativität bei der Selbstorganisation eines Annulen-Sandwichs\*\*

Johannes K. Sprafke, Barbara Odell, Timothy D. W. Claridge und Harry L. Anderson\*

Große  $\pi$ -konjugierte Makrocyclen und Annulene sind wegen ihrer hohen Symmetrie, der Abwesenheit von Endgruppeneffekten, der Präsenz von Ringspannung und verzerrter  $\pi$ -Konjugation faszinierende Verbindungen, um Theorien zur elektronischen Struktur zu hinterfragen.<sup>[1–7]</sup> Einige dieser Eigenschaften führen zu außergewöhnlichen linearen und nichtlinear-optischen Effekten<sup>[5]</sup> sowie zu einer ungewöhnlichen Wirt-Gast-Chemie basierend auf der Wechselwirkung zwischen gekrümmten  $\pi$ -Oberflächen.<sup>[6]</sup> Mit wachsender Ringgröße verschwinden diese Eigenschaften, da die Ringe flexibler werden und eine polymerartige „Random-coil“-Konformation einnehmen.<sup>[2b,c]</sup> Kürzlich haben wir die Vernier-Templatsynthese als eine Synthesemethode für monodisperse  $\pi$ -konjugierte Makrocyclen wie den [12]Porphyrin-Nanoring **c-P12** vorgestellt (Abbildung 1 a).<sup>[4c]</sup> Die Stabilisierung solcher makrocyclischer Strukturen durch Bindung an radiale Template wird erschwert durch die mangelnde Verfügbarkeit ausreichend großer und starrer Template. Lineare konjugierte Porphyrinoligomere können durch Komplexierung mit zweizähligen Liganden wie 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO) und 4,4'-Bipyridin in starre, selbststabilisierende Doppelstrangkomplexe überführt werden.<sup>[8]</sup> Die Planarisierung des  $\pi$ -Systems verstärkt in diesen leiterförmigen Komplexen die Zweiphotonenabsorption und erhöht die Ladungsträgerbeweglichkeit.<sup>[9]</sup> Hier zeigen wir, dass, wie in Abbildung 1 für **c-P12** illustriert, das Prinzip der Doppelstrangbildung auch angewendet werden kann, um die Konformation großer  $\pi$ -konjugierter Makrocyclen zu fixieren.

In den zwei einfachsten Geometrien, die eine vollständige  $\pi$ -Konjugation in Annulenen gewährleisten, sind die p-Orbitale entweder radial (wie in Kohlenstoff-Nanoröhren)<sup>[3]</sup> oder axial (wie in klassischen Aromaten)<sup>[7]</sup> angeordnet. Im Prinzip bietet die Bildung eines Doppelstrangkomplexes eine einmalige Möglichkeit, zwischen diesen beiden Geometrien zu wechseln, ohne dabei die kovalente Struktur zu ändern.

STM-Experimente haben gezeigt, dass der Porphyrin-Nanoring **c-P12** flach, mit den Porphyrineinheiten parallel



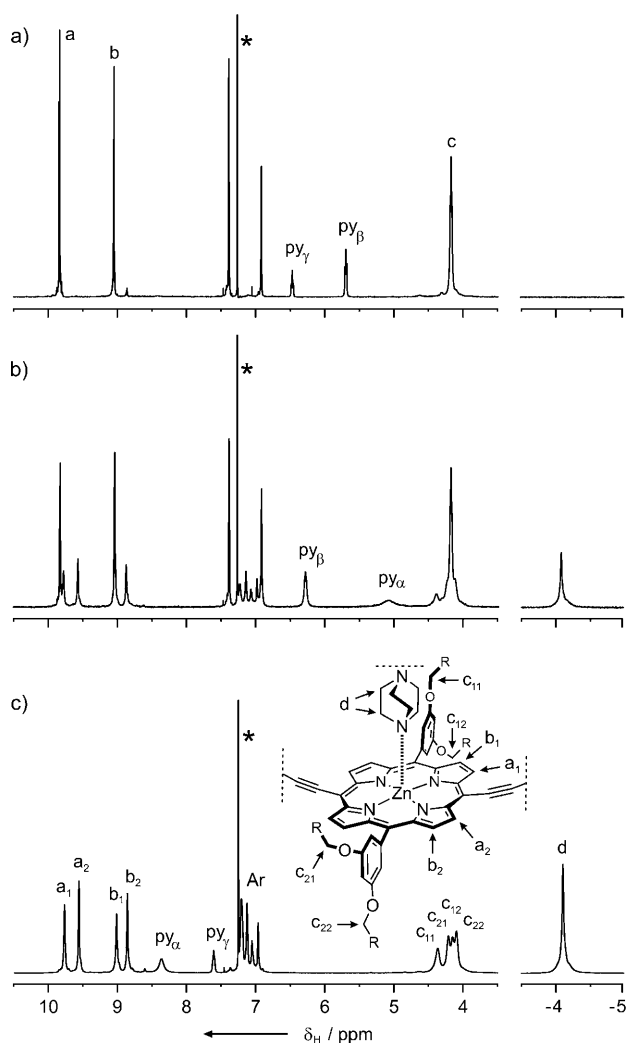
**Abbildung 1.** a) Bildung von  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  aus **c-P12** und DABCO (Ar = 3,5-Dioctyloxyphenyl) mit Schema zur Orientierung der p-Orbitale der Porphyrine. b) Berechnete Struktur des Sandwich-Komplexes (MM + -Kraftfeld, HyperChem; Arylsubstituenten und Wasserstoffatome wurden in die Berechnung einbezogen, sind aber aus Gründen der Übersicht hier nicht dargestellt).

zum Substrat, auf einer Gold(111)-Oberfläche liegt.<sup>[4c]</sup> Dies ist die zur Bildung eines Doppelstrang-Sandwichs benötigte Konformation, was uns ermutigt hat, durch Zugabe von DABCO zu **c-P12** die Bildung des Komplexes  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  zu studieren. Beim Verfolgen dieses Prozesses mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beobachteten wir die Bildung einer neuen Spezies mit niedrigerer Symmetrie, die sich in einem langsamen Austausch mit **c-P12** befindet (Abbil-

[\*] J. K. Sprafke, Dr. B. Odell, Dr. T. D. W. Claridge, Prof. H. L. Anderson  
Department of Chemistry, University of Oxford  
Chemistry Research Laboratory, Oxford OX1 3TA (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-285-002  
E-Mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk  
Homepage: <http://hla.chem.ox.ac.uk/>

[\*\*] Wir danken der Europäischen Kommission für Unterstützung durch THREADMILL (MRTN-CT-2006-036040) und Prof. R. J. Nicholas für Zugang zu einem NIR-Photolumineszenz-Messgerät.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201008087> zu finden.



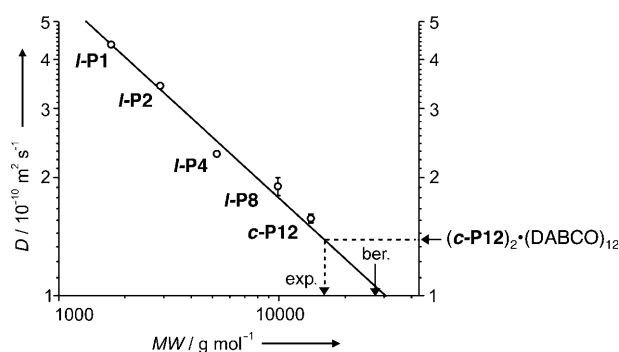
**Abbildung 2.**  $^1\text{H}$ -NMR-Titration von DABCO zu **c-P12** ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 500 MHz) und Zuordnung der Signale. a) 0 Äquivalente DABCO, b) 3 Äquivalente DABCO, c) 6 Äquivalente DABCO. Zu Beginn der Titration sind 12 Äquivalente Pyridin an **c-P12** gebunden, die im Laufe der Titration durch DABCO ersetzt werden. Die entsprechenden Signale sind mit py gekennzeichnet. Das Lösungsmittelsignal ( $\text{CHCl}_3$ ) ist mit einem Stern gekennzeichnet.

dung 2). Ein eindeutiges Zeichen für die Komplexbildung ist die Resonanz bei  $\delta_{\text{H}} = -4.1$  ppm, die einem DABCO-Molekül, das zwischen zwei Porphyrinen gebunden ist, zugeordnet werden kann.<sup>[8]</sup> Bei Erreichen eines stöchiometrischen Verhältnisses von 12:2 ist die Komplexbildung abgeschlossen. Bei weiterer Zugabe von DABCO tritt ein breites Signal für ungebundenes DABCO bei  $\delta_{\text{H}} = 2.7$  ppm auf, das sich in langsamem Austausch mit dem Signal bei  $\delta_{\text{H}} = -4.1$  ppm befindet.

Durch die Bildung von  $(\text{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  befinden sich die beiden Ränder der Porphyrine in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die Ober- und die Unterseite sowie die Innen- und die Außenseite (dem Nanoring-Zentrum zuzw. abgewandt) werden inäquivalent. Dies führt zur Beobachtung von vier Signalen für die Arylalkoxyprotonen  $\text{H}_c$ , wohingegen im konformativ flexiblen Nanoring **c-P12** nur ein Signal beobachtet wird. Die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums

wurden mithilfe von NOESY- und COSY-NMR-Experimenten vollständig zugeordnet.<sup>[10]</sup>

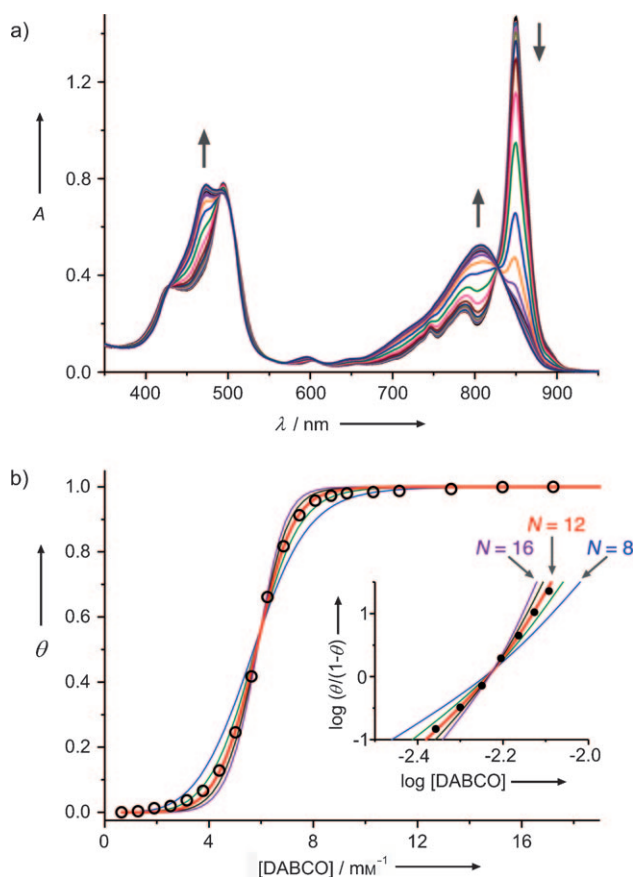
Um die Bildung eines diskreten Doppelstrangkomplexes anstelle einer Mischung oligomerer Komplexe zu bestätigen, verwendeten wir diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie (DOSY) zur Messung der Diffusionskoeffizienten ( $D$ ). Die Diffusionskoeffizienten unbekannter supramolekularer Komplexe können mithilfe einer Kalibrierkurve aus Werten von strukturell ähnlichen Verbindungen zur Abschätzung der Molmasse  $M$  verwendet werden.<sup>[11]</sup> Wir erstellten eine solche Kalibrierung auf der Basis von **c-P12** analoger linearer Oligomere (Monomer **I-P1**, Dimer **I-P2**, Tetramer **I-P4** und Octamer **I-P8**). Die Gültigkeit dieser Kalibrierung wurde durch die gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert für **c-P12** bestätigt (Abbildung 3). Der für  $(\text{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$



**Abbildung 3.** Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) für die linearen Oligomere (**I-P1**–**I-P8**) und **c-P12** ( $\circ$ , jeweils als Pyridinkomplexe), aufgetragen gegen die Molmasse ( $M$ ). An die Daten der linearen Oligomere wurde eine Exponentialkurve angepasst (schwarze Linie,  $D = 203 \times 10^{-10} M^{-0.51}$ ). Damit wurde, ausgehend vom Diffusionskoeffizienten, die Molmasse von  $(\text{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  geschätzt (gestrichelter Pfeil). Der vertikale schwarze Pfeil markiert die berechnete Molmasse. Für **I-P1**, **I-P2** und **I-P4** werden keine Fehlerbalken gezeigt, da diese kleiner sind als die entsprechenden Datenpunkte.

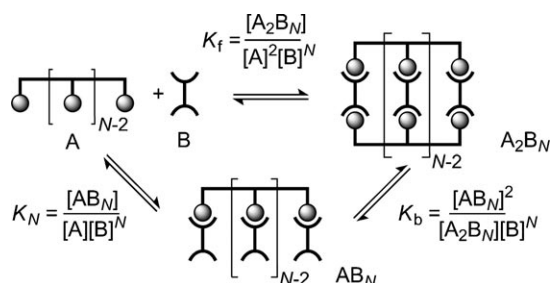
gemessene Diffusionskoeffizient beträgt  $(1.39 \pm 0.04) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , was einer Molmasse von 16.2 kDa entspräche, die signifikant unter dem berechneten Wert von 27.4 kDa liegt. Diese deutliche Abweichung der im DOSY-Experiment bestimmten Molmasse kann auf die Kompaktheit des Sandwich-Komplexes zurückgeführt werden (vergleiche mit berechneten Modellen in den Hintergrundinformationen)<sup>[12]</sup> und zeigt auch, dass keine polymeren Komplexe gebildet werden.

Ein tieferer Einblick in den Selbstorganisationsprozess wurde durch UV/Vis/NIR-Titrations gewonnen. Bei der Titration von **c-P12** mit DABCO wurde nach Zugabe von 6 Äquivalenten DABCO ein abrupter Endpunkt erreicht und damit die stöchiometrische Zusammensetzung von 12:2 bestätigt. Aufgrund der eckigen Bindungsisotherme konnte jedoch kein Wert für die Bildungskonstante  $K_f$  ermittelt werden (siehe die Hintergrundinformationen). Nach Zugabe eines großen Überschusses an DABCO (ungefähr  $10^4$  Äquivalente) erfolgte aufgrund des Zerfalls des Komplexes eine zweite Änderung im Absorptionsspektrum (Abbildung 4a). Beide Prozesse, Bildung und Zerfall, können anhand eines allgemeinen thermodynamischen Kreisprozesses verstanden



**Abbildung 4.** UV/Vis/NIR-Titration von DABCO zu  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  ( $c = 0.34 \mu\text{M}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K). a) Absorptionsspektren aus dem Verlauf der Titration. Die Pfeile zeigen die Änderungen im Spektrum mit steigender DABCO-Konzentration. b) Der Denaturierungsgrad ( $\theta$ ) von  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$ , abgeleitet von der Absorption bei 850 nm (schwarze Punkte). An die Messpunkte wurden Gleichungen für  $N = 8$  (blaue Linie), 10 (grüne Linie), 12 (rote Linie), 14 (graue Linie) und 16 (violette Linie) Bindungsstellen angepasst. Der Einschub zeigt die Hill-Kurve mit den Anpassungen für dieselben Werte für  $N$ .

werden (Abbildung 5).<sup>[4,8,13]</sup> Das Auftreten mehrerer isobestischer Punkte in beiden Phasen der Titration, weist darauf hin, dass beide Prozesse Zwei-Zustands-Gleichgewichte sind, in denen A (Rezeptor,  $\mathbf{c-P12}$ ), B (Ligand, DABCO),  $\text{A}_2\text{B}_N$  (Sandwich-Komplex) und  $\text{AB}_N$  (ligandgesättigter Rezeptor) als einzige Spezies in signifikanten Konzentrationen auftreten.



**Abbildung 5.** Allgemeiner thermodynamischer Kreisprozess für die Bildung eines Doppelstrangkomplexes. (In dem hier behandelten Fall gilt  $N = 12$ , A ist  $\mathbf{c-P12}$  und B ist DABCO.)

ten. Die Isotherme für die Spaltung eines Doppelstrangkomplexes aus einem Rezeptor mit  $N$  Bindungsstellen durch Zugabe eines Ligandenüberschusses wird durch Gleichung (1) beschrieben, in der  $[\text{A}]_0$  und  $[\text{B}]_0$  die Gesamtkonzentrationen von A und B darstellen.<sup>[14]</sup>

$$\theta = \frac{[\text{AB}_N]}{[\text{A}]_0} = \frac{-K_b[\text{B}]_0^N + \sqrt{K_b^2[\text{B}]_0^{2N} + 8K_b[\text{B}]_0^N[\text{A}]_0}}{4[\text{A}]_0} \quad (1)$$

Folglich bietet die Auftragung des Denaturierungsgrades ( $\theta$ ) gegen  $[\text{B}]_0$  (Abbildung 4b) Zugang zur Anzahl der Bindungsstellen  $N$  und zu der Gleichgewichtskonstante  $K_b$ . Abbildung 4b zeigt die Anpassung der berechneten Kurven für  $N = 8, 10, 12, 14, 16$  an die experimentellen Datenpunkte. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für  $N = 12$ . Die Hill-Kurve (Einschub in Abbildung 4b) zeigt, dass der Hill-Koeffizient mit  $N$  ansteigt und dass der gemessene und der für  $N = 12$  vorhergesagte Wert perfekt übereinstimmen ( $n_H = 9.5$ ). Während dies dem erwarteten Ergebnis entspricht, zeigt die bemerkenswerte Qualität der Anpassung, dass hier ein sehr eindeutiges Zwei-Zustands-Gleichgewicht vorliegt. Dies ist wohl vor allem der Abwesenheit von Endgruppeneffekten zuzuschreiben, da lineare Komplexe vermutlich zuerst an den Enden aufbrechen.

Durch Anpassung an die Daten aus der Titration erhalten wir  $K_b = (4.6 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{M}^{-11}$ . Über den thermodynamischen Kreisprozess in Abbildung 5 berechnet sich die Bildungskonstante zu  $\log K_f = 131 \pm 1$  (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[15]</sup>

In der mit Kraftfeldmethoden optimierten Struktur von  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  sind alle zwölf Porphyrineinheiten eines Rings in coplanarer Konformation mit axial ausgerichteten p-Orbitalen fixiert (Abbildung 1b). Die Planarisierung von  $\mathbf{c-P12}$  führt zu tiefgreifenden Änderungen im Absorptions- und Emissionsverhalten (siehe Abbildung 4a und die Hintergrundinformationen). Während die Spektren des freien Nanorings  $\mathbf{c-P12}$  denen des linearen Polymers ( $\mathbf{I-PN}$ ,  $N \approx 40$ ) sehr ähnlich sind, ist die Q-Absorptionsbande in  $(\mathbf{c-P12})_2 \cdot (\text{DABCO})_{12}$  aufgrund stärkerer Konjugation deutlich rotverschoben ( $\Delta E = 78 \text{ meV}$ ). Im Vergleich zum freien Nanoring bewirkt die starre symmetrische Struktur des Komplexes zudem eine schärfere Q-Bande (Halbwertsbreite = 46 meV im Komplex und 195 meV im freien Ring) und eine geringere Stokes-Verschiebung (21 meV im Komplex und 95 meV im freien Ring).

Unter Verwendung von NMR-Titrationen, diffusionsgewichteter NMR-Spektroskopie und UV/Vis/NIR-Titrationen haben wir gezeigt, dass der [12]Porphyrin-Nanoring  $\mathbf{c-P12}$  einen bemerkenswert stabilen 2:12-Sandwich-Komplex mit DABCO bildet. Die Zugabe eines großen Überschusses an DABCO führt zum Zerfall des Sandwichs in einem hoch kooperativen „Alles-oder-Nichts“-Prozess. Die scharfe NIR-Absorptionsbande zeigt, dass das  $\pi$ -System in einer planaren Konformation fixiert ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Strategie auch für die Fixierung von noch größeren Ringen, unter Verwendung einfach zugänglicher Liganden, eingesetzt werden kann. Derzeit untersuchen wir den Effekt der Planarisierung auf die Excitonendelokalisierung in diesen großen Nanoringen.

Eingegangen am 21. Dezember 2010

Online veröffentlicht am 4. Mai 2011

**Stichwörter:** Annulene · Kooperativität · Porphyrinoide · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] a) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91; b) E. L. Spitler, C. A. Johnson II, M. A. Haley, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5344–5386.
- [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; b) F. Zhang, G. Götz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6758–6762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632–6635; c) M. Mayor, C. Dischdies, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3284–3287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3176–3179; d) K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatami, H. Miyasaka, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16740–16747.
- [3] a) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666; b) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646–17647; c) H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10400–10403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202–10205.
- [4] a) M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183–3186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3122–3125; b) M. Hoffmann, J. Kärnbratt, M.-H. Chang, L. M. Herz, B. Albinsson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5071–5074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4993–4996; c) M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. Kondratuk, C. Rinfray, T. D. W. Claridge, A. Saywell, M. O. Blunt, J. N. O'Shea, P. H. Beton, M. Malfois, H. L. Anderson, *Nature* **2011**, *469*, 72–75.
- [5] a) A. Bhaskar, G. Ramakrishna, K. Hagedorn, O. Varnavski, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 946–954; b) M. Williams-Harry, A. Bhaskar, G. Ramakrishna, T. Goodson III, M. Imamura, A. Mawatari, K. Nakao, H. Enozawa, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3252–3253.
- [6] a) T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1722–1724; b) B. Schmaltz, A. Rouhanipour, H. J. Räder, W. Pisula, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 734–738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 720–724.
- [7] K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5274–5290.
- [8] a) H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981; b) P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538–11545; c) A. Camara-Campos, C. A. Hunter, S. Tomas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 3034–3038; d) P. Ballester, A. I. Oliva, A. Costa, P. M. Deyà, A. Frontera, R. M. Gomila, C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5560–5569.
- [9] a) M. Drobizhev, Y. Stepanenko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12432–12433; b) F. C. Grozema, C. Houarner-Rassin, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13370–13371.
- [10] Der Klarheit in Abbildung 2 halber nehmen wir an, dass die Protonen in der Nähe des Nanoring-Zentrums ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ) wegen ihrer größeren Nähe zu den anderen Porphyrineinheiten stärker abgeschirmt sind als die Protonen an der Außenseite ( $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_{21}$ ,  $c_{22}$ ).
- [11] a) A. I. Oliva, K. Gómez, G. González, P. Ballester, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 2159–2163; b) M. Quaranta, T. Gehring, B. Odell, J. M. Brown, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15104–15107.
- [12] Molekülmechanik-Berechnungen ergeben ähnliche Trägheitsradien und dem Lösungsmittel zugängliche Volumina für **c-P12** und **(c-P12)<sub>2</sub>-(DABCO)<sub>12</sub>**. Gelpermeationschromatographie (GPC) bestätigte die Monodispersität von **(c-P12)<sub>2</sub>-(DABCO)<sub>12</sub>** (siehe die Hintergrundinformationen).
- [13] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7624–7636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488–7499.
- [14] Bei der Herleitung von Gleichung (1) wurde angenommen, dass  $K_f$  so groß ist, dass die Konzentration an ungebundenem Rezeptor vernachlässigbar ist (d.h.  $[A] \approx 0$ ) und dass  $[B] \approx [B]_0$ , was wahr ist wenn wie in der Titration in Abbildung 4  $[B]_0 \gg [A]_0$ .
- [15] Der Wert für  $K_f$  hat die Einheit  $\text{M}^{-1}$ . Die Konzentration, bei der 50 % des Komplexes aufgrund von Verdünnung dissoziiert sind, ist  $c_{50} = (8.2 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ M}$ .