

Vernier-Templatkontrolle nanoskopischer Porphyrinringe**

Arjan W. Kleij*

Makrocyclen · Nanoringe · Porphyrine · Supramolekulare Chemie · Vernier-Templatkontrolle

In der Natur ist die DNA-Replikation ein bekannter templatgestützter Vorgang, in dem jeder einzelne Strang der ursprünglichen DNA als ein Templat^[1] für die Herstellung des komplementären Strangs fungiert. Heute ist die Templatkontrolle weithin als ein Hilfsmittel anerkannt, um verschiedene Komponenten selektiv miteinander zu verbinden und dabei die molekulare Komplexität und Funktion zu verbessern.^[2] Mit den zunehmenden Abmessungen des Syntheseziels sind jedoch größere und komplexere Templatmoleküle erforderlich. Derartige hochentwickelte Template^[3] sind allerdings nicht immer (einfach) zugänglich, sodass die selektive Herstellung von Architekturen jenseits der Nanogröße äußerst anspruchsvoll wird. Eine elegante Lösung dieses Problems ist der Einsatz von Vernier-Komplexen; diese Methode macht von der unterschiedlichen Zahl an Bindungsstellen im Templatreagens und in den molekularen Grundbausteinen Gebrauch, die zur Kupplung vorgesehen sind. In Vernier-Komplexen ist die Zahl der Bindungsstellen das kleinste gemeinsame Vielfache zwischen Wirt- (der gekuppelt werden muss) und Gast(Templat)-System, sodass kleine, einfache Templatmoleküle mit verhältnismäßig geringem Aufwand einen selektiven Zugang zu relativ großen Strukturen eröffnen können (Abbildung 1). Obwohl die Vernier-Templatkontrolle über sämtliche Eigenschaften einer effizienten Methode zur Erzeugung molekularer Komplexität verfügt, wurden bislang überraschenderweise nur wenige Synthesebeispiele veröffentlicht.^[4,5]

Ein neuer Beitrag von Anderson und Mitarbeitern^[6] beschreibt nun die Anwendung der Vernier-Templatkontrolle zur Herstellung eines sehr großen π-konjuguierten Makrocyclus (d.h. eines Nanorings), der mithilfe konventioneller Methoden schwierig herzustellen ist. Als Synthesebaustein wurde ein linearer tetramerer Zink(II)-Porphyrin-Komplex

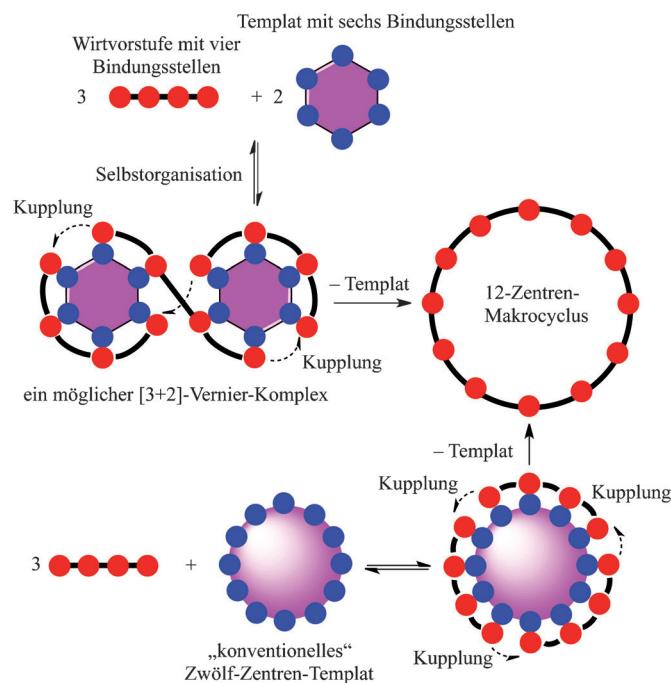
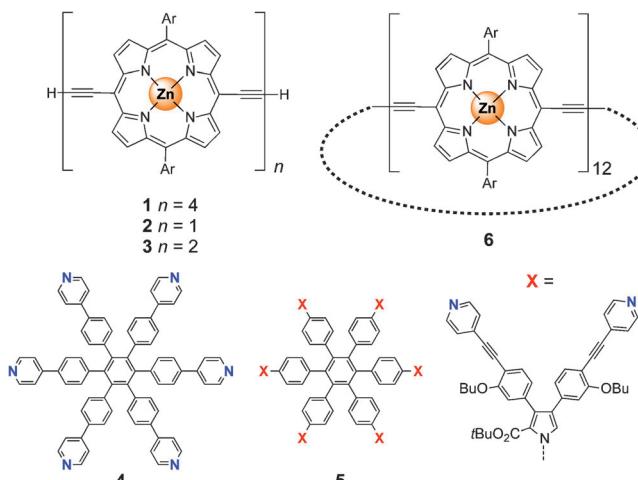


Abbildung 1. Das Prinzip der Vernier-Templatkontrolle und die Bildung eines Zwölf-Zentren-Makrocyclus mithilfe eines Sechs-Zentren-Templats (Vernier-Methode) sowie eine klassische Methode mit dem Zwölf-Zentren-Templat.

(1) mit zwei terminalen Acetylengruppen gewählt, während ein Hexapyridyltemplat **4** dazu diente, den [3+2]-Vernier-Komplex zu erzeugen (Schema 1). Das entscheidende Bindungsmotiv ist das Zink-Pyridin-Koordinationsmuster (eine etablierte und weit verbreitete supramolekulare Wechselwirkung),^[7] das dynamisch ist und somit eine Äquilibrierung zur Vernier-Anordnung ermöglicht. Hiernach kann das lineare tetramere Zink(II)-Porphyrin unter Pd/Cu-Katalyse oxidativ gekuppelt werden und ergibt in einer Ausbeute von 39 % den Templat-haltigen Zwölf-Zentren-Makrocyclus. Die weiteren Produkte dieser Reaktion sind unlösliche Bestandteile, verbunden mit polymeren Strukturen. Ermöglicht werden derartige Strukturen durch „Fehler“, die aus der (teilweisen) Dekomplexierung eines der terminalen Zink(II)-Porphyrine vom Templat hervorgehen können und an einen Partner kuppeln, der mit einem anderen Vernier-Komplex verbunden ist. Das Templatmolekül war durch die Zugabe

[*] Prof. Dr. A. W. Kleij
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)
und
Catalan Institute for Research and Advanced Studies (ICREA)
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)
E-Mail: akleij@iciq.es
Homepage: <http://www.iciq.es>

[**] Wir danken dem ICIQ, ICREA, Consolider Ingenio 2010 (Projekt CSD2006-0003) sowie dem Spanischen Ministerium für Wissenschaft und Innovation (MICINN, CTQ2008-02050) für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Die von Anderson et al. verwendeten Porphyrin-Synthesebausteine **1–3** und Templatmoleküle **4** und **5**. Ein Schemabild des Zwölf-Zentren-Makrocyclus **6** ist oben rechts dargestellt.

eines kompetitiven Liganden (Pyridin) im Überschuss leicht zu entfernen, wonach der freie Zwölf-Zentren-Makrocyclus **6** (Schema 1) mithilfe verschiedener spektroskopischer (MS, NMR), Kleinwinkelröntgenstreuungs- (SAXS) und raster-tunnelmikroskopischer Analysen (STM) gründlich charakterisiert wurde. Besonders STM bot ein einzigartiges Verfahren, diese Nanoringe in der Größenordnung einzelner Moleküle sichtbar zu machen.

Bei der Verwendung eines Zwölf-Zentren-Templats **5** (d.h. einem „klassischen“ Ansatz folgend; Schema 1) mit zwölf Pyridin-Donorfragmenten konnte eine ähnliche Ausbeute (35 %) des Zwölf-Zentren-Makrocyclus **6** erzielt werden. Der Hauptnachteil der Verwendung dieses größeren Templatderivats **5** besteht darin, dass sie eine langwierige, zehnstufige Synthese mit niedriger Ausbeute erfordert, während das Sechs-Zentren-Templat **4** in nur zwei Syntheseschritten zugänglich ist. Die Tatsache, dass bei Fehlen jeglicher Template nur lineare Polymere zu beobachten sind, verdeutlicht die wesentliche Funktion des Templatreagens bei der Bildung des makrocyclischen Produkts. Ein weiteres Hauptmerkmal ist die Verwendung genügend großer Porphyrinbausteine. Während das vierkernige Zink-Porphyrin-System **1** (Schema 1) die Entstehung merklicher Mengen des Zwölf-Zentren-Makrocyclus im Templatvorgang mit dem Sechs-Zentren-Templat **4** zur Folge hat, führt der Einsatz des einkernigen **2** und des zweikernigen Zink(II)-Porphyrrin-Analogons **3** unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen bevorzugt zu einem cyclischen Hexamer und dem Zwölf-Zentren-Makrocyclus **6**, der lediglich in Spurenmengen nachzuweisen war. Dieser Befund könnte auf ein kooperatives Phänomen^[8] bei der Bindung des vierkernigen Porphyrrinsystems an das Sechs-Zentren-Templat hindeuten, sodass ein spezifischer lenkender Effekt bei der Bildung eines Vernier-Komplexes erzielt wird.

Bezüglich des Templatsystems ist deutlich, dass präparativ zugängliche, kleinere Verbindungen einen drastischen Einfluss auf die Synthese-Effizienz großer nanoskopischer Materialien haben können. Im Fall der Porphyrinbausteine ist die

Zugänglichkeit jedoch nicht ganz so gut, weil die Herstellung dieser Verbindungen eine Reihe von Stufen sowie eine säulenchromatographische Reinigung erfordern kann. Diese Voraussetzung beschränkt das Anwendungspotenzial dieser Bausteine, ungeachtet des eindeutigen Nachweises ihres großen Potenzials für die Materialwissenschaft.^[9] Die zukünftige Ausrichtung in diesem Bereich kann und sollte sich vielleicht auch auf andere, leicht zugängliche Synthesebausteine konzentrieren, die in diesem templatkontrollierten, auf Koordinationschemie basierenden Prozess eingesetzt werden können. Ein gutes Beispiel ist hier das Salengerüst, das sich als ausgezeichneter supramolekularer Synthesebaustein erwiesen hat.^[10] Interessant ist auch die Frage nach einer möglichen Erweiterbarkeit dieser Methode durch geschickte Kombination komplementärer (supramolekularer) Funktionen auf Templatprozesse mit mehr als zwei Komponenten (im vorliegenden Fall ein Synthesebaustein und ein Templat) sowie auf Prozesse, die andere effiziente Umwandlungen wie die Huisgensche 1,3-dipolare Cycloaddition („Klick-Chemie“) und die Olefinmetathese nutzen.^[11]

Wie die Arbeit der Gruppe um Anderson in gelungener Weise zeigt, ist die oxidative Kupplung an einem Templat eine ausgezeichnete Strategie zur Herstellung monodisperser π-konjugierter Makromoleküle: Ihre nanoskaligen Abmessungen sollten abhängig von der Länge des linearen Aufbau-musters sein, und es sind Vernier-Komplexe von unterschiedlicher Stöchiometrie vorhersehbar. Um den Erfolg der Vernier-Templatkontrolle zu verbessern (Ausbeute, Selektivität), sind ein tieferes Verständnis und eine weitere Feinabstimmung des supramolekularen Selbstorganisationsprozesses wünschenswert. Fürs Erste haben Anderson und Mitarbeiter das enorme Potenzial der Vernier-Templatkontrolle gut veranschaulicht, und es lässt sich für diese elegante Strategie eine glänzende Zukunft vorhersehen, die auf nanoskalige Materialien mit interessanten neuen (photophysikalischen) Eigenschaften gerichtet ist.^[9] Zweifellos wird diese Methode ihren Weg in das Methodenrepertoire verschiedener wichtiger Gebieten der (Material-)Chemie finden.

Eingegangen am 10. Juni 2011

Online veröffentlicht am 7. September 2011

- [1] Einsatz der DNA als ein Templat in der organischen Synthese: X. Li, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4956–4979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4848–4870.
- [2] a) F. Diederich, P. J. Stang, *Templated Organic Synthesis*, VCH-Wiley, Weinheim, **1999**; b) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475; c) N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macroyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**; d) Q. Zhang, W. Wang, J. Goebel, Y. Yin, *Nano Today* **2009**, *4*, 494–507; e) J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530–1541; f) M. S. Vickers, P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 211–225; g) M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183–3186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3122–3125.
- [3] Z. J. Gartner, B. N. Tse, R. Grubina, J. B. Doyon, T. M. Snyder, D. R. Liu, *Science* **2004**, *305*, 1601–1605.

- [4] T. R. Kelly, R. L. Xie, C. K. Weinreb, T. A. Bregant, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3675–3678.
- [5] C. A. Hunter, S. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8975–8979.
- [6] M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. V. 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.
- [7] Einige neue Beispiele: a) A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10460–10465; b) M. L. Merlau, M. del Pilar Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4369–4372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4239–4242; c) C. A. Hunter, C. M. R. Low, M. J. Packer, S. E. Spey, J. G. Vinter, M. O. Vysotsky, C. Zonta, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2750–2754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2678–2682.
- [8] Zu Details der kooperativen Phänomene: a) C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7624–7636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488–7499; b) G. Ercolani, L. Schiaffino, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1800–1807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1762–1768; c) A. Mulder, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3409–3424.
- [9] a) Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831–845; b) M.-H. Chang, M. Hoffmann, H. L. Anderson, L. M. Herz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10171–10178.
- [10] A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10520–10529.
- [11] A. V. Chuchuryukin, H. P. Dijkstra, B. M. J. M. Suijkerbuijk, R. J. M. Klein Gebbink, G. P. M. van Klink, A. M. Mills, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 238–240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 228–230.



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Ausschreibung Klaus-Grohe-Preis 2012

Die „Klaus-Grohe-Stiftung“, eingerichtet bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, zeichnet hervorragende junge Wissenschaftler an in- und ausländischen (europäischen) Forschungsstätten (Doktoranden/innen sowie Postdoktoranden/innen bis zu drei Jahre nach Abschluss der Promotion), die auf dem Gebiet der Medizinischen Chemie/Wirkstoffforschung tätig sind, mit dem „Klaus-Grohe-Preis“ aus. Die Preisträger sollten in der Regel einen Bezug zur Medizinischen Chemie/Wirkstoffforschung in Deutschland aufweisen.

Zwei Preise werden vergeben. Sie sind mit jeweils 2.000,- Euro dotiert.

Die Preisträger werden über ihre wissenschaftlichen Arbeiten in einem Vortrag berichten.

Die Preise werden bei der 127. Versammlung der GDNÄ (Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte) in Göttingen im September 2012 verliehen.

Bitte reichen Sie Ihre Kandidatenvorschläge (Eigenbewerbungen sind möglich) inklusive Begründung, Curriculum Vitae und Publikationsliste bis zum **15. Februar 2012** ein bei der Geschäftsstelle der GDCh, Barbara Köhler, Preise und Auszeichnungen, Varrentrappstraße 40 - 42, 60486 Frankfurt am Main.

Kontakt

Gesellschaft

Deutscher Chemiker e.V.

Preise und Auszeichnungen

Postfach 90 04 40

60444 Frankfurt a.M.

E-Mail: b.koehler@gdch.de

Telefon +49 (0)69 7917-323

Fax +49 (0)69 7917-1323