

Magnetochirale Effekte in amphiphilen J-Aggregaten von Porphyrin**

Josep M. Ribó*

Chiralität · Circular dichroismus · J-Aggregate · Porphyrinoide · Selbstorganisation

Die natürliche optische Aktivität (NOA)^[1] basiert auf der unterschiedlichen Wechselwirkung einer chiralen Verbindung mit enantiomorpher elektromagnetischer Strahlung. Bei Abwesenheit linearer optischer Polarisationen ist die NOA leicht detektierbar, aber beim Vorliegen linearer optischer Anisotropien^[2] sind besondere Methoden für ihre optische Bestimmung erforderlich (z. B. die Bestimmung aller 16 Elemente der optischen Müller-Matrix). Bei Proben mit großer physikalischer Anisotropie oder ausgeprägten Depolarisierungseigenschaften ist keine Messung der NOA mit optischen Methoden möglich. Die NOA wird in Transmissionsexperimenten über die Messung des Circular dichroismus (CD) und der Circular doppelbrechung (ORD) detektiert und ist auch bei Emissions- und Streuphänomenen (Rayleigh-Streuung und Raman-Streuung) nachweisbar. Die magnetische optische Aktivität (MOA; Faraday-Effekt)^[1] ist diejenige optische Aktivität, die aus der Wechselwirkung von linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung mit (achiraler oder chiraler) Materie in Gegenwart eines Magnetfeldes resultiert (magnetischer Circular dichroismus (MCD) sowie magnetische Circular doppelbrechung (MORD)). Erstmals wurden NOA und MOA in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts experimentell durch Arago und Faraday nachgewiesen. Es ist anzumerken, dass die NOA von der Chiralität der Materie abhängig ist, während die MOA bezüglich der Materie nur eine Folge des Vorhandenseins verschiedener Energiezustände der Elektronen ist.

Wagniere traf 1984^[1] die Vorhersage, dass chirale Verbindungen in einem Magnetfeld Unterschiede in der Transmission (Emission und Streuung) einer depolarisierten elektromagnetischen Strahlung zeigen, je nachdem ob die Ausrichtung des Magnetfeldes parallel oder antiparallel zur Strahlrichtung erfolgt. Barron bezeichnete dieses Phänomen als magnetochiralen Effekt (MChE), und ein erster experimenteller Nachweis gelang 1997 durch Rikken und Raupach.^[3] Für ein gegebenes Magnetfeld ist dies ein im Ver-

gleich zum Faraday-Effekt (MOA) schwacher Effekt (zweiter Ordnung) mit einer um 10^{-3} – 10^{-2} geringeren Intensität. Der MChE ist deshalb nur schwer nachweisbar, und es gibt nur wenige Berichte über ihn. Da der MChE gewöhnlich in Absorptions- und Emissionsexperimenten nachgewiesen wurde, d. h. bei Elektronenübergängen, wird er als magnetochiraler Dichroismus bezeichnet (MChD; Abbildung 1). Diese Be-

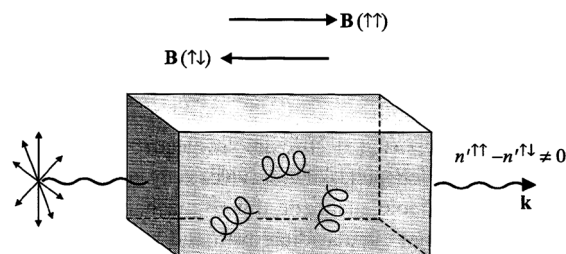


Abbildung 1. Experiment zum magnetochiralen Dichroismus. Wiedergabe aus Lit. [1a] mit Genehmigung.

zeichnung ist zwar korrekt, kann aber zu Verwirrung führen, weil der Unterschied in der Absorption aus dem Vergleich von Experimenten mit depolarisierter elektromagnetischer Strahlung im Parallel- und Antiparallelmodus erhalten wird und nicht aus der Direktbestimmung einer spezifischen optischen Circularpolarisationseigenschaft. Außer diesen Absorptionsstudien gab es auch Experimente zur magnetochiralen Doppelbrechung (MChB), die aber mit noch größeren Schwierigkeiten behaftet sind als Messungen des Dichroismus.

Der MChE hat große theoretische Bedeutung. Er resultiert aus der Wechselwirkung der Chiralität der Materie mit elektromagnetischer Strahlung, wie auch die NOA eine Eigenschaft chiraler Materie ist. Es wurden astrophysikalische präbiotische Szenarien (depolarisierte Strahlung und sehr große Magnetfelder) vorgeschlagen, bei denen der MChE für die enantioselektive Zerstörung racemischer Gemische verantwortlich ist.^[4] Von Interesse ist der MChE jedoch auch im Bezug auf hochentwickelte chirale Materialien,^[1b,5] die Anisotropie des Magnetwiderstandes chiraler Leiter auf Makro- und Nanometerebene,^[5a] magnetohydrodynamische Phänomene^[5b] und das elektrische Lesen/Schreiben von Magnetisierungszuständen in chiralen ferromagnetischen Materialien.^[5c]

[*] Prof. Dr. J. M. Ribó

Department of Organic Chemistry, Institute of Cosmos Science (IEEC-UB), University of Barcelona
c. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Katalonien (Spanien)
E-Mail: jmribo@ub.edu

[**] Der Autor wurde durch vom Spanischen Wissenschaftsministerium (MEC) (AYA2009-13920-C02-01-02) und der COST Action „CM07030: Systems Chemistry“ gefördert.

Ishii und Mitarbeiter berichteten vor Kurzem über den MChD in J-Aggregaten von diprotoniertem *meso*-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (H_4TPPS_4).^[6] Außer der Tatsache, dass diese Arbeit der kurzen Liste experimenteller Berichte über den MChD eine neue chirale Verbindung hinzufügt, verdient auch der verwendete Verbindungstyp Aufmerksamkeit.

Die wenigen Berichte über die Detektion von MChD umfassen dennoch diamagnetische, paramagnetische wie auch ferromagnetische Materialien. Wegen der Schwäche des Effektes bezogen sich die meisten der vorausgegangenen experimentellen Berichte auf Messungen an reinen Materialien oder an relativ hoch konzentrierten Lösungen solcher Verbindungen, deren Elektronenniveaus d- oder sogar f-Orbitale enthalten (z. B. chirale oktaedrische Metallkomplexe), sodass das entsprechende Molekül einen signifikanten magnetischen Dipol aufweist. Ferromagnetische Verbindungen zeigen dabei einen intensiveren MChD als diamagnetische Verbindungen, und es wurden chirale Materialien mit ferromagnetischem Übergang hergestellt, deren inneres Magnetfeld unterhalb der Curie-Temperatur einen starken MChE verursacht.^[5] Die J-Aggregate von H_4TPPS_4 , über die in Lit. [6] berichtet wurde, sind diamagnetisch. Im Unterschied zu den vorangegangenen Studien über den MChD erfolgten diese Messungen an Suspensionen von J-Aggregaten in Wasser, die durch die Selbstorganisation des monomeren diprotonierten Porphyrins bei einer Konzentration im mM-Bereich entstanden waren. Allerdings weist das diamagnetische diprotonierte Porphyrin eine elektronische Analogie zu den oktaedrischen Metallkomplexen auf, an denen bereits zuvor MChD nachgewiesen worden war. Die entarteten Paare der Niveaus des höchsten besetzten (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des diprotonierten Porphyrinrings sind cyclisch π -konjugiert (dreifach planar koordinierte C- und N-Atome), wegen der cyclischen Struktur ist die Topologie dieser Molekülorbitale aber d-artig. MChD wurde in Lit. [6] bei der charakteristischen (ein Lorentz-Profil aufweisenden), stark rotverschobenen Bande (Monomer etwa 435 nm, J-Aggregate etwa 490 nm) der J-Aggregate detektiert, die einem Fermi-Exziton entspricht. Es ist anzunehmen, dass außer dem chiralen Charakter (intrinsische Chiralität) auch eine d-artige Topologie vorliegen muss, die zu einem signifikanten magnetischen Dipolmoment führt. Zu beachten ist, dass das chirale J-Aggregat eine bisignate CD-Bande bei etwa 490 nm erzeugt, die die Signatur des entarteten Paares der HOMO- und LUMO-Niveaus des diprotonierten Porphyrins ist, sowie weiterhin, dass das MChD-Signal monosignat ist.^[6] Dieser Befund stimmt mit früheren Berichten überein, nach denen die Profile beobachteter MChD-Signale für eine monosignate CD-Bande bisignat sind, d. h., das Profil der MChD-Signale erinnert an die erste Ableitung der entsprechenden CD-Linie.^[5]

Der MChE ist ein Phänomen, das aus der Chiralität von Materie resultiert, und unter diesem Aspekt ist das Verhalten der J-Aggregate amphiphiler Porphyrine überraschend. Die Bildung solcher J-Aggregate erfolgt in hierarchischen Selbstorganisationsprozessen, die von unterschiedlichen und zum Teil unerwarteten experimentellen Einflussfaktoren abhängen.^[7] Bei der Bildung der Struktur gibt es Verzwei-

gungspunkte, an denen ein spontaner Bruch der Spiegelsymmetrie erfolgt, sodass die Chiralität des Produktes durch sehr schwache chirale Induktionen gesteuert werden kann^[8] (in Lit. [6] wurde die Chiralität durch Induktion mit den Enantiomeren der Weinsäure gesteuert). Wenigstens bei einem Mitglied der homologen Familie von H_4TPPS_4 (H_4TPPS_3) ließ sich die Chiralität durch makroskopische chirale hydrodynamische Kräfte manipulieren, nämlich durch einfaches Vortex-Rühren während der Bildung der J-Aggregate.^[9] Dies konnte von einer zweiten Forschergruppe (siehe die Hintergrundinformationen zu Lit. [6]) auch reproduziert werden.^[9] Die Intensität des CD von H_4TPPS_4 hängt vom verwendeten Verfahren ab (wahrscheinlich über die resultierenden unterschiedlichen Enantiomerenüberschüsse der chiralen J-Aggregate). Werden darüber hinaus J-Aggregate von H_4TPPS_4 als lange (≥ 150 nm) bandartige Partikel erhalten, dann zeigen diese beim Vortex-Rühren einen reversiblen CD, dessen Vorzeichen von der Rührrichtung abhängt,^[10] aber nicht vom permanenten CD-Signal der Lösung ohne Rühren. Die Chiralität entsteht beim Rühren durch die Faltung/Biegung der dünnen elastischen Partikel infolge der Scherspannung.^[11] Diese Beobachtung legt nahe, dass man mit einer optimierten Herstellungsmethode wahrscheinlich J-Aggregate von H_4TPPS_4 erzeugen kann, die ein stärkeres CD-Signal und einen stärkeren MChD zeigen. Auch könnte die beim Rühren auftretende vorübergehende Chiralität fixiert werden, z. B. durch Schleuderbeschichtung der Lösung oder indem man sie durch einen Sol-Gel-Prozess verfestigt.

Einige Porphyrinoide ergeben Aggregate, die einen spontanen Bruch der Spiegelsymmetrie zeigen, der durch den „Feldwebel-und-Soldaten-Effekt“ (sergeant-soldier effect) zu einem chiralen Vorzug durch Induktion mit einem chiralen Dotiermittel oder einigen wenigen chiralen Substituenten führt (z. B. [12]).^[13] Derartige Verbindungen sind Kandidaten für den Nachweis des MChE und der aus ihm resultierenden elektromagnetischen Eigenschaften.

Durch Selbstorganisation bilden sich chirale Aggregate *meso*-substituierter Porphyrine, da die konformative Chiralität der Substituenten in *meso*-Position im Aggregat „eingefroren“ wird. Trotz intensiver Forschungen vonseiten mehrerer Forschungsgruppen gibt es darüber noch keine unstrittigen (stereochemischen und elektronischen) Strukturdaten, sodass der Zusammenhang zwischen Struktur und MChE noch immer nicht eindeutig geklärt ist. In ihrem Bericht betonen Ishii und Mitarbeiter^[6] deshalb die Notwendigkeit weiterer Forschungen in den folgenden Bereichen: 1) bei der Untersuchung der Selbstorganisationsprozesse, die die Stereochemie und Morphologie (Größe und Gestalt) der J-Aggregat-Partikel bestimmen, sowie 2) bei der Strukturaufklärung mithilfe moderner Beugungsverfahren. In Anbetracht des Mangels an verlässlichen Strukturdaten verzichten wir hier auf die sonst übliche Strukturdarstellung eines J-Aggregates von Porphyrin.

Eingegangen am 18. Juli 2011,
veränderte Fassung am 1. September 2011
Online veröffentlicht am 15. November 2011

-
- [1] a) L. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2004**; b) G. H. Wagniere, *On Chirality and the Universal Asymmetry: Reflections on Image and Mirror Image*, VHCA, Wiley-VCH, Zürich, Weinheim, **2007**.
- [2] J. Schellman, H. P. Jensen, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1359–1399.
- [3] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493–494.
- [4] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, 405, 932–935.
- [5] a) V. Krstić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11315; b) V. Krstić, G. Wagniere, G. L. J. A. Rikken, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 390, 25–28; c) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreu, N. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 729–734.
- [6] Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9299–9302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9133–9136.
- [7] A. Sorrenti, Z. El-Hachemi, J. Crusats, J. M. Ribo, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8551–8553.
- [8] a) Z. El-Hachemi, C. Escudero, O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, G. Mancini, R. Purrello, A. Sorrenti, A. D’Urso, J. M. Ribo, *Chirality* **2009**, 21, 408–412; b) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687–5754.
- [9] J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagues, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, 292, 2063–2066.
- [10] O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, Z. El-Hachemi, J. Llorens, E. Sacristan, J. M. Ribo, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 3511–3516.
- [11] a) Z. El-Hachemi, O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, J. Llorens, J. M. Ribo, *Chirality* **2011**, 23, 585–592; b) O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, Z. El-Hachemi, J. Llorens, A. Sorrenti, J. M. Ribo, *Isr. J. Chem.* **2011**, 11, 3511–3516.
- [12] F. Helmich, M. J. M. Smulders, C. C. Lee, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12238–12246.
- [13] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328–3345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3138–3154.
-