

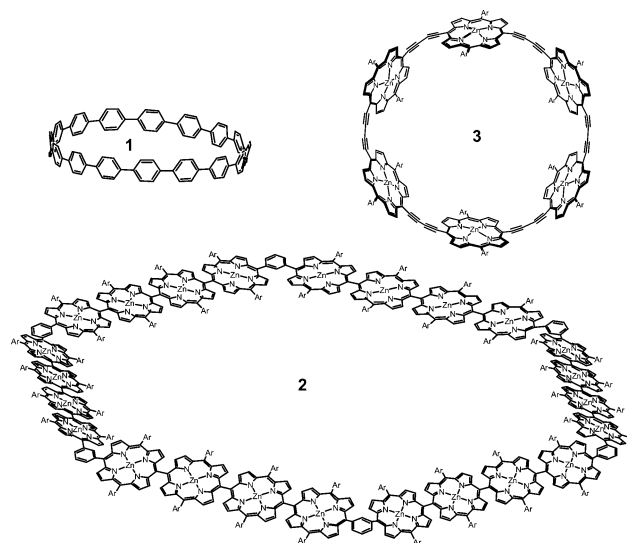
# Eine dynamische Bibliothek von Porphyrin-Nanoringen\*\*

Miłosz Pawlicki und Lechosław Latos-Grażyński\*

Nanoringe · Porphyrinoide · Selbstorganisation ·  
Templatsynthese

Die Herstellung von Molekülen mit spezifischer Form und Größe ist seit langem ein zentrales Ziel der Synthesechemie. Es wurde gezeigt, dass präzise entwickelte Strukturmodule eine entscheidende Rolle bei vielen biologischen Prozessen spielen. Unter den organisierten Strukturen nehmen ringförmige Anordnungen eine ganz spezielle Position ein, und dementsprechend steht die kontrollierte Synthese von  $\pi$ -Systemen im Fokus vieler Syntheseprojekte. Beispiele eindrucksvoll organisierter Molekülstrukturen sind die porphyrinartigen Chromophore in den Lichtsammelantennen (LH2) des purpurfarbenen Bakteriums *Rhodospseudomonas acidophila*.<sup>[1]</sup> Chemische Objekte mit ringförmigen Strukturbestandteilen sind exzellente Systeme für die Erforschung von elektronischen Eigenschaften, Elektronentransferphänomenen usw. Ein Beispiel sind ringförmige *p*-Phenylene (z.B. **1**) als elementare Bausteine für den gezielten Aufbau von Nanoröhren.<sup>[2]</sup> Zu ringförmigen Mustern angeordnete  $\pi$ -Systeme bieten eine spezielle Konformation, die einen gezielten Wechsel zwischen ringförmiger und zylindrischer Geometrie ermöglicht. Die Strukturbausteine solcher Objekte können gegeneinander verdreht werden, und durch Einfrieren gewünschter Konformationen lassen sich fast beliebige Formen erhalten. Die nanoskaligen ringförmigen  $\pi$ -konjugierten Ensembles eignen sich ausgezeichnet für Elektronenstrukturstudien, einschließlich der Untersuchung von Anregungsenergietransfers.<sup>[3]</sup> In der Porphyrin-Literatur wird die Herstellung von Strukturen beschrieben, die die multichromophoren Anordnungen in den Lichtsammelantennen des purpurfarbenen Bakteriums nachahmen sollen. Bahnbrechende Arbeiten über kovalent gebundene, „endlose“ Porphyrinstrukturen wurden in den 90er Jahren durch Sanders und Mitarbeiter durchgeführt.<sup>[4]</sup>

In den letzten zehn Jahren wurden bemerkenswerte Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt, wie durch die drei Beispiele **1–3** in Abbildung 1 illustriert wird. Etliche Strategien zur Erzeugung von Ringstrukturen aus Porphyrin- oder Metalloporphyrin-Bausteinen mit unterschiedlichen Arten



**Abbildung 1.** Beispiele ringförmiger Strukturen aus Aren- und Porphyrin-Untereinheiten.

von Strukturkontrolle wurden beschrieben. Der Templateffekt wurde häufig genutzt, um eine geeignete Vororganisation zu erzielen (z.B. bei der Synthese von **3**).<sup>[4]</sup> Das 24-gliedrige Nanohexagon **2** mit einer 6.5 nm langen Diagonale wurde mithilfe der Verdünnungsmethode aus meso-meso-verknüpften linearen Einheiten hergestellt.<sup>[3]</sup> In einem weiteren Beispiel wurde die Selbstorganisation kovalent vernetzter Metalloporphyrin-Bausteine zur Bildung von Nanozylindern genutzt. Die ringförmigen Aggregate entstanden dabei durch Koordination des zentralen Metallions mit den Donoreinheiten des Perimeters. Die Größe der gebildeten molekularen Bänder hing von der Konzentration der Porphyrin-Untereinheiten ab und erreichte ein Maximum bei 22 Porphyrinen unter Ausbildung einer einfachen Ringstruktur.<sup>[5]</sup>

Anderson und Mitarbeiter nutzten ebenfalls einen positiven Templateffekt zum Aufbau großer Porphyrin-Ensembles. Hierbei wurden meso-substituierte Porphyrine mit terminalen Acetylengruppen nach Vororganisation an einem Template in Gegenwart eines Palladiumkatalysators zu sechsgliedrigen (Abbildung 1, **3**)<sup>[6]</sup> und achtgliedrigen Nanoringen umgesetzt.<sup>[7]</sup> Mit einer ähnlichen Methode gelang die Synthese eines achterförmigen zwölfgliedrigen Nanorings mit

[\*] Dr. M. Pawlicki, Prof. L. Latos-Grażyński  
Department of Chemistry, University of Wrocław  
F. Joliot-Curie 14, 50383 Wrocław (Polen)  
E-Mail: lechoslaw.latos-grazynski@chem.uni.wroc.pl  
Homepage: <http://llg.chem.uni.wroc.pl>

[\*\*] Wir danken dem Ministry of Science and Higher Education (Grant N N204 021939) für finanzielle Unterstützung.

zwei Templaten im Ring.<sup>[8,9]</sup> In ihrer kürzlich erschienenen Studie verfeinerten die Autoren ihre Methode zu einer eleganten Synthese sehr großer Nanoringe, einschließlich einer rekordverdächtigen Nanoringstruktur von 10 nm Durchmesser bestehend aus 24 Porphyrin-Untereinheiten. Die Synthese wurde mit den sechs- bzw. achtzähligen Vernier-Templaten **4** und **5** durchgeführt (Abbildung 2), die das kovalent ver-

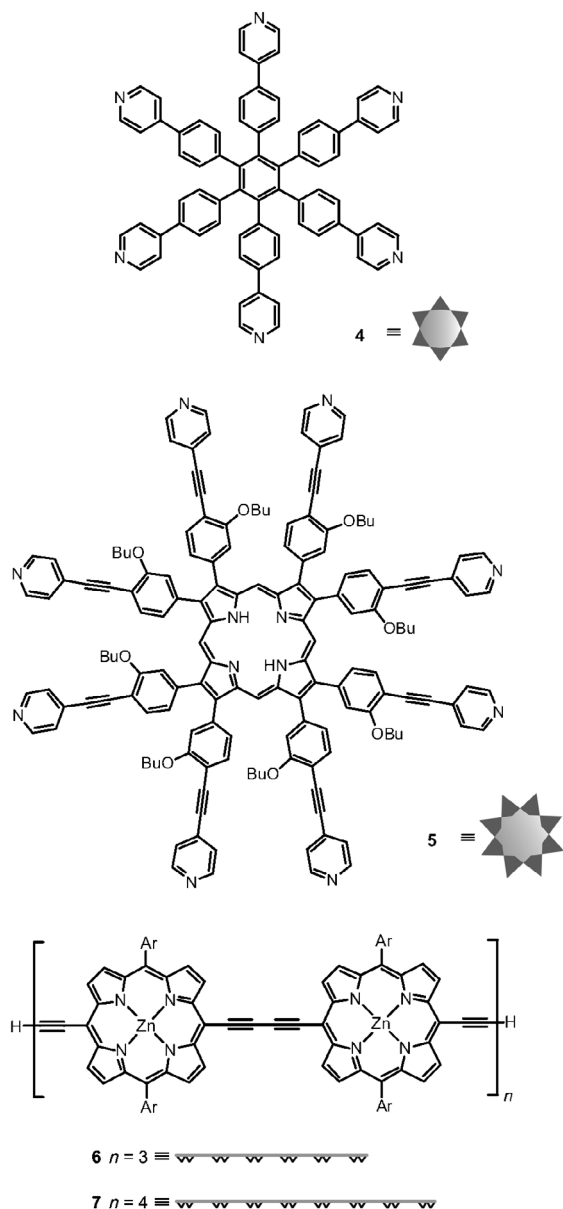


Abbildung 2. Template zur Erzeugung der Nanoringe.

knüpfte Hexamer **6** bzw. Octamer **7** effizient vororganisieren. Durch Glaser-Hay-Kupplung wurden aus **6** bzw. **7** der bekannte zwölfgliedrige Nanoring sowie neuartige 16-, 18- und 24-gliedrige Nanoringe erhalten (Abbildung 3).<sup>[10]</sup> Der Ansatz ist eine vielversprechende Methode zum Aufbau dynamischer Nanoring-Bibliotheken. Über die Auswahl des Templats und der oligomeren Ausgangsverbindungen (Abbildung 3) kann die Synthese gezielt zu Nanoringen mit spe-

zifischen Durchmessern gelenkt werden. Zum Beispiel führte die Kombination von **4** mit **7** (Abbildung 3, Methode A) zu einer Mischung noch immer templatierter Strukturen, die nach Entfernen der inneren Einheit (des Templats) 16- und 24-gliedrige Nanoringe ergaben. Die Kombination von **5** mit **6** (Abbildung 3, Methode B) lieferte eine Mischung aus 12-, 18- und 24-gliedrigen Nanoringen. Die Entfernung der Template ist reversibel, und die konformative Flexibilität des 24-gliedrigen Nanorings konnte somit durch erneutes Einfügen des Templats eingefroren werden. Der 24-gliedrige Nanoring (c-P24-Zn) kann interessanterweise zwei Grenzkonformationen annehmen, die einem idealen Ring bzw. Zylinder entsprechen. Mithilfe geeigneter axialer Zink(II)-Liganden kann ein gezielter Wechsel zwischen diesen beiden Konformationen erreicht werden. Die Koordination von zweizähligen DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) ergab eine dimere Struktur mit zwei coplanaren, über 24 DABCO-Brücken verknüpften Ringen. Ein ähnliches Verhalten wurde beim 12-gliedrigen Nanoring beobachtet.<sup>[11]</sup>

Die Synthese ringförmiger Strukturen ist nach wie vor eine anspruchsvolle Herausforderung. Der von Anderson et al. vorgestellte Ansatz der dynamischen Bibliothek bietet eine gezielte Route zu Nanoringen aus Porphyrinoiden. Natürlich verbleiben einige Schwierigkeiten, z.B. im Zusammenhang mit Löslichkeiten, Stofftrennung usw. Für die Zukunft lassen sich eine Reihe von ambitionierten Zielen formulieren. Zum Beispiel wird die von Anderson et al. erwähnte Verknötung linearer Oligomere noch größere Porphyrin-Nanoringe als die beschriebenen 24-gliedrigen Strukturen erfordern. Studien des Elektronentransfers in solchen Systemen befinden sich noch in den Anfängen. Durch den Zugang zu unterschiedlich großen Molekülen könnte es gelingen, Korrelationen zwischen der Größe des Nanorings und der Molekülform, einschließlich unterschiedlicher Konformationen zu finden. Wir glauben zudem, dass sich über die Art der Metallkoordination die molekularen oder Materialeigenschaften solcher Systeme gezielt manipulieren lassen, sodass der Einbau unterschiedlicher Übergangsmetallionen interessante Perspektiven für verschiedenste Studien bieten sollte. Interessant wäre es z.B., den Einfluss des Metallions, der Oxidationszustände des Porphyrins oder der Koordination von einem im Vergleich zu zwei axialen Liganden auf die Gesamteigenschaften des Systems zu untersuchen. Als ein weiterer Aspekt kann ein einzelner Nanoring eine spezifische Koordinationsumgebung bereitstellen, die ihn als ein polyheterometallisches, aber nach wie vor monomolekulares System definiert.

Aus unserer Sicht kann die beschriebene Struktur des (c-P24-Zn)<sub>2</sub>(DABCO)<sub>24</sub> mit zwei planarisierten 24-gliedrigen Nanoringen, die über 24 Brücken vernetzt sind, als eine Wasserrad-Architektur betrachtet werden, die sich für eine Erweiterung in die dritte Dimension anzubieten scheint. In Abbildung 4 haben wir für  $n = 1$  den dreidimensionalen Zylinder als molekularen Container der allgemeinen Zusammensetzung (c-P24-M)<sub>2</sub>(c-P24-M\*)<sub>n</sub>(L)<sub>24(n+1)</sub> visualisiert. L ist ein Brückenligand; M und M\* weisen spezifische Präferenzen für eine fünffache und sechsfache Koordination auf (z.B. Zink(II)- bzw. Eisen(II)-Ionen). Nanoringe aus Porphyrin-Untereinheiten sind exzellente Systeme für umfangreiche

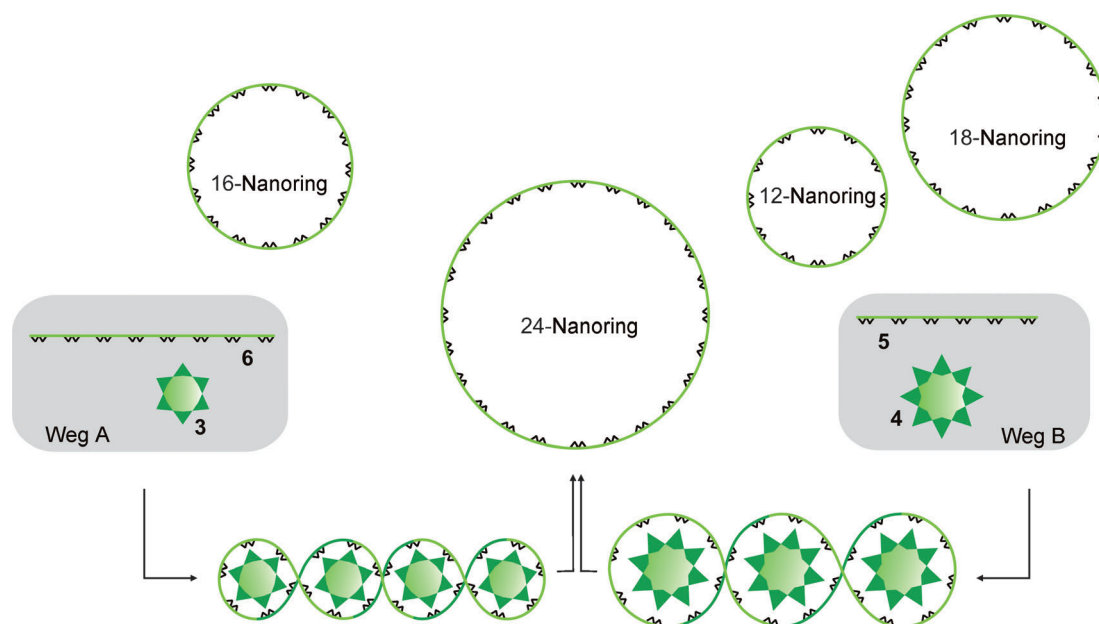


Abbildung 3. Templatsynthese von Nanoringen.

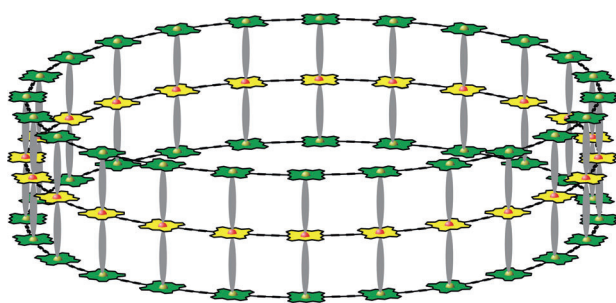


Abbildung 4. Konzept eines Tripeldeckers aus Anderson-Ringen.

Untersuchungen. Es wird spannend sein zu sehen, wie fundamentale Faktoren, wie z. B. Beispiel die Art des Porphyrinoids und/oder des koordinierten Metalls, die Eigenschaften der aus Anderson-Ringen aufgebauten Materialien beeinflussen.

Eingegangen am 21. Juni 2012,  
veränderte Fassung am 19. Juli 2012  
Online veröffentlicht am 4. Oktober 2012

- [1] a) G. McDermott, S. M. Ponce, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lowless, M. Z. Papiz, R. J. Dogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517; b) J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, 4, 581; c) A. W. Roszak, T. D. Howard, J. Southall, A. T. Gardier, C. J. Law, N. W. Isaacs, R. J. Codgell, *Science* **2003**, 302, 1969.
- [2] a) M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10522; b) U. H. F.

- Bunz, S. Menning, N. Martin, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7094; c) J. Xia, R. Jasti, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2474; d) H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10202.
- [3] a) Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 831; b) N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1922; c) X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4468; d) 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.
- [4] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469.
- [5] a) O. Shoji, S. Okada, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2201; b) A. Satake, M. Yamamura, M. Oda, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6314; c) J. E. Raymond, A. Bhaskar, T. Goodson III, N. Makiuchi, K. Ogawa, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17212; d) N. Nagata, Y. Kuramochi, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10.
- [6] M. Hoffmann, J. Kernbratt, M.-H. Chang, L. M. Herz, B. Albinsson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4993.
- [7] M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3122.
- [8] M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, C. Rinfray, T. D. Claridge, A. Saywell, M. O. Blunt, J. N. O'Shea, P. H. Beton, M. Malfois, H. L. Anderson, *Nature* **2011**, 469, 72.
- [9] A. W. Kleij, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10770.
- [10] D. V. Kondratuk, L. M. A. Perdigo, M. C. O'Sullivan, S. Svatek, G. Smith, J. N. O'Shea, P. H. Beton, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6696.
- [11] J. K. Sprafke, B. Odell, T. D. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5572.