

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Fluorescein • Röntgenpulverdiffraktometrie • Strukturaufklärung • Synchrotronstrahlung

- [1] R. E. Morris, W. T. A. Harrison, J. M. Nicol, A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, *Nature* **1992**, 359, 519.
- [2] R. E. Morris, J. J. Owen, J. K. Stalick, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 52.
- [3] K. Shankland, W. I. F. David, D. S. Sivia, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 569.
- [4] K. Shankland, W. I. F. David, T. Csoka, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 550.
- [5] Y. G. Andreev, G. S. MacGlashan, P. G. Bruce, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 12011.
- [6] R. E. Dinnebier, P. W. Stephens, J. K. Carter, A. N. Lommen, P. A. Heiney, A. R. McGhie, L. Brard, A. B. Smith III, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 327.
- [7] G. Reck, R.-G. Kretschmer, L. Kutschabsky, W. Pritzkow, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, 44, 417.
- [8] J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigó, C. Rovira, J. Rius, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 55.
- [9] M. Tremayne, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 770.
- [10] L. McCusker, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 305.
- [11] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [12] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, A. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 842.
- [13] C. Giacovazzo, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, 52, 331.
- [14] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Forquet, *Math. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [15] A. Altomare, G. Cascarano, A. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [16] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Los Alamos Natl. Lab. Rep.* **1987**, LA-UR-86-784.
- [17] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.
- [18] R. S. Osborn, D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 359.
- [19] Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., SHELXTL PC, Release 4.1, **1990**.
- [20] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441.
- [21] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101114“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein Porphyrin-Mosaik nach Plan: metallvermittelte Selbstorganisation von großen Gittern und Bändern**

Charles Michael Drain,* Fotis Nifiatis, Alexander Vasenko und James D. Batteas

Porphyrine und Metalloporphyrine sind an Elektronen- und Energietransferreaktionen beteiligt, sie fungieren als Redoxkatalysatoren und haben dynamische photophysikalische Eigenschaften. Daher wurde intensiv am Moleküldesign und an der Synthese von Oligoporphyrinen gearbeitet. Diese bieten einen Einblick in den Mechanismus des Elektronen- und Energietransfers und sind möglicherweise für den Einsatz in photonischen Bauelementen geeignet.^[1] Bei der Herstellung diskreter, kovalent verknüpfter Anordnungen von Porphyrinen scheint eine Grenze erreicht zu sein bei etwa zehn Porphyrineinheiten.^[2] Zur Synthese noch größerer Oligoporphyrine in vernünftigen Ausbeuten wurden Methoden der supramolekularen Chemie angewendet und so einige diskrete Porphyrinaggregate^[3–6] gezielt aufgebaut; die Selbstorganisation wurde bewirkt durch molekulare Erkennung über Wasserstoffbrückenbindungen,^[3] durch Koordination an Übergangsmetallionen,^[4] durch elektrostatische Wechselwirkungen^[5] und durch Selbstkoordination von Metallporphyrinen.^[6] Die größten diskreten Aggregate aus sechs oder mehr Bausteinen sind Quadrate aus vier über vier Übergangsmetallionen verknüpften Porphyrinen^[4] und eine Rosette aus sechs über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Porphyrinen.^[3b]

Wir beschreiben hier, wie sich diese Methode auf noch komplexere Systeme anwenden lässt, und beschreiben den Aufbau eines diskreten, supramolekularen Gitters aus neun Porphyrinen (Abb. 1). Die Selbstorganisation erfolgte durch Koordination von exocyclischen Pyridylgruppen dreier verschiedener Porphyrinderivate an zwölf Palladium(II)-dichlorid-Einheiten: Vier unterschiedliche Typen von Molekülen bilden so durch Selbstorganisation ein 25 nm² großes Gitter aus insgesamt einundzwanzig Bausteinen.^[7]

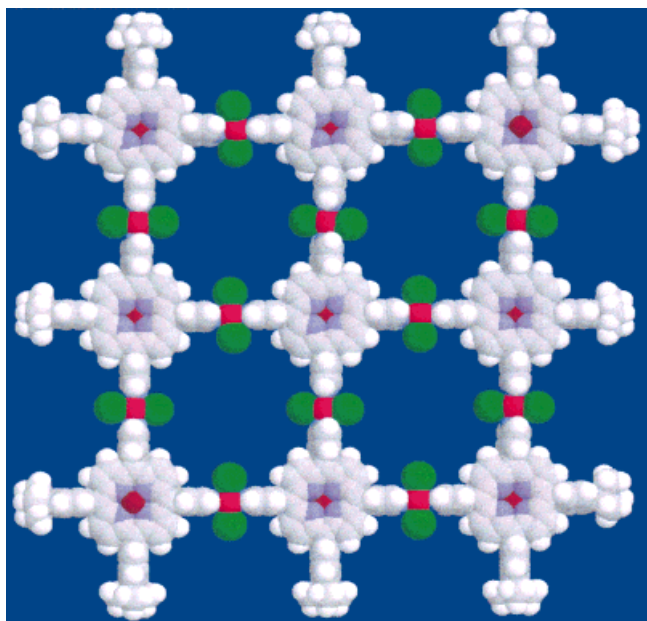
Diese Systeme sollten zum Verständnis der photonischen Kommunikation beitragen, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Chromophoren vermittelt wird; sie können als Modell für die Bildung molekularer Kanäle und

[*] Prof. Dr. C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko
Department of Chemistry, Hunter College
The City University of New York
New York, NY 10021 (USA)
Fax: (+1) 212-772-5332
E-mail: cdrain@shiva.hunter.cuny.edu
Prof. Dr. J. D. Batteas
Department of Chemistry, College of Staten Island
The City University of New York (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das RCMi an den National Institutes of Health (RR-03037), durch GRI-Fördermittel des Staates New York für das Hunter College, ein Forschungsstipendium des Hunter College für A.V. (NSF Career CHE-9732950) und ein CUNY-Collaborative-Forschungsstipendium für C.M.D. gefördert. Wir danken Vinita Tiwari und Suhel Ahmed für ihre Hilfe bei der Herstellung einiger der Porphyrine.

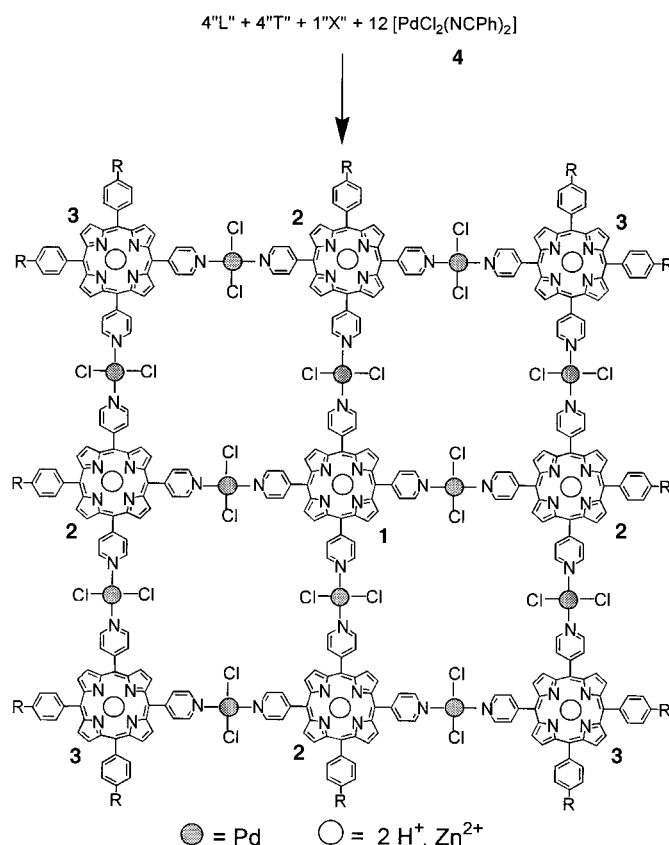


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

Abb. 1. Kalottenmodell des Porphyrin-Mosaiks **6b**.

Rezeptoren dienen, und sie bilden die Grundlage für die Entwicklung von Materialien, die z. B. nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen.^[1, 2] Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Makrocyclen sind gut bekannt und können somit als Parameter bei der Untersuchung der Kinetik, des Mechanismus und der Thermodynamik der Selbstorganisation verwendet werden. Die Bildung und Charakterisierung von Porphyrin-Quadraten, deren Selbstorganisation durch ein oder zwei verschiedene Übergangsmetallionen vermittelt wurde, wurde ausführlich beschrieben.^[4]

Der gezielte Aufbau der nonameren Gitter **5** und **6** gelang dadurch, daß die relativ labilen quadratisch-planaren Bis-(benzonitril)palladium(II)-dichlorid-Einheiten **4** eine *trans*-Anordnung erzwingen, die Edukte im richtigen Verhältnis eingesetzt wurden und die Substitutionsmuster der drei Porphyrine aufeinander abgestimmt waren: eine zentrale, X-förmige Einheit (Porphyrin **1**), vier seitlich angeordnete T-förmige Einheiten (Porphyrin **2**) und vier L-förmige Einheiten (Porphyrin **3**) an den Ecken (Schema 1). Die „molekulare Information“ der Komponenten und die Stöchiometrie (12Pd, 1 „X“, 4 „L“ und 4 „T“) begünstigen die Bildung der gewünschten Gitter. Aber auch die Reversibilität der Bindung zwischen dem Pyridyl-Liganden und dem Pd-Atom trägt entscheidend dazu bei, daß das offensichtlich thermodynamisch stabile Produkt entsteht. Die gewünschten Gitter bilden sich somit in einer Ausbeute von etwa 90% bei Raumtemperatur in weniger als einer halben Stunde, wenn man **4** zu einer geeigneten Mischung (Gesamtkonzentration < 10 µM) der Porphyrine in Chloroform, Alkanen oder Toluol gibt. Wird die Konzentration der Porphyrine auf etwa 20 µM erhöht, sinkt die Ausbeute auf unter 70%. Daß hier drei verschiedene Porphyrine vorliegen, ist eine wichtige Eigenschaft dieses Systems; jede beliebige Kombination aus freier Base und Metallverbindung kann somit zur Bildung der supramolekularen Aggregate eingesetzt werden, und die Positionen der Metallzentren sind vorhersagbar. In dieser Arbeit werden nur die All-H- und All-Zn-Komplexe vorge-

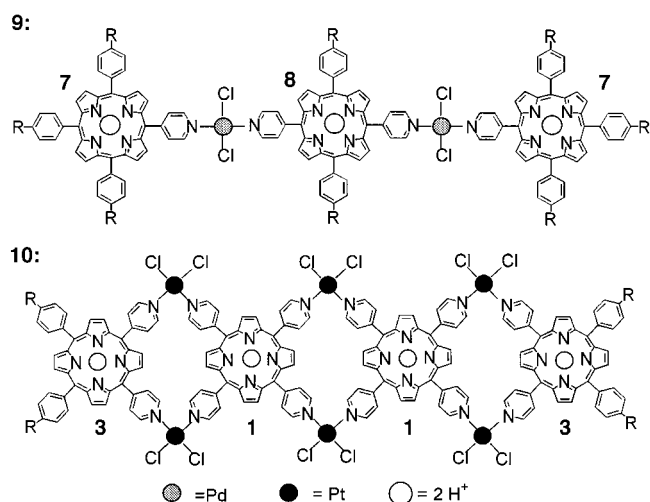
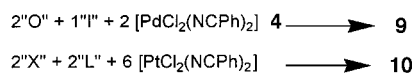


Schema 1. Durch Selbstorganisation aufgebaute, planare, nonamere Porphyringitter. Porphyrinbausteine: „T“: **2a**, R = Methyl; **2b**, R = *tert*-Butyl; „L“: **3a**, R = Methyl; **3b**, R = *tert*-Butyl; „X“: **1**. Gitter: **5a**, R = Methyl, ○ = 2H⁺; **5b**, R = *tert*-Butyl; ○ = 2H⁺; **6a**, R = Methyl, ○ = Zn²⁺; **6b**, R = *tert*-Butyl, ○ = Zn²⁺.

stellt, um die kinetischen und spektroskopischen Komplikationen zu vermeiden, die sich ergeben, wenn die Pyridylgruppe in axialer Position koordinativ an andere Metalloporphyrine bindet (Homokoordination).

Porphyrin-Bänder (Schema 2) lassen sich in ähnlicher Weise herstellen wie die Nonamere. So entsteht z. B. aus zwei Monopyridylporphyrinen **7b**, zwei I-förmigen Porphyrinen **8b** und zwei Äquivalenten **4** das Palladium-Porphyrin-Band **9b** als Mischung aus dem Dimer, dem Trimer und dem Tetramer im Verhältnis von ca. 3:8:2. Das Band **10a**, das durch Mischen der Porphyrine **1** und **3** („X“ und 2 „L“) nach 4–5 Tagen bei 40 °C entsteht, liegt als Mischung aus dem Trimer, dem Tetramer und dem Pentamer im Verhältnis von ca. 2:4:1 vor. Dies wurde durch Elektrospray(ES)-MS nachgewiesen. Die asymmetrische Verteilung der Einheiten ist wahrscheinlich auf Entropiegründe und unterschiedliche Löslichkeit zurückzuführen.

Bei der Titration von **4** in eine Lösung der Porphyrine in Toluol, Alkanen oder Chloroform erhält man im UV/Vis-Spektrum des Porphyrins sowohl bei der Q- als auch der B-Bande (Soret-Bande) des Porphyrins einen eindeutigen isobestischen Punkt, d. h., in Lösung bildet sich nur eine einzige Verbindung.^[8] Die deutliche Verbreiterung bei gleichzeitig verminderter Intensität und Rotverschiebung der Soret-Bande ist für elektronisch gekoppelte Porphyrine typisch. In geringerem Ausmaß gilt dies auch für die Pd-verknüpften dimeren und tetrameren Aggregate und andere Quadrate.^[4]



Schema 2. Durch Selbstorganisation gebildete Porphyrinbausteine: „L“: **3a**, R = Methyl; **3b**, R = *tert*-Butyl; „O“: **7a**, R = Methyl; **7b**, R = *tert*-Butyl; „I“: **8a**, R = Methyl; **8b**, R = *tert*-Butyl. Bänder: **9a**, R = Methyl, ○ = 2 H⁺; **9b**, R = *tert*-Butyl, ○ = 2 H⁺; **10a**, R = Methyl, ○ = Zn²⁺; **10b**, R = *tert*-Butyl, ○ = Zn²⁺.

Geht man vom Pt-verknüpften Dimer zum linearen Tetramer **10a** oder **10b** über, so stellt man eine Rotverschiebung (bei Linienverbreiterung) von etwa 2 nm pro Porphyrineinheit fest. Dies gilt auch für die Pd-verknüpften Bänder **9a** und **9b**. Diese Ergebnisse sowie UV/Vis-Daten aus einer früheren Arbeit^[4a] deuten darauf hin, daß die Zahl der Porphyrine in einem Aggregat sowie ihre relative Anordnung zueinander sehr wichtig sind.

Die Fluoreszenzemission einer stöchiometrischen Mischung der Porphyrine wird zu über 90 % unterdrückt, wenn **4** in die Lösung titriert wird und sich das Mosaik-Nonamer **5b** bildet. Dies wird durch Untersuchungen zur Lebensdauer des angeregten Zustands bestätigt: Die mittlere Lebensdauer bei einer Mischung der Porphyrine in Toluol bei Raumtemperatur beträgt 12 ns, für das Gitter < 1 ns.^[9] Die Intensität der Fluoreszenzemission des Tetrapyrindylporphyrins **1** nimmt mit jedem gebundenen Palladiumkomplex [Pd₂Cl₄(Ph₃P)₂], der immer nur eine Pyridyleinheit binden kann (was durch Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauer bestätigt wird), aufgrund des Schweratomeffekts quadratisch ab. Auf dieser Grundlage würde man eine durch den Schweratomeffekt verursachte Fluoreszenzunterdrückung des Nonamers von etwa 57 % erwarten. Daß die Fluoreszenz bei den Gittern deutlich stärker unterdrückt wird, ist wahrscheinlich auf einen Energietransfer zwischen den Porphyrineinheiten und auf eine gewisse π -Stapelung der Nonamere zurückzuführen.^[9]

Die ¹H-NMR-Titrations haben einen ähnlichen Verlauf wie bei anderen Porphyrinquadraten;^[4] die Signale der Pyridylprotonen werden in charakteristischer Weise verschoben, wenn ein Metallion koordiniert ist. In der Ausgangsmischung der Porphyrine (1 „X“, 4 „T“ und 4 „L“) gibt es vier Sätze von Protonen in α -Stellung zum Pyridyl-Stickstoffatom. Statt des erwarteten Dubletts enthält das ¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Multiplett bei $\delta = 9.05$. Bei der Titration von **4**

in eine 10 μM Mischung aus **2b**, **3b** und **4** werden diese Multipletts kleiner, während bei $\delta = 9.45$ neue Signale auftreten. Die Signale der *tert*-Butylprotonen werden in typischer Weise verschoben (aus einem Signal bei $\delta = 1.621$ werden zwei Signale im erwarteten Verhältnis von 2:1 bei $\delta = 1.627$ und 1.634) und verbreitern sich etwas. Die Ausbeute an **5b** ist größer als 80 %, wie sich aus den Signalverläufen ermitteln läßt. Die neuen Signale sind zwar breiter, was mit der stark angewachsenen Molekülgröße und der langsameren Bewegung des Aggregats im Einklang ist, doch läßt sich aus den Linienbreiten entnehmen, daß die in Lösung vorliegenden Moleküle die für **5b** erwartete Größe haben. Wie früher beschrieben wurde,^[4a] bildet das Zink-Porphyrin-Aggregat **6b** bei der Titration mit 4.5 Äquiv. 4,4'-Bipyridin (bpy) eine Sandwichverbindung aus neun bpy-Molekülen zwischen zwei nonameren Zink-Porphyrin-Aggregaten, d.h., in einem System liegen achtzehn Porphyrineinheiten vor. Dies wird durch neue NMR-Signale der bpy- α -Protonen bei $\delta = 2.2$ und 5.2 mit einer Verbreiterung um etwa 50 % eindeutig belegt. Dies ist wiederum im Einklang mit der Bildung einer viel größeren Spezies und nicht mit der einer Polymermischung.

Lichtstreuungsmessungen zufolge liegen in Lösung 5–7 nm große Cluster vor. Je nach Lösungsbedingungen führt die Abscheidung nonamerer Gitter auf gereinigten Glas-Substraten zur Bildung von Nanopartikel-Clustern. Die Charakterisierung der dreidimensionalen Anordnung dieser Cluster durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) deutet darauf hin, daß die nonameren Aggregate auf der Glasoberfläche säulenartige Strukturen bilden, möglicherweise in Form von Nanokristallen. Die Höhe der Cluster liegt zwischen 1.3 und 39 nm, wobei 75 % der Cluster zwischen 4.5 und 6.5 nm groß sind. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Lichtstreuungsmessungen. Die 5 nm großen einzelnen Nonamere wurden auf der Glasoberfläche nicht nachgewiesen. Da die Bilder der Cluster jedoch annähernd dem erwarteten AFM-Spitzenprofil entsprechen, ist der Querschnitt der Säulen aus Nonameren auf der Oberfläche wahrscheinlich kleiner als der nominale Krümmungsradius der AFM-Spitze (ca. 20 nm). Somit läßt sich aus den scharfen und deutlichen Bildern der Spitzenstruktur (Abb. 2) schließen, daß die Nonamere sich als etwa $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ große Stapel auf der Glasoberfläche ablageren. Diese Anordnung wird durch eine signifikante

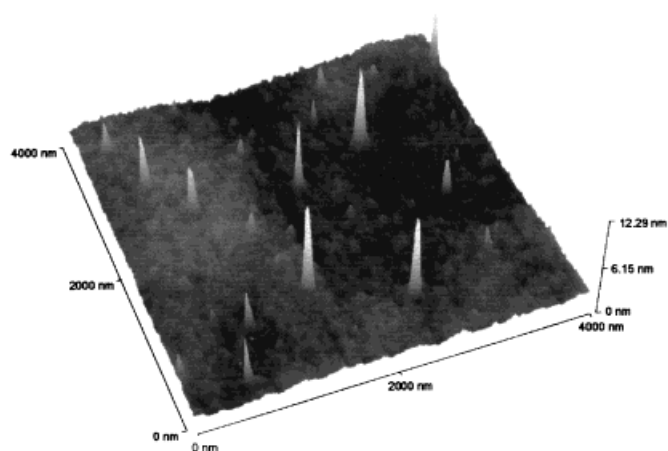


Abb. 2. AFM-Bild von **5b** auf einer Glasoberfläche; man erkennt die scharf abgebildete Struktur der säulenartigen Stapel der nonameren Gitter.

intermolekulare π -Stapelenergie von etwa 5 kcal mol⁻¹ pro Porphyrinfläche in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Konzentration begünstigt.

Weitere Belege für die Bildung der Gitter und Bänder wurden mit verschiedenen Methoden erbracht: dynamische Lichtstreuung und Gelchromatographie für **5a**, **5b**, **10a** und **10b**; ES-MS für **10a** und **10b** und Gasphasen-Osmometrie für **5a** und **5b**. Die ES-Massenspektren der vier nonameren Gitter (in CHCl₃ mit 0.3 % Essigsäure oder Trifluoressigsäure) enthalten die erwarteten Signale der dreifach und vierfach geladenen Molekülonen.^[8] Dabei sind die typischen, im wesentlichen auf Cl und Pd zurückzuführenden Isotopenverteilungsmuster bei der Identifizierung des drei- und vierfach protonierten Nonamers von großem Nutzen. Es gibt auch Peaks, die der Abspaltung von drei oder vier Cl entsprechen.^[8]

Alle Daten zusammen belegen die Bildung der etwa 25 nm² großen nonameren Gitter, deren Größe zwischen der von Molekülen und Polymeren liegt. Es ist also möglich, derartige große und komplexe Aggregate aus starren Molekülen wie Porphyrinen durch Selbstassoziation gezielt aufzubauen, indem man Bausteine und Metallkomplexe mit geeigneter Geometrie verwendet. Durch die Art der Metallionen, der Metalloporphyrine und der Substituenten an den β -Pyrrol-Positionen, z.B. Br, NO₂ oder NH₂, sollten sich die Eigenschaften dieser Aggregate leicht steuern lassen.

Experimentelles

Die Porphyrine **1**, **2a**, **3a**, **7a** und **8a** werden entweder durch Adler^[10a] oder durch Hochtemperaturmethoden^[10b] hergestellt aus einer 2:2:4-Mischung aus 4-Methylbenzaldehyd, Pyridin-4-carbaldehyd und Pyrrol. Die sechs möglichen Verbindungen werden durch Hexan-Toluol-Chloroform-Gradientenelution an zwei Flash-Chromatographiesäulen getrennt. **2b**, **3b**, **7b** und **8b** werden in ähnlicher Weise synthetisiert. Diese Verbindungen sind zwar neue Derivate, doch wurden die Stamm-Pyridylverbindungen schon beschrieben. Alle Ausgangsporphyrine lieferten mit den angegebenen Strukturen übereinstimmende UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektren, ebenso die Gitter und Bänder. Weiterhin wurden Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektren der Ausgangsporphyrine und ES-Massenspektren der Gitter und Bänder erhalten.

Synthese der Gitter und Bänder (Beispiel **5b**): Zu einer Lösung aus **1** (0.222 μ M), **2b** (0.888 μ M) und **3b** (0.888 μ M) wurde **4** in 4 Aliquoten so zugegeben, daß zwischen jeder Zugabe mindestens 5 min lagen und eine Konzentration von 2.66 μ M erreicht wurde. Üblicherweise wurde die Reaktion in einer 3-mL-Küvette durchgeführt; der Reaktionsverlauf wurde über die Änderung der UV/Vis-Spektren verfolgt (siehe Hintergrundinformationen, Abb. 1). Die Gitter mit dem Zinkkomplex wurden auf ähnliche Weise erhalten. Die Löslichkeit des nonameren Gitters wird erhöht, wenn die Methylgruppe an den Phenylringen durch eine *tert*-Butylgruppe ersetzt wird (die Konzentrationen von **1a**, **2a** und **3a** bei der Synthese von **5a** und **6a** sind <1 μ M). Bei der Koordination eines Pd-Komplexes mit nur einer Bindungsstelle eines Monopyridylporphyrins wird eine Rotverschiebung der Soret-Bande um etwa 1 nm und eine leichte Verbreiterung festgestellt; wenn **1a** oder **1b** vier dieser Pd-Komplexe binden, tritt eine Rotverschiebung der Soret-Bande von etwa 4 nm und eine Verbreiterung um weniger als 10 % auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels lassen sich **5a** und **5b** nur sehr schlecht wieder lösen, wahrscheinlich aufgrund von π -Stapelwechselwirkungen. Daher wurden die Gitter in Lösung in einer Inertgas-Atmosphäre unter Lichtausschluß aufbewahrt; so waren sie über mehrere Monate stabil. Die Bänder **9a** und **9b** wurden auf ähnliche Weise hergestellt (siehe oben); bei den Bändern **10a** und **10b** mußte jedoch 5–6 d bei etwa 40 °C unter Lichtausschluß und in einer Stickstoff-Atmosphäre kräftig gerührt werden.

AFM-Daten wurden mit einem Topometrix-Explorer-Mikroskop (als Einzelgerät) in einer mit trockener Luft (relative Feuchte <2 %) gefüllten Klimakammer erhalten. Die Datenaufnahme erfolgte im Attraktions-

Nichtkontakt-Modus, um eine Veränderung der Oberflächenmerkmale zu vermeiden. Bei Verwendung des Gleichstrom-Kontakt-Modus mit konstantem Potential wurden die Nanopartikel beschädigt. Die Glasplättchen wurden gereinigt, 3 h in eine 0.5 μ M Lösung von **5a** getaucht und i. Vak. getrocknet. Bei Kontrollversuchen mit monomeren Porphyrinen, Mischungen von Porphyrinen und den Pd-Edukten wurden keine erkennbaren Strukturen gefunden. Die Ergebnisse waren mit vielen verschiedenen Proben und AFM-Spitzen reproduzierbar. Die leicht herzustellenden Nanopartikel bieten einen gut reproduzierbaren Zugang zu AFM-Bildern hoher Qualität.

Eingegangen am 25. November 1997,
veränderte Fassung am 22. Mai 1998 [Z11194]

Stichwörter: Koordinationschemie • Kraftmikroskopie • Nanostrukturen • Porphyrinoide • Selbstorganisation

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153–180.
- [2] a) S. Anderson, H. L. Andersen, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2247–2254; b) D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657–1658; c) D. Fenyö, B. T. Chait, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, 1, 93–99.
- [3] a) C. M. Drain, R. Fischer, E. Nolen, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 243–245; b) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337–338.
- [4] a) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; b) H. Yuan, L. Thomas, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2808–2817; c) P. J. Stang, J. Fan, B. Olenyuk, *Chem. Commun.* **1997**, 1453–1454; d) R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422–5437.
- [5] a) C. M. Drain, D. Mauzerall, *Biophys. J.* **1992**, 63, 1556–1563; b) K. Araki, M. J. Wagner, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1996**, 5393–5398.
- [6] K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1995**, 765–766.
- [7] Während Koordinationspolymere schon seit Jahrzehnten bekannt sind, erleben diskrete Koordinations-Aggregate mit geordneter Struktur derzeit eine Renaissance: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; b) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; c) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4096–4097; d) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669–1680; e) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 507–518.
- [8] a) Die UV/Vis-Spektren (siehe Hintergrundinformationen, Abb. 1) wurden an 0.5 μ M Lösungen in Toluol aufgenommen (Bildung des Nonamers **5b** aus der Porphyrinmischung **1** + **2b** + **3b**), Soret-Banden (Halbwertsbreiten) in nm: 418.9 (15.3) → 408.4 (23.2), 425.9 (18.2), 439.6 (20.4). b) Das Elektrospray-Massenspektrum (HP-1100 LC/MS, Direktinjektion mit 0.1 mL min⁻¹, Trägergas (N₂) mit 1 mL min⁻¹, Ionisierungsspannung 150 kV, Positivionen-Modus) von **5a** wurde in CHCl₃ mit 0.3 % Essigsäure aufgenommen (siehe Hintergrundinformationen, Abb. 3) und enthält Signale des dreifach und vierfach protonierten Nonamers bei *m/z* = 2619 bzw. 1965. Außerdem treten Peaks für Ionen auf, die durch Abspaltung von drei und vier Cl entstehen, bei *m/z* = 2583 bzw. 1928. Gasphasen-Osmometrie-Untersuchungen erfolgten in Toluol und wurden mit Polystyrolproben mit bekanntem mittlerem Molekulargewicht kalibriert. c) ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃; siehe Hintergrundinformationen, Abb. 4) für die Bildung von **5b** aus **1** + **2b** + **3b**: α -Pyridyl (δ = 9.051 → 9.454), β -Pyridyl (δ = 8.13 → 8.32), *tert*-Butyl (δ = 1.621 → 1.627 und 1.634), Pyrrol-NH (δ = -2.816, -2.866, -2.906 → -2.786, -2.811, -2.840). Die Halbwertsbreite der Methyl-Signale vergrößert sich bei der Reaktion von ca. 2 auf 4.2 Hz.
- [9] Fluoreszenzlöschung (supramolekulares Gitter/Porphyrin-Mischung mit derselben optischen Dichte): **5a** (ca. 87 % in Toluol, ca. 93 % in CCl₄), **5b** (ca. 90 % in CHCl₃ oder Alkanen), **9a** (14 % in Toluol), **10a** (18 % in Toluol). Die vollständige photophysikalische Charakterisierung dieser Systeme wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] a) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145–3148; b) C. M. Drain, X. Gong, *Chem. Commun.* **1997**, 2117–2118.