

Toposelektive und chiroselektive Selbstorganisation anorganischer [2×2]-Gitter mit unterschiedlichen oktaedrisch koordinierten Metallzentren

Dario M. Bassani, Jean-Marie Lehn,* Katharina Fromm und Dieter Fenske

Die Selbstorganisation spezifischer supramolekularer Architekturen aus einer Gruppe organischer Liganden und Metallionen heraus beruht darauf, daß die Metallionen die Strukturinformationen verarbeiten, die in den Liganden gespeichert sind. Der Algorithmus dafür ist durch die Koordinationsgeometrie der Metallionen festgelegt.^[1] Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Liganden mit zweckmäßiger Art, Zahl und Anordnung der Bindungsstellen zu konstruieren und geeignete Metallionen auszuwählen.

Es wurden bereits zahlreiche komplexe anorganische Strukturen erhalten, bei denen dieses Konzept realisiert ist,^[1, 2] darunter von uns hergestellte Doppel- und Tripelhelix-Komplexe^[1, 2c, 3, 4] sowie rechen-^[5] und gitterartige^[6, 7] Anordnungen. Eine höhere Komplexität ist durch die Mehrkomponenten-Selbstassoziation von verschiedenen Liganden und Metallionen erreichbar, z. B. bei der Bildung zylindrischer Käfige mit mehreren Kammern.^[1, 2b, 8] Liganden mit mehreren Bindungsstellen können spontan Komplexe bilden, die unterschiedliche Metallionen an definierten Positionen enthalten; dies wurde z. B. bei Helicaten^[9] und großen Mehrkomponenten-Komplexen^[10] verwirklicht.

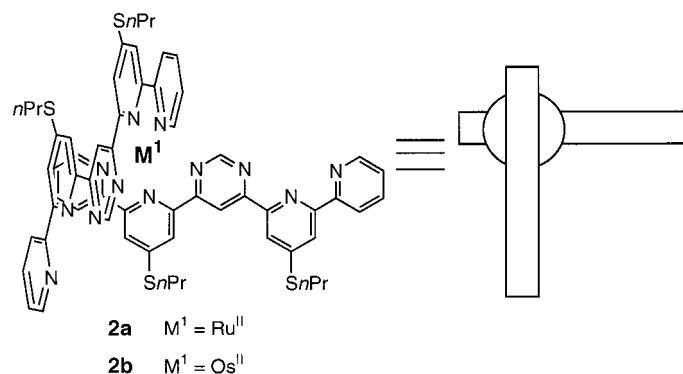
Es werden aber auch Strategien benötigt, die zu Toposelektivität führen, Strategien also, die einen gezielten Einbau von Metallionen an spezifischen Bindungsstellen und schließlich in einer vorgegebenen räumlichen und zeitlichen Abfolge in einer komplexen Struktur ermöglichen. Dies könnte durch schrittweisen Aufbau des Komplexes erfolgen oder durch die Einführung und Abspaltung von Schutzgruppen. Wir beschreiben hier eine solche Strategie zur Synthese der Gitterverbindungen **1a–e**, die verschiedene Metallionen an definierten Positionen enthalten. [2×2]-Gitterverbindungen mit

je zwei Metallionen zweier Sorten können als *syn*- oder *anti*-Topoisomere vorliegen. Die gerichtete Bildung der *anti*-Strukturen **1a–d** ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum



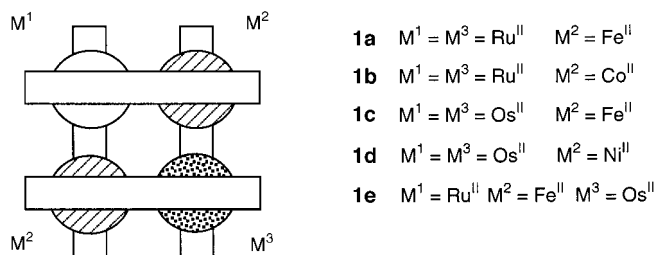
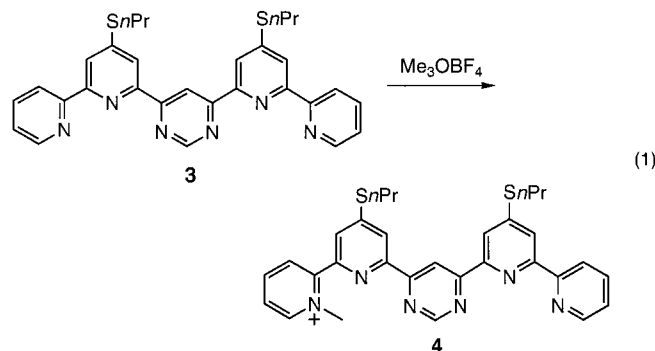
gezielten Zugriff auf bestimmte Positionen in derartigen Anordnungen und zur Entwicklung supramolekularer Spezies mit maßgeschneiderten elektrochemischen, photochemischen und magnetischen Eigenschaften.

Die Selbstorganisation von ditopen Liganden mit zwei Bindungsstellen analog zu denen von 2,2':6',2''-Terpyridin und vier identischen, eine oktaedrische Koordination bevorzugenden Metallionen zu [2×2]-Gittern wurde bereits beschrieben.^[5] Die Komplexe **1a–d**, die je zwei Arten oktaedrisch koordinierter Metallionen an entgegengesetzten Ecken enthalten und somit eine *anti*-Struktur aufweisen, wurden durch Umsetzung der entsprechenden Ruthenium(II)- bzw. Osmium(II)-haltigen Vorstufen **2a** und **2b** mit anderen



Metallionen (Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II}) erhalten. Zur Vermeidung einer Umverteilung der Metallzentren müssen die Metallionen schrittweise in der Reihenfolge abnehmender Stabilität der zu bildenden Koordinationszentren eingeführt werden. Aus diesem Grund wurden Ruthenium(II) und Osmium(II) zuerst eingebaut.

Die Einkernkomplexe **2a** und **2b** wurden auf andere Weise aus dem Liganden **3**^[11] synthetisiert: Für **2a** mußte eine der beiden Bindungsstellen von **3** vorübergehend durch Monomethylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in siedendem 1,2-Dichlorethan geschützt werden [Gl. (1)].^[12] Die



[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. D. M. Bassani
 Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
 Université Louis Pasteur, CNRS ESA-7006
 4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
 Fax: (+33) 3-88411020
 E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr
 Dr. K. Fromm, Prof. Dr. D. Fenske
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

bevorzugte Methylierung des endständigen Pyridinrings war zu erwarten, da die inneren Pyridinringe sterisch stärker gehindert sind und die Stickstoffatome der Pyrimidineinheit weniger nucleophil sind. Der an beiden terminalen Pyridinringen methylierte Ligand entstand ebenfalls in geringer Menge, konnte aber chromatographisch einfach abgetrennt werden. Durch Umsetzung von **4** mit RuCl_3 in Ethanol/Wasser, anschließende Demethylierung mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) im Überschuß^[11] in siedendem Acetonitril und chromatographische Reinigung (an Al_2O_3 in Acetonitril/Toluol 1/1) wurde **2a** als dunkelpurpurfarbener Feststoff erhalten. **2b** entstand hingegen direkt durch die Umsetzung von Ammoniumhexachloroosmat mit zwei Äquivalenten **3** in siedendem Ethylenglykol (40% Ausbeute nach Chromatographie). Die gegenüber Ru^{II} -Komplexen größere kinetische Trägheit von Os^{II} -Komplexen bei Ligandenaustauschreaktionen erleichtert möglicherweise die Beendigung der Reaktion nach der Komplexbildung des ersten Metallions.

Der Zusatz einer Lösung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril zu einer Lösung von **2a** oder **2b** bewirkte in wenigen Minuten einen Farbumschlag von Purpur nach Dunkelgrün. Die Isolierung und Reinigung der entstandenen Komplexe lieferte **1a** und **1c** als dunkelgrüne Feststoffe in 90 bzw. 70% Ausbeute. Die Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrometrie bestimmt, und die *anti*-Struktur wurde durch die ^1H -NMR-Spektren bestätigt, denen zufolge die Umgebungen der beiden Bindungsstellen von **3** verschieden sind.^[13]

Bei der Reinigung fiel die Affinität der Komplexe zu Chloridionen auf: Um Chlorid vollständig durch Hexafluorophosphat zu ersetzen, waren wiederholte Fällungen aus Lösungen nötig, die NH_4PF_6 -Lösung im Überschuß enthielten. Im Falle von **1a** ließ das FAB-Massenspektrum eines durch unvollständigen Ionenaustausch entstandenen Komplexes die Anwesenheit von mindestens einem Chloridion erkennen, das bei der Ionisation der Probe nicht verlorengegangen war. Die Anwesenheit von Chloridionen beeinflusst auch das ^1H -NMR-Spektrum; vor allem werden die Signale der H-Atome in den Positionen 2 und 5 der zentralen Pyrimidineinheit deutlich verbreitert und nach tiefem Feld verschoben. Ein ähnliches Verhalten wurde bei **1c** festgestellt. Eine starke Bindung von Chloridionen an ein fünfkerniges zirkuläres Helicat ist bereits beschrieben worden.^[4]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung gezüchtet. Die Analyse^[14] bestätigt die $[2 \times 2]$ -Gitterstruktur des Komplexes (Abb. 1) sowie die Anwesenheit von zwei Chloridionen und einem Acetonitrilmolekül in der näheren Umgebung. Eines der Chloridionen befindet sich 6.815 \AA oberhalb der Ebene der vier Metallionen, das andere hingegen tief im zentralen Hohlraum des Komplexes (ca. 1.320 \AA unterhalb der Ebene). Es ist wahrscheinlich das fester gebundene der beiden Ionen. Sowohl die Ruthenium- als auch die Eisenionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die endständigen Pyridinringe zum Metallzentrum hin verschoben sind. Während $[2 \times 2]$ -Gitterstrukturen mit vier identischen Metallionen achiral sind, ist **1a** chiral, und die Elementarzelle enthält beide Enantiomere.

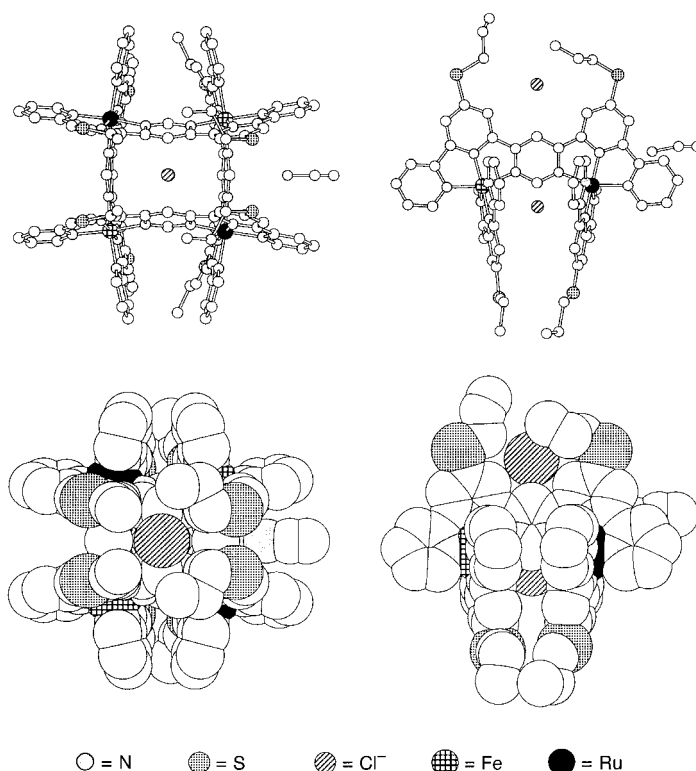


Abb. 1. Darstellung der Struktur von **1a** im Kristall als Kugel-Stab-Modell (oben) und als Kalottenmodell (unten), Ansicht jeweils von oben (linke Bildhälfte) und von der Seite (rechte Bildhälfte). Nur eine der beiden enantiomeren Formen ist gezeigt (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 1.991, Ru1-N2 1.958, Ru1-N3 2.036, Fe1-N4 2.008, Fe1-N5 1.923, Fe1-N6 2.020; N1-Ru1-N2 79.3, N2-Ru1-N3 79.2, N4-Fe1-N5 78.7, N5-Fe1-N6 80.2.

Die Bildung von Gitterverbindungen wie **1a–1d** ist ein interessanter Fall von stereospezifischer Selbstselektivität während der Selbstorganisation.^[15] Die Vorstufen **2a** und **2b** sind selbst chiral und entstehen als racemische Gemische aus achiralen Komponenten. Das Entstehen einer Gitterstruktur in Gegenwart eines zweiten Metallions erfordert das Zusammenfügen zweier Teilstrukturen (**2a** bzw. **2b**) gleicher Konfiguration (*R+R* oder *S+S*; Abb. 2). Die erhaltenen hohen

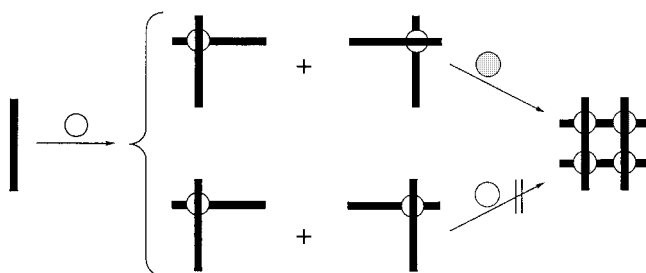


Abb. 2. Bildung einer $[2 \times 2]$ -Gitterstruktur aus zwei chiralen Komponenten; nur die homochirale (oben), nicht aber die heterochirale Kombination (unten) führt zur gitterartigen Anordnung.

Ausbeuten lassen die Effizienz der stereospezifischen Selbstselektion und die Diastereoselektivität des Selbstorganisations-Prozesses erkennen. Die Verknüpfung zweier enantiomerer Vorstufen **2** zum entsprechenden *meso*-Diastereomer

(*R,S*) ist aus geometrischen Gründen ausgeschlossen. Interessant ist die Analogie zwischen der Zerlegung einer [2×2]-Gitterstruktur in zwei gleichartig konfigurierte Teilstrukturen vom Typ **2** und der als „coupe du roi“ („Königsschnitt“) bezeichneten Teilung eines achiralen Objekts in zwei identische homochirale Komponenten.^[16]

Metallo-Supramoleküle, in denen verschiedene Metallionen kombiniert sind, könnten infolge der definierten Anordnung der Metallzentren interessante optische und elektrochemische Eigenschaften haben. Dies gilt auch für die Gitterkomplexe, bei denen die elektronische Kommunikation zwischen benachbarten Metallzentren durch ihre räumliche Nähe und die Anwesenheit der verbrückenden Pyrimidineinheit gewährleistet ist. Die Cyclavoltammogramme (Tabelle 1) von **2a** und **2b** enthalten Peaks für eine

Tabelle 1. Elektrochemische Daten der Komplexe **2a**, **2b**, **1a** und **1c**.^[a]

Komplex	$E^{\circ}(\text{Ox})$ [V vs. SCE]	$\Delta E^{\circ}(\text{Ox})$ [mV]	$E^{\circ}(\text{Red})$ [V vs. SCE]	$\Delta E^{\circ}(\text{Red})$ [mV]
2a	+1.12		−0.86 −1.03 ^[b]	
2b	+0.92		−0.82 −1.04 ^[b]	
1a	+1.32	170	−0.34 −0.40 −1.09 −1.22 −1.46 ^[b]	140
1c	+1.01 +1.52		−0.37 −0.57 −1.08 −1.19 −1.35 ^[b]	160

[a] Gemessen in Acetonitril; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{−1}; Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆. [b] „Stripping peak“.

reversible Oxidation bei +1.12 und +0.92 V gegen die Standard-Kalomelektrode (SCE). Im Falle von **2b** führt die Bildung des Komplexes **1c** mit Fe^{II} zu einem zweiten Peak bei +1.52 V, der auf die reversible Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} zurückzuführen ist. Wegen der Anwesenheit der Fe^{II}-Atome sind die Oxidationspotentiale der Osmium-Zentren in **1c** gegenüber dem von [Os^{II}(terpy)₂] (+1.01 V; terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) erhöht. Im Unterschied hierzu ist im Cyclovoltammogramm von **1a** nur ein breiter Oxidationspeak bei +1.32 V zu sehen; hier legt die große Differenz von 170 mV zwischen den Potentialwerten für beide Durchlaufrichtungen nahe, daß es sich um zwei eng benachbarte Oxidationssignale handelt. Im negativen Potentialbereich lassen sich Reduktionen an den Liganden detektieren. Nach der reversiblen Reduktion der Pyrimidinringe bei −0.86 V für **2a** und −0.82 V für **2b** folgt eine weitere Reduktion bei −1.03 V für **2a** und −1.04 V für **2b**, die zur Adsorption des nunmehr ungeladenen Komplexes an der Elektrode führt. Die Reduktion der Pyrimidingruppen in den Gitterkomplexen wird durch deren hohe Gesamtladung erleichtert.

Vor kurzem wurde gezeigt, daß [2×2]-Gitter mit vier Co^{II}-Ionen molekülbedingte antiferromagnetische Eigenschaften

haben.^[17] Die hinsichtlich der Metallzentren heterogenen Gitterkomplexe **1b** (Ru^{II}/Co^{II}) und **1d** (Os^{II}/Ni^{II}) wurden hergestellt, um die Vielseitigkeit dieses Systems zu untersuchen und neue Materialien zu erforschen, deren Magnetismus molekülbedingt ist. **1b** wurde in 90 % Ausbeute als grüner Feststoff aus einer Lösung von **2a** in Nitromethan und Co(BF₄)₂ erhalten. In ähnlicher Weise führte der Zusatz von Ni(ClO₄)₂ zu einer Lösung von **2b** in Acetonitril bei Raumtemperatur zur Isolierung von **1d** (blauer Feststoff) in 70 % Ausbeute.

Die gezielte Herstellung derartiger Mehrkomponenten-Anordnungen wurde auf Systeme mit drei verschiedenen Metallionen ausgeweitet. So führte der Zusatz von Fe^{II} zu einer Lösung von **2a** und **2b** in äquimolaren Mengen zur Bildung von **1e** (mit einem Ru^{II}-Ion und einem Os^{II}-Ion, zwischen denen zwei Fe^{II}-Ionen liegen), **1a** und **1c** im Verhältnis 2:1:1. Der Nachweis von **1e** und die Bestimmung des Produktverhältnisses wurden FAB-massenspektrometrisch und ¹H-NMR-spektroskopisch durchgeführt.

Die Möglichkeit, unterschiedliche Metallionen an definierten Bindungsstellen eines Metallo-Supramoleküls zu positionieren, ebnet den Weg zur Entwicklung neuer Verbindungen mit besonderen elektrochemischen, photochemischen und magnetischen Eigenschaften, die auf der Wechselwirkung zwischen verschiedenen, in einer besonderen Anordnung fixierten Metallionen beruhen. Solche Systeme sind interessant als anorganische supramolekulare Vorrichtungen und funktionstragende Bauelemente in der Nanotechnologie. Somit ist die spontane, aber gerichtete Bildung der topoiso-meren Komplexe mit verschiedenen Metallionen (gleicher oder unterschiedlicher Koordinationsgeometrie) ein wichtiger Fortschritt. Die zusätzliche Bindung von Substraten wie Chloridionen im zentralen Hohlraum kann zur weiteren Modifizierung der Eigenschaften der Komplexe genutzt werden. Interessant an der hier beschriebenen Selbstassoziation ist auch ihre Diastereoselektivität und Selbstselektivität, wobei sich ausschließlich gleichartig konfigurierte Komponenten zu einer Gitterstruktur vereinigen. Die Erweiterung der hier beschriebenen Untersuchungen auf Metallo-Supramoleküle höherer Ordnung und Komplexität ist im Gange.

Eingegangen am 30. März 1998 [Z11659]

Stichwörter: Koordinationschemie • Mehrkernkomplexe • N-Liganden • Supramolekulare Chemie • Übergangsmetalle

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, 1996; b) P. N. W. Baxter in Lit. [2a], S. 165–211; c) E. C. Constable in Lit. [2a], S. 213–252; d) M. Fujita in Lit. [2a], S. 253–282.
- [3] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* 1997, 97, 2005.
- [4] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1838; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10956.
- [5] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1292; G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske,

- Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122.
- [6] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284.
- [7] G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842.
- [8] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] V. C. M. Smith, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2733.
- [10] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99.
- [11] Synthese des Liganden **3**: D. M. Bassani, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997** *134*, 897.
- [12] S. Serroni, G. Denti, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4251.
- [13] Genauere Angaben zur Synthese und den physikalischen Eigenschaften der Komplexe werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1a**: $C_{120}H_{112}Fe_2Ru_2S_8 \cdot 2Cl \cdot 6PF_6 \cdot 3CH_3CN$; Datensammlung auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei 200 K, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), monoklin, Raumgruppe $P2(1)/m$, $a = 17.127(3)$, $b = 29.381(6)$, $c = 18.348(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.08(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8915(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.59 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3486$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.294 \text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.16^\circ$, $-20 \leq h \leq 9$, $-35 \leq k \leq 30$, $-22 \leq l \leq 22$. Strukturlösung und -verfeinerung: 23755 Reflexe; von 12527 unabhängigen Reflexen [$R(\text{int}) = 0.1231$] wurden 12526 zur Verfeinerung von 368 Parametern verwendet. Die Struktur wurde gegen F^2 verfeinert (Volle-Matrixkleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung); GOF für $F^2 = S = 1.073$, $R1 = 0.1675$ [$R1 = 0.2250$ (alle Werte)], $wR2 = 0.4523$ [$wR2 = 0.5358$ (alle Werte)]; max./min. Restelektronendichte: $+1.556/-1.877 \text{ e \AA}^{-3}$. Wegen der Anwesenheit beider Enantiomere wurden die Metallpositionen als eine 1:1-Mischung von Eisen und Ruthenium berechnet, was zu einer zentrosymmetrischen Raumgruppe führte. Die Struktur des kationischen Komplexes wurde isotrop verfeinert. Bei der Berechnung der Atompositionen in Ringen wurde außer bei den zentralen Pyrimidinringen eine Anordnung in regelmäßigen Sechsecken vorausgesetzt. Bei den Lösungsmittelmolekülen und den Anionen liegt erhebliche Fehlordnung vor; hier erfolgte die Verfeinerung isotrop nach einem Splitatom-Modell; nur die Positionen der Chloridionen wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoff-Positionen wurden berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101633“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843.
- [16] R. Glaser, *Struct. Chem.* **1990**, *2*, 479; *Chirality* **1993**, *5*, 272.
- [17] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390.

π -Wechselwirkung zwischen zwei Pyrrolringen: ein neuartiges Porphyrindimer

Spencer Knapp,* Jayasree Vasudevan, Thomas J. Emge, Byron H. Arison, Joseph A. Potenza* und Harvey J. Schugar*

Das elektronische Kernstück des bakteriellen Lichtsammelsystems besteht aus zwei Bakteriochlorophyll-Chromophoren, die in π -Wechselwirkung miteinander stehen, dem „special pair“.^[1] Sie unterscheiden sich von den benachbarten Antennen- und Hilfspigmenten durch eine völlige Überlappung der π -Systeme ihrer Pyrrol-1-Ringe.^[2] Wir berichten hier über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung eines Modellsystems (**1**) für das „special pair“ (Abb. 1). Dabei handelt es sich um ein aminsubstituiertes, in Lösung dimerisierendes Zink(II)-porphyrin, bei dem die Überlappung der π -Systeme ebenfalls auf einen Pyrrolring beschränkt ist.

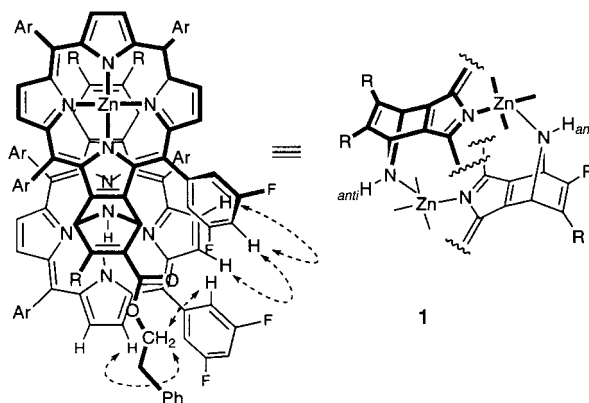


Abb. 1. Aufsicht und Teilstruktur-Seitenansicht von **1**. Durch ein ROESY-NMR-Experiment nachgewiesene Wechselwirkungen zwischen den Unter-einheiten sind durch gestrichelte Pfeile markiert. Ar = 3,5-Difluorphenyl, R = 2-Phenylethoxycarbonyl.

Zink(II)-porphyrin^[3,4] und Bakteriochlorindimere^[5] wurden bereits aufgebaut durch die Einführung Zink-bindender, heterocyclischer Substituenten wie 2-Pyridyl oder 2-Imidazolyl an einem peripheren Kohlenstoffatom des Chromophors. Die Tendenz von Porphyrinoiden zur Bildung von π -Stapeln mit einer Stapeldichte von $\approx 3.2 \text{ \AA}^{[6]}$ sowie die Größe, Orientierung und Position dieser Substituenten begünstigen die Bildung eines stabilen Dimers mit einer parallelen Anordnung der beiden π -Systeme, das in Lösung untersucht werden kann. Die Anordnung von überlappenden Pigmentkomponenten im bakteriellen Lichtsammelsystem weist spektroskopische und elektronische Charakteristika auf, die für

[*] Prof. Dr. S. Knapp, Prof. Dr. J. A. Potenza, Prof. Dr. H. J. Schugar, Dr. J. Vasudevan, Dr. T. J. Emge
Department of Chemistry
Rutgers – The State University of New Jersey
610 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854 – 8087 (USA)
Fax: (+1) 732-445-5312
E-mail: knapp@rutchem.rutgers.edu
Dr. B. H. Arison
Merck Research Laboratories
Rahway, NJ 07065 (USA)