

Diss. ETH No. 19045

Supramolecular Chemistry:  
Self-Assembled Porphyrin Monolayers on Metal Surfaces  
and  
Thermodynamics of Saturated Cyclic Guest Complexation  
by Bridged Cavitands in Solution

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

For the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

Presented by

**Jens Hornung**

Dipl. Chem. Universität Karlsruhe

Born March 1<sup>st</sup>, 1980

Citizen of the Federal Republic of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. François Diederich, examiner

Prof. Dr. Franziska Schönebeck, co-examiner

Prof. Dr. Thomas A. Jung, co-examiner

Zurich 2010

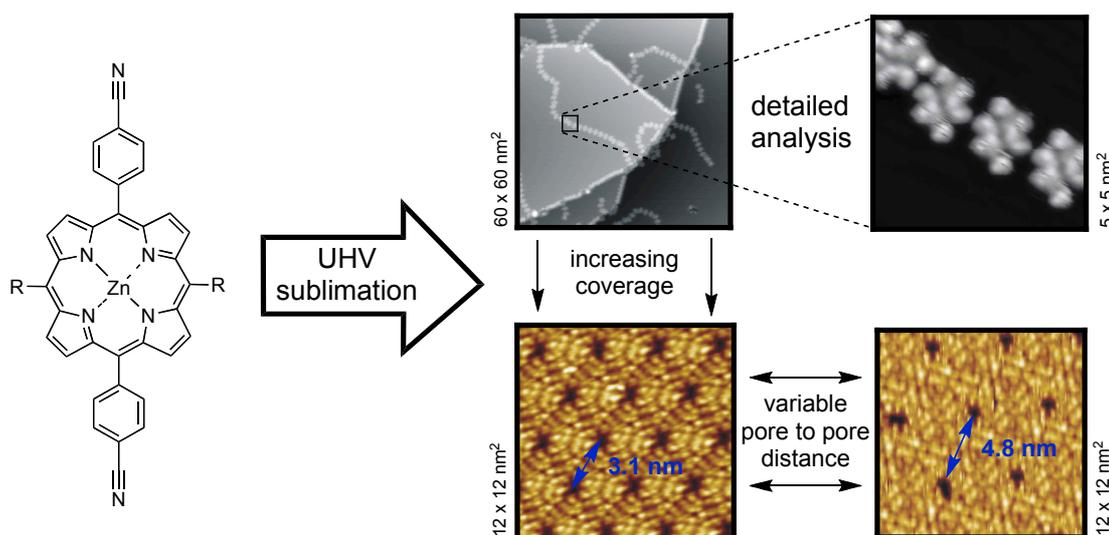
---

## Abstract

This doctoral thesis is centered on the concept of supramolecular chemistry. As already outlined in the title – *Supramolecular Chemistry: Self-Assembled Porphyrin Monolayers on Metal Surfaces and Thermodynamics of Saturated Cyclic Guest Complexation by Bridged Cavitanes in Solution* – the thesis is divided into two main parts.

- I *Meso*-substituted porphyrins, their synthesis, and the investigation of their self-assemblies on Cu(111) by STM.
- II Bridged resorcin[4]arene based cavitanes, their synthesis, and analysis of the hosting properties.

The self-assembly of 4-cyanophenyl substituted porphyrin derivatives was studied in detail on a Cu(111) surface by STM under UHV conditions in the sub-monolayer (ML) regime. Depending on the steric demand of the alkoxyphenyl substituents R, the molecules form chain-like assemblies, which turn to nanoporous networks at higher coverages, or self-assemble directly into a nanoporous network with pore-to-pore distances that range from 3.1 to 4.8 nm. The assembly of different networks and new synthons are explained by a competition between the different steric demands of the alkoxyphenyl moieties in combination with entropy and enthalpy contributions.



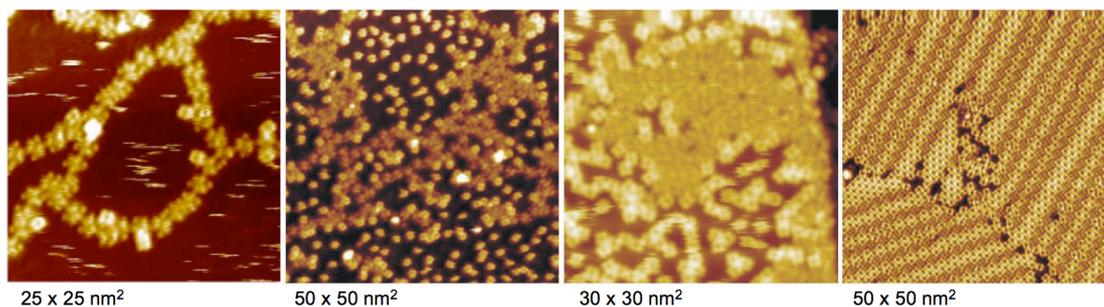
Following-up the study of monomolecular assemblies on Cu(111), the self-assembly of a two-component porphyrin system consisting of an alkoxyphenyl substituted porphyrin and  $\beta$ -octaethylporphyrin was investigated on a Cu(111) surface by STM under UHV

---

conditions. The observed self-assemblies among molecules of the same kind and among different molecules are systematically analyzed by their dependence on the total coverage and on the ratio of the two components, resulting in a complex two-dimensional phase diagram. At a distinct ratio and coverage, a regularly intermixed surface layer is observed. The 2D intermixing behavior is consistently discussed on the basis of molecule-surface and molecule-molecule interactions and on thermodynamic arguments.

The understanding of the two-dimensional phase behavior is a first step towards directing the supramolecular self-assembly on metal surfaces by the interplay of enthalpic and entropic contributions of the building blocks.

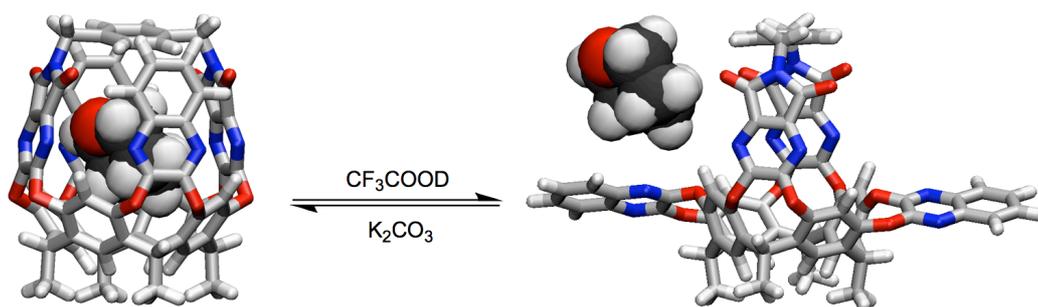
STM images show increasing coverage of the octaethylporphyrin from the left to the right while the amount of alkoxyphenyl substituted porphyrin is kept constant. The STM image on the right shows the regularly intermixed phase of the two porphyrins.



In part II, the synthesis and the analysis of the hosting properties of novel, switchable, bridged cavitands are discussed. The container molecules are based on a resorcin[4]arene platform and provide a precisely defined cavity for the binding of suitable guests. The investigated guest molecules are saturated cyclic compounds of different ring sizes, partly containing heteroatoms. It was possible to get the first crystal structure of a resorcin[4]arene based cavitand providing exact data about the size of the inner cavity. The hosting properties were investigated by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and microcalorimetry. Apparent association constants ( $K_{app}$ ) ranging from  $5.1 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$  for cycloheptane up to  $1.6 \times 10^7 \pm 5.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  for morpholine could be measured. This difference of seven orders of magnitude in association constants could be explained by the steric demand of the guest molecules and the occurring interactions of the heteroatoms of the cyclic guests with the resorcin[4]arene based bridged cavitand. On the basis of the measured apparent association constants, we could, by comparison of the

---

homo- and heterocycles, estimate the interaction energies of heteroatoms with the cavitand. The incremental binding free enthalpies  $\Delta\Delta G$  of sulfur- $\pi$  interactions, N-H- $\pi$  interactions, and orthogonal dipolar interactions of guest oxygen with host carbonyl groups could be quantified. The reversible switching process between the well-defined conformations named *vase* and *kite* can be induced by protonation of the quinoxaline nitrogen atoms, upon resulting in a Coulombic repulsion of the flaps and release of the guest molecule.



To further enhance the association constants of resorcin[4]arene based cavitands we want to take advantage of the hydrophobic effect for the encapsulation of apolar guests inside an apolar cavity in aqueous media. The synthesis of water-soluble bridged cavitands could not be completed, however, promising new strategies for their preparation could be developed.

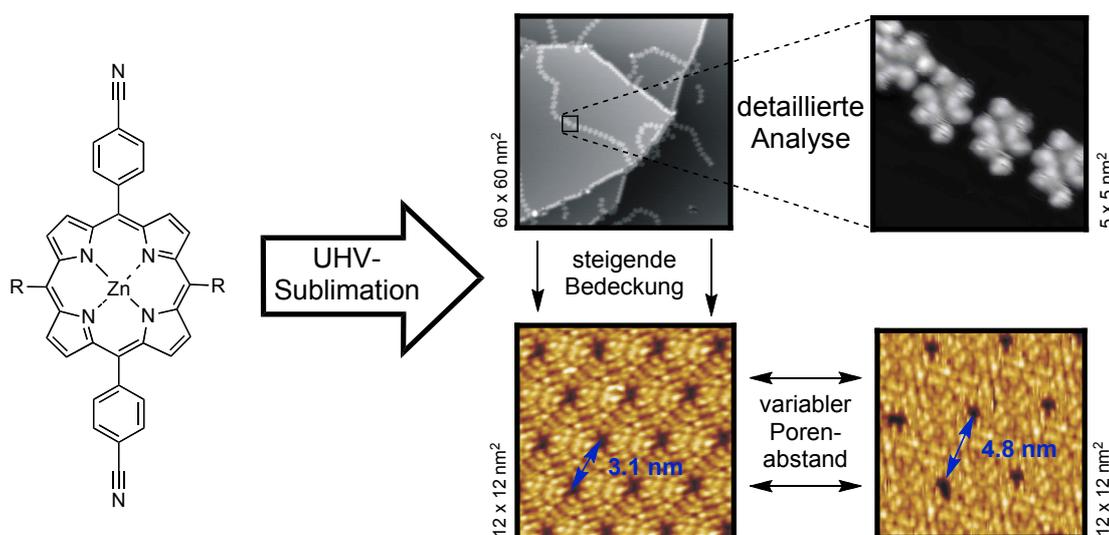
## Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit basiert auf dem Konzept der Supramolekularen Chemie. Wie schon im Titel angedeutet wird – Supramolekulare Chemie: Selbst-assoziierte Porphyrin-Monolagen auf Metalloberflächen und Thermodynamik gesättigter zyklischer Gastkomplexierung durch überbrückte Kavitäten in Lösung – gliedert sie sich in zwei Teile.

- I Substituierte Porphyrine, deren Synthese und die Untersuchung ihrer Selbst-assoziation auf Cu(111) mittels STM.
- II Überbrückte, auf Resorcin[4]arene basierende Kavitäten, deren Synthese und die Analyse ihrer Wirt-Eigenschaften.

Die Selbst-assoziation von 4-cyanophenyl-substituierten Porphyrinderivaten auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einem Bedeckungsgrad unterhalb einer Monolage (ML) wurde mittels STM unter UHV-Bedingungen detailliert untersucht.

Abhängig vom Platzbedarf des Alkoxyphenylsubstituenten R bilden die Moleküle Ketten, welche sich bei höherem Bedeckungsgrad zu nanoporösen Netzwerken umwandeln, oder von Anfang an nanoporöse Netzwerke mit einem Porenabstand von 3.1 bis 4.8 nm. Die Ausbildung der verschiedenen Netzwerke und der neu entdeckten Synthone wird durch den Platzbedarf der unterschiedlichen Alkoxyphenylreste in Kombination mit den entropischen und enthalpischen Beiträgen begründet.

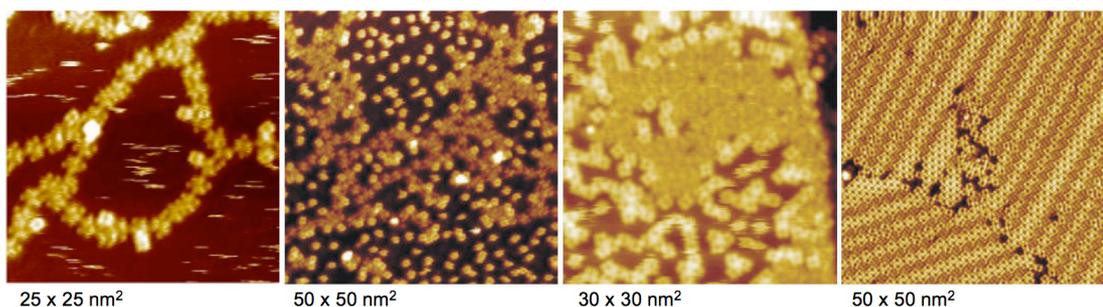


---

Nach den Untersuchungen der Selbstassoziation einer einzigen Porphyrinkomponente auf Cu(111) wurde die Selbst-Assoziation von Zweikomponenten-Porphyrin-Systemen untersucht. Die Zweikomponenten-Systeme bestehen aus einem alkoxyphenylsubstituierten Porphyrin und Zink-Oktaethylporphyrin. Sie wurde auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels STM unter UHV-Bedingungen untersucht. Die gefundenen Selbst-Assoziationen unter gleichartigen Molekülen und zwischen unterschiedlichen Molekülen wurden systematisch auf ihre Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und dem Verhältnis der beiden Porphyrine untersucht, welches zu einem komplexen zweidimensionalen Phasendiagramm führte. In einem kleinen Gebiet des Parameterraums wurde eine regelmäßige gemischte Phase gefunden. Das 2D Mischverhalten wird lückenlos auf der Grundlage von Wechselwirkungen der Moleküle mit der Oberfläche und Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, unter Einbezug der thermodynamischen Prinzipien diskutiert.

Das Verständnis des Verhaltens der 2D-Phase ist ein erster Schritt in Richtung einer gezielten Beeinflussung von supramolekularen Selbst-Assoziationen auf metallischen Oberflächen durch thermodynamische Charakteristika der Bausteine.

Die STM-Bilder zeigen eine Cu(111)-Oberfläche mit steigendem Bedeckungsgrad von links nach rechts. Die Menge an alkoxyphenylsubstituiertem Porphyrin ist konstant, die Menge an Oktaethylporphyrin nimmt nach rechts hin zu. Das rechte STM-Bild zeigt die regelmäßige gemischte Phase.



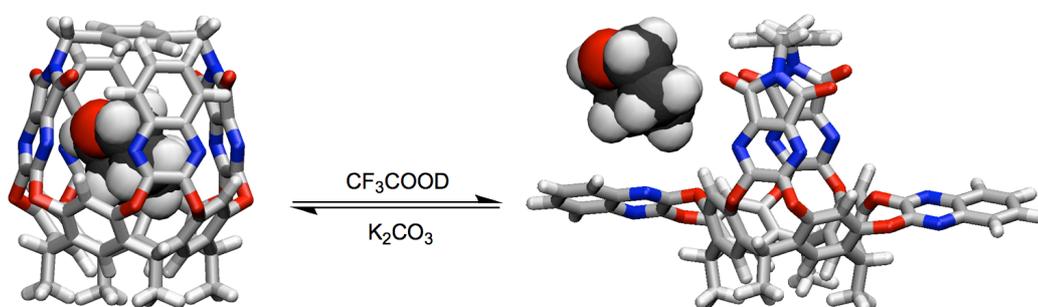
Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese und die Analyse der Wirt-Eigenschaften von neuen, schaltbaren, überbrückten Kavitanen diskutiert. Die Wirtmoleküle basieren auf einer Resorcin[4]aren-Plattform und bieten eine genau definierte Kavität, um geeignete Gäste zu binden. Als Gastmoleküle wurden gesättigte zyklische Gäste verwendet, welche teilweise Heteroatome beinhalten. Die erste Kristallstruktur eines überbrückten Resorcin[4]aren-basierten Kavitanen, welche Aufschluss über die genaue

---

Größe der Kavität bietet, konnte erhalten werden. Die Wirt-Eigenschaften wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Mikrokalorimetrie untersucht. Die scheinbaren Bindungskonstanten ( $K_{\text{app}}$ ) im Bereich von  $5.1 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$  für Cycloheptan bis zu  $1.6 \times 10^7 \pm 5.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  für Morpholin konnten gemessen werden. Der Unterschied in den scheinbaren Bindungskonstanten konnte durch die verschiedenen Größen der Gäste und die auftretenden Wechselwirkungen der Heteroatome der Gäste mit den überbrückten Resorcin[4]aren-basierten Kavitanen erklärt werden. Basierend auf diesen gemessenen Bindungskonstanten war es uns möglich, die freie Enthalpie Beiträge der Wechselwirkung ( $\Delta\Delta G$ ) der Heteroatome mit dem Kavitanen abzuschätzen.

Die inkrementellen freien Energien  $\Delta\Delta G$  von Schwefel- $\pi$ -Wechselwirkungen, N-H- $\pi$ -Wechselwirkungen und der orthogonalen dipolaren Sauerstoff-Carbonyl-Wechselwirkungen konnten so quantifiziert werden.

Die Abbildung zeigt den reversiblen kontrollierten Einschluss eines Tetrahydropyran-Gastes. Die Quinoxalin-Seitenwände sind durch die Protonierung des Stickstoffs durch die Zugabe von TFA, welches eine Coulombische Abstoßung der Klappen bewirkt, schaltbar. Der Einschluss von Gästen ist ein reversibler Prozess.



Um die Bindungskonstanten von Resorcin[4]aren-basierten Kavitanen weiter zu erhöhen, wollen wir den hydrophoben Einfluss unpolarer Gäste, bei ihrem Einschluss in eine unpolare Kavität in wässriger Lösung ausnutzen. Die Synthese wasserlöslicher überbrückter Kavitanen konnte nicht abgeschlossen werden, es wurden jedoch viel versprechende neue Strategien zu deren Darstellung entwickelt.