

**SYNTHESE UND STEREOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON
MONOMEREN HENKELPORPHYRINEN
UND DEREN EINSATZMÖGLICHKEITEN IN DI- UND TRIMEREN SYSTEMEN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Andreas Christian Gehrold
aus Schweinfurt

Würzburg 2016

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2010 bis Februar 2016 am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Bringmann danke ich für die stete Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten, die nahezu grenzenlosen wissenschaftlichen Freiräume und die exzellenten Arbeitsbedingungen.

Teile der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse waren bereits Gegenstand von Publikationen^[131,135,139,221] sowie von Posterpräsentationen und Vorträgen.

Meiner Familie

**und allen anderen Erdlingen,
die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.**

„Erst wenn der letzte Baum gerodet,
der letzte Fluss vergiftet,
der letzte Fisch gefangen ist,
werdet ihr merken,
dass man Geld nicht essen kann.“

(Weissagung der Cree)

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	V
ALLGEMEINER TEIL	1
1 Einleitung	1
2 Direkt verknüpfte Porphyrine – ein Überblick	7
3 Cis-Selektive Synthese β,<i>meso</i>-verknüpfter Porphyrin-Trimere	17
3.1 Retrosynthetische Analyse zur <i>cis</i> -selektiven Synthese der β , <i>meso</i> -Trimere	17
3.2 Synthese und Funktionalisierung des Henkelporphyrins.....	19
3.3 Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine.....	22
3.4 Suzuki-Kupplung der monomeren Bausteine zu β , <i>meso</i> -verknüpften Porphyrin-Trimeren mit Henkelporphyrinen als zentraler Einheit	24
3.5 Analyse der konformativen Eigenschaften der β , <i>meso</i> -verknüpften Porphyrine mit zentraler Henkelporphyrin-Einheit	26
4 Synthese und Modifikation chiraler und achiraler Henkelporphyrine	30
4.1 Analyse des Henkelporphyrin-Grundkörpers für potenzielle Modifikationen.....	30
4.2 Aufbau und Modifikationsmöglichkeiten des doppelt <i>meso</i> -unsubstituierten Henkelporphyrin-Grundkörpers	31
4.3 Zugangswege zu <i>meso</i> -substituierten Henkelporphyrinen	35
4.4 Bromierung freier <i>meso</i> -Positionen der Henkelporphyrine.....	38
4.5 Direkte Borylierung der β -Positionen mittels C-H-Aktivierung	40
4.6 Metallierung und Demetallierung des Makrocyclus.....	41
4.7 Dihydroxylierung einer Pyrroleinheit der Henkelporphyrine.....	46
4.8 Unselektive Bromierung und Borylierung der β -Positionen in vollständig <i>meso</i> -substituierten Henkelporphyrinen.....	47
4.9 Abspaltung der Henkeinheit	49

5 Geometrie und Chiralität der Henkelporphyrine	52
5.1 Quantenchemisch optimierte Strukturen metallierter chiraler und achiraler Henkelporphyrine	52
5.2 NMR-Spektroskopische Analyse und Vergleich der Geometrien der chiralen und achiralen Henkelporphyrine.....	55
5.3 Kristallstrukturen der Henkelporphyrine	58
5.4 Vergleich der Festkörperstrukturen mit quantenchemisch optimierten Minimumstrukturen.....	61
5.5 UV-Vis-Eigenschaften der Henkelporphyrine	63
5.6 Elektrochemische Untersuchungen der metallierten Henkelporphyrine	67
5.7 Bestimmung der Absolutkonfiguration der chiralen, metallierten Henkelporphyrine	70
5.8 Eingefrorene Tautomere der nicht metallierten Henkelporphyrine	74
5.9 Bestimmung der Absolutkonfiguration der nicht metallierten Henkelporphyrine.....	80
5.10 Stereostruktur und Absolutkonfiguration der dihydroxylierten Henkelporphyrine	83
6 Synthese und stereochemische Charakterisierung direkt <i>meso-meso</i>-verknüpfter dimerer Henkelporphyrine	85
6.1 Synthese der <i>meso,meso</i> -Dimere mittels direkter oxidativer Kupplung.....	85
6.2 Beschreibung der Reaktivitäten durch quantenchemisch berechnete ALIE-Oberflächen ...	88
6.3 Photophysikalische Eigenschaften und Bestimmung der Absolutkonfiguration der <i>meso,meso</i> -Dimere	92
6.4 Synthese und Absolutkonfiguration eines doppelt verknüpften Dimers	98
7 Synthese und Bestimmung der Absolutkonfiguration weiterer chiraler Porphyrin-Di- und Trimere	102
7.1 Chirale $\beta,meso$ -verknüpfte Porphyrin-Di- und Trimere	102
7.2 Synthese und Absolutkonfiguration chiraler β,β -Dimere	111
7.3 Synthese und Absolutkonfiguration des ersten β,β -Trimers.....	116
8 Aufklärung der Stereostruktur neuartiger Indaphyrin-Derivate	122
9 Zusammenfassung	130
10 Summary	142

EXPERIMENTELLER TEIL.....	155
1 Allgemeine Methoden.....	155
1.1 Verwendete Apparaturen und Messgeräte.....	155
1.2 Chromatographische Methoden	157
1.3 Quantenchemische Rechnungen	158
1.4 Chemikalien	159
2 Monomere Porphyrine.....	161
2.1 Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine.....	161
2.1.1 Synthese der <i>meso</i> -Tetraarylporphyrine.....	161
2.1.2 Synthese der β -bromierten Tetraarylporphyrine.....	163
2.1.3 Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine.....	166
2.2 Synthese und Modifikation der Henkelporphyrine	170
2.2.1 Synthese der <i>p</i> -Xylylen-verknüpften Dialdehyde.....	170
2.2.2 Synthese der <i>p</i> -Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine.....	180
2.2.3 Synthese <i>meso</i> -substituierter Henkelporphyrine.....	190
2.2.4 Bromierung der Henkelporphyrine in der <i>meso</i> -Position.....	206
2.2.5 Direkte Borylierung der Henkelporphyrine in der β -Position.....	221
2.2.6 Metallierung der Henkelporphyrine.....	227
2.2.7 Synthese des dihydroxylierten Henkelporphyrins	264
2.2.8 Synthese der β -borylierten Henkelporphyrine	267
2.2.9 Abspaltung der Henkeinheit aus den Monomeren.....	267
3 Dimere Porphyrine	271
3.1 Synthese der direkt <i>meso,meso</i> -verknüpften Dimere.....	272
3.2 Synthese des doppelt verbrückten Dimers.....	282
3.3 Synthese der direkt $\beta,meso$ -verknüpften Dimere	284
3.4 Synthese direkt β,β -verknüpfter Dimere.....	294
4 Trimere Porphyrine	297
4.1 Synthese der direkt $\beta,meso$ -verknüpften Trimere	297
4.2 Synthese der direkt β,β -verknüpften Trimere.....	307
5 Online-HPLC-ECD-Untersuchungen der Indachlorine.....	309
LITERATUR UND ANMERKUNGEN	317

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAV	Allemeine Arbeitsvorschrift
Äquiv.	Äquivalent
AgBF₄	Silber(I)-tetrafluoroborat
ALIE	averaged local ionization energy (\bar{I}_s)
ber.	Berechnet
<i>t</i>-Bu	<i>tert</i> -Butyl-
CC	coupled cluster
CH₂Cl₂ / DCM	Dichlormethan
CHCl₃	Chloroform
Δ_{ESI}	enantiomeric-similarity index / Enantiodifferenzierungs-Index
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECD	elektronischer Circular dichroismus
ECM	exciton-chirality-Methode
Et	Ethyl-
EtOAc	Essigsäureethylester
exp.	Experimentell
GPC	Gelpermeationschromatographie
H₂O	Wasser
HCO₂H	Ameisensäure
HPLC	high-pressure liquid chromatography
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
MgSO₄	Magnesiumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
Na₂CO₃	Natriumcarbonat
NaHCO₃	Natriumhydrogencarbonat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NEt₃	Triethylamin
NMR	nuclear magnetic resonance
Pd(PPh₃)₄	Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(II)

Ph	Phenyl-
PIFA	Phenylod(III)bis(trifluoracetat)
rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
TD	time-depentend
TDM	transition-dipole moment / Übergangsdipolmoment
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Tetraphenylporphyrin
UV-Vis	ultra-violet-visible

ALLGEMEINER TEIL

1 Einleitung

„Ich finde, dass sich jeder Mensch jeden Tag vor der Sonne verbeugen sollte.

Und danach vor einer Pflanze.“

(Sallie W. Chisholm, Ozeanologin und Meeresbiologin)^[1]

Diese Worte von Sallie W. Chisholm, einer Spitzenforscherin am Massachusetts Institute of Technology, sollen an den unschätzbaren Wert von Sonne und Pflanzen erinnern, ohne deren Zusammenspiel das irdische Leben, wie wir es heute kennen, nicht möglich wäre. Der zentrale Prozess ist hierbei die Photosynthese, durch welche die Lichtenergie aus der Sonnenstrahlung mittels komplexer Arrangements diverser lichtsammelnder Bausteine in chemische Energie überführt wird.^[2] Diese Energie wird entweder direkt für endergonische Stoffwechselprozesse oder zum Aufbau Kohlenstoff-basierter Speichermoleküle eingesetzt. In Summe stammt die gespeicherte Energie aller global gebildeten organischen Moleküle fast ausschließlich aus photosynthetischen Prozessen.^[3]

Besonders auffällig ist, dass die Lichtsammelsysteme von Pflanzen, Algen und Bakterien – obwohl evolutionär seit Jahrmilliarden voneinander getrennt – in ihren Reaktionszentren nahezu identisch sind.^[4] Diese bestehen aus zwei dicht beieinander liegenden Tetrapyrrol-Bausteinen, auf welche die insgesamt absorbierte Lichtenergie übertragen wird. Aufgrund der herausragenden Stellung dieser Struktureinheit wird sie als 'special pair' bezeichnet.^[5] In den Chloroplasten der grünen Pflanzen besteht dieses 'special pair' aus zwei Einheiten Chlorophyll a, welche in einer chiralen, C_2 -symmetrischen Anordnung vorliegen (Abbildung 1).^[4]

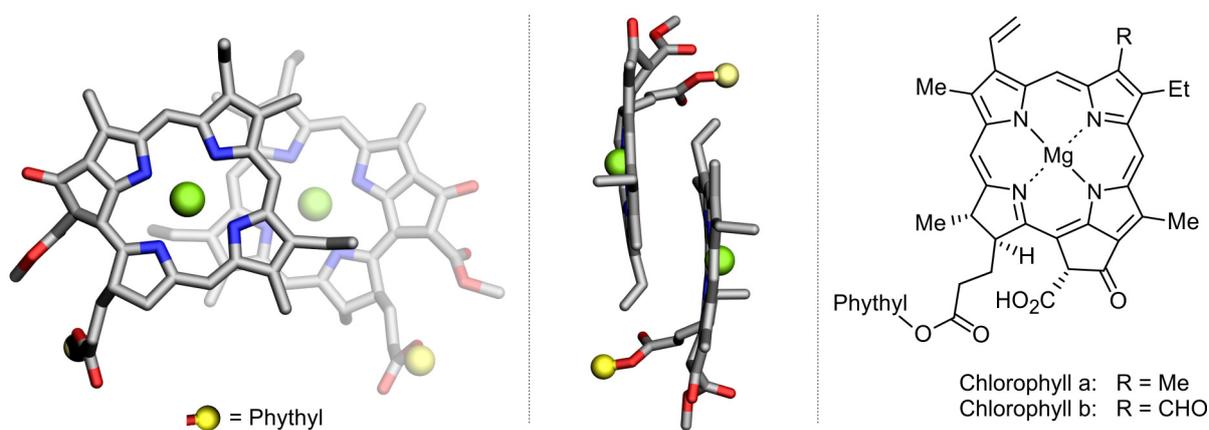


Abbildung 1. Darstellung des sog. 'special pair' in den Ansichten von oben (links) und von der Seite (Mitte), sowie die Strukturformel des Chlorophylls (rechts).^[4]

Man kennt heute unzählige Naturstoffe aus dem Bereich der Tetrapyrrole, die sich vom Porphyrin-Grundkörper Porphin ableiten lassen.^[6] Neben dem oben gezeigten Chlorophyll ist Häm,^[7-9] ein klassisches Porphyrin, einer der bekanntesten Vertreter. Tunichlorin,^[10] ein ausgefallenes Beispiel eines Chlorins, sowie das Bacteriochlorophyll a,^[11] ein Tetrapyrrol mit zwei reduzierten Pyrroleinheiten, unterstreichen die vielfältigen Erscheinungsformen natürlicher Tetrapyrrol-Naturstoffe (Abbildung 2).

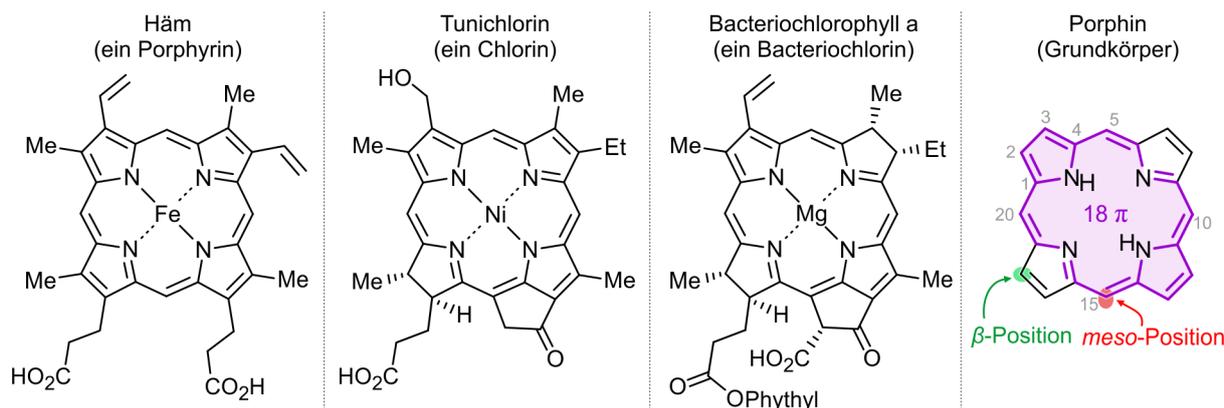


Abbildung 2. Von links nach rechts: Die Naturstoffe Häm (ein Porphyrin), Tunichlorin (ein Chlorin), Bacteriochlorophyll a (ein Bacteriochlorin), sowie Darstellung und Nomenklatur des Grundkörpers Porphin nach IUPAC.^[12]

Hierbei besitzen alle cyclischen Vertreter mit einem aromatischen 18π -Elektronen-System eine starke Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.^[13] In Anspielung auf die daraus resultierende Farbigkeit sowie aufgrund ihrer Verbreitung und besonderen Bedeutung in elementaren Prozessen aller Lebewesen werden die Tetrapyrrole gemeinhin als 'Pigmente des Lebens' bezeichnet.^[14]

Mit der Entdeckung, vollständigen Strukturaufklärung und detaillierten Untersuchung der ersten Tetrapyrrole, Häm und Chlorophyll, durch R. Willstätter^[15,16] und H. Fischer^[17] zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die Tür zu einem Forschungsgebiet geöffnet, das weitreichenden Einfluss sowohl in der Chemie,^[18-21] als auch in der Biologie,^[22] Physik,^[23] Medizin,^[24] und in den Materialwissenschaften^[25] haben sollte. Dass sowohl Willstätter^[26] als auch Fischer^[17] für ihre Arbeiten an Tetrapyrrol-Naturstoffen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden, belegt eindrucksvoll deren fachliche Leistung als auch die weitreichende Bedeutung ihrer Ergebnisse. Als ein weiterer Höhepunkt aus dem Bereich der Chemie muss die Totalsynthese von Vitamin B₁₂, eine als 'Mount Everest der synthetischen Chemie' bezeichnete Herausforderung,^[27] durch B. Woodward und A. Eschenmoser, genannt werden. Bahnbrechend für die moderne Arbeit mit Porphyrinen in großem Maßstab war die

Synthese von *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) durch A. Adler und F. Longo im Jahre 1967 (Abbildung 3, links).^[28] Der Grundkörper des TPP und seiner Derivate entwickelte sich bald zu einer der bedeutendsten Grundstrukturen im Bereich der synthetischen Porphyrinchemie.^[29] In der Medizin zeigte sich der besondere Wert der Tetrapyrrole bei deren Einsatz z.B. in der Krebstherapie. Bei der sogenannten 'Photodynamischen Therapie'^[30-32] verschiedener Formen des Hautkrebses kommen heutzutage fast ausschließlich Medikamente (Photosensibilisatoren) zum Einsatz, die sich von Tetrapyrrolen ableiten (Abbildung 3, rechts).^[33]

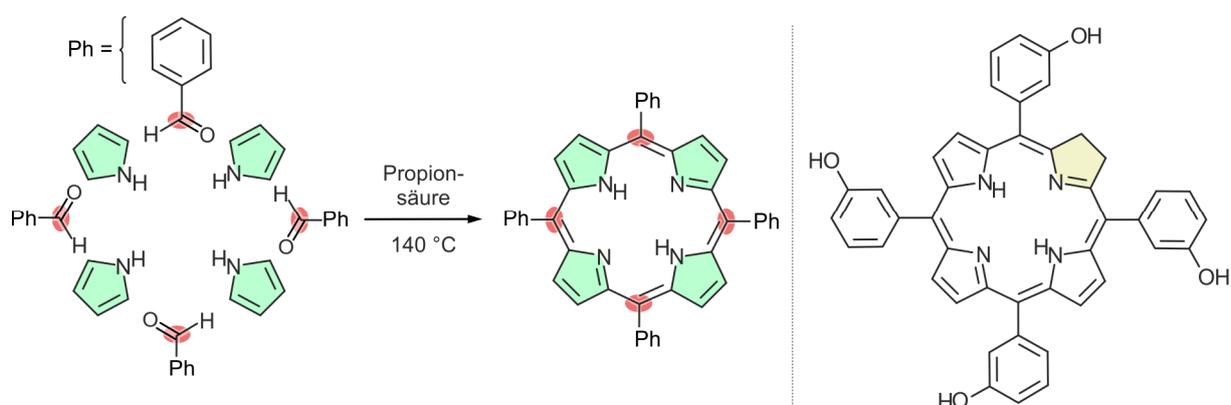


Abbildung 3. Synthese von TPP nach Adler und Longo (links), sowie Temoporfin[®],^[33] ein Photosensibilisator mit Chlorinstruktur (rechts).

Des Weiteren haben physikalische Untersuchungen an Tetrapyrrolen beeindruckende Fortschritte auf dem Gebiet der Mehr-Photonen-Absorption ermöglicht.^[34-36] Viele verschiedene Forschungsgebiete vereint die interdisziplinäre Arbeit zur 'Solar Energy Conversion',^[37-39] also zur Suche nach Möglichkeiten, die Energie aus dem Sonnenlicht direkt in eine für den Menschen nutzbare und speicherbare Form umzuwandeln. Waren in der Vergangenheit klassische Silicium-Solarzellen die Spitzenreiter in puncto Wirkungsgrad und Preis-Leistungs-Verhältnis,^[40] so liegt der Fokus der Forschung seit jüngstem vermehrt auf organischen Solarzellen.^[41] Inspiriert von den Eigenschaften und der Bedeutung der Tetrapyrrole in natürlich vorkommenden Lichtsammelsystemen, werden diese hierbei als vielversprechende Kandidaten bei der Suche nach geeigneten Leitstrukturen betrachtet.^[42-44] Auffallend ist jedoch, dass sich die Untersuchungen fast ausschließlich auf achirale Strukturen beschränken, obwohl man doch, wie oben beschrieben, in der Natur mit dem 'special pair' ein chirales Strukturmotiv vorfindet.^[45] Der genaue Einfluss dieser Chiralität ist zwar verschiedentlich untersucht worden, jedoch noch nicht vollständig verstanden worden.^[46] Obwohl unzählige synthetische Tetrapyrrole umfassend erforscht wurden, findet

man in der Literatur kaum Arbeiten zu chiralen Systemen und deren chiroptischen Eigenschaften.

Unsere Arbeitsgruppe hat in den letzten Jahren mit Arbeiten zu chiralen dimeren^[47-50] und trimeren^[48] Porphyrinen einen Beitrag geleistet, der diese Lücke zu schließen versucht. Hierbei kam dem bereits oben erwähnten TPP eine besondere Bedeutung zu. Da alle *meso*-Positionen im TPP blockiert sind, verbleiben zur direkten Verknüpfung zweier solcher Bausteine nur die β -Positionen. Der Zugang zu solchen dimeren Porphyrinen erfolgte erstmalig mittels Suzuki-Kupplung geeignet funktionalisierter monomerer Bausteine.^[47,49] Eine Verknüpfung über die β -Positionen führt dabei zu einem Verlust aller Spiegelebenen im Zielmolekül und liefert somit ein intrinsisch axial-chirales Dimer. Umfangreiche Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität der Atropisomere in Abhängigkeit von den koordinierten Zentralmetallen, sowie die Aufklärung der absoluten Konfigurationen wurden von Dr. D. Götz und Dr. T. Bruhn in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.^[49] Diese Ergebnisse wurden jüngst durch Arbeiten von Dr. F. Witterauf erweitert, der es gelang die TPP-Derivate, welche in der β -Position mit einer Amino-Gruppe funktionalisiert waren, durch oxidative Kupplung direkt in die β,β -Diaminobisporphyrine zu überführen (Abbildung 4).^[50]

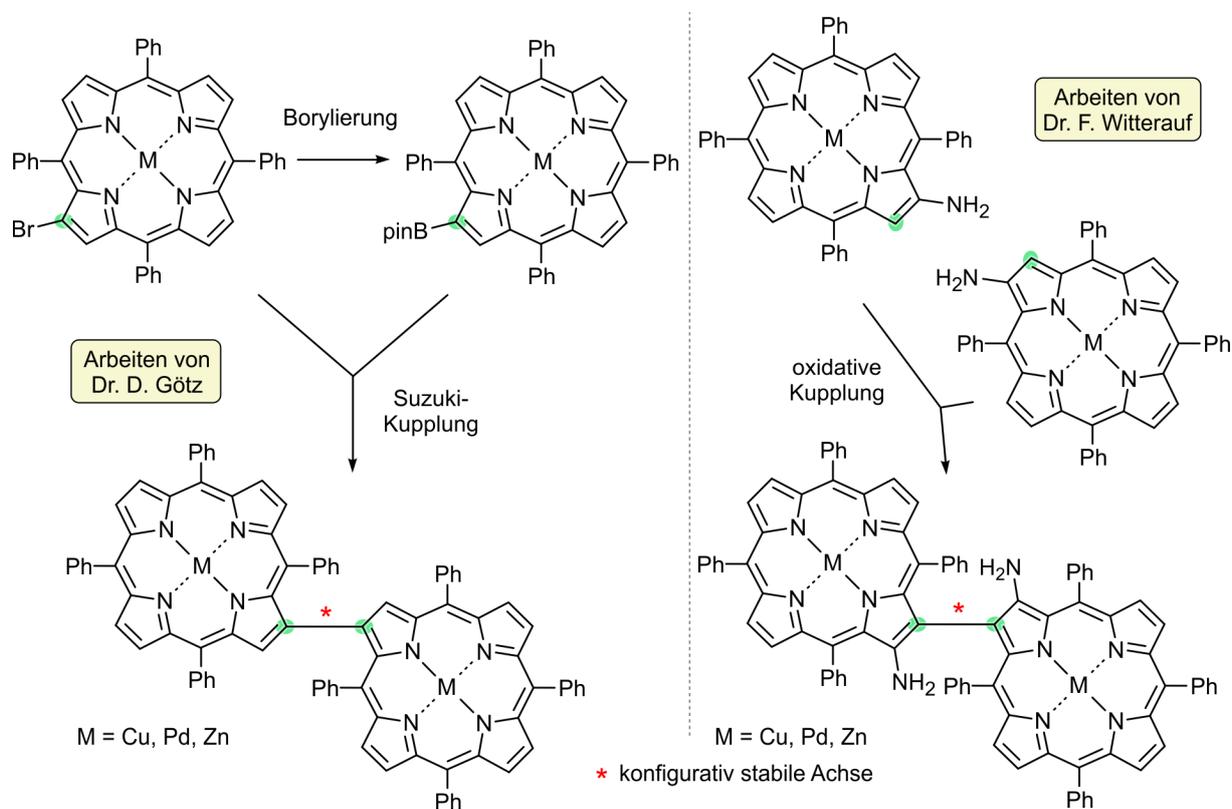


Abbildung 4. Synthese direkt β,β -verknüpfter Bisporphyrine ohne (links) und mit Substituenten direkt neben der stereogenen Achse.

Neben den dimeren Vertretern wurden von Dr. D. Götz mittels Suzuki-Kupplung trimere Porphyrine dargestellt, die in β ,*meso*-Position verknüpft waren.^[48] Hierbei lieferte die Synthese zwei Stereoisomere – *cis* und *trans* – welche sich bezüglich der Anordnung der zwei achsennahen Phenyl-Substituenten in Relation zur zentralen Porphyrin-Einheit unterschieden (Abbildung 5). Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen des *cis*-Trimers belegten, dass bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Konformation vorlag, in der die zwei zentralen Phenylsubstituenten ihre Position nicht mehr tauschen. Daraus folgte, dass das Molekül chiral war, wobei eine derartige Form der Chiralität bisher nicht beschrieben worden war.^[48]

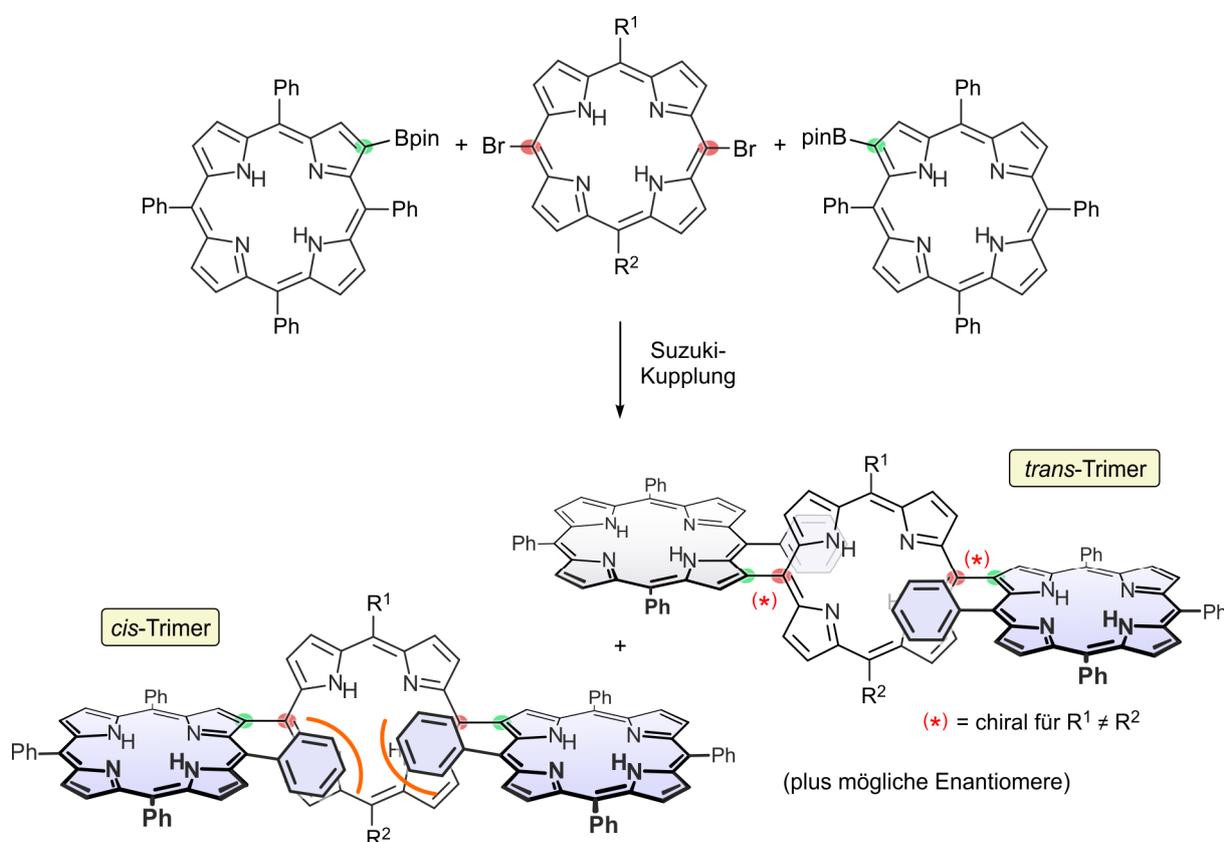


Abbildung 5. Synthese direkt β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere.

Anschließende Versuche, die konformative Stabilität der *cis*-Trimere zu steigern, um diese neuartige Chiralität auch bei höheren Temperaturen – idealerweise bei Raumtemperatur – zu beobachten, blieben ergebnislos.^[51] Der gewählte Ansatz zielte darauf ab, dass durch Ersatz der Phenylreste durch sterisch anspruchsvollere Arylsubstituenten in der TPP-Einheit, der Austausch der zentralen Aryleinheiten blockiert werden könne. Jedoch führte das Einbringen solcher sterisch anspruchsvoller Gruppen primär zu einer dramatischen Abnahme des Anteils an *cis*-Trimer, sodass letztendlich im Falle von *meso*-Tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin nur

noch das *trans*-Trimer gebildet wurde (*cis*-Trimer < 5%), weshalb die Untersuchung des *cis*-Trimers nicht möglich war.^[51]

Diese ungünstige Produktverteilung zwischen *cis*- und *trans*-Trimer zu vermeiden, ist daher elementar, um weitere detaillierte Untersuchungen der oben beschriebenen, neuartigen Form der Chiralität zu ermöglichen. Sogenannte Henkelporphyrine,^[18] Systeme, bei denen der Porphyrin-Makrocyclus mit einer Brücke überspannt ist, sollten sich hierbei als zentrale Porphyrin-Einheit besonders eignen, da die sterische Abschirmung einer Hemisphäre des Henkelporphyrins nur die *cis*-Anordnung im Trimer zulassen sollte (Abbildung 6).

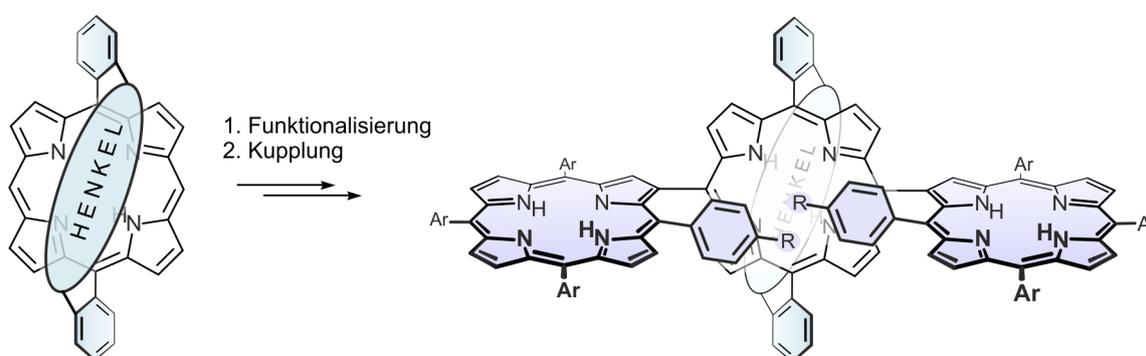


Abbildung 6. Konzept zur gezielten Synthese direkt β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere in ausschließlich der *cis*-Anordnung unter Einsatz eines Henkelporphyrins als zentraler Einheit.

Neben der gezeigten Einsatzmöglichkeit bei der *cis*-selektiven Trimersynthese stellen die Henkelporphyrine selbst einen interessanten Ausgangspunkt für die Gewinnung chiraler Strukturen dar. Somit ergab sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgabenstellung:

- Selektiver Zugang zu β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Trimeren in ausschließlich der *cis*-Konformation durch sterische Abschirmung einer Hemisphäre des zentralen Porphyrin-Bausteins und Untersuchung der konfigurativen Stabilität der *cis*-Trimere mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie,
- Detaillierte Beschreibung der dreidimensionalen Struktur der Henkelporphyrine und umfassende stereochemische Analyse der chiralen monomeren Vertreter,
- Etablierung synthetischer Methoden zur Substitution und Funktionalisierung der monomeren Henkelporphyrine,
- Synthese und stereochemische Untersuchung direkt verknüpfter di- und trimerer Henkelporphyrine mit verschiedenartigen Kupplungstypen.

2 Direkt verknüpfte Porphyrine – ein Überblick

Der Porphyrin-Grundkörper Porphin, bestehend aus vier Pyrroleinheiten und vier Methingruppen, besitzt, unter Berücksichtigung der schnellen NH-Tautomerie,^[52-54] D_{4h} -Symmetrie und somit nur zwei unterscheidbare Positionen – die β -Positionen und die *meso*-Positionen – an denen eine direkte C-C-Verknüpfung zweier solcher Bausteine möglich ist. Daraus ergeben sich im Falle einer einfachen Verknüpfung drei unterschiedliche Verknüpfungstypen: *meso,meso*, $\beta,meso$, und β,β (Abbildung 7).

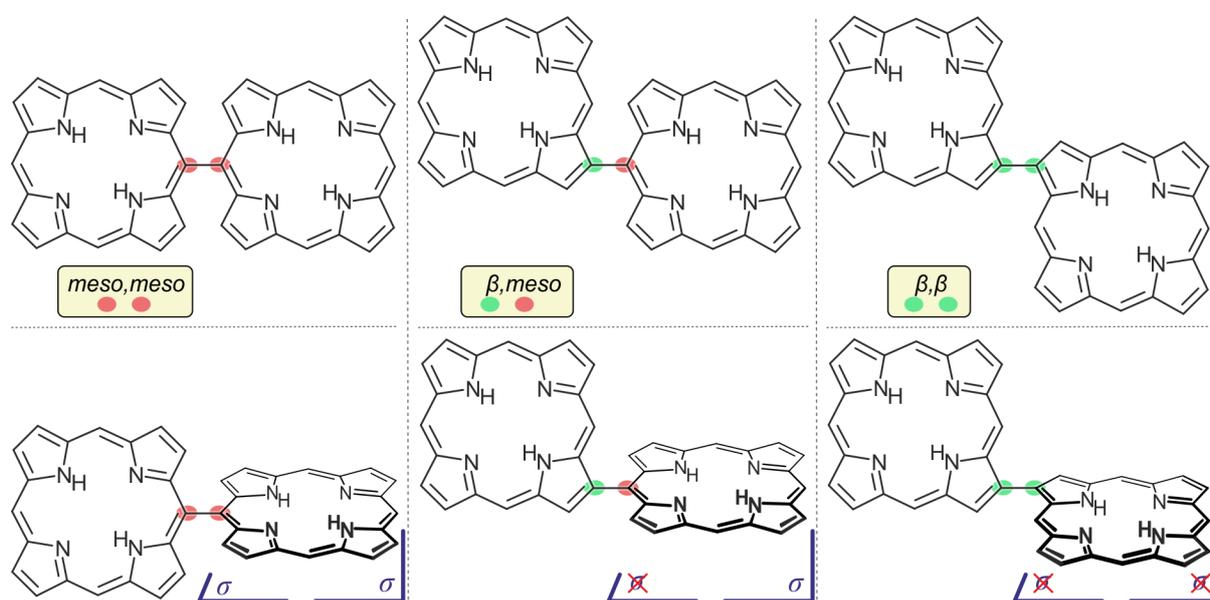


Abbildung 7. Kupplungstypen zur direkten Verknüpfung zweier Porphin-Grundkörper in flacher (oben) und perspektivischer (unten) Darstellung: *meso,meso* (links), $\beta,meso$ (Mitte) und β,β (rechts).

Dimere Porphyrine mit direkter *meso,meso*-Verknüpfung

Die Synthese direkt *meso,meso*-verknüpfter Bisporphyrine ist auf verschiedenste Arten möglich, wobei grundsätzlich zwischen zwei Konzepten unterschieden werden kann. Einerseits werden bei Suzuki-^[55-57] oder Ullmann-Kupplungen^[58] monomere Bausteine eingesetzt, die passend in den *meso*-Positionen funktionalisiert sind, andererseits können Monomere ohne Funktionalisierung direkt gekuppelt werden. Hierbei liefern oxidative Verfahren z.B. mit PIFA,^[59-61] $AgBF_4$,^[62] oder $AgPF_6$ ^[62] als Oxidationsmitteln, elektrochemische Reaktionen^[63,64] oder die Dimerisierung intermediär gebildeter Radikale in einer Variation der 'Senge-Substitution'^[65,66] die *meso,meso*-Dimere in sehr guten Ausbeuten (Abbildung 8). Die Regioselektivität dieser direkten Dimerisierung ohne vorhergehende Funktionalisierung der zu kuppelnden *meso*-Position begründet sich darin, dass freie *meso*-

Positionen bei den genannten Verfahren eine deutlich höhere Reaktivität als parallel vorhandene freie β -Positionen haben.

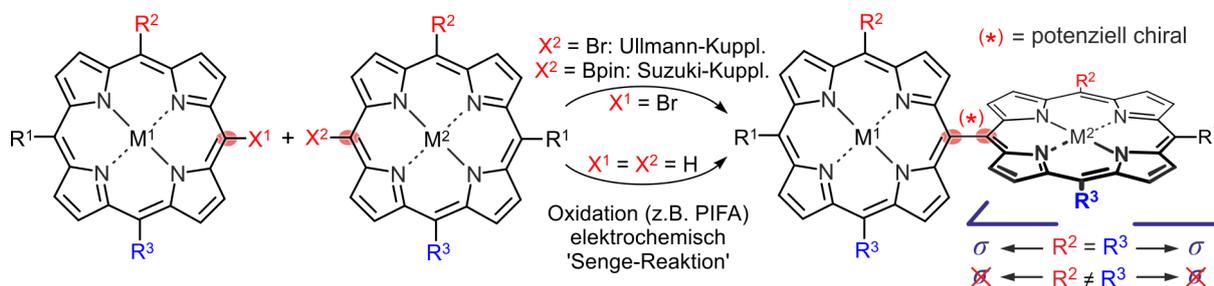


Abbildung 8. Synthetische Zugangsmöglichkeiten zu direkt *meso,meso*-verknüpften Bisporphyrinen und die Auswirkung der *meso*-Substitution auf deren Chiralität.

Aufgrund der Kupplungsposition, welche sich entlang der Spiegelebenen der Porphyrin-Makrocyclen befindet, ist die Porphyrin-Porphyrin-Achse des Grundkörpers stets achiral. Ein Bruch der Symmetrie, welcher zu Axial-Chiralität führt, kann bei *meso,meso*-Dimeren somit nur durch unterschiedliche Substitutionsmuster in der Peripherie des Moleküls erfolgen (Abbildung 8, rechts). Obwohl sich in der Literatur einige Beispiele solcher Systeme finden lassen,^[34,67-71] ist nur in einem Fall eine Trennung der Enantiomere beschrieben worden, jedoch erfolgte keine Zuordnung der Absolutkonfiguration.^[72] Dass eine etwaig vorhandene Chiralität in Porphyrin-Systemen oft nicht erkannt oder nicht untersucht wurde, belegt, besonders im Falle der vielzähligen Beispiele *meso,meso*-verknüpfter Porphyrine, den bisher „stiefmütterlichen“ Umgang und die mangelnde Sensibilität für diesen Aspekt.

Dimere Porphyrine mit direkter $\beta,meso$ -Verknüpfung

Aufgrund der Verknüpfung über zwei unterschiedliche Positionen der monomeren Porphyrine ist die Synthese direkt $\beta,meso$ -verknüpfter Bisporphyrine aufwendiger als im Falle der *meso,meso*-Verknüpfung, und so sind bisher nur wenige Verfahren beschrieben worden. Die ersten Vertreter dieses Kupplungstyps wurden nicht durch die direkte Reaktion zweier Porphyrine dargestellt, vielmehr wurde an einem β -formylierten Monomer mittels Cokondensation ein zweiter Porphyrincyclus angebaut.^[73] In Zusammenarbeit mit Prof. M. Senge (Trinity College Dublin) gelang in unserer Arbeitsgruppe erstmal die Synthese von Dimeren mit $\beta,meso$ -Verknüpfung durch Suzuki-Kupplung entsprechend funktionalisierter Bausteine (Abbildung 9).^[48]

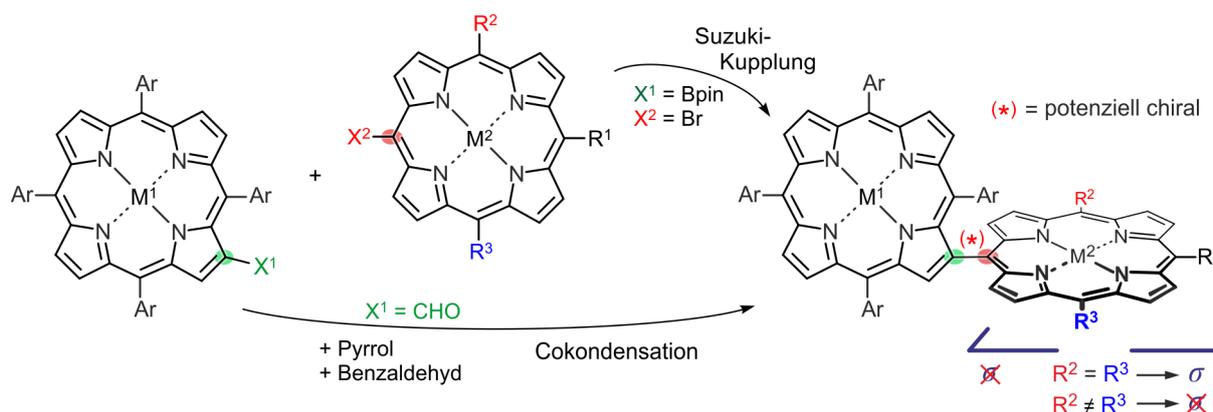


Abbildung 9. Synthetische Zugangsmöglichkeiten zu direkt β ,*meso*-verknüpften Bisporphyrinen und die Auswirkung des Substitutionsmusters auf deren Chiralität.

Zwar verbleibt aufgrund der Kupplungsposition nur eine Spiegelebene im Dimer-Grundgerüst intakt, diese befindet sich jedoch weiterhin entlang der Porphyrin-Porphyrin-Achse. Somit gilt, wie im *meso,meso*-Fall, dass ein Bruch der Symmetrie, welcher zu Axial-Chiralität führt, nur durch unterschiedliche Substitution der Peripherie des *meso*-gekuppelten Bausteins erfolgen kann. Ein solcher chiraler Vertreter eines β ,*meso*-verknüpften Bisporphyrins wurde in unserem Arbeitskreis eingehend untersucht und die Absolutkonfiguration aufgeklärt.^[48] Vermutlich bedingt durch die umständliche Synthese sind weitere Beispiele für chirale Dimere dieses Verknüpfungstyps in der Literatur nicht bekannt.

Dimere Porphyrine mit direkter β , β -Verknüpfung

Anders als bei den bisher vorgestellten Kupplungstypen ist bei β , β -verknüpften Tetraarylporphyrin-Dimeren die Existenz von Spiegelebenen aufgrund der Verknüpfungposition grundsätzlich ausgeschlossen, diese sind somit intrinsisch axial-chiral (Abbildung 10).^[49]

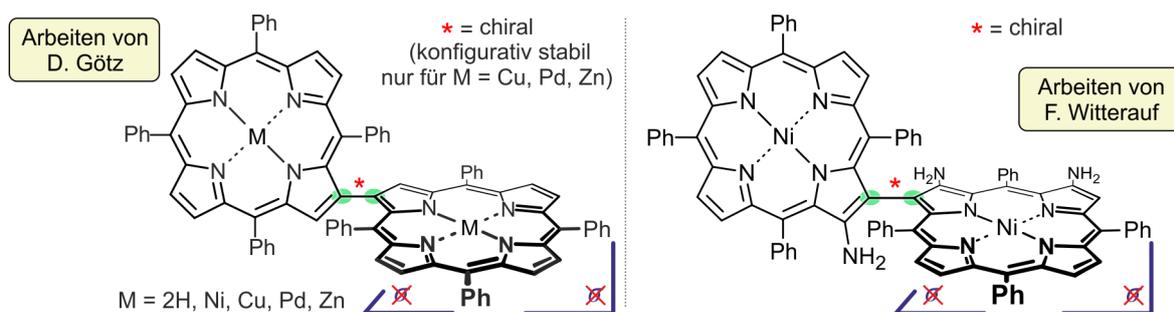


Abbildung 10. Axial-chirale β , β -Dimere nach D. Götz und F. Witterauf in unserem Arbeitskreis.

Sind jedoch aufgrund der sterischen Hinderung die Rotationsbarrieren bei direkt *meso,meso*- und *β ,meso*-verknüpften Bisporphyrinen hoch und eine Atropisomerisierung bei Raumtemperatur nicht möglich,^[72] so ist die konformative Stabilität der *β,β* -verknüpften Dimere stark abhängig vom koordinierten Zentralmetall. Während Vertreter mit Cu(II), Pd(II) oder Zn(II) als Zentralmetall selbst bei erhöhter Temperatur zumindest noch konfiguratив semistabil waren, beobachtete man sowohl bei den Ni(II)- als auch bei den freie-Base-Dimeren eine schnelle Atropisomerisierung bereits bei Raumtemperatur.^[49] Die Möglichkeit, die konformative Stabilität dieser Dimere durch Variation des Zentralmetalls zu beeinflussen, macht Vertreter dieser Substanzklasse zu idealen Modellverbindungen für weiterführende Untersuchungen. Als Alternative zur Synthese der *β,β* -Dimere durch Suzuki-Kupplung wurde von F. Witterauf jüngst ein Verfahren etabliert, welches durch direkte oxidative Kupplung von *β* -Amino-TPP-Bausteinen *β,β* -verknüpfte Dimere mit zusätzlichen *β* -Substituenten neben der Achse zugänglich macht (siehe Einleitung, S. 4).^[50] Die zusätzlichen Substituenten neben der Achse erhöhen zum einen deutlich die konfigurative Stabilität der Dimere – das Ni(II)-Dimer (Abbildung 10) ist in diesem Fall auch bei erhöhter Temperatur konfiguratив stabil – zum anderen eröffnen sie als funktionelle Gruppen möglicherweise eine atropselektive Synthese oder eine Derivatisierung und anschließende Trennung der Atropisomere unter achiralen Bedingungen. Weitere Untersuchungen hierzu sind in der Arbeitsgruppe bereits in Planung.

Direkt verknüpfte trimere Porphyrine

Die Verknüpfungsmuster die bereits für die Dimere beschrieben wurden, lassen sich auch auf trimere Systeme übertragen. Vertreter mit ausschließlich *meso,meso*-Verknüpfung sind durch oxidative Kupplung von metallierten 5,15-Diarylporphyrinen,^[60,74-76] durch Suzuki-Kupplung entsprechend funktionalisierter Monomere^[77] oder durch die Kondensation von *meso*-funktionalisierten Porphyrinen^[78,79] zugänglich (Abbildung 11). Obwohl unter den literaturbekannten *meso,meso*-verknüpften Trimeren auch chirale Vertreter sind, wurde bisher noch keine Absolutkonfiguration solcher Systeme aufgeklärt.^[34,80-82] Einzig die Trennung der zwei gebildeten Diastereomere – des chiralen Enantiomerenpaares und der *meso*-Verbindung – wurde beschrieben.^[81]

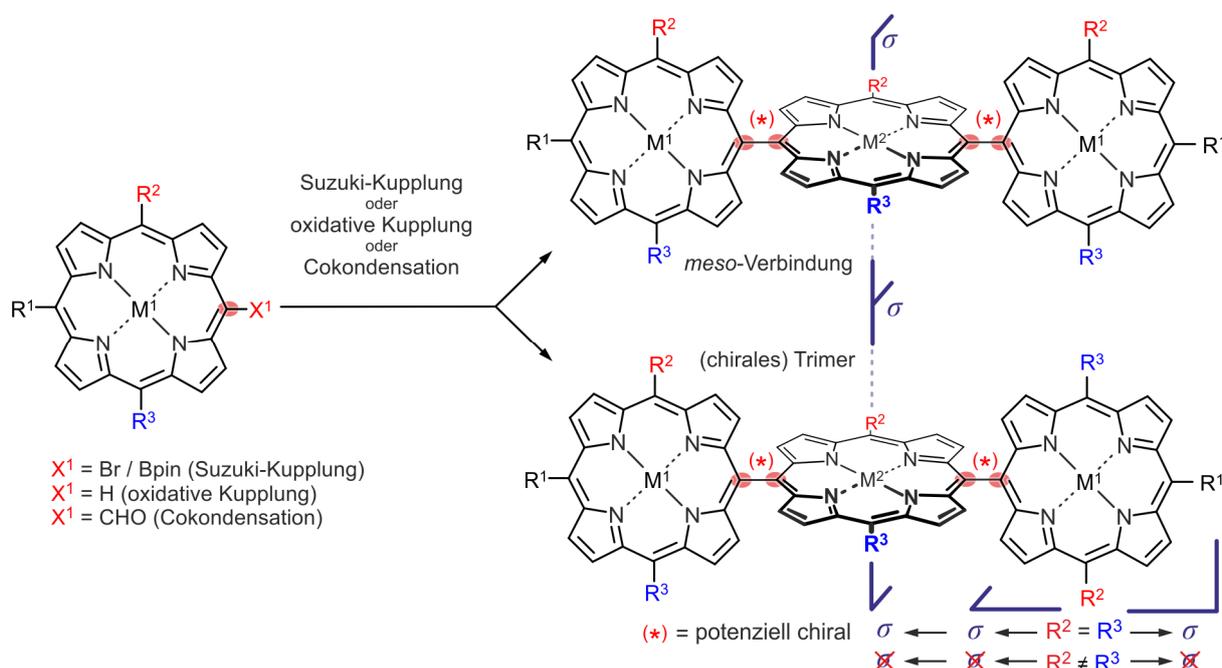


Abbildung 11. Zugang zu *meso,meso*-verknüpften Trimeren und deren Bildung als Diastereomergemisch im Falle eines unsymmetrischen Substitutionsmusters der Monomere.

Stereochemisch wesentlich interessanter sind die β ,*meso*-verknüpften Trimere, die erstmals in unserem Arbeitskreis dargestellt wurden.^[83] Die Suzuki-Kupplung von zwei Äquivalenten β -borylierter TTP-Derivate mit einem unsymmetrischen, *meso*-dibromierten Baustein ($R^1 \neq R^2$) lieferte zwei stereoisomere Trimere, bezeichnet als *cis* und *trans* (siehe Einleitung, S. 5). Während das *trans*-Trimer C_2 -symmetrisch und chiral ist, erscheint das *cis*-Trimer auf den ersten Blick achiral, da man eine Spiegelebene orthogonal zu den Porphyrin-Porphyrin-Achsen erwartet. NMR-Untersuchungen zeigten, dass das *cis*-Trimer bei Raumtemperatur wie erwartet eine halben Signalsatz aufweist und somit achiral ist. Bei tiefer Temperatur wurde jedoch eine Aufspaltung der Signale beobachtet, die einen gehinderten Austausch der zentralen Arylsubstituenten und somit den Übergang zu einer chiralen Konformation belegte. Es handelte sich hierbei um eine bislang noch nicht beschriebene Form der Chiralität (Abbildung 12).

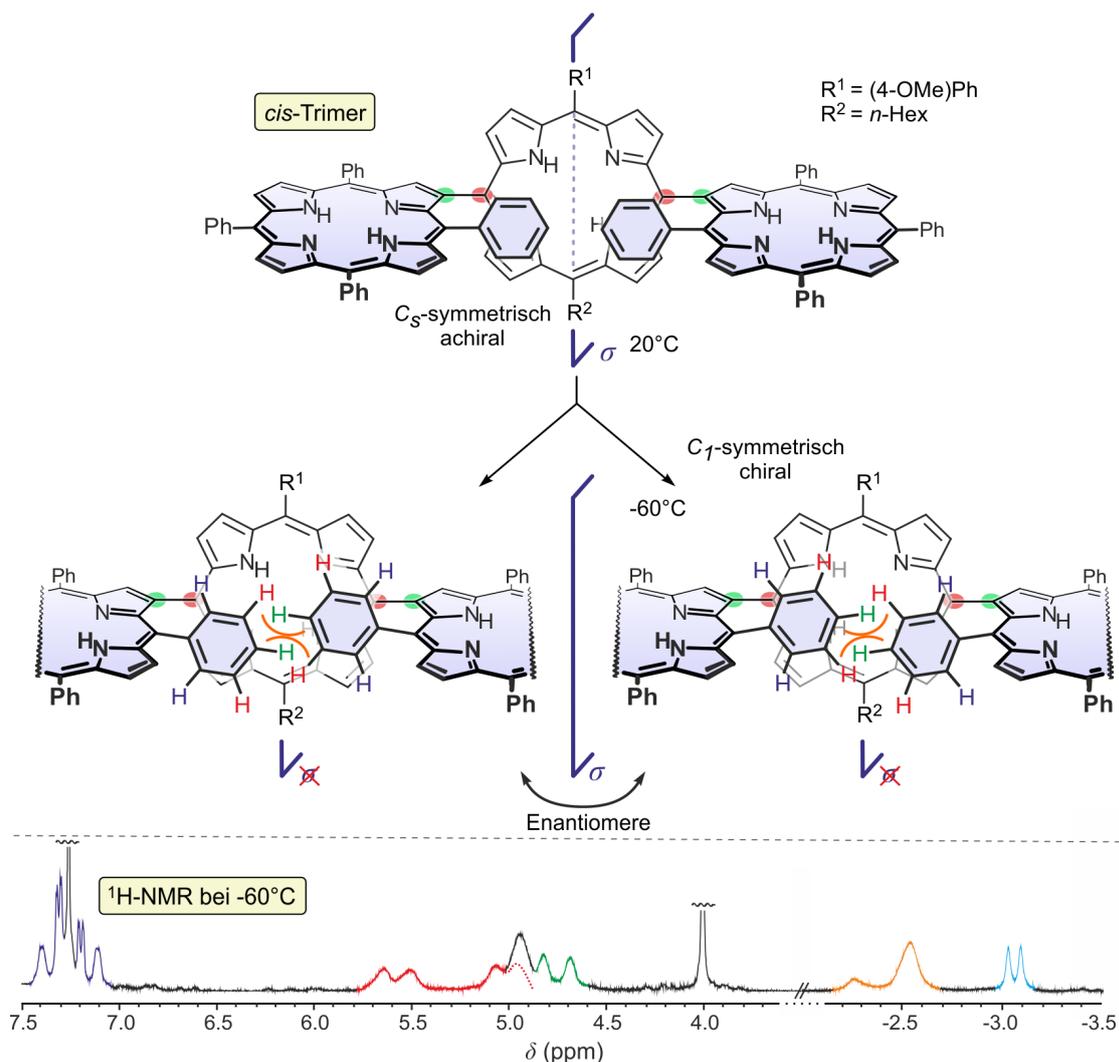


Abbildung 12. Übergang der β ,*meso*-Trimere von der achiralen, C_s -symmetrischen Konformation bei Raumtemperatur (oben) in eine C_1 -symmetrische Anordnung bei -60°C (Mitte) und die daraus resultierende Anzahl an Protonensignalen im $^1\text{H-NMR}$.

Im Gegensatz zu den Beispielen der ersten zwei Kupplungstypen sind Trimere mit ausschließlich β , β -Verknüpfung bislang nicht beschrieben worden.

Diporphyrine mit mehrfach verknüpften Makrocyclen

Die drei Verknüpfungsmodi – *meso,meso*, β ,*meso* und β , β – finden sich auch in mehrfach verknüpften Systemen wieder (Abbildung 13). Hierbei ist eine dreifache Verbrückung nur für den β , β , *meso,meso*, β' , β' -Verknüpfungstyp möglich. Systeme mit zwei direkten Porphyrin-Porphyrin-Bindungen sind in zwei Varianten denkbar: β , β , *meso,meso* und β ,*meso*, β ,*meso*.

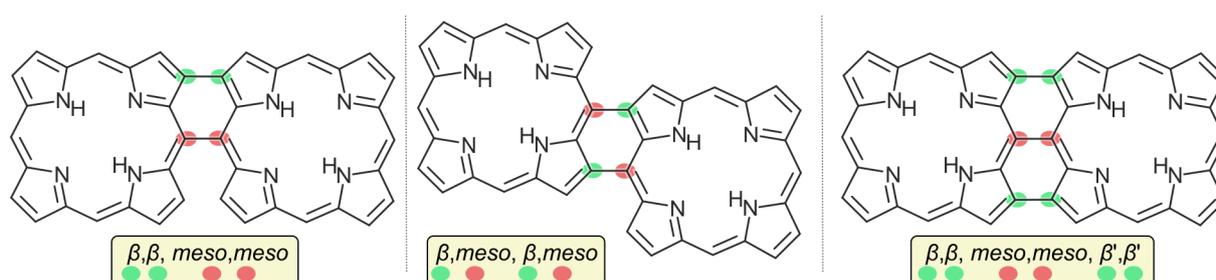


Abbildung 13. Übersicht der möglichen mehrfach direkt C-C-verknüpften Bisporphyrine: $\beta, \beta, meso, meso$ (links), $\beta, meso, \beta, meso$ (Mitte), $\beta, \beta, meso, meso, \beta', \beta'$ (rechts).

Alle drei genannten Systeme sind in der Literatur bereits selektiv durch direkte oxidative Kupplung unter jeweils optimierten Bedingungen dargestellt worden (Abbildung 14).^[84-86] Das Dimer mit $\beta, \beta, meso, meso$ -Verknüpfung liegt aufgrund der sterischen Abstoßung der zwei verbleibenden β -Protonen neben der $meso, meso$ -Achse als helikal-chirale Verbindung vor. Im Zuge der erstmaligen Beschreibung dieses Systems wurden die Enantiomere getrennt und die Absolutkonfigurationen bestimmt.^[87] Später musste diese Zuordnung, die auf einer inkorrekten Anwendung der Exciton-Chirality-Methode^[88,89] basierte, revidiert werden und die korrekten Absolutkonfigurationen wurden mittels Vergleich der experimentellen mit quanten-chemisch berechneten ECD-Spektren korrigiert.^[90]

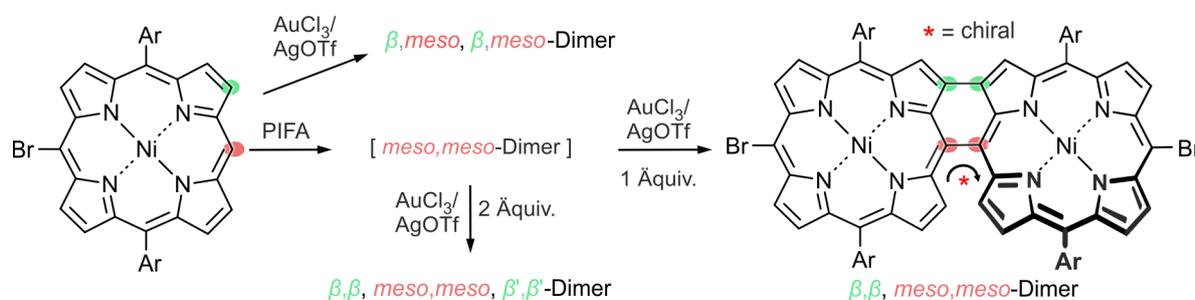


Abbildung 14. Synthese mehrfach-verknüpfter Porphyrin-Dimere durch oxidative Kupplung und Darstellung der helikalen Chiralität des $\beta, \beta, meso, meso$ -Dimers (gezeigt am Beispiel des P -Enantiomers).

Ausgewählte Beispiele direkt verknüpfter Oligoporphyrine

Die Beeinflussung der photophysikalischen Eigenschaften des Porphyrin-Chromophors durch Aufbau direkt verknüpfter dimerer Systeme lieferte weitreichende Kenntnisse zur Interaktion zweier Chromophor-Untereinheiten. Die Absorptionseigenschaften verändern sich jedoch bei Erhöhung der Anzahl der einfach direkt verknüpften Monomere nicht mehr grundlegend. So ist das Absorptionsverhalten der Porphyrin-Ketten von Osuka *et al.* (Abbildung 15, oben) durch die additive Änderung der Eigenschaften geprägt.^[91]

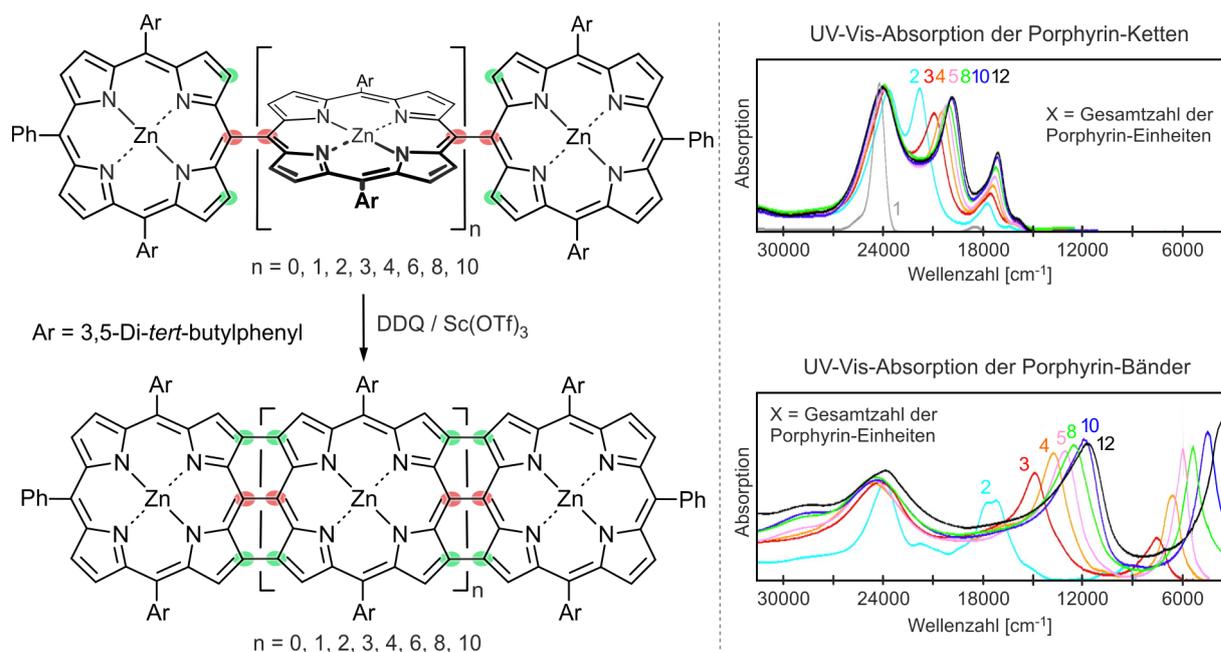


Abbildung 15. Synthese oligomerer Porphyrin-Bänder durch direkte oxidative Kupplung der verbleibenden achsennahen β -Positionen (links) und UV-Vis-Absorption^[91] der Porphyrin-Ketten und -Bänder (rechts).

Eine grundlegende Veränderung des Gesamtchromophors wird jedoch bei den mehrfach verknüpften Systemen erreicht.^[92] Diese sogenannten Porphyrin-Bänder sind aus den Ketten-Vorstufen durch vollständige oxidative Kupplung aller achsennahen β -Positionen synthetisiert worden (Abbildung 15, unten).^[75,91,93] Im Gegensatz zu den Porphyrin-Ketten, bei der die Porphyrin-Einheiten fortlaufend orthogonal gegeneinander verdreht sind, werden in den Porphyrin-Bändern alle Porphyrine durch die dreifache Verknüpfung in eine durchgängig planare Anordnung gezwungen. Während bei den Porphyrin-Ketten eine Beschreibung des Systems durch die Wechselwirkung der einzelnen Untereinheiten möglich ist, besitzen die Porphyrin-Bänder ein Absorptionsverhalten, welches die Bildung eines völlig neuen Chromophor-Systems belegt.^[92] Beiden Systemen gleich ist dennoch, dass mit zunehmender Anzahl der Porphyrin-Einheiten eine bathochrome Verschiebung der Absorption erfolgt, wobei sich Anzahl und Intensität der einzelnen Banden nur geringfügig verändern (Abbildung 15, rechts).^[91] Die oligomeren Porphyrin-Bänder besitzen eine derart breite Absorption, dass sie häufig als panchromatische Materialien beschrieben werden. Aufgrund ihrer Geometrie und Fähigkeit, lichtinduzierte Ladungstrennung über weite Strecken zu ermöglichen, werden diese Verbindungen derzeit intensiv auf Einsatzmöglichkeiten als molekulare Leiter hin untersucht.^[94-96]

Eine Alternative zur linearen Verknüpfung einzelner Porphyrin-Makrocyclen zu Bändern ist die planare Anordnung mehrerer Tetrapyrrole zu zweidimensional erweiterten Strukturen. Solche Verbindungen sind für die Untersuchung der Auswirkung der zweidimensionalen Delokalisierung der π -Elektronen auf die physikalischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Einige interessante Vertreter wurden bereits beschrieben, wobei das kleinste denkbare zweidimensional erweiterte System die Verknüpfung dreier Porphyrine in nicht-linearer Anordnung erfordert. In der Arbeitsgruppe von Osuka gelang als erstes Beispiel eines solchen Systems die Synthese eines L-förmigen Porphyrin-Trimers (Abbildung 16, links).^[97] Bereits vorher war ein quadratisches, ausgedehntes π -System beschrieben worden, welches aus vier Porphyrin-Einheiten besteht (Abbildung 16, rechts).^[98] Interessanterweise erzwingt die Anordnung und Verknüpfung der vier Porphyrine die Ausbildung einer planaren Cyclooctatetraen-Einheit im Zentrum des Moleküls. Dieses anti-aromatische Strukturmotiv beeinflusst sowohl die elektronischen als auch die magnetischen Eigenschaften dieses Tetramers.^[98]

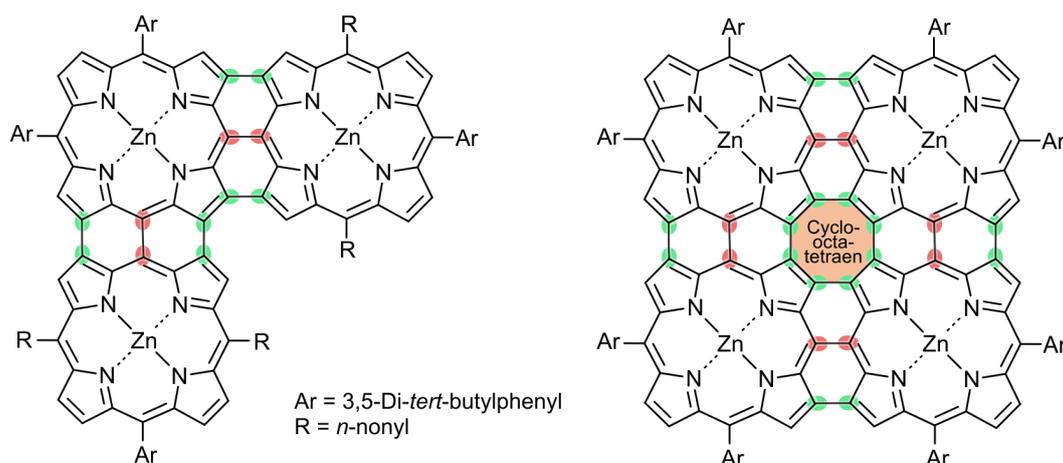


Abbildung 16. Beispiele für zweidimensional erweiterte, planare Oligoporphyrine; ein L-förmiges Trimer (links) und ein quadratisches Tetramer mit antiaromatischer Cyclooctatetraen-Einheit im Zentrum (rechts).

Neben den gezeigten Beispielen gibt es eine Vielzahl an weiteren Strukturen, die anstelle klassischer Porphyrine andere Tetrapyrrole, wie Chlorine^[61] oder Corrole,^[99-103] oder aber kontrahierte^[104] (Subporphyrine, drei Pyrroleinheiten) oder Ring-erweiterte^[78] (z.B. Hexaphyrine, sechs Pyrroleinheiten) Bausteine besitzen. Die große Bandbreite an veränderbaren Parametern – Kupplungsposition, Anzahl der Verknüpfungen und der Monomer-Einheiten, Variation der Monomere, Beeinflussung über periphere Substituenten, Einsatz diverser Zentralmetalle – belegt, welche eine Fülle an denkbaren Strukturen existiert

und warum das Forschungsgebiet der Porphyriinoide nicht nur in der Vergangenheit beeindruckende Erkenntnisse geliefert hat, sondern zeigt auch, dass auch in Zukunft weitere bahnbrechende Ergebnisse zu erwarten sind.

3 Cis-Selektive Synthese β ,meso-verknüpfter Porphyrin-Trimere

3.1 Retrosynthetische Analyse zur cis-selektiven Synthese der β ,meso-Trimere

Die bisherigen Arbeiten zu den β ,meso-Trimeren führten zwar zur Entdeckung einer neuartigen Chiralität, welche durch die sterische Wechselwirkung der zentralen Aryleinheiten verursacht wurde. Versuche, diese sterische Wechselwirkung gezielt zu erhöhen und damit das Phänomen, das sich bisher nur bei Temperaturen von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachten ließ, auch bei höherer Temperatur zu erzeugen, blieben jedoch erfolglos.^[51,83] Ursächlich hierfür sind zwei Faktoren: Zum einen ist die sterische Wechselwirkung der zentralen Arylsubstituenten nur im zweiten Suzuki-Kupplungsschritt und nur für das *cis*-Trimer von Bedeutung, während beim *trans*-Trimer aufgrund der Anordnung eben dieser Arylsubstituenten auf entgegengesetzten Seiten des zentralen Porphyrins keine sterische Interaktion möglich ist. Dies bedingt jedoch einen direkten Zusammenhang der Produktverteilung zwischen *cis*- und *trans*-Trimer, wobei mit zunehmender Größe der Arylsubstituenten eine stark verminderte Ausbeute an *cis*-Trimer beobachtet wurde. Zum anderen waren alle bisher untersuchten *cis/trans*-Gemische der Trimere mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten nicht mehr säulenchromatographisch trennbar.^[51] Beide Probleme könnten gelöst werden, wenn durch die – möglichst reversible – sterische Abschirmung einer Hemisphäre der zentralen Porphyrin-Einheit die Bildung des *trans*-Trimers vollständig unterbunden würde.

Metallierte Porphyrine mit einem zusätzlichen axialen Liganden am Zentralmetall besitzen grundsätzlich die Eigenschaft, dass die zwei Seiten des Makrocyclus sterisch unterschiedlich stark abgeschirmt sind. Als Bausteine für eine *cis*-selektive Synthese von β ,meso-Trimeren sind solche pentakoordinierten Metalloporphyrine jedoch aus mehreren Gründen nicht ideal. Denn obwohl sich in der Literatur viele Beispiele solcher Systeme finden lassen, sind deren axiale Liganden meist kleine Anionen, wie zum Beispiel Cl^- , Br^- , CN^- , OH^- ,^[105] womit die Differenzierung der zwei Porphyrinseiten nicht besonders ausgeprägt ist. Außerdem sind die axialen Liganden oft nicht kovalent gebunden, sondern können mit anderen Liganden in einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Mechanismus austauschen, sodass eine permanente Abschirmung nur einer Porphyrinseite nicht gegeben ist.^[105] Beispiele mit sterisch anspruchsvollen Liganden, welche zudem eine starke Metall-Ligand-Bindung aufweisen, finden sich fast ausschließlich bei metallorganischen Verbindungen, also Porphyrinen mit M-C-Bindung, allerdings sind solche

Vertreter aufwendig zu synthetisieren und oft sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser.^[106-108]

Henkelporphyrine sollten sich wesentlich besser als zentraler Baustein eignen, da die Henkeleinheit in ihrer Größe variiert und somit an die sterischen Anforderungen angepasst werden kann. Zudem ist durch die kovalente Verknüpfung mit dem Porphyrin eine permanente sterische Abschirmung der überbrückten Seite des Porphyrins gewährleistet. Die retrosynthetischen Überlegungen zur *cis*-selektiven Synthese von β ,*meso*-Trimeren des Typs **1** ergaben einige notwendige Voraussetzungen für den zentralen Henkelporphyrin-Baustein **2** (Abbildung 17).

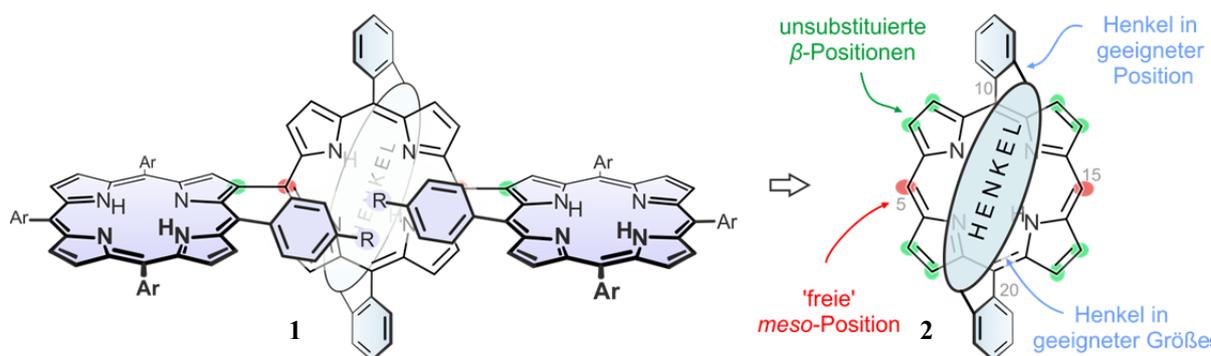


Abbildung 17. Retrosynthetische Analyse und daraus resultierende Voraussetzungen für den Henkelbaustein **2** zum *cis*-selektiven Aufbau β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere des Typs **1** (β -borylierte Tetraarylporphyrin-Bausteine sind nicht gezeigt)

Der Henkel muss in seiner Größe und Position geeignet sein, den Bereich der zentralen Porphyrin-Einheit, welcher bei den β ,*meso*-Trimeren von den Arylsubstituenten eingenommen wird, effektiv abzuschirmen. Des Weiteren sollten alle β -Positionen unsubstituiert sein, da sonst die zu kuppelnde *meso*-Position sterisch nicht optimal zugänglich für die Suzuki-Kupplung wäre. Außerdem müssen genau zwei *meso*-Positionen in 5- und 15-Stellung funktionalisierbar sein, während der Henkel idealerweise über die zwei anderen *meso*-Positionen (10,20) angebracht ist. Obwohl in der Literatur verbrückte Porphyrine seit langem und in großer Zahl bekannt sind, fanden sich keine Beispiele, die alle genannten Kriterien erfüllten.^[109-114] Die Henkelporphyrine mit *p*-Xylylen-Brücke, die in den Arbeitsgruppen von Osuka und Bruce untersucht wurden, kamen den Anforderungen am nächsten, waren jedoch aufwendig und nur in geringen Ausbeuten zu synthetisieren.^[115,116] Daher wurde in Anlehnung an dieses Strukturmotiv eine neue *p*-Xylylen-verbrückte Zielstruktur entworfen (Abbildung 18).

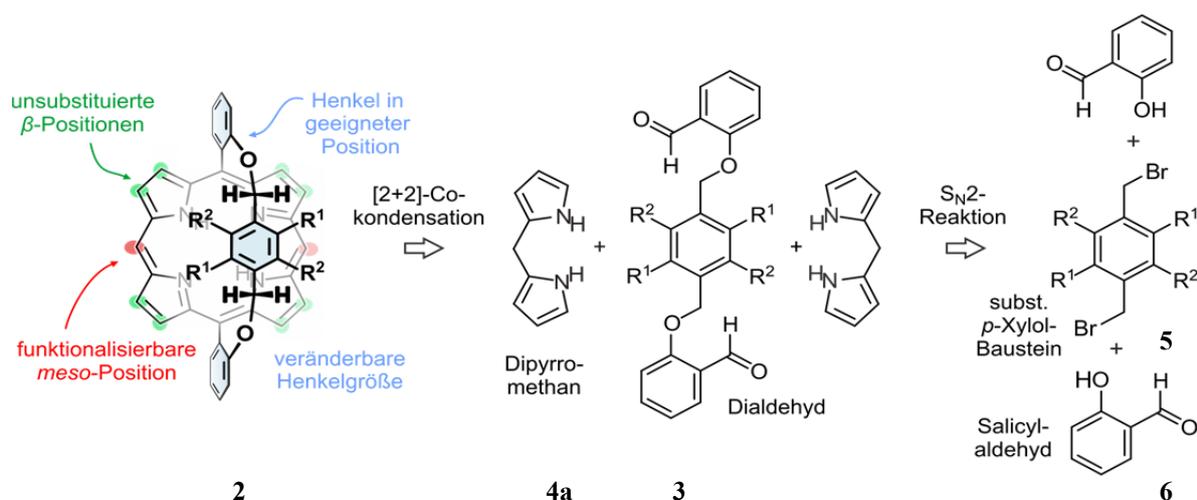


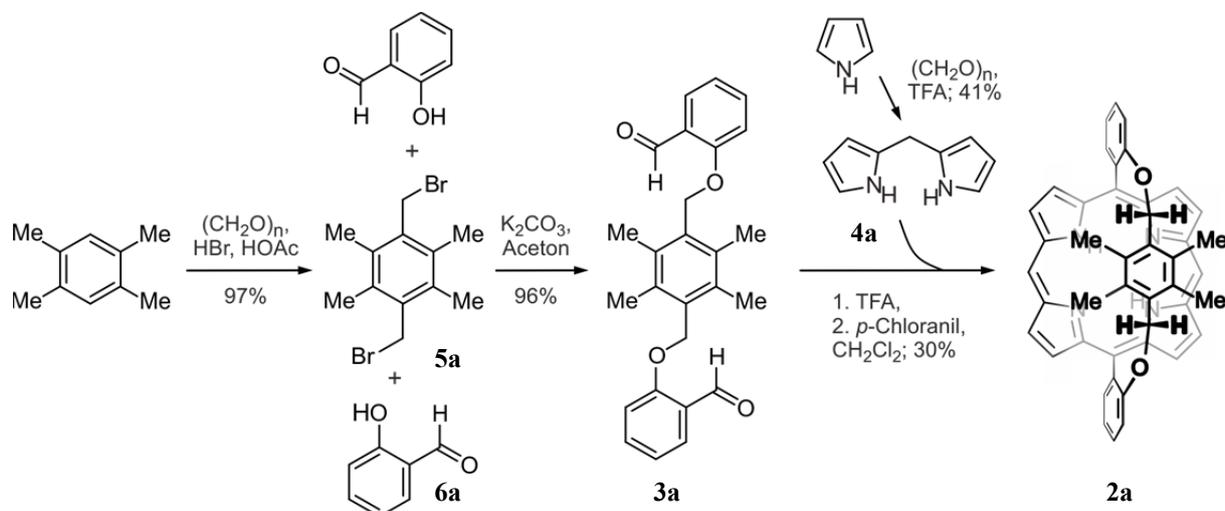
Abbildung 18. Retrosynthese der Henkelporphyrin-Zielstruktur **2** ausgehend von Dipyrromethan **4a**, Salicylaldehyd (**6**) und einem substituierten *p*-Xylol **5**.

Dieses neuartige Henkelporphyrin **2** sollte in zwei Stufen mittels einfacher Umsetzungen aus Grundchemikalien aufgebaut werden. In Anlehnung an die McDonald-[2+2]-Cokondensation^[117-119] sollte hierbei die Umsetzung des Henkeldialdehyds **3** mit zwei Äquivalenten Dipyrromethan **4a**^[120] das Henkelporphyrin **2** liefern, während der Henkeldialdehyd aus einem geeignet substituierten *p*-Xylol-Baustein **5** und Salicylaldehyd **6** in einer S_N2 -Reaktion zugänglich sein sollte.^[121]

3.2 Synthese und Funktionalisierung des Henkelporphyrins

In der Literatur ist eine Vielzahl an substituierten *p*-Xylole bekannt, allerdings erfordert die Synthese unsymmetrisch substituierter Systeme oft mehrere Stufen und ist nicht immer in hohen Ausbeuten und mit hoher Regioselektivität möglich.^[122-127] Im Gegensatz dazu ist die Umsetzung von Durol mit Paraformaldehyd in Essigsäure und HBr ein simples Verfahren, welches den hochsymmetrischen, geeignet funktionalisierten *p*-Xylol-Baustein **5a** (Schema 1, links) in nur einem Schritt in hervorragender Ausbeute liefert.^[128] Aufgrund der einfachen Synthese und der idealen Geometrie dieser Henkeleinheit mit vier zusätzlichen Methylgruppen in der *p*-Xylylen-Brücke wurde dieser Baustein für alle in diesem Kapitel behandelten Henkelporphyrine verwendet. In Analogie zu literaturbekannten Verfahren wurde der Dialdehyd durch Reaktion des *p*-Xylol-Bausteins **5a** mit Salicylaldehyd (**6**)^[121] und Dipyrromethan **4a** durch Kondensation von Paraformaldehyd mit Pyrrol synthetisiert.^[129] Die

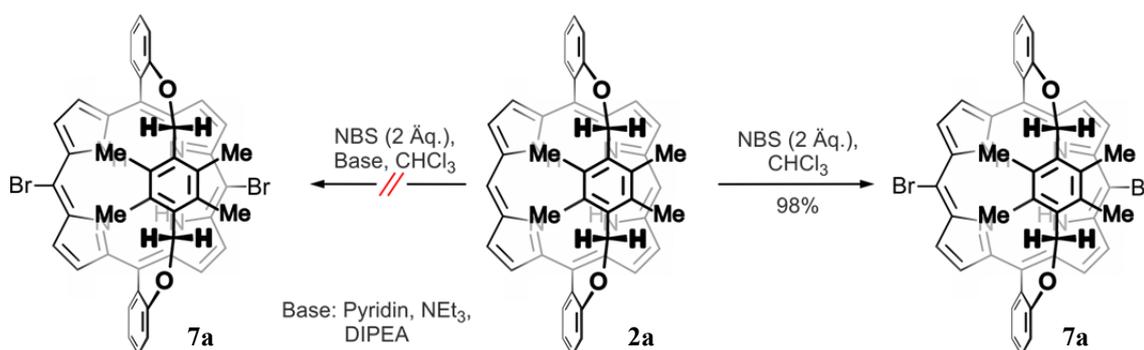
säurekatalysierte [2+2]-Cokondensation nach McDonald lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2a** in guten Ausbeuten (Schema 1, rechts).



Schema 1. Synthese des Henkelporphyrins **2a** in vier Stufen ausgehend von kommerziell erhältlichen Chemikalien.

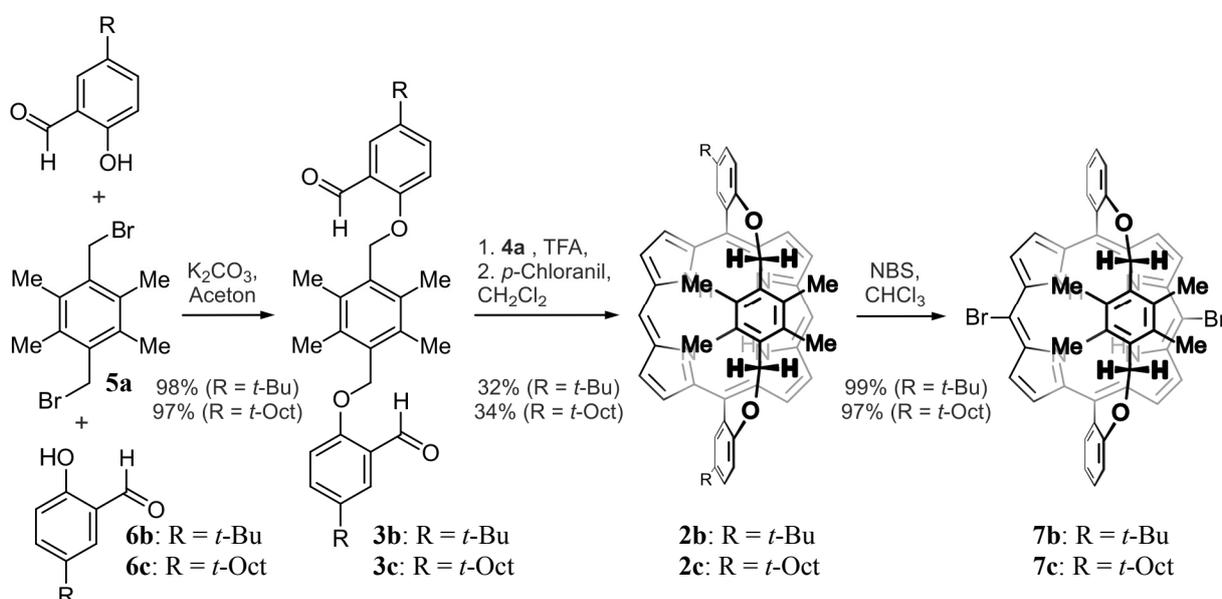
Die magnetische Äquivalenz und die starke Hochfeldverschiebung der Methylgruppen des Henkels im ^1H -NMR-Spektrum (induziert durch den Ringstrom des aromatischen Porphyrin- π -Systems^[130]) belegten, dass die Henkeleinheit sich zentral und unmittelbar über dem Porphyrin-Makrocyclus befindet. Die detaillierte Analyse der dreidimensionalen Struktur der Henkelporphyrine^[131] folgt erst in Kapitel 5, jedoch sind die dort beschriebenen Ergebnisse für die weitere Diskussion der Synthese und Eigenschaften der Trimere des Typs **1** nicht notwendig.

Als letzter Schritt vor der Suzuki-Kupplung zum Trimer **1** war die Funktionalisierung der *meso*-Positionen des Henkelporphyrins **2a** nötig. In der Literatur finden sich verschiedene Methoden für die *meso*-Bromierung von 5,15-Diarylporphyrinen,^[132,133] wobei die Umsetzung mit NBS in Chloroform in Gegenwart einer Base am weitesten verbreitet ist.^[134] Die Reaktion des Henkelporphyrins **2a** unter solchen Bedingungen führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt **7a**, sondern zur vollständigen Zersetzung des Henkelporphyrins, unabhängig von der verwendeten Base (Schema 2, links).^[135] Erst die Reaktion des Henkelporphyrins **2a** mit NBS in Chloroform ohne Zugabe einer Base lieferte das gewünschte dibromierte Porphyrin **7a** in sehr guten Ausbeuten (Schema 2, rechts).^[131,135]



Schema 2. Bromierung der freien *meso*-Positionen des Henkelporphyrins mit NBS.

Da das Porphyrin **7a** eine deutlich eingeschränkte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufwies und die schlechte Löslichkeit von Porphyrinen, bedingt durch das π -stacking dieser ausgedehnten aromatischen Systeme, ein bekanntes Phänomen ist,^[136] war neben der Synthese der Stammverbindung **7a** die Bereitstellung von Verbindungen, welche löslichkeitssteigernde Gruppen tragen, notwendig. Idealerweise sollen diese Gruppen weder die Struktur noch die Reaktivität des Grundkörpers beeinflussen und selbst möglichst inert sein. Um eine Beeinflussung der chemischen Reaktivität auszuschließen und dennoch das π -stacking zu unterbinden, wurden sterisch anspruchsvolle aliphatische Reste (*t*-Bu, *t*-Oct) gewählt. Damit sowohl die Konformation als auch die Reaktivität des Grundkörpers möglichst nicht beeinflusst wurden, sollten diese Gruppen nur in der Peripherie angebracht werden, wobei in dem Fall der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine eine Positionierung am *meso*-Aryl-Substituenten ideal erschien (Schema 3)



Schema 3. Synthese von Henkelporphyrinen mit Löslichkeits-steigernden Gruppen.

Durch Einsatz von in der 4-Position substituierten Salicylaldehyden konnten bei ansonsten unveränderter Synthesesequenz die Henkelporphyrine **2b,c** mit zusätzlichen, Löslichkeitssteigernden Gruppen erhalten werden.

Die Bromierung mit NBS gelang mit den zuvor etablierten Bedingungen ebenfalls in sehr guten Ausbeuten. Somit standen drei verschiedene *meso*-bromierte Porphyrine **7a-c** für die Suzuki-Kupplung zu den β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Trimeren des Typs **1** zur Verfügung.

3.3 Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine

Neben den funktionalisierten Henkelporphyrinen wurden für die Suzuki-Kupplung zu den Trimeren geeignete β -borylierte Tetraarylporphyrin-Bausteine **8** benötigt.^[83] Um eine detaillierte Untersuchung zum Zusammenhang zwischen der Größe der Aryleinheit und der konformativen Stabilität der chiralen Anordnung eben dieser Arylgruppen über dem zentralen Porphyrin zu ermöglichen, wurden vier β -borylierte Tetraarylporphyrine **8a-d** mit unterschiedlich großen Arylresten synthetisiert (Abbildung 19).

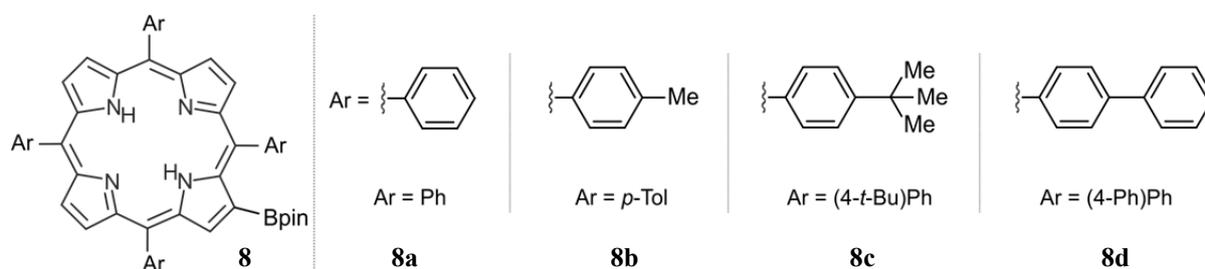
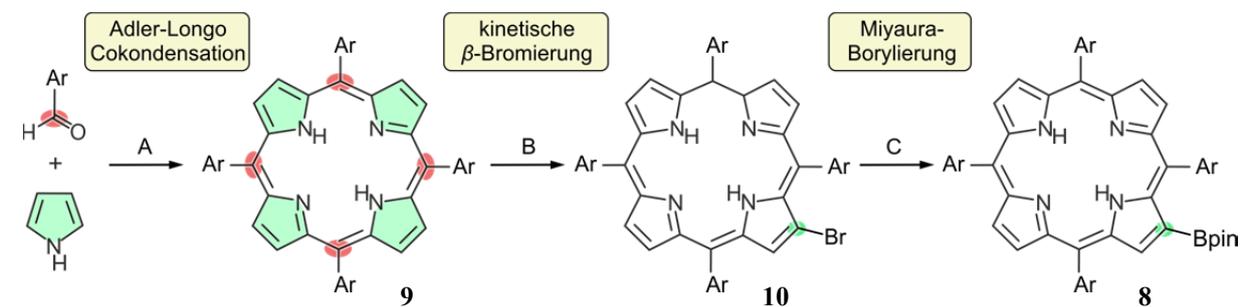


Abbildung 19. β -borylierte Tetraarylporphyrine **8a-d** mit unterschiedlich großen Arylsubstituenten.

Nach dem Aufbau der Porphyrin-Makrocyclen **9a-d** durch die Reaktion von Pyrrol mit den entsprechenden Benzaldehyden unter Adler-Longo-Bedingungen^[28] wurde in der β -Position der Porphyrine bromiert (Verbindungen **10a-d**).^[137] Die nachfolgende Miyaura-Borylierung^[49] lieferte die gewünschten Boronsäureester **8a-d** in guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Synthese β -borylierter Tetraarylporphyrine **8a-d**.^[a]

Nr.	Ar	Ausbeute [%] (TAP)	Ausbeute [%] β -Br-TAP	Ausbeute [%] β -Bpin-TAP
1	Ph	24 (9a)	57 (10a)	67 (8a)
2	<i>p</i> -Tol	23 (9b)	52 (10b)	64 (8b)
3	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	22 (9c)	58 (10c)	65 (8c)
4	(4-Ph)Ph	24 (9d)	~60 ^[b] (10d)	48 ^[c] (8d)

[a] Reaktionsbedingungen: A = Benzaldehyd (1 Äquiv.), Pyrrol (1 Äquiv.), Propionsäure, O₂, 140 °C, 60 min; B = NBS (1.2 Äquiv.), 1,2-Dichlorbenzol, 160 °C, 45 min; C = (Bpin)₂ (2.5 Äquiv.), KOAc (10 Äquiv.), Pd(dppf)Cl₂ (20 mol-%), Toluol/H₂O (3:1), 140 °C, 8 h.
 [b] Umsetzung zum β -Bpin-TAP als Gemisch mit TAP; Ausbeute mittels DC geschätzt.
 [c] Ausbeute über zwei Stufen.

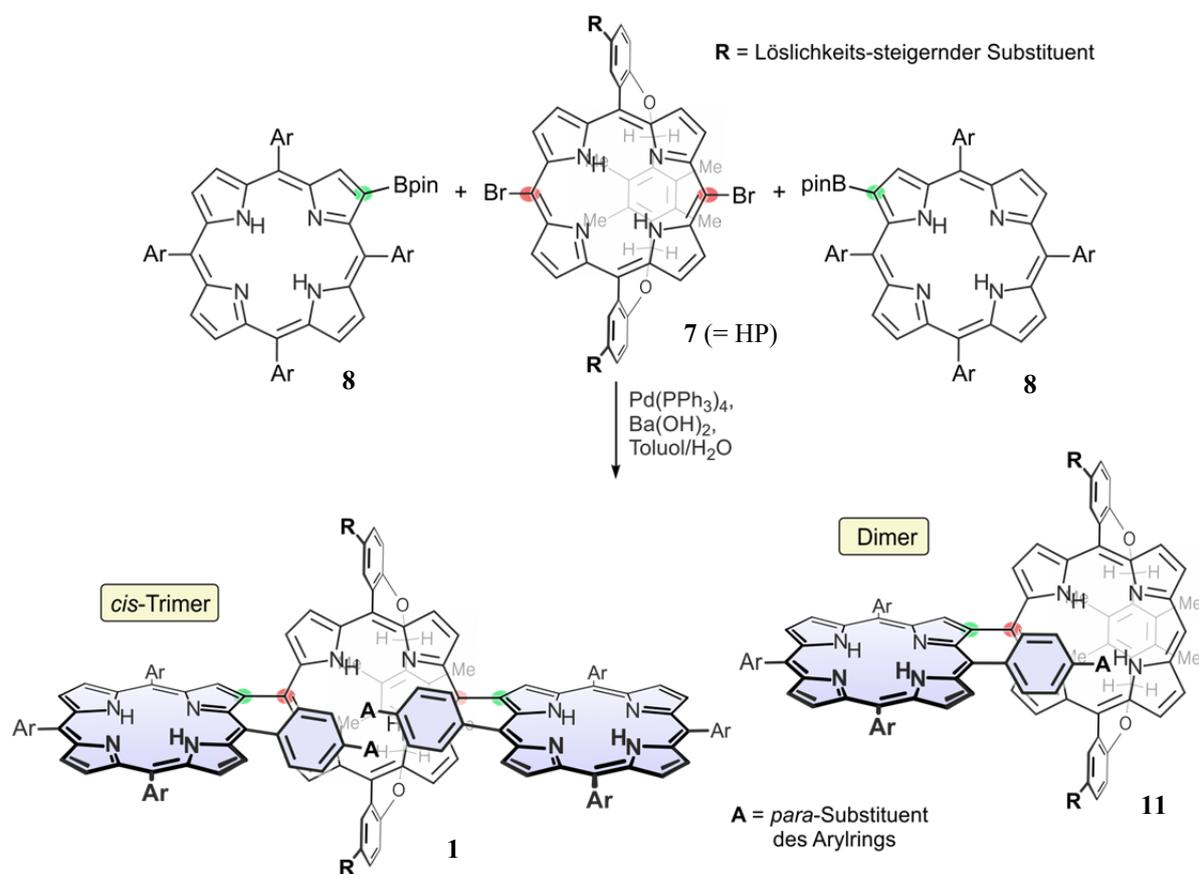
Im Rahmen umfangreicher Vorarbeiten (durchgeführt von D. Götz) zu β -borylierten Tetraarylporphyrinen wurde der Miyaura-Borylierungsschritt optimiert und eine Vielzahl an Derivaten mit diversen Arylsubstituenten und Zentralmetallen dargestellt. Die Boronsäureester **8a** (Ar = Ph) und **8b** (Ar = *p*-Tol) waren Bestandteil dieser Vorarbeiten,^[49] **8c** (Ar = 4-*tert*-Butylphenyl) wurde erstmalig in der eigenen Diplomarbeit dargestellt.^[51] Der bisher nicht beschriebene Baustein **8d** (Ar = *p*-Biphenyl) erschien aufgrund der beachtlichen Größe der Aryleinheit besonders vielversprechend für die Synthese bereits bei Raumtemperatur stabiler, chiraler Konformere eines β ,*meso*-Trimers des Typs **1**, jedoch erwies sich die Synthese als weitaus komplizierter als bei den anderen Vertretern. Zwar ist der Aufbau des Grundkörpers **9d** bereits in der Literatur beschrieben worden, allerdings war die Löslichkeit dieser Verbindung so gering, dass keine spektroskopischen Daten erhalten werden konnten.^[138] Diese extrem eingeschränkte Löslichkeit ließ vermuten, dass die anschließenden Umsetzungen erschwert sein würden und die Reaktionskontrolle und Beschreibung der Zwischenstufen nahezu unmöglich wäre. Andererseits erfolgten die β -Bromierung mit NBS

sowie die Miyaura-Borylierung bei stark erhöhter Temperatur, sodass eine gesteigerte Löslichkeit und damit einhergehend eine verbesserte Reaktionsgeschwindigkeit angenommen werden konnte. Durch Erhöhung der Lösungsmittelmenge sollte bei beiden Reaktionen die Umsatzrate weiter steigerbar sein. Basierend auf diesen Überlegungen wurden die Reaktionsbedingungen für die β -Bromierung wie folgt angepasst: Das Porphyrin-Derivat **9d** wurde in der dreifachen der sonst üblichen Lösungsmittelmenge vorgelegt und das Gemisch bis zum Rückfluss erhitzt. Die Zugabe des NBS erfolgte in 5 Portionen im Abstand von 20 min. Nach einer weiteren Stunde Erhitzen unter Rückfluss wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und der Feststoff abfiltriert. Die dünnschichtchromatographische sowie massenspektrometrische Analyse des Feststoffs belegte die Bildung einer monobromierten Verbindung, die in einem Verhältnis von ca. 2:1 neben unverbrauchtem Edukt **9d** vorlag. Dieses Gemisch wurde unter den von D. Götz optimierten Bedingungen für die Miyaura-Borylierung umgesetzt, wobei auch hier die Lösungsmittelmenge verdreifacht wurde und die Reaktionszeit um das Doppelte verlängert wurde. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert, das unlösliche Edukt der Vorstufe (Porphyrin **9d**) abgetrennt und das lösliche Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol erhielt man einen violetten Feststoff der in gängigen polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich war und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig als β -boryliertes Porphyrin **8d** identifiziert wurde.^[139] Diese Verbindung ist vermutlich das größte bisher bekannte β -funktionalisierte monomere Tetraarylporphyrin.

3.4 Suzuki-Kupplung der monomeren Bausteine zu β ,meso-verknüpften Porphyrin-Trimeren mit Henkelporphyrinen als zentraler Einheit

Die Suzuki-Kupplung der β -borylierten Tetraarylporphyrine **8a-d** mit den meso-dibromierten Henkelporphyrinen **7a-c** wurde unter den von D. Götz etablierten Bedingungen durchgeführt.^[83] Die Aufreinigung der gebildeten Produkte erfolgte mittels Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (Recycling-GPC) und lieferte neben dem gewünschten β ,meso-Trimer **1** auch das β ,meso-Dimer **11**, welches durch einfache Hydrodebromierung des Henkelporphyrins entweder vor oder nach dem ersten Suzuki-Kupplungsschritt entstanden war (Tabelle 2).^[139]

Tabelle 2. *Cis*-selektive Synthese β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere **1** mit zentraler Henkeleinheit bei gleichzeitiger Bildung des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11** als Nebenprodukt.



Nr.	Ar	R	Edukt (TAP)	Edukt (HP)	Dimer [%]	Trimer [%]
1	Ph	H	8a	7a	28 (11a)	66 (1a)
2	<i>p</i> -Tol	<i>t</i> -Bu	8b	7b	23 (11b)	65 (1b)
3	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H	8c	7a	32 (11c)	60 (1c)
4	(4-Ph)Ph	H	8d	7a	33 (11d)	57 (1d)
5	(4-Ph)Ph	<i>t</i> -Oct	8d	7c	30 (11e)	58 (1e)

Die 2D-NMR-Untersuchung aller β ,*meso*-verknüpften Produkte zeigte, dass die achsennahen Arylsubstituenten im ROESY-Experiment, welches die Wechselwirkung räumlich naher Protonen abbildet, keinerlei Interaktion mit den Methylgruppen des Henkels aufweisen. Die Wechselwirkung zu den β -Protonen des Henkelporphyrins hingegen ist deutlich sichtbar und belegt zweifelsfrei, dass sich die Arylgruppen in direkter Nähe zur zentralen Porphyrin-Einheit befinden, jedoch *trans*-ständig zur Henkeleinheit sind. Somit war

die gewünschte sterische Blockade einer Hemisphäre des zentralen Porphyrins erfolgreich und ein vollständig diastereoselektiver Zugang zu β ,*meso*-verknüpften Trimeren des Typs **1** ausschließlich in der *cis*-Konfiguration etabliert. Das Trimer **1d** (Tabelle 2, Eintrag 4, Ar = *p*-Biphenyl) besaß eine stark eingeschränkte Löslichkeit, sodass keine verwertbaren NMR-Spektren erhalten werden konnten und die Bildung des Trimers nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Erst der Einsatz des Henkelporphyrins **7c** mit löslichkeitssteigernden Substituenten ermöglichte die Synthese und vollständige Charakterisierung des β ,*meso*-verknüpften Trimers **1e** mit *p*-Biphenyl-Gruppen als achsennahen Substituenten (Tabelle 2, Eintrag 5).

3.5 *Analyse der konformativen Eigenschaften der β ,*meso*-verknüpften Porphyrine mit zentraler Henkelporphyrin-Einheit*

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der Trimere **1a-c,e** ergab, dass bei allen vier Verbindungen bei Raumtemperatur noch ein schneller, d.h. auf der NMR-Zeitskala nicht auflösender Positionswechsel der zentralen Aryleinheiten stattfand, da die Protonen der zentralen Aryleinheit als AM-Spinsystem vorlagen,^[140] wohingegen ein eingeschränkter bzw. vollständig unterbundener Austausch der Arylreste zu einem AA'MM'-Spinsystem geführt hätte. Mittels Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen sollten die genauen Übergangstemperaturen bestimmt werden, bei der sich die Geometrie der Trimere von einer C_{2v} -symmetrischen zu einer C_2 -symmetrischen Anordnung ändert. Da erwartet wurde, dass dieser Übergang mit zunehmender Größe der Arylsubstituenten bei steigender Temperatur erfolgte, sollte im Umkehrschluss bei Trimer **1e** eine Aufspaltung der Signale der zentralen Arylsubstituenten bei der geringsten Temperaturerniedrigung im Vergleich zu den Trimeren **1a-c** beobachtbar sein. Die Tieftemperatur-NMR-Untersuchung des Trimers **1e** blieb jedoch ohne Ergebnis, da bei Temperatursenkung auf 10 °C noch keine Veränderung der Signale beobachtet wurde und bei weiterer Erniedrigung der Temperatur auf 0°C keine Messung mehr möglich war, da die gelöste Substanzmenge im Probenröhrchen (gelöst in CDCl_3) nahezu vollständig als Niederschlag ausfiel. Auch der Wechsel zu anderen deuterierten Lösungsmitteln (Benzol- d_6 , Dichlorethan- d_4 , Pyridin- d_5) ergab keine verbesserte Löslichkeit bei erniedrigter Temperatur, sodass die weitere Tieftemperatur-NMR-Untersuchung dieses Trimers nicht möglich war.

Trimer **1c** war hingegen über den kompletten Temperaturbereich bis ca. -60°C zu vermessen, allerdings zeigte sich die deutliche Aufspaltung der Aryl-Signale nicht wie in den Beispielen von Dr. D Götz bereits bei -30°C ,^[83] sondern selbst bei -64°C war die vollständige Trennung der Signale noch nicht erreicht (Abbildung 20).

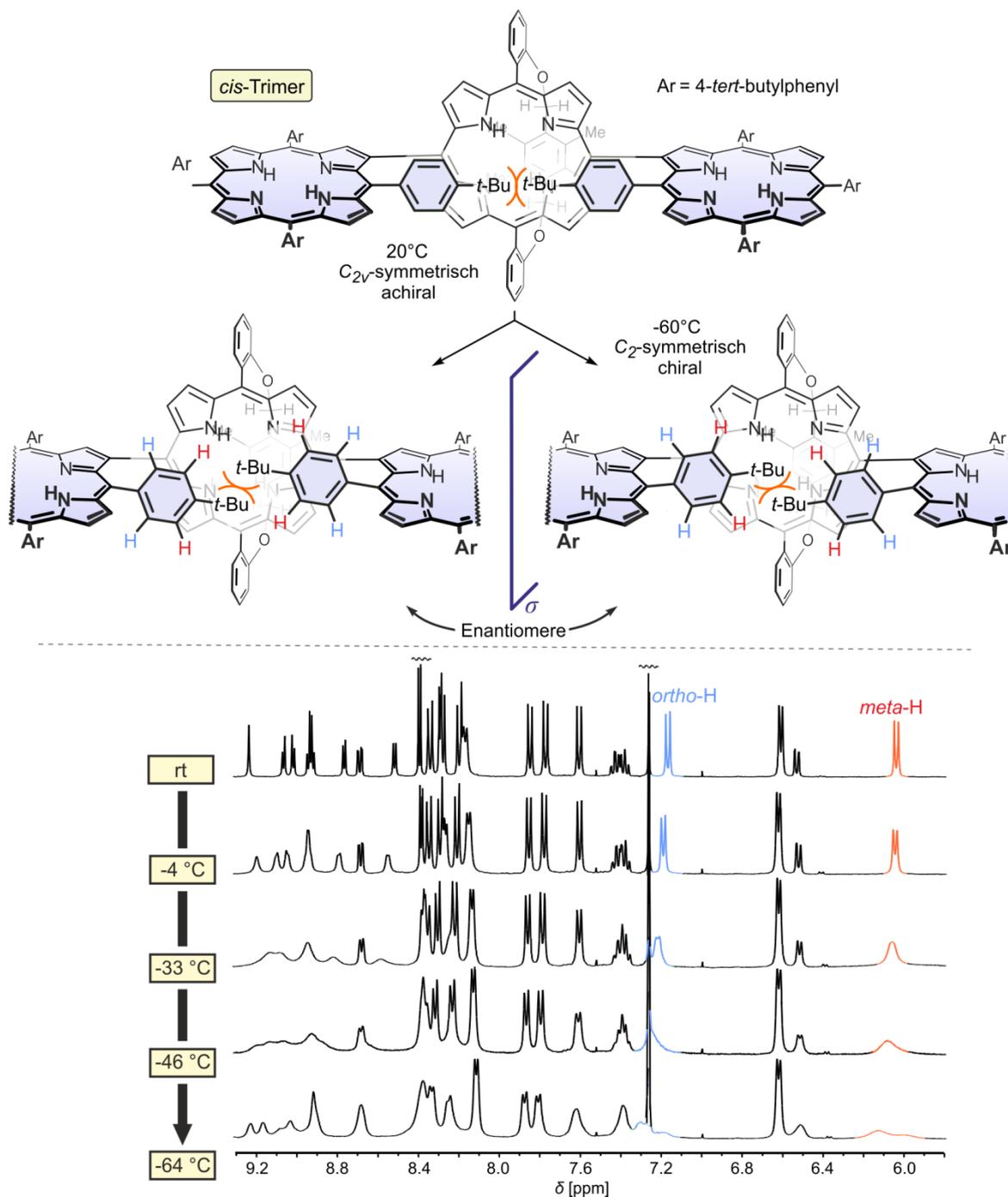


Abbildung 20. Bereich der aromatischen Signale der Tieftemperatur-NMR-Spektren des β ,*meso*-verknüpften Trimers **1c**: Die Aufspaltung der Protonensignale der zentralen Arylreste (blau und rot) als Beleg für den Übergang des C_{2v} -symmetrischen Systems in eine chirale, C_2 -symmetrische Geometrie erfolgt erst bei ca. -60°C .

Dieser Befund bedeutete, dass der Positionswechsel der Aryleinheiten des Trimers **1c** im Temperaturbereich von -30°C bis -60°C schneller erfolgte als für das β ,*meso*-verknüpfte Trimer ohne zentrales Henkelporphyrin und mit Phenylresten an der TPP-Einheit.^[139]

Dies war auf den ersten Blick besonders für das gezeigte Beispiel mit $\text{Ar} = 4$ -*tert*-Butylphenyl (und für jenes mit $\text{Ar} = p$ -Biphenyl) erstaunlich, da diese Substituenten einen deutlich erhöhten sterischen Anspruch im Vergleich zu dem bereits untersuchten *cis*-Trimer mit $\text{Ar} = \text{Ph}$ haben. Die von T. Bruhn quantenchemisch optimierte Struktur^[141] des Trimers **1c** ($\text{Ar} = 4$ -*tert*-Butylphenyl) zeigte jedoch, dass durch den sterischen Anspruch der *t*-Butylgruppen eine Annäherung und coplanare Anordnung der Arylringe über jeweils einer Pyrroleinheit nicht mehr möglich war. Dieses Aufklappen des Trimers bezüglich der zentralen Arylsubstituenten bereits im konformativen Grundzustand verringerte die Dispersionswechselwirkung zwischen den Aryl- und den Pyrroleinheiten. Dieser Zustand war damit energetisch dem Übergangszustand für den Platzwechsel der Arylreste näher (die Barriere ist also niedriger) als im *cis*-Trimer von D. Götz. Damit war selbst bei großen *para*-Substituenten an den zentralen Phenyleinheiten ein schneller Austausch der zentralen Aryleinheiten möglich, und so waren stabile Konformere bei Raumtemperatur nicht zu beobachten.

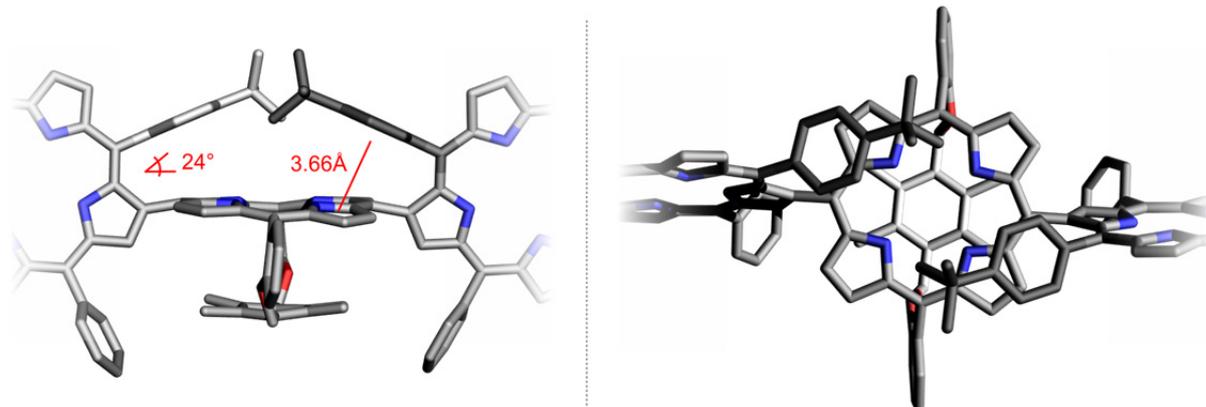


Abbildung 21. DFT-optimierte Strukturen (Rechnungen durchgeführt von T. Bruhn) des *cis*-Trimers **1c** ($\text{Ar} = 4$ -*tert*-Butylphenyl) in der Ansicht entlang der Ebene des zentralen Porphyrins (links) und von oben auf das zentrale Porphyrin (rechts). Die Wasserstoff-Atome, die *t*-Butylgruppen der nicht-zentralen Arylsubstituenten und die äußeren Porphyrinbereiche des Trimers sind aus Platzgründen nicht dargestellt.

Zusammenfassend war festzuhalten, dass durch Einsatz geeigneter Henkelporphyrine der Zugang zu β ,*meso*-verknüpften Trimeren des Typs **1** in *cis*-Konfiguration mit vollständiger Diastereoselektivität gelungen war. Selbst mit sterisch höchst anspruchsvollen Arylsubstituenten in der Tetraarylporphyrin-Einheit konnte jedoch keine gesteigerte

konformative Stabilität der chiralen Formen der *cis*-Trimere erreicht werden. Da noch größere Tetraarylporphyrine synthetisch kaum realisierbar sind und zudem aufgrund der bisherigen Befunde eine weitere Steigerung des sterischen Anspruchs der Arylsubstituenten wenig erfolgversprechend schien, waren mit den vorliegenden Ergebnissen die Grenzen für dieses Konzept vorerst erreicht. Untersuchungen zur Spaltung des Henkels der β ,*meso*-verknüpften Trimeren des Typs **1** werden in Kapitel 7.1 beschrieben. Ein alternativer Zugang zu β ,*meso*-verknüpften Trimeren über die oxidative Kupplung von β -Aminotetraarylporphyrinen mit metallierten Henkelporphyrinen wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von D. Mims^[142] erprobt und wird aktuell von J. Jeske im Rahmen seiner Doktorarbeit untersucht. Im folgenden Kapitel dieser Arbeit sollen jedoch die Henkelporphyrine im Hinblick auf weitere Derivatisierungs- und Funktionalisierungsmöglichkeiten eingehender untersucht werden.

4 Synthese und Modifikation chiraler und achiraler Henkelporphyrine

4.1 Analyse des Henkelporphyrin-Grundkörpers für potenzielle Modifikationen

Ausgehend von der Henkelporphyrin-Stammverbindung **2a** des vorangegangenen Kapitels wurden verschiedene Positionen für weitere Modifikationen des Henkelporphyrins (Abbildung 22) sowie die hierfür zur Verfügung stehenden Methoden identifiziert.^[131] Alle nachfolgend beschriebenen Substitutionen und Funktionalisierungen basierten auf literaturbekannten Verfahren, was eine erfolgreiche Realisierung dieser Ansätze erwarten ließ.

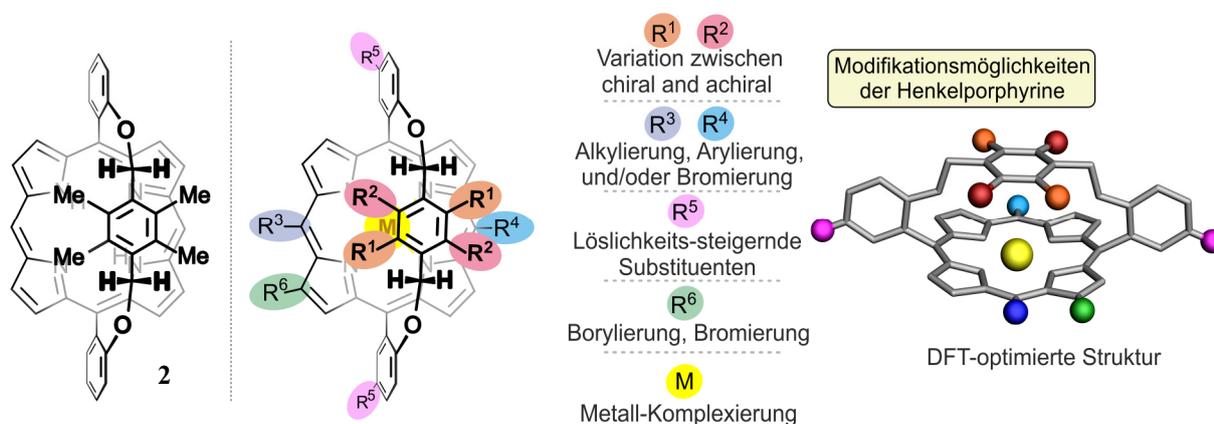


Abbildung 22. Grundkörper des *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrins **2a** (links) und Möglichkeiten der Modifikation der monomeren Bausteine (rechts, gezeigt an einer B97-D3/def2-TZVP-optimierten Struktur, Rechnungen von T. Bruhn durchgeführt).

Bereits bekannt aus den Arbeiten zu den β ,*meso*-verknüpften Trimeren war die Einführung löslichkeitssteigernder Substituenten noch vor dem Cokondensationsschritt zum Porphyrin. Die Variation des Substitutionsmusters in der *p*-Xylylen-Einheit sollte den Zugang zu achiralen sowie planar-chiralen Monomeren ermöglichen. Eingehende Untersuchungen hierzu finden sich in Kapitel 4.2. Neben der Synthese der 5,15-*meso*-Diarylporphyrin-artigen Henkelporphyrine des Typs **2** (mit nur den zwei Arylresten der Henkeleinheit), sollten ebenso 5,10,15-*meso*-Triarylporphyrin-artige Vertreter **12** (mit den zwei Arylresten der Henkeleinheit und einem weiteren *meso*-Substituenten) und TAP-artige Verbindungen **13** synthetisiert werden. Hierzu wurden in der vorliegenden Dissertation sowohl ein Ansatz über die gemischte [2+2]-Cokondensation als auch die Kompatibilität der Henkelporphyrine mit der 'Senge-Substitution' untersucht (Kapitel 4.3). Erste Ergebnisse zur Bromierung freier *meso*-Positionen wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Die mono-Bromierung sowohl

doppelt *meso*-unsubstituierter als auch einfach *meso*-substituierter Henkelporphyrine sind Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 4.4. Zur Funktionalisierung der β -Positionen der Henkelporphyrine wird in Kapitel 4.5 die direkte Borylierung unter Ir-katalysierter C-H-Aktivierung untersucht. Die detaillierte Untersuchung des Metallierungs-/Demetallierungs-Verhaltens der Henkelporphyrine mit diversen Metallen folgt in Kapitel 4.6, bevor anschließend mit der β,β' -*cis*-Dihydroxylierung der Grundstein für Untersuchungen zu Pyrrol-modifizierten Tetrapyrrolen gelegt wird (Kapitel 4.7). Die Brom- und Borylierung TAP-artiger Henkelporphyrine (Kapitel 4.8) sowie die Abspaltung der Henkeleinheit (Kapitel 4.9) bilden den Abschluss der synthetischen Arbeiten zu den monomeren Vertretern.

4.2 *Aufbau und Modifikationsmöglichkeiten des doppelt meso-unsubstituierten Henkelporphyrin-Grundkörpers*

Die Suche nach einem geeigneten Henkelporphyrin für die zuvor beschriebene *cis*-selektive Synthese der β,\textit{meso} -verknüpften Trimere zeigte, dass verbrückte Porphyrine bereits in vielfältigen Formen beschrieben worden waren.^[109-112,143-147] Auch fanden sich etliche Beispiele für chirale Vertreter,^[148,149] allerdings war deren Chiralität oft nicht eingehend untersucht worden (Abbildung 23). Im Falle der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine, die als Vorbild für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme dienten, waren sogar mehrere chirale Verbindungen literaturbekannt,^[115,150,151] ohne dass bei einer einzigen diese Chiralität erkannt oder gar untersucht worden wäre.

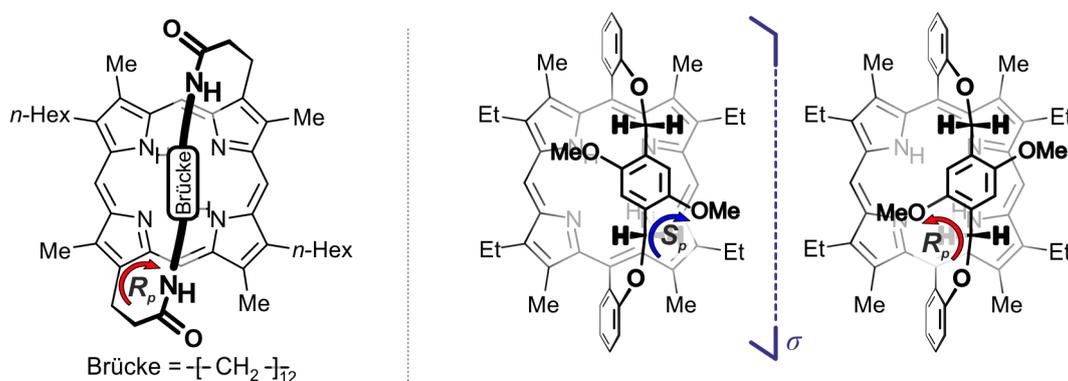
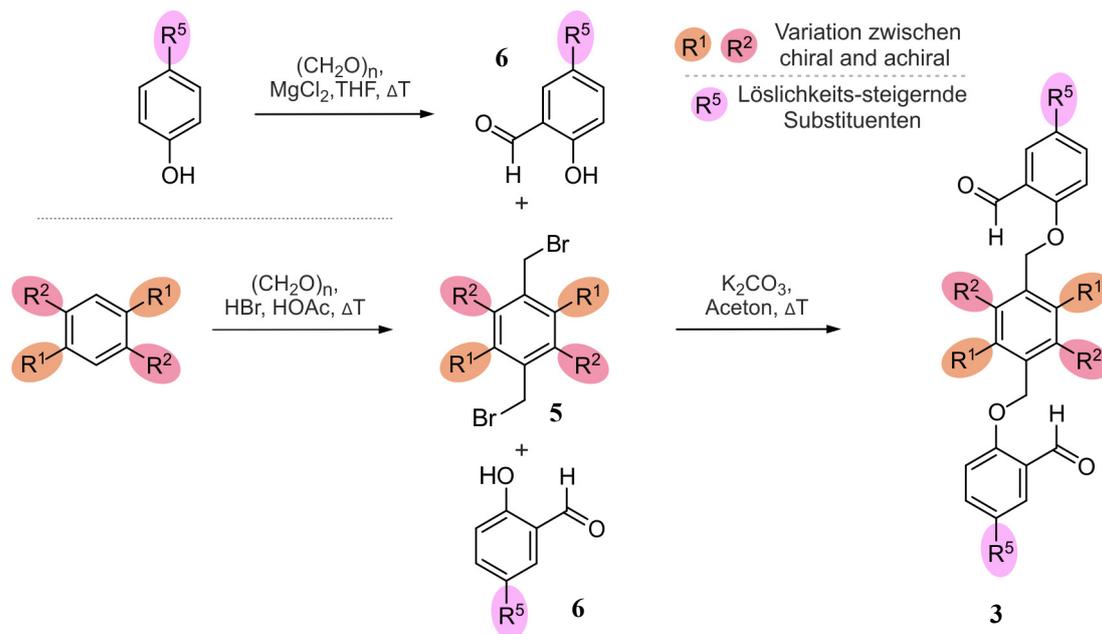


Abbildung 23. Beispiele intrinsisch planar-chirale verbrückte Porphyrine: aliphatische Kette als Brücke verknüpft über zwei β -Positionen (links)^[148] und Enantiomere eines *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrins mit Anbindung der Brückeneinheit in gegenüberliegenden *meso*-Positionen (rechts).^[151]

Durch simple Modifikation des Substitutionsmusters der *p*-Xylylen-Brücke sollte es möglich sein, planar-chirale Henkelporphyrine entlang der bereits etablierten Syntheseroute zu gewinnen. Insgesamt kamen im Rahmen dieser Arbeit für die Synthese der Dialdehyde vier verschiedene *p*-Xylylen-Bausteine (**5a-d**) sowie vier unterschiedlich substituierte Salicylaldehyde (**6a-d**; R⁵ = H, *t*-Bu, *t*-Oct, Ph) zum Einsatz (Tabelle 3).^[131]

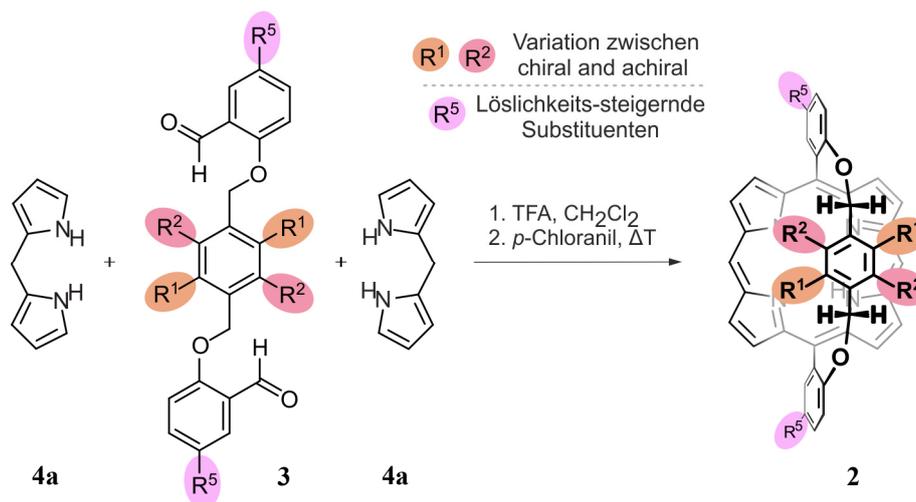
Tabelle 3. Synthese verschieden substituierter Henkeldialdehyde



Nr.	Edukt 5	Edukt 6	Ausbeute 3 [%]	Substitutionsmuster
1	5a	6a	99 (3a)	R ¹ = R ² = Me, R ⁵ = H
2	5a	6b	99 (3b)	R ¹ = R ² = Me, R ⁵ = <i>t</i> -Bu
3	5a	6c	97 (3c)	R ¹ = R ² = Me, R ⁵ = <i>t</i> -Oct
4	5b	6a	98 (3d)	R ¹ = Me, R ² = H, R ⁵ = H
5	5b	6b	97 (3e)	R ¹ = Me, R ² = H, R ⁵ = <i>t</i> -Bu
6	5b	6c	98 (3f)	R ¹ = Me, R ² = H, R ⁵ = <i>t</i> -Oct
7	5c	6a	95 (3g)	R ¹ = Br, R ² = H, R ⁵ = H
8	5c	6c	98 (3h)	R ¹ = Br, R ² = H, R ⁵ = <i>t</i> -Oct
9	5d	6c	96 (3i)	R ¹ = R ² = H, R ⁵ = <i>t</i> -Oct
10	5a	6d	97 (3j)	R ¹ = R ² = Me, R ⁵ = Ph
11	5b	6d	95 (3k)	R ¹ = Me, R ² = H, R ⁵ = Ph

Zwei der gewählten *p*-Xylylene waren C_{2v} -symmetrisch und führten daher zu achiralen Henkelporphyrinen ($R^1 = R^2$), zwei waren C_{2h} -symmetrisch ($R^1 \neq R^2$) und ergaben letztendlich ein C_2 -symmetrisches, planar-chirales Henkelporphyrin (Tabelle 4).^[131]

Tabelle 4. Synthese der Henkelporphyrine **2a-i** aus den Henkeldialdehyden **3a-k** und zwei Äquivalenten Dipyrrromethan **4a**.^[120]



Nr.	Edukt 3	Ausbeute 2 [%]	Substitutionsmuster
1	3a	~30 ^[a] (2a)	$R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{H}$
2	3b	~30 ^[a] (2b)	$R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$
3	3c	32 (2c)	$R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Oct}$
4	3d	~30 ^[a,b] (2d)	$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$
5	3e	30 ^[b] (2e)	$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$
6	3f	30 ^[b] (2f)	$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Oct}$
7	3g	26 ^[b] (2g)	$R^1 = \text{Br}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$
8	3h	32 ^[b] (2h)	$R^1 = \text{Br}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Oct}$
9	3i	24 (2i)	$R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Oct}$
10	3j	-- (2j)	$R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{Ph}$
11	3k	-- (2k)	$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^5 = \text{Ph}$

[a] gemittelte Ausbeute mehrerer Ansätze. [b] racemisches Gemisch

Die nahezu quantitativen Ausbeuten aller Dialdehyde **3a-k** unter identischen Reaktionsbedingungen belegten die Zuverlässigkeit und breite Anwendbarkeit des gewählten Ansatzes. Obwohl bei der Cokondensation die Ausbeuten an Henkelporphyrin mit nur ~30% bedeutend geringer ausfielen, waren diese Ergebnisse ebenfalls sehr gut. Für die [2+2]-Cokondensation des unsubstituierten Dipyrrromethans **4a** zu 5,15-Diarylporphyrinen waren Ausbeuten zwischen 20-40% typisch^[152-157] und Ergebnisse mit deutlich besseren Ausbeuten^[118] stellten sich als nicht reproduzierbar heraus.^[119] Für die Synthese von Henkelporphyrinen mit anderen Methoden lagen die Ausbeuten, je nach gewähltem synthetischen Konzept, teilweise noch deutlich niedriger.^[158-160] Im Rahmen der eigenen Arbeiten konnte einzig bei den Dialdehyden mit Phenylsubstituenten als Löslichkeitssteigernden Gruppen (**3j,k**) keinerlei Porphyrin isoliert werden (Tabelle 4, Einträge 10 und 11). Ob dies durch eine extrem eingeschränkte Löslichkeit etwaig gebildeter Produkte oder durch eine veränderte Reaktivität der Edukte bedingt war, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Alle Henkelporphyrine **2** zeigten ein ausreichend bis sehr gutes Löslichkeitsverhalten in gängigen organischen Lösungsmitteln (CHCl₃, CH₂Cl₂, 1,2-Dichlorethan, Toluol, THF). Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie war zudem eine Unterscheidung der achiralen von den chiralen Monomeren leicht möglich. Aufgrund der C_{2v}-Symmetrie besaßen die achiralen Vertreter **2a-c,i** vier magnetisch und chemisch identische Segmente, welche sich alle durch Spiegel- und/oder Rotationsoperationen ineinander überführen ließen (Abbildung 24, links). Somit ergab sich ein Viertel Signalsatz. Die chiralen Henkelporphyrine **2d-g** besaßen hingegen nur C₂-Symmetrie und wiesen daher einen halben Signalsatz auf, wobei jeweils die zwei diagonalen Quadranten identisch waren (Abbildung 24, rechts). Als diagnostische Gruppe eignete sich die CH₂-Einheit des Henkels, da die insgesamt vier Protonen im achiralen Fall alle magnetisch und chemisch identisch (aber enantiotop) waren und daher ein Singulett ergaben, während die chirale Verbindung ein AB-Spinsystem mit großer geminaler Kopplungskonstante besaß. Die Signale der vier Protonen, die jeweils paarweise diastereotop waren, erschienen somit als doppeltes Dublett mit ausgeprägtem Dacheffekt. Eine ausführliche Untersuchung der monomeren Henkelporphyrine mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und die genaue Analyse der Unterschiede zwischen den achiralen und chiralen Strukturen folgt in den Kapiteln 5.1 bis 5.3, die Aufklärung der Absolutkonfiguration der planar-chiralen Henkelporphyrine wird in den Kapiteln 5.7 und 5.9 beschrieben.

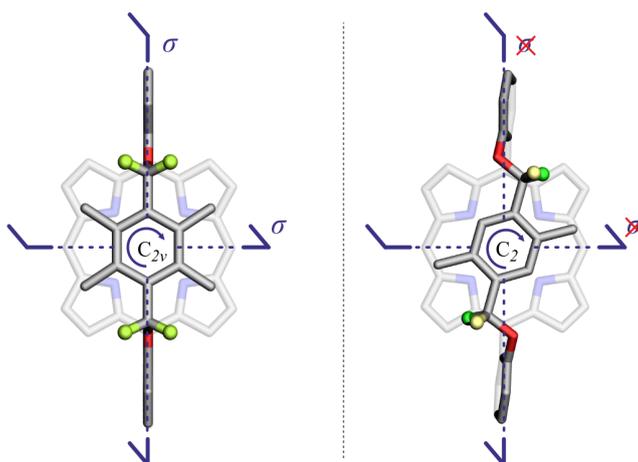


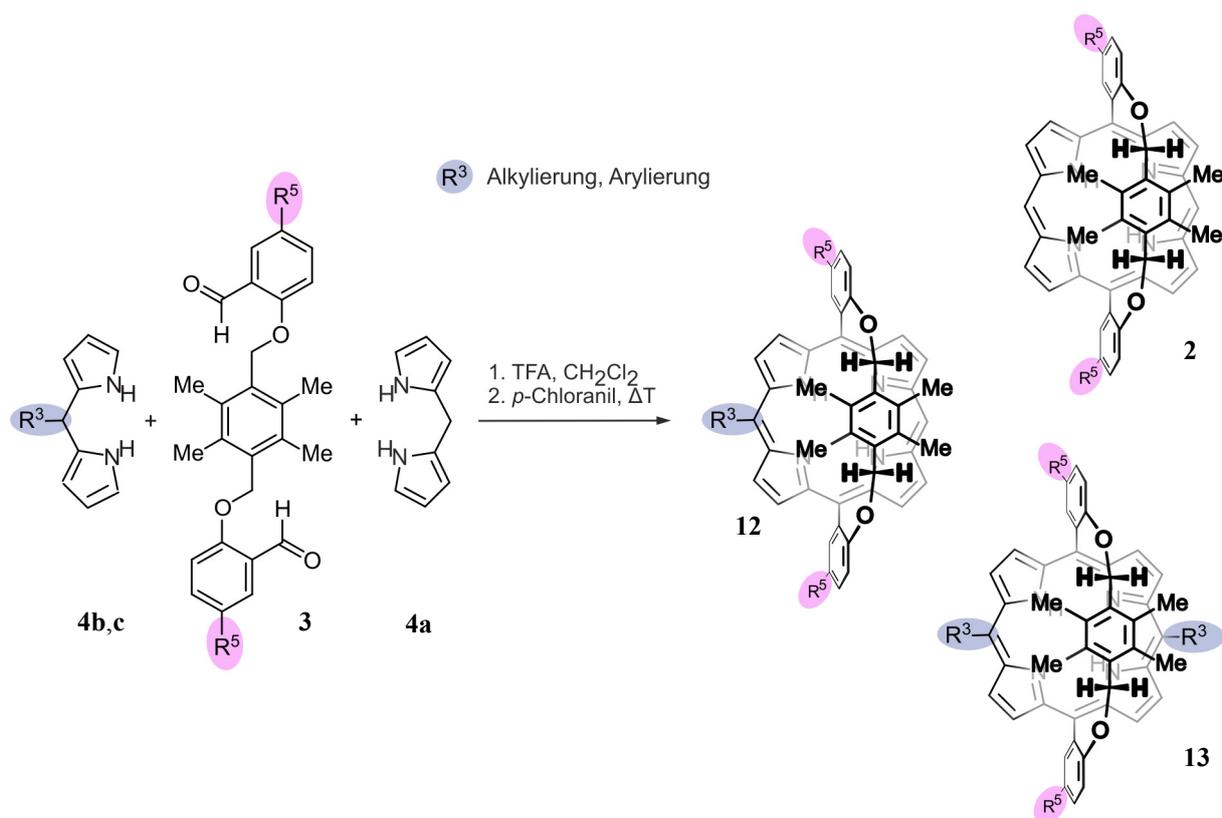
Abbildung 24. Symmetriebetrachtung am achiralen, C_{2v} -symmetrischen Henkelporphyrin-Grundkörper **2a** (links, CH_2 -Protonen in gelbgrün dargestellt) und am chiralen, C_2 -symmetrischen Vertreter **2d** (rechts, CH_2 -Protonen in gelb und grün dargestellt); Darstellung als quantenchemisch optimierte Struktur (B97-D3/def2-TZVP, symmetriebeschränkt, Rechnungen von T. Bruhn).

Die beschriebenen Henkelporphyrine bieten eine breite Palette an Strukturen für weitergehende Modifikationen. Im folgenden Kapitel dienen sie als Ausgangspunkt für die Alkylierung und Arylierung in einer freien *meso*-Position.

4.3 Zugangswege zu *meso*-substituierten Henkelporphyrinen

Neben den doppelt unsubstituierten Henkelporphyrinen **2** wurden im Rahmen dieser Arbeit auch 5,10,15-*meso*-Triarylporphyrin-artige Vertreter **12** (mit den zwei Arylresten der Henkeleinheit und einem weiteren *meso*-Substituenten) und TAP-artige Verbindungen **13** synthetisiert. Da alle drei Verbindungsklassen für weitergehende Untersuchungen benötigt wurden, wäre deren gleichzeitige Synthese in einer einzigen Reaktion ideal. Dies sollte durch geeignete Wahl der Edukte in einer sogenannten gemischten Cokondensation erreicht werden (Tabelle 5).^[161-164] Hierbei wurde der Dialdehyd **3** mit jeweils einem Äquivalent unsubstituiertem Dipyrrromethan **4a** und 5-substituiertem Dipyrrromethan **4b,c** unter den etablierten Cokondensationbedingungen umgesetzt. Es wurde, wie bereits vielfach für nicht verbrückte Porphyrine beschrieben,^[165-173] ein Produktgemisch erhalten, in diesem Fall bestehend aus den Henkelporphyrinen **2**, **12** und **13** im statistisch erwarteten Verhältnis von ca. 1:2:1. Sowohl mittels Säulenchromatographie als auch per Recycling-GPC wurden alle Produktgemische erfolgreich in die einzelnen Komponenten getrennt.

Tabelle 5. Gemischte Cokondensation aus Henkeldialdehyd **3a-c**, unsubstituiertem Dipyrromethan **4a** und 5-substituierten Dipyrromethanen **4b,c**.

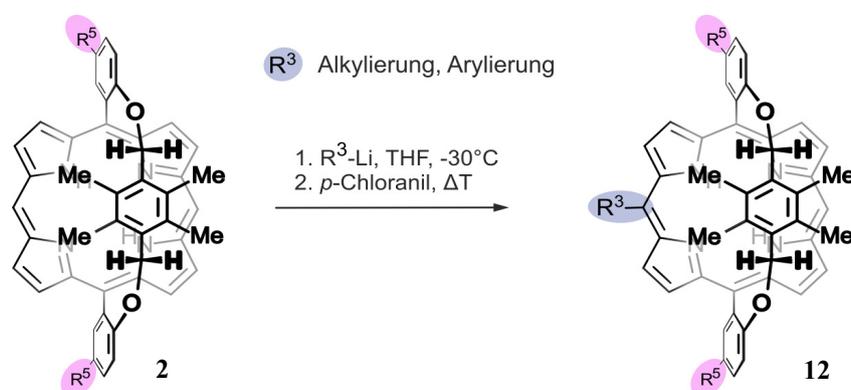


Nr.	Ed. 3	Ed. 4	Ausb. 2 [%]	Ausb. 12 [%]	Ausb. 13 [%]	Substitutionsmuster
1	3a	4b	7 (2a)	14 (12a)	6 (13a)	R ³ = (4- <i>t</i> -Bu)Ph, R ⁵ = H
2	3b	4b	5 (2b)	15 (12b)	6 (13b)	R ³ = (4- <i>t</i> -Bu)Ph, R ⁵ = <i>t</i> -Bu
3	3b	4c	5 (2c)	14 (12c)	7 (13c)	R ³ = (3,5-di- <i>t</i> -Bu)Ph, R ⁵ = <i>t</i> -Bu
4	3c	4c	9 (2d)	15 (12d)	--	R ³ = (3,5-di- <i>t</i> -Bu)Ph, R ⁵ = <i>t</i> -Oct

Für die selektive Synthese einfach *meso*-substituierter Derivate **12** wurden *meso*-unsubstituierte Henkelporphyrine **2** mit Organolithium-Verbindungen umgesetzt. Diese im Arbeitskreis von M. Senge etablierte Methode liefert nach nucleophiler Addition der metallorganischen Spezies an eine freie *meso*-Position und anschließendem Quenchen des dadurch gebildeten Porphyrin-Carbanions ein Porphodimethen, welches direkt zurück zum Porphyrin oxidiert werden kann.^[66,174-176] Diese Additions-Oxidations-Sequenz ergibt somit als Netto-Reaktion die Substitution eines *meso*-Wasserstoffatoms durch das organische Fragment der Organolithium-Verbindung. Die Umsetzung lieferte sowohl für Aryl- als auch

Alkyl-Lithium-Verbindungen die *meso*-substituierten Henkelporphyrine des Typs **12** in guten Ausbeuten (Tabelle 6).^[131]

Tabelle 6. Synthese einfach *meso*-substituierter Henkelporphyrine.



Nr.	Ed. 2	R^3	Ausb. 12 [%]	Substitutionsmuster
1	2a	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	65 (12a)	$\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{H}$
2	2b	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	68 (12b)	$\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$
3	2a	<i>n</i> -Bu	82 (12e)	$\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^5 = \text{H}$
4	2a	Ph	72 (12f)	$\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{H}$
5	2a	<i>n</i> -Hex	75 (12g)	$\text{R}^3 = n\text{-Hex}$, $\text{R}^5 = \text{H}$
6	2d	<i>n</i> -Bu	72 ^[a] (12h)	$\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^5 = \text{H}$
7	2b	<i>n</i> -Bu	76 (12i)	$\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$
8	2c	Ph	65 (12j)	$\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$
9	2b	Ph	64 (12k)	$\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$

[a] Henkelporphyrin **2d** enthielt nur zwei Methylgruppen im Henkel (d.h. es ist planar-chiral) und wurde als Racemat eingesetzt. Das Produkt **12h** wurde daher als Racemat gebildet.

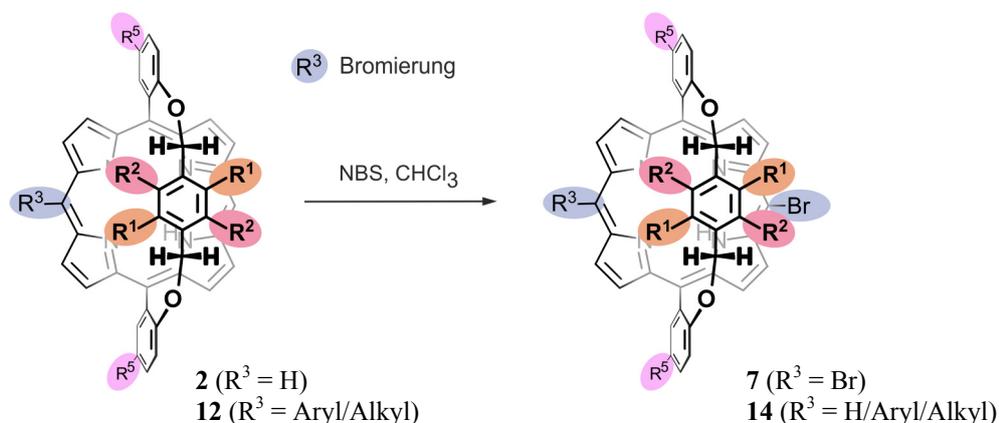
Dieser selektive Zugang zu den einfach *meso*-substituierten Henkelporphyrinen **12** war besonders wertvoll, da solche Verbindungen bereits oft als Bausteine bei der Synthese von Multiporphyrin-Systemen eingesetzt worden waren.^[161,177]

4.4 *Bromierung freier meso-Positionen der Henkelporphyrine*

Bereits in Kapitel 3.2 wurde gezeigt, dass die Henkelporphyrine grundsätzlich an den freien *meso*-Positionen bromiert werden können. Auffallend war hierbei, dass die Gegenwart einer Base zur vollständigen Zersetzung der Henkelporphyrine führte und folglich kein Produkt isoliert werden konnte. Dies war besonders hervorzuheben, da für nicht verbrückte Porphyrine die Zugabe einer Base die Ausbeute bei dieser Reaktion stets verbessert.^[178] Neben den bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen Beispielen ließen sich alle Henkelporphyrine des Typs **2** mit zwei freien *meso*-Positionen mit 2.1 Äquiv. NBS vollständig *meso*-bromieren, unabhängig vom Substitutionsmuster des Henkel-Bausteins oder der Gegenwart von Löslichkeits-steigernden Gruppen (Tabelle 7, Einträge 1-9). Die Henkelporphyrine **12** mit nur einer freien *meso*-Position wurden mit 1.05 Äquiv. NBS ebenfalls in nahezu quantitativer Ausbeute bromiert (Tabelle 7, Einträge 10-12).^[131]

Zusätzlich gelang die Synthese der einfach *meso*-bromierten Henkelporphyrine **14** mit einer verbleibenden unsubstituierten *meso*-Position. Da die Bromierung von Porphyrinen mit mehr als einer freien *meso*-Position nicht selektiv verläuft,^[134,179] wurde bei der Bromierung der Henkelporphyrine **2a,b** ein Gemisch aus mono- und dibromierten Produkten sowie unverbrauchtem Edukt erhalten. Die höchste Ausbeute an den monobromierten Produkten wurde bei Einsatz von 1.2 Äquiv. NBS erhalten (Tabelle 7, Einträge 13 und 14). Die Produktgemische ließen sich säulenchromatographisch gut trennen, obwohl die chromatographische Aufreinigung monobromierten Porphyrine in der Literatur oft als problematisch beschrieben wurde.^[131,134,180]

Die bromierten Henkelporphyrine sind ideale Bausteine für weitere Umsetzungen in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, wie die Ergebnisse der Suzuki-Kupplungen aus Kapitel 3.4 gezeigt haben. Zusätzlich sind die monobromierten Vertreter mit einer verbleibenden freien *meso*-Position für den Einsatz in direkten oxidativen Kupplungen geeignet, in denen der Bromsubstituent als Schutzgruppe einer andernfalls reaktiven *meso*-Position dient und so die Bildung von Oligomeren verhindert.^[85]

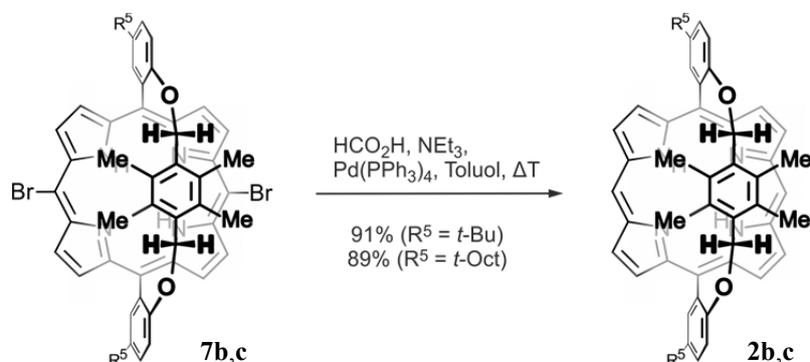
Tabelle 7. Bromierung der Henkelporphyrine in der *meso*-Position.

Nr.	Ed.	NBS [Äquiv.]	Prod. [%]	Substitutionsmuster
1	2a	2.1	98 (7a)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = \text{H}$
2	2b	2.1	97 (7b)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Bu}$
3	2c	2.1	97 (7c)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Oct}$
4	2d	2.1	98 ^[a] (7d)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = \text{H}$
5	2e	2.1	99 ^[a] (7e)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Bu}$
6	2f	2.1	96 ^[a] (7f)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Oct}$
7	2g	2.1	97 ^[a] (7g)	$\text{R}^1 = \text{Br}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = \text{H}$
8	2h	2.1	99 ^[a] (7h)	$\text{R}^1 = \text{Br}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Oct}$
9	2i	2.1	99 (7i)	$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Br}, \text{R}^5 = t\text{-Oct}$
10	12b	1.05	99 (14a)	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}, \text{R}^5 = t\text{-Bu}$
11	12e	1.05	94 (14b)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = n\text{-Bu}, \text{R}^5 = \text{H}$
12	12h	1.05	96 ^[a] (14c)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = n\text{-Bu}, \text{R}^5 = \text{H}$
13	2a	1.2	59 (14d)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^5 = \text{H}$
14	2b	1.2	62 (14e)	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^5 = t\text{-Bu}$

[a] racemisches Gemisch.

Für einen potenziellen Einsatz des *meso*-Bromsubstituenten als Schutzgruppe war es wichtig, dass dieser unter milden Bedingungen wieder zu entfernen war. Die

Reaktionsführung, die in der Gruppe von A. Osuka für klassische 5,15-Diarylporphyrine optimiert worden war,^[85] bewirkte auch bei den Henkelporphyrinen **7b,c** die vollständige *meso*-Hydrodebromierung in guten Ausbeuten (Schema 4).



Schema 4. Hydrodebromierung *meso*-bromierter Henkelporphyrine.

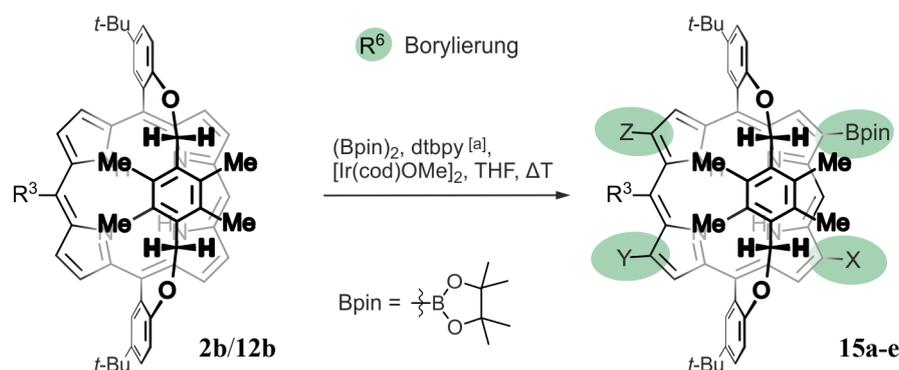
4.5 Direkte Borylierung der β -Positionen mittels C-H-Aktivierung

Kreuzkupplungen gehören heute zu den wichtigsten Methoden der organischen Chemie, um C-C-Bindungen zu knüpfen. Dieser Reaktionstyp erfordert neben einem Kohlenstoffatom mit positiver Partiaalladung stets einen negativ polarisierten Kupplungspartner. Im Vergleich zur intensiv untersuchten Suzuki-Kupplung^[181-184] sind auf dem Gebiet der Porphyrinchemie Kupplungsreaktionen nach Hiyama, Kumada,^[185] Negishi^[155,178] oder Sille^[186] recht selten. Deshalb sind borylierte Porphyrine von zentraler Bedeutung und bereits vielfach beschrieben worden.^[49,57,181,184,187-191]

Die Ir-katalysierte direkte Borylierung durch C-H-Aktivierung ermöglicht in einem Schritt und guter Selektivität die Funktionalisierung der β -Positionen.^[187,189] Allerdings müssen periphere sp^2 -Kohlenstoffe abgeschirmt werden, da die Regioselektivität dieser Reaktion ausschließlich sterisch kontrolliert ist. Die Henkelporphyrine **2b** und **12b** besitzen an der Arylgruppe, welche den Henkel trägt, und im Falle von **12b** am *meso*-Arylsubstituenten jeweils *tert*-Butylgruppen, durch deren Raumerfüllung diese Arylsubstituenten sterisch abgeschirmt sind, so dass nur eine Borylierung der β -Positionen möglich sein sollte. Die Umsetzung dieser Substrate gemäß den Literaturbedingungen lieferte im Falle des Edukts **2b** laut massenspektroskopischer Analyse mono-, di-, tri- und tetraborylierte Produkte (Tabelle 8).^[187] Nach deren Trennung mittels Recycling-GPC konnte per NMR-Spektroskopie eindeutig belegt werden, dass ausschließlich die β -borylierten Produkte **15a-e** gebildet

worden waren. Die Reaktion des Henkelporphyrins **12b** lieferte erwartungsgemäß ein Gemisch aus den mono- und diborylierten Produkten **15f,g**. Die Verwendung dieser β -borylierten Henkelporphyrine zum Aufbau di- und trimerer Porphyrine wird im Kapitel 7 beschrieben.

Tabelle 8. Ir-katalysierte direkte Borylierung der β -Positionen im Henkelporphyrin.



Nr.	Ed.	R ³	Ausb. 15 [%]	X	Y	Z
1	2b	H	22 ^[b,c] (15a)	H	H	H
2	2b	H	16 ^[b,c] (15b)	H	H	Bpin
3	2b	H	16 ^[b,c,d] (15c)	H	Bpin	H
4	2b	H	20 ^[b,c] (15d)	H	Bpin	Bpin
5	2b	H	13 ^[c] (15e)	Bpin	Bpin	Bpin
6	12c	(3,5-Di- <i>t</i> -Bu)Ph	55 ^[b,e] (15f)	H	H	H
7	12c	(3,5-Di- <i>t</i> -Bu)Ph	77 ^[e] (15g)	Bpin	H	H

[a] (4,4'-di-*t*-Bu)-2,2'-Bipyridyl. [b] racemisches Gemisch. [c] statistische Produktverteilung, Ausb. nicht optimiert. [d] Gemisch nicht trennbarer Regioisomere. [e] optimierte Ausb.

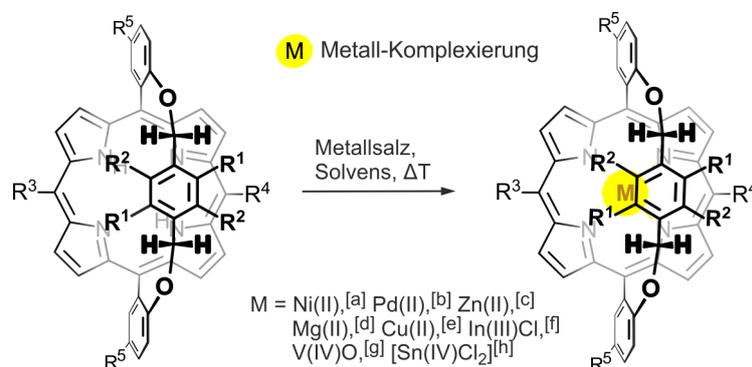
4.6 Metallierung und Demetallierung des Makrocyclus

Neben der Substitution und Funktionalisierung von Porphyrinen ist die Komplexbildung eines Metallions durch die quadratisch-planar angeordneten Stickstoffatome der vier Pyrroleinheiten eine einfache und zugleich variable Möglichkeit zur Beeinflussung der physiko-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen.^[105] Mittlerweile sind Porphyrin-Metallkomplexe für fast alle Metalle des Periodensystems bekannt.^[105] In einigen dieser

Komplexe kann das koordinierte Metall in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen.^[192-196] Im Bereich der synthetischen Porphyrinchemie sind zweiwertige Übergangsmetall-Ionen (insbesondere Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Pd^{2+}) am weitesten verbreitet. Oftmals bedingen triviale praktische Gründe den Vorzug von metallierten Porphyrinen vor den entsprechenden freien Basen. Einerseits sind die Metalloporphyrine, besonders im Falle elektronenreicher Systeme, chemisch stabiler,^[50,197] andererseits muss bei Reaktionen bereits metallierter Porphyrine in Gegenwart von Metallsalzen und/oder -komplexen keine unkontrollierte Komplexierung der Metallionen aus diesen Reagenzien befürchtet werden.

Im Folgenden wurden die bisher im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Henkelporphyrine, die allesamt als freie Basen synthetisiert worden waren, auf die Kompatibilität mit literaturbekannten Verfahren zur Metallierung und Demetallierung hin untersucht. Die Reaktion der Stammverbindung **2a** mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$,^[161] $\text{Pd}(\text{OAc})_2$,^[198] $\text{Zn}(\text{OAc})_2$,^[105] $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ ^[199] und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ^[105] lieferte die entsprechenden Metallkomplexe in quantitativer Ausbeute.^[135] Henkelporphyrin **2e** wurde zusätzlich mit InCl_3 ^[200] und $\text{VO}(\text{acac})_2$ ^[201] umgesetzt und die Metallkomplexe dieser drei- bzw. vierwertigen Ionen ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhalten. Als axiale Liganden tragen diese Komplexe im Fall von In(III) ein Chlorid-Ion, im Fall von V(IV) ein doppelt gebundenes Oxid-Ion. Neben den Henkelporphyrinen des Typs **2** wurde auch eine Vielzahl an *meso*-substituierten sowie *meso*-bromierten Henkelporphyrinen erfolgreich metalliert und somit eine breite Palette an metallierten Henkelporphyrinen für weitere Untersuchungen bereitgestellt.

Tabelle 9. Metallierung der Henkelporphyrine.



Nr.	Ed.	Prod.	Substitutionsmuster	M
1	2a	M-2a	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Ni, Pd, Zn, Mg, Cu
2	2b	M-2b	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Bu}$	Ni, Pd, Zn, In
3	2c	M-2c	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Oct}$	Zn
4	2d	M-2d	$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Ni, Zn, In
5	2e	M-2e	$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Bu}$	Ni, Pd, Zn, Mg, Cu, In, V
6	2f	M-2f	$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Oct}$	In
7	2h	M-2h	$R^1 = \text{Br}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Oct}$	In
8	2i	M-2i	$R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Oct}$	Ni
9	12a	M-12a	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Ar}^{[i]}, R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Ni, Zn, Cu, Mg
10	12b	M-12b	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Ar}^{[i]}, R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Bu}$	Pd, Ni, Zn, Cu
11	12e	M-12e	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = n\text{-Bu}, R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Ni, Zn
12	12g	M-12g	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = n\text{-Hex}, R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Ni, Zn
13	12h	M-12h	$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = n\text{-Bu}, R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$	Zn
14	12i	M-12i	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = n\text{-Bu}, R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Bu}$	Zn
15	13a	M-13a	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = R^4 = \text{Ar}^{[i]}, R^5 = \text{H}$	Ni, Zn
16	7b	M-7b	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = R^4 = \text{Br}, R^5 = t\text{-Bu}$	Ni
17	7f	M-7f	$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{Br}, R^5 = t\text{-Oct}$	In
18	7h	M-7h	$R^1 = \text{Br}, R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{Br}, R^5 = t\text{-Oct}$	In
19	14e	M-14e	$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Br}, R^4 = \text{H}, R^5 = t\text{-Bu}$	Ni

[a] Ni(acac)₂, (CH₂Cl)₂. [b] Pd(OAc)₂, (CH₂Cl)₂. [c] Zn(OAc)₂, CHCl₃. [d] MgBr₂·OEt₂, NEt₃, CHCl₃. [e] Cu(OAc)₂, CHCl₃. [f] InCl₃, Essigsäure. [g] VO(acac)₂, Chinolin. [h] SnCl₂, Pyridin, Produkt nicht eindeutig charakterisierbar. [i] Ar = (4-*t*-Bu)Ph.

Dagegen lieferte die Metallierung von **2e** mit SnCl_2 unter Literaturbedingungen keine eindeutigen Ergebnisse.^[202] Zwar belegte die Reaktionskontrolle per UV-Vis-Spektroskopie die vollständige Bildung eines Metallkomplexes, da die Absorptionsbanden der freien Base nicht mehr vorhanden waren, und auch massenspektroskopisch (MALDI) wurden ausschließlich Molekülmassen nachgewiesen, die sich eindeutig passend metallierten Spezies zuordnen ließen, andererseits war mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine eindeutige Charakterisierung des Produkts möglich. Erklärt werden kann dies durch die geometrischen Besonderheiten solcher Komplexe. In der Koordinationssphäre eines Porphyrins besitzt Zinn +IV als stabilste Oxidationsstufe. Da das Zinn(IV)-Ion typischerweise nur einwertige Liganden trägt,^[202] benötigen Metalloporphyrine mit komplexierten Zinn(IV)-Ionen zwei axiale Liganden in quadratisch-bipyramidaler Anordnung, um eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration zu erhalten.^[202] Im Falle des Henkelporphyrins war aber eine Hemisphäre des Tetrapyrrols vollständig abgeschirmt, sodass nur eine fünffache, quadratisch-pyramidale Koordination möglich war. Daraus folgte, dass das Zinn(IV)-Ion eine nicht ausgeglichene positive Ladung trug und der Sn(IV)-Porphyrin-Komplex vermutlich als Ionenpaar mit einem einfach negativ geladenen Gegenion vorlag. Das Löslichkeitsverhalten unterstützte diese Vermutung, da sich das Produkt der Metallierungsreaktion gut in Methanol und sogar in Wasser löste, während alle anderen Henkelporphyrine, unabhängig ob metalliert oder als freie Basen, in Methanol extrem schlecht löslich und in Wasser unlöslich waren. Obwohl die genaue Struktur des Zinn(IV)-Henkelporphyrins nicht abschließend aufgeklärt werden konnte, sind weitere Untersuchungen lohnenswert, da ionische Porphyrine mit Ladung am Metall einen alternativen Ansatz zu wasserlöslichen Tetrapyrrolen darstellten. Bisher wurden ionische und daher wasserlösliche Verbindungen fast ausschließlich durch Einführung von Carboxy- oder Aminogruppen in der Peripherie des Moleküls und deren anschließende Proto- oder Deprotonierung erzeugt.^[203]

Die sterische Abschirmung einer Seite des Makrocyclus in Henkelporphyrinen hat ebenfalls einen elementaren Einfluss auf die chemische Stabilität der Metallkomplexe. Die Metalloporphyrine **Mg-2a,e** waren zum Beispiel unempfindlich gegen Wasser, wohingegen nicht verbrückte Magnesium(II)-Porphyrine bereits durch Spuren von Wasser selbst bei neutralem pH-Wert demetalliert werden.^[204-206]

Für alle weiteren Metallionen, welche mit Porphyrinen stabile Komplexe bilden, sind Verfahren beschrieben, diese Metallionen wieder zu lösen und so die freie Base des Liganden freizusetzen. Hierbei sind, je nach thermodynamischer oder kinetischer Stabilität der

Komplexe, milde bis drastische Verfahren unter sauren,^[207,208] basischen,^[105,179,206] reduzierenden^[202,209,210] oder transmetallisierenden^[211] Bedingungen bekannt. Im Falle der Henkelporphyrine wurde jedoch einzig bei den Magnesiumkomplexen unter sauren Bedingungen eine Demetallierung erreicht.^[135] Weder für die zweiwertigen (Ni, Pd, Zn, Cu) noch für die höherwertigen Metallionen (In, V) wurde unter sauren, basischen oder reduktiven Bedingungen die Demetallierung beobachtet, bevor es bei stark erhöhter Temperatur zur Zersetzung kam. Für die protolytische Demetallierung, die bei weitem häufigste Methode zur Demetallierung von Tetrapyrrolen, wird angenommen, dass von einer Seite durch Protonierung zweier Pyrroleinheiten die Metall-Stickstoff-Bindungen gelöst werden und das Metallion den Makrocyclus auf der entgegengesetzten Seite verlässt (Abbildung 25, links).^[212] Im Falle der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine kann die Protonierung nur von der sterisch ungehinderten Seite erfolgen. Damit würde jedoch, bedingt durch die Orbitalgeometrie an den Stickstoffatomen, der Austritt des Metallions in Richtung des Henkels erfolgen müssen, was aus sterischen Gründen nicht möglich ist (Abbildung 25, rechts).

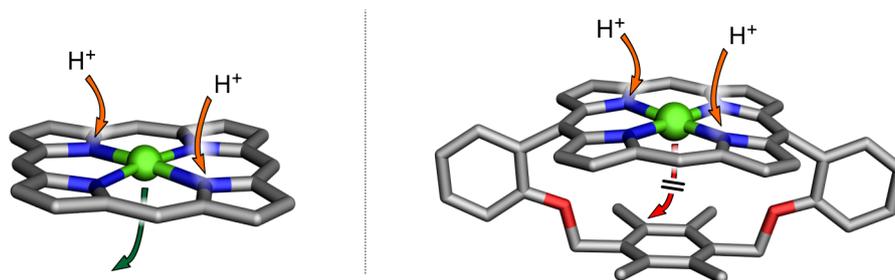


Abbildung 25. Mechanismus der Protolyse von Porphyrinen: erfolgreiche Demetallierung im Falle klassischer Porphyrine (links) und blockierter Austrittspfad des Metallions in *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrinen (rechts); Darstellung an quantenchemisch optimierten Strukturen (B97-D3/def2-TZVP, Rechnungen von T. Bruhn).

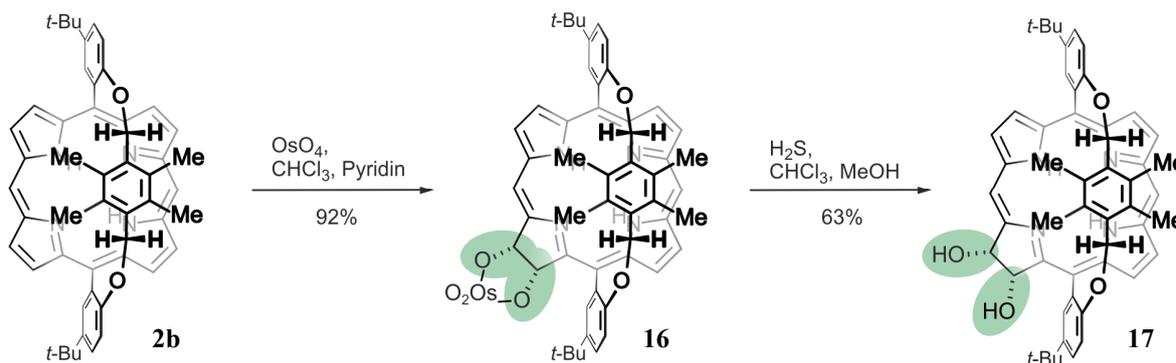
In der Literatur sind nur drei Beispiele für die Demetallierung von Henkelporphyrinen beschrieben, allerdings ist in diesen Fällen der Henkel sterisch weniger anspruchsvoll und zudem konformativ sehr flexibel.^[157,213,214] Die besondere Stabilität der Metallkomplexe der Henkelporphyrine ist besonders für Anwendungen vorteilhaft, bei denen es aufgrund einer schwächeren Metall-Porphyrin-Bindung zur ungewollten De- oder Transmetallierung kommt.^[105]

4.7 Dihydroxylierung einer Pyrroleinheit der Henkelporphyrine

Alle bisher beschriebenen Verfahren zur Derivatisierung der Henkelporphyrine beließen das Grundgerüst unverändert. Wie bereits in der Einleitung gezeigt wurde, sind jedoch neben Porphyrinen reduzierte Tetrapyrrole in der Natur und der synthetischen Chemie weit verbreitet. Ein einfacher Ansatz zur Modifikation des Porphyrin-Grundkörpers ist die elektrophile Addition an eine β,β -Doppelbindung, was formal zu einer reduzierten Pyrroleinheit und somit zu einer Chlorin-artigen Verbindung führt.^[215,216]

Die Dihydroxylierung von Alkenen durch OsO_4 -Addition an die Doppelbindung und anschließende Hydrolyse der cyclischen Osmat(VI)ester liefert hochselektiv vicinale *cis*-Diole. Setzt man Porphyrine mit OsO_4 um, erfolgt die Addition selektiv an eine β,β -Doppelbindung und man erhält, wie im Falle der Alkene, stabile Osmatester.^[217] Diese werden aber nicht hydrolysiert, sondern durch die Reaktion mit H_2S gespalten, wobei das β,β' -*cis*-Diol freigesetzt wird und Osmium(VI)sulfid ausfällt. Diese Dihydroxylierung wurde in der Arbeitsgruppe von C. Brückner eingehend untersucht und markierte den Startpunkt für eine Vielzahl an Pyrrol-modifizierten Chlorinen,^[218,219] Bacteriochlorinen,^[218,220] Isobacteriochlorinen^[220] und anderen Porphyrinoiden.^[19,221]

Die Umsetzung der Henkelporphyrine mit OsO_4 unter Literaturbedingungen lieferte den Osmatester **16** (isoliert als Pyridin-Addukt) in sehr guten Ausbeuten (Schema 5, links).^[217] Die Freisetzung des Chlorin-Diols **17** erfolgte in guten Ausbeuten ohne merkliche Bildung von Nebenprodukten (Schema 5, rechts).



Schema 5. Dihydroxylierung des Henkelporphyrins **2b** mit OsO_4 .

Die säulenchromatographische Aufreinigung der Reaktionsgemische der beiden Schritte lieferte jeweils nur ein Hauptprodukt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass es sich jeweils um nur eine Verbindung und nicht um ein Gemisch zweier Diastereomere

handelte. 2D-NMR-Untersuchungen belegten letztendlich, dass, induziert durch den sterischen Anspruch des Henkels, ausschließlich jenes Isomer gebildet worden war, welches die OH-Gruppen *trans*-ständig zum Henkel trug. Dieser Befund ließ sich sehr gut mit der Analyse der Trajektorien des OsO₄-Angriffs auf die Pyrroleinheit erklären, welcher nur aus Richtung der unverbrückten Porphyrin-Hemisphäre möglich war (Abbildung 26). Das erhaltene dihydroxylierte Produkt **17** ermöglicht die zukünftige Anwendung der im Arbeitskreis C. Brückner etablierten Methoden des 'Spaltens und wieder-Verknüpfens' einer Pyrroleinheit im Bereich verbrückter Porphyrine.^[222,223]

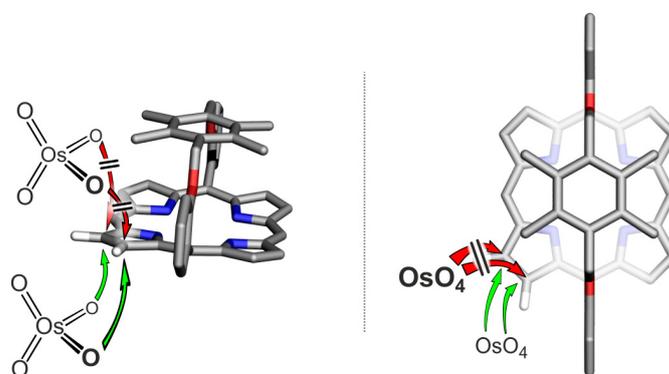


Abbildung 26. Mögliche Trajektorien des elektrophilen Angriffs des Osmiumtetroxid auf die β,β -Doppelbindung des Henkelporphyrins **2b**. Ansicht von der Seite (links) und von oben (rechts). Darstellung an quantenchemisch optimierten Strukturen (B97-D3/def2-TZVP, Rechnungen von T. Bruhn); ausgewählte Wasserstoffatome und die *t*-Bu-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

4.8 *Unselektive Bromierung und Borylierung der β -Positionen in vollständig meso-substituierten Henkelporphyrinen*

Neben der kinetisch kontrollierten mono-Bromierung von Tetraarylporphyrinen bei stark erhöhter Temperatur (siehe Kapitel 3.3) wurde in der Literatur die thermodynamisch kontrollierte Bromierung bei Raumtemperatur häufig für empfindliche Systeme angewendet.^[134] Während im Falle der Tetraarylporphyrine alle β -Positionen äquivalent waren und die mono-Bromierung daher nur ein Produkt lieferte, waren für das Henkelporphyrin **13a** zwei regioisomere β -Positionen unterscheidbar. Die zwei β -Positionen besaßen jedoch sowohl sehr ähnliche elektronische Eigenschaften als auch eine nahezu identische sterische Hinderung durch die benachbarten Arylreste. Folglich lieferte die Bromierung von **13a** mit NBS bei Raumtemperatur ein Gemisch der zwei möglichen

Regioisomere **18a,b**, welche weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation trennbar waren (Abbildung 27, links). Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie des Gemisches wurde das Verhältnis der beiden Produkte auf 3:1 bestimmt, jedoch konnte nicht bestimmt werden, welches der zwei Isomere bevorzugt gebildet worden war (Abbildung 27, rechts).

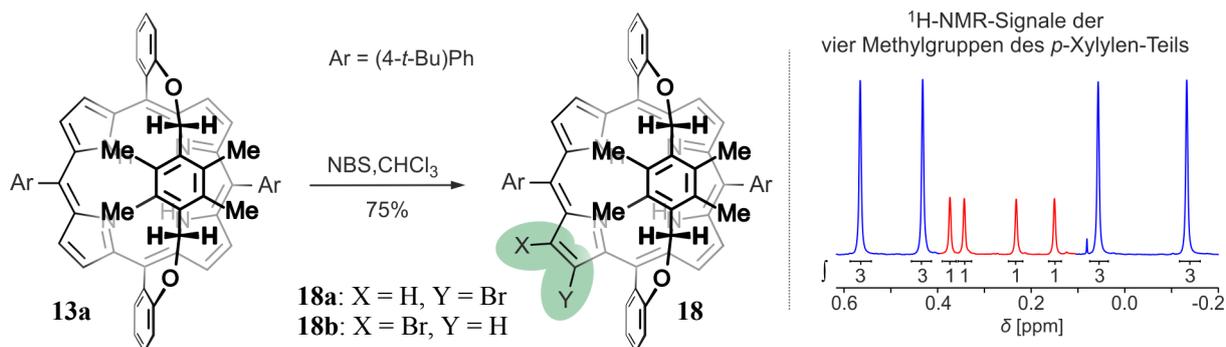


Abbildung 27. Unselektive Bromierung der β -Positionen des Henkelporphyrins **13a** (links) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung der Produktverteilung von **18a,b** anhand der Integrale der Methylgruppen der *p*-Xylylen-Einheit (rechts).

Das Gemisch der β -bromierten Henkelporphyrine **18a,b** wurde unter den optimierten Bedingungen für die Miyaura-Borylierung^[49] umgesetzt und man erhielt in guten Ausbeuten die Boronsäureester **19a,b**. Auch nach der Umsetzung zu den Boronsäureestern waren die zwei Regioisomere **19a** und **19b** weder säulenchromatographisch noch per Umkristallisation zu trennen. Das Verhältnis der zwei Regioisomere, wiederum bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie, lag nur leicht verändert bei 2:1.

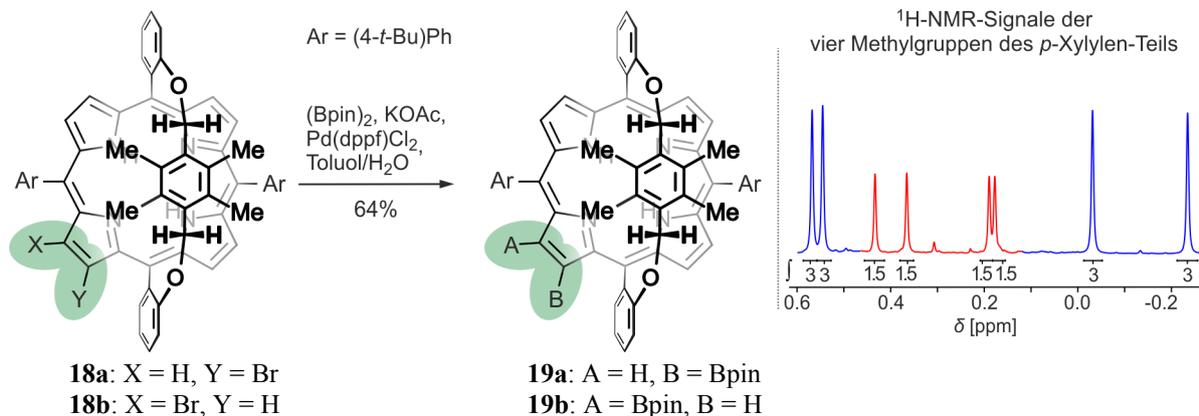


Abbildung 28. Miyaura-Borylierung des Reaktionsgemisches von **18a,b** zu den Boronsäureestern **19a,b** (links) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung der Produktverteilung anhand der Integrale der Methylgruppen der *p*-Xylylen-Einheit (rechts).

Mittels 2D-NMR-Spektroskopie gelang im Falle der zwei regioisomeren Boronsäureester die Zuordnung der Konstitutionen von Mehr- und Minderkomponente. Im Falle des Hauptprodukts zeigte sich eine deutliche ROESY-Wechselwirkung der Methyl-Gruppen der Pinakol-Einheit zu den Protonen des Henkel-Arylrestes. Diese Wechselwirkung war bei dem Nebenprodukt nicht erkennbar, stattdessen bestand eine Wechselwirkung der Pinakol-Einheit zum 4-*tert*-Butylphenyl-Rest in der *meso*-Position. Folglich besaß das Hauptprodukt die Konstitution des Boronsäureesters **19a**, während das andere Regioisomer die Struktur von **19b** aufwies. Aufgrund der guten Ausbeuten des Borylierungsschritts musste im Reaktionsgemisch des Bromierungsschrittes zwingend die gleiche Verteilung der Regioisomere als Haupt- beziehungsweise Nebenprodukt vorgelegen haben.

Auch wenn weder bei den β -bromierten noch bei den β -borylierten Henkelporphyrinen ohne freie *meso*-Position bislang eine regioselektive Synthese oder die Trennung der gebildeten Regioisomere möglich war, bieten diese Verbindungen ein derart großes Potenzial für den Aufbau oligomerer Systeme mit Henkelporphyrine-Untereinheiten, dass die Arbeiten an diesen Substanzen derzeit von J. Jeske in unserem Arbeitskreis fortgeführt werden.

4.9 *Abspaltung der Henkeleinheit*

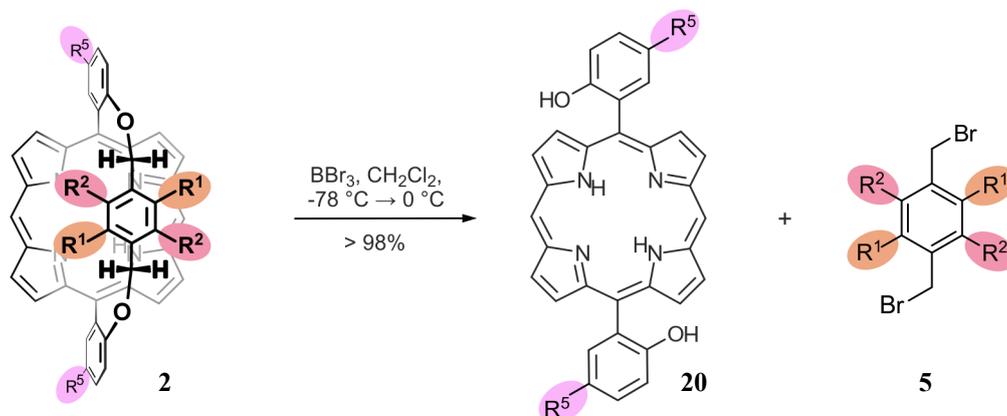
Bei der Synthese der β ,*meso*-verknüpften Trimere (siehe Kapitel 3.4) erfolgte die Suzuki-Kupplung diastereoselektiv zu ausschließlich dem *cis*-Produkt, bedingt durch die sterische Abschirmung einer Hemisphäre des zentralen Porphyrins durch die Henkeleinheit. In mehrstufigen Synthesesequenzen, die sich dirigierender Struktureinheiten bedienen, ist im Allgemeinen die Entfernung dieser dirigierender Gruppen nach deren erfolgreichem Einsatz zumindest sinnvoll oder sogar notwendig.^[224] Die *p*-Xylylen-Brücke der Henkelporphyrine ist über zwei Benzylether-Einheiten an die *meso*-Arylsubstituenten des Porphyrin-Makrocyclus verknüpft. Da Benzylether bereits seit geraumer Zeit als Schutzgruppen für Alkohole etabliert sind, existieren folglich auch vielfältige Verfahren zur Spaltung dieser Struktureinheit.^[225-230] Die Etherspaltung mit Bortribromid (BBr₃) ist hierbei, aufgrund der Kompatibilität mit verschiedensten funktionellen Gruppen, eine der gängigsten Methoden.^[231-233] Desweiteren wurde diese Reaktion fast immer in Dichlormethan durchgeführt, also jenem Lösungsmittel, welches sich bisher auch für Henkelporphyrine bewährt hatte.^[234] Folglich erschien die BBr₃-

vermittelte Spaltung der Benzylether-Einheiten der *p*-Xylylen-Brücke als aussichtsreichste Methode zur chemischen Abspaltung des Henkels.

Die Umsetzung des Henkelporphyrins **2a** mit BBr₃ in Dichlormethan lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute das erwartete Porphyrin **20**, welches keine Brücke mehr besaß (Tabelle 10, Eintrag 1). Neben dem Porphyrin **20** wurde – in Einklang mit dem literaturbekannten Reaktionsmechanismus^[235] – der *p*-Xylyl-Baustein **5a** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen, jedoch wurde auf die Isolierung verzichtet. Die ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung des Porphyrins **20** zeigte, dass die Verbindung in Lösung als Gemisch zweier Rotamere – *cis* (beide Hydroxygruppen auf derselben Seite des Makrocyclus) und *trans* (jeweils eine Hydroxygruppe auf entgegengesetzten Seiten des Makrocyclus) – vorlag. Die Atropisomerisierungs-Geschwindigkeit war jedoch aufgrund der niedrigen Barriere sehr hoch und so waren die Rotamere nur auf der NMR-Zeitskala zu unterscheiden. Dieser Befund war ebenfalls in Einklang bekannten Untersuchungen zur Rotation um die Aryl-Porphyrin-Achse.^[236,237]

Die Henkelporphyrine **2b-i** wurden im analytischen Maßstab (ca. 2 mg) unter identischen Bedingungen umgesetzt und in allen Fällen wurde sowohl dünnschichtchromatographisch als auch massenspektrometrisch (MALDI) die Bildung der entsprechenden Porphyrine **20a-c** belegt.^[238] Daneben wurde dünnschichtchromatographisch der entsprechende *p*-Xylyl-Baustein **5** nachgewiesen (Tabelle 10, Einträge 2-9). Die Spaltung der Benzylether-Gruppen und damit die Entfernung des Henkels aus dem Henkelporphyrin war also unabhängig vom Substitutionsmuster der *p*-Xylylen-Brücke oder der Gegenwart von Löslichkeits-steigernden Gruppen möglich.

Die Abspaltung der Henkeleinheit war besonders im Falle der oben genannten Trimere des Typs **1** von Interesse, da so *β,meso*-verknüpfte Trimere selektiv als *cis*-Isomer aber ohne Brücke, also in größtmöglicher Ähnlichkeit zu den bekannten Vertretern von D. Götz, synthetisiert werden könnten. Untersuchungen zur Abspaltung der *p*-Xylylen-Brücke der Trimere des Typs **1** werden in Kapitel 7.1 beschrieben.

Tabelle 10. BBr₃-vermittelte Spaltung der Benzylether-Einheit der Henkelporphyrine **2a-i** zu den Porphyrinen **20a-c** und den entsprechenden *p*-Xylol-Bausteinen **5a-d**.

Nr.	Ed.	Prod. 20	Prod. 5
1	2a (R ¹ = Me, R ² = Me, R ³ = Br, R ⁵ = H)	20a (R ⁵ = H)	5a (R ¹ = R ² = Me)
2	2b (R ¹ = Me, R ² = Me, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Bu)	20b (R ⁵ = <i>t</i> -Bu)	5a (R ¹ = R ² = Me)
3	2c (R ¹ = Me, R ² = Me, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	20c (R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	5a (R ¹ = R ² = Me)
4	2d (R ¹ = Me, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = H)	20a (R ⁵ = H)	5b (R ¹ = Me, R ² = H)
5	2e (R ¹ = Me, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Bu)	20b (R ⁵ = <i>t</i> -Bu)	5b (R ¹ = Me, R ² = H)
6	2f (R ¹ = Me, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	20c (R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	5b (R ¹ = Me, R ² = H)
7	2g (R ¹ = Me, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	20a (R ⁵ = H)	5c (R ¹ = Br, R ² = H)
8	2h (R ¹ = Br, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	20c (R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	5c (R ¹ = Br, R ² = H)
9	2i (R ¹ = H, R ² = H, R ³ = Br, R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	20c (R ⁵ = <i>t</i> -Oct)	5d (R ¹ = R ² = H)

5 Geometrie und Chiralität der Henkelporphyrine

5.1 *Quantenchemisch optimierte Strukturen metallierter chiraler und achiraler Henkelporphyrine*

In der Literatur sind *p*-Xylylen-verbrückte Henkelporphyrine bereits beschrieben worden,^[109-111,116] jedoch gab es im Rahmen dieser Arbeiten keine detaillierte Untersuchungen zur dreidimensionalen Struktur dieser Substanzen. Zwar wurden in einem Fall Besonderheiten in den NMR-Verschiebungen eines Henkelporphyrins mit der räumlichen Nähe der Brückeneinheit zum Makrocyclus und einer Deformation des Porphyrins begründet,^[151] allerdings gibt es bislang keine Kristallstrukturanalysen oder qualitativ hochwertige quantenchemische Strukturoptimierungen.^[239]

Um einen besseren Einblick in die räumliche Anordnung der Brücke zum Porphyrin zu erhalten, nahm T. Bruhn in unserem Arbeitskreis quantenchemische Strukturoptimierungen verschiedener chiraler und achiraler Henkelporphyrine vor. Alle Optimierungen wurden mit dem Dispersions-korrigierten B97-D3-Hybridfunktional^[240] unter Anwendung des def2-TZVP-Basissatzes^[241] durchgeführt.

Die ersten Konformationsanalysen erfolgten für **Zn-2a** (achiral) und **Zn-2d** (chiral) unter der Vorgabe, dass die Henkelporphyrine eine C_2 -symmetrische Struktur besitzen müssen. Die Ergebnisse lieferten jeweils nur ein energetisch relevantes Konformer, sodass ein direkter Vergleich der Strukturen ohne Berücksichtigung verschiedener Konformere möglich war.

Bei der Betrachtung der Strukturen von **Zn-2a** und **Zn-2d** fiel sofort auf, dass die Porphyrin-Makrocyclen nicht planar, sondern in beiden Fällen stark durchgebogen waren, da die Henkeleinheit eigentlich zu kurz ist, um das Porphyrin ideal zu überspannen (Abbildung 29, Mitte). Neben dieser Gemeinsamkeit ergaben sich trotz der Symmetrieeinschränkung deutliche Unterschiede zwischen der chiralen und der achiralen Verbindung. Im Falle des achiralen Henkelporphyrins **Zn-2a** (vier Methylgruppen im Henkel) sind die Arylreste, die Henkel und Porphyrin verbinden, orthogonal zum Makrocyclus angeordnet, während diese Arylreste beim chiralen Vertreter **Zn-2d** (zwei Methylgruppen im Henkel) deutlich gegeneinander und gegen die Porphyrin-Ebene verdreht sind (Abbildung 29, rechts). Ursächlich hierfür ist neben der sterischen Wechselwirkung der Benzylether-Einheiten mit den Methylgruppen der *p*-Xylylen-Einheiten auch die unterschiedliche Ausprägung dispersiver Wechselwirkungen zwischen der Henkeleinheit und dem Porphyrin-Makrocyclus. Die unterschiedliche Anzahl an Methylgruppen bei chiralen und achiralen

Vertretern hat einen deutlichen Einfluss auf diese Faktoren und führt daher zu abweichenden Geometrien. Dieses Wechselspiel von sterischen Wechselwirkungen und Dispersionskräften zeigte sich aus den Rechnungen für alle im Folgenden untersuchten Henkelporphyrine.

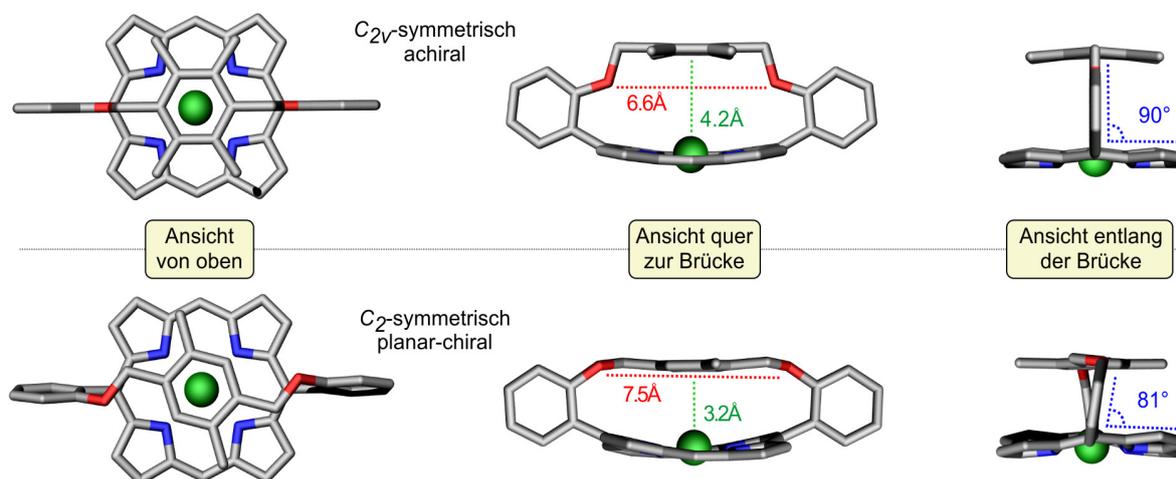


Abbildung 29. Optimierte Strukturen (B97-D3/def2-TZVP, C_2 -symmetriebeschränkt) des achiralen Henkelporphyrins **Zn-2a** (oben) und des planar-chiralen Henkelporphyrins **Zn-2d** (unten) in verschiedenen Ansichten. Abstände (Mitte) zwischen den Sauerstoffatomen der Benzylether-Einheit (dargestellt in rot) und zwischen dem Zentroid der *p*-Xylylen-Einheit und dem Zentroid des Porphyrin-Makrocyclus (dargestellt in grün) und Winkel (rechts) zwischen den äußeren Arylresten und der Porphyrin-Ebene (dargestellt in blau).

Für die chirale Verbindung **Zn-2d** war die Anordnung der sterisch wenig anspruchsvollen Wasserstoffatome der benzylichen CH_2 -Gruppe in Richtung der Methylgruppe im Henkel energetisch bevorzugt. Folglich war das Sauerstoffatom in Richtung des aromatischen Wasserstoffatoms der *p*-Xylylen-Brücke ausgerichtet und die gesamte Struktureinheit des Benzylethers war annähernd planar. Im Gegensatz dazu war für das Henkelporphyrin **Zn-2a** mit vier Methylgruppen die sterische Wechselwirkung auf beiden Seiten der *p*-Xylylen-Einheit gleich und so stark, dass die Anordnung des Sauerstoffs des Benzylethers unter maximaler Vergrößerung des Abstandes zu den Methylgruppen energetisch am günstigsten war. Dies wurde erreicht, wenn das Sauerstoffatom mit einem Diederwinkel von 90° zur *p*-Xylylen-Einheit stand.

Diese Unterschiede in der Anordnung der Henkeleinheit führten weiterhin dazu, dass der Abstand zwischen *p*-Xylylen-Einheit und Makrocyclus im Falle des chiralen Beispiels wesentlich geringer war als für das achirale Henkelporphyrin. Damit einhergehend war aufgrund der unterschiedlichen Konformationen der Abstand der zwei Sauerstoffatome der Henkeleinheit für die chirale Struktur größer als für die achirale Struktur. Daher war die

Spannung und die Durchbiegung des chiralen Porphyrins nicht so stark ausgeprägt wie im Falle der achiralen Struktur (Abbildung 29, Mitte).

Für die Henkelporphyrine **Ni-2a** und **Ni-2d** mit Nickel als Zentralmetall wurden die Strukturoptimierungen ohne Symmetriebeschränkungen durchgeführt. Wie im Falle der vorigen Beispiele mit Zink als Zentralmetall wurde jeweils nur ein energetisch relevantes Konformer gefunden. Sowohl die gemessenen Abstände und die Durchbiegung des Tetrapyrrol-Grundkörpers als auch die Winkel zwischen Aryleinheit und Porphyrin waren im Falle der Nickel-Henkelporphyrine (Abbildung 30) ähnlich den Befunden für die Zink-Derivate.

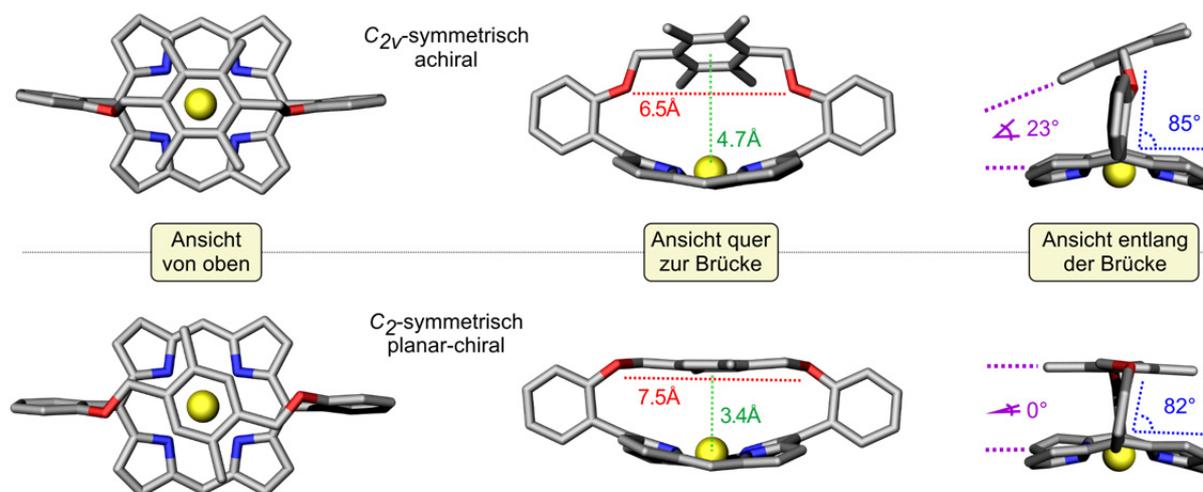


Abbildung 30. Optimierte Strukturen (B97-D3/def2-TZVP) des achiralen Henkelporphyrins **Ni-2a** (oben) und des planar-chiralen Henkelporphyrins **Ni-2d** (unten) in verschiedenen Ansichten. Abstände (Mitte) zwischen den Sauerstoffatomen der Benzylether-Einheit (dargestellt in rot) und zwischen dem Zentroid der *p*-Xylylen-Einheit und dem Zentroid des Porphyrin-Makrocyclus (dargestellt in grün). Winkel (rechts) zwischen den äußeren Arylresten und der Porphyrin-Ebene (dargestellt in blau) und zwischen der *p*-Xylylen-Einheit und dem Porphyrin-Makrocyclus (dargestellt in violett).

Auffallend war jedoch, dass die Strukturoptimierung ohne symmetriebezogene Einschränkungen im Falle der achiralen Verbindung **Ni-2a** ein seitliches Abknicken der *p*-Xylylen-Einheit vorhersagt (Abbildung 30, rechts). Die Annäherung der Methylgruppen an die darunterliegenden Pyrrole ermöglicht die Ausbildung dispersiver Wechselwirkungen, die diese Konformation stabilisieren. Allerdings ist die energetische Barriere zwischen den Konformeren mit zu entgegengesetzten Seiten abgeklappter *p*-Xylylen-Einheit so niedrig, dass bei Raumtemperatur ein schneller Wechsel stattfindet. Verbindung **Ni-2a** liegt somit z.B. auf der NMR-Zeitskala als C_{2v} -symmetrische Verbindung vor. Dass das Abklappen des Henkels auch experimentell nachgewiesen werden kann, zeigen die röntgenkristallographischen Untersuchungen in Kapitel 5.3.

5.2 NMR-Spektroskopische Analyse und Vergleich der Geometrien der chiralen und achiralen Henkelporphyrine

Die strukturellen Unterschiede aus dem Vergleich der quantenchemisch optimierten Strukturen der achiralen und chiralen Henkelporphyrine lassen sich NMR-spektroskopisch ebenfalls belegen. Bereits in Kapitel 4.2 wurde die Differenzierung zwischen den C_2 - und C_{2v} -symmetrischen Verbindungen über die Symmetrieeigenschaften und den daraus resultierenden Charakteristika der NMR-Signale beschrieben und beispielhaft für die Henkelporphyrine **2a** und **2d** im Detail erklärt (Abbildung 24, Kapitel 4.2).

Eine explizite Analyse der chemischen Verschiebungen anstelle der Multiplizitäten der Spinsysteme wurde bereits mehrfach zur Beurteilung der dreidimensionalen Struktur von Porphyrinen eingesetzt.^[49,83,242] Sie eignete sich ebenfalls zur Anwendung im Falle der Henkelporphyrine. Hierbei kommt dem Ringstromeffekt^[130,243,244] des aromatischen Porphyrin-Makrocyclus eine besondere Bedeutung zu, denn bereits kleine Positionsunterschiede führen bei Wasserstoffatomen in der direkten Nähe des Porphyrins zu einem veränderten Einfluss dieses Ringstroms und somit zu einer deutlich unterschiedlichen Ab- oder Entschirmung der NMR-aktiven Kerne (Abbildung 31). Daher sind selbst geringfügige geometrische Veränderungen z.B. über eine veränderte Verschiebung der ^1H -NMR-Signale nachweisbar.

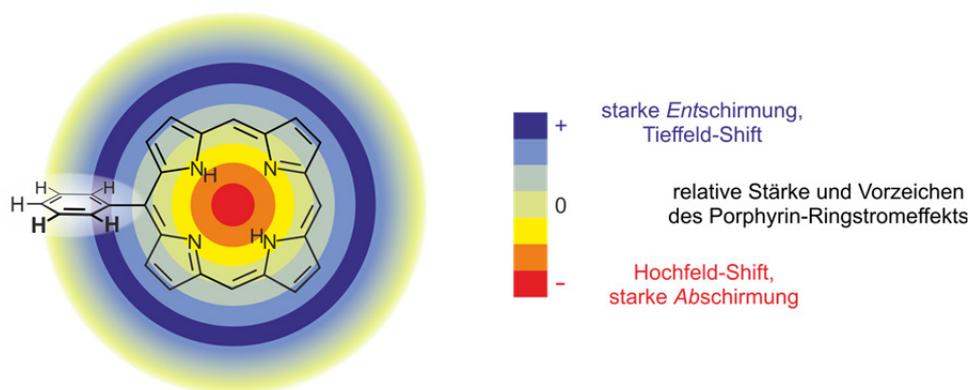


Abbildung 31. Schematische Darstellung der relativen Stärke des Ringstromeffekts^[130] im aromatischen Porphyrin-Makrocyclus und Auswirkung auf die Verschiebung der Protonensignale des Porphyrin-Grundkörpers und eines *meso*-Phenylsubstituenten.

Im Falle eines spannungsfreien planaren Porphyrins wären die *meso*-Arylsubstituenten im zeitlichen Mittel orthogonal zum Makrocyclus angeordnet und die Porphyrin-Aryl-Achse befände sich in der Ebene des Tetrapyrrols. Daraus würde folgen, dass der Einfluss des

Ringstromeffekts für die beiden *ortho*- und die beiden *meta*-Positionen des Aryl-Restes jeweils identisch wäre und sich Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen an diesen Positionen nur durch weitere Substituenten des Aryl-Rings ergeben könnten (Abbildung 31). Weiterhin ergäbe sich daraus, dass sich die Wasserstoffatome des *meso*-Arylrestes besonders als Marker für die Deformation des Porphyrin-Gerüsts eignen sollten, denn solange die Aryl-Reste verschiedener Porphyrine nur chemisch und magnetisch ähnliche Substituenten tragen, kann aus der Änderung der NMR-Verschiebungen der Wasserstoffatome der Arylreste direkt auf strukturelle Änderungen geschlossen werden.

Obwohl die Arylreste eines nicht verbrückten Porphyrins (Abbildung 32a),^[245] eines verbrückten, aber spannungsfreien Porphyrins (Abbildung 32b),^[246] des chiralen Henkelporphyrins **2d** (Abbildung 32c),^[135] und des achiralen Henkelporphyrins **2a** (Abbildung 32d)^[135] neben dem *meso*-Porphyrinrest alle eine *ortho*-ständige Alkoxyfunktionalität trugen und sich somit bezüglich des Substitutionsmusters chemisch und magnetisch nur marginal unterschieden, bestanden deutliche Unterschiede in den Verschiebungen der Wasserstoffsignale der Arylreste. Im Falle des nicht verbrückten Beispiels fanden sich nahezu identische Verschiebungen wie für die spannungsfrei verbrückte Verbindung (vergl. Abbildung 32a und 31b). Dies zeigte, dass die Verbrückung zweier *meso*-Arylgruppen bei ausreichend langer Brückeneinheit keinen Einfluss auf die räumliche Struktur des Makrocyclus oder die Anordnung der Arylsubstituenten hatte. Im Falle der Henkelporphyrine **2a** und **2d** waren aufgrund der Kürze der Henkeleinheit die Porphyrin-Makrocyclen selbst und bezüglich der Henkel-Arylreste stark gebogen. Damit erfuhren die einzelnen Wasserstoffatome der Arylreste einen deutlich veränderten Einfluss des Ringstroms und die einzelnen Protonensignale der Arylreste waren merklich verschoben (vgl. Abbildung 32c und 31d). Besonders deutlich zeigte sich dies anhand einer Tieffeldverschiebung von knapp 1 ppm an den Wasserstoffatomen, die *ortho*-ständig zur Porphyrin-Aryl-Achse waren. Die Entschirmung der Protonen der Arylreste ließ sich qualitativ sehr gut aus der Deformation der optimierten Strukturen und dem Modell des Ringstromeffekts (Abbildung 31) erklären und stimmte mit Befunden aus der Literatur überein.^[151]

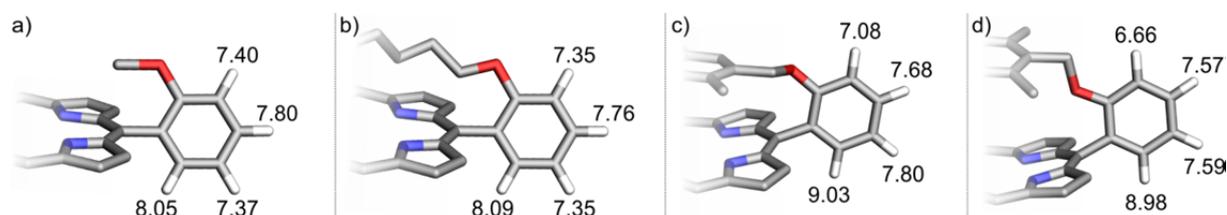


Abbildung 32. $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (Werte in ppm) der Wasserstoffatome des *meso*-Arylrestes im Falle von a) *ortho*-Methoxyphenyl, b) einem spannungsfreien, alkylverbrückten Henkelporphyrin, c) einem chiralen *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrin **2d**, und d) einem achiralen *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrin **2a**. Aus Platzgründen ist nur ein repräsentativer Ausschnitt der jeweiligen Gesamtstruktur gezeigt.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen, wonach die Henkeleinheit mit zwei Methylgruppen aus konformativen Gründen eine längere Brücke darstellte und somit die chiralen Vertreter eine geringfügig niedrigere Spannung aufwiesen als die achiralen Henkelporphyrine, spiegelten die Unterschiede der NMR-Verschiebungen zwischen dem chiralen (**2d**) und dem achiralen Henkelporphyrin (**2a**) wider.

Bereits aus den quantenchemisch optimierten Strukturen war bekannt, dass die chiralen Henkelporphyrine einen kleineren Abstand der *p*-Xylylen-Brücke zur Tetrapyrrol-Einheit besaßen als die achiralen Vertreter (Kapitel 5.1, Abbildung 30). Außerdem waren bei den achiralen Vertretern die beiden Wasserstoffatome der Benzylethergruppe maximal vom Porphyrin entfernt, während bei den chiralen Beispielen das eine Wasserstoffatom der benzyllischen CH_2 -Gruppe in Richtung einer Pyrroleinheit zeigte, während das andere Wasserstoffatom leicht oberhalb der *p*-Xylylen-Einheit angeordnet war. Diese konformativen Unterschiede konnten durch den Vergleich der chemischen Verschiebung ausgewählter $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Henkeleinheit bestätigt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Verschiebungen sowohl der Methylsubstituenten als auch der benzyllischen CH_2 -Gruppen deutlich zwischen den achiralen und den chiralen Vertretern variierten. Der beobachtete Unterschied korrelierte mit dem Abstand der *p*-Xylylen-Einheit zum Porphyrin und wurde verursacht durch den Ringstrom des aromatischen Makrocyclus, dessen Auswirkung umgekehrt proportional zur Entfernung zum Porphyrin war. Der Vergleich der NMR-Verschiebungen zwischen metallierten chiralen (**M-2d**) und achiralen (**M-2a**) Henkelporphyrinen zeigte, dass die diskutierten unterschiedlichen Konformationen nicht nur für die freien Basen, sondern ebenso für alle metallierten Vertreter der Henkelporphyrine vorlagen (Abbildung 33).

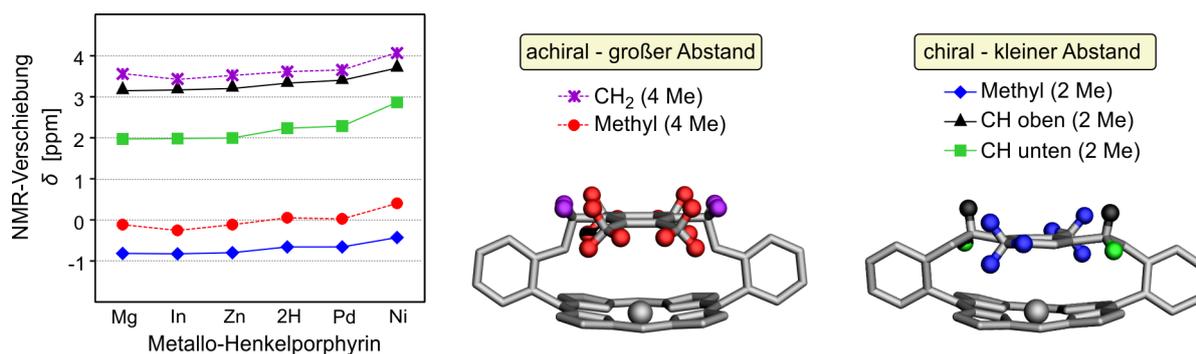


Abbildung 33. Vergleich der NMR-Verschiebungen der Methylgruppen sowie der benzylicchen CH₂-Einheit der *p*-Xylylen-Brücke in metallierten Henkelporphyrinen: Auftragung der δ -Werte in Abhängigkeit vom koordinierten Metall (links) und Darstellung der untersuchten Struktureinheiten im Falle der chiralen Metallo-Henkelporphyrine **M-2a** (Mitte) und **M-2d** (rechts).

5.3 Kristallstrukturen der Henkelporphyrine

Weiteren Aufschluss über die Struktur der Henkelporphyrine lieferte die Kristallstrukturanalyse verschiedener Henkelporphyrine. Durch langsame Diffusion von Methanol (mit 5% Wassergehalt) in eine konzentrierte Lösung des jeweiligen Henkelporphyrins in Chloroform konnten Einkristalle der Henkelporphyrine **2b**, **2e**, **Ni-2a**, **In-2e**, **V-2e** und **Cu-12a** erhalten werden. Die Festkörperstrukturen wurden von H. Schneider (AG Radius; für **Ni-2a**, **In-2e**, **V-2e** und **Cu-12a**) und Dr. D. Schmidt (AG Würthner; für **2b** und **2e**) mittels Röntgendiffraktometrie aufgeklärt. Von besonderem Wert waren die Ergebnisse für die Verbindungen **V-2e** und **Cu-12a**, da aufgrund des Paramagnetismus von V(IV)- und Cu(II)-Porphyrinen NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen nicht möglich waren. Die Festkörperstrukturen dieser Henkelporphyrine waren somit die einzige Möglichkeit, die quantenchemisch bestimmten Konformationen mit experimentellen Daten abzugleichen. Hervorzuheben war ebenfalls, dass die erhaltenen Strukturen das Raster aus chiral/achiral und freie-Base/metalliert vollständig abdeckten und damit einen umfassenden Vergleich dieser Systeme untereinander sowie die Überprüfung der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen ermöglichten.

Der Vergleich der Kristallstrukturen von **Ni-2a** und **In-2e** bestätigte die bisherigen Ergebnisse der quantenchemischen Konformationsanalysen metallierter, chiraler und achiraler Henkelporphyrine (siehe Kapitel 5.1). Die Festkörperstruktur von **Ni-2a** belegte einen großen Abstand von 4.9 Å zwischen dem Porphyrin-Makrocyclus (definiert über die vier Stickstoffatome der Pyrrole) und der Brücke (definiert über die sechs Kohlenstoffatome des

Benzolrings), wohingegen dieser Abstand im Falle von **In-2e** mit 3.5 Å signifikant kleiner war. Ebenso war die Henkeleinheit in Bezug zum Porphyrin-Grundkörper im Falle des Henkelporphyrins **In-2e** annähernd coplanar ($<1^\circ$), wohingegen sie bei **Ni-2a** stark abgeknickt war (44°). Der Diederwinkel C-1'-C-2'-O-3'-C-4' eignete sich gut zur Unterscheidung von Henkelporphyrinen mit kurzer Brücke (achiral) und längerer Brücke (chiral) und lag für den ersten Fall bei ungefähr 0° , während im zweiten Fall ein Wert von 90° erreicht wurde.

Trotz des deutlichen Durchbiegens des Porphyrin-Makrocyclus bildete das Henkelporphyrin **Ni-2a** die für Nickel-Porphyrine typische *ruf*-Konformation (abgeleitet von engl. 'ruffled' = 'gekräuselt') aus. Der NSD-Wert lag bei $B_{1u} = 1.8625 \text{ \AA}$.^[247-250]

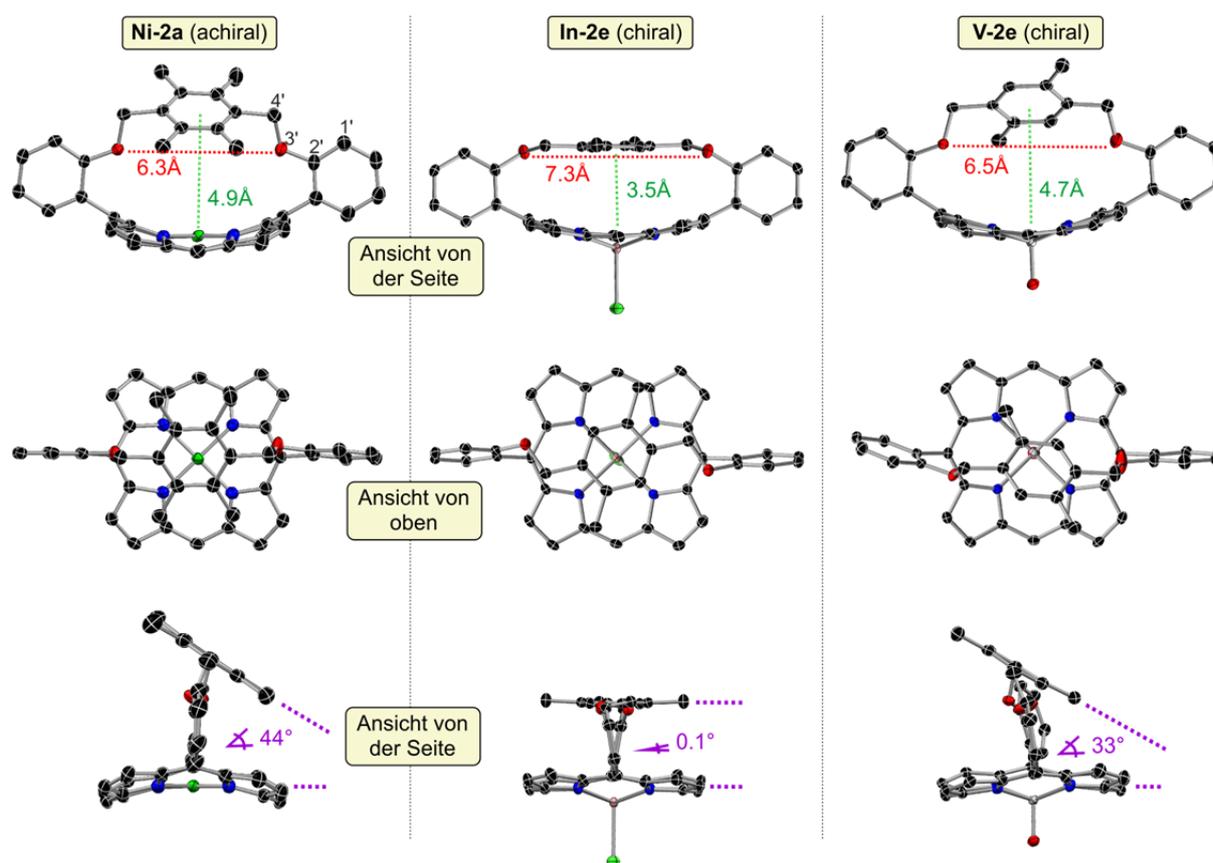


Abbildung 34. ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der metallierten Henkelporphyrine **Ni-2a** (links), **In-2e** (Mitte), und **V-2e** (rechts): Abstände zwischen dem Mittelpunkt des *p*-Xyloleins und dem Mittelpunkt der pyrrolischen Stickstoffatome (oben, grün), Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Benzylether-Einheit (oben, rot) und Winkel zwischen der *p*-Xylylen-Brücke und dem Porphyrin-Makrocyclus (unten, violett). Fehlordnungen im Kristall, Wasserstoffatome und periphere *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Überraschenderweise unterschied sich die Festkörperstruktur des Henkelporphyrins **V-2e** deutlich von den bisherigen Ergebnissen für chirale Derivate. Der Abstand des Henkels zum Porphyrin lag mit einem Wert von 4.7 Å im Bereich der achiralen Henkelporphyrine und die Brückeneinheit war deutlich abgeknickt. Die Vermutung, dass diese konformativen Unterschiede der Verbindung **V-2e** auf Packungseffekten beruhten und nur im Festkörper, nicht aber in Lösung zu beobachten sein könnte, wird im folgenden Kapitel mittels umfangreicher quantenchemischer Untersuchungen belegt werden.

Die röntgenkristallographische Analyse des *meso*-substituierten Henkelporphyrins **Cu-12a** lieferte die gleichen Charakteristika, die bereits für das *meso*-unsubstituierte **Ni-2a** gefunden worden waren. Der Abstand zwischen Henkel und Porphyrin war groß (4.8 Å) und die Henkeleinheit war deutlich abgeknickt (29°). Die Methylgruppen der *p*-Xylylen-Einheit knickten hierbei zum *meso*-Arylrest hin ab. Mit einem Wert von ungefähr 10° war der Diederwinkel C-1'-C-2'-O-3'-C-4' sehr klein.

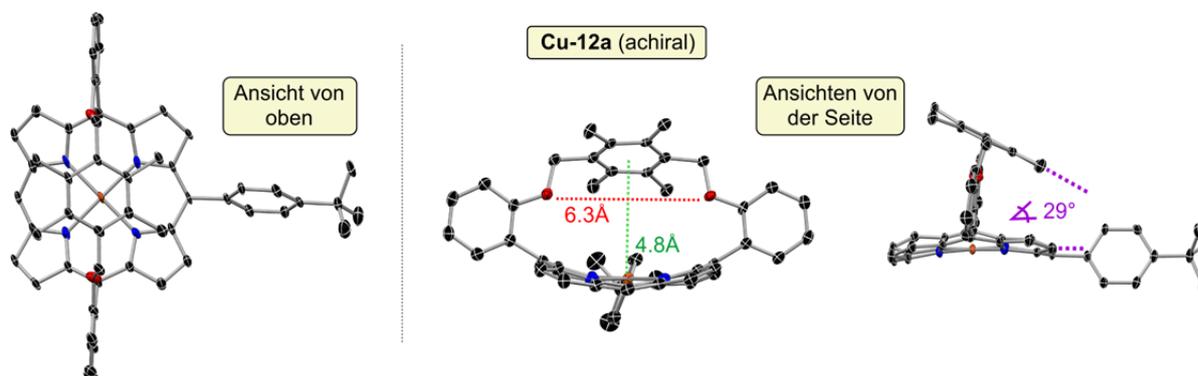


Abbildung 35. ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des *meso*-substituierten Henkelporphyrins **Cu-12a**: Abstände zwischen dem Mittelpunkt des *p*-Xylyl-Rings und dem Mittelpunkt der pyrrolischen Stickstoffatome (grün), Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Benzylether-Einheit (rot) und Winkel zwischen der *p*-Xylylen-Brücke und dem Porphyrin-Makrocyclus (violett). Fehlorderungen im Kristall und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Analyse der Festkörperstrukturen der nicht metallierten Henkelporphyrine **2b** und **2e** bestätigte die konformativen Charakteristika, die bereits für die metallierten Vertreter herausgearbeitet worden waren. Wieder fanden sich signifikante Unterschiede bei den Abständen zwischen Brücke und Porphyrin (**2b**: achiral, 4.4 Å; **2e**: chiral, 3.5 Å), obwohl der Wert für **2b** der kleinste Wert für achirale Henkelporphyrine war. (Abbildung 36).

Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen war jedoch die Henkeleinheit nicht nur im chiralen Fall nahezu coplanar zum Porphyrin, sondern auch im achiralen Fall war das

Abknicken mit einem Winkel von 4° nur minimal ausgeprägt. Bedingt durch die kleinere Distanz zwischen der *p*-Xylylen-Einheit und dem Porphyrin im Vergleich zu den Fällen der Henkelporphyrine **Ni-2a** und **Cu-12a** war ein Abknicken des Henkels im Falle von **2b** für das Auftreten von dispersiven, stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen zwei Methylgruppen und zwei Pyrroleinheiten nicht notwendig. Daneben konnte aufgrund des nicht vorhandenen Metalls keine Wechselwirkung mit freien Metallorbitalen ausgebildet werden.

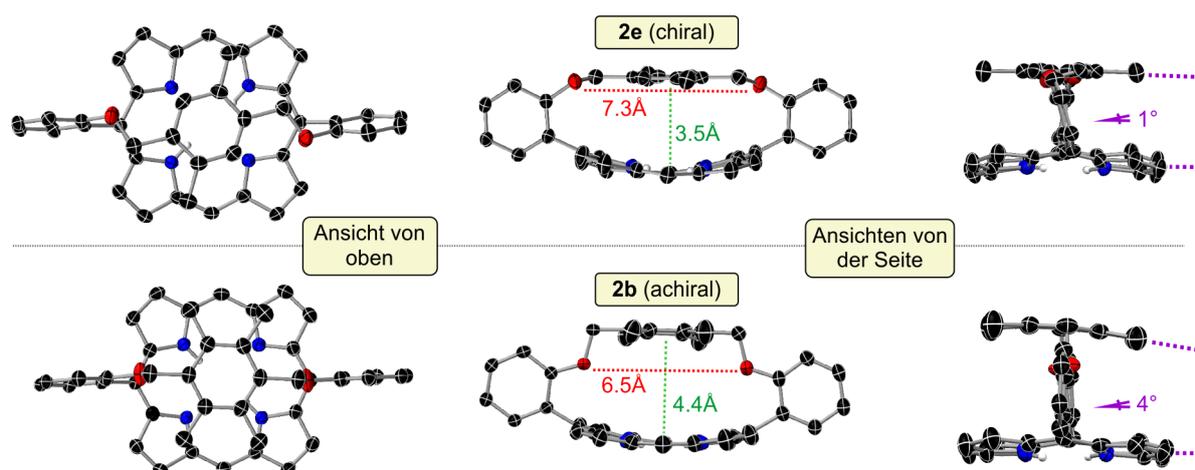


Abbildung 36. ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der nicht metallierten Henkelporphyrine **2e** (oben) und **2b** (unten): Abstände zwischen dem Mittelpunkt des *p*-Xylyl-Rings und dem Mittelpunkt der pyrrolischen Stickstoffatome (grün), Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Benzylether-Einheit (rot) und Winkel zwischen der *p*-Xylylen-Brücke und dem Porphyrin-Makrocyclus (violett). Fehlorderungen im Kristall, Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und periphere *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

5.4 Vergleich der Festkörperstrukturen mit quantenchemisch optimierten Minimumstrukturen

Die Qualität von berechneten UV-Vis und ECD-Spektren, welche zur Aufklärung der Absolutkonfigurationen der chiralen Henkelporphyrine benötigt werden, hängt direkt von der Qualität der Ergebnisse der Konformationsanalysen ab.^[251,252] Im Fall der Henkelporphyrine war aufgrund der zur Verfügung stehenden Kristallstrukturen ein direkter Vergleich der experimentellen mit quantenchemisch berechneten (B97-D3/def2-TZVP) Strukturen möglich. Für die Henkelporphyrine **2b**, **2e**, **Ni-2a**, **In-2e**, **Cu-12a** zeigte die direkte Überlagerung der optimierten Minimum-Konformationen mit den Festkörperstrukturen eine exzellente Übereinstimmung. Nur für **V-2e** ergab sich eine deutliche Abweichung der beiden Strukturen (Abbildung 37).

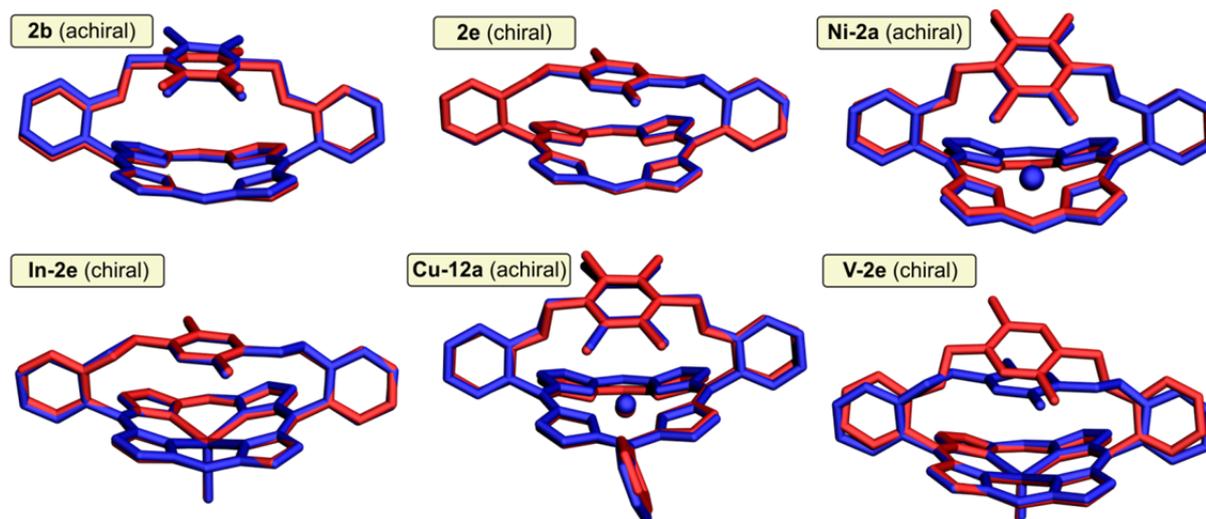


Abbildung 37. Überlagerung der Festkörperstrukturen der röntgenkristallographischen Strukturanalyse (rot) und den quantenchemisch optimierten (B97-D3/def2-TZVP) Strukturen (blau) der Henkelporphyrine **2b**, **2e**, **Ni-2a**, **In-2e**, **V-2e**, **Cu-12a**. Fehlordnungen im Kristall, Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und periphere *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Konformation des Vanadium(IV)-Henkelporphyrins **V-2e** in Lösung war aufgrund des Paramagnetismus dieses Komplexes nicht möglich.^[253] Um auszuschließen, dass die quantenchemisch bestimmte Konformation ein Artefakt der angewendeten Methode (B97-D3) war, wurden von Dr. T. Bruhn zusätzlich Einzelpunkt-Energieberechnungen mit verschiedenen Funktionalen (B3LYP-D3^[254,255] und PW6B95-D3,^[256] alle mit def2-TZVP-Basissatz) durchgeführt. Alle Methoden bestätigten die Konformation mit kleiner Lücke als energetisch günstigste Konformation. Zwar wurde eine weitere lokale Minimumkonformation gefunden, die jener gleich, die im Kristall gefunden worden war, allerdings lag deren Energie bei allen Methoden ca. 11 kcal/mol über der globalen Minimumstruktur (Abbildung 38).^[131]

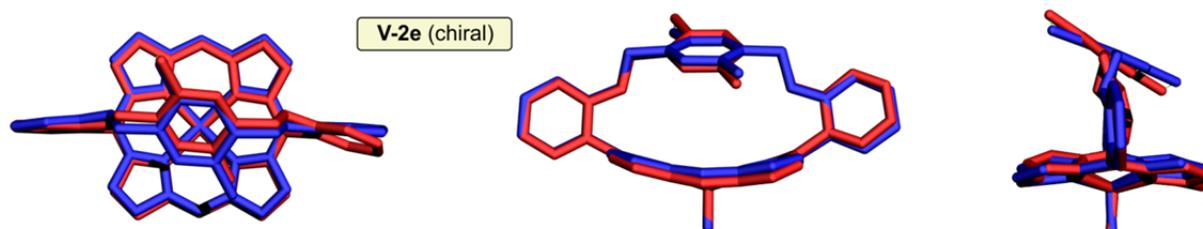


Abbildung 38. Überlagerung der Festkörperstruktur der röntgenkristallographischen Strukturanalyse (rot) und der quantenchemisch optimierten (B97-D3/def2-TZVP) lokalen Minimumstrukturen (blau) des Henkelporphyrins **V-2e**. Fehlordnungen im Kristall, Wasserstoffatome und periphere *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Diese Ergebnisse belegten, dass sich die Festkörperstruktur von **V-2e** nur aufgrund von Packungseffekten im Kristallgitter ergab und die Abweichung von den Konformationen der anderen chiralen Henkelporphyrine, **2e** und **In-2e**, in Lösung nicht existierte. Ein weiterer Beleg, dass die Konformation von **V-2e** in Lösung der anderer chiraler Henkelporphyrine gleich, waren die nahezu identischen elektronischen CD-Spektren (ECD-Spektren) aller chiralen Metalloporphyrine, welche im übernächsten Kapitel beschrieben werden.

5.5 *UV-Vis-Eigenschaften der Henkelporphyrine*

Für die Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Substanzen durch den Vergleich experimenteller ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven werden üblicherweise zusätzlich UV-Vis-Spektren benötigt.^[257,258] Im Falle tetrapyrrolischer Verbindungen lassen sich aus den UV-Vis-Spektren oft zusätzlich Informationen über die konformativen Eigenschaften des Makrocyclus ableiten.^[248,259]

Die UV-Vis-Absorption klassischer Porphyrine liefert ein charakteristisches Spektrum (Abbildung 39).^[260] Hierbei wird zwischen zwei Absorptionsbereichen unterschieden: Im kurzwelligen Bereich um 420 nm bedingt ein π - π^* -Übergang, welcher meist in den zweiten angeregten Zustand des Porphyrins erfolgt, eine intensive Absorptionsbande, die als 'Soret-Bande' oder B-Bande bezeichnet wird.^[261] Daneben zeigen sich im Wellenlängenbereich oberhalb von ca. 500 nm mehrere, weniger intensive π - π^* -Übergänge in den ersten angeregten Zustand, die als Q-Banden bezeichnet werden.^[261,262]

Bei nicht metallierten Tetraarylporphyrinen (D_{2h} -Symmetrie) treten vier Q-Banden auf, die sich aus den nicht entarteten $Q_x(0,0)$ - und $Q_y(0,0)$ -Übergängen sowie den zugehörigen vibronischen Obertönen $Q_x(1,0)$ und $Q_y(1,0)$ zusammensetzen.^[263] Metallierte Analoga weisen aufgrund der erhöhten Symmetrie (D_{4h} -Symmetrie) und der daraus resultierenden Entartung dieser Übergänge insgesamt nur noch zwei Q-Banden auf (Abbildung 39).^[264]

Die Intensität und Lage der Absorptionsbanden ist unter anderem von *meso*- oder β -Substituenten,^[265] der Art des koordinierten Zentralmetalls^[204] und sterisch erzwungenen Abweichungen des Tetrapyrrol-Grundgerüsts^[114,247] von der Planarität abhängig.

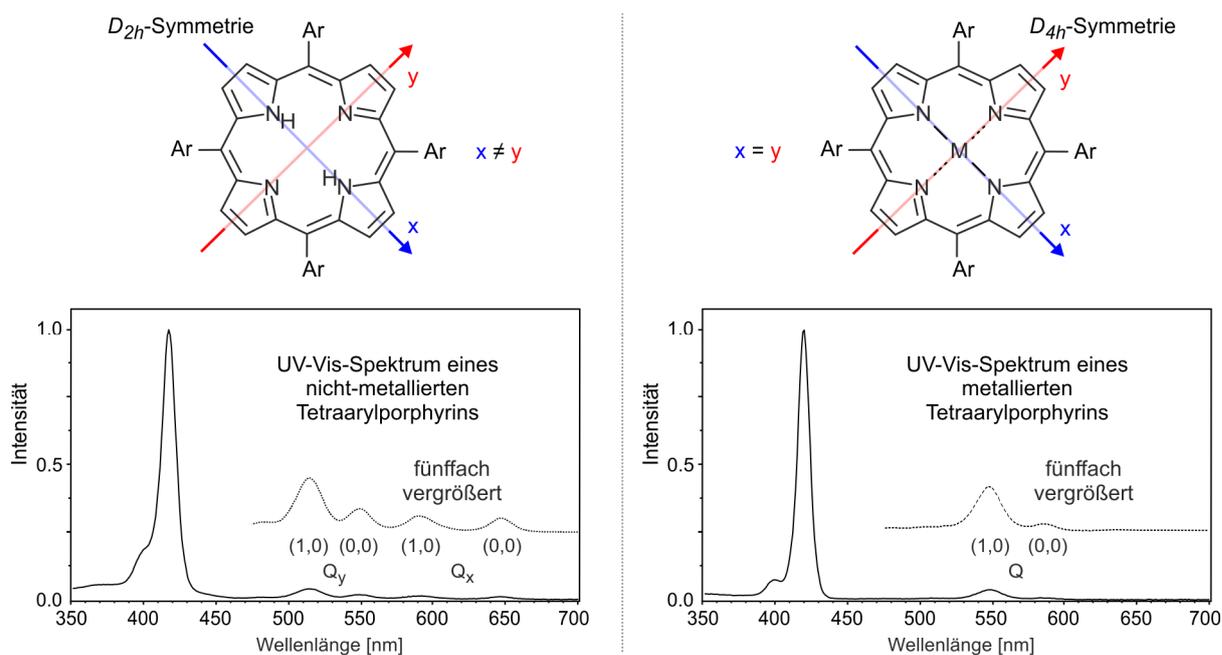


Abbildung 39. Symmetriebetrachtung der elektronischen Übergänge x und y in nicht metallierten (links) und metallierten Tetraarylporphyrinen und Abbildung der daraus resultierenden typischen UV-Vis-Spektren (Intensität der Soret-Bande ist auf 1.0 normiert).^[266]

Für Henkelporphyrine mit Alkylketten als verbrückender Einheit ist bekannt, dass mit Verkürzung der Ketten eine zunehmende Deformation des Porphyrin-Grundgerüsts erzwungen wird, was zu einer Rotverschiebung der Soret-Bande führt.^[158]

Im Falle der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine wurden für verschiedene Vertretergruppen (unsubstituierter Grundkörper, *meso*-substituiert, *meso*-bromiert, β -boryliert und metalliert) die UV-Vis-Absorptionsspektren aufgezeichnet. Die Henkelporphyrine wurden hierfür in Chloroform gelöst. Dabei wurde die Konzentration so gewählt, dass die Absorption der intensivsten Bande im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes lag.

Die unsubstituierten Henkelporphyrin-Grundkörper **2a-i** besaßen alle ein nahezu identisches Absorptionsverhalten. Die Lage der Soret-Bande (bei ca. 415 nm) sowie die Lage und relative Intensität der Q-Banden entsprachen den Ergebnissen für nicht-verbrückte Porphyrine (Abbildung 40, links).^[263] Dies zeigte, dass, obwohl quantenchemische Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen ein deutliches Durchbiegen des Makrocyclus belegt hatten (vgl. Kapitel 5.4),^[131] die UV-Vis-Absorptionseigenschaften durch die konformativen Abweichungen zu klassischen Porphyrinen nicht verändert worden waren. Dies kann mit der großen Flexibilität des Makrocyclus erklärt werden.^[267] Im Falle der Alkylverbrückten Henkelporphyrine waren die UV-Vis-Spektren der nur mäßig

durchgebogenen Vertreter ebenfalls kaum verändert. Erst die drastische Verkürzung der Brücke führte zu einer signifikanten Rotverschiebung der Banden.^[158]

Die Soret-Bande der *meso*-substituierten Henkelporphyrine war im Vergleich zu den unsubstituierten Vertretern des Typs **2** rotverschoben (Abbildung 40, rechts). Im Falle der einfach *meso*-substituierten Beispiele **12** betrug die Rotverschiebung, hervorgerufen durch den *meso*-Aryl-Substituenten,^[268,269] ca. 6 nm (Soret-Bande bei ca. 421 nm). Bei den zweifach *meso*-arylierten Henkelporphyrinen **13** bewirkten die zwei Aryl-Substituenten eine stärkere Rotverschiebung^[270] von ca. 13 nm (Soret-Bande bei ca. 428 nm) im Vergleich zu *meso*-unsubstituierten Henkelporphyrinen des Typs **2**.

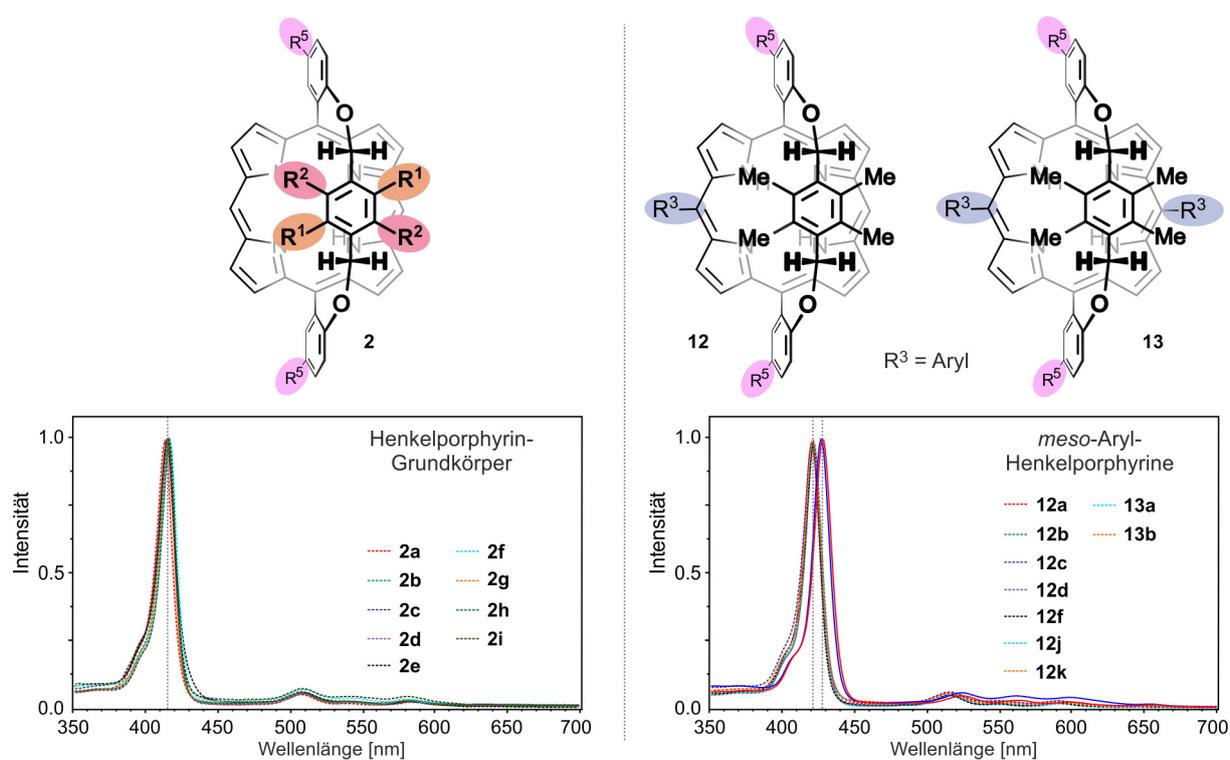


Abbildung 40. UV-Vis-Spektren der unsubstituierten Henkelporphyrin-Grundkörper des Typs **2** (links) und der *meso*-arylierten Vertreter der Typen **12** und **13** (rechts). Die Intensität der Soret-Banden ist auf 1.0 normiert, die Lage der Soret-Banden ist jeweils mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet.

Die Anwesenheit eines Alkyl-Substituenten in einer *meso*-Position hatte einen ähnlichen Einfluss wie die eines Aryl-Substituenten und bewirkte eine Rotverschiebung der Soret-Bande (Lage bei ca. 421 nm) von ca. 6 nm (Abbildung 41, links).

Die Bromierung der *meso*-Positionen ergab bei den Henkelporphyrinen ebenfalls rotverschobene Spektren.^[269] Im Falle der einfach *meso*-bromierten Henkelporphyrine **14** lag die Soret-Bande bei ca. 422 nm und die Rotverschiebung folglich bei ca. 7 nm im Vergleich

zu den Henkelporphyrinen des Typs **2**. Bei den zweifach *meso*-bromierten Vertretern **7** betrug die Verschiebung ca. 16 nm (Soret-Bande bei ca. 431 nm; Abbildung 41, rechts).

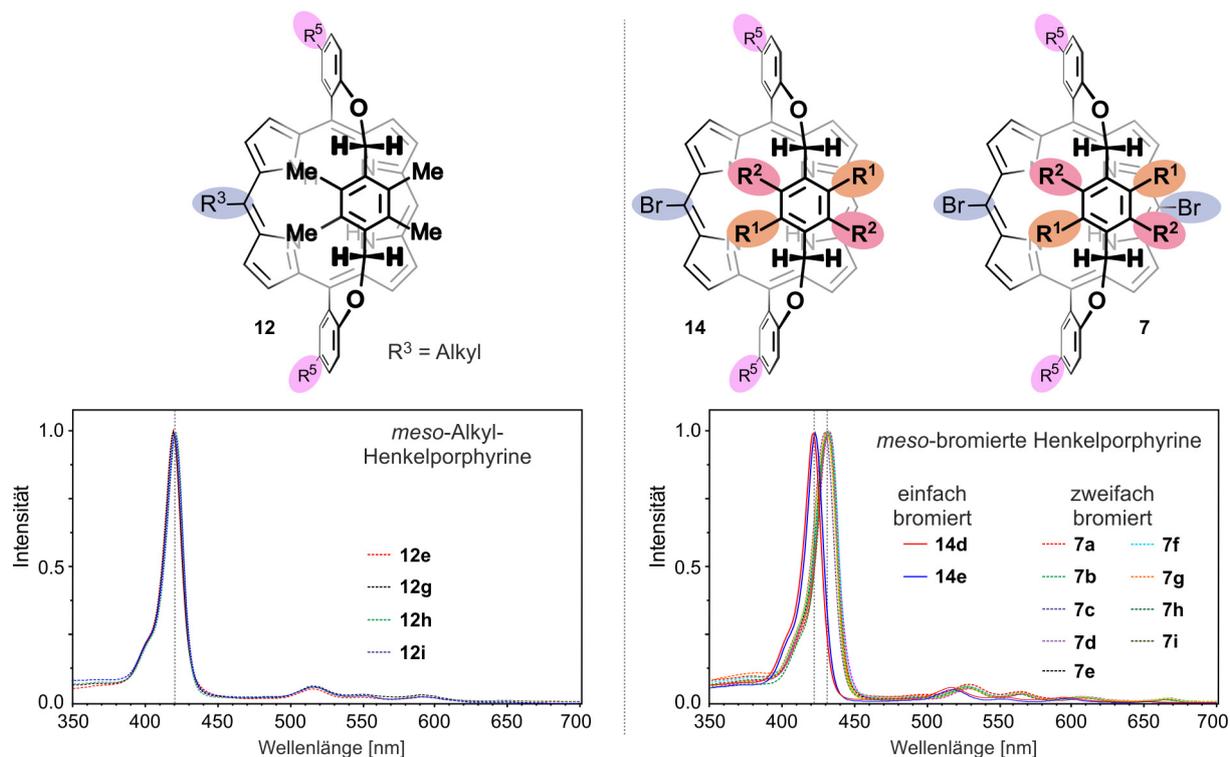


Abbildung 41. UV-Vis-Spektren der *meso*-alkylierten Henkelporphyrine des Typs **12** (links) und der *meso*-bromierten Vertreter der Typen **14** und **7** (rechts). Die Intensität der Soret-Banden ist auf 1.0 normiert, die Lage der Soret-Banden ist mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet.

Die Borylierung der β -Positionen des Henkelporphyrins **2a** hatte ein- bis vierfach borylierte Henkelporphyrine des Typs **15** geliefert (vgl. Kapitel 4.5). Mit steigender Anzahl der Pinakolatoboryl-Gruppen zeigten diese Verbindungen eine zunehmend rotverschobene Soret-Bande (Abbildung 42, links).

Die UV-Vis-Spektren der Metallo-Henkelporphyrine zeigten im Gegensatz zu den Beispielen der freien Basen eine aufgrund der oben beschriebenen Symmetriehöherung reduzierte Anzahl an Q-Banden. Abhängig vom koordinierten Zentralmetall lagen die Absorptionsmaxima der Soret-Bande im Bereich von 410 nm bis 420 nm (Abbildung 42, rechts).

Insgesamt zeigten alle untersuchten Henkelporphyrine UV-Vis-Absorptionseigenschaften, die denen klassischer, nicht verbrückter Porphyrine entsprachen.

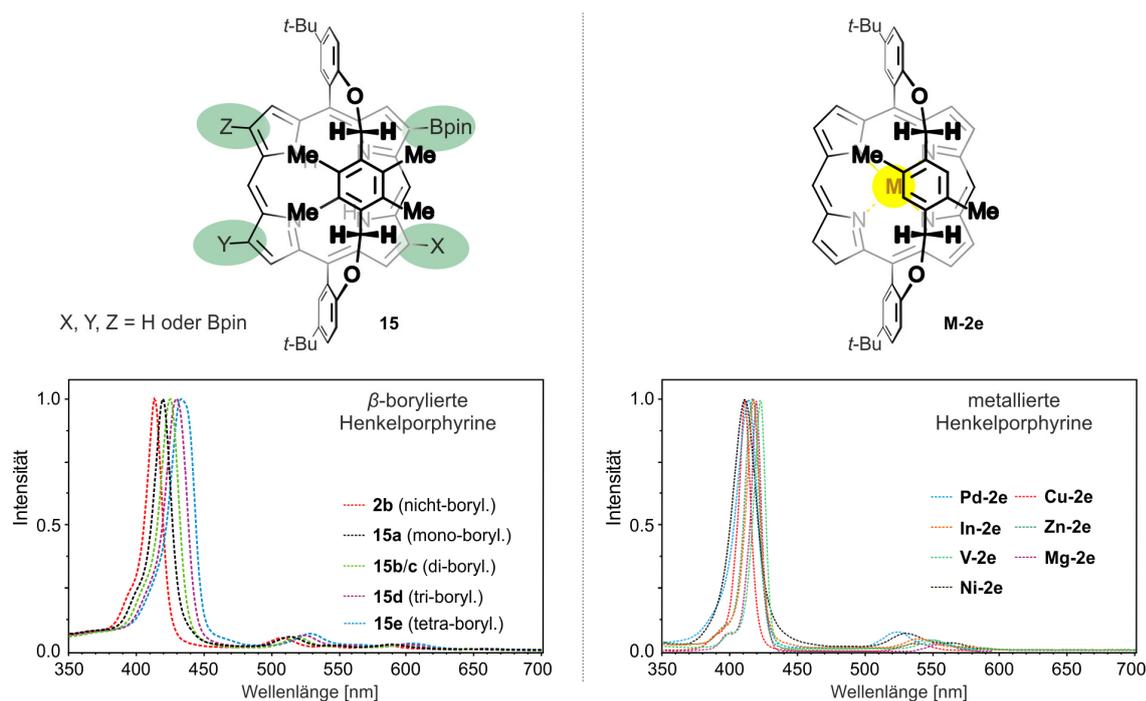


Abbildung 42. UV-Vis-Spektren der β -borylierten Henkelporphyrine des Typs **15** (links) und des Henkelporphyrins **2e** mit unterschiedlichen koordinierten Zentralmetallen (rechts). Die Intensität der Soret-Banden ist auf 1.0 normiert.

5.6 Elektrochemische Untersuchungen der metallierten Henkelporphyrine

Neben der UV-Vis-spektroskopischen Charakterisierung der Henkelporphyrine wurden auch elektrochemische Untersuchungen an drei metallierten Vertretern der Henkelporphyrine durchgeführt. Dies war von Interesse, da elektrochemische Verfahren im Bereich der Porphyrinchemie bereits für die direkte Verknüpfung von Porphyrin-Monomeren zu di-, tri- und oligomeren Systemen beschrieben worden waren.^[63,64,271]

Monomere Porphyrine besitzen größtenteils ein typisches Redox-Verhalten, welches sich meist aus zwei Einelektronen-Oxidationsschritten sowie zwei Einelektronen-Reduktionsschritten zusammensetzt.^[272,273] Am Beispiel des metallierten TPP mit Zn(II) als koordiniertem Zentralmetall sind diese insgesamt vier unabhängigen und vollständig reversiblen Redox-Schritte gut zu erkennen (Abbildung 43).^[274]

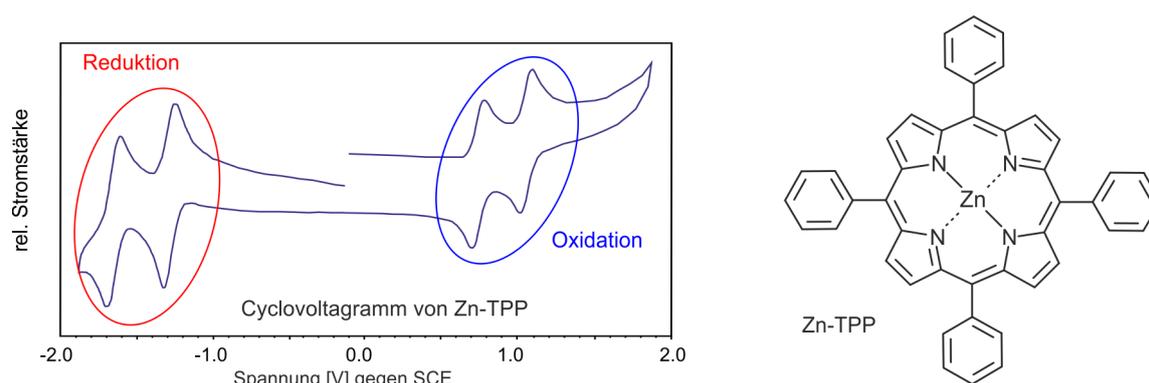


Abbildung 43. Schematische Darstellung des Cyclovoltagramms des metallierten TPP mit Zn(II) als koordiniertem Zentralmetall. Deutlich erkennbar sind die zwei Einelektronen-Oxidationsschritte (blau) sowie die zwei Einelektronen-Reduktionsschritte (rot), beide vollständig reversibel.^[274]

Redoxprozesse können bei Porphyrinen entweder direkt am aromatischen Tetrapyrrol-System, an koordinierten Zentralmetallen oder peripheren Substituenten auftreten. Die Lage der Redoxpotentiale wird durch Substituenten direkt am Makrocyclus (in β - oder *meso*-Position) oder durch das Zentralmetall teils stark beeinflusst.^[272]

Die Cyclovoltogramme der Henkelporphyrine **Zn-13a**, **Ni-13a** und **Ni-7b** wurden im Arbeitskreis Lambert unter Mithilfe von M. Moos gemessen. Die Untersuchungen erfolgten an Lösungen des jeweiligen Henkelporphyrins in Dichlormethan (ca. 1 mM) mit Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz. Alle drei untersuchten Beispiele zeigten dabei zwei reversible Oxidationswellen. Die Tetraarylporphyrin-artigen Henkelporphyrine **Zn-13a** und **Ni-13a** besaßen im untersuchten Spannungsbereich nur eine Reduktionswelle. Diese war reversibel, während für das bromierte Monomer **Ni-7b** keine eindeutigen Reduktionswellen und keine Reversibilität festgestellt wurde (Abbildung 44). Vermutlich zerfiel die reduzierte Spezies unter Abspaltung eines Bromid-Ions.

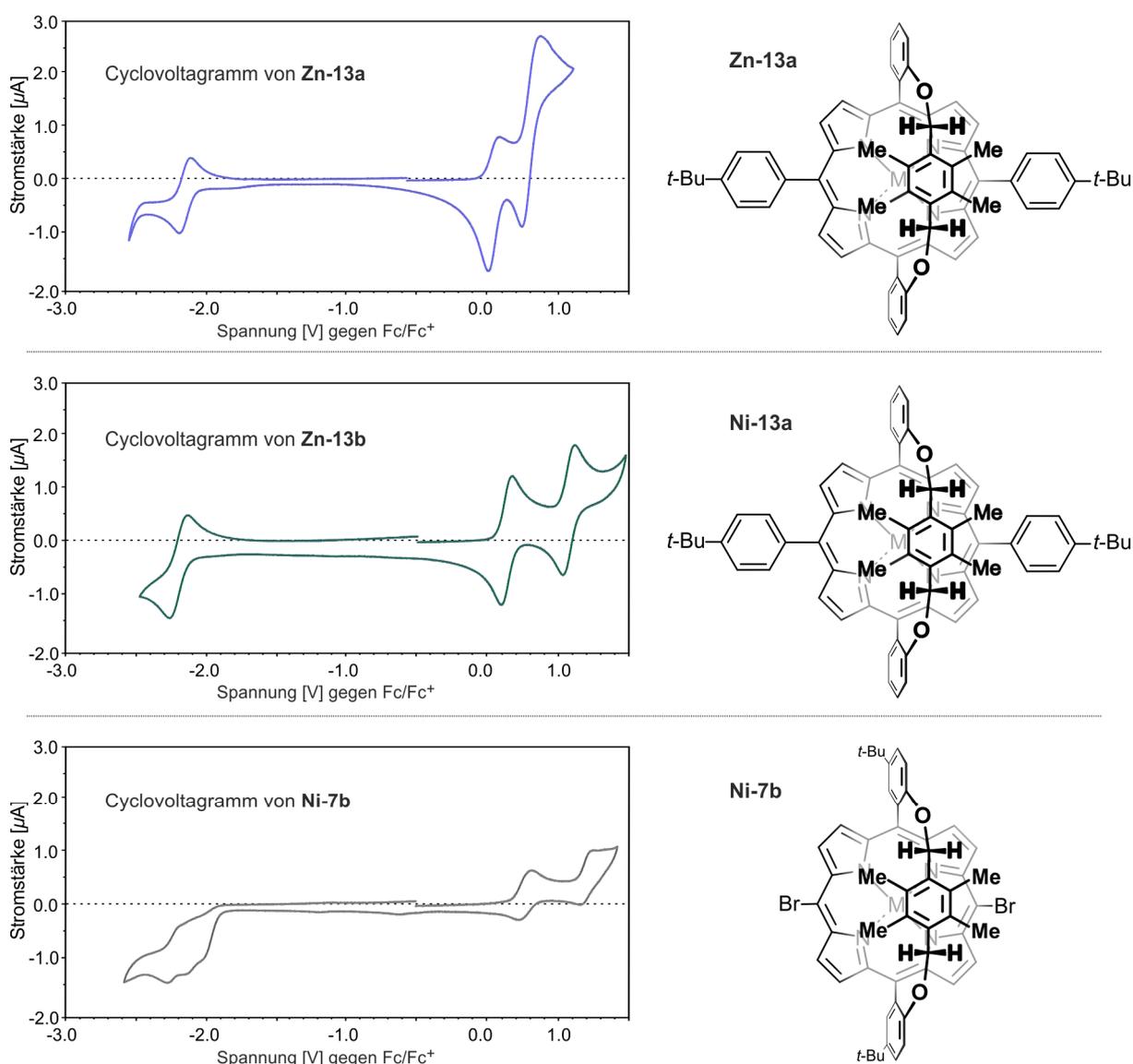


Abbildung 44. Cyclovoltammogramme und Strukturen der Henkelporphyrine **Zn-13a** (oben), **Ni-13a** (Mitte) und **Ni-7b** (unten).

Weitere elektrochemische Untersuchungen an Henkelporphyrinen mit unsubstituierten *meso*-Positionen waren nicht aussagekräftig, da unter den oxidativen Bedingungen hochreaktive Spezies gebildet wurden, die direkt in chemischen Reaktionen weiterreagierten.

5.7 *Bestimmung der Absolutkonfiguration der chiralen metallierten Henkelporphyrine*

Die Henkelporphyrine mit nur zwei Substituenten (Methyl oder Brom) in der Diagonalen der *p*-Xylylen-Einheit sind C_2 -symmetrisch und damit chiral. Entfernt erinnert ihre Struktur an *para*-Cyclophane, die klassischen Vertreter planar-chiraler Strukturen.^[275-278] Im Vergleich zur Zentro- oder Axial-Chiralität ist die Planar-Chiralität ein eher seltenes Phänomen und besonders in Systemen mit weiteren Symmetrieelementen (z.B. C_2 -Achsen) oder in Kombination mit anderen Formen der Chiralität stereochemisch überaus interessant.^[279,280] Die Planar-Chiralität wird in der Literatur nicht einheitlich, sondern durch zwei verschiedene Deskriptorenpaare beschrieben.^[281,282] Zum einen findet man als Stereodeskriptoren *M* und *P* (in Anlehnung an die Axial-Chiralität) sowie R_p und S_p (in Anlehnung an die Zentro-Chiralität). Beide Varianten sind ähnlich weit verbreitet und nach IUPAC zulässig.^[281] Obwohl die *M/P*-Nomenklatur von manchen als logisch konsistenter betrachtet wird, erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die Beschreibung der Planar-Chiralität ausschließlich mit dem Deskriptorenpaar R_p/S_p , da neben den planar-chiralen Henkelporphyrinen eine Vielzahl an axial- und helikal-chiralen Systemen beschrieben wird und nur so eine Verwechslung mit den *M/P*-Deskriptoren für diese Formen der Chiralität vermieden werden kann.

Für die chiralen metallierten Henkelporphyrine **Ni-2e**, **Zn-2e** und **V-2e** erfolgte die Aufklärung der Absolutkonfigurationen durch den Vergleich experimenteller ECD-Spektren mit berechneten ECD-Kurven (alle Rechnungen wurden von Dr. T. Bruhn in unserem Arbeitskreis durchgeführt). Die experimentellen ECD-Spektren wurden mittels HPLC-ECD-Kopplung in Kombination mit online-ECD-Spektroskopie aufgezeichnet.^[283-285] Dazu wurden die chiralen metallierten Henkelporphyrine mittels HPLC an chiraler Phase (Chiralpak[®] IA-Säule; Fa. *Chiral Technologies Europe*) mit einem isokratischen Laufmittelgemisch (Dichlormethan/*n*-Hexan in unterschiedlicher Zusammensetzung) in ihre Enantiomere getrennt und die ECD-Spektren im 'stopped-flow'-Modus vermessen. Die Zuordnung der Absolutkonfigurationen der chiralen Henkelporphyrine **Cu-2e**, **Mg-2e**, **Pd-2e** und **In-2e** erfolgte durch Vergleich der ECD-Spektren der Metallo-Henkelporphyrine untereinander.

Im Falle des Henkelporphyrins **Ni-2e** zeigte das UV-Chromatogramm der HPLC-chromatographischen Trennung wie erwartet ein Enantiomerenverhältnis von 1:1. Die ECD-Spur bei einer Detektionswellenlänge von 420 nm hatte für die beiden Peaks entgegengesetzte Vorzeichen. Die Online-ECD-Messung im 'stopped-flow'-Modus lieferte spiegelbildliche

ECD-Spektren für die zwei Peaks, wobei das schneller eluierende Enantiomer im Bereich der Soret-Bande ein negatives Couplet zeigte. Das langsamer eluierende Enantiomere besaß ein spiegelbildliches, positives Couplet. Die quantenchemische Berechnung der ECD-Kurve (TD CAM-B3LYP/def2-SVP) für das zuvor optimierte, einzig relevante Konformer R_p -Ni-2e zeigte eine beinahe perfekte Übereinstimmung ('enantiomeric similarity index' $\Delta_{ESI} = 98\%$)^[258] mit dem ECD-Spektrum des langsamer eluierenden Enantiomers, welchem folglich die R_p -Konfiguration zugeordnet wurde.

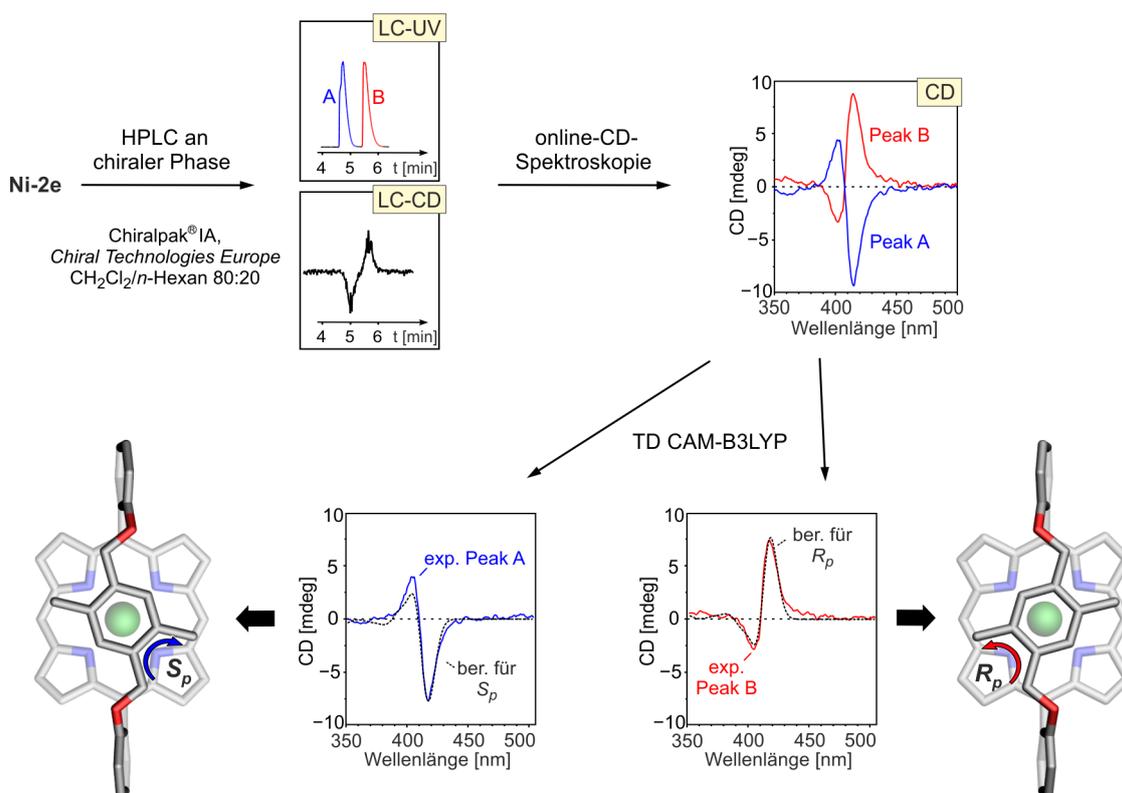


Abbildung 45. Aufklärung der Absolutkonfigurationen des planar-chiralen Henkelporphyrins Ni-2e mittels HPLC-ECD und quantenchemischer Rechnungen.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der TD-DFT-Rechnungen wurden für Ni-2e die Ergebnisse der TD-B3LYP-, TD-BHLYP- und TD-CAM-B3LYP-Rechnungen mit denen der SCS-CC2-Rechnungen verglichen.^[131] Die Kurve der Coupled-Cluster-Berechnungen (RI-SCS-CC2^[286]) ergab die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen ECD-Spektrum (Abbildung 46, links). Die CAM-B3LYP- und BHLYP-Ergebnisse zeigten ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung, wohingegen B3LYP einige falsche Anregungen vorhersagte. Bei diesen Anregungen handelt es sich zum einen um Anregungen aus dem d_z^2 - in das $d_x^2-y^2$ -Orbital des Nickelatoms, zum anderen um Charge-Transfer-Übergänge vom Henkel zur

Brücke, die bekanntermaßen als Artefakte (ghost states)^[287] bei dieser Methode auftreten können (Abbildung 46, rechts). Da die TD-CAM-B3LYP- und TD-BHLYP-Ergebnisse bei deutlich geringerem Rechenaufwand ähnlich gute Ergebnisse lieferten wie die Coupled-Cluster-Methode, wurden im Folgenden die quantenchemischen Berechnungen der ECD-Spektren überwiegend mit einer dieser beiden Methoden durchgeführt.

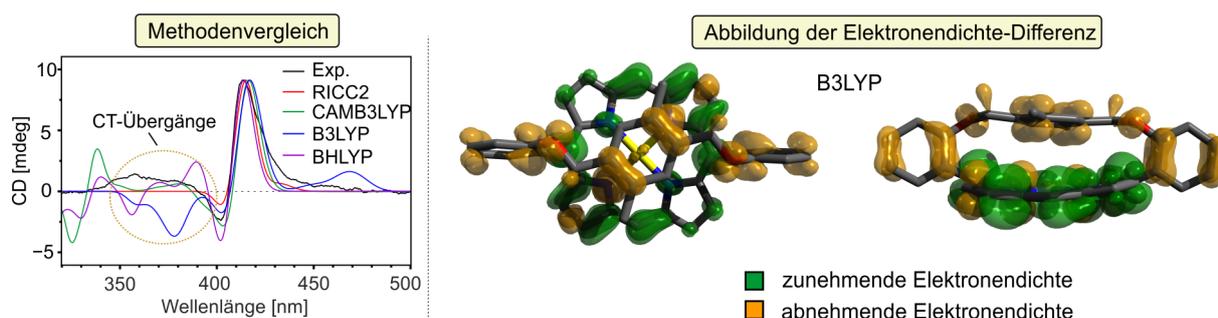


Abbildung 46. Methodenvergleich zur Berechnung von ECD-Kurven für das Henkelporphyrins **Ni-2e** (links) und Darstellung der Charge-Transfer-Prozesse, welche mit der B3LYP-Methode fälschlicherweise vorhergesagt wurden (rechts).

Wie bereits erwähnt, wurde die Absolutkonfiguration des Henkelporphyrins **Zn-2e** in Analogie zu **Ni-2e** ebenfalls durch Vergleich von experimentellen mit quantenchemisch berechneten ECD-Spektren aufgeklärt. Auch im Falle von **Zn-2e** ergab die für das R_p -konfigurierte Enantiomer berechnete ECD-Kurve im Bereich der Soret-Bande eine sehr gute Übereinstimmung mit dem langsamer eluierenden Enantiomer. Im kurzwelligen Bereich um 350 nm zeigte das berechnete ECD-Spektrum wie im Falle von **Ni-2e** durch falsch vorhergesagte Charge-Transfer-Übergänge Banden, die im Experiment nicht beobachtet worden waren. Letzlich ergab sich im Falle von **Zn-2e** aber eindeutig die gleiche Zuordnung wie für **Ni-2e** (Abbildung 47).

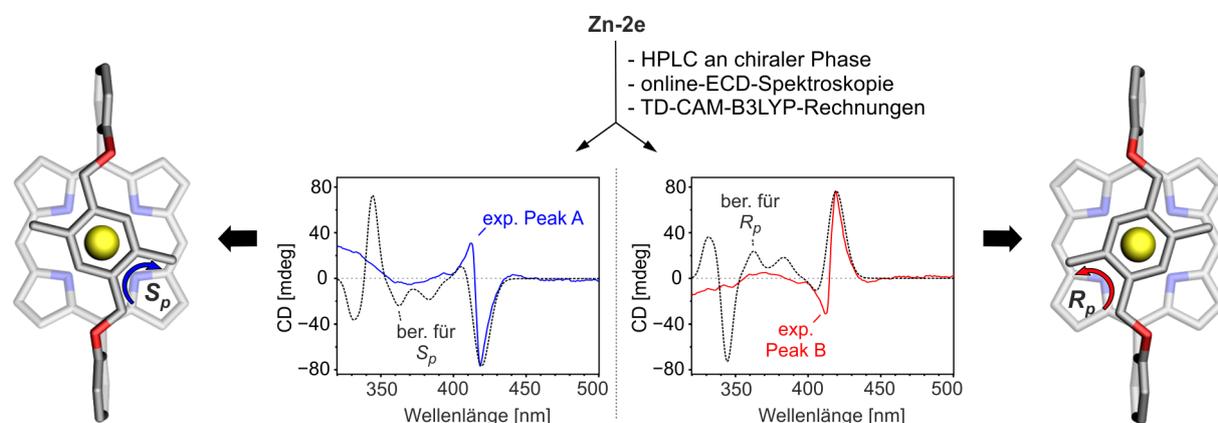


Abbildung 47. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des planar-chiralen Henkelporphyrins **Zn-2e** mittels HPLC-ECD und quantenchemischen Rechnungen.

Die Aufklärung der Absolutkonfiguration von **V-2e** erfolgte unter Berücksichtigung der weiter oben beschriebenen Unterschiede zwischen der quantenchemisch optimierten Konformation (kleiner Abstand zwischen Henkel und Porphyrin) und der Festkörperstruktur (mit großem Abstand) von **V-2e**. Hierfür wurden von T. Bruhn quantenchemische Berechnungen der ECD-Kurven für beide Konformere durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen der experimentellen und den beiden berechneten ECD-Kurven war jeweils ähnlich gut, sodass für beide Konformere eine sichere Zuordnung mit demselben Ergebnis möglich war. Dennoch war die Übereinstimmung für das energetisch günstigere Konformer (kleiner Abstand), besonders im Bereich des ECD-Signals der Q-Banden, insgesamt besser (Abbildung 48). Dies unterstützte die Annahme, dass in Lösung auch **V-2e** in einer Geometrie mit geringem Abstand zwischen Henkel und Porphyrin vorliegt und die Unterschiede zur Festkörperstruktur ausschließlich durch Packungseffekte im Kristall zustande kamen.

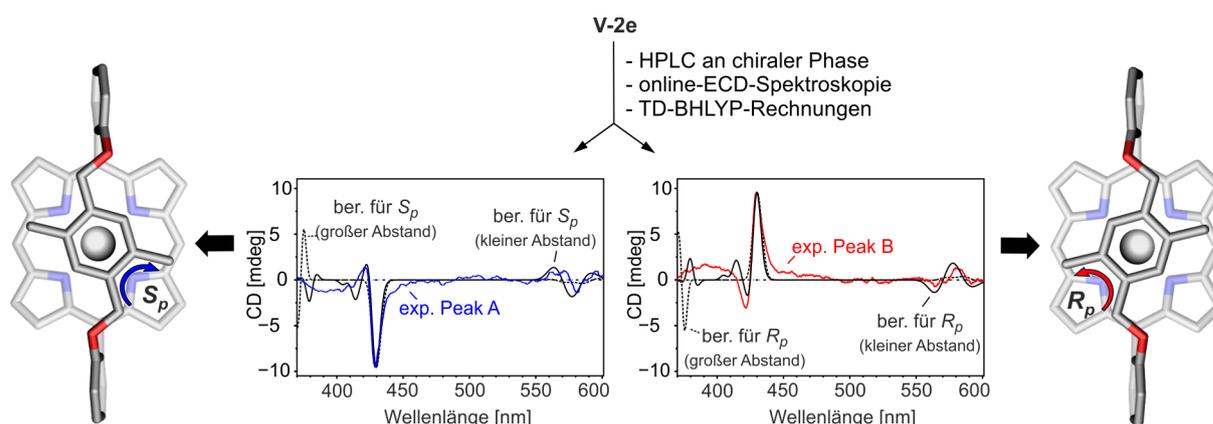


Abbildung 48. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des planar-chiralen Henkelporphyrins **V-2e** mittels HPLC-ECD und quantenchemischer Rechnungen. Gezeigt sind berechnete Spektren für die Konformationen mit großem Abstand zwischen Henkel und Porphyrin (gestrichelte Kurve) und mit kleinem Abstand (schwarze Kurve).

Aus Vorarbeiten zur Aufklärung der Absolutkonfiguration von Porphyrinoiden mit verschiedenen Arten an Chiralität (Stereozentren,^[288] Axial-Chiralität,^[49,50] und Helikal-Chiralität^[221,288]) war bekannt, dass die Metallzentren keinen entscheidenden Einfluss auf die ECD-Spektren haben. Basierend auf den etablierten Absolutkonfigurationen der Henkelporphyrine **Ni-2e**, **Zn-2e** und **V-2e** erfolgte die Zuordnung der Deskriptoren für die Henkelporphyrine **Cu-2e**, **Mg-2e**, **Pd-2e** und **In-2e** durch den Vergleich der experimentellen ECD-Spektren. Für alle Henkelporphyrine zeigten die schneller eluierenden Enantiomere jeweils ein negatives ECD-Signal bei ~420 nm und waren daher S_p -konfiguriert, während die langsamer eluierenden Enantiomere R_p -konfiguriert waren (Abbildung 49). Für alle weiteren

chiralen metallierten Henkelporphyrin-Monomere (vergl. Tabelle 9) erfolgte die Bestimmung der Absolutkonfigurationen ebenfalls durch den Vergleich experimenteller ECD-Spektren. Diese Ergebnisse sind hier nicht weiter ausgeführt, da die Zuordnungen ohne Auffälligkeiten oder Ausnahmen erfolgten. Sie finden sich für die jeweiligen Verbindungen im Experimentellen Teil dieser Arbeit.

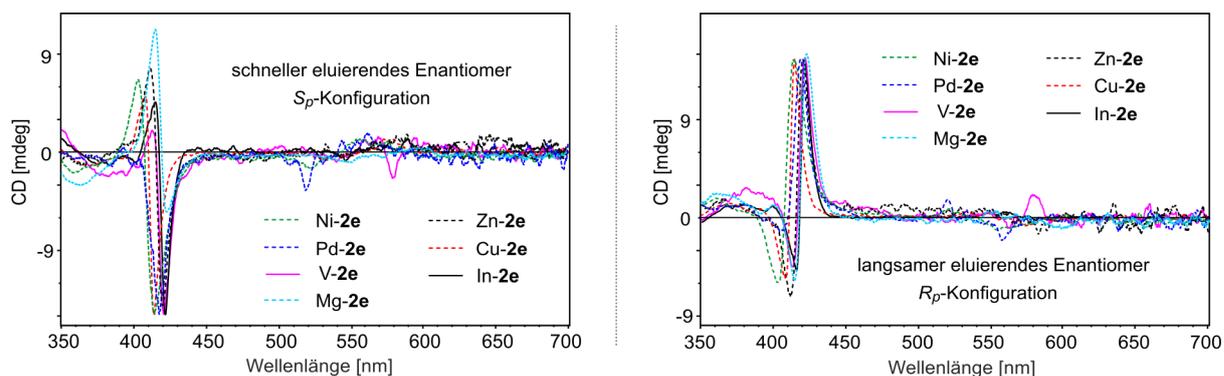


Abbildung 49. Experimentelle ECD-Spektren der S_p -konfigurierten Henkelporphyrine **M-2e** (links) und der enantiomeren Vertreter S_p -**M-2e** (rechts): Online-HPLC-ECD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus; die ECD-Spektren wurden auf die jeweils intensivste Bande skaliert.

5.8 Eingefrorene Tautomerie der nicht metallierten Henkelporphyrine

Die nicht metallierten Henkelporphyrine wurden analog den metallierten Vertretern mittels HPLC an chiraler Phase in die Enantiomere getrennt. Allerdings lieferten die online-ECD-Messungen Spektren, die nicht mit denen der metallierten Monomere vergleichbar waren. Als naheliegende Ursache wurde die NH-Tautomerie der freien Porphyrin-Basen vermutet. Dieses Phänomen war bereits seit über einem halben Jahrhundert bekannt und eingehend untersucht worden.^[52,54,246,289]

Die NH-Tautomerie hat Einfluss auf die Anzahl der Stereoisomere der Henkelporphyrine und deren Verhältnis zueinander. Im Falle der Henkelporphyrine des Typs **2** (oder **7**) erfolgten alle Syntheseschritte unter achiralen Bedingungen und die Produkte wurden somit als racemische Gemische erhalten.^[131] Jedes Enantiomer dieser C_2 -symmetrischen Verbindungen bestand jedoch potenziell aus einem Gemisch zweier NH-Tautomere. Diese Tautomere sind, wie am Beispiel von **7d** gezeigt, gleichzeitig Diastereomere (Abbildung 50)

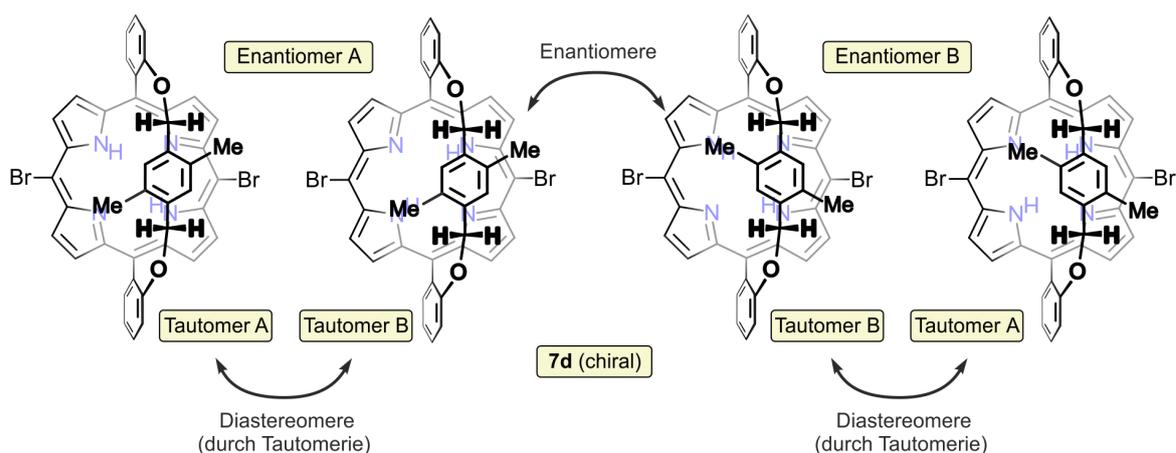


Abbildung 50. Enantiomere des Henkelporphyrins **7d** und mögliche Tautomere der jeweiligen Enantiomere, sowie deren stereochemisches Verhältnis zueinander. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und stereochemische Deskriptoren sind nicht gezeigt.

Als Ausgangspunkt für die ECD-Rechnungen wurden die tautomeren Strukturen von T. Bruhn quantenchemisch optimiert. (Abbildung 51).

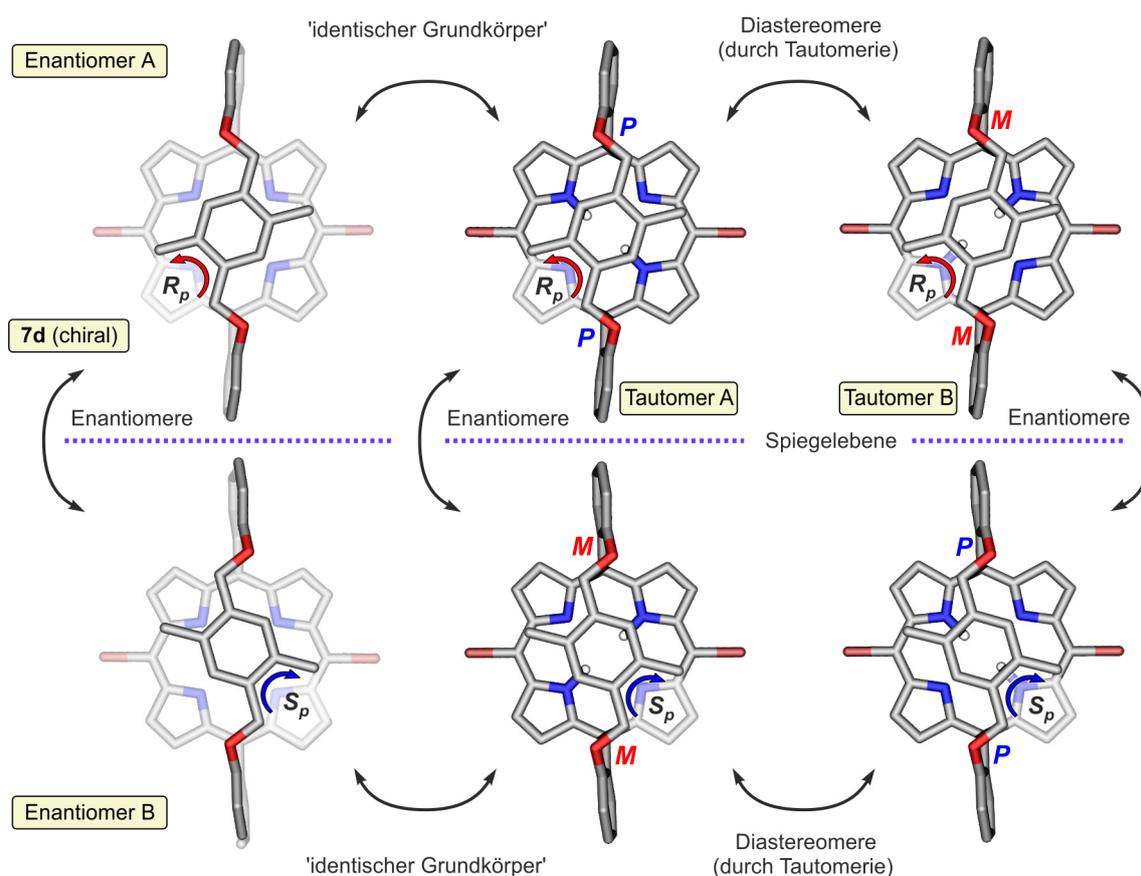


Abbildung 51. Enantiomere des Henkelporphyrin-Grundkörpers von **7d** (links) und mögliche Tautomere der jeweiligen Enantiomere, sowie deren stereochemisches Verhältnis zueinander (Mitte und rechts). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Darauf aufbauende quantenchemische ECD-Rechnungen zeigten, dass die Tautomerie erwartungsgemäß einen starken Einfluss auf die theoretisch vorhergesagten ECD-Spektren hatte.^[290] Die berechneten ECD-Kurven (RI-SCS-CC2) der zwei Tautomere des gleichen Enantiomers hatten einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf (Abbildung 52), sodass die korrekte Boltzmann-statistische Wichtung von essentieller Bedeutung für eine korrekte Interpretation der berechneten ECD-Kurven im Vergleich mit den experimentellen Spektren war.^[131,291]

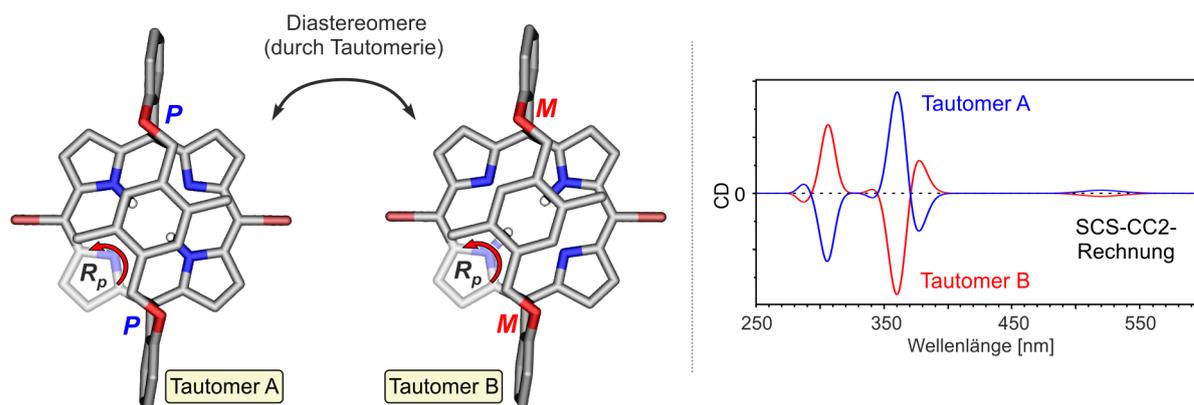


Abbildung 52. Quantenchemisch optimierte Strukturen und ECD-Spektren der zwei Tautomere des Henkelporphyrins R_p -7d.

Erste Optimierungen (B97-D3/def2-TZVP) bevorzugten Tautomer A, also jenes mit den NH-Wasserstoffatomen orthogonal zu den Methylgruppen der Brücke. Allerdings lag die Energiedifferenz zu Tautomer B nur bei 0.88 kcal/mol und auch die Rechnungen mit anderen Methoden (B3LYP-D3/def2-TZVP, B2GP-PLYP-D3/def2-TZVPP) ergaben nur geringfügig veränderte Werte. Da die errechneten Energieunterschiede jedoch innerhalb des Fehlerbereichs dieser DFT-Methoden lagen,^[292] konnte keine zweifelsfreie Bevorzugung eines der Tautomere belegt werden.

NMR-Untersuchungen sollten die Identifizierung der einzelnen NH-Tautomere und die Bestimmung ihres Verhältnisses zueinander ermöglichen. Grundsätzlich waren aufgrund der stereochemischen Beziehung der Tautomere zwei Ergebnisse vorstellbar. Sollten beide Tautomere (jedes Enantiomers) energetisch gleich sein, würde man für die NH-Protonen zwei Signale im Verhältnis 1:1 erhalten, da diese innerhalb des Moleküls identisch, aber für die Tautomere diastereotop sind. Sollten sich die Tautomere energetisch unterscheiden, sollte das Verhältnis der NH-Protonen-Signale das Diastereomeren-Verhältnis widerspiegeln.

Die ^1H -NMR-Spektren aller chiralen nicht metallierten Henkelporphyrine wiesen bei Raumtemperatur jedoch nur ein Signal für die NH-Protonen auf. Als Erklärung lag der schnelle Austausch der NH-Protonen nahe, welcher ein für Porphyrine bekanntes Phänomen ist.^[289] Bei tiefer Temperatur sollte dieser Austausch unterbunden werden. Dadurch sollten die tautomeren Diastereomere nebeneinander beobachtbar sein.^[293]

Aufgrund der besseren Löslichkeit wurde für die Tieftemperatur-NMR-Experimente nicht das zuvor besprochene *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7d**, sondern das nicht bromierte Henkelporphyrin **2f** verwendet. Überraschenderweise zeigte sich auch bei einer Temperatur von -50 °C keinerlei Aufspaltung der NH-Protonensignale. Auch die anderen Protonensignale dieser Verbindung zeigten keine Aufspaltung oder anderweitige, signifikante Veränderung. Lediglich geringfügig veränderte chemische Verschiebungen und eine Signalverbreiterung durch eine veränderte Relaxation waren erkennbar (Abbildung 53). Dieses Ergebnis bedeutete, dass der Austausch der NH-Protonen selbst bei tiefer Temperatur schnell, weil nicht gehindert war – oder dass bereits bei Raumtemperatur nur ein Tautomer vorgelegen hatte, sodass eine weitere Aufspaltung per se nicht mehr möglich war. Die Tieftemperatur-NMR-Untersuchung des Henkelporphyrins **2h** mit zwei Bromatomen in der Brückeneinheit lieferte die gleichen Befunde und bestätigte die Ergebnisse, die für das Henkelporphyrin **2f** erhalten worden waren.

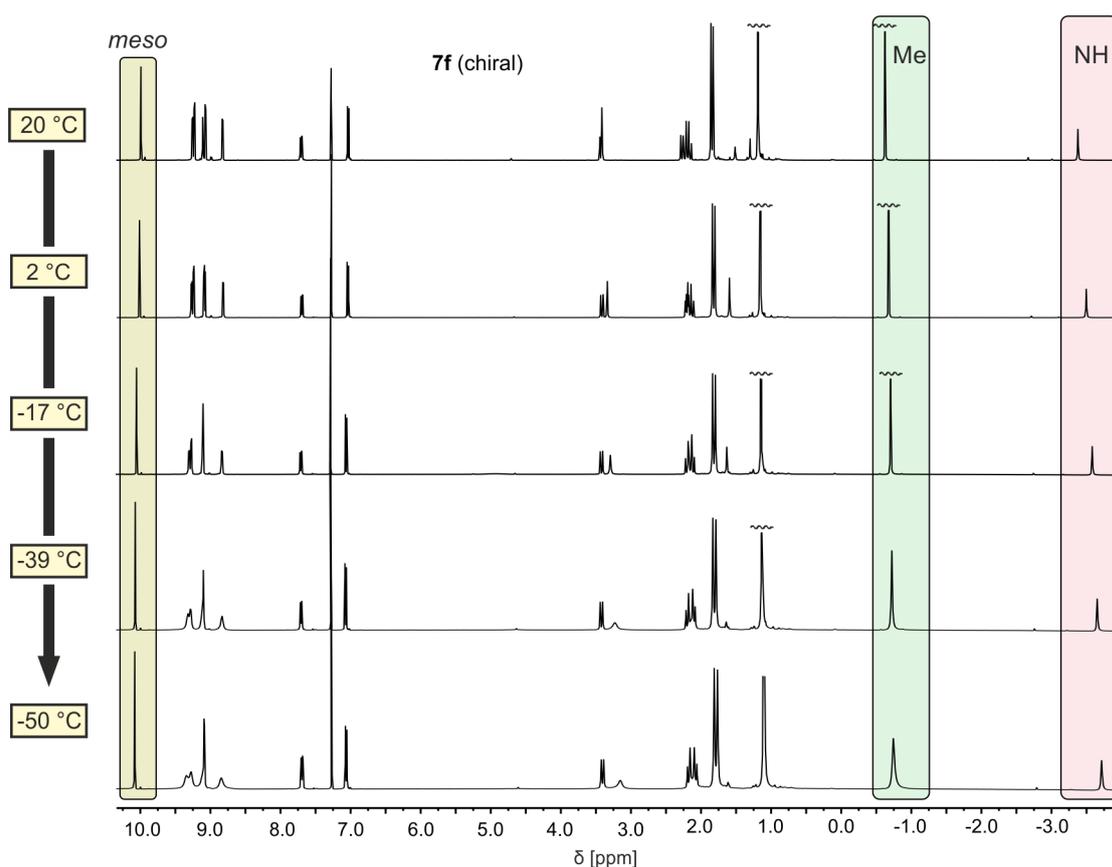


Abbildung 53. Tieftemperatur-NMR-Spektren des Henkelporphyrins **2d** im Temperaturbereich von 20 °C bis -50 °C. Hervorgehoben sind die Signale der *meso*-Protonen (gelb), die Methylgruppen der Henkeleinheit (grün) und der NH-Protonen des Tetrapyrrols (rot).

Letztendlich lieferten 2D-NMR-Experimente an den Verbindungen **2f**, **2h** und **7f** den zweifelsfreien Beweis, dass bei allen chiralen Henkelporphyrinen bereits bei Raumtemperatur nur ein Tautomer vorliegt. Im NOESY-Experiment zeigte die Methylgruppe der *p*-Xylylen-Einheit eine starke Wechselwirkung zu den β -Protonen nur eines Pyrrolrings. Zudem wechselwirkte das aromatische Proton der Brücke nur mit den β -Protonen des anderen Pyrrolrings. Folglich konnten die einzelnen Pyrrol-Ringe untereinander und in ihrer Position zur Brückeneinheit unterschieden werden (Abbildung 54, links). Die COSY-Experimente zeigten eine Wechselwirkung der NH-Protonen ausschließlich zu den Protonen jenes Pyrrolrings, welcher sich in der Nähe des aromatischen Protons der Brücke befand (Abbildung 54, rechts). Die Kombination der Erkenntnisse aus den NOESY- und COSY-Experimenten ergab, dass sich die NH-Protonen der chiralen, nicht metallierten Henkelporphyrine **2f**, **2h** und **7f** allesamt diagonal zu den Methylgruppen (oder Bromatomen) der Henkeleinheit befanden, dass also bei Raumtemperatur jeweils ausschließlich Tautomer A existierte.

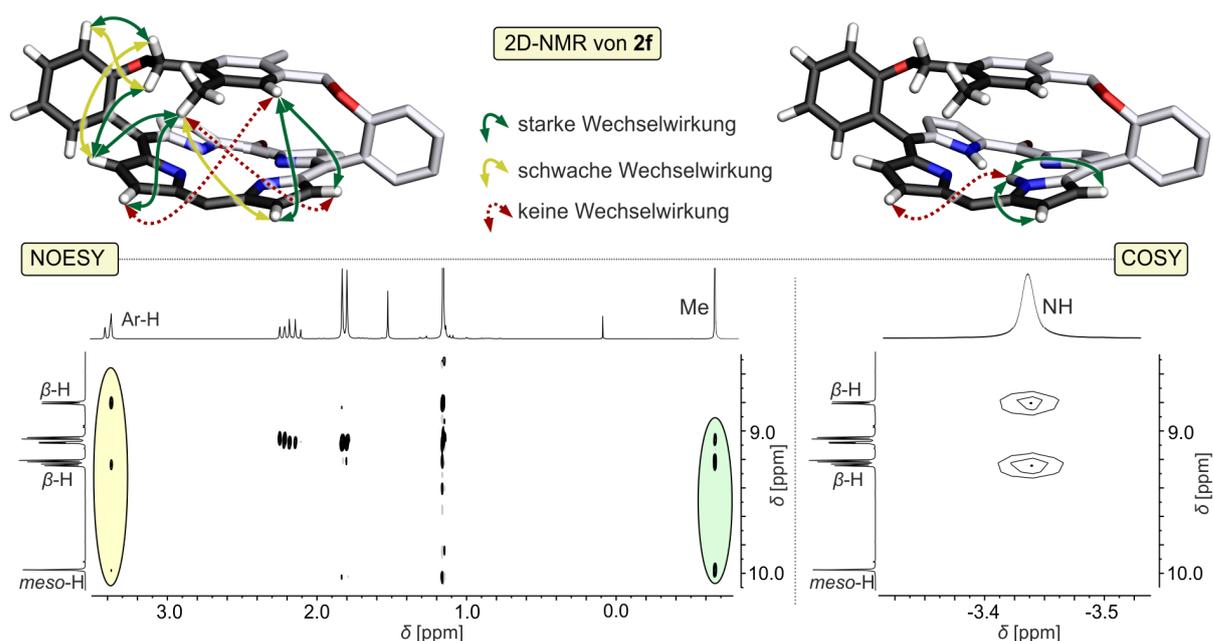


Abbildung 54. 2D-NMR-Spektren des Henkelporphyrins **2f**: NOESY-Wechselwirkungen (links) des aromatischen Protons des Henkels zum Porphyrin (gelbes Oval) und der Methylgruppe des Henkels zum Porphyrin (grünes Oval); COSY-Wechselwirkungen der NH-Protonen zu nur zwei der vier β -Protonen (rechts). Löslichkeits-steigernde Gruppen und ausgewählte Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Quantenchemische Rechnungen auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP-Niveau (durchgeführt von Dr. T. Bruhn) sagten entgegen den ersten Rechnungen kein annäherndes Gleichgewicht der beiden Tautomere A und B voraus, sondern bevorzugten Tautomer A mit einer Energiedifferenz von $\Delta E = 3.24$ kcal/mol. Dieser Energieunterschied war ausreichend groß, dass experimentell nur ein Tautomer nachgewiesen werden konnte.^[294] Das Auftreten dieser sogenannten eingefrorenen Tautomerie^[53] (engl.: 'arrested tautomerism') war besonders bemerkenswert, da die chiralen Henkelporphyrine eigentlich hochsymmetrisch waren. Insgesamt besaßen diese Moleküle C_2 -Symmetrie, ohne den Henkel ergab sich für das tetrapyrroliche Grundgerüst sogar C_{2v} -Symmetrie. Die Chiralität dieser Verbindungen entsprang ausschließlich dem Symmetriebruch durch das Substitutionsmuster der Henkeleinheit. Dies bedeutete, dass der Energieunterschied der zwei Tautomere nicht aufgrund eines elektronisch oder sterisch modifizierten Porphyrin-Rings bestand,^[54] sondern ausschließlich aus der Peripherie der Struktur induziert wurde. Zusätzlich fiel auf, dass sich die eingefrorene Tautomere bereits bei Raumtemperatur zeigte. Typischerweise waren Temperaturen im Bereich von -70 °C oder darunter notwendig, um dieses Phänomen hervorzurufen, selbst im Falle unsymmetrisch substituierter Porphyrin-Grundkörper.^[289] Zur Erklärung der eingefrorenen Tautomerie eignen sich dispersive Wechselwirkungen^[295-297]

(z.B. π - π -stacking oder Quadrupol-Wechselwirkungen) zwischen Henkel und Porphyrin. Die optimierten Geometrien zeigten, dass im Falle des Tautomers A der Abstand zwischen Brücke und Porphyrin mit 3.40 Å kleiner war als im Falle des Tautomers B (3.50 Å) und somit eine stärkere Wechselwirkung der beiden Untereinheiten des Henkelporphyrins möglich war.^[131]

5.9 *Bestimmung der Absolutkonfiguration der nicht metallierten Henkelporphyrine*

Obwohl mittlerweile bewiesen war, dass die chiralen Henkelporphyrine nur in einer tautomeren Form vorlagen und damit eine Boltzmann-Wichtung bei der Berechnung der ECD-Kurven nicht notwendig war, ergab sich dennoch keine gute Übereinstimmung der quantenchemisch berechneten ECD-Kurven mit den experimentellen Ergebnissen aus den online-Messungen. Da die HPLC-ECD-Experimente keine reproduzierbaren ECD-Spektren geliefert hatten, wurde das Henkelporphyrin **7f** im Milligramm-Maßstab auf einer semipräparativen Chiralpak[®]IA-Säule in die Enantiomere getrennt, dann wurden offline-Messungen (UV-Vis und ECD) durchgeführt. Die UV-Vis-Spektroskopie zeigte, dass bereits bei Konzentrationen über $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L die Absorption im Bereich der Soret-Bande so hoch war (Absolutwert >3), dass die Grenzen des Lambert-Beer'schen Gesetzes verletzt wurden und somit keine aussagekräftigen Messergebnisse mehr erhalten werden konnten.^[298] Konzentrationsabhängige offline-ECD-Messungen bestätigten dies, denn nur bei hoher Verdünnung wurden ECD-Spektren mit vergleichbarem Kurvenverlauf erhalten (Abbildung 55). Die Messung bei niedrigster Konzentration ($5.7 \cdot 10^{-6}$ mol/L) zeigte aufgrund der schwachen Signalstärke jedoch bereits deutliche Messungenauigkeiten außerhalb des ECD-Hauptsignals bei ~ 430 nm. Somit ergab sich für die chiralen nicht metallierten Henkelporphyrine nur ein sehr enger Konzentrationsbereich, in dem ECD-Messungen zuverlässige Ergebnisse lieferten. Alle chiralen nicht metallierten Henkelporphyrine zeigten das beschriebene Konzentrationsverhalten, sodass für diese Verbindungen HPLC-ECD-Messungen mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden mussten oder besser mittels offline-ECD-Untersuchungen abgesichert werden sollten.

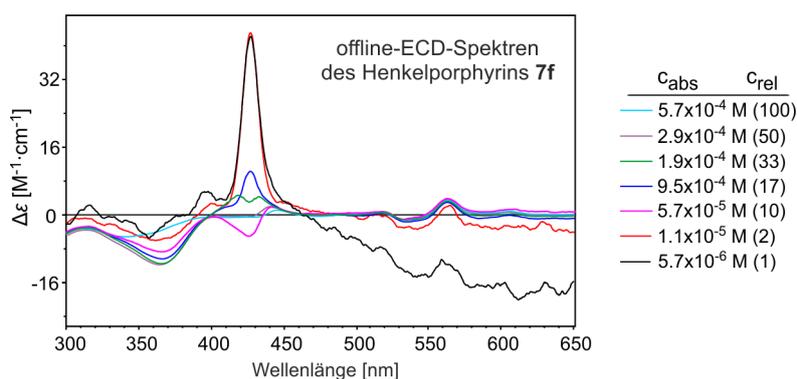


Abbildung 55. Offline-ECD-Spektren des Henkelporphyrins **7f** im Konzentrationsbereich von $5.7 \cdot 10^{-6}$ mol/L bis $5.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Selbst die offline gemessenen ECD-Spektren der nicht metallierten Henkelporphyrine unterschieden sich immer noch deutlich von den bisherigen Spektren der metallierten Vertreter. Im Bereich der Soret-Bande (bei ~ 430 nm) zeigte sich kein Couplet, sondern nur ein Maximum bzw., für das andere Enantiomer, ein Minimum. Durch Vergleich des experimentellen ECD-Spektrums des Henkelporphyrins **7f** mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven konnte die Absolutkonfiguration dieser Verbindung letztendlich erfolgreich aufgeklärt werden (Abbildung 56). Das langsamer eluierende Enantiomer lieferte eine ECD-Kurve, die im Bereich des Hauptsignals (bei ~ 430 nm) eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten ECD-Kurven des *R_p,P,P*-Enantiomers besaß. Das schneller eluierende Enantiomer besaß ein spiegelbildliches ECD-Spektrum und somit die *S_p,M,M*-Konfiguration.

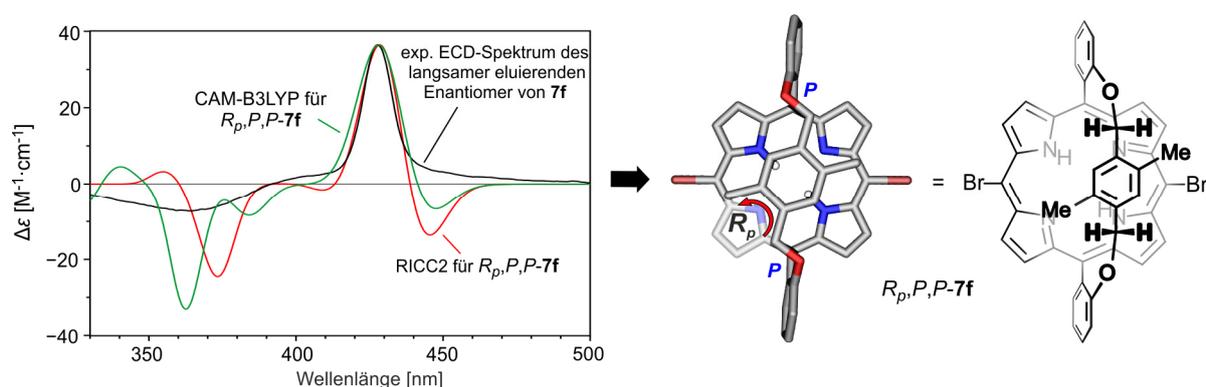


Abbildung 56. Aufklärung der Absolutkonfiguration des langsamer eluierenden Enantiomers des Henkelporphyrins **7f** durch Vergleich des experimentellen ECD-Spektrums (offline gemessen) mit der berechneten ECD-Kurve des *R_p,P,P*-Enantiomers (Intensitäten der experimentellen und berechneten ECD-Kurven skaliert auf das Signal bei 430 nm). Löslichkeits-steigernde Gruppen und ausgewählte Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Falle der metallierten chiralen Henkelporphyrine war die Planar-Chiralität die einzige Möglichkeit, die Enantiomere vollständig stereochemisch zu beschreiben, da für die Porphyrin-Aryl-Achsen nach den geltenden Prioritätsregeln kein Deskriptor bestimmt werden konnte. Bei den freien Basen der chiralen Henkelporphyrine konnte jedoch aufgrund der eingefrorenen Tautomerie zwischen den zwei Pyrrolen der Porphyrin-Hälften unterschieden werden und die Porphyrin-Aryl-Achsen waren somit chiral.^[299] Prinzipiell war es daher nicht mehr nötig, die Planar-Chiralität zusätzlich zu beschreiben. Da jedoch das Auftreten der chiralen Achsen letztendlich nur eine Folge der eingefrorenen Tautomerie war und diese wiederum ausschließlich durch die Chiralität des Henkel induziert wurde, wurde zusätzlich die Planar-Chiralität zur Beschreibung der Stereostrukturen der Henkelporphyrine verwendet.

Zur Absicherung der Strukturaufklärung des Henkelporphyrins **2f** wurde ebenfalls eine vollständige Aufklärung der Absolutkonfiguration von **2f** mittels HPLC-ECD und quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Das Fehlen der *meso*-Bromatome hatte keine Veränderung sowohl der experimentellen als auch der quantenchemischen Ergebnisse zur Folge. Die Zuordnung ergab auch im Falle des Henkelporphyrins **2f** für das langsamer eluierende Enantiomer die *R_p,P,P*-Konfiguration (Abbildung 57), wohingegen das schneller eluierende Enantiomer *S_p,M,M*-Konfiguration aufwies. Die Absolutkonfigurationen aller weiteren chiralen nicht metallierten Henkelporphyrine wurden mittels HPLC-ECD-Untersuchungen und den Vergleich der erhaltenen experimentellen ECD-Spektren aufgeklärt. Die jeweilige Zuordnung für die weiteren chiralen Henkelporphyrine findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

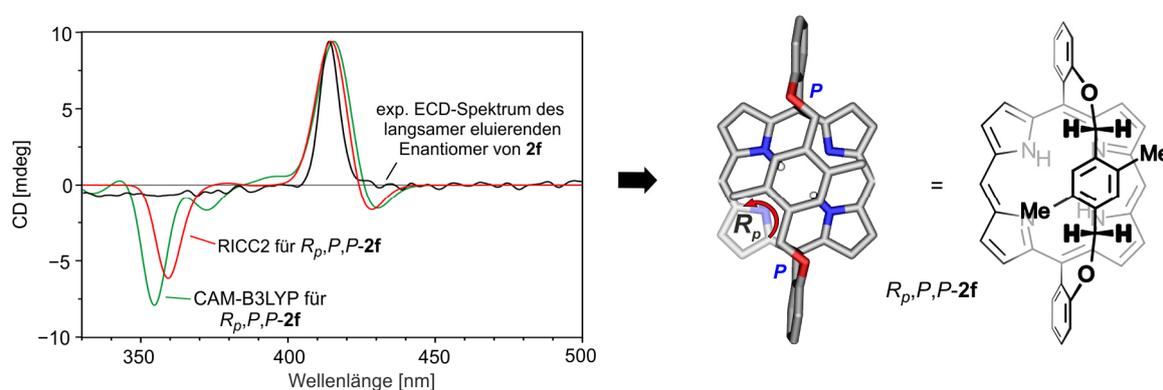


Abbildung 57. Aufklärung der Absolutkonfiguration des langsamer eluierenden Enantiomers des Henkelporphyrins **2f** durch Vergleich des experimentellen ECD-Spektrums (online gemessen) mit der berechneten ECD-Kurve des *R_p,P,P*-Enantiomers (Intensitäten der experimentellen und berechneten ECD-Kurven skaliert auf das Signal bei 415 nm). Löslichkeitssteigernde Gruppen und ausgewählte Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

5.10 Stereostruktur und Absolutkonfiguration der dihydroxylierten Henkelporphyrine

Die Chiralität der bisher gezeigten chiralen Henkelporphyrine ergab sich immer aus dem Substitutionsmuster der Henkeleinheit, welche unterschiedliche Reste (Methyl oder Brom *vs.* Wasserstoff) tragen musste. Im Falle von vier identischen Resten (Methyl oder Wasserstoff) war der Henkelporphyrin-Grundkörper achiral. Während Reaktionen an den *meso*-Positionen keinen Einfluss auf die Symmetrie der Henkelporphyrine hatten, erzeugte die in Kapitel 4.7 beschriebene Dihydroxylierung der C_{2v} -symmetrischen Vertreter gleich vier neue Stereoelemente im zuvor achiralen Molekül – zwei Stereozentren und zwei chirale Achsen. Diese konnten aufgrund des *cis*-selektiven Reaktionsmechanismus und der sterisch kontrollierten Diastereoselektivität (Hydroxy-Gruppen immer *anti* zur Brücke) jedoch nicht unabhängig voneinander auftreten, sodass insgesamt anstelle der theoretischen möglichen 2^4 – also 16 – Stereoisomere nur zwei zueinander enantiomere Produkte gebildet werden. Diese Enantiomere wurden mittels HPLC an chiraler Phase getrennt und die ECD-Spektren im 'stopped-flow'-Modus vermessen (Abbildung 58). Während bei Porphyrinen die Q-Banden eine deutliche geringere Absorption zeigen als die Soret-Bande, besitzen Chlorine eine intensive, langwellige Absorption bei ~ 660 nm.^[6] Für chirale Porphyrine ist daher im Bereich der Q-Banden das ECD-Signal sehr schwach und meist experimentell nicht detektierbar. So war auch bei den chiralen Henkelporphyrinen unabhängig von der Metallierung kein ECD-Signal im Bereich der Q-Banden gefunden worden (siehe Kapitel 5.7 und Kapitel 5.9). Im Gegensatz dazu zeigten die experimentellen ECD-Spektren der enantiomeren dihydroxylierten Henkelporphyrine ein deutliches ECD-Signal im Bereich der Q-Bande bei ~ 660 nm.

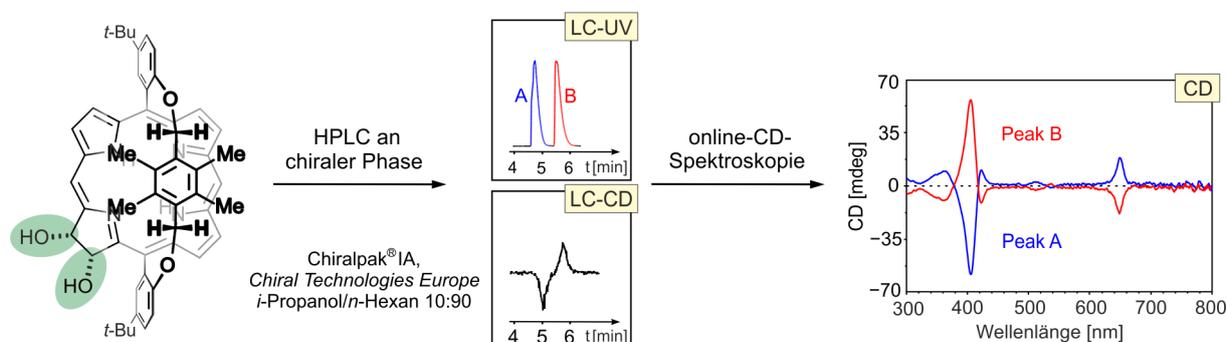


Abbildung 58. Trennung der Enantiomere des dihydroxylierten Henkelporphyrins **17** mittels HPLC an chiraler Phase und Messung der ECD-Spektren der Enantiomere im stopped-flow-Modus

Der Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven (CAM-B3LYP) zeigte sowohl im Bereich der Soret-Bande als auch für die Q-Bande bei ~660 nm eine sehr gute Übereinstimmung. Dem langsamer eluierenden Enantiomer wurde die *P,M,R,S*-Konfiguration zugewiesen, dem schneller eluierenden Enantiomer die *M,P,S,R*-Konfiguration.

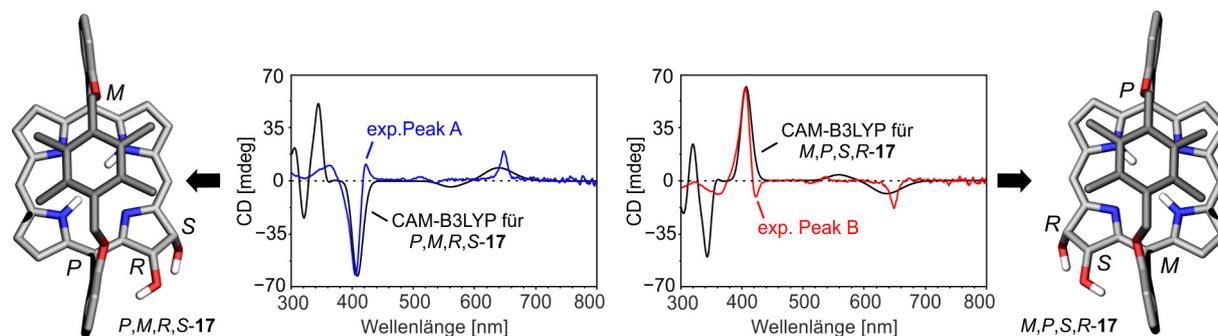


Abbildung 59. Zuordnung der Absolutkonfiguration des dihydroxylierten Henkelporphyrins **17** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sowie Löslichkeits-steigernde Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die dihydroxylierten Henkelporphyrine des Typs **17** könnten in Analogie zu dihydroxyliertem TPP als Ausgangspunkt für die im Arbeitskreis Brückner etablierten Derivatisierungen zu chiralen Diketonen, Porpholactonen, Morpholinchlorinen und weiteren daraus abgeleiteten Strukturen dienen. Daher verfolgt J. Jeske derzeit im Rahmen seiner Doktorarbeit – in Fortführung der hier beschriebenen ersten Ergebnisse – die Synthese und stereochemische Charakterisierung Henkelporphyrin-abgeleiteter Chlorine und Bacteriochlorine.

6 Synthese und stereochemische Charakterisierung direkt *meso-meso*-verknüpfter dimerer Henkelporphyrine

6.1 Synthese der *meso,meso*-Dimere mittels direkter oxidativer Kupplung

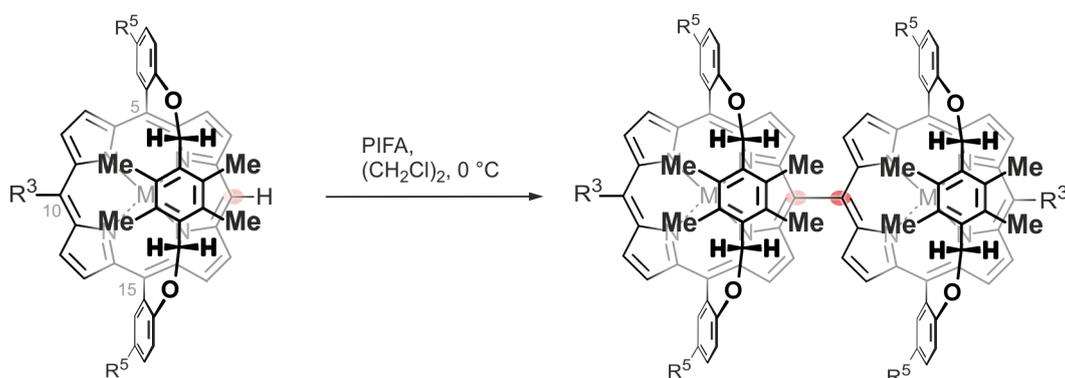
Neben monomeren Porphyrinen sind in den vergangenen Jahrzehnten, wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, Systeme aus mehreren direkt verknüpften Makrocyclen ins Zentrum der Tetrapyrrol-Forschung gerückt.^[42,94] Für *meso,meso*-verknüpfte Dimere erwies sich der Zugang über die direkte oxidative Kupplung *meso*-unsubstituierter Bausteine als eleganteste Synthesemethode (siehe Abbildung 8, S. 8). Hierbei kamen meist Ein-Elektronen-Oxidationsmittel wie PIFA oder Silber(I)-Salze zum Einsatz.^[59,62,85,300]

Im Falle der metallierten Henkelporphyrine lieferte die Umsetzung verschiedener monomerer, *meso*-unsubstituierter Vertreter mit PIFA innerhalb weniger Minuten die *meso,meso*-verknüpften Dimere **M-21** in meist sehr guten Kupplungsausbeuten (Tabelle 11). In mehreren Testreaktionen im analytischen Maßstab (2 mg) gelang mit dem Oxidationsmittel AgBF₄ ebenfalls eine vollständige Umsetzung der monomeren Bausteine zu den *meso,meso*-Dimeren (Nachweis dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch). Die gebildeten Dimere waren an der zentralen Porphyrin-Porphyrin-Achse rotationsgehindert und damit axial-chiral. Alle oxidativen Kupplungen erfolgten ohne chirale Induktion und lieferten somit ein racemisches Produktgemisch. Die Aufklärung der Absolutkonfiguration der direkt *meso,meso*-verknüpften Dimere des Typs **21** folgt in Kapitel 6.3.

Die Umsetzung der 5,10,15-*meso*-Triarylporphyrin-artigen Monomere des Typs **M-12** mit den Zentralmetallen Ni(II), Cu(II) und Pd(II) lieferte nahezu quantitativ die entsprechenden Dimere des Typs **M-21** (Tabelle 11, Einträge 2, 5 und 6). Ebenso wurde für eine Reihe von Henkelporphyrinen mit Ni(II) als koordiniertem Metall, aber unterschiedlicher Substitution in der 10-Position (H, Br, Alkyl, Aryl), die Kupplung zum entsprechenden Dimer **M-21** durchgeführt (Tabelle 11, Einträge 1-4). Die Kupplungsausbeuten waren unabhängig vom *meso*-Substituenten wiederum sehr gut, allerdings ergab sich im Falle des Monomers **Ni-2b** nur eine befriedigende Ausbeute an isoliertem *meso,meso*-Dimer **Ni-21a**. Ursächlich hierfür war, dass das zwischenzeitlich gebildete Dimer **Ni-21a** selbst über zwei unsubstituierte *meso*-Positionen verfügt. Daher konnte es durch unverbrauchtes Oxidationsmittel erneut oxidiert werden und weitere Kupplungsreaktionen eingehen. Somit bildete sich, wie in der Literatur für derartige direkte oxidative Kupplungen bereits beschrieben,^[62] ein statistisches Gemisch

der *meso,meso*-verknüpften Oligomere. Mittels Recycling-GPC wurden neben 22% des Dimers **Ni-21a** noch 16% unverbrauchtes Startmaterial **Ni-2b**, sowie 18% des Trimers, 8% des Tetramers und 15% eines Gemisches höherer Oligomere isoliert. Alle Verbindungen ab dem Trimer wurden nur massenspektroskopisch (MALDI) charakterisiert und nicht weiter untersucht, da eine Trennung sowohl der Diastereomere als auch der Enantiomere weder säulenchromatographisch noch mittels HPLC möglich war.

Tabelle 11. Synthese *meso,meso*-verknüpfter Porphyrin-Dimere des Typs **M-21** durch direkte oxidative Kupplung mit PIFA.^[a]



Nr.	Ed.	<i>t</i> [min]	Produkt [%]	R ³	R ⁵
1	Ni-2b	5	22 (Ni-21a)	H	<i>t</i> -Bu
2	Ni-12a	5	98 (Ni-21b)	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H
3	Ni-12e	2	97 (Ni-21c)	<i>n</i> -Bu	H
4	Ni-14e	60	96 (Ni-21d)	Br	<i>t</i> -Bu
5	Pd-12b	5	97 (Pd-21e)	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	<i>t</i> -Bu
6	Cu-12a	5	99 (Cu-21b)	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H
7	Zn-2b	10	--	H	<i>t</i> -Bu
8	Zn-12a	5	--	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H
9	Zn-12g	5	26 (Zn-21f)	<i>n</i> -Hex	H
10	Mg-12a	60	--	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H
11 ^[b]	In-2b	120	--	H	<i>t</i> -Bu
12	12a	60	--	(4- <i>t</i> -Bu)Ph	H

[a] synthetisiert als racemisches Gemisch. [b] Temperaturerhöhung bis 50 °C

Das zweifach *meso*-unsubstituierte Dimer **Ni-21a** wurde zusätzlich in einer zweistufigen Synthese ausgehend von **Ni-14e** in einer Gesamtausbeute von 90% synthetisiert. Hierfür wurde im ersten Schritt, wie bereits oben beschrieben, das einfach *meso*-bromierte Monomer **Ni-14e** oxidativ zum Dimer **Ni-21d** gekuppelt. Anschließende Hydrodebromierung unter den etablierten Bedingungen (siehe Schema 4, S. 39) lieferte das Dimer **Ni-21a**. Diese Synthesesequenz belegte den, bereits in der Literatur beschriebenen,^[85] Nutzen der Bromfunktionalität als Schutzgruppe für andernfalls unsubstituierte *meso*-Positionen im Rahmen direkter oxidativer Kupplungsreaktionen.

Im Gegensatz zu den Henkelporphyrin-Komplexen mit Ni(II), Cu(II) und Pd(II) als Zentralmetallen konnten verschiedene Henkelporphyrine mit Zn(II) als koordiniertem Zentralmetall nicht zu den *meso,meso*-verknüpften Dimeren umgesetzt werden (Tabelle 11, Einträge 7 und 8). Erst vertiefte experimentelle und quantenchemische Untersuchungen ermöglichten letztendlich die erfolgreiche Synthese eines Dimers mit Zn(II) als Zentralmetall (Tabelle 11, Eintrag 9). Die detaillierten Untersuchungen zu den Zn(II)-Henkelporphyrinen folgen im nächsten Kapitel.

Die Reaktion des In(III)-Henkelporphyrins **In-2b** mit PIFA oder AgBF₄ lieferte selbst bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionsdauer keine Kupplungsprodukte. Stattdessen wurde nach Abbruch der Reaktion das Startmaterial wieder vollständig isoliert (Tabelle 11, Eintrag 11).

Aus der Umsetzung des Henkelporphyrins **Mg-12a** konnte keine dimere Spezies isoliert werden. Zwar belegte die massenspektrometrische (MALDI) Untersuchung des Reaktionsgemisches die Bildung von Dimeren, diese waren aber teilweise oder vollständig demetalliert. Die Isolierung jedweder Reaktionsprodukte schlug fehl, da sich die freie-Base-Dimere während der Aufarbeitung schnell zersetzten. In Einklang mit diesen Ergebnissen war, dass die direkte oxidative Kupplung des Henkelporphyrins **2b** als freie Base ausschließlich nicht näher charakterisierbare Zersetzungsprodukte lieferte. Folglich erschienen weitere Versuche, *meso,meso*-verknüpfte Dimere der Henkelporphyrine als freie Basen oder mit Mg(II) als koordiniertem Zentralmetall zu synthetisieren, als wenig lohnend.

6.2 *Beschreibung der Reaktivitäten durch quantenchemisch berechnete ALIE-Oberflächen*

Dass die direkte oxidative Kupplung der Henkelporphyrine als freie Base oder als Mg(II)-Komplex nicht glückte, war nicht außergewöhnlich. Die geringe Komplex-Stabilität von Mg(II)-Porphyrinen^[199] und die teilweise drastisch eingeschränkte chemische Stabilität nicht metallierter Porphyrine^[301,302] ist literaturbekannt. Im Gegensatz dazu sind jedoch Zn(II)-Porphyrine klassische Bausteine in den bisher beschriebenen direkten *meso*-Kupplungen unter oxidativen Bedingungen.^[62,303,304] Allerdings war auch bekannt, dass, obwohl überbrückte Zn(II)-Porphyrine typischerweise unempfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sind,^[305,306] bereits die Funktionalisierung von TPP mit einer Amino-Gruppe dessen chemische Stabilität deutlich herabsetzt.^[50]

Im Falle der hier untersuchten monomeren Zn(II)-Henkelporphyrine beobachtete man innerhalb von wenigen Stunden die vollständige Zersetzung der gelösten Komplexe in Gegenwart von Sauerstoff. Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI) deuteten auf einen oxidativen Mechanismus hin, denn unabhängig von den äußeren Bedingungen wurden in allen Zersetzungsgemischen stets Molekülmassen von M+16 und M+32 gefunden. Diese Signale entsprechen höchstwahrscheinlich den Molekülmassen der eingesetzten Zn(II)-Henkelporphyrine nach Aufnahme eines oder zweier Sauerstoffatome. Eine detaillierte Strukturaufklärung der Zersetzungsprodukte war nicht erfolgreich. Im ungelösten Zustand waren die Zn(II)-Henkelporphyrine hingegen stabil gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit.

Die Umsetzung verschiedener Zn(II)-Henkelporphyrine mit PIFA oder AgBF₄ lieferte kein isolierbares Dimer. Zwar ließen sich massenspektrometrisch (MALDI) dimere Spezies nachweisen, jedoch konnte nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kein gewünschtes Produkt isoliert werden. Nachdem verschiedene Reaktionsbedingungen und Arten der Aufarbeitung und Isolierung fehlgeschlagen waren, wurden von T. Bruhn ALIE-Rechnungen (Average Local Ionization Energies) durchgeführt.

ALIE-Oberflächen lassen sich quantenchemisch berechnen und erlauben die Beurteilung der Reaktivität aromatischer Systeme auf der Basis der vorhergesagten Nucleophilie der Reaktanden. Ursprünglich wurde diese Methode für Benzol-basierte Aromaten entwickelt.^[307] T. Bruhn zeigte erst kürzlich, dass für Tetrapyrrol-basierte aromatische Systeme ebenfalls sehr gute Vorhersagen zur Reaktivität und Selektivität möglich sind.^[50,308]

Anhand der ALIE-Rechnungen (durchgeführt von T. Bruhn) sollte sich erklären lassen, ob die beschriebenen experimentellen Ergebnisse durch Probleme der Reaktivität oder der Selektivität, oder aber durch die schnelle Zersetzung des etwaig anfänglich gebildeten Produkts bedingt waren. Aus Vorarbeiten in unserem Arbeitskreis war bekannt, dass sich mit ALIEs die experimentellen Ergebnisse oxidativer Kupplungsreaktionen von Porphyrinen theoretisch gut bestätigen lassen.^[50]

Die berechneten ALIE-Oberflächen der Henkelporphyrine **M-12a** mit Ni(II), Pd(II) und Cu(II) als Zentralmetall waren nahezu identisch (Abbildung 60, obere Reihe). Ebenso unterschieden sich die Absolutwerte der Ionisierungsenergien *I* an den *meso*-Positionen nur wenig für diese Vertreter. Dies bestätigte die experimentell bereits nachgewiesene hohe Reaktivität und gute Selektivität der direkten oxidativen *meso,meso*-Kupplung dieser Monomere. Für die Beispiele mit Zn(II) und Mg(II) als koordiniertem Zentralmetall ließen die Ergebnisse der ALIE-Rechnungen ebenfalls eine vergleichbare Reaktivität und Selektivität erwarten, während für das In(III)-Monomer die berechneten absoluten Ionisierungsenergien so hoch waren, dass eine Reaktivität als Nucleophil nicht mehr möglich sein sollte (Abbildung 60, mittlere Reihe).

Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass nicht Probleme der Reaktivität oder Selektivität der Zn(II)-Monomere die erfolgreiche Synthese der Zn(II)-Dimere verhindert hatte, sondern dass das Reaktionsprodukt aufgrund einer zu geringen chemischen Stabilität nicht isoliert werden konnte. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine möglichst schonende Reaktionsführung gewählt: Das Zn(II)-Monomer wurde unter Inertbedingungen mit einem leichten Überschuss an Oxidationsmittel für eine verlängerte Reaktionsdauer umgesetzt, damit die vollständige Reaktion des Monomers sichergestellt war. Dann wurde das Reaktionsgemisch schnellstmöglich über ein Kieselgelbett abgesaugt und das Lösungsmittel sofort im Vakuum entfernt. Diese Bedingungen lieferten für das *meso*-alkylierte Monomer **Zn-12g** das entsprechende Dimer **Zn-21f** in einer Ausbeute von 26%. Der Filterkuchen enthielt eine große Menge sehr polarer, dunkel gefärbter Rückstände, die nicht eluierten. Es handelte sich hierbei vermutlich um Zersetzungsprodukte, die jedoch nicht weiter untersucht werden konnten. Für das *meso*-unsubstituierte Monomer **Zn-2b** und für das *meso*-arylierte Monomer **Zn-12a** konnten selbst unter diesen Bedingungen keine Dimere isoliert werden. Unter Inertbedingungen konnte das Dimer **Zn-21f** NMR-spektroskopisch charakterisiert

werden. Sobald eine Lösung des Dimers jedoch in Kontakt mit der Umgebungsluft kam, erfolgte innerhalb weniger Minuten vollständige Zersetzung.

Die ALIE-Oberfläche der freien Base des Henkelporphyrins **12a** deutete auf eine ähnliche Reaktivität wie bei den metallierten Vertretern hin, jedoch war für die Dimere der freien Basen die chemische Stabilität der *meso,meso*-Dimere so gering, dass diese nicht isoliert werden konnten (Abbildung 60, unten).

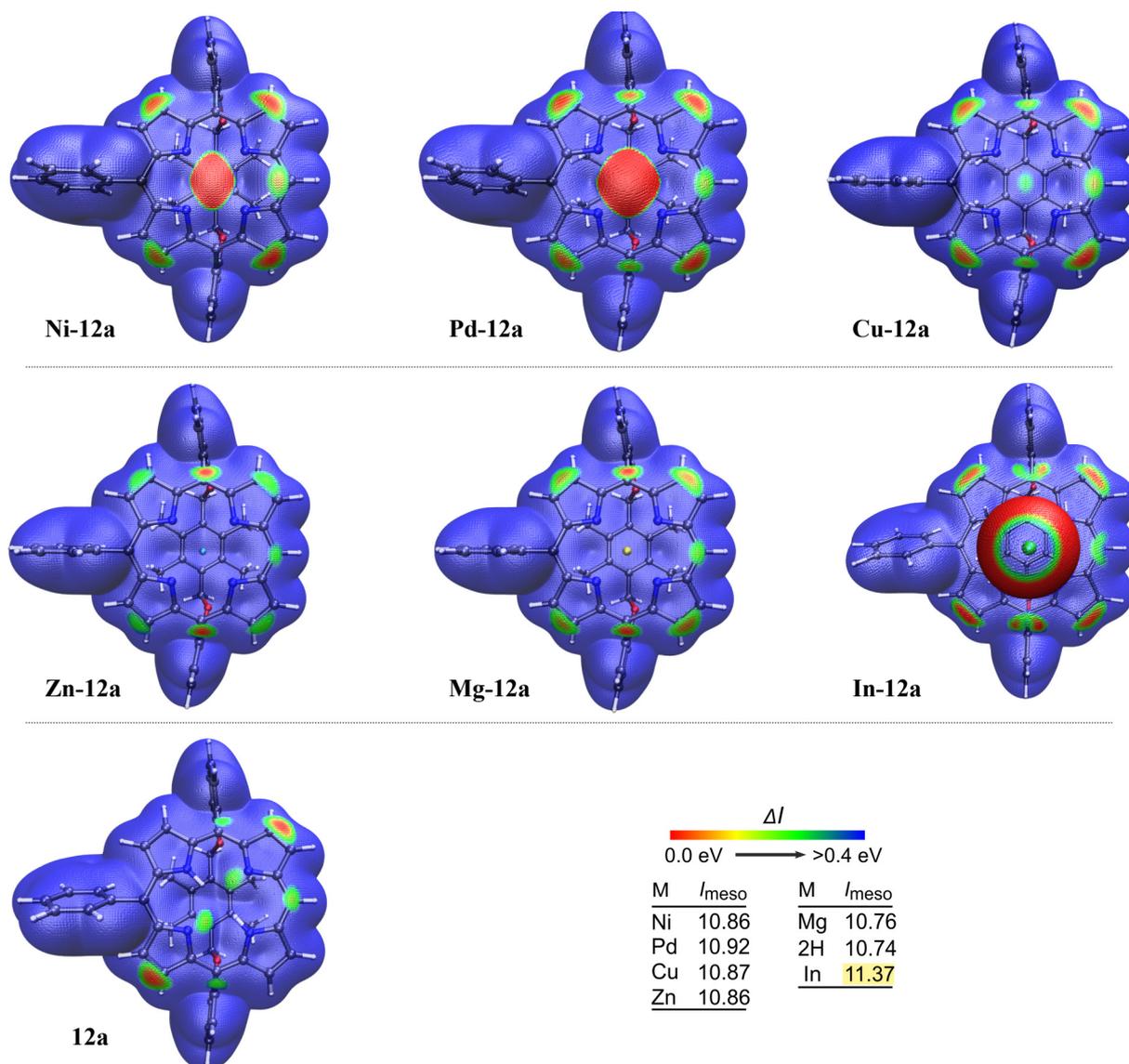


Abbildung 60. ALIE-Oberflächen verschieden metallierter Henkelporphyrine **M-12a**; die nucleophilen Positionen sind für alle Beispiele sehr ähnlich, so dass die Regioselektivität für einen elektrophilen Angriff in allen Fällen nahezu identisch sein sollte. Der Vergleich der Absolutwerte I an den *meso*-Positionen belegte eine deutlich erniedrigte Reaktivität des In(III)-Henkelporphyrins, weshalb eine Reaktion dieses Monomers unwahrscheinlich war. Die *t*-Bu-Gruppen des *meso*-Arylrestes wurden für die Rechnungen durch Wasserstoff ersetzt.

Neben dem Vergleich der Reaktivitäten verschieden metallierter Henkelporphyrine wurde der Einfluss unterschiedlicher *meso*-Substituenten auf die Reaktivität in Zn(II)-Henkelporphyrinen mittels ALIE-Rechnungen untersucht. Die berechneten ALIE-Oberflächen (Rechnungen von T. Bruhn) zeigten, dass der *meso*-Alkyl-substituierte Vertreter **Zn-12e** am reaktivsten war. Etwas weniger reaktiv war das *meso*-Aryl-substituierte Henkelporphyrin **Zn-12a**, welches wiederum nur wenig reaktiver war als der unsubstituierte Henkelporphyrin-Grundkörper **2a**. Das *meso*-bromierte Henkelporphyrin besaß aufgrund des elektronenziehenden Brom-Substituenten die niedrigste Reaktivität an der freien *meso*-Position (Abbildung 60). Diese Befunde deckten sich sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen, die für die oxidative Dimerisierung der verschieden *meso*-substituierten Ni(II)-Porphyrine **Ni-2b**, **Ni-12a**, **Ni-12e** und **Ni-14e** erhalten worden waren (vgl. Tabelle 11).

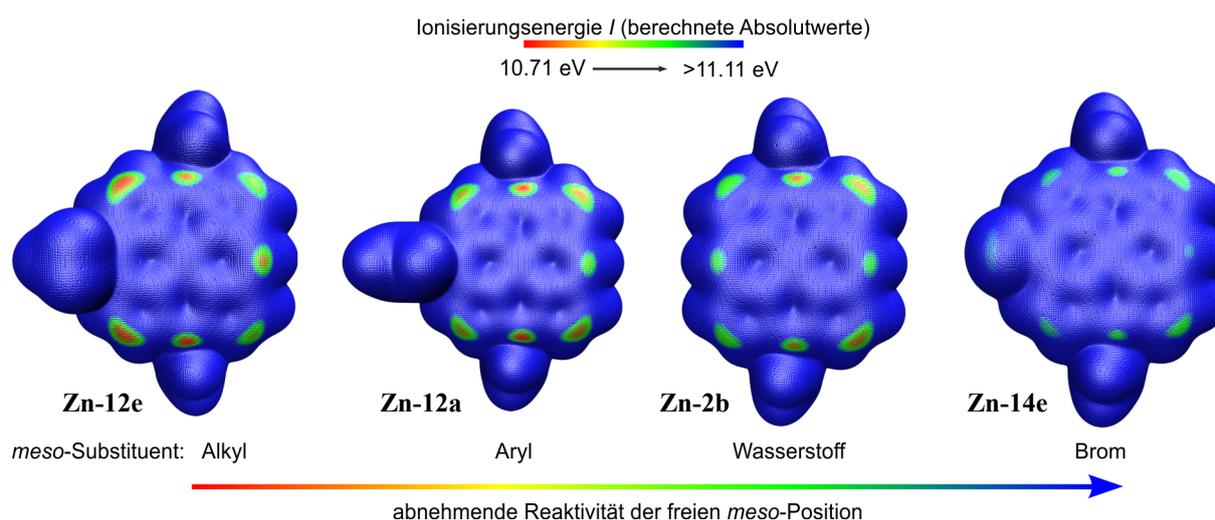


Abbildung 61. Vergleich der Reaktivitäten verschieden *meso*-substituierter Henkelporphyrin anhand der ALIE-Oberflächen (berechnete Absolutwerte): sinkende Reaktivität Alkyl > Arly > Wasserstoff > Brom. Der Butylrest des Henkelporphyrins **Zn-12e** wurde zu einer Ethylgruppe verkürzt; die *t*-Bu-Gruppe des *meso*-Arylrestes des Henkelporphyrins **Zn-12a** wurde für die Rechnungen durch Wasserstoff ersetzt.

Dank der Unterstützung durch die quantenchemischen Untersuchungen von T. Bruhn gelang letztendlich die Synthese und Isolierung eines Zn(II)-Dimers eines Henkelporphyrins. Zusätzlich trugen diese Ergebnisse zum umfassenden Verständnis der chemischen Reaktivität der Henkelporphyrine bei.

6.3 *Photophysikalische Eigenschaften und Bestimmung der Absolutkonfigurationen der meso,meso-Dimere*

Die UV-Vis-Spektren der direkt *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere zeigten eine typische Aufspaltung im Bereich der Soret-Bande (Abbildung 62). Dieses sog. 'Davydov-splitting'^[309] wurde durch die Wechselwirkung der elektronischen Dipolmomente der Untereinheiten in einer exzitonischen Kopplung hervorgerufen. Für nicht-verbrückte dimere Porphyrine ist dieses Phänomen für alle möglichen Kupplungstypen – *meso,meso*,^[62,85,310,311] β ,*meso*^[64,83,312] und β , β ^[49,313] – bekannt und bereits umfassend untersucht worden.

Das Verhältnis der Intensitäten der aufgespaltenen Soret-Bande veränderte sich mit dem koordinierten Zentralmetall. Für die Cu(II)- und Zn(II)-Dimere zeigte der kurzwelligere Teil der Soret-Bande eine stärkere Absorption, für die Ni(II)- und Pd(II)-Dimere war die Absorption des langwelligeren Bereichs der Soret-Bande jeweils intensiver (Abbildung 62, links). Der Vergleich der UV-Vis-Spektren der Ni(II)-Dimere mit unterschiedlichen Substituenten an den achsenfernen *meso*-Positionen zeigte, dass diese Gruppen kaum Einfluss auf die Intensität und Lage der Absorptionsbanden hatten (Abbildung 62, rechts).

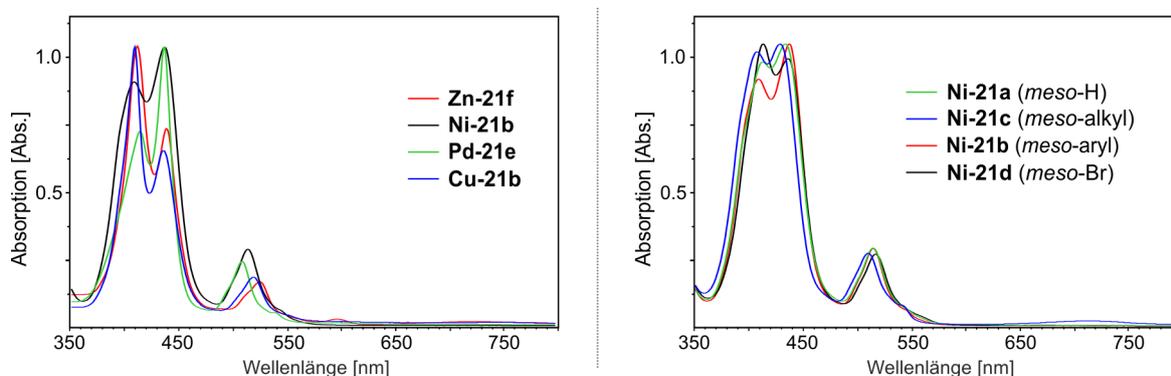


Abbildung 62. UV-Vis-Spektren der direkt *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere des Typs **M-21** mit verschiedenen koordinierten Zentralmetallen (links) und mit Ni(II) als Zentralmetall und unterschiedlichen *meso*-Substituenten (rechts). Die Intensität der Soret-Bande ist auf die intensivste Absorption skaliert.

Die direkt *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere **M-21** waren an der Porphyrin-Porphyrin-Achse rotationsgehindert und aufgrund der *p*-Xylylen-Brücke existierten – im Gegensatz zu den meisten bekannten, nicht-verbrückten *meso,meso*-Dimeren^[62,79,85,314] – keine Spiegelebenen. Daher waren die Dimere des Typs **M-21** chiral und aufgrund fehlender chiraler Induktion im Zuge der oxidativen Kupplung der Monomere als Racemat gebildet worden. Zum besseren Verständnis der dreidimensionalen Struktur werden im Folgenden die

meso,meso-verknüpften Dimere nicht nur als Strukturformel gezeigt (Abbildung 63, links), da diese nur ein eingeschränktes Verständnis der Anordnung der monomeren Untereinheiten erlaubt, solange die beiden Porphyrin-Grundkörper coplanar abgebildet sind. Da die Verdrehung einer Porphyrin-Einheit aber graphisch nicht sinnvoll gezeichnet werden konnte, werden stattdessen von T. Bruhn quantenchemisch optimierte Minimumstrukturen zur Darstellung dieser Systeme verwendet (Abbildung 63, rechts).

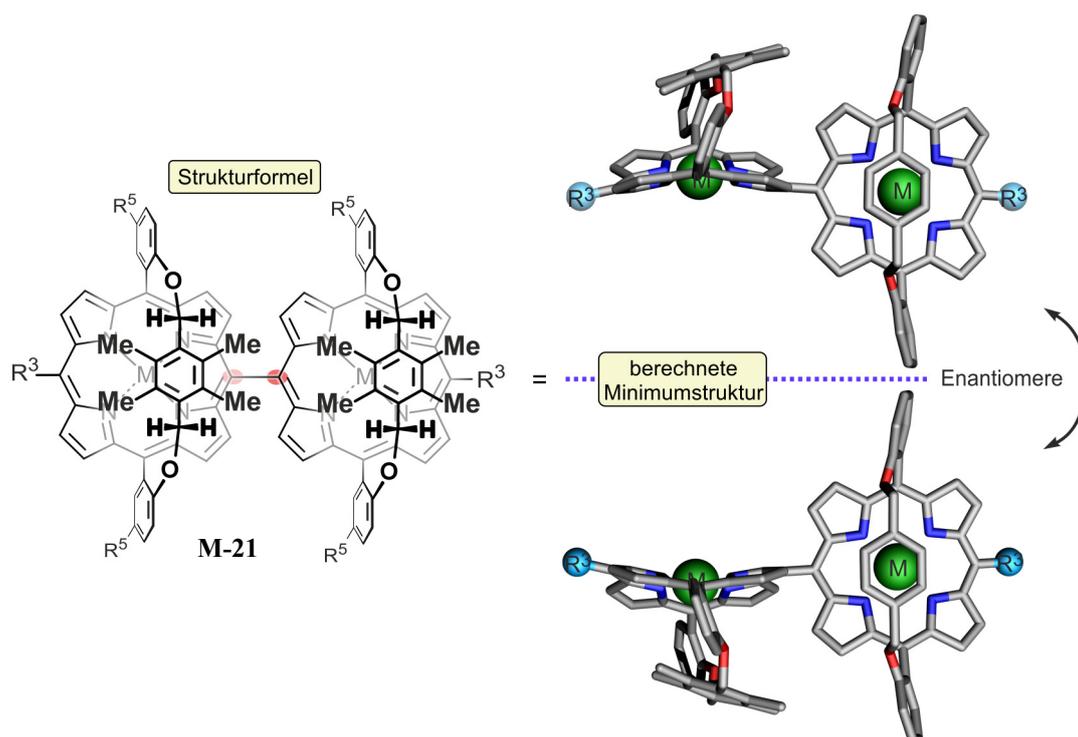


Abbildung 63. Darstellung der *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere **M-21** als Strukturformel ohne Verdeutlichung der Chiralität der zentralen Achse (links) und als quantenchemisch optimierte Minimumstrukturen der beiden Atrop-Enantiomere (rechts). Die Löslichkeits-steigernden Substituenten, einige Methylgruppen der Henkeleinheit und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die jeweiligen Enantiomere der Dimere **M-21** wurden mittels HPLC an chiraler Phase getrennt. Online-ECD-Messungen im 'stopped-Flow'-Modus lieferten die zugehörigen ECD-Spektren. Alle Dimere zeigten ein Couplet um 415 nm, also im Absorptionsbereich der Soret-Bande. Einzig für das Dimer **Zn-21f** konnte keine Trennung der Enantiomere erreicht werden, da sich das Racemat unter allen untersuchten chromatographischen Bedingungen zersetzte.

Aufgrund der Symmetrie der einzelnen Untereinheiten in den *meso,meso*-Dimeren ergab sich bei der Beschreibung der Absolutkonfigurationen eine Besonderheit. Durch die Verknüpfung der zwei Porphyrin-Monomere, hier gezeigt am Dimer **Ni-21a**, wurden die

jeweiligen Biaryl-Achsen zwischen dem Porphyrin-Makrocyclus und den Henkel-tragenden Arylresten selbst axial-chiral (Abbildung 64, links). Erst die Deskriptoren dieser Achsen ermöglichten die Beschreibung der zentralen Achse mit einem Stereodeskriptor (Abbildung 64, Mitte und rechts). Da die monomeren Untereinheiten des Dimers homomorph, also identisch, waren und zusätzlich jeweils eine interne Spiegelebene besaßen, konnten die Achsendeskriptoren jedes Monomers nur als Paar aus *M* und *P* auftreten. Somit war ausschließlich die zentrale Achse ausschlaggebend für die Unterscheidung der beiden Enantiomere. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften sowohl der Monomere als auch des Dimers selbst war das eine Enantiomer *P,M,M,M,P* konfiguriert (dies ist ja identisch mit *M,P,M,P,M*) und das andere Enantiomer besaß die *P,M,P,M,P*-Konfiguration (diese ist ja identisch mit *M,P,P,P,M*). Im Folgenden wurde zur Beschreibung der Absolutkonfigurationen der *meso,meso*-verknüpften Dimere nur der Deskriptor der zentralen Achse verwendet.

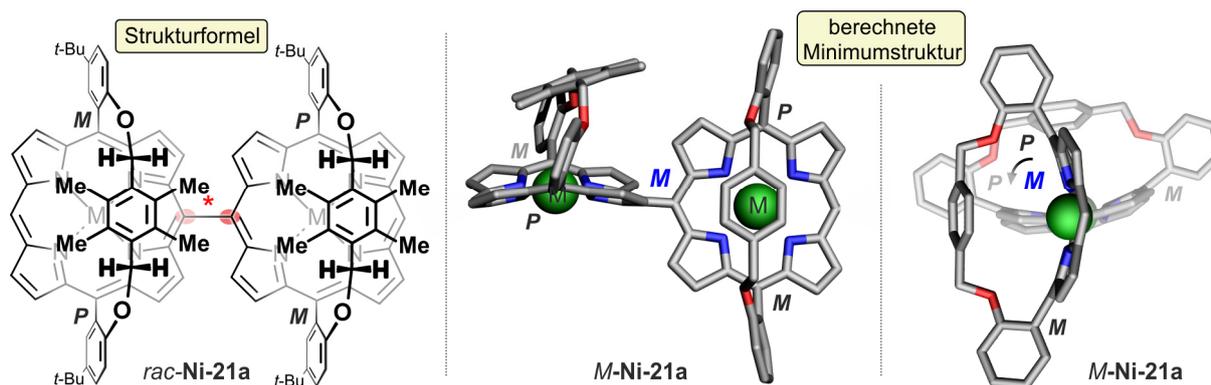


Abbildung 64. Darstellungen des *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimers **Ni-21a**; die Strukturformel (links) erlaubte keine Bestimmung des Deskriptors an der zentralen Achse. Dieser wurde erst durch die 'äußeren' chiralen Achsen bestimmbar, hier gezeigt für das *M*-Enantiomer. Die Löslichkeits-steigernden Substituenten, einige Methylgruppen der Henkeleinheit und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven wurde exemplarisch die Absolutkonfiguration des Dimers **Ni-21a** aufgeklärt (Abbildung 65). Frühere Berechnungen in unserem Arbeitskreis, durchgeführt an tetrapyrrolischen Systemen, erfolgten mit dem TD CAM-B3LYP-Funktional, welches im Rahmen dieser Arbeit bereits bei der Aufklärung der Absolutkonfigurationen der monomeren Henkelporphyrine (siehe Kapitel 5.7) und in früheren Arbeiten bereits für Porphyrin-Dimere^[315] erfolgreich eingesetzt worden war. Da dieser Ansatz – 'full' TD-DFT – jedoch für größere Systeme sehr viel Rechenzeit benötigte, wurde der kürzlich vorgestellte sTD-DFT-Ansatz ('simplified' TD-DFT)^[141] verwendet. Dieser hatte teilweise sogar bessere Ergebnisse

als die klassischen TD-DFT-Methoden geliefert, obwohl nur ein Bruchteil der Rechenzeit erforderlich war.^[141]

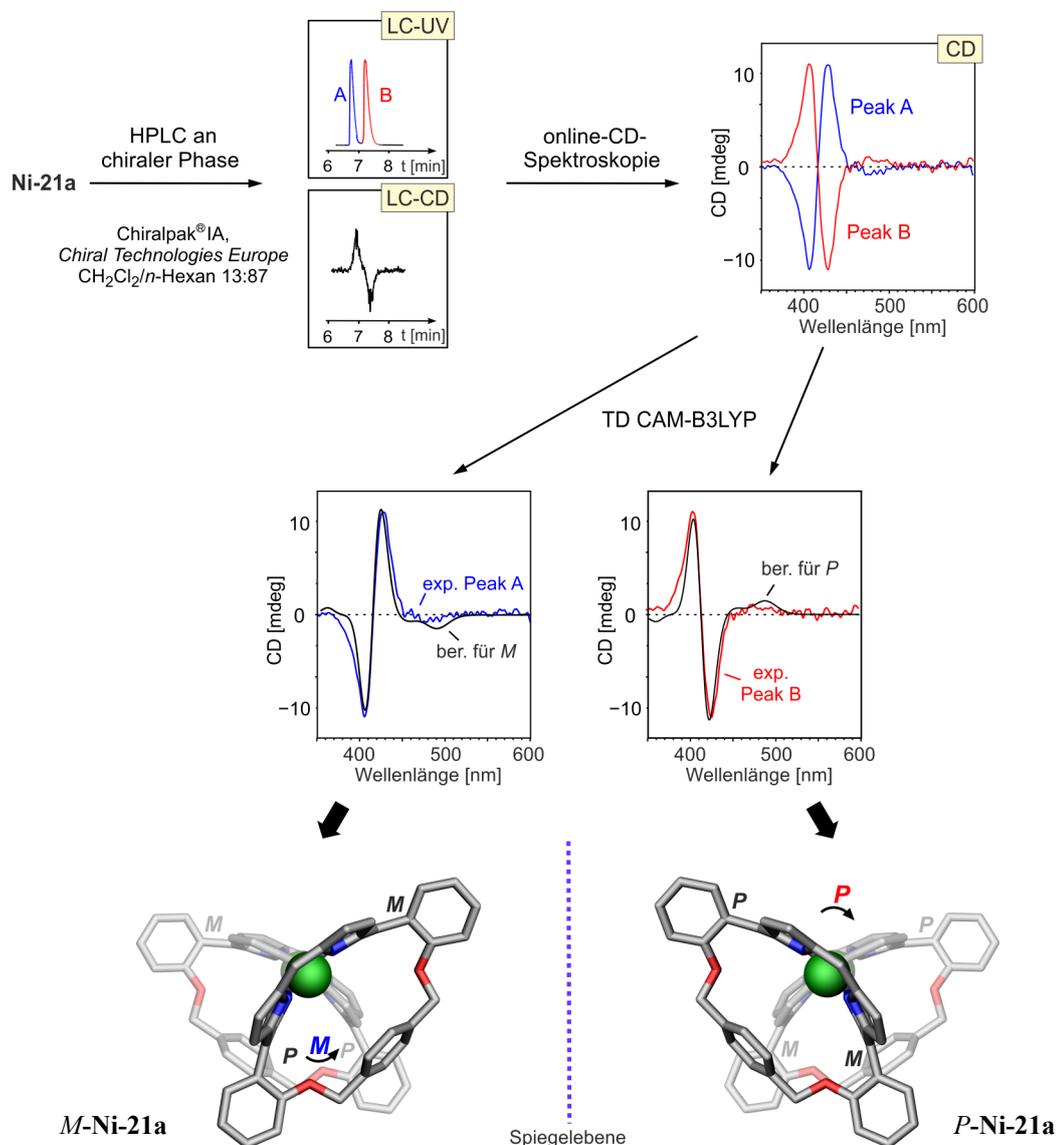


Abbildung 65. Aufklärung der Absolutkonfigurationen des axial-chiralen Henkelporphyrin-Dimers **Ni-21a** mittels HPLC-ECD und quantenchemischer Rechnungen.

Die Peaks A und B des HPLC-Chromatogramms des Dimers **Ni-21a** integrierten in einem Verhältnis von 1:1 und die jeweils zugehörigen ECD-Spektren waren vollständig spiegelbildlich zueinander, was das Vorliegen von Enantiomeren bewies. Peak A zeigte ein positives Couplet bei 415 nm, Peak B besaß in diesem Bereich ein negatives Couplet (Abbildung 65, oben). Die quantenchemische Konformationsanalyse lieferte für die Enantiomere jeweils nur ein energetisch relevantes Konformer, welches nahezu senkrecht zueinander angeordnete Porphyrin-Ebenen aufwies (Abbildung 65, unten). Die berechnete

ECD-Kurve (sTD-CAM-BHLYP/def2-SVP)^[316] des Enantiomers mit *M*-Konfiguration an der zentralen, also der Porphyrin-Porphyrin-Achse, zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers (Peak A). Das langsamer eluierende Enantiomer (Peak B) lieferte ein ECD-Spektrum, welches eine gute Übereinstimmung mit der berechneten ECD-Kurve des an der zentralen Achse *P*-konfigurierten Isomers aufwies (Abbildung 65, Mitte).

Da weder für die achsenfernen *meso*-Substituenten noch für die koordinierten Zentralmetalle ein Einfluss auf die stereochemischen Eigenschaften der Dimere erwartet wurde, ergab sich für alle *meso,meso*-Dimere **M-21** mit einem positiven Couplet im Bereich der Soret-Bande die *M*-Konfiguration und für alle Vertreter mit einem negativem Couplet die *P*-Konfiguration. Einzig das *meso*-bromierte Dimer **Ni-21d** hatte umgekehrte Deskriptoren. Dies ergab sich aber nicht aus andersartigen stereochemischen oder photophysikalischen Eigenschaften, sondern einzig aus der Anwesenheit der Brom-Substituenten und einer daraus resultierenden Veränderung der CIP-Prioritäten bei der Deskriptorenbestimmung.

Die Bestimmung der Absolutkonfigurationen erfolgte zusätzlich anhand der Exciton-Chiralitäts-Methode.^[88,89,291,317] Die Analyse der Soret-Bande der monomeren Henkelporphyrine zeigte, dass diese aus zwei Anregungen bestand.^[264] Die zugehörigen zwei Übergangsdipolmomente waren einmal parallel zur Brücke und einmal orthogonal dazu ausgerichtet. Im *meso,meso*-verknüpften Dimer waren zwei der Übergangsdipolmomente (jene mit der Ausrichtung orthogonal zur Brücke) linear angeordnet und folglich die resultierende Anregung Symmetrie-verboden. Daher zeigte sich für diese Excitonenkopplung kein ECD-Signal. Die anderen beiden zeigten hingegen das für eine Kopplung der Excitonen erwartete ECD-Couplet. Untersuchte man die Ausrichtung dieser wechselwirkenden Übergangsdipolmomente in den quantenchemisch berechneten Minimumstrukturen, ergab sich für das *M*-konfigurierte Dimer **M-Ni-21a** ein positives Couplet, wohingegen das *P*-konfigurierte Dimer **P-Ni-21a** ein negatives Couplet besaß. Somit bestätigte die Exciton-Chiralitäts-Methode die Ergebnisse der zuvor mithilfe quantenchemisch berechneter ECD-Kurven getroffene Zuordnung.

Sowohl die experimentellen ECD-Spektren der verschieden substituierten Ni(II)-Dimere **Ni-21a-d** (Abbildung 66, links) als auch der unterschiedlich metallierten Dimere **M-21** (Abbildung 66, rechts) zeigten nur geringe Unterschiede in den relativen Intensitäten der Banden. Qualitativ waren sich alle Spektren sehr ähnlich. Dies bestätigte die bisherigen

Befunde, dass weder Veränderungen an den *meso*-Substituenten noch der Austausch der Zentralmetalle signifikante Auswirkungen auf die ECD-Spektren chiraler Porphyrin-Systeme haben.^[49,50,131]

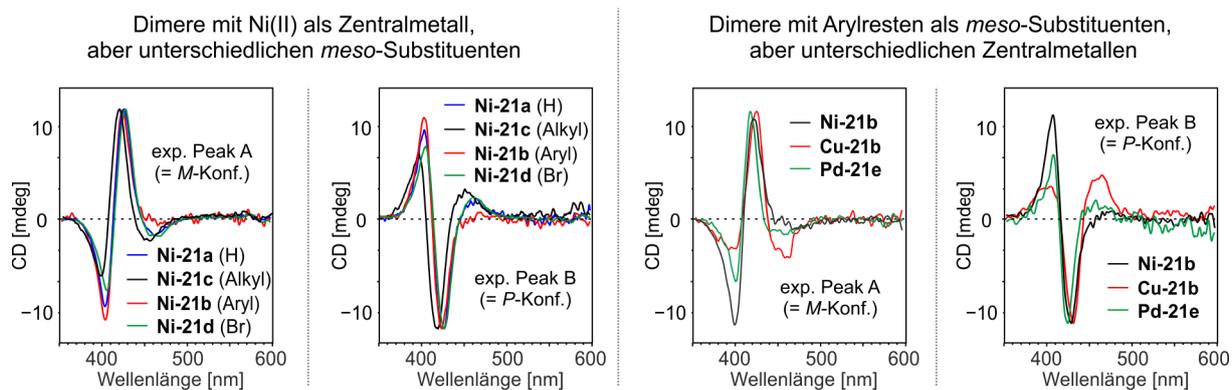


Abbildung 66. Experimentelle ECD-Spektren der *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere des Typs **M-21** für Vertreter mit Ni(II) als Zentralmetall, aber unterschiedlichen *meso*-Substituenten (links) und für Beispiele mit Arylresten als *meso*-Substituenten, aber unterschiedlichen Zentralmetallen (rechts); die Spektren wurden jeweils auf das intensivste ECD-Signal skaliert.^[318]

Zusätzlich belegten die quantenchemisch von T. Bruhn optimierten Minimumstrukturen der unterschiedlich metallierten Dimere, dass nur geringe Unterschiede in der Anordnung der Chromophore zueinander vorlagen. Dieses Ergebnis war in sehr guter Übereinstimmung mit den Befunden aus der ECD-Spektroskopie. Damit waren die stereochemischen Eigenschaften dieser intrinsisch axial-chiralen Bisporphyrine umfassend aufgeklärt worden.

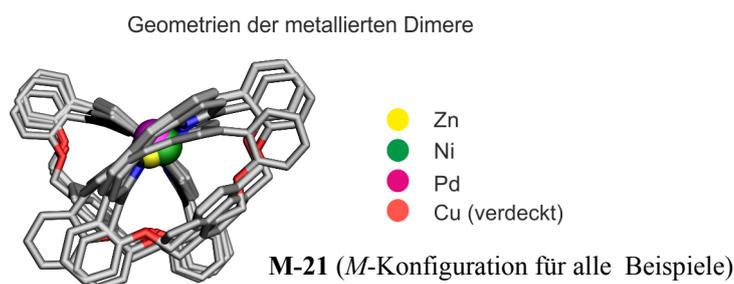


Abbildung 67. Überlagerung der quantenchemisch optimierten Minimumstrukturen (Rechnungen von T. Bruhn) verschieden metallierter *meso,meso*-verknüpfter Henkelporphyrin-Dimere des Typs **M-21** in der *M*-Konfiguration. Ansicht entlang der Porphyrin-Porphyrin-Achse, Wasserstoffatome und Methylgruppen der Henkeleinheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

6.4 *Synthese und Absolutkonfiguration eines doppelt verknüpften Dimers*

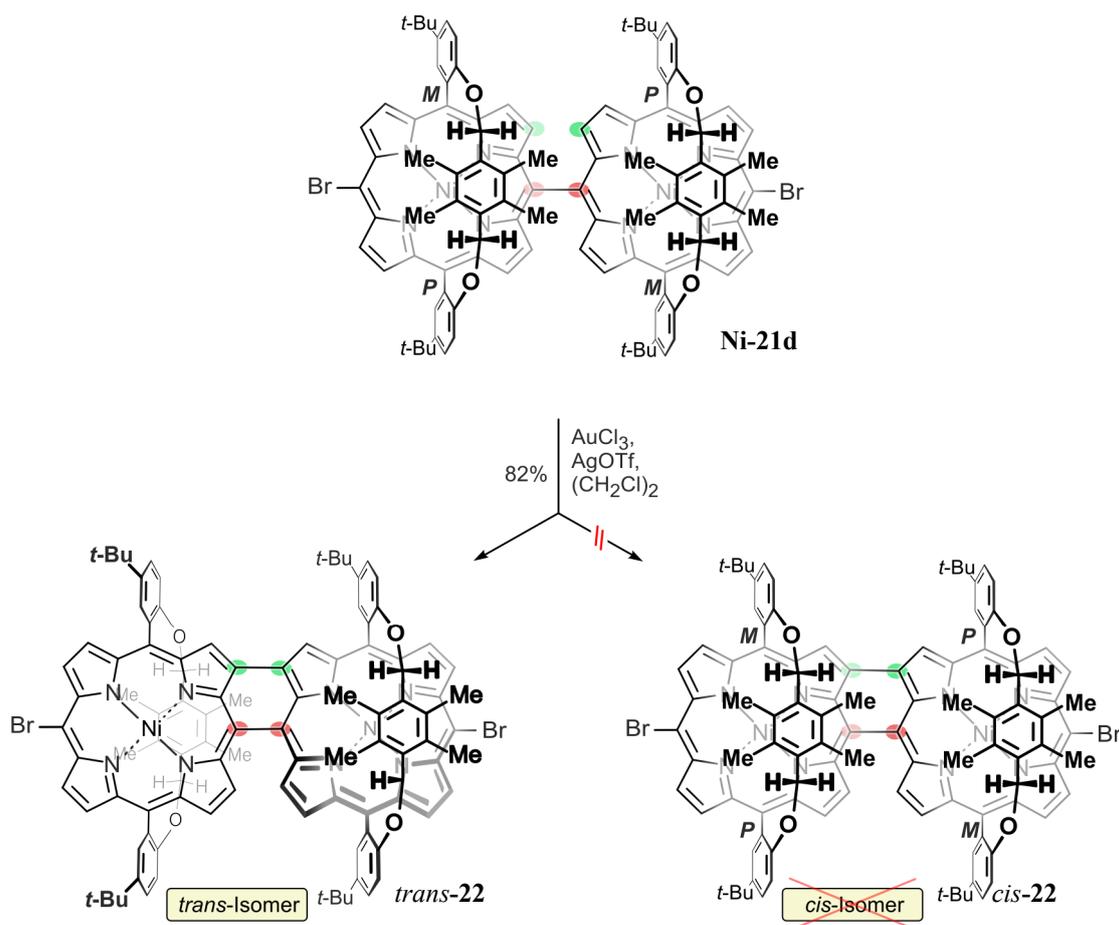
Vorarbeiten aus der Arbeitsgruppe um A. Osuka hatten gezeigt, dass sich in direkt *meso,meso*-verknüpften Porphyrinen die Untereinheiten durch weitere oxidative Kupplungsschritte an den achsennahen β -Positionen miteinander verknüpfen lassen. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen wurden hierbei doppelt β,β , *meso,meso*-verknüpfte Dimere oder dreifach verknüpfte (β,β , *meso,meso*, β',β') Systeme erhalten.^[85] Die Umsetzungen führte man mit achsenfern *meso*-bromierten Dimeren durch, um unerwünschte Kupplungsreaktionen dieser andernfalls reaktiven Positionen zu unterbinden.^[85]

Inspiziert von diesen Ergebnissen sollte das Vorgehen auf die *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere übertragen werden. Das Dimer **Ni-21d** wurde zuerst unter den Bedingungen umgesetzt, die im literaturbekannten Fall zur Bildung nur einer neuen β,β -Verknüpfung geführt hatten (Schema 6).^[85] Massenspektrometrische (MALDI) und UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Bildung einer weiteren Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung.

Im Falle der Henkelporphyrin-Dimere waren, bedingt durch den Henkel, zwei Stereoisomere als Reaktionsprodukte denkbar. Zur Ausbildung der neuen β,β -Verknüpfung musste nach der Oxidation eine Drehung eines Porphyrin-Bausteins hin zur anderen Porphyrin-Untereinheit, also um die *meso,meso*-Achse, erfolgen. Diese war prinzipiell in zwei Richtungen möglich. Je nach Drehrichtung entstünden entweder das *cis*-Isomer *cis-22* mit den beiden *p*-Xylylen-Brücken auf derselben Seite der Bisporphyrin-Ebene oder das *trans*-Isomer *trans-22* mit jeweils einem Henkel auf entgegengesetzten Seiten der doppelt verbrückten Porphyrine. Laut Symmetriebetrachtungen der zwei Isomere sollte das *trans*-Isomer C_2 -symmetrisch und helikal-chiral sein. Das *cis*-Isomer hingegen wäre im Falle einer ebenfalls auftretenden Helikal-Chiralität C_1 -symmetrisch, andernfalls wäre es C_{2v} -symmetrisch und folglich achiral.

NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten, dass ausschließlich ein Produkt gebildet worden war. Dieses besaß nur einen halben Signalsatz, weshalb die Bildung einer C_1 -symmetrischen Spezies ausgeschlossen werden konnte. Versuche, das gebildete doppelt verbrückte Bisporphyrin weiter zum dreifach verknüpften Dimer zu oxidieren, schlugen fehl. Dies war ein deutlicher Hinweis, dass diastereoselektiv, wahrscheinlich aus sterischen oder stereoelektronischen Gründen, nur das *trans*-Isomer *trans-22* gebildet worden war. Im *cis*-

Isomer befänden sich die verbleibenden achsennahen β -Positionen in direkter räumlicher Nachbarschaft, sodass eine Weiterreaktion begünstigt gewesen wäre. Das *trans*-Isomer konnte jedoch aufgrund der Durchbiegung der monomeren Untereinheiten und der daraus resultierenden großen Entfernung der verbliebenen achsennahen β -Protonen keine weiteren oxidativen Kupplungen zu einem dreifach verbrückten Produkt eingehen. Den letztendlichen Beweis der Bildung des C_2 -symmetrischen *trans*-Isomers lieferte die Trennung der Enantiomere (siehe unten).



Schema 6. Synthese des β,β , *meso,meso*-verknüpften Dimers *trans*-22 ausschließlich als *trans*-Isomer. Das abgebildete *cis*-Isomer konnte nicht nachgewiesen werden.

Mit der zweiten Verknüpfung der beiden Porphyrin-Einheiten erfolgte eine drastische Änderung der photophysikalischen Eigenschaften. Während die Henkelporphyrin-Monomere generell eine scharfe Soret-Bande besaßen (vergl. Kapitel 5.5), zeigten die UV-Vis-Spektren der *meso,meso*-Dimere des Typs **M-21** ein 'Davydov-splitting', und damit eine deutliche Wechselwirkung der zwei Chromophor-Einheiten. Jedoch war anhand der Aufspaltung und der Lage der Maxima noch deutlich zu erkennen, dass es sich um zwei separate Chromophore

handelte, die aber miteinander wechselwirkten (vergl. Kapitel 6.3). Das UV-Vis-Spektrum des doppelt verbrückten Bisporphyrins *trans-22* unterschied sich dagegen deutlich von den genannten monomeren oder dimeren Spezies (Abbildung 68). Die Absorption erstreckte sich beinahe über den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts. Aufgrund dieser extrem breiten Absorption werden Verbindungen wie *trans-22* oft als panchromatische Chromophore bezeichnet.^[319,320]

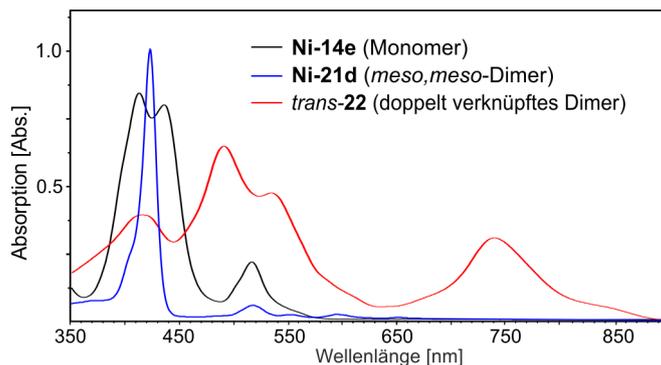


Abbildung 68. UV-Vis-Absorptionsspektren des Henkelporphyrin-Monomers **Ni-14e**, des *meso,meso*-verknüpften Dimers **Ni-21d** und des β,β , *meso,meso*-verknüpfte Dimers *trans-22*.

Das doppelt verknüpfte Bisporphyrin *trans-22* wurde mittels HPLC an chiraler Phase in die Enantiomere getrennt und Online-ECD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus lieferten die zugehörigen ECD-Spektren. Die vollständig spiegelbildlichen Kurvenverläufe belegten die Existenz von Enantiomeren. Die ECD-Spektren wiesen keine definierten Banden oder Couplets auf, sondern zeigten im Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm ein breites ECD-Signal (Abbildung 69).

In der ersten Arbeit zur Aufklärung der Absolutkonfiguration nicht verbrückter, doppelt verknüpfter helikal-chiraler Bisporphyrine erfolgte die Zuordnung der Deskriptoren unter Anwendung der Exciton-Chiralitäts-Methode.^[87] Da es sich bei den doppelt verknüpften Bisporphyrinen, wie auch im Fall der Verbindung *trans-22*, nicht mehr um zwei unabhängige Chromophore, sondern um einen völlig andersartigen Gesamtchromophor handelte, durfte die Exciton-Chiralitäts-Methode hier jedoch nicht angewendet werden. Tatsächlich waren die zuerst getroffenen Zuordnungen^[87] nicht korrekt und mussten später mithilfe quantenchemischer ECD-Rechnungen korrigiert werden.^[90]

Im Falle des Bisporphyrins *trans-22* erfolgte die Zuordnung der Absolutkonfigurationen durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven (Rechnungen von T. Bruhn). Die berechnete ECD-Kurve für das Stereoisomer *trans-*

22 in der *P*-Konfiguration zeigte mit einem 'enantiomeric similarity index'^[258] $\Delta_{\text{ESI}} = 90\%$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers (Peak A). Ebenso zeigte das experimentelle ECD-Spektrum des langsamer eluierenden Enantiomers (Peak B) eine sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten ECD-Kurve des *M*-konfigurierten Isomers ($\Delta_{\text{ESI}} = 89\%$).

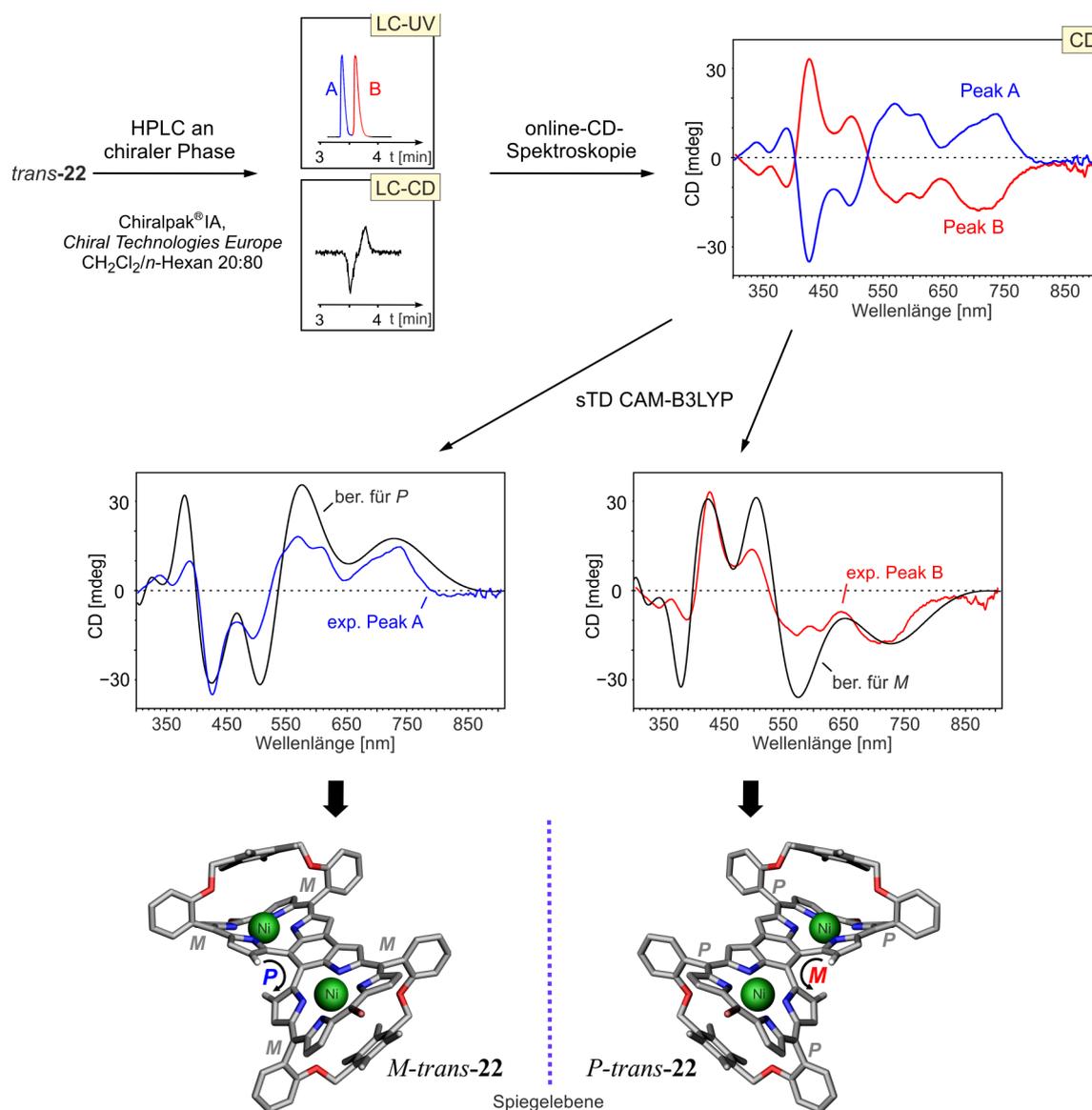


Abbildung 69. Aufklärung der Absolutkonfigurationen des doppelt verknüpften, helikal-chiralen Henkelporphyrin-Dimers *trans*-**22** mittels HPLC-ECD und quantenchemischer Rechnungen.

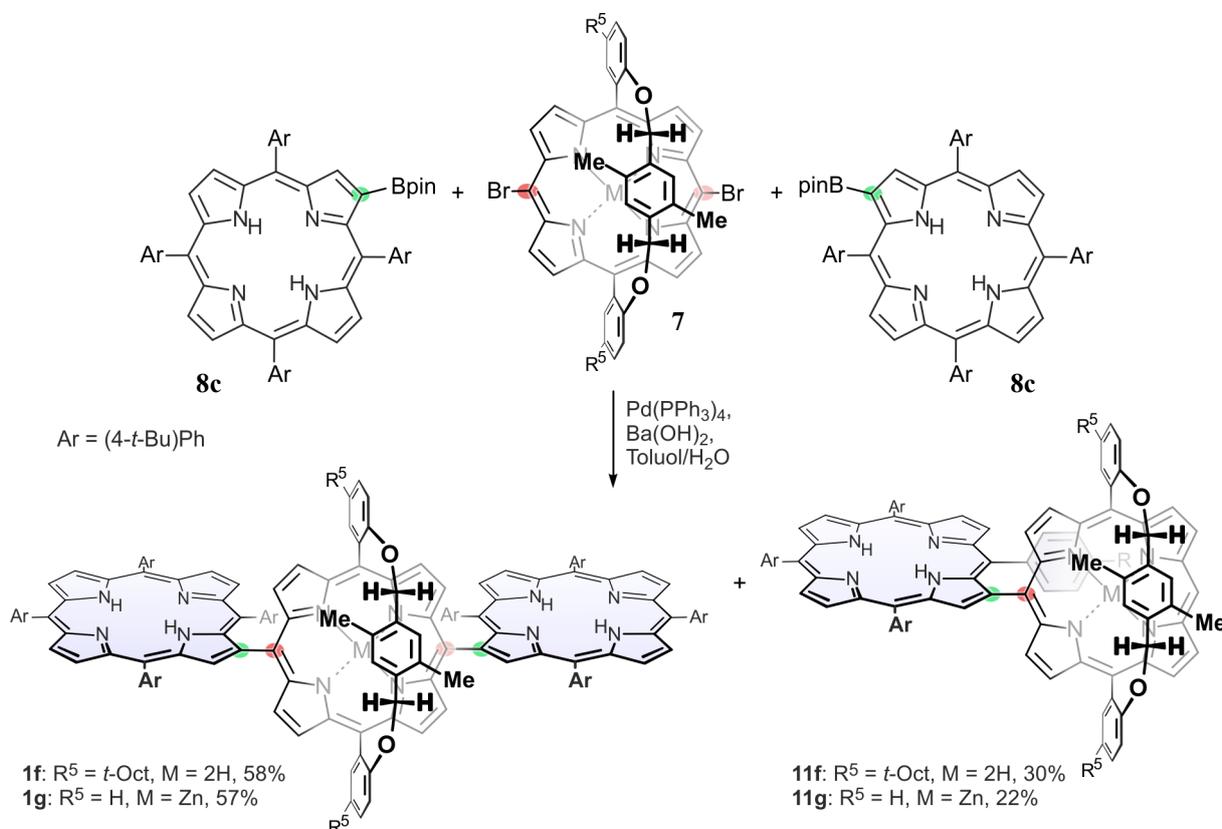
Sowohl die UV-Vis- als auch die ECD-Spektren des doppelt verknüpften Bisporphyrins *trans*-**22** waren den Spektren der literaturbekannten nicht verbrückten Analoga sehr ähnlich.^[87] Die Verbrückung der Monomere mit dem *p*-Xylylen-Henkel hatte also keinen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften.

7 Synthese und Bestimmung der Absolutkonfiguration weiterer chiraler Porphyrin-Di- und Trimere

7.1 Chirale β ,*meso*-verknüpfte Porphyrin-Di- und Trimere

Vorarbeiten von D. Götz in unserem Arbeitskreis und in Kooperation mit Prof. M. Senge (Trinity College Dublin) hatten erstmals zur Synthese und vollständigen stereochemischen Beschreibung β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Dimere geführt.^[83] Allerdings waren diese Systeme nur aufgrund ihres unsymmetrischen Substitutionsmusters in der Peripherie des *meso*-gekuppelten Bausteins chiral (siehe Kapitel 2, S. 8).

Die Verwendung planar-chiraler Henkelporphyrine als *meso*-Baustein unter den etablierten Suzuki-Kupplungsbedingungen^[83] sollte zu intrinsisch chiralen β ,*meso*-Di- und Trimeren führen. Die zweifach *meso*-bromierten Henkelporphyrine **7f** und **Zn-7d** wurden daher mit dem β -borylierten Tetraarylporphyrin **8c** umgesetzt. Zusätzlich zu den β ,*meso*-Trimeren **1f/g** wurden als Nebenprodukte die β ,*meso*-Dimere **11f/g** durch Hydrodebromierung während der Reaktion gebildet (Schema 7).



Schema 7. Suzuki-Kupplung von zweifach *meso*-bromierten chiralen Henkelporphyrinen des Typs **7** mit β -boryliertem TAP **8c** zu den β ,*meso*-Dimeren **11** und Trimeren **1**.

Die Kupplungsreaktionen wurden jeweils mit racemischem Henkelporphyrin durchgeführt und die Produkte folglich ebenfalls als racemisches Material erhalten. Die Enantiomere der Di- und Trimere wurden mittels HPLC an chiraler Phase getrennt und die jeweiligen ECD-Spektren online im 'stopped-flow'-Modus gemessen. Hierbei traten anfangs Probleme mit der Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Messergebnisse auf. Sobald für die ECD-Messung der Lösungsmittelfluss gestoppt worden war, veränderte sich innerhalb weniger Sekunden das UV-Vis-Spektrum der im UV-Vis-Detektor verweilenden Substanz dramatisch. Es stellte sich heraus, dass dies auf die Protonierung der freien Basen der Porphyrin-Systeme zurückzuführen war. Vermutlich war es, katalysiert durch die Porphyrin-Chromophore, zur Photolyse des Dichlormethans und damit einhergehend zur Freisetzung von Salzsäure gekommen. Dies wiederum führte zur Protonierung der Porphyrin-Basen und damit zu drastisch veränderten online-UV-Vis- und ECD-Spektren, hier beispielhaft gezeigt am β ,*meso*-verknüpften Trimer **1f** (Abbildung 70, farbige ECD-Kurven). Die Protonierung trat auch bei der offline-Messung der UV-Vis-Spektren auf (gezeigt für Trimer **1f**, Abbildung 70, schwarze Kurven). Ein derartiges Phänomen war bereits in der Literatur beschrieben worden.^[321] Letztendlich wurde die Protonierung unterbunden, indem dem Lösungsmittel (UV-Vis) oder dem Laufmittelgemisch (HPLC) eine Base (typischerweise 0.1% HNEt₂) zugegeben wurde. Für alle β ,*meso*-verknüpften Di- und Trimere wurden dann ECD- und UV-Vis-Spektren der nicht protonierten Verbindungen erhalten (Abbildung 70).

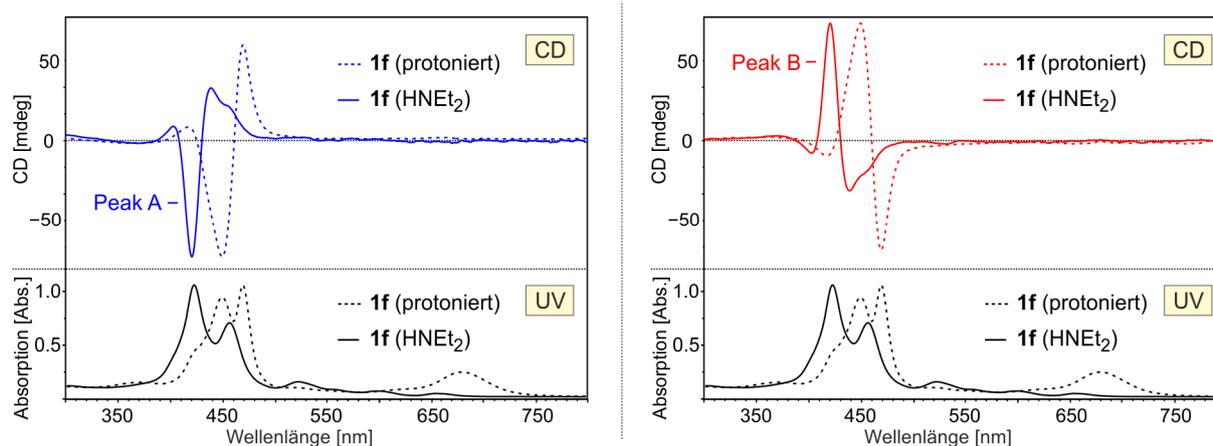


Abbildung 70. UV-Vis-Spektren (schwarz) des β ,*meso*-verknüpften Trimers **1f** in der protonierten (gestrichelte Kurve) und in der nicht protonierten Form (durchgezogene Linie) und Vergleich mit den ECD-Spektren der Enantiomere (jeweils rot und blau dargestellt) in der protonierten (gestrichelte Kurve) und in der nicht protonierten Form (durchgezogene Linie).

Im Falle des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11f** ergab die Konformationsanalyse (sTD-BHLYP, durchgeführt von T. Bruhn) zwei energetisch relevante Konformationen (Abbildung 71, rechts). Das Konformer mit dem Achsen-nahen *meso*-Arylrest in coplanarer Anordnung zu einem Pyrrol-Ring (Konformation 1; Abbildung 71, grau) war energetisch bevorzugt gegenüber dem Konformer mit dem *meso*-Arylrest in coplanarer Anordnung zum *meso*-Kohlenstoff des Henkelporphyrins (Konformation 2; Abbildung 71, rot). Zusätzlich besaß das Konformer 1 die höhere ECD-Intensität (Abbildung 67, links) und dominierte folglich das Gesamt-ECD-Spektrum des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11f** (vgl. Abbildung 72).

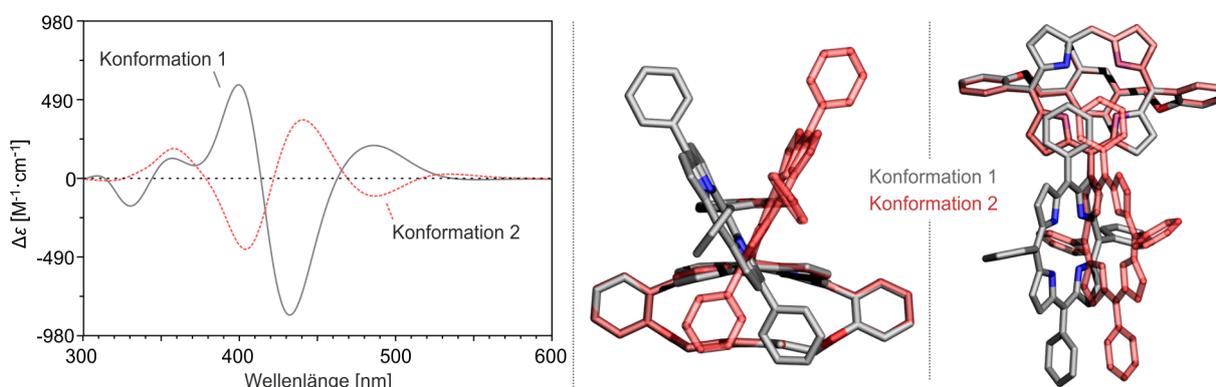


Abbildung 71. Vergleich der berechneten ECD-Kurven (sTD-BHLYP/def2-SVP, links) für die zwei energetisch relevanten Konformere des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11f** und Überlagerung der optimierten Minimumstrukturen dieser beiden Konformere (rechts). Konformer 1 (Kohlenstoffgerüst dargestellt in grau) war gegenüber Konformer 2 (dargestellt in durchscheinendem rot) energetisch bevorzugt und besaß die höhere ECD-Intensität. Daher dominierte das Konformer 1 das Gesamt-ECD-Spektrum des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11f**. Aryl-gebundene aliphatische Reste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die zwei Pyrrolringe neben der *meso*-Kupplungsposition waren aufgrund der eingefrorenen Tautomerie nicht äquivalent. Die quantenchemischen Untersuchungen zeigten, dass in Konformer 1 eine stabilisierende π - π -Wechselwirkung des Arylrestes nur zu dem NH-tragenden Pyrrolring möglich war. Ein entsprechendes 'Konformer 3', mit dem Arylrest coplanar zu dem anderen Pyrrolring, hätte laut quantenchemischen Rechnungen ein nahezu spiegelbildliches ECD-Spektrum im Vergleich mit Konformer 1 gezeigt. Allerdings war dieses 'Konformer 3' energetisch deutlich ungünstiger als die Konformere 1 und 2 und somit ohne Relevanz. Diese Erkenntnisse bestätigten den großen Einfluss der Tautomerie auf die chiroptischen Eigenschaften chiraler Porphyrin-Systeme, der bereits für monomere Henkelporphyrine untersucht worden war (vgl. Kapitel 5.8 und 5.9).

Der Vergleich der experimentellen ECD-Spektren (in Gegenwart einer Base gemessen) mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven (sTD-BHLYP/def2-SVP, Boltzmann-gewichtet; Rechnungen von T. Bruhn) ergab für das schneller eluierende Enantiomer (Peak A) die *M*-Konfiguration an der Porphyrin-Porphyrin-Achse (Abbildung 72, links). Das langsamer eluierende Enantiomer (Peak B) hatte ein spiegelbildliches ECD-Spektrum und besaß die *P*-Konfiguration (Abbildung 72, rechts).

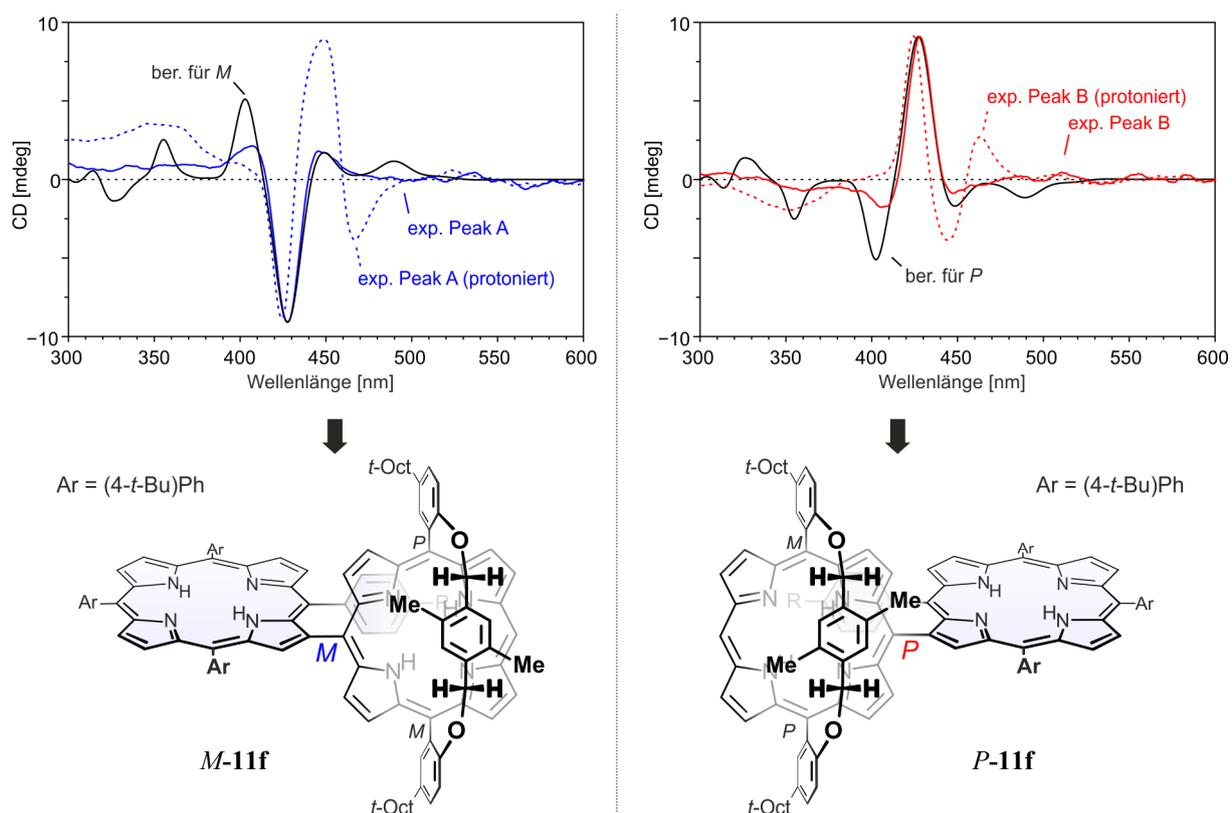


Abbildung 72. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des axial-chiralen β ,*meso*-verknüpften Dimers **11f**^[299] durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven und Darstellung der ECD-Spektren der protonierten Spezies (gestrichelte Kurven).

Die anfänglich erhaltenen ECD-Spektren (ohne Base gemessen) der Enantiomere des protonierten Dimers **11f** (Abbildung 72, gestrichelte ECD-Kurven) waren fast identisch mit den einzig literaturbekannten ECD-Spektren eines β ,*meso*-Dimers.^[83,322] Da die Probleme mit der Protonierung damals vermutlich die Ursache für die schlechte Übereinstimmung der UV-Vis-Spektren (offline, nicht protonierte Spezies) mit den ECD-Spektren (online, vermutlich protonierte Spezies) waren, aber nicht erkannt worden waren,^[322] war die Zuordnung der Absolutkonfigurationen für diese Verbindung nicht korrekt durchgeführt worden und sollte daher wiederholt werden. Für zukünftige Messungen muss besonderes Augenmerk auf die

Plausibilität unerwarteter Messergebnisse gelegt werden und die Protonierung der vermessenden Substanzen als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Im Falle des β ,*meso*-verknüpften Dimers **11g**, welches einen metallierten Henkelporphyrin-Baustein besaß, erfolgte die Zuordnung der Absolutkonfigurationen durch Vergleich des experimentellen ECD-Spektren des Dimers **11g** mit den Spektren des nicht metallierten Analogons **11f**, für welches die Stereostruktur bereits aufgeklärt worden war. Das ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers des Dimers **11g** (Peak A) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum des *M*-konfigurierten Dimers **11f** (Abbildung 73, links). Somit war die Stereo-Anordnung beider Dimere identisch. Da sich aber aufgrund der Metallierung des Henkelporphyrins die ausschlaggebenden Prioritäten zur Bestimmung des Deskriptors der Porphyrin-Porphyrin-Achse änderten, trug das schneller eluierende Enantiomer trotz gleicher Stereo-Anordnung den entgegengesetzten Deskriptor, nämlich *P*. Das gleiche Vorgehen ergab für das langsamer eluierende Enantiomer die *M*-Konfiguration an der Porphyrin-Porphyrin-Achse (Abbildung 73, rechts).

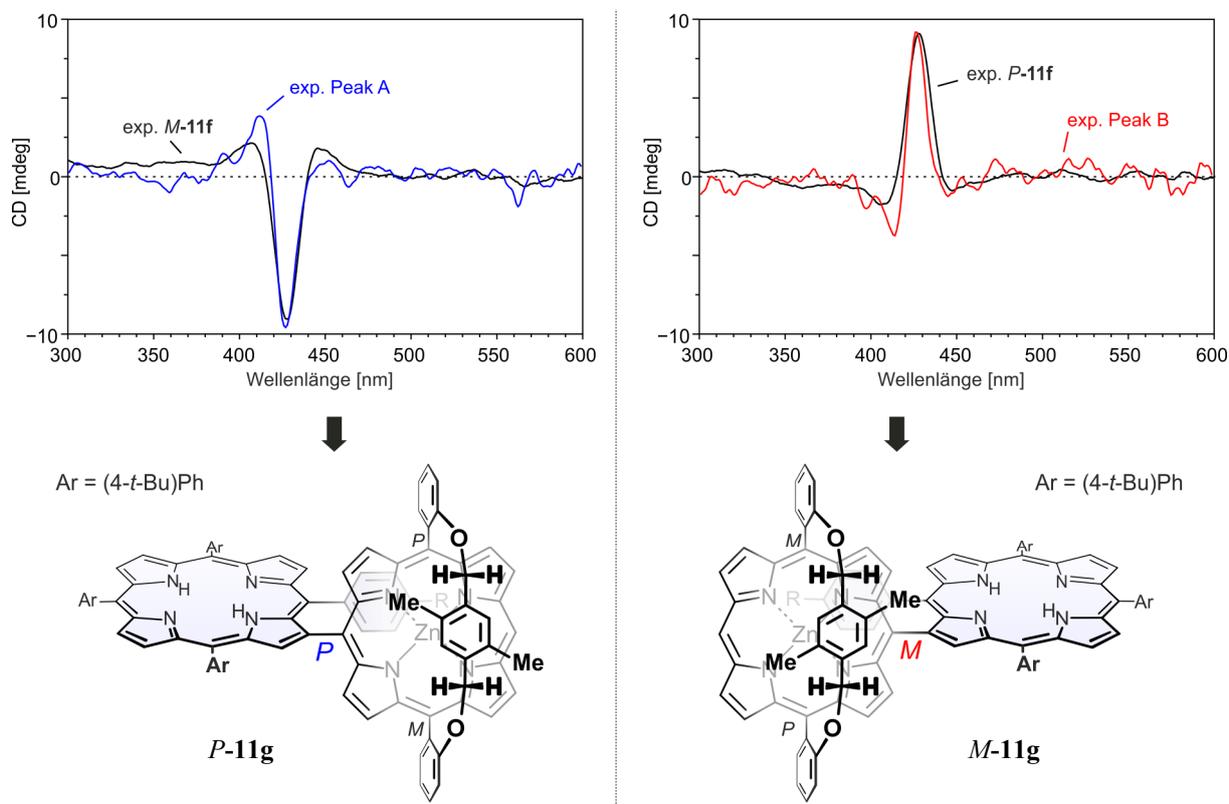


Abbildung 73. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des axial-chiralen β ,*meso*-verknüpften Dimers **11g** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den experimentellen ECD-Kurven des Dimers **11f**.

Im Gegensatz zu den C_1 -symmetrischen β ,*meso*-Dimeren waren die β ,*meso*-Trimere C_2 -symmetrisch. Nur aufgrund der eingefrorenen Tautomerie der Henkelporphyrin-Einheit konnten im Trimer **1f** sowohl für die Porphyrin-Porphyrin- als auch für die Porphyrin-Aryl-Achsen die Deskriptoren bestimmt werden. Die Zuordnung der Absolutkonfigurationen folgte dem etablierten Verfahren: Die Enantiomere wurden mittels HPLC an chiraler Phase getrennt und die ECD-Spektren online im 'stopped-flow'-Modus vermessen. Quantenchemische Rechnungen, durchgeführt von T. Bruhn, mit dem sTD-DFT-Ansatz (sTD-CAM-B3LYP/def2-SVP) lieferten ECD-Kurven für die Bestimmung der Stereostruktur durch Vergleich der experimentellen und berechneten ECD-Kurven. Das langsamer eluierende Enantiomer besaß die *M*-Konfiguration an beiden β ,*meso*-Achsen, das schneller eluierende dementsprechend die *P*-Konfiguration (Abbildung 74).

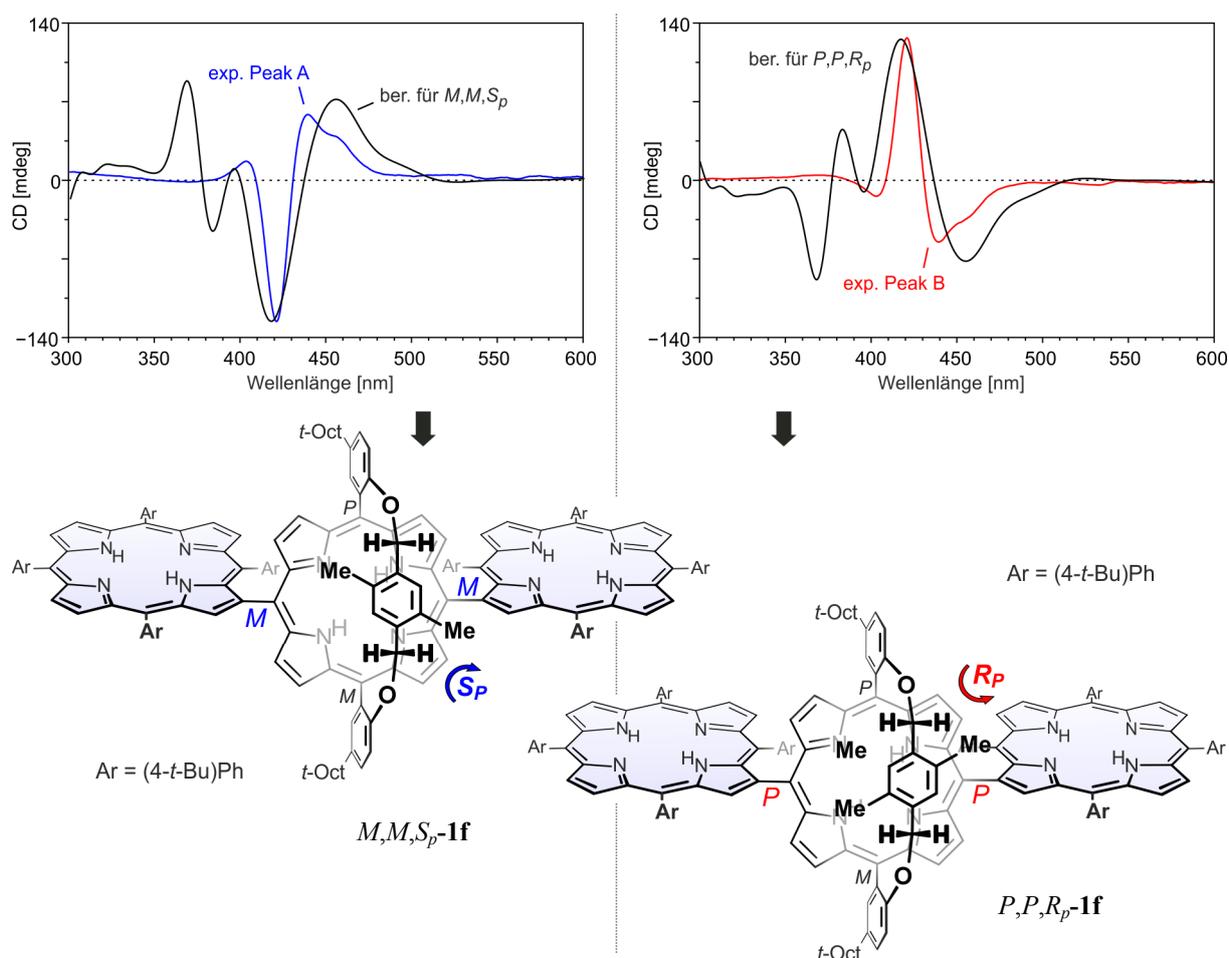


Abbildung 74. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des axial-chiralen β ,*meso*-verknüpften Trimers **1f** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten (sTD-CAM-B3LYP/def2-SVP) ECD-Kurven.^[323]

Im Falle des β ,*meso*-verknüpften Trimers **1g**, welches einen metallierten Henkelporphyrin-Baustein besaß, ließ sich, aufgrund der nicht mehr vorhandenen eingefrorenen Tautomerie, für die Porphyrin-Porphyrin-Achsen kein Deskriptor mehr bestimmen. Dennoch war diese Verbindung chiral, allerdings musste die Stereostruktur nun über die Planar-Chiralität der Henkelporphyrin-Einheit beschrieben werden. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte wie beim metallierten Dimer **11g** durch den Vergleich der ECD-Spektren der Trimere mit metalliertem Henkelporphyrin-Baustein **1g** mit denen der nicht metallierten Spezies **1f**. Die ECD-Spektren der jeweiligen Enantiomere zeigten eine sehr gute Übereinstimmung, sodass dem schneller eluierenden Enantiomer die S_p -Konfiguration zugewiesen wurde, wohingegen das langsamer eluierende Enantiomer R_p -konfiguriert war (Abbildung 75).

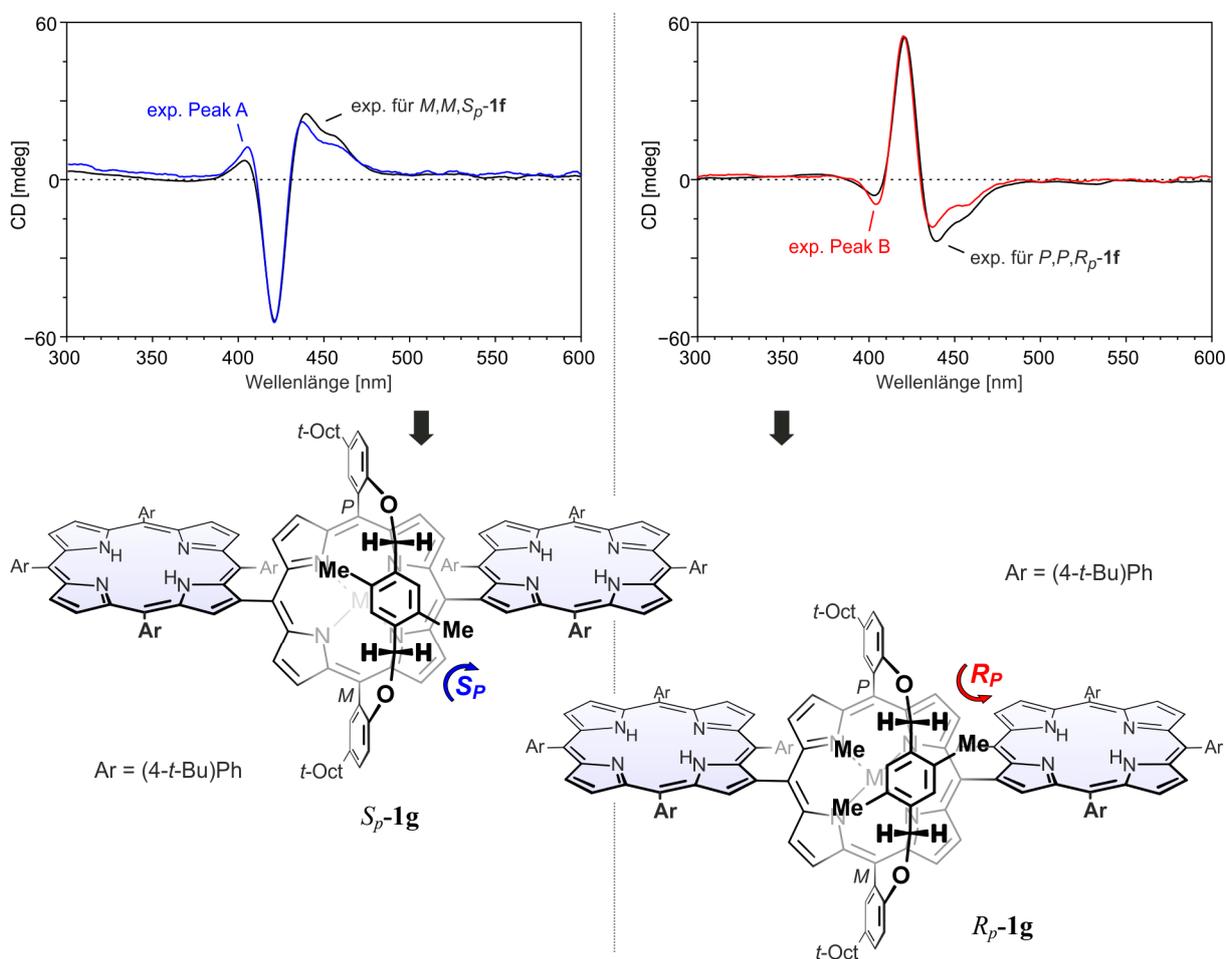


Abbildung 75. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des axial-chiralen β ,*meso*-verknüpften Trimers **1g** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den experimentellen ECD-Kurven des Trimers **1f**.^[323]

Obwohl bereits chirale β ,*meso*-verknüpfte Di- und Trimere bekannt waren, gelang im Falle der Trimere vor dieser Arbeit keine Trennung der Enantiomere und folglich keine Aufklärung

der Absolutkonfiguration. Im Falle der Dimere stellte sich die getroffene Zuordnung im Nachhinein als nicht verlässlich und möglicherweise fehlerhaft heraus.^[83] Die hier gezeigten Ergebnisse schließen diese Lücke und legen den Grundstein für weitere Untersuchungen an diesen stereochemisch anspruchsvollen Systemen. Erste Schritte zur Synthese β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere durch die direkte oxidative Kupplung von β -Amino-TPP-Derivaten mit metallierten Henkelporphyrinen (aufbauend auf die Arbeiten von F. Witterauf)^[315] waren bereits im Rahmen der Bachelor-Arbeit von D. Mims^[142] erprobt worden. Dieser Ansatz wird aktuell von J. Jeske im Rahmen seiner Doktorarbeit fortgeführt.

Die *cis*-selektive Synthese β ,*meso*-verknüpfter Porphyrin-Trimere des Typs **1** gelang aufgrund der unterdrückten Bildung des *trans*-Isomers des Trimers. Die Henkeleinheit wirkte dabei als dirigierende Gruppe. Die Abspaltung der *p*-Xylylen-Brücke sollte nicht verbrückte β ,*meso*-verknüpfte Porphyrin-Trimere liefern. Diese wären den bekannten β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Trimeren^[83] strukturell deutlich ähnlicher als jene Trimere mit Henkeleinheit.

Die BBr₃-vermittelte Etherspaltung unter den für die monomeren Henkelporphyrine optimierten Bedingungen (vgl. Kapitel 4.9) gelang auch im Falle des Trimers **1c** in guten Ausbeuten. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts zeigte, dass das Trimer **1h** als Gemisch verschiedener Rotamere vorlag (Abbildung 76). Drei Isomere waren denkbar: *cis,cis* (beide Hydroxygruppen auf derselben Seite des Makrocyclus wie die zentralen Arylreste), *cis,trans* (jeweils eine Hydroxygruppe auf derselben und auf der entgegengesetzten Seite des Makrocyclus wie die zentralen Arylreste) und *trans,trans* (beide Hydroxygruppen auf der entgegengesetzten Seite des Makrocyclus im Vergleich zu den zentralen Arylreste). Zwar waren die drei Verbindungen diastereomer zueinander, allerdings waren sie energetisch kaum unterschiedlich, sodass alle drei Isomere nebeneinander vorlagen. Auch war die Atropisomerisierungs-Geschwindigkeit aufgrund der niedrigen Barriere sehr hoch und so waren die Rotamere nur auf der NMR-Zeitskala zu unterscheiden. Das gleichzeitige Vorliegen dreier Rotamere machte eine detaillierte Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums unmöglich. Daher waren auch Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen kaum erfolgversprechend. Die Bildung von Produktgemischen aus Rotationsisomeren bei der Abspaltung des Henkels ist ein Nachteil der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine, wenn die Brückeneinheit nicht dauerhaft im Molekül verbleiben soll. Bis dato konnte noch kein Konzept entwickelt werden, welches dieses Problem löst.

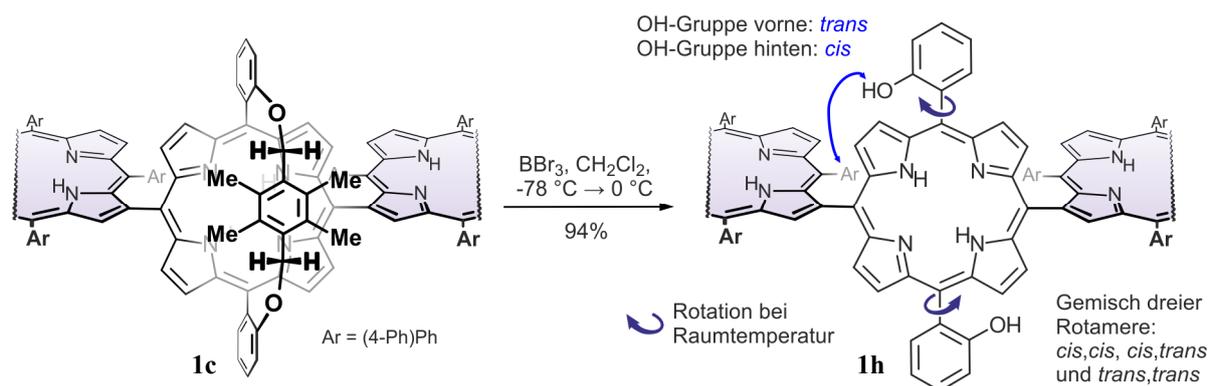


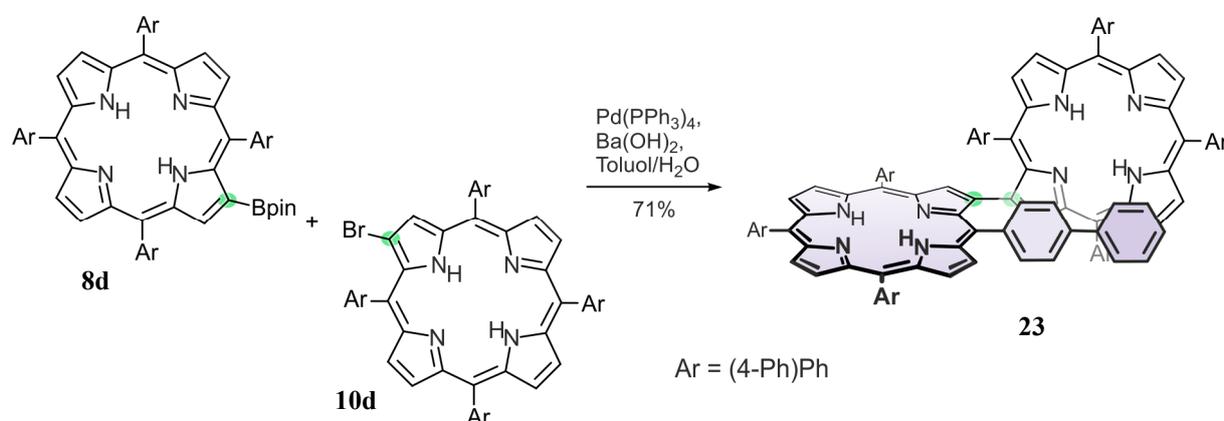
Abbildung 76. Synthese des β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Trimers **1h** durch Abspaltung der Henkeleinheit des Trimers **1c**. Produkt lag als Gemisch dreier Rotamere vor, welche sich durch die relative Anordnung der Hydroxy-Gruppen der *meso*-Arylreste zu den zentraler Arylresten unterschieden. Die äußeren Porphyrinbereiche des Trimers sind aus Platzgründen nicht dargestellt.

7.2 *Synthese und Absolutkonfiguration chiraler β,β -Dimere*

Das Gebiet der Porphyrinchemie wurde in unserem Arbeitskreis erstmals mit den Arbeiten von Dr. S. Rüdener zu β,β -verknüpften, intrinsisch axial-chiralen Tetrarylporphyrin-Dimeren betreten.^[47] Umfangreiche chemische und physikalische Untersuchungen dieser Substanzklasse, durchgeführt von D. Götz, trugen zwar entscheidend zum tiefgehenden Verständnis der konfigurativen und chiroptischen Eigenschaften solcher Systeme bei, dennoch war unter den konfigurativen stabilen Vertretern bisher kein Beispiel mit Porphyrinen als freie Basen.^[49,322]

Sowohl die neuartigen TAP-Bausteine mit großen *meso*-Arylresten, wie z.B. Verbindung **10d** (vgl. Kapitel 3.3), als auch geeignet funktionalisierte Henkelporphyrine, wie z.B. der Baustein **15a** (vgl. Kapitel 4.5), bildeten ideale Ausgangspunkte für die Synthese neuer β,β -verknüpfter Bisporphyrine mit deutlich erhöhtem sterischen Anspruch und daraus folgend einer mutmaßlich höheren kinetischen und/oder thermodynamischen Stabilität der Konfiguration der Porphyrin-Porphyrin-Achse.

In Analogie zu den bekannten β,β -Dimeren^[49] wurde das Dimer **23** durch Suzuki-Kupplung des β -borylierten TAPs **8d** mit dem β -bromierten TAP **10d** in einer guten Ausbeute von 71% synthetisiert (Schema 8). Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *meso*-Biphenyl-Substituenten wurde erwartet, dass die Porphyrin-Porphyrin-Achse rotationsgehindert sein sollte. Damit läge das Produkt als Racemat vor und die mutmaßlichen Enantiomere sollten sich per HPLC an chiraler Phase trennen lassen.



Schema 8. Suzuki-Kupplung des β -borylierten TAPs **8d** mit dem β -bromierten TAP **10d** zum β,β -verknüpften Dimer **23**.

Obwohl für die bisher untersuchten monomeren wie auch die dimeren Henkelporphyrine die Laufmittelkombination Dichlormethan/*n*-Hexan (verschiedene isokratische Verhältnissen) gute Trennergebnisse geliefert hatte (vgl. Kapitel 5.7 und 6.3), gelang im Falle des β,β -verknüpften Dimers **23** unter diesen Bedingungen keine Trennung. Erst der Wechsel auf das Laufmittelgemisch *i*-Propanol/*n*-Hexan (isokratisch, 5:95) ergab zwei Basislinien-getrennte Peaks. Die online im 'stopped-flow'-Modus gemessenen ECD-Spektren der beiden Peaks besaßen spiegelbildliche Kurvenverläufe und bestätigten damit das Vorliegen eines Enantiomerenpaares. Das ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers (Peak A) zeigte eine gute Übereinstimmung mit der für das *M*-konfigurierte Atropisomer berechneten ECD-Kurve, auch wenn eine deutliche Rotverschiebung des experimentellen Spektrums erkennbar war (Abbildung 77, links). Zusätzlich wies das ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers eine sehr gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten β,β -verknüpften Dimeren in der *M*-Konfiguration auf.^[49,322] Demnach war dieses Enantiomer *M*-konfiguriert, während das langsamer eluierende Enantiomer *P*-konfiguriert war (Abbildung 77, rechts).

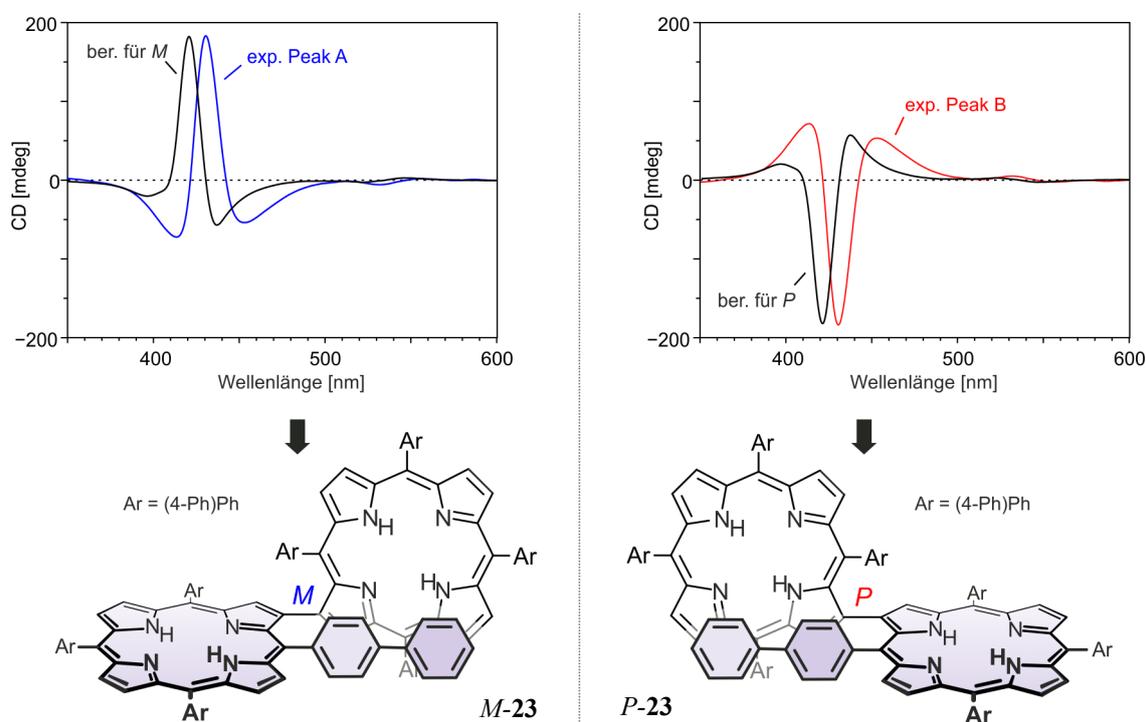


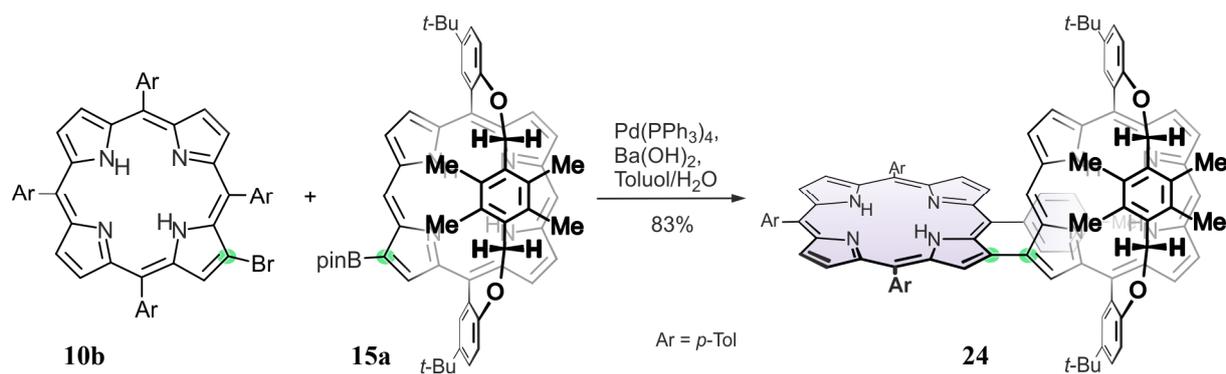
Abbildung 77. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des β,β -verknüpften, axial-chiralen Dimers **23** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten (sTD-CAM-BHLYP/def2-SVP) ECD-Kurven.

Da die Trennleistung des chromatographischen Systems bei einer Erhöhung der Säulenbeladung drastisch sank, konnten die Enantiomere selbst auf einer semi-präparativen

Säule nicht im Milligramm-Maßstab getrennt werden. Die Untersuchung der konfigurativen Stabilität der Atrop-Enantiomere musste somit indirekt erfolgen, in diesem Fall über wiederholte online-ECD-Messungen. Bei gestopptem Fluss wurde das in der ECD-Messzelle befindliche Segment des schneller eluierenden Peaks über einen Zeitraum von 120 min wiederholt vermessen. Der für online-Messungen sehr hohe ECD-Wert von 195 mdeg im Bereich der intensivsten Absorption bei 430 nm (vgl. Abbildung 77) war auch nach dieser Zeitspanne bei Raumtemperatur unverändert. Im Falle einer Atropisomerisierung unter diesen Bedingungen hätte sich die ECD-Intensität aufgrund der zunehmenden Einstellung des Gleichgewichts hin zum Racemat (mit einer ECD-Intensität gleich 0) verringern müssen. Vernachlässigt man die Diffusion zwischen der Messzelle und der angrenzenden Kapillare, so fand eine Atropisomerisierung bei Raumtemperatur nicht statt. Damit war mit der Synthese und Bestimmung der Absolutkonfiguration des Dimer **23** erstmalig ein konfigurativ stabiles β,β -verknüpftes Bisporphyrin in Form der freien Base vollständig beschrieben worden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen hatten belegt, dass das Dimer **23** einen halben Signalsatz sowohl für die Protonen- als auch die Kohlenstoff-Resonanzen besaß und folglich C_2 -symmetrisch war. Die Enantiomere waren damit Atropisomere und die Trennung des Racemats nur aufgrund der hohen energetischen Barriere für die Atropisomerisierung möglich. Im Gegensatz dazu sollten β,β -verknüpfte Bisporphyrine **24** mit einem Henkelporphyrin-Baustein unabhängig von der konfigurativen Stabilität der Porphyrin-Porphyrin-Achse chiral sein.

Die Synthese eines solchen Dimers **24** erfolgte wie im Falle des Dimers **23** durch eine Suzuki-Kupplung. Das β -bromierte TAP **10b** wurde mit dem β -borylierten Henkelporphyrin-Baustein **15a** unter den etablierten Bedingungen umgesetzt.^[49] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen belegten, dass nur das *trans*-Atropdiastereomer gebildet worden war, also jenes, das den *meso*-Arylrest und die *p*-Xylylen-Brücke auf entgegengesetzten Seiten des Henkelporphyrin-Makrocyclus trug (Schema 9). Wie erwartet besaß das Dimer **24** einen vollständigen Signalsatz und war damit C_1 -symmetrisch.



Schema 9. Suzuki-Kupplung des β -bromierten TAPs **10b** mit dem β -borylierten Henkelporphyrin **15a** zum β,β -verknüpften Dimer **24**.

Die Trennung der mutmaßlichen Enantiomere des Dimers **24** mittels HPLC an chiraler Phase gelang im gewohnten Laufmittelgemisch Dichlormethan/*n*-Hexan (mit 0.1% HNEt₂). Anders als beim Dimer **23** war die Trennleistung jedoch deutlich schlechter. Trotzdem lieferten die online-ECD-Messungen der beiden Peaks jeweils qualitativ gute, spiegelbildliche Spektren. Die Bestimmung der Absolutkonfiguration erfolgte durch den Vergleich der experimentellen ECD-Spektren sowohl mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven (sTD-CAM-B3LYP/def2-SVP, Rechnungen von T. Bruhn) als auch mit den experimentellen Kurven der Enantiomere des nicht verbrückten Dimers **23**. Die Ergebnisse dieses Vergleichs belegten, dass das schneller eluierende Enantiomer an der Porphyrin-Porphyrin-Achse *M*-konfiguriert war, während das langsamer eluierende Enantiomer dort die *P*-Konfiguration besaß (Abbildung 78). Zusätzlich waren im Dimer **24** die Porphyrin-Aryl-Achsen ebenfalls chiral, jedoch war deren Konfiguration immer entgegengesetzt und direkt abhängig von der Porphyrin-Porphyrin-Achse. Daher wurden diese Deskriptoren nicht angegeben.

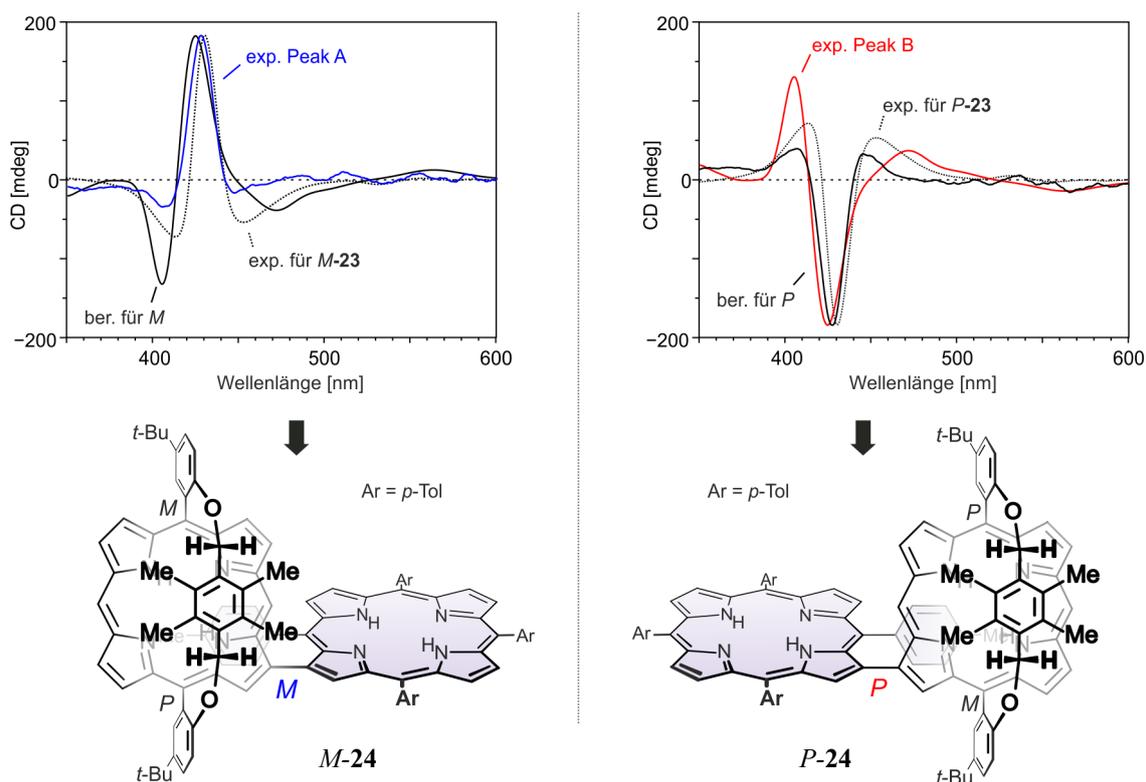


Abbildung 78. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des β,β -verknüpften axial-chiralen Dimers **24** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren sowohl mit quantenchemisch berechneten (sTD-CAM-B3LYP/def2-SVP) ECD-Kurven als auch mit den experimentellen Kurven der Enantiomere des 'klassischen' TAP-Dimers **23**.

Im Dimer **24** war die sterische Hinderung der Rotation um die Porphyrin-Porphyrin-Achse aufgrund des deutlich kleineren Tolyrestes in einer *meso*-Position und wegen des gleichzeitigen Fehlens eines zweiten achsennahen *meso*-Substituenten deutlich geringer als im Dimer **23**. Allerdings waren im Falle des Bisporphyrins die Atropisomere keine energetisch gleichwertigen Enantiomere, sondern Atrop-Diastereomere und folglich energetisch unterschiedlich. Die Raumauffüllung der sterisch anspruchsvollen *p*-Xylylen-Brücke bewirkte, dass das *trans*-Isomer energetisch deutlich günstiger war als das Atropisomer mit dem *meso*-Arylrest und der Brücke auf derselben Seite des Henkelporphyrin-Makrocyclus (das *cis*-Isomer). Während das Auftreten von konfigurativen stabilen Enantiomeren im Falle des Dimers **23** auf der kinetischen Stabilität der Atropisomere beruhte, war das Vorliegen nur eines Enantiomerenpaares (und nicht aller vier denkbaren Diastereomere) beim Dimer **24** thermodynamisch begründet. Das Vorliegen konfigurativer stabiler Atrop-Enantiomere für die zwei β,β -verknüpften Dimere **23** und **24** war somit, obwohl diese Verbindungen strukturell nah verwandt waren, unterschiedlichen Ursprungs.

Die weitere Untersuchung dieser zwei komplementären Ansätze, besonders im Hinblick auf chirale Oligoporphyrine, erscheint für zukünftige Arbeiten lohnenswert.

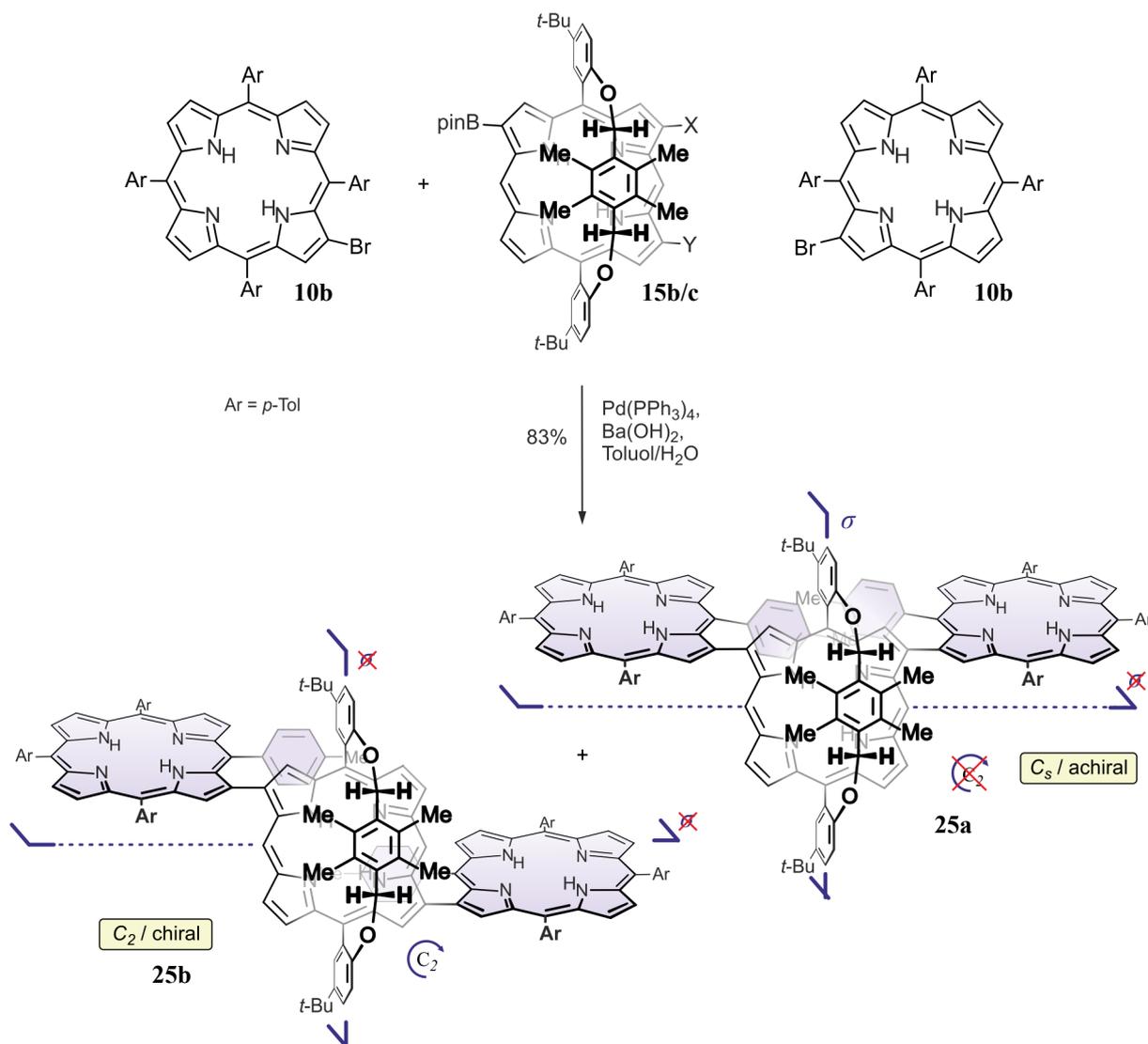
7.3 *Synthese und Absolutkonfiguration des ersten β,β -Trimers*

Die Synthese direkt verknüpfter Oligoporphyrine hat im Laufe der letzten Jahrzehnte eine breite Palette an neuartigen Verbindungen hervorgebracht (siehe Kapitel 2).^[94] Doch obwohl z.B. *meso,meso*-gekuppelte Systeme mit definierten Kettenlängen bis hin zu 128 Porphyrin-Einheiten^[304] und für *$\beta,meso$* -verknüpfte Vertreter immerhin Trimere bekannt sind,^[83] gab es bis zu dieser Arbeit kein einziges Beispiel eines linearen Tri- oder höheren Oligomers mit ausschließlich *β,β* -Verknüpfungen.^[238] Als Ursache hierfür lässt sich das Fehlen geeignet *β* -funktionalisierter Monomere vermuten, denn erst vor wenigen Jahren beschrieb die Gruppe um A. Osuka erstmalig die Synthese solcher Bausteine.^[187]

Die *β* -borylierten Henkelporphyrine **15b** und **15c** sollten sich aufgrund der Anordnung der zwei funktionalisierten *β* -Positionen zum Aufbau linearer Trimere mit ausschließlich *β,β* -Verknüpfungen eignen. Analog zur Synthese des *β,β* -verknüpften Dimers **24** wurde das Gemisch dieser zwei Regioisomere **15b** und **15c** mit zwei Äquivalenten *β* -bromiertem TAP **10b** umgesetzt. In sehr guten Ausbeuten erhielt man laut massenspektrometrischen und ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwei regioisomere Trimere, die jeweils nur einen halben Satz an ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen besaßen (Schema 10). Alle Versuche, diese Isomere säulenchromatographisch zu trennen, blieben jedoch, genau wie zuvor bei den *β* -borylierten Henkelporphyrinen **15b** und **15c** (vgl. Kapitel 4.5), erfolglos.

Weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchungen des Gemisches in Kombination mit der Analyse der Symmetrieeigenschaften der zwei Trimere belegten, dass die erwarteten Produkte durchaus gebildet worden waren, beide in jeweils nur einer relativen Konfiguration. In beiden Strukturen waren die achsennahen *meso*-Tolylreste aufgrund des sterischen Einflusses der Henkel-Einheit auf derselben Seite des zentralen Henkelporphyrin-Makrocyclus angeordnet (also *cis* zueinander, vergleiche *$\beta,meso$* -Trimere in Kapitel 3.4), während sich die *p*-Xylylen-Brücke auf der anderen Seite des zentralen Porphyrin-Rings befand. Dem Trimer **25a** wurde vorläufig eine C_2 -symmetrische Struktur zugeordnet, die damit also chiral wäre, das Trimer **25b** hingegen sollte eine C_{2v} -symmetrische Struktur

aufweisen. Da die Porphyrin-Porphyrin-Achsen im Trimer **25b** chiral, aber entgegengesetzt konfiguriert, waren, handelte es sich jedoch insgesamt um eine *meso*-Verbindung, die folglich achiral war (siehe Spiegelebene in Schema 10). Eine Bestätigung dieser dreidimensionalen Strukturen lieferten HPLC- und ECD-Untersuchungen.



Schema 10. Synthese der β,β -verknüpften Trimere **25a** und **25b** durch Suzuki-Kupplung des β -bromierten TAPs **10b** mit dem Gemisch der β -borylierten Henkelporphyrine **15b** und **15c** und Symmetrieeigenschaften der gebildeten Produkte.

Mittels HPLC an chiraler Phase wurde das Produktgemisch in drei Komponenten getrennt (Abbildung 79, links). Peak B zeigte in der ECD-Spur bei verschiedenen Wellenlängen kein ECD-Signal und wurde somit dem achiralen Regioisomer **25a** zugeordnet. Die ECD-Signale der Peaks A und C, gemessen bei 420 nm, besaßen entgegengesetzte Vorzeichen und repräsentierten folglich die zwei Enantiomere des chiralen Trimers **25b**. Das offline

gemessene UV-Vis-Spektrum des Gemisches von **25a** und **25b** (Abbildung 79, rechts) war identisch mit den online-UV-Vis-Spektren der drei Peaks im Chromatogramm, die relative Lage der zwei β,β -Verknüpfungspositionen war also ohne Einfluss auf die UV-Vis-Absorption. Auch die Trimere **25a** und **25b** wurden während der online-Messungen in Abwesenheit einer Base durch Spuren von Salzsäure protoniert (vgl. Kapitel 7.1). Durch Integration der einzelnen Peakflächen wurde belegt, dass die zwei Regioisomere im Verhältnis von 1:1 vorlagen, ebenso wie die zwei Enantiomere des Trimers **25a** natürlich als Racemat, also auch im Verhältnis 1:1, gebildet worden waren (Abbildung 79, links). Dieser Befund entsprach den Erwartungen, da das β -borylierte Henkelporphyrin als 1:1-Gemisch der zwei Regioisomere **15b/c** eingesetzt worden war, wovon eines, nämlich **15b**, achiral war, das andere hingegen, nämlich **15c**, als Racemat vorgelegen hatte (vgl. Kapitel 4.5).

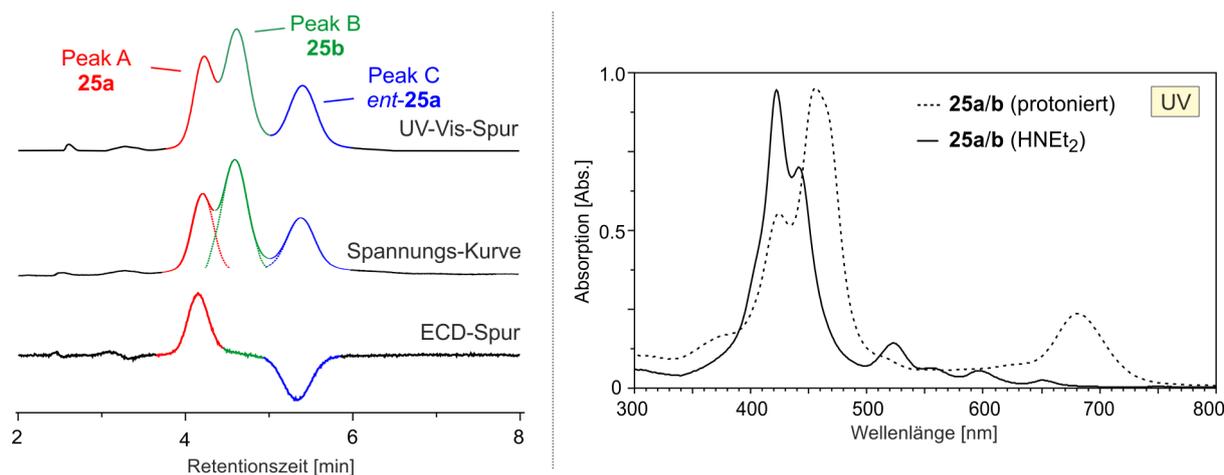


Abbildung 79. HPLC-ECD-Chromatogramm (Chiralpak[®] IA, *i*-Propanol/*n*-Hexan 15/85, links) und UV-Vis-Spektren der protonierten und nicht protonierten Formen des Produktgemisches der Trimere **25a** und **25b**.

Als Grundlage für die notwendigen ECD-Rechnungen führte T. Bruhn eine Konformationsanalyse des chiralen Trimers **25b** durch. Hierbei fanden sich unter der einschränkenden Rahmenbedingung,^[324] dass die optimierte Struktur C_2 -symmetrisch vorliegen sollte, zwei energetisch relevante Konformere. Zusätzlich lieferte die Optimierung ohne jedwede Einschränkungen ein weiteres, C_1 -symmetrisches Konformer (Abbildung 80). Obwohl alle drei Konformere deutlich unterschiedliche Winkel an den jeweiligen Porphyrin-Porphyrin-Achsen aufwiesen, waren die zugehörigen berechneten ECD-Kurven qualitativ sehr ähnlich. Lediglich die Intensitäten der einzelnen Banden innerhalb und zwischen den Isomeren variierte leicht. Dieser Befund unterschied sich deutlich von den Ergebnissen, welche für das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1f** erhalten worden waren (vgl. Kapitel 7.1). Für

diese Systeme hatte die Winkeländerung zwischen den zwei Chromophor-Untereinheiten drastisch veränderte – teilweise nahezu spiegelbildliche – ECD-Kurven geliefert. Die Boltzmann-gewichteten ECD-Kurven lieferten letztendlich das Gesamtspektrum, welches für die Zuordnung der Absolutkonfiguration genutzt wurde.

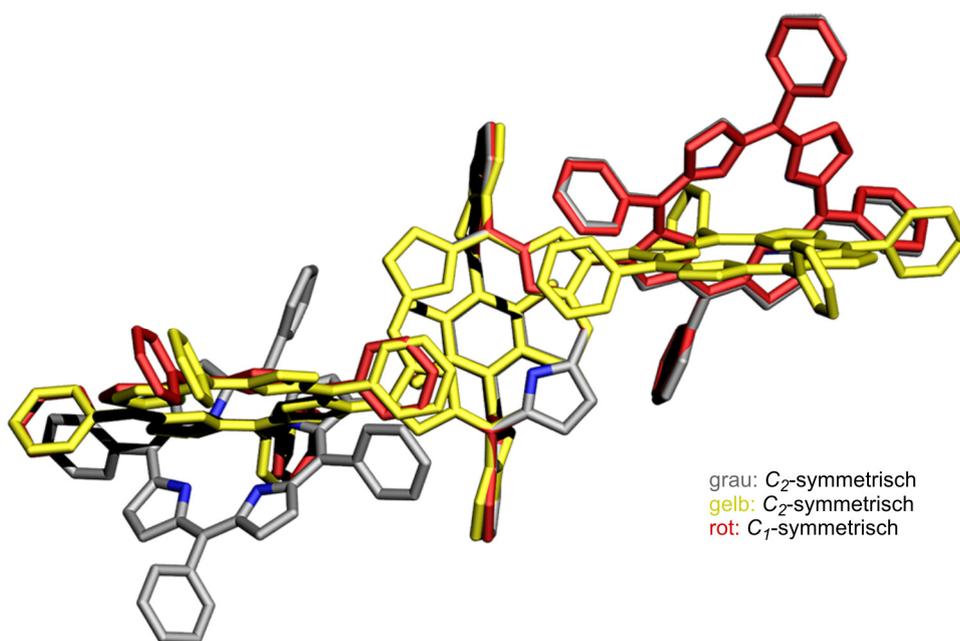


Abbildung 80. Darstellung der überlagerten, energetisch relevanten Konformere des β,β -verknüpften Trimers **25b**: Hauptkonformer (> 90% populiert, grau, C₂-symmetrisch), Nebenkonformer 1 (gelb, C₂-symmetrisch) und Nebenkonformer 2 (rot, C₁-symmetrisch). Methyl- und *t*-Butyl-Gruppen, sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Zur Bestimmung der Absolutkonfigurationen der Enantiomere des Trimers **25b** wurden ECD-Spektren der beiden mutmaßlichen Enantiomere im 'stopped-flow'-Modus gemessen. Erwartungsgemäß zeigten die ECD-Kurven einen spiegelbildlichen Kurvenverlauf. Der Vergleich der experimentellen mit den von T. Bruhn berechneten ECD-Kurven (sTD-CAM-BHLYP/def2-SVP) ergab für das schneller eluierende Enantiomer des Trimers **25b** (Peak A) die *M,M*-Konfiguration an den Porphyrin-Porphyrin-Achsen, während das langsamer eluierende Enantiomer *P,P*-konfiguriert war. Auch im Falle des Trimers **25b** waren die Porphyrin-Aryl-Achsen des Henkelporphyrin-Bausteins chiral, allerdings waren die Konfigurationen dieser Achsen nicht unabhängig von den Porphyrin-Porphyrin-Achsen, sondern durch diese vorgegeben. Um Verwechslungen auszuschließen, wurde auf die Nennung der Deskriptoren der Porphyrin-Aryl-Achsen verzichtet und es wurden nur die β,β -Achsen benannt.

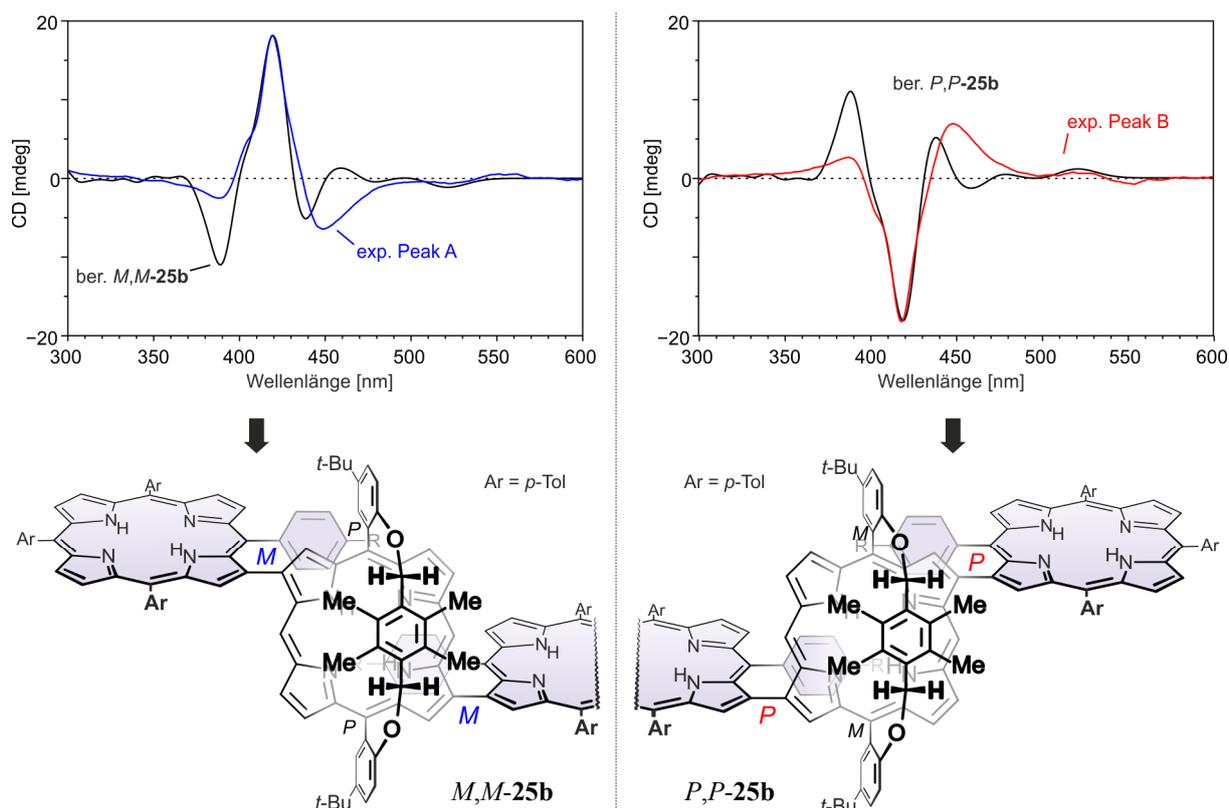


Abbildung 81. Zuordnung der Absolutkonfigurationen des β,β -verknüpften, axial-chiralen Trimers **25b** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten (STD-CAM-BHLYP/def2-SVP) ECD-Kurven.

Die β,β -verknüpften, axial-chiralen Trimere **25a** und **25b** waren somit vollständig stereochemisch charakterisiert worden. Die Trennung der Regioisomere in präparativem Maßstab wäre aufgrund der akzeptablen Trennleistung des HPLC-chromatographischen Systems zwar möglich gewesen, jedoch waren keine zusätzlichen Erkenntnisse bei Untersuchungen der aufgereinigten Isomere zu erwarten. Daher wurde auf eine Isolierung der einzelnen Komponenten verzichtet.

Zeitgleich zu den eigenen Arbeiten gelang der Gruppe um A. Osuka ebenfalls die Synthese direkt β,β -verknüpfter Trimere, ausgehend von β -borylierten 5,15-Diarylporphyrinen.^[325] Diese Trimere besaßen jedoch keinerlei Substituenten an den Achsen-nahen *meso*-Positionen und sie bestanden ausschließlich aus klassischen, nicht verbrückten Porphyrin-Bausteinen. Daher waren die Porphyrin-Porphyrin-Achsen dieser Systeme sterisch nicht gehindert, so dass freie Drehbarkeit um deren Bindung bestand. Folglich waren diese Systeme weder chiral noch zeigten sie andere stereochemische Besonderheiten.

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen β,β -verknüpften Trimere **25a** und **25b** waren somit vom Verknüpfungstyp neuartig und das Trimer **25b** war sogar das erste System mit zwei direkten β,β -Achsen dessen vollständige Absolutkonfiguration aufgeklärt wurde.

Ausgehend von den drei- und vierfach β -borylierten Henkelporphyrinen **15d** und **15e** sollte die Synthese noch größerer Oligoporphyrin-Systeme möglich sein. Ebenfalls interessant wäre die Synthese nicht-linearer, sondern 'U-förmiger' Porphyrin-Trimere, ausgehend vom β -borylierten Henkelporphyrin **15g** (Abbildung 82).

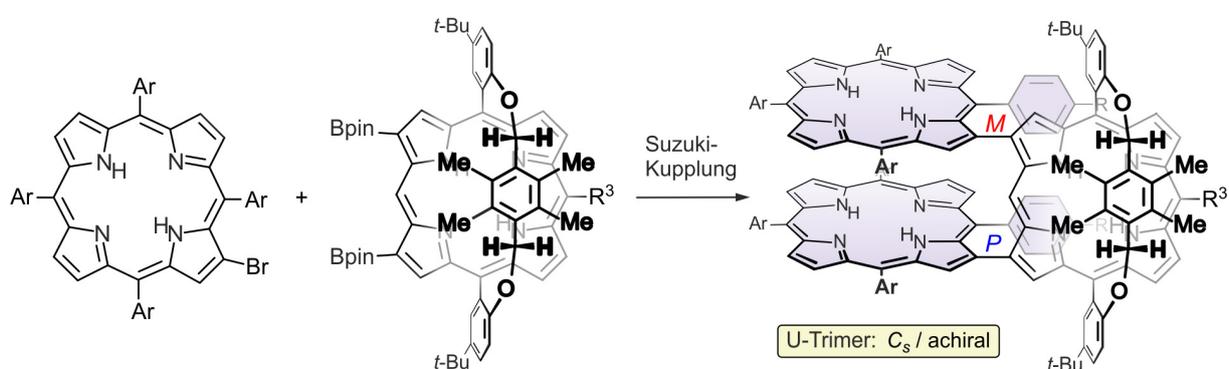


Abbildung 82. Möglicher Zugang zu 'U-förmigen' direkt β,β -verknüpften Porphyrin-Trimeren.

Aufbauend auf den hier beschriebenen synthetischen Konzepten und unter Einbeziehung der stereochemischen Erkenntnisse sollte in unserer Gruppe der Zugang und die stereochemische Beschreibung weiterer komplexer Oligoporphyrine mit einer Henkelporphyrin-Untereinheit möglich sein. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegten die überaus interessanten wie herausfordernden Eigenschaften Henkelporphyrin-basierter Oligoporphyrine und lassen weitere Untersuchungen an solchen Systemen, insbesondere an chiralen Vertretern, sehr lohnenswert erscheinen.

8 Aufklärung der Stereostruktur neuartiger Indaphyrin-Derivate

Neben Porphyrinen mit ihrem intakten, vollständig π -konjugierten tetrapyrrolischen Grundgerüst sind seit einigen Jahren sogenannte Porphyrinoide ins Zentrum der Porphyrin-Forschung gerückt. Als Porphyrinoide werden allgemein Strukturen bezeichnet, die sich vom klassischen Porphyrin-Grundkörper Porphin ableiten lassen, aber teils deutliche strukturelle Unterschiede im Makrocyclus aufweisen. So sind zum Beispiel in der Klasse der Subporphyrine^[326,327] nur drei Pyrroleinheiten zu einem cyclischen System verknüpft, während ' π -expandierte' Porphyrine^[328] aus mindestens fünf Pyrrol-Bausteinen^[329] aufgebaut sind, wobei sogar bereits Vertreter mit einer zweistelligen Zahl an Pyrrolen^[330,331] synthetisiert wurden. Neben der Anzahl der Pyrroleinheiten kann auch deren Art und Verknüpfung innerhalb des Porphyrinoids modifiziert sein. Bekannteste Beispiele solcher Strukturen sind *N*-invertierte Porphyrine^[332-334] und siamesische Zwillingsporphyrine.^[335,336] Neben Beispielen mit Kombinationen der genannten Modifikationen (z.B. *N*-invertiert und ' π -expandiert')^[337] sowie unzähligen exotischen Strukturtypen sind verschiedenste Porphyrinoide mit einer modifizierten Pyrroleinheit bekannt. Die Modifikation kann dabei durch den Austausch des Pyrrol-Stickstoffs oder eines der Kohlenstoffe gegen andere Elemente, z.B. Kohlenstoff,^[338,339] Sauerstoff,^[340,341] Schwefel^[342] oder Selen,^[343] erfolgen. Bekannt sind auch Beispiele mit kontrahierten,^[344,345] erweiterten^[346,347] oder gespaltenen Pyrroleinheiten.^[348,349]

In der Arbeitsgruppe von Prof. C. Brückner (University of Connecticut) wurde im Laufe der letzten Jahre eine breite Palette an Pyrrol-modifizierten Porphyrinoiden untersucht.^[218,350-352] Ausgangspunkt dieser Arbeiten waren β,β' -*cis*-dihydroxylierte Tetraarylchlorine, die wiederum durch die OsO₄-vermittelte Oxidation der entsprechenden Tetraarylporphyrine erhalten worden waren.^[216,353] Diese Verbindungen besaßen einen aktivierten Pyrrolring, welcher oxidativ gespalten werden kann. Der resultierende, instabile Secochlorin-Dialdehyd reagierte abhängig von der Anwesenheit weiterer Reagenzien u.a. zu Porphodionen,^[219] Porpholactonen,^[223] Porpholactamen^[223] oder chiralen Morpholinochlorinen.^[288] Die stereochemische Untersuchung und Aufklärung der Absolutkonfigurationen dieser chiralen Porphyrinoide aus der Gruppe um C. Brückner erfolgte in enger Kooperation mit unserer Arbeitsgruppe.^[322,354]

In Abwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners führte die oxidative Spaltung der aktivierten Pyrroleinheit des β,β' -*cis*-dihydroxyliertes TPPs **26** zwar weiterhin zum instabilen

Secochlorin-Dialdehyd **27**, der dann jedoch *in situ* zwei intramolekulare Friedel-Crafts-Hydroxyalkylierungen je einer Aldehydgruppe mit dem benachbarten Phenylrest durchlief. Nach weiteren Oxidationsschritten wurde das sog. Indaphyrin **28** gebildet (Abbildung 83).^[355] Dieses lag als helikal-chirale Verbindung vor und war als racemisches Gemisch entstanden. Die Insertion verschiedener zweiwertiger Metalle (Zn, Cu, Pt, Ni) lieferte die ebenfalls chiralen Metallo-Indaphyrine **M-28**.^[221] Die Trennung der Enantiomere der freien Base **28** und der metallierten Indaphyrine **M-28** mittels HPLC an chiraler Phase gelang im Rahmen der Doktorarbeit von D. Götz.^[322] Zusätzlich wurde die Absolutkonfiguration dieser Verbindungen durch ECD-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen vollständig bestimmt.^[221,322]

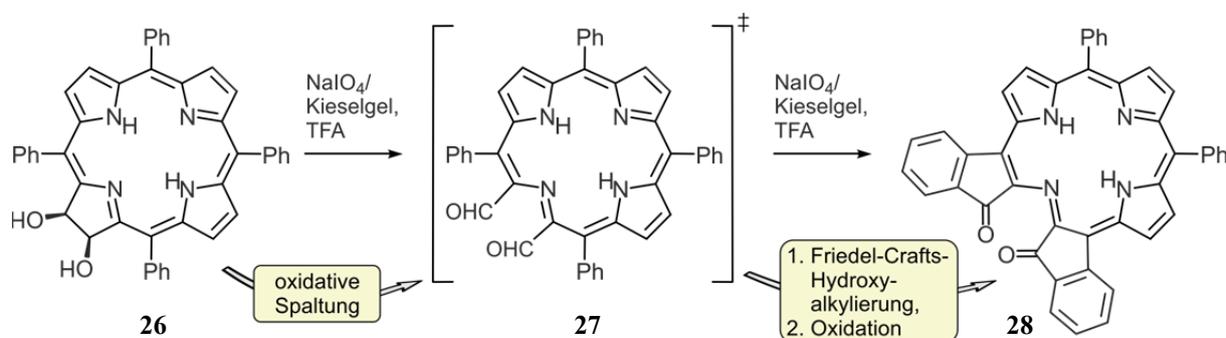
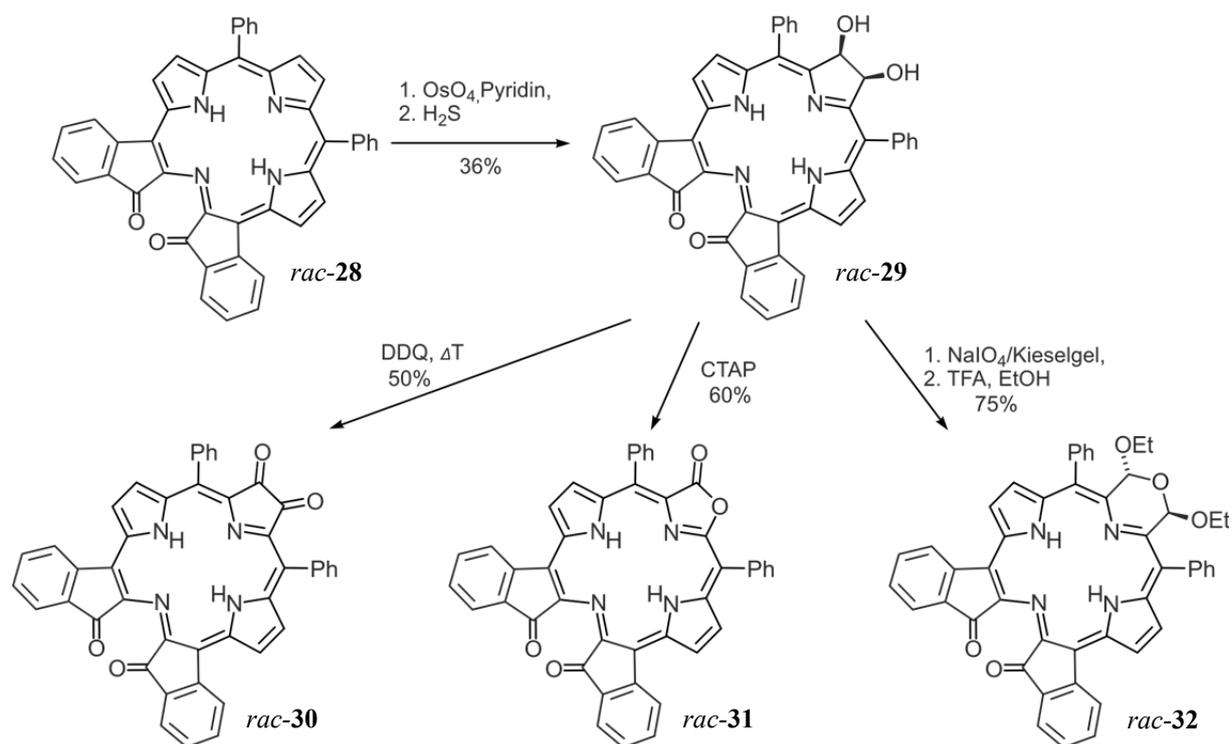


Abbildung 83. Zugang zum Indaphyrin **28** (helikal-chiral, racemisches Gemisch) ausgehend von β,β' -*cis*-dihydroxyliertem TPP **26** durch oxidative Spaltung der aktivierten Pyrroleinheit und *In-situ*-Reaktion des gebildeten Secochlorin-Dialdehyds **27** durch Friedel-Crafts-Hydroxyalkylierung und anschließende direkte Oxidation.

Kürzlich gelang in der Arbeitsgruppe um C. Brückner die β,β' -*cis*-Dihydroxylierung des Indaphyrins **28** zum Indabacteriochlorin-Diol **29**. Die Reaktion erfolgte ausschließlich am Pyrrolring gegenüber des *seco*-Pyrrols. Die Bildung des regioisomeren Indaisobacteriochlorins wurde nicht beobachtet. Die erneute Aktivierung einer Pyrroleinheit ermöglichte die Anwendung verschiedener synthetischer Transformationen aus dem „Brückner-Repertoire“.^[222] Letztlich gelang den Mitarbeitern um C. Brückner ausgehend vom Indabacteriochlorin-Diol die Synthese des Indachlorin-Dions **30**, des Indachlorin-Lactons **31** und des Indamorpholinochlorins **32** (Schema 11).^[355] Analytische Proben dieser Verbindungen wurden zur Bestimmung der Absolutkonfigurationen in unserer Gruppe weiter untersucht.



Schema 11. OsO_4 -vermittelte Dihydroxylierung des racemischen Indaphyrins **28** zum Indachlorin-Diol **29**. Umsetzung dieser Zwischenstufe mit DDQ unter erhöhter Temperatur zum Indachlorin-Dion **30**, bzw. mit Cetyltrimethylammoniumpermanganat zum Indachlorin-Lacton **31** oder mit Natriumperiodat unter sauren Bedingungen in Gegenwart von Ethanol zum Indamorpholinochlorin **32** (relative Konfiguration der helikal-chiralen Indanon-Struktur im Vergleich zum Morpholin-Teil ist nicht dargestellt.).

Die UV-Vis-Spektren der Indachlorine **29** - **32** zeigten sowohl im Vergleich mit dem Indaphyrin **28** als auch zu klassischen Bacteriochlorinen^[352] deutliche Veränderungen. Alle Absorptionsbanden, besonders jedoch die langwelligen, waren stark verbreitert und insgesamt deutlich bathochrom verschoben. Die Vertreter mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (Indachlorin-Dion **30** und Indachlorin-Lacton **31**) zeigten zwei intensive Soret-artige Banden im Bereich von 400 nm bis 600 nm, während im Falle der Indachlorine mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb des modifizierten Pyrrolrings (Indachlorin-Diol **29** und Indamorpholinochlorin **32**) nur eine Soret-Bande um 550 nm detektiert wurde (Abbildung 84). T. Bruhn führte für die Verbindungen **28** - **32** detaillierte Konformationsanalysen und, darauf aufbauend, Berechnungen der UV-Vis-Spektren durch.^[221] Diese Untersuchungen dienten als Grundlage für die spätere Berechnung der ECD-Kurven der Indachlorine.

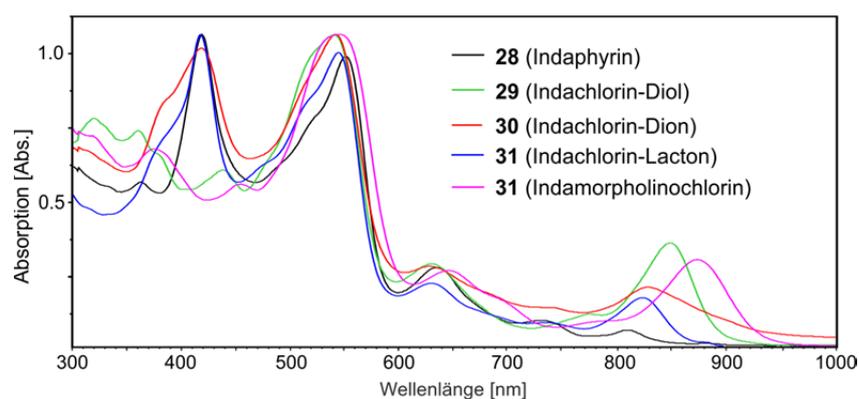


Abbildung 84. Vergleich der UV-Vis-Spektren des Indaphyrins **28** und der verschiedenen Indachlorine **29 - 32**, gelöst in Dichlormethan. Spektren skaliert auf die intensivste Bande.

Parallel zu den quantenchemischen Rechnungen von T. Bruhn gelang die Trennung der jeweiligen racemischen Gemische der chiralen Indachlorin-Derivate **29 - 32** mittels HPLC an chiraler Phase. Die ECD-Spektren der zugehörigen Enantiomere wurden online im 'stopped-flow'-Modus gemessen.

Die Absolutkonfiguration des Indaphyrins **28** war bereits aus Vorarbeiten von D. Götz bekannt.^[221,322] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit (sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe im modifizierten Pyrrol) und der guten Übereinstimmung sowohl der UV-Vis- als auch der ECD-Spektren der Verbindungen **28**, **30** und **31** gelang die Zuordnung der Absolutkonfiguration des Indachlorin-Dions **30** und des Indachlorin-Lactons **31** durch den Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit jenen des bekannten Indaphyrins **28**. Die schneller eluierenden Enantiomere der Verbindungen **30** und **31** besaßen demnach die P_L -Konfiguration (Abbildung 85, links; Erläuterung der Nomenklatur in Abbildung 86), während den langsamer eluierenden Enantiomeren die M_L -Konfiguration (Abbildung 85, rechts) zugeordnet wurde.

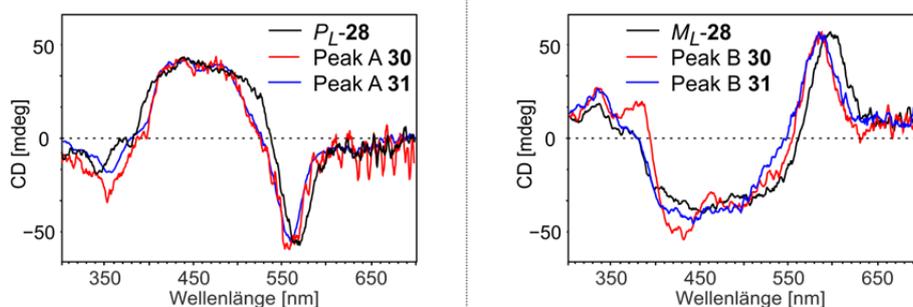


Abbildung 85. Vergleich der experimentellen ECD-Spektren der Indachlorin-Derivate **30** und **31** und des Indaphyrins **28**. Den schneller eluierenden Enantiomeren wurde aufgrund der guten Übereinstimmung der ECD-Kurven die P_L -Konfiguration zugeordnet, den langsamer eluierenden Enantiomeren die M_L -Konfiguration.

Zwar können die Indaphyrine und -chlorine gemäß CIP-Nomenklatur über die helikale Chiralität der zwei Indanon-Einheiten beschrieben werden, jedoch wurde im Rahmen dieser Arbeit die sog. Schleifennotation verwendet. Diese war bereits in früheren Arbeiten zur möglichst präzisen stereochemischen Beschreibung der Morpholinochlorine eingeführt worden und basiert auf der Helizität des makrocyclischen Rückgrats.^[322,354,355] Zur Bestimmung des Deskriptors wurde das jeweilige Indachlorin-Derivat entlang der *N-N*-Achse betrachtet, wobei sich die gespaltene Pyrroleinheit vorne befand. Der Drehsinn (*P* oder *M*) ergab sich aus der Anordnung des vorderen makrocyclischen Fragments im Vergleich zum hinteren Bereich. Um die Verwendung der Schleifennotation deutlich erkennbar zu machen, wurde dem Stereodeskriptor ein tiefgestelltes L beigefügt (von engl. 'loop' = 'Schleife', *P_L* und *M_L*). Dieses Verfahren ist exemplarisch am *P_L*-konfigurierten Enantiomer des Indachlorin-Dions **30** gezeigt (Abbildung 86, links).

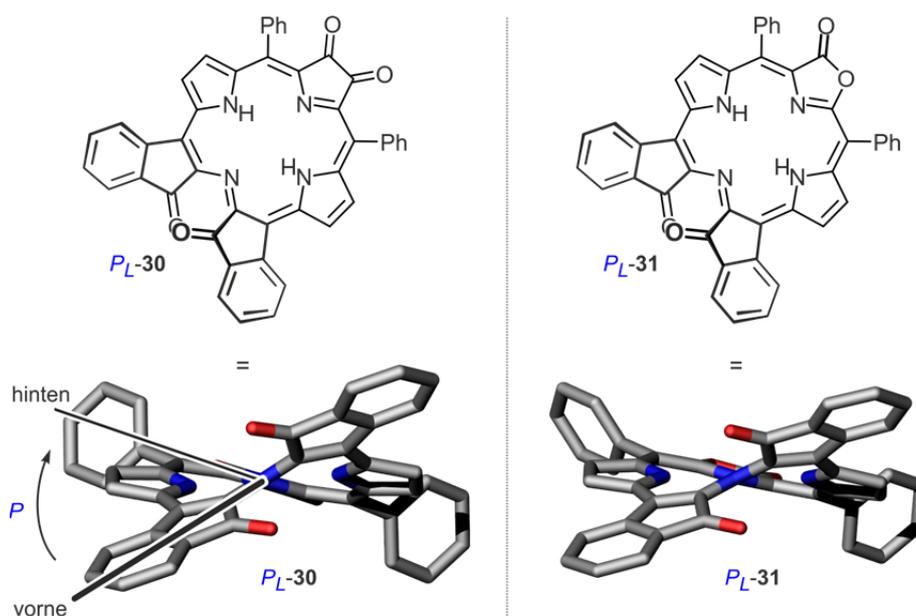


Abbildung 86. Formeldarstellungen (oben) und berechnete Minimumstrukturen (unten) der *P_L*-konfigurierten Enantiomere der Indachlorin-Derivate **30** (links) und **31** (rechts) und Zuordnung des Stereodeskriptors über die Helizität des Makrocyclus: Der Drehsinn wurde hierbei aus der Ansicht entlang der *N-N*-Achse bestimmt.

Die Unterschiede der UV-Vis-Spektren der Indachlorine mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb des modifizierten Pyrrolrings (Indachlorin-Diol **29** und Indamorpholinochlorin **32**) im Vergleich zu den Derivaten **28**, **30** und **31** zeigten, dass die Chromophore dieser Verbindungen nicht vergleichbar waren. Daher wäre die Zuordnung der Absolutkonfigurationen der Verbindungen **29** und **32** durch den Vergleich experimenteller ECD-Spektren mit jenen der Verbindungen **30** und **31** nicht zweifelsfrei zuverlässig gewesen.

Die Aufklärung der Absolutkonfigurationen erfolgte daher durch quantenchemische ECD-Rechnungen.

Die von T. Bruhn berechnete ECD-Kurve (TD-B3LYP/def2-SVP//B3LYP-D3/def2-SVP) des M_L -konfigurierten Enantiomers des Indachlorin-Diols **29** zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers. Diesem wurde folglich die M_L -Konfiguration zugeordnet, während das langsamer eluierende Enantiomer die P_L -Konfiguration besaß (Abbildung 87). Im Falle der Verbindung **29** waren die Kohlenstoffatome des modifizierten Pyrrolrings ebenfalls stereogen, allerdings war deren Konfiguration ohne Einfluss auf die Stereo-Eigenschaften und nur die Helizität der Indanon-Einheiten entscheidend ($P_L, R, S = P_L, S, R$). Daher konnte auf eine explizite Nennung der Deskriptoren der Stereozentren verzichtet werden.

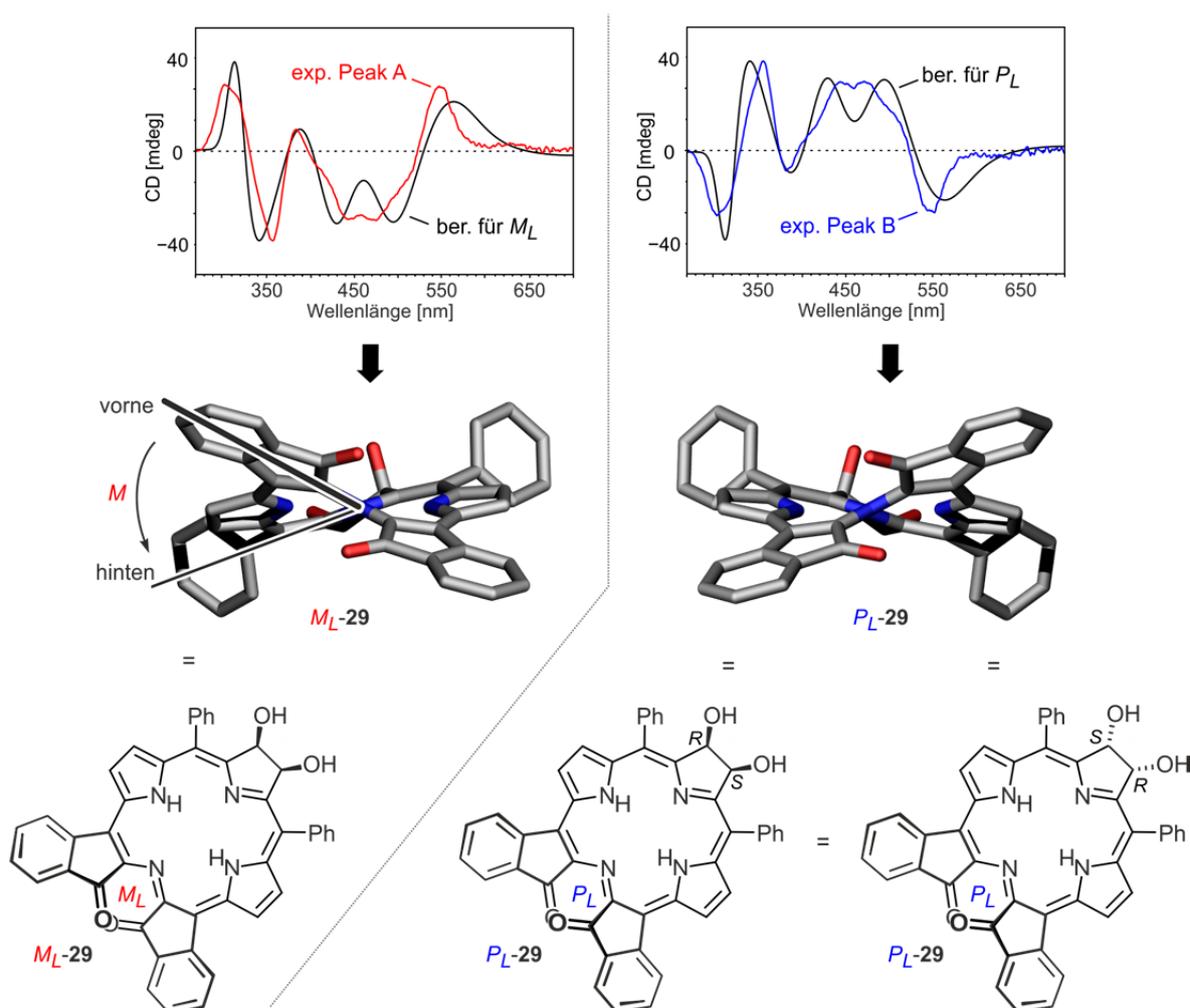


Abbildung 87. Zuordnung der Absolutkonfigurationen (oben) des Indachlorin-Diols **29** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten (TD-B3LYP/def2-SVP//B3LYP-D3/def2-SVP) ECD-Kurven und Veranschaulichung der stereostrukturellen Besonderheiten anhand der Formeldarstellungen (unten).

Auch beim Indamorpholinchlorin **32** besaß der modifizierte Pyrrolring Stereozentren, jedoch war im Laufe der Synthese aufgrund des Reaktionsmechanismus nur ein Diastereomer gebildet worden.^[221,356] Die Konfiguration dieser Stereozentren war durch die Helizität vorgegeben (Abbildung 88, unten). Die Absolute Konfiguration des Indamorpholinchlorins **32** wurde ebenfalls durch den Vergleich experimenteller ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven aufgeklärt. Die von T. Bruhn berechnete ECD-Kurve (TD-B3LYP/def2-SVP//B3LYP-D3/def2-SVP) des P_L -konfigurierten Enantiomers zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen ECD-Spektrum des schneller eluierenden Enantiomers. Diesem wurde folglich die P_L -Konfiguration zugeordnet, während das langsamer eluierende Enantiomer die M_L -Konfiguration besaß (Abbildung 88).^[221]

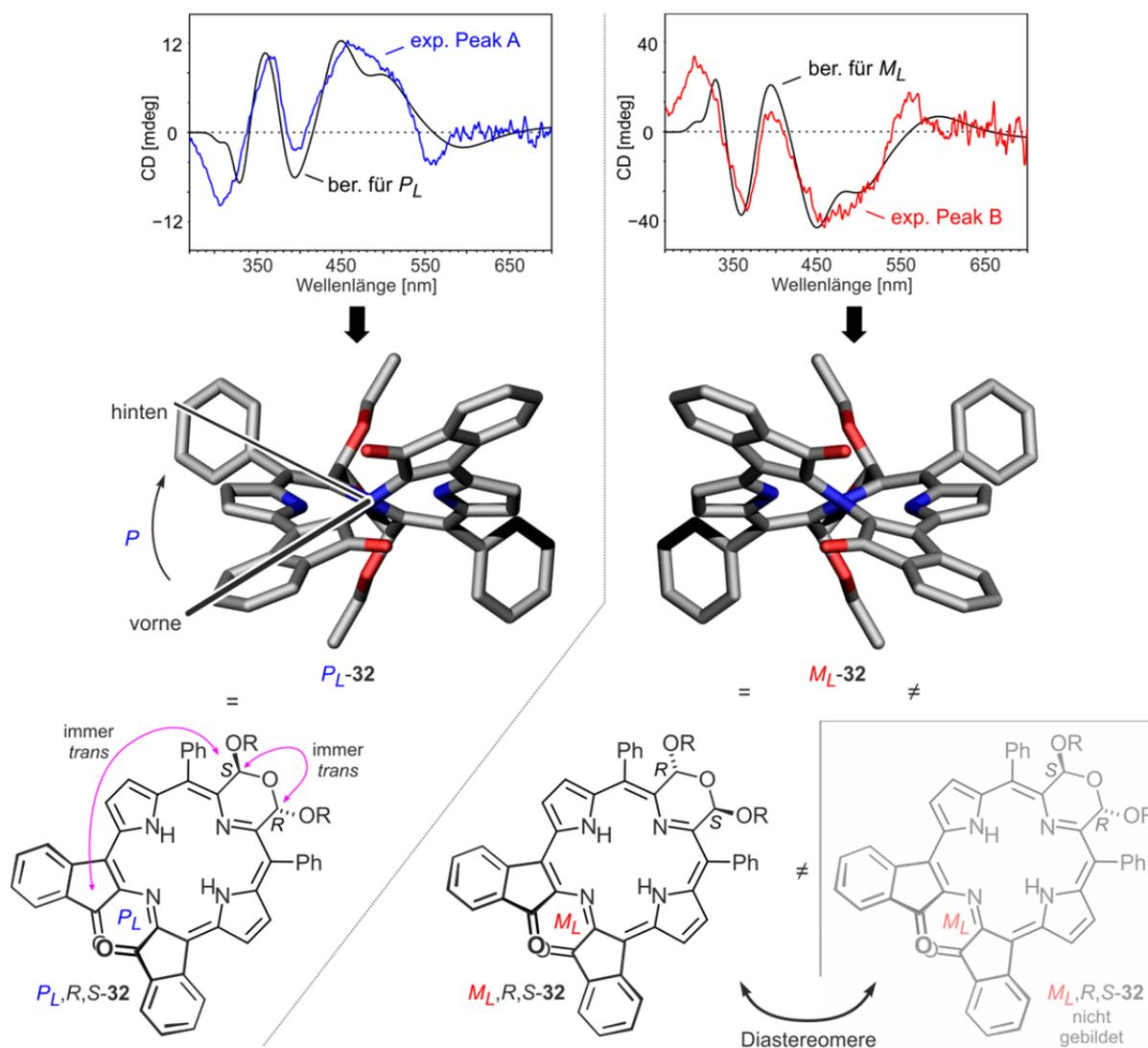


Abbildung 88. Zuordnung der Absolute Konfigurationen des Indamorpholinchlorins **32** durch Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit quantenchemisch berechneten (TD-B3LYP/def2-SVP//B3LYP-D3/def2-SVP) ECD-Kurven.

Die Indachlorine sind eine synthetisch wie stereochemisch interessante Substanzklasse, mit einer beachtlichen Verdrillung des Makrocyclus. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um C. Brückner gelang im Rahmen dieser Arbeit die vollständige Aufklärung der absoluten Stereostrukturen aller bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungen.^[221]

9 Zusammenfassung

Vor über einem Jahrhundert nahm die Chemie der Tetrapyrrole ihren Anfang im Bereich der klassischen Naturstoffchemie. Bahnbrechende Arbeiten zur Strukturaufklärung der grünen Blattfarbstoffe, nämlich der Chlorophylle,^[15] und des roten Blutbestandteils Häm^[7-9] im frühen 20. Jahrhundert begründeten eines der bedeutendsten Forschungsgebiete innerhalb der Chemie. Mittlerweile nehmen rein synthetische Vertreter, insbesondere jene aus dem Bereich der Porphyrine, eine wichtige Rolle in verschiedensten Bereichen der Naturwissenschaften ein. Die medizinische Forschung setzt Tetrapyrrole in der photodynamischen Krebstherapie ein, Physiker nutzen verwandte Systeme für photophysikalische Untersuchungen, Biologen ergründen die Biosynthese und die Abbaupfade natürlicher tetrapyrrolischer Pigmente und in der Materialwissenschaft werden Porphyrine als Farbstoffe in Grätzel-Zellen eingesetzt.^[29] Maßgeschneiderte photophysikalische Eigenschaften und eine definierte dreidimensionale Struktur sind dabei für moderne Anwendungen meist notwendige Voraussetzungen. Neben monomeren Porphyrinen kommen sehr häufig auch Systeme aus mehreren gezielt verknüpften Bausteinen oder hybride Strukturen mit Vertretern anderer Substanzklassen (z.B. Fullerene, Perylene) zum Einsatz.^[94,357,358]

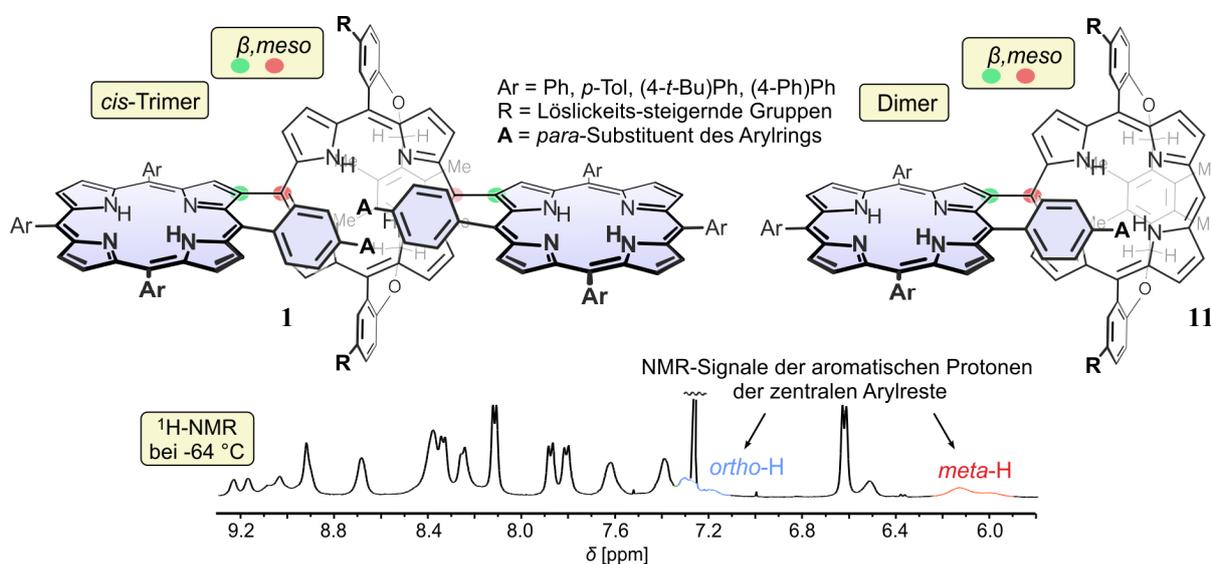
Obwohl jedoch im vermutlich prominentesten Tetrapyrrol-basierten System, der Lichtsammelfalle der photosynthetisch aktiven Pflanzen, die wichtigsten Chromophore in einem chiralen, C_2 -symmetrischen Arrangement anordnet sind,^[5] waren bisher chirale Struktur motive im Bereich der modernen synthetischen Porphyrinchemie kaum von Relevanz. Vermutlich war die hohe inhärente Symmetrie des Porphyrin-Grundkörpers ein großes Hindernis beim Design chiraler Systeme, seien es monomere Strukturen oder Verbindungen mit mehreren Tetrapyrrol-Untereinheiten. Die aktuell zunehmende Anzahl und Bedeutung synthetischer chiraler Porphyrin-Systeme belegt jedoch die Bedeutung solch optisch aktiver Chromophore. Aufgrund der immer noch limitierten Zugangswege zu chiralen Tetrapyrrolen und des oft mangelhaften Verständnisses ihrer stereochemischen Eigenschaften sind der gezielte Zugang und die vollständige stereochemische Analyse solcher Systeme von größtem Interesse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Erweiterung des bekannten Repertoires zum gezielten Aufbau chiraler Porphyrin-Systeme. Die zentrale Rolle kam hierbei sogenannten Henkelporphyrinen zu, also Systemen, bei denen der tetrapyrrolische Makrocyclus kovalent mit einer Brücke überspannt ist. Die sterische Abschirmung einer Hemisphäre des

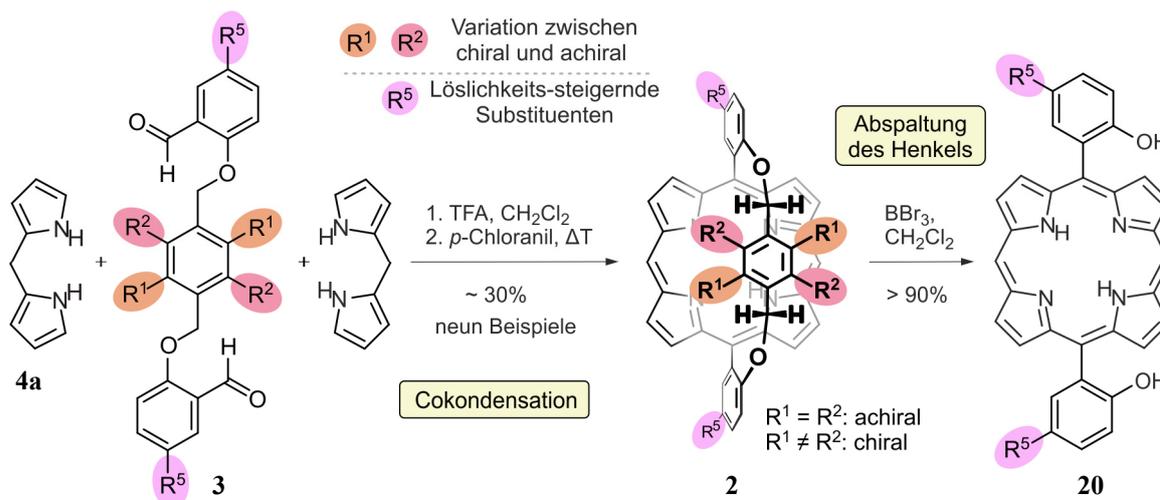
Henkelporphyrins sollte entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und Symmetrie sowohl in mono- und di- als auch in trimeren Systemen haben. Die gezielte Synthese solcher chiraler Henkelporphyrin-Systeme und die detaillierte Untersuchung der stereochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen waren der zentrale Aspekt dieser Arbeit. Die Aufklärung der absoluten Stereostrukturen der chiralen Vertreter erfolgte dabei durch die Kombination von online-HPLC-ECD-Messungen und quantenchemischen ECD-Rechnungen (letztere durchgeführt von Dr. T. Bruhn).

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

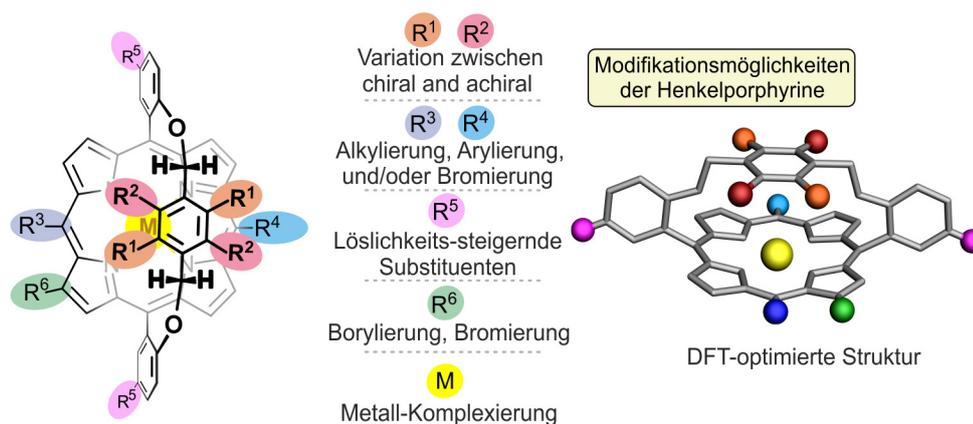
- In Fortführung der Untersuchung eines neuartigen Chiralitätsphänomens in β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Trimeren (eigene Diplomarbeit^[51] und Arbeiten von Dr. D. Götz^[83,322]) sollten ausgehend von Tetraarylporphyrinen mit sterisch anspruchsvollen Arylresten Trimere des Typs **1** synthetisiert werden. Um die Bildung des sterisch günstigeren *trans*-Trimers zu verhindern, wurden Henkelporphyrine als zentrale *meso*-Bausteine eingesetzt. Wie geplant lieferte die Suzuki-Kupplung β -borylierter Tetraarylporphyrine mit *meso*-dibromierten Henkelporphyrinen diastereoselektiv ausschließlich die Trimere **1** in der *cis*-Form und als Nebenprodukte die β ,*meso*-verknüpften Porphyrin-Dimere **11**. Trotz sterisch extrem anspruchsvoller Arylreste wie der *p*-Biphenyl-Einheit in einem der synthetisierten Trimere zeigten die Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen keine erhöhte Stabilität der chiralen Konformere. Quantenchemisch berechnete Übergangszustände (von T. Bruhn) deuteten auf sterische Faktoren als Ursache dieses Befundes hin.^[139]



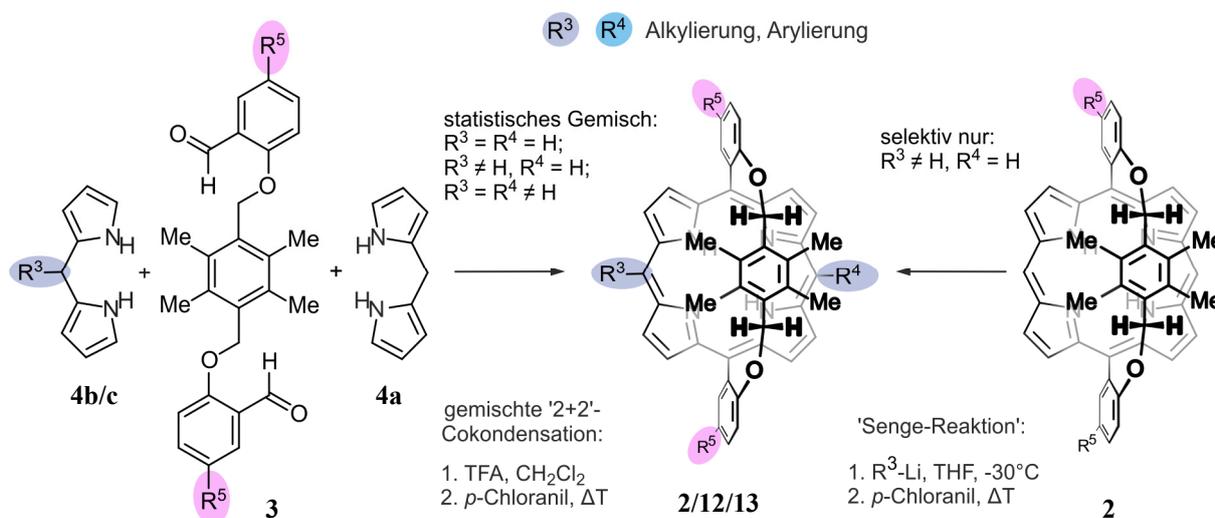
- Die Synthese der untersuchten Henkelporphyrin-Grundkörper **2** erfolgte durch die [2+2]-Cokondensation eines *p*-Xylylen-verbrückten Dialdehyds **3** mit *meso*-unsubstituiertem Dipyrromethan **4a**. Alle benötigten Chemikalien waren preiswert erhältlich und die Zielverbindungen in nur zwei Stufen in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Im Gegensatz zu literaturbekannten verbrückten Porphyrinen^[116,144-147,151,158-160] gelang die Synthese im Multigramm-Maßstab.^[135] Die erhaltenen Henkelporphyrine waren hochsymmetrisch und sehr gut in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Damit waren Henkelporphyrine erstmalig in großem Maßstab als Ausgangsverbindungen mit passenden Eigenschaften für weitere chemische Transformationen zugänglich. Die herausragende Eigenschaft der etablierten Syntheseroute war jedoch die Möglichkeit, durch simple Variation des Substitutionsmusters im Henkel entweder achirale C_{2v} -symmetrische oder planar-chirale C_2 -symmetrische Strukturen zu erhalten. Mittels BBr_3 -vermittelter Etherspaltung ließ sich die gesamte *p*-Xylylen-Einheit unter Erhalt des Porphyrin-Makrocyclus entfernen.



- Da in der Literatur keine systematische Untersuchung zur Substitution und Funktionalisierung von Henkelporphyrinen existierte, wurden, basierend auf bekannten chemischen Transformationen aus dem Bereich der Porphyrinchemie, mögliche Positionen zur Modifikation des Henkelporphyrin-Grundkörpers identifiziert. Die Übertragung verschiedener für nicht verbrückte Porphyrine etablierter Reaktionen auf die Klasse der *p*-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine konnte in allen untersuchten Fällen realisiert werden.^[131,135]



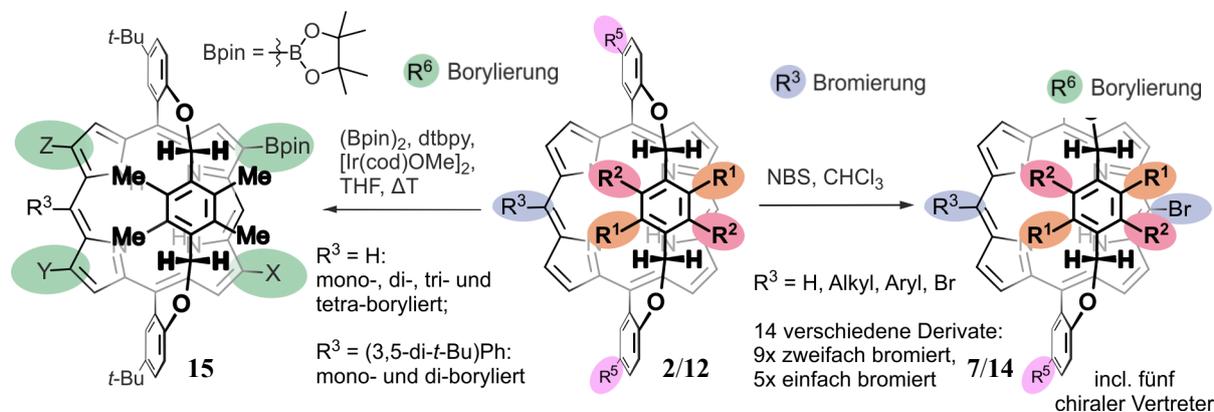
- Es gelang die Synthese einer Vielzahl an einfach *meso*-substituierten Henkelporphyrinen des Typs **12** und an zweifach *meso*-substituierten Henkelporphyrinen des Typs **13** durch gemischte [2+2]-Cokondensation der Henkeldialdehyde **3** mit *meso*-substituierten Dipyrromethanen **4b,c** oder durch Umsetzung der Henkelporphyrine des Typs **2** in der sogenannten 'Senge-Reaktion'.^[131] Die einfach *meso*-substituierten Vertreter waren wichtige Bausteine auf dem Weg zu direkt *meso,meso*-verknüpften Dimeren des Typs **21**.



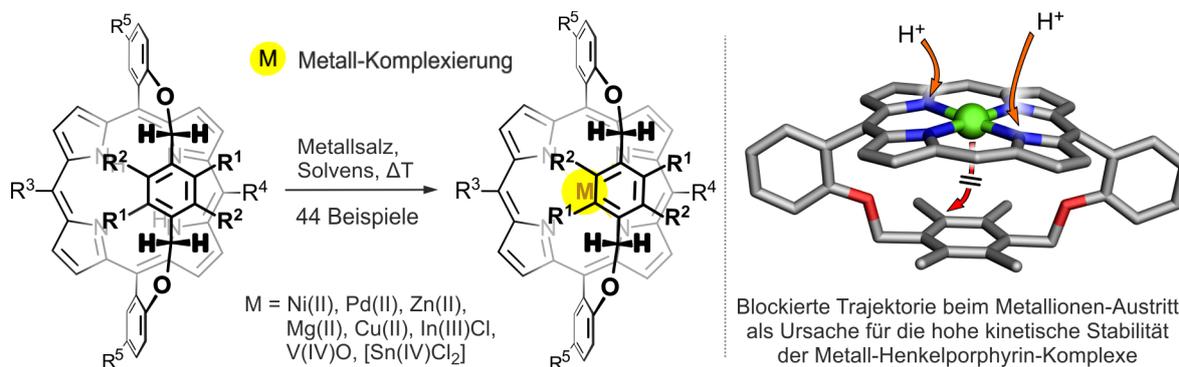
- Durch Bromierung der freien *meso*-Positionen verschiedener Henkelporphyrine der Typen **2** oder **12** wurden insgesamt 14 *meso*-bromierte Derivate **7/14** erhalten.^[131]

Die Funktionalisierung der β -Positionen der Henkelporphyrine erfolgte mittels direkter Borylierung unter Ir-katalysierter C-H-Aktivierung und lieferte, abhängig vom eingesetzten Edukt, mono-, di-, tri- und tetra-borylierte Produkte.^[131] Sowohl die erhaltenen β -borylierten Henkelporphyrine als auch die zuvor gezeigten *meso*-bromierten

Monomere wurden später erfolgreich als Bausteine in der Synthese chiraler di- und trimerer Systeme eingesetzt.^[139]

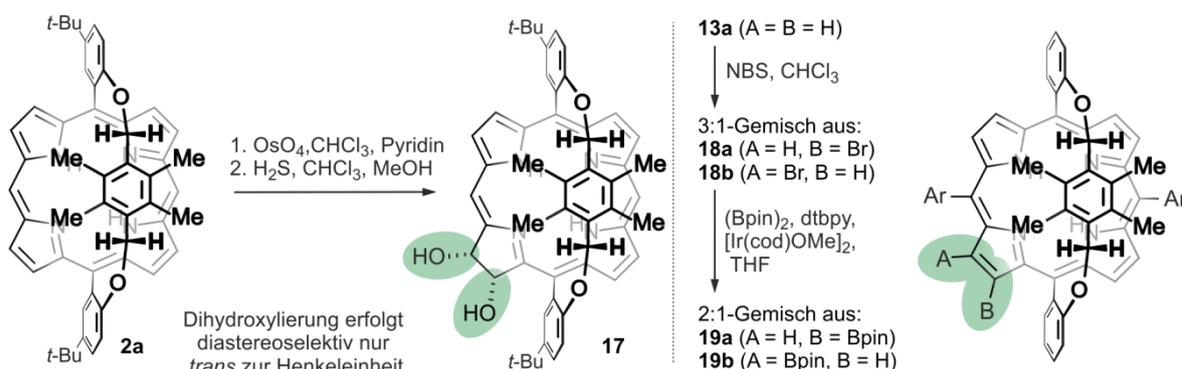


- Da metallierte Porphyrine von ähnlicher Bedeutung sind wie die entsprechenden freien Basen, wurden die freien Basen diverser unterschiedlich substituierter oder funktionalisierter Henkelporphyrine hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Metallkoordination untersucht. Hierbei konnten Metalle verschiedener Oxidationstufen (+II: Zn, Ni, Cu, Pd, Mg; +III: In; +IV: V) in den Makrocyclus insertiert werden. Besonders auffällig war die hohe kinetische Stabilität der Metallkomplexe. Die Demetallierung der Henkelporphyrine unter literaturbekannten Bedingungen (sowohl im Sauren als auch im Basischen oder reduktiv) scheiterte für alle Metallionen außer für Mg(II). Vermutlich verhinderte der sterische Einfluss des Henkels den Austritt des Metallions. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 44 Metallo-Henkelporphyrine synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[131]

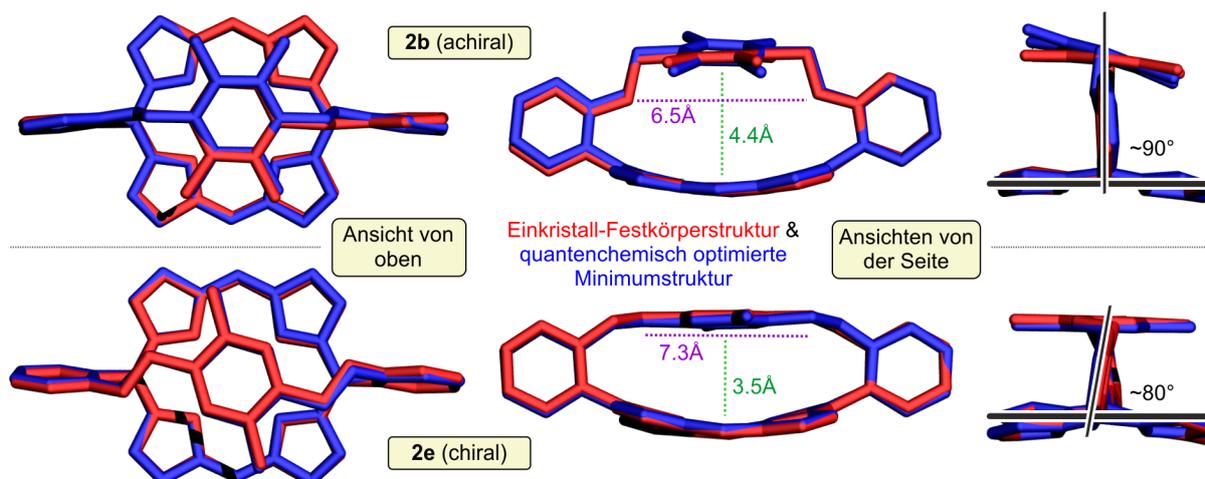


- Induziert durch die sterische Abschirmung einer Hemisphäre des Makrocyclus durch die Brücken-Einheit erfolgte die OsO_4 -vermittelte β,β' -cis-Dihydroxylierung des Henkelporphyrins **2b** diastereoselektiv nur von der sterisch ungehinderten Seite. Das erhaltene dihydroxylierte Produkt **17** ermöglicht die zukünftige Anwendung der im

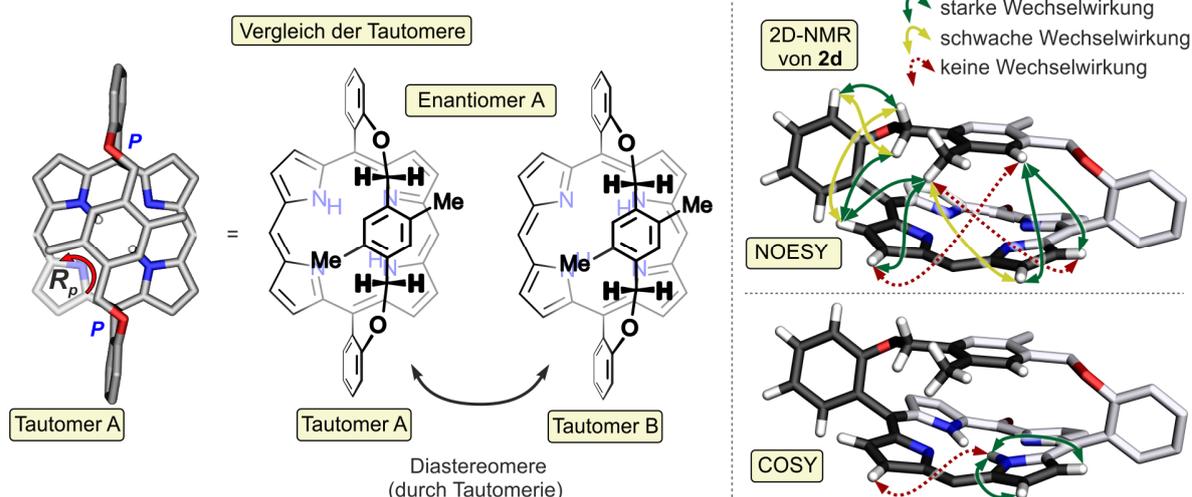
Arbeitskreis C. Brückner etablierten Methoden des 'Spaltens und wieder-Verknüpfens' einer Pyrroleinheit im Bereich verbrückter Porphyrine.^[222,223] Desweiteren wurde das Tetraarylporphyrin-artige Henkelporphyrin **13a** in β -Position bromiert (zum Henkelporphyrin **18**) und anschließend mittels Miyaura-Borylierung zum Boronsäureester **19** umgesetzt. Dieser Reaktionsweg zeigte keine eindeutige Regioselektivität, die Boronsäureester wurden daher als Gemisch zweier Regioisomere erhalten, deren Trennung jedoch nicht gelang.



- Die dreidimensionale Struktur der Henkelporphyrine wurde NMR-spektroskopisch, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (durchgeführt von H. Schneider, AK Radius und Dr. D. Schmidt, AK Würthner) und mittels quantenchemischer Rechnungen (durchführt von T. Bruhn) genau untersucht.^[131,135] Es zeigte sich hierbei, dass die chiralen Henkelporphyrine eine Verdrillung der *meso*-Arylreste, an welche die *p*-Xylylen-Einheit gebunden ist, aufweisen. Daher war der Abstand zwischen dem Xylol-Ring und dem Makrocyclus gering, während im Falle der achiralen Vertreter ein vergrößerter Abstand bei gleichzeitiger Orthogonalität der *meso*-Arylreste zum Porphyrin beobachtet wurde. Aufgrund der geringen Länge der *p*-Xylylen-Brücke sind die Henkelporphyrine gespannt und der Makrocyclus ist durchgebogen. Der Vergleich der quantenchemisch berechneten mit den röntgenkristallographischen Strukturen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

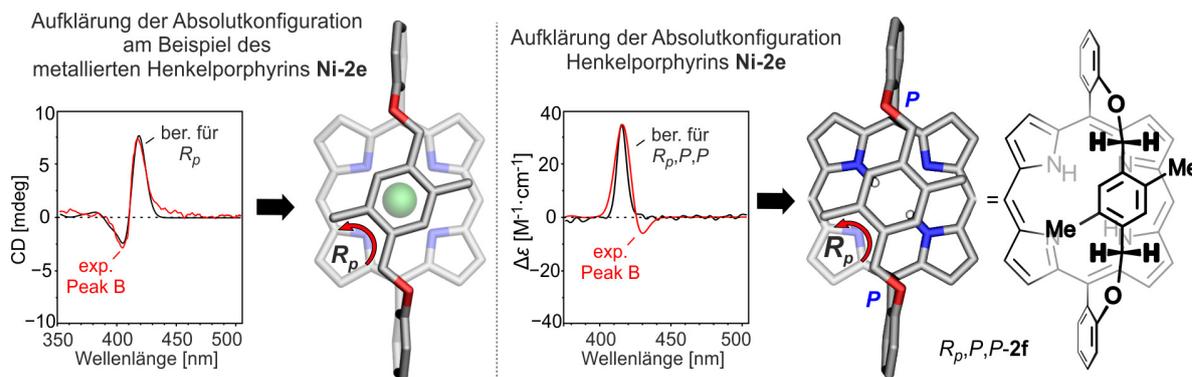


- Verursacht durch den stereoelektronischen Einfluss der Brücke besaßen die freien Basen der chiralen Henkelporphyrine keine freie NH-Tautomerie. Stattdessen lag für jeden der enantiomeren Grundkörper von **2** nur jeweils eines der zwei möglichen NH-tautomeren Diastereomere vor. Diese sog. eingefrorene Tautomerie (engl.: 'arrested tautomerism') wurde zweifelsfrei mittels 2D-NMR-Spektroskopie aufgeklärt und durch Ergebnisse verschiedener quantenchemischen Rechnungen (u. a. auf DLPNO-CCSD(T)-Niveau) belegt.^[131]

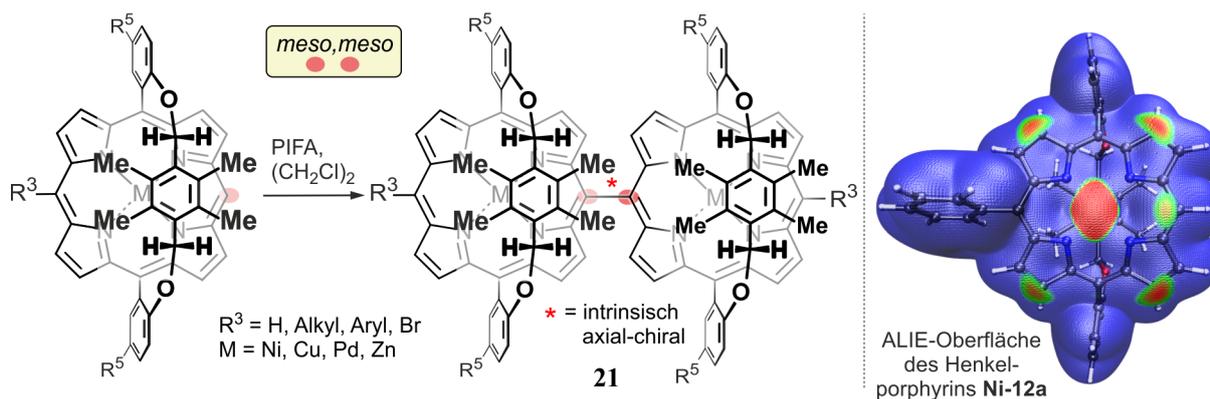


- Alle metallierten Vertreter der planar-chiralen monomeren Henkelporphyrine wurden durch online-HPLC-ECD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus in Kombination mit quantenchemischen ECD-Rechnungen (durchführt von T. Bruhn) vollständig stereochemisch charakterisiert. Die Aufklärung der Stereostruktur der chiralen

Henkelporphyrine in Form der freien Basen war mittels HPLC-ECD-Kopplung nicht zuverlässig möglich. Daher wurden die Enantiomere des Henkelporphyrins **2f** präparativ getrennt und die Zuordnung der Absolutkonfiguration mittels offline-ECD-Messungen durchgeführt.^[131]

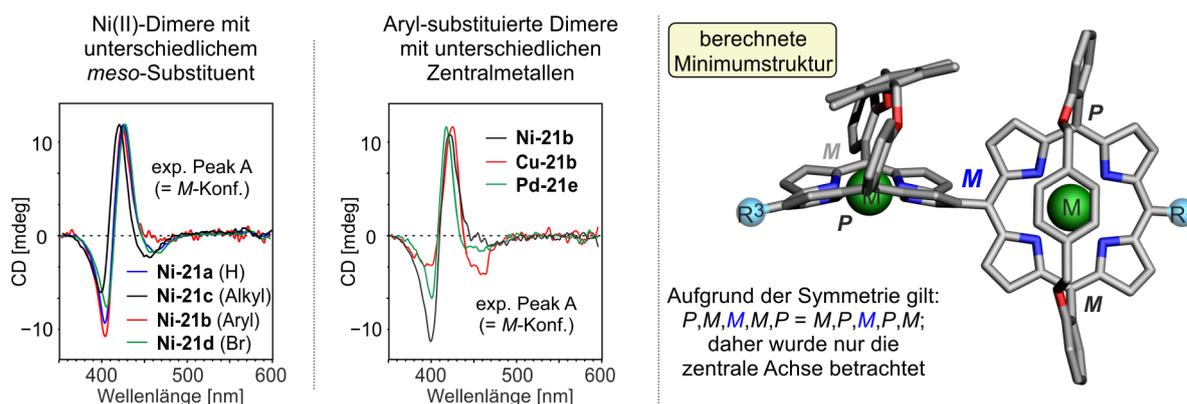


- Die direkt *meso,meso*-verknüpften Dimere des Typs **21** wurden ausgehend von metallierten Henkelporphyrinen durch direkte oxidative Kupplung synthetisiert. Sowohl Vertreter mit unterschiedlichen Substituenten (H, Alkyl, Aryl, Halogen) an der *meso*-Position gegenüber der Achse als auch mit unterschiedlichen Zentralmetallen (Ni, Pd, Cu, Zn) wurden erhalten. Die Reaktivität der Monomere wurde mittels ALIE-Rechnungen eingehend untersucht.^[139]

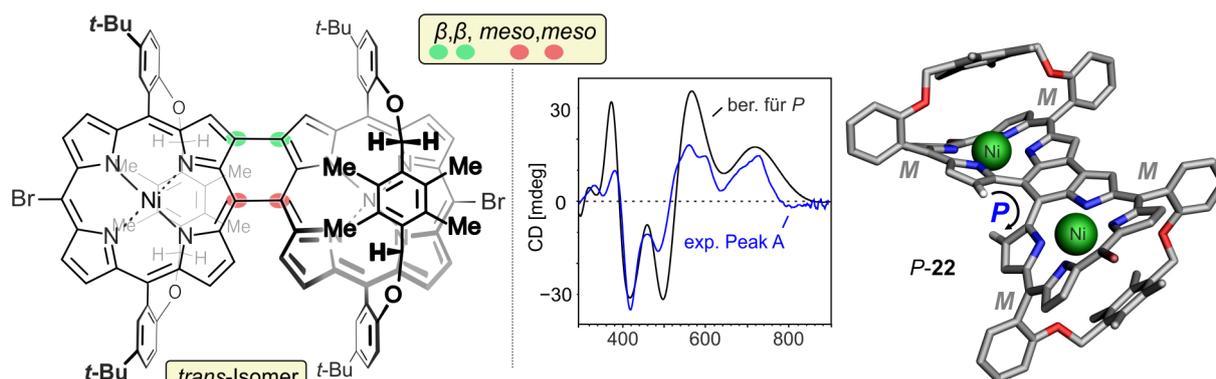


- Aufgrund der Unterscheidbarkeit der zwei Porphyrin-Hemisphären im Monomer, die ihrerseits bedingt durch die Anwesenheit des Henkels ist, waren alle *meso,meso*-verknüpften Henkelporphyrin-Dimere intrinsisch axial-chiral. Die experimentellen ECD-Kurven der Enantiomere der verschiedenen *meso,meso*-Dimere (online-HPLC-ECD-Messung) waren nahezu identisch. Wie erwartet hatten weder die *meso*-Substituenten

gegenüber der Achse noch die Art des koordinierten Zentralmetalls einen Einfluss. Durch Vergleich der experimentellen mit quantenchemisch berechneten ECD-Kurven (Rechnungen von T. Bruhn) wurde die Absolutkonfiguration der Dimere aufgeklärt. Die stereochemischen Besonderheiten, insbesondere in Bezug auf die Bestimmung der Deskriptoren, wurden detailliert beschrieben.^[139]



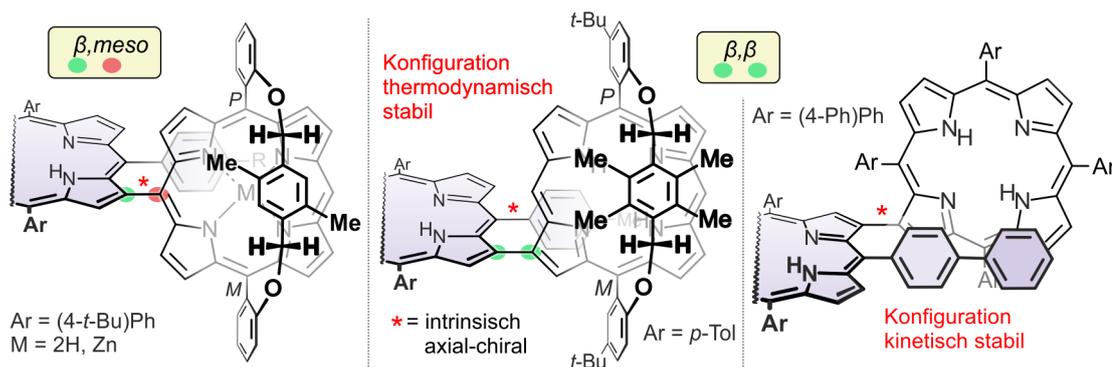
- Die erneute Oxidation des *meso,meso*-verknüpften Dimers **Ni-21d** lieferte das doppelt β,β , *meso,meso*-verknüpfte Dimer **22** diastereoselektiv als jenes Stereoisomer mit den Henkeln auf entgegengesetzten Seiten der verknüpften Porphyrin-Makrocyclen. Die Aufklärung der Absolutkonfiguration erfolgte mittels online-HPLC-ECD-Messungen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen.^[139]



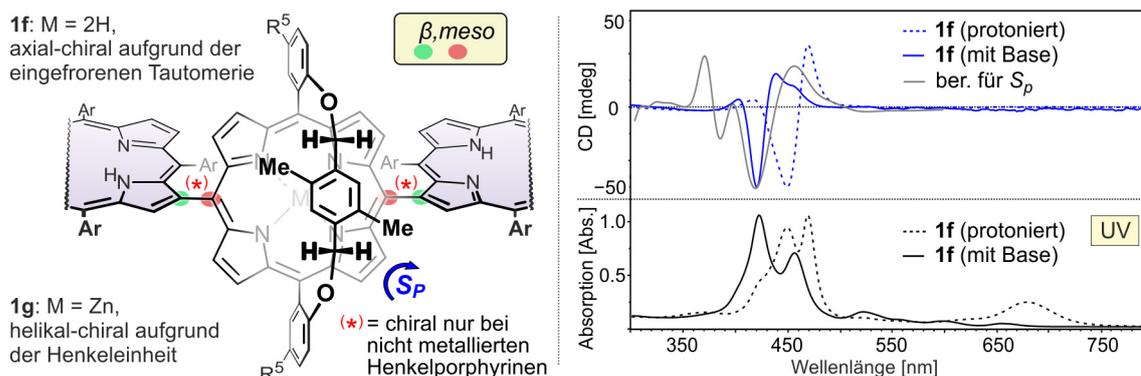
- Der Nutzen der unterschiedlich funktionalisierten Henkelporphyrine als Bausteine zum Aufbau komplexer Systeme aus mehreren Porphyrin-Untereinheiten wurde im Rahmen der Synthese verschiedener Di- und Trimere belegt.

Durch Suzuki-Kupplung geeigneter Bausteine wurden achirale und axial-chirale β ,*meso*- und β,β -Dimere synthetisiert. Die Absolutkonfiguration aller chiralen Vertreter wurde

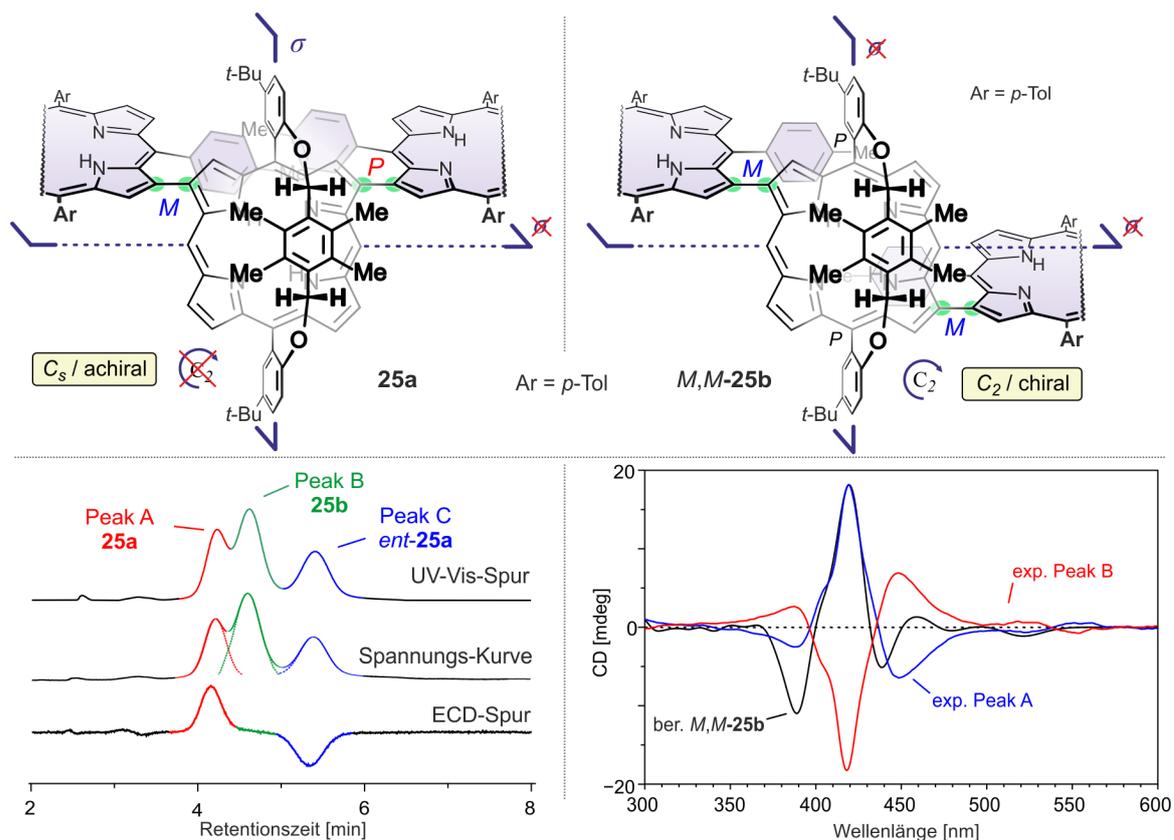
mittels online-HPLC-ECD-Untersuchungen aufgeklärt. Neben den genannten Henkelporphyrin-basierten Dimeren wurde das erste nicht metallierte Tetraarylporphyrin-Dimer mit rotationsstabiler β,β -Achse synthetisiert und vollständig beschrieben.^[49,139] Bei den verschiedenen β,β -Dimeren war das Vorliegen konfigurativer stabiler Enantiomere entweder thermodynamisch oder kinetisch bedingt.



- Axial-chirale und helikal-chirale $\beta,meso$ -Trimere des Typs **1** wurden stereochemisch eingehend untersucht. Hierbei beobachtete man bei den online-HPLC-ECD-Messungen eine Protonierung der freien Porphyrin-Basen durch photolytisch aus dem Lösungsmittel Dichlormethan *in situ* erzeugte Salzsäure. Dieses Phänomen war vermutlich bereits früher aufgetreten, ohne dass es jedoch damals erkannt worden wäre, und hatte bisher die sichere Zuordnung der Absolutkonfiguration di- und trimerer Porphyrine stark beeinträchtigt.^[83,322] Nach Zugabe einer Base zum Laufmittel wurden zuverlässige Messergebnisse erhalten.^[139] Das nicht metallierte chirale Trimer **1f** besaß nur aufgrund der eingefrorenen Tautomerie in der zentralen Henkelporphyrin-Einheit chirale Porphyrin-Porphyrin-Achsen. Dagegen musste die Stereostruktur des Trimer **1g** (mit einem metallierten Henkelporphyrin) über die Planar-Chiralität des Henkelporphyrins definiert werden.

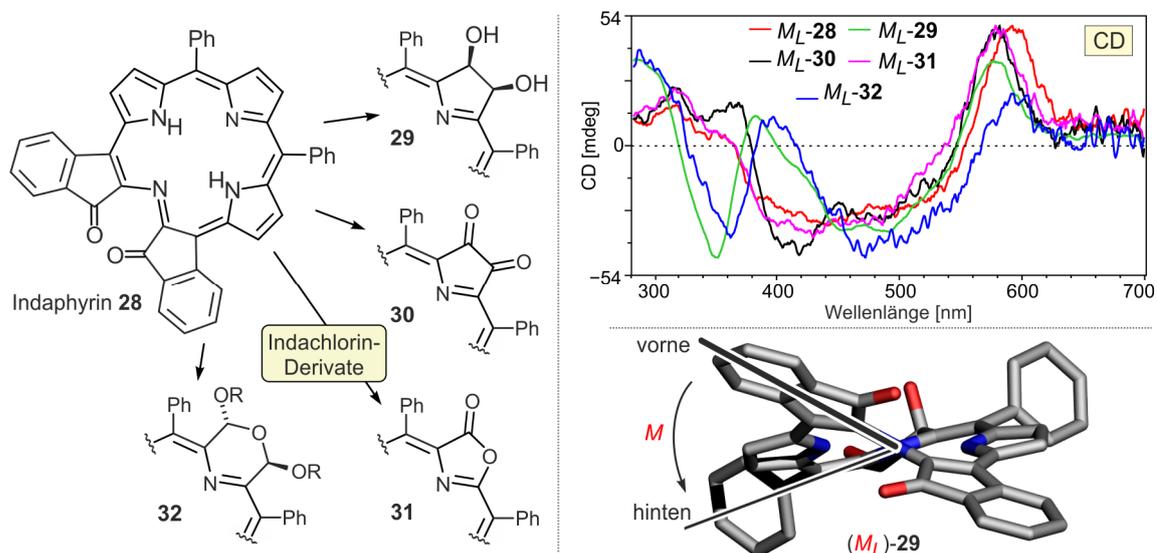


- Ausgehend von zweifach β -borylierten Henkelporphyrin-Monomeren gelang erstmals die Synthese ausschließlich β,β -verknüpfter Porphyrin-Trimere. Die Suzuki-Kupplung lieferte zwei Regioisomere – das eine C_s -symmetrisch und damit achiral, das andere C_2 -symmetrisch und daher chiral. Die Regioisomere und deren Stereoisomere wurden per HPLC an chiraler Phase getrennt und die Stereostrukturen der drei Verbindungen durch die Kombination von online-ECD-Messungen und quantenchemischen ECD-Rechnungen sowie in Verbindung mit der Analyse der Symmetrieeigenschaften stereochemisch vollständig charakterisiert. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 93 monomere Henkelporphyrine synthetisiert, die jeweils ein individuelles Substitutionsmuster, eine unterschiedliche Funktionalisierung und/oder ein koordiniertes Zentralmetall besaßen. Desweiteren wurden 26 Di- und Trimere, darunter 15 chirale Vertreter, synthetisiert und stereochemisch vollständig charakterisiert. Alle Verknüpfungsmuster der direkten Porphyrin-Porphyrin-Bindung – *meso,meso*, $\beta,meso$, und β,β – sowie ein doppelt-verknüpftes System wurden realisiert.^[139]

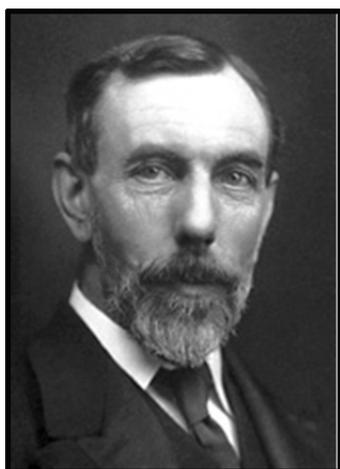


- Die Trennung verschiedener Indachlorine (synthetisiert in der Arbeitsgruppe um C. Brückner) mittels HPLC an chiraler Phase und online-ECD-Messungen erlaubten in

Kombination mit quantenchemischen ECD-Rechnungen (durchgeführt von T. Bruhn) die Aufklärung der Absolutkonfiguration dieser einzigartigen chiralen Porphyrinoide.^[221]



Obwohl Tetrapyrrole im Allgemeinen und Porphyrine im Speziellen bereits seit knapp einem Jahrhundert intensiv erforscht werden, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit und die zahlreichen, täglich erscheinenden Veröffentlichungen auf diesem Gebiet der Chemie, dass folgende Worte des Nobelpreisträgers Sir William Ramsay^[359] auch heute noch und wohl in allen Bereichen der Naturwissenschaften uneingeschränkte Gültigkeit haben:



„Nichts ist gewisser als dies: Dass wir gerade erst beginnen die Wunder der Welt, auf der wir leben, umzugehen und unser Dasein fristen, zu verstehen.“^[360]

Sir William Ramsay (1852 – 1916)

10 Summary

Over a century ago, the chemistry of tetrapyrroles had its start in the field of classical natural products chemistry. Pioneering work on the structural elucidation of the green leaf pigments, the chlorophylls,^[15] and the red blood dye heme^[7-9] in the early 20th century launched one of the most prospering research areas within chemistry. Meanwhile, solely synthetic compounds, particularly from the field of porphyrins, have taken a central role within various areas of the natural sciences. Medical research evaluates the use of tetrapyrroles for photodynamic cancer therapy, physicists use related systems for photophysical investigations, biologists explore the biosynthetic origin and the degradation pathways of naturally occurring tetrapyrrolic pigments and in the field of material science porphyrins are used as dyes in dye-sensitized solar cells.^[29] Tailor-made photophysical properties and a defined three-dimensional geometry are often essential requirements for such investigations. Besides monomeric porphyrins, systems comprised of several specifically connected building blocks or hybrid structures with moieties from other substance classes (e.g. fullerenes, perylenes) are frequently studied.^[95,357,358]

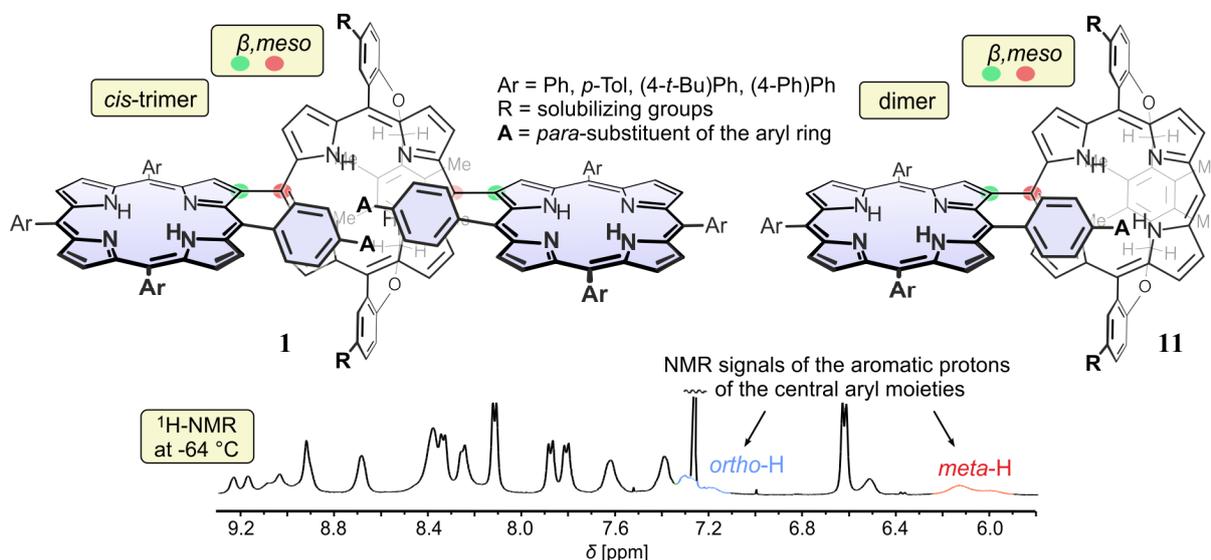
Although the most prominent tetrapyrrole-based structural motif, the light harvesting system of photosynthetic plants, possesses a chiral, C_2 -symmetric arrangement of the key chromophores,^[5] chiral representatives within the field of modern synthetic porphyrin chemistry are rare. Most probably the high inherent symmetry of the porphyrin framework is an obstacle to the design of chiral architectures, be it for monomeric structures or for arrays of several tetrapyrrolic units. Yet, the current increase and importance of artificial chiral porphyrinoidic systems proves the importance of such chiral chromophores. Due to the still limited possibilities to access chiral tetrapyrroles and the insufficient knowledge concerning their stereochemical features, the directed construction and full stereostructural analysis of such systems is of highest interest.

Thus, the aim of the present work was to add novel approaches to the known repertoire of the construction of chiral porphyrin systems. The focus was given to so-called basket-handle porphyrin. These are namely tetrapyrrolic macrocycles that are strapped by a covalently attached bridge. The steric shielding of one of the porphyrin hemispheres should have a significant impact on the reactivity and symmetry of mono- and- di-, as well as trimeric systems. The directed construction of chiral basket-handle porphyrin-based systems and the detailed investigation of their stereochemical properties were the pivotal aspect of this work.

The full elucidation of the absolute stereostructures of the chiral representatives was achieved by online-HPLC-ECD investigations supported by quantum-chemical calculations done by Dr. T. Bruhn.

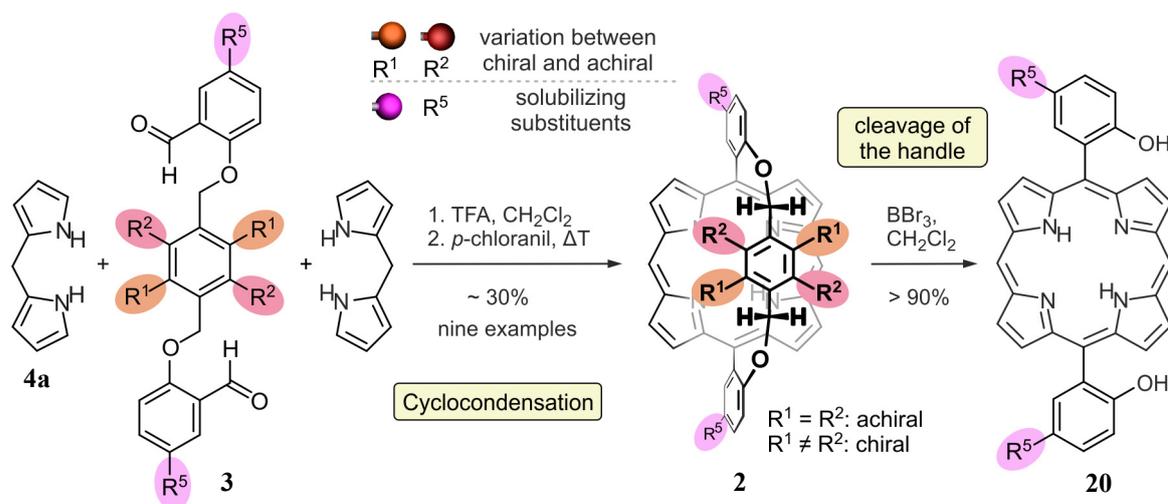
In detail, the following results were obtained:

- Continuing the investigations on a novel origin of chirality in β ,*meso*-linked porphyrin trimers (own diploma thesis^[51] and previous work by Dr. D. Götz^[83,322]), sterically highly congested trimers of type **1** were to be synthesized starting from tetraarylporphyrins with bulky aryl substituents. To prevent the formation of the sterically favored *trans*-trimer, basket-handle porphyrins were used as central building blocks. As expected, the Suzuki coupling of β -borylated tetraarylporphyrins with *meso*-brominated basket-handle porphyrins yielded the trimers **1** diastereoselectively to give the *cis*-isomers, exclusively. The β ,*meso*-linked dimers **11** were formed as side products. Despite sterically highly demanding aryl groups, like the *p*-biphenyl moiety in one of the obtained trimers, low-temperature NMR investigations proved no increased configurational stability of the chiral conformers. Quantum-chemical calculations of transition states (done by T. Bruhn) hinted at steric factors as the cause for this finding.^[139]

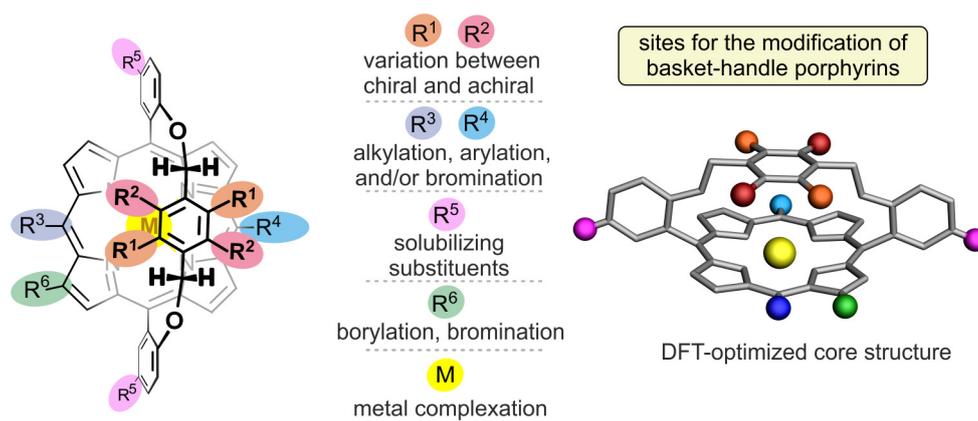


- The basket-handle porphyrin core motif **2** was synthesized by the [2+2]-cyclocondensation of a *p*-xylylene-strapped dialdehyde **3** and the *meso*-unsubstituted dipyrromethane **4a**. All chemicals used were inexpensive and the target structure was obtained in only two steps and in very good yields. In contrast to literature-known methods to prepare capped

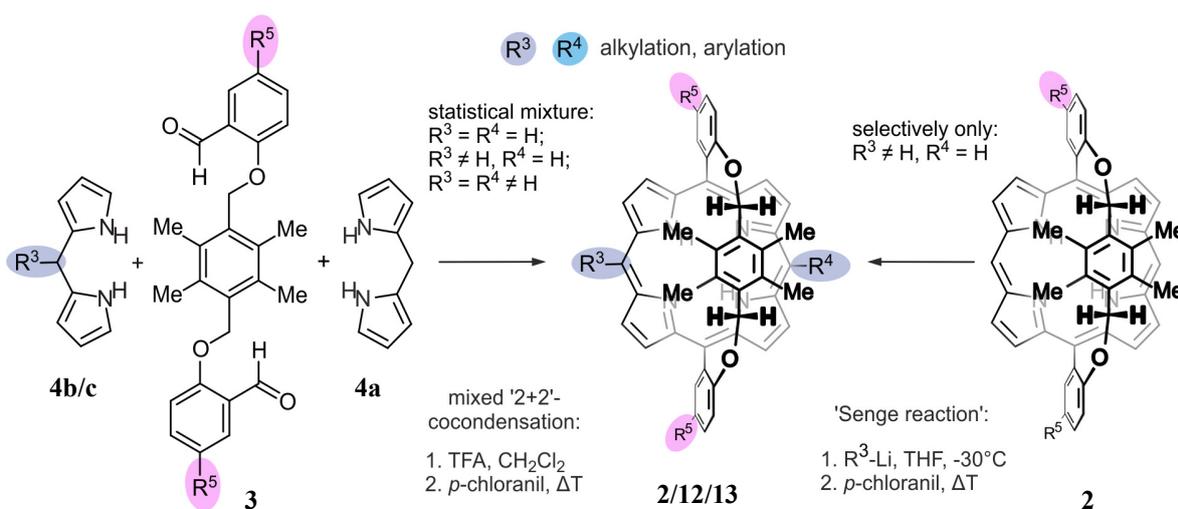
porphyrins,^[116,144-147,151,158-160] the newly developed synthetic protocol provided multi-gram quantities, the derivatives were highly symmetric and soluble in most common organic solvents. Thus, for the first time, basket-handle porphyrins were accessible at a large scale as starting materials with suitable properties for further synthetic transformations. Yet, the outstanding feature of the established synthetic route is the possibility to obtain either achiral C_{2v} -symmetric or planar-chiral C_2 -symmetric structures by simple variation of the straps substitution pattern. BBr_3 -induced cleavage of the benzylic ether allowed the removal of the complete *p*-xylylene moiety, while leaving the porphyrin macrocycle intact.



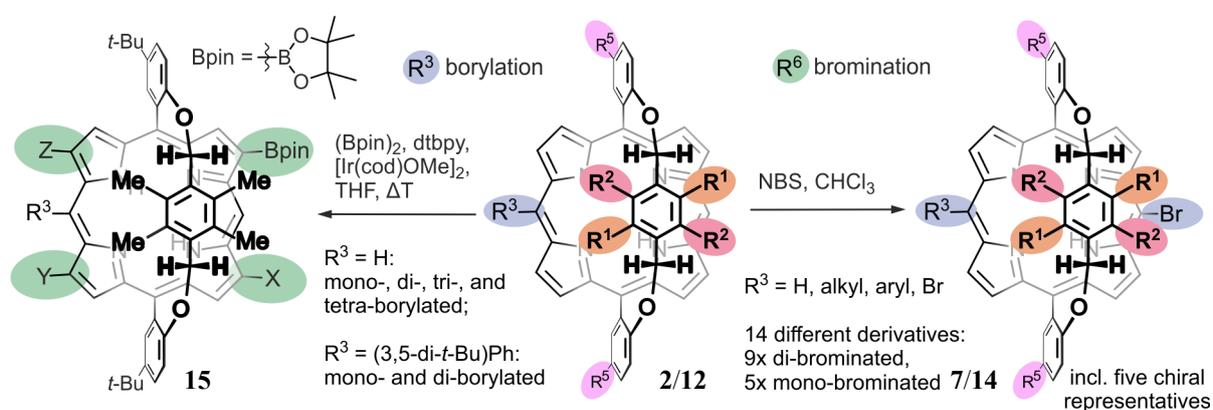
- Since there were no systematic investigations regarding the substitution and functionalization of basket-handle porphyrins available in the literature, potential sites for the modification of the basket-handle porphyrins core moiety were identified, based on well-established synthetic transformations from the field of porphyrin chemistry. The adaption of the chosen reactions, known to work on classical, non-stapped porphyrins, to the class of *p*-xylylene-strapped basket-handle porphyrins was successful in all investigated cases.^[131,135]



- The synthesis of a variety of mono-*meso*-substituted basket-handle porphyrins of type **12** and of doubly *meso*-substituted basket-handle porphyrins of type **13** was achieved by the mixed [2+2]-cyclocondensation of a *p*-xylylene-strapped dialdehyde **3** and *meso*-substituted dipyrromethane **4b,c**. Alternatively, the mono-*meso*-substituted derivatives, which were valuable building blocks for the synthesis of directly *meso,meso*-linked dimers, were accessible *via* the so-called 'Senge reaction'.^[131,135]

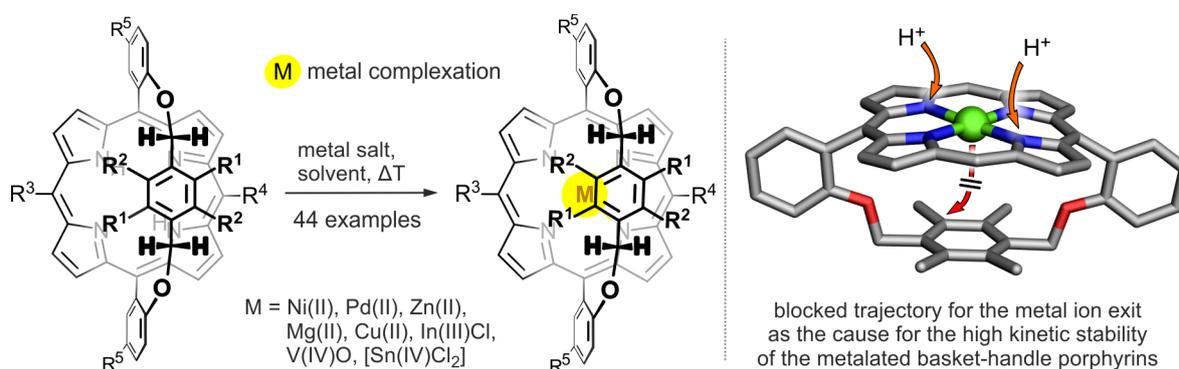


- Bromination of the free *meso*-positions of various basket-handle porphyrins of type **2** or **12** yielded a total of 14 *meso*-brominated derivatives **7/14**.^[131,135,139] Direct borylation of the β -positions of the basket-handle porphyrins by Ir-catalyzed C-H-activation yielded – depending on the starting material – mono-, di-, tri-, and tetra-borylated products.^[131] These β -borylated monomers as well as the *meso*-brominated derivatives were later successfully used as building blocks in the synthesis of chiral di- and trimeric arrays.^[139]

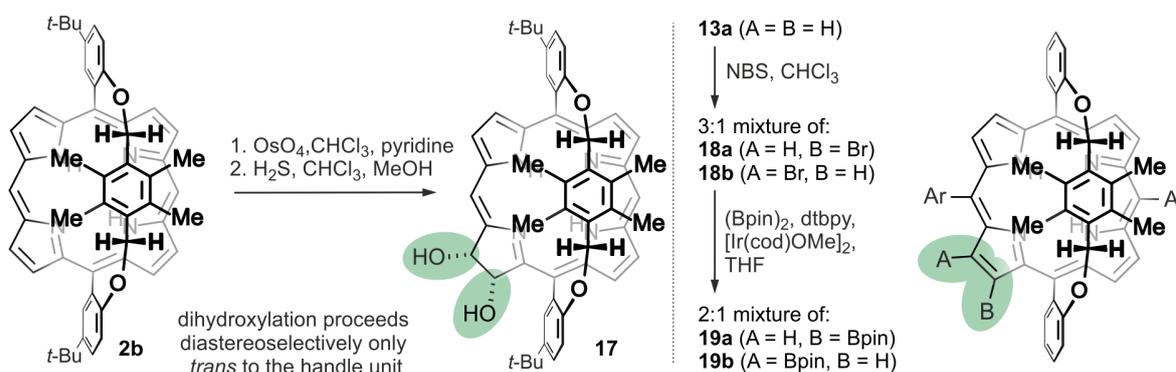


- Metalated porphyrins are of similar importance compared to their free-base analogs. Therefore, a plethora of substituted and functionalized free-base basket-handle porphyrins

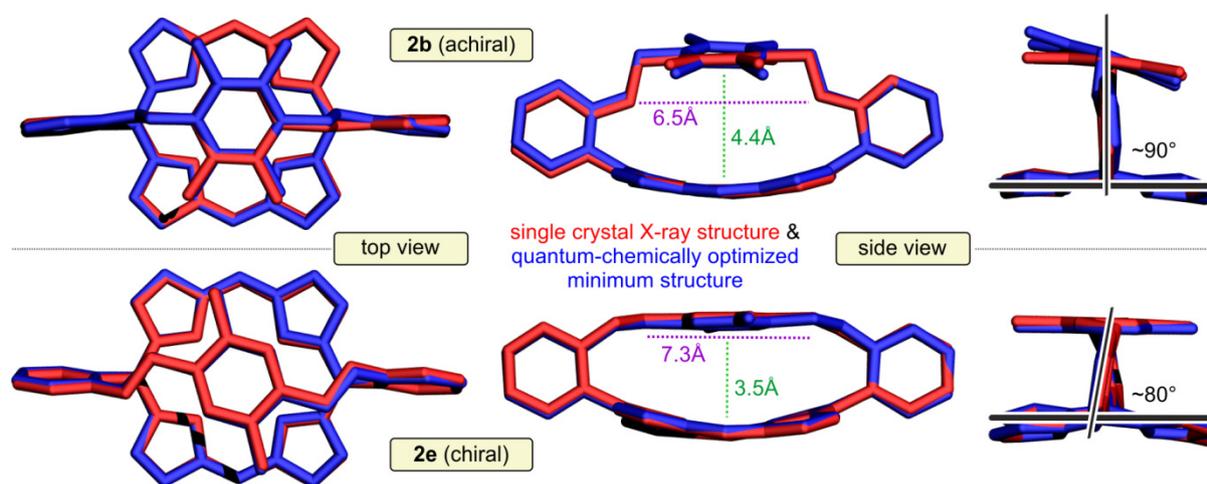
were investigated regarding their potential for metal coordination. Metal ions of different oxidation states (+II: Zn, Ni, Cu, Pd, Mg; +III: In; +IV: V) were successfully inserted into the macrocycle. The metal complexes showed a remarkably high kinetic stability. Demetalation of the metallo-basket-handle porphyrins by literature-known methods (under acidic, basic, or reductive conditions) failed for all metal ions except for Mg(II). Most probably, the steric influence of the handle unit blocks the ejection pathway of the metal ion. Within this work, a total of 44 metalated basket-handle porphyrins was synthesized and stereochemically characterized.^[131]



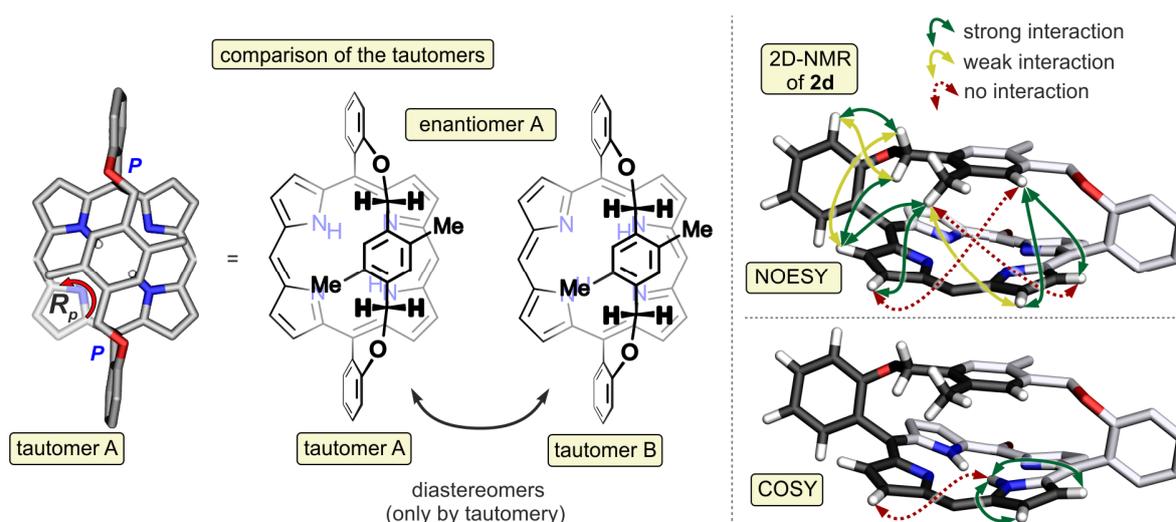
- Induced by the steric shielding of one hemisphere of the basket-handle porphyrin by the strap unit, the OsO₄ oxidation of **2b** proceeded from the sterically unhindered side to yield the β,β'-*cis*-dihydroxylated product **17** diastereoselectively. This chlorin-diol **17** is an ideal starting point for future investigations of the 'breaking and mending of porphyrins', a repertoire of methods established by the the group of Prof. C. Brückner. In addition, the tetraarylporphyrin analog **13a** was β-brominated to give **18** and was subsequently transformed to the boronic acid ester **19** by Miyaura borylation. Unfortunately, the products were not formed regioselectively, but as a mixture of isomers, which were inseparable by chromatography.



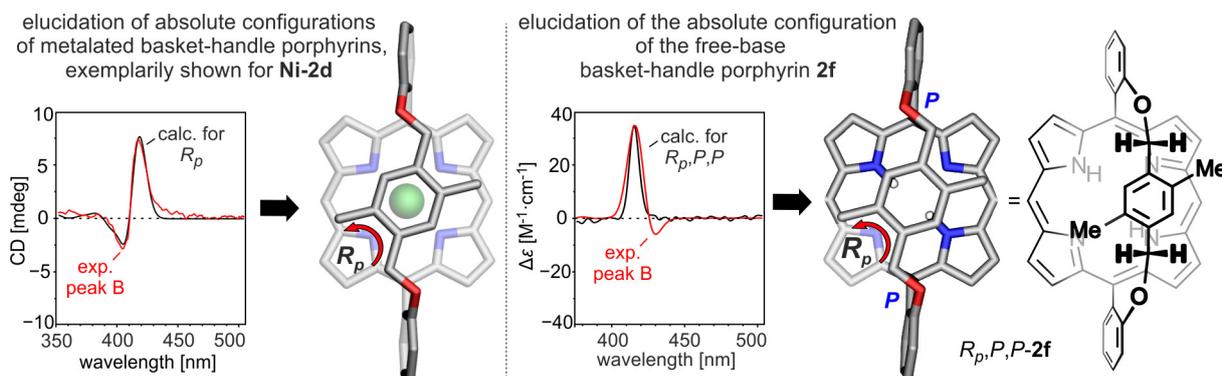
- The three-dimensional structure of the basket-handle porphyrins was investigated in detail by NMR spectroscopy, single-crystal X-ray analysis (by H. Schneider, AK Radius and Dr. D. Schmidt, AK Würthner), and quantum-chemical calculations (performed by T. Bruhn).^[131,135,139] In contrast to the achiral representatives, which possess an arrangement of the handle-bearing *meso*-aryl residues orthogonal to the porphyrin macrocycle, the chiral monomers have twisted aryl groups. Therefore the gap between the bridge and the tetrapyrrolic macrocycle is larger for the achiral derivatives. In general however, the basket-handle porphyrins that were investigated are bent due to the shortness of the *p*-xylylene bridge. This was revealed by X-ray crystallography and quantum-chemical calculations, which were in good agreement with each other.



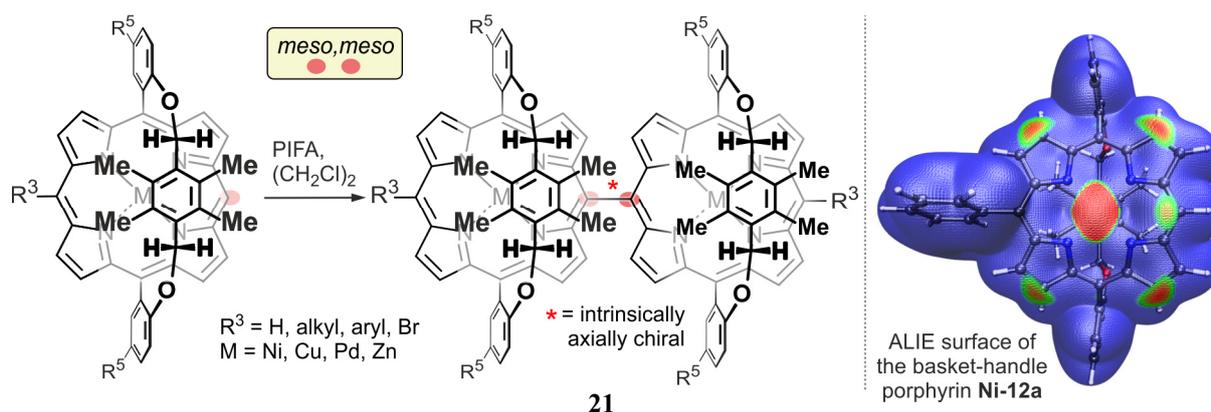
- Due to the stereoelectronic influence of the unsymmetric bridge moiety, the chiral free-base monomers no longer possessed unrestricted NH-tautomerism. Instead, each of the enantiomers was found to exist as only one of the diastereomeric NH-tautomers. This so-called 'arrested tautomerism' was unequivocally proven by 2D-NMR spectroscopy and corroborated by high-level quantum-chemical calculations (e.g. at DLPNO-CCSD(T) level).^[131]



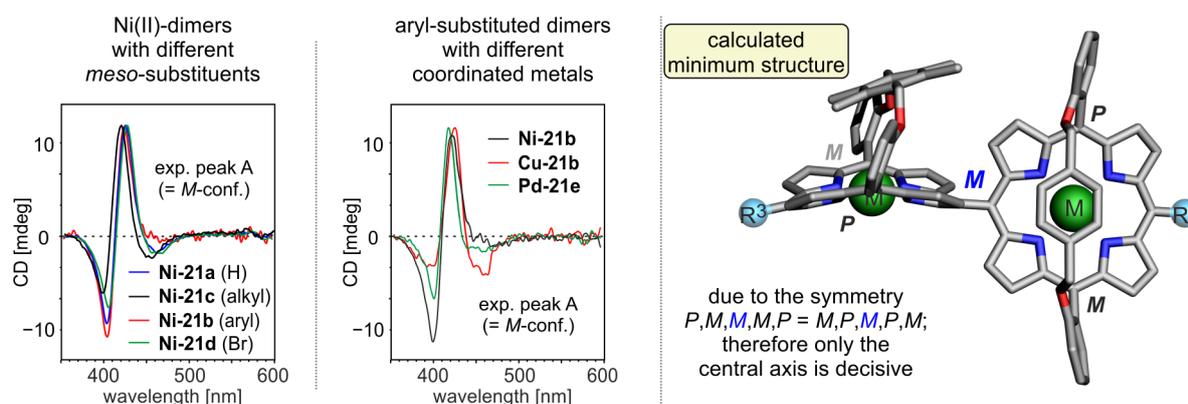
- All metalated planar-chiral monomers were stereochemically characterized by online-HPLC-ECD measurements in the stopped-flow mode in combination with quantum-chemical ECD calculations (done by T. Bruhn). The determination of the absolute configuration of the chiral free-base derivatives by HPLC-ECD coupling was not reliable. Therefore the enantiomers of the basket-handle porphyrin **2f** were resolved at a preparative scale. The full stereostructure was then assigned by offline-ECD measurements supported by ECD calculations.^[131,135]



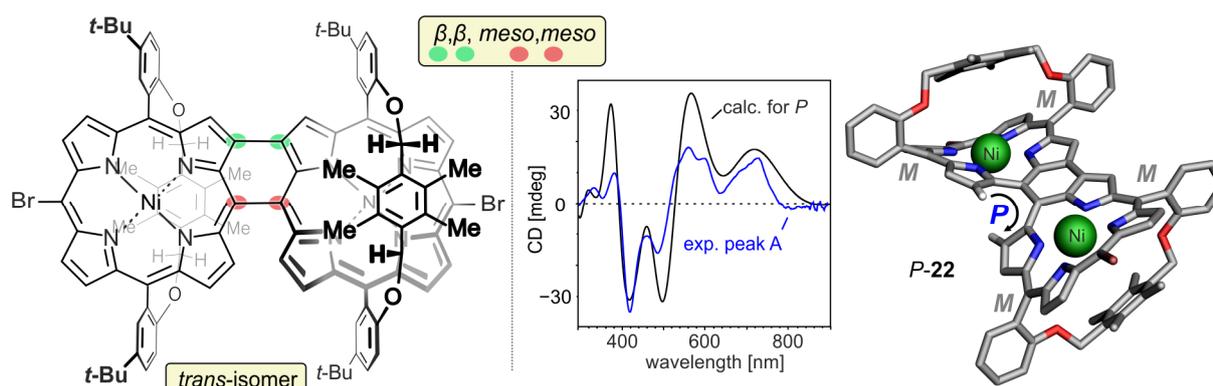
- By direct oxidative coupling of metalated monomers, the directly *meso,meso*-linked basket-handle porphyrin dimers **21** were synthesized. Derivatives with varying aryl substituents (H, alkyl, aryl, halogen) at the *meso*-position opposite to the porphyrin-porphyrin axis as well as dimers with different central metals (Ni, Pd, Cu, Zn) were prepared. The reactivity of the monomers was investigated by ALIE calculations.^[139]



- As a result of the differentiation of the two basket-handle porphyrin hemispheres, all *meso,meso*-dimers were intrinsically chiral. The experimental ECD curves of the enantiomers of all *meso,meso*-dimers (online-HPLC-ECD measurements) were almost identical. As expected, neither the *meso*-substituents nor the coordinated metal ion had any influence on the ECD spectra. The absolute configurations of the dimers were established by comparison of the experimentally acquired ECD curves with the ones obtained by quantum-chemical calculations (done by T. Bruhn). The stereochemical peculiarities regarding the assignment of the stereodescriptors were described in detail.^[139]

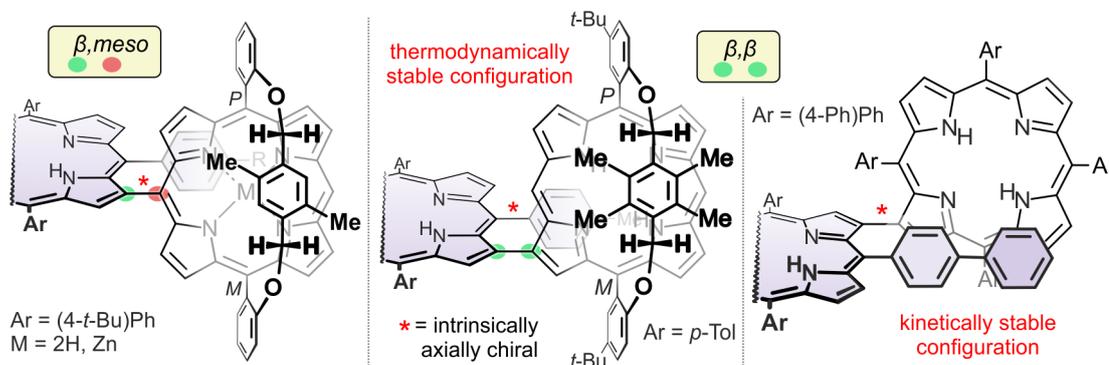


- Oxidation of the *meso,meso*-linked bisporphyrin Ni-21d yielded the β,β , *meso,meso*-fused dimer diastereoselectively as only the stereoisomer with the handle moieties on opposite sides of the fused porphyrin macrocycles. The absolute stereostructure was again elucidated by online-HPLC-ECD measurements in combination with quantum-chemical calculations.^[139]



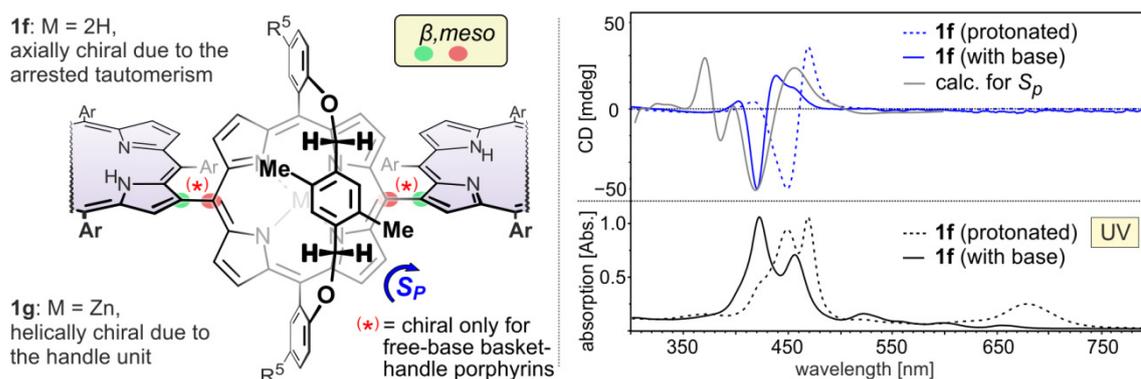
- The synthesis of a variety of chiral di- and trimeric porphyrins starting from functionalized basket-handle porphyrins proved their use as building blocks for the design of stereochemically intriguing arrays.^[139]

The Suzuki coupling of suitably functionalized monomers yielded axially chiral β ,*meso*- as well as β , β -coupled dimers. Their absolute configuration was elucidated by online-HPLC-ECD measurements. In addition to the basket-handle porphyrin-derived dimers the first non-metallated tetraarylporphyrin dimer with a rotationally stable β , β -axis was described.^[49,139] Depending on the type of the dimer, the existence of configurationally stable enantiomers was either caused thermodynamically or kinetically.

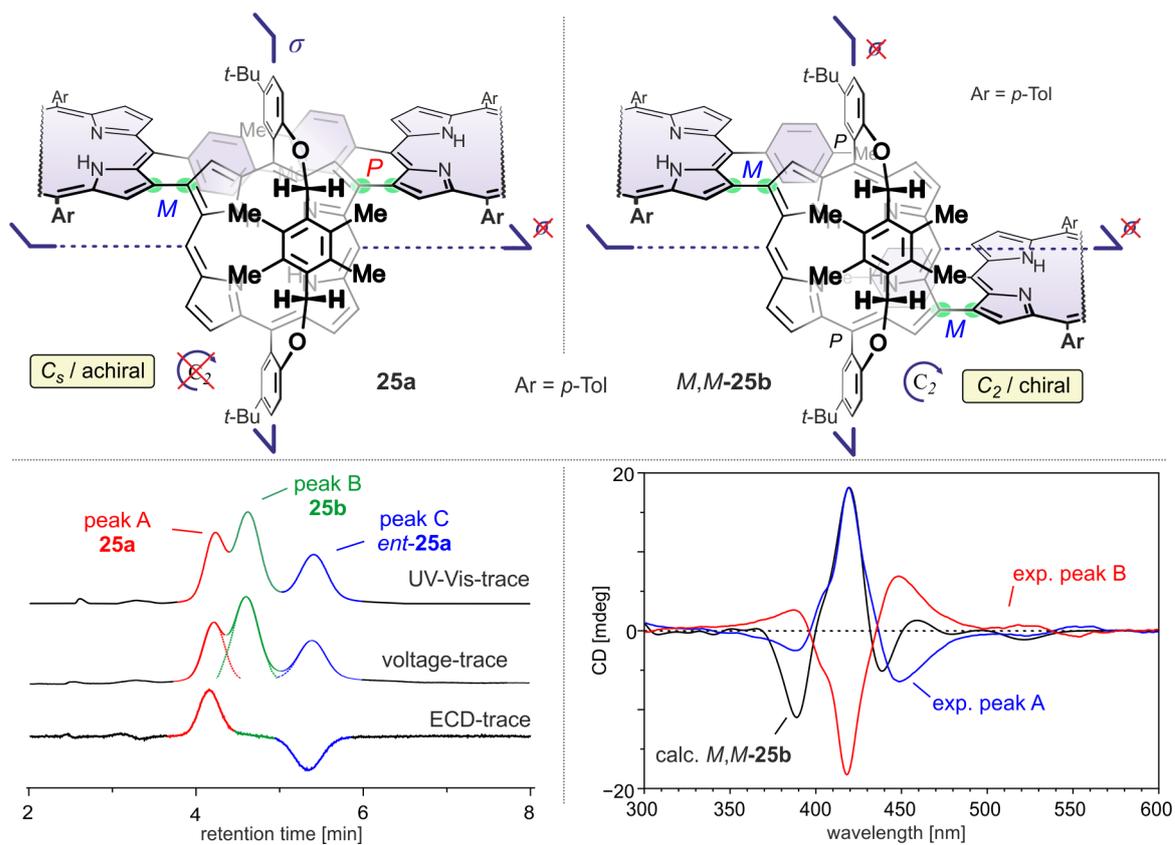


- Axially and helically chiral β ,*meso*-trimers of type **1** were stereochemically fully characterized.^[139] During the online-HPLC-ECD measurements the porphyrin trimers were protonated by hydrochloric acid, generated photocatalytically *in situ* from the solvent dichloromethane. This phenomenon had most probably also occurred in previous HPLC-ECD investigations of di- and trimers, and already then interfered with the reliable determination of absolute configurations. Simple addition of a base to the HPLC solvent provided unambiguous results.

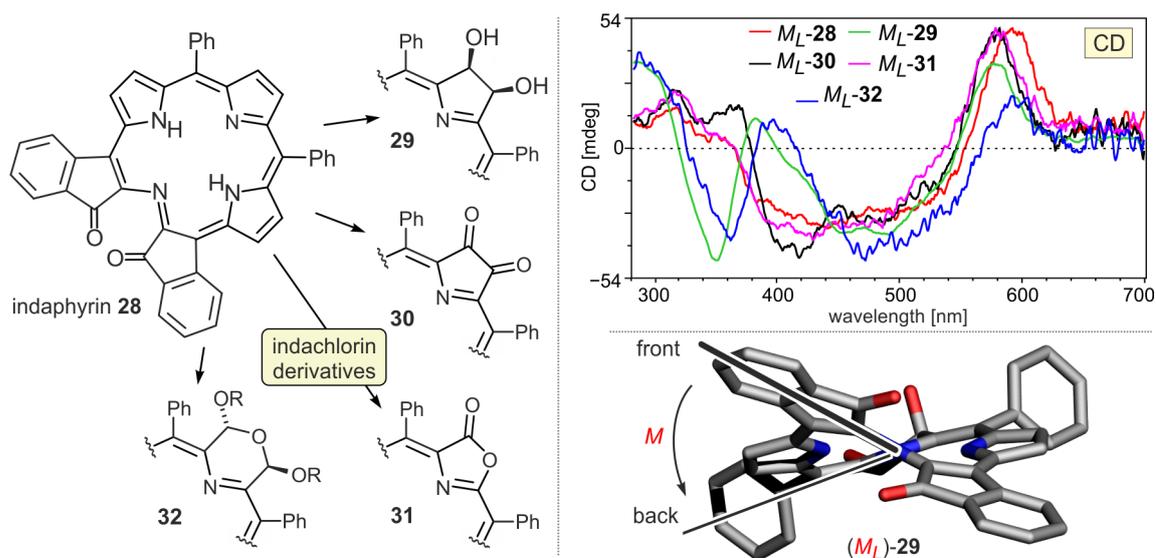
The full stereostructure of the non-metallated trimer **1f** can be defined through the porphyrin-porphyrin axes (instead or in combination with the planar chirality of the basket-handle porphyrin), as they are chiral due to the arrested tautomerism of the central basket-handle porphyrin unit. On the other hand the absolute configuration of the trimer **1g** with a metallated basket-handle porphyrin can only be described by planar chirality.



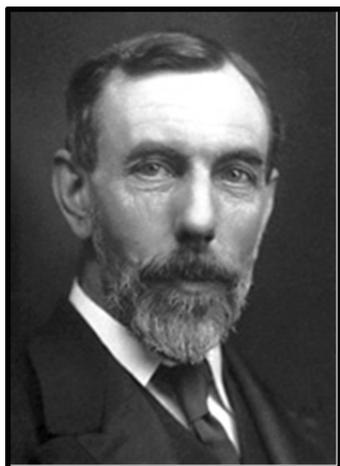
- Starting from the β -borylated basket-handle porphyrin monomers, solely β,β -coupled porphyrin-trimers were synthesized, as an unprecedented coupling motif for trimers.^[139] Two regioisomers – one C_s -symmetric and therefore achiral and the other C_2 -symmetric and thus chiral – were formed during the Suzuki coupling. The regio- as well as the stereoisomers were resolved by HPLC on a chiral phase and their full stereostructure was elucidated by online-HPLC-ECD investigations in combination with quantum-chemical calculations and an analysis of their symmetry. In this work a total of 93 monomeric basket-handle porphyrins was described, each with an individual substitution pattern, a different functionalization and/or a coordinated metal ion. Additionally, 26 di- and trimers, among them 15 chiral derivatives, were synthesized and stereochemically characterized. All coupling types for the direct porphyrin-porphyrin linkage – *meso,meso*, $\beta,meso$, and β,β – as well as a doubly fused system were realized.



- The online-HPLC-ECD analysis of several chiral indachlorins provided by the group of Prof. C. Brückner, in combination with quantum-chemical calculations by T. Bruhn allowed the assignment of the absolute configurations of these unique chiral porphyrinoids.^[221]



Although tetrapyrroles in general and porphyrins in particular have been thoroughly investigated for almost a century, the results of this work, as well as the numerous publications appearing daily, document that the following words by the nobel laureate Sir William Ramsay are still valid today and probably across all fields of science:



„Nothing can be more certain than this: that we are just beginning to learn something of the wonders of the world on which we live and move and have our being.“^[360]

Sir William Ramsay (1852 – 1916)

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Methoden

1.1 *Verwendete Apparaturen und Messgeräte*

Schmelzpunkt (Schmp.): Sämtliche Schmelzpunkte wurden an einem Thermovar-Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Fa. *Reichert* bestimmt. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Infrarotspektroskopie (IR): Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer FT-IR-410 der Fa. *Jasco*. $\tilde{\nu}$ bezeichnet die Wellenzahl in cm^{-1} . Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind gekennzeichnet durch: s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit. Der Analyt wurde in Reinform mit Hilfe eines ATR-Aufsatzes bei RT vermessen.

Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$): Die Kernresonanzspektren wurden an den Spektrometern Avance 400 oder Avance III HD (400 bzw. 600 MHz für Protonenspektren und 100 bzw. 150 MHz für ^{13}C -Spektren) der Fa. *Bruker* bei Umgebungstemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale wurden in Einheiten der δ -Skala angegeben und beziehen sich bei den ^1H - und ^{13}C -Spektren auf $\delta(\text{TMS}) = 0$. Zur Kalibrierung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nutzte man die Resonanzsignale der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels als internen Standard: $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26$; $\delta(\text{MeOD}) = 3.32$. Die Eichung der ^{13}C -Spektren erfolgte über das ^{13}C -Signal des Lösungsmittels: $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.00$; $\delta(\text{MeOD}) = 49.00$. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit den Softwarepaketen 'Win-NMR', 'Topspin' (beide Fa. *Bruker*), oder MestreNova (Fa. *Mestrelab Research*). Die Signalmultiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, doppeltes Dublett = dd, Triplett = t, Quartett = q, Quintett = qui, Multiplett = m. In Spinsystemen höherer Ordnung bezeichnet die Signalmultiplizität erweitert durch den Vorsatz 'app' (= apparent) die phänomenologische Signalform. Die Angabe der Kopplungskonstanten J erfolgte in Hertz (Hz). Bei der Schreibweise nJ gibt 'n' die Anzahl der zwischen den Kopplungspartnern liegenden Bindungen wieder. Aufgrund des hohen Quadrupolmoments des Stickstoffes können die ^{13}C -Signale in der Nähe eines Stickstoffes kaum bestimmt werden.

Massenspektrometrie (MS): Elektronenstoß-Massenspektren (EI) wurden mit dem Spektrometer *Finnigan* MAT-8200 bei einem Ionisationspotential von 70 eV aufgenommen. Die in Klammern gesetzten Werte geben die Intensitäten der Signale in Prozent relativ zum Basispeak ($I = 100\%$) wieder. Zur Messung von Elektronenspray-Massenspektren (ESI), stand das micrOTOF-focus der Fa. *Bruker* bereit. Gemessen wurden die Spektren bei einer Kapillartemperatur von 210 °C und einer Spannung von 3.5-4.0 kV mit N_2 als Trägergas. Die zu vermessenden Analyten wurden hierzu in der Regel mit CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ (Porphyrine) oder in MeOH (Dansyl-Derivate) gelöst. Die Matrix-unterstützten Massenspektren (MALDI) wurden mit dem Gerät Autoflex II der Fa. *Bruker* aufgezeichnet. Als Matrix diente DCTB (trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonsäurenitril, Fa. *Fluka*). Die Konzentration der Matrixlösung betrug 40 mg mL^{-1} in $CHCl_3$. Die Probenlösung (1 mg mL^{-1}) wurde im Verhältnis 1:10 mit der Matrixlösung verdünnt und $1 \mu\text{L}$ auf das Target präpariert. Die Messungen erfolgten meist im 'reflection mode'.

Ultraviolett-Spektroskopie (UV-Vis): Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte am Spektrophotometer UV 1800 der Fa. Shimadzu. Die Messungen wurden jeweils im angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentration der Messlösungen betrug in der Regel ca. $1 \text{ mg}/100\text{mL}$. Die Wellenlängen (λ) und Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon$) der Absorptionsmaxima sind angegeben. In seltenen Fällen erfolgte die Angabe von λ_{max} jeweils relativ zur stärksten Absorptionsbande. Das Kürzel 'sh' bezeichnet eine Schulter im UV-Vis-Spektrum.

Circular dichroismus-Spektroskopie (CD): Offline-CD-Spektren wurden an einem J-715-Spektropolarimeter (Fa. *Jasco*) aufgenommen und mit der dazugehörigen Jasco-Software verarbeitet. Die Scangeschwindigkeit betrug in der Regel 200 nm min^{-1} bei einer Bandbreite von 2.0 nm sowie einer Antwortzeit von 0.25 s. Die differentiellen Absorptionskoeffizienten $\Delta \epsilon [\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$ bei einer gegebenen Wellenlänge $\lambda [\text{nm}]$ wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bestimmt. Zur Korrektur der gemessenen Spektren wurde jeweils das Spektrum des verwendeten reinen Lösungsmittels subtrahiert. Die erhaltenen CD-Kurven wurden mit einem Smoothing-Faktor von 5-21 geglättet.

Röntgenbeugungsanalysen: Die Aufnahme der Röntgenbeugungsanalysen der metallierten Henkelporphyrine wurde von Frau Dipl.-Chem. Heidi Schneider (Arbeitsgruppe Prof. Radius) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg vorgenommen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem X8APEX-Diffraktometer (Fa. *Bruker*) mit CCD-Flächendetektor unter Verwendung von monochromatischer Mo-Strahlung. Die Aufnahme der Röntgenbeugungsanalysen der nicht metallierten Henkelporphyrine wurde von Herrn Dr. David Schmidt (Arbeitsgruppe Prof. Würthner) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg vorgenommen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem D8Quest Kappa-Diffraktometer (Fa. *Bruker*) mit CCD-Flächendetektor unter Verwendung von monochromatischer Cu-Strahlung. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden in SHELXS gelöst und mittels SHELXL verfeinert. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen festgesetzt, die anhand der Hybridisierung des Bindungsatoms zugewiesen wurden. Die zugehörigen Wasserstoffschwingungsparameter wurden auf Vielfache (1.5 oder 1.2) des Bindungspartners fixiert.

1.2 *Chromatographische Methoden*

Dünnschichtchromatographie (DC): Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ (5 x 10 cm) der Fa. *Merck* verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Eigenfluoreszenz bei 365 nm oder gegebenenfalls durch Anfärben mit einer Ninhydrin-Lösung (0.3 g Ninhydrin in 100 mL Ethanol und 3 mL Eisessig^[361]).

Säulenchromatographie: Als Säulenfüllmaterial verwendete man Kieselgel der Fa. *Merck* (Korngröße: 0.063 mm und 0.2 mm). Die Säulen wurden nass befüllt. Die Angaben über die Laufmittelzusammensetzung beziehen sich jeweils auf Volumeneinheiten.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Die Analyse von Proben mittels HPLC wurde auf einer computergesteuerten Anlagen der Firma *Jasco* durchgeführt (Entgasungseinheit DG-2080-53 oder CD-2080-54, Mischer LG-980-02S oder LG-2080-04,

Pumpe-PU1580, Probengeber AS-2055, Diodenarray-Detektor MD-2010). Zur Auswertung der Messergebnisse wurde das Programmpaket 'Galaxie' der Fa. *Agilent* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittelsysteme, Gradienten und Säulen sind in den entsprechenden Kapiteln detailliert beschrieben. Die Abkürzung ' t_R ' bezeichnet die Retentionszeit einer Verbindung.

HPLC-CD-Kopplung: Das HPLC-System der Fa. *Jasco* bestand aus einer PU-1580-Pumpe, einem DG-2080-53-Entgaser, einem LG-980-02S-Gradientenmischer, einem AS-2055-Probengeber und einem Diodenarray-Detektor MD-2010. Als CD-Detektor wurde ein J-715-Spektropolarimeter (Fa. *Jasco*), das mit einer über ein Motorventil 7010 (Fa. *Besta*) geschalteten 5-mm-Standardflusszelle der Fa. *Jasco* betrieben wurde. Säulen, Lösungsmittelsysteme und UV-Messbereich wurden den Analyten entsprechend angepasst und sind in den jeweiligen Kapiteln detailliert beschrieben. Die Messung der Online-CD-Spektren erfolgte im 'stopped-flow'-Modus mit drei bis zehn Akkumulationen im angegebenen Wellenlängenbereich, bei einer Scangeschwindigkeit von 200-500 nm min⁻¹, einer Antwortzeit von 0.5-1.0 s und einer Bandbreite von 0.5-1.0 nm. Das aus diesen Messungen gemittelte Spektrum wurde durch Subtraktion des CD-Spektrums des jeweiligen Laufmittelgemisches basislinienkorrigiert und mit einem Smoothing-Faktor von 5-21 geglättet.

Präparative Gel-Permeations-Chromatographie im Recycling-Modus (Recycling-GPC): Präparative Trennungen mittels Recycling-GPC wurden an einer computergesteuerten Anlage der Fa. *Shimadzu* durchgeführt (Mischer mit Entgasungseinheit DGU-20A3, Pumpe LC-20AD, Schaltventil FCV-20AH2, UV-Vis-Detektor SPD-20A, Interfacemodul CMB-20A). Die Trennung erfolgte bei Raumtemperatur an zwei in Reihe geschalteten Phenogel[®]-Säulen (600 x 21.2 mm, Porengröße 100 Å) der Fa. *Phenomenex*. Als Eluent wurde CHCl₃ bei konstantem Fluss von 3.0-4.5 mL min⁻¹ verwendet.

1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in der Arbeit beschriebenen quantenchemischen Berechnungen wurden in unserer Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Torsten Bruhn mit den Programm-Paketen Gaussian03, ORCA oder Turbomole durchgeführt. Die im Einzelnen verwendeten Funktionale und Basissätze

sind – zusammen mit entsprechender Literatur – in den jeweiligen Kapiteln angeführt. Die Bestimmung der Absolutkonfigurationen erfolgte durch den Vergleich der experimentellen ECD-Spektren mit den quantenchemisch berechneten ECD-Kurven. Zur Visualisierung der Ergebnisse wurde die Software SpecDis verwendet.^[362]

1.4 Chemikalien

Lösungsmittel: H₂O für die HPLC wurde über eine Milli-Q-Anlage der Fa. Millipore gereinigt und deionisiert. Dichlormethan, Ethylacetat, *n*-Hexan und Acetonitril für die HPLC (Chromasolv[®], HPLC gradient grade, Fa. Sigma-Aldrich) sowie Dichlormethan für UV-Messungen und CD-Messungen (Uvasol[®], Fa. Merck) wurden ebenso wie Trifluoressigsäure (TFA, Fa. Sigma-Aldrich) gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Für die HPLC wurden die Laufmittel von mechanischen Entgaser-Einheiten entgast. Für die Recycling-GPC verwendete man Amylen- oder EtOH-stabilisiertes CHCl₃ der Fa. Sigma-Aldrich. Die für die Säulenchromatographie eingesetzten Lösungsmittel Dichlormethan (CH₂Cl₂), Essigsäureethylester (EtOAc), und *n*-Hexan wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. In allen Experimenten verwendete man destillierte oder absolutierte Lösungsmittel. Deren Reinigung und Trocknung erfolgte nach Standardverfahren und unter Schutzgas.^[76] Die Lagerung der absolutierten Lösungsmittel erfolgte über Molekularsieb 3 Å und unter Stickstoffatmosphäre. Tetrahydrofuran (THF) wurde, nach Vortrocknung über CaH₂, unmittelbar vor Gebrauch über Kalium destilliert. Versuche mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt.^[77]

Sonstige Chemikalien: Kommerziell erhältliches *N*-Bromsuccinimid (NBS) wurde aus H₂O umkristallisiert.^[363] Alle sonstigen käuflich erworbenen Substanzen (Fa. Sigma-Aldrich, Fa. ABCR, Fa. Alfa Aesar) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2 Monomere Porphyrine

2.1 Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine

2.1.1 Synthese der meso-Tetraarylporphyrine

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der meso-Tetraarylporphyrine **9** (AAV1)

Zu siedender Propionsäure (250 mL) gab man den entsprechenden Benzaldehyd (80.0 mmol, 1.07 Äquiv.) und Pyrrol (5.00 g, 75 mmol, 1.0 Äquiv.) und rührte für 60 min unter Rückfluss. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt und abfiltriert. Der erhaltene violette Niederschlag wurde wiederholt mit heißem Wasser und MeOH gewaschen. Eine analytische Probe wurde aus CH₂Cl₂/MeOH umkristallisiert.

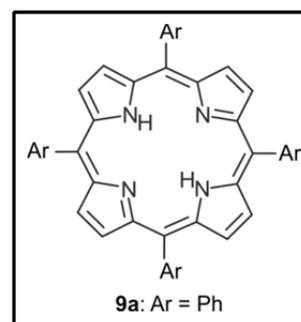
meso-Tetraphenylporphyrin (**9a**)

Die Umsetzung von Benzaldehyd (8.05 g) mit Pyrrol nach AAV1 lieferte das gewünschte meso-Tetraphenylporphyrin (**9a**) (2.76 g).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 2.76 g (5.10 mmol, 24%).

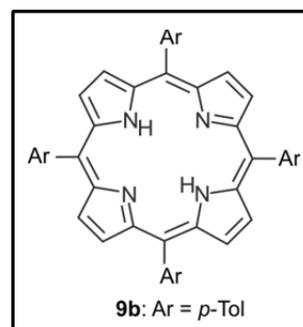
Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[364]



meso-Tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**9b**)

Die Umsetzung von 4-Methylbenzaldehyd (9.65 g) mit Pyrrol nach AAV1 lieferte das gewünschte meso-Tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**9b**) (2.76 g).

Violette Kristalle.

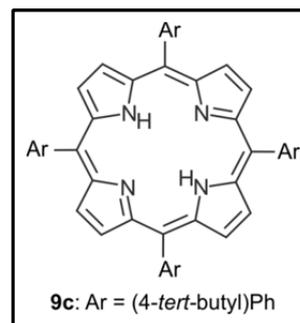


Ausbeute: 2.89 g (4.90 mmol, 23%).

Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[365]

meso-Tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**9c**)

Die Umsetzung von 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (13.0 g) mit Pyrrol nach AAV1 lieferte das gewünschte *meso*-Tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**9c**) (2.89 g).



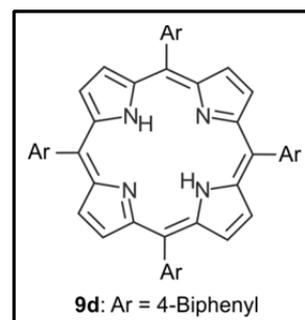
Violette Kristalle.

Ausbeute: 3.72 g (5.25 mmol, 24%).

Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[366]

meso-Tetra(4-biphenyl)porphyrin (**9b**)

Die Umsetzung von 4-Phenylbenzaldehyd (14.6 g) mit Pyrrol nach AAV1 lieferte das gewünschte *meso*-Tetra(4-biphenyl)porphyrin (**9b**) (4.14 g).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 4.14 g (5.21 mmol, 24%).

Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[138]

2.1.2 *Synthese der β -bromierten Tetraarylporphyrine*

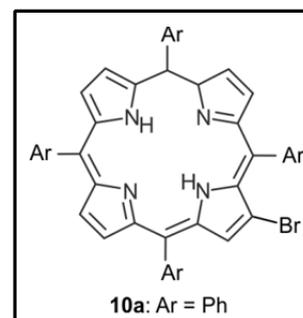
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der β -bromierten Tetraarylporphyrine 10 (AAV2)

Zu einer Lösung des entsprechenden *meso*-Tetraarylporphyrins **9** (1.34 mmol, 1.0 Äquiv.) in siedendem 1,2-Dichlorbenzol (100 mL) gab man unter heftigem Rühren NBS (240 mg, 1.35 mmol, 1.0 Äquiv.) und erhitze die Lösung unter Rückfluss, wobei alle 5 min der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt wurde. Beim erstmaligen Auftreten einer dibromierten Porphyrin-Spezies (nach ca. 45 min) wurde die Reaktion abgebrochen, indem abgekühlt und mit Aceton (5 mL) versetzt wurde. Zum Reaktionsgemisch wurde MeOH (400 mL) gegeben und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Der violette Niederschlag wurde abfiltriert und vor der weiteren Umsetzung das Verhältnis von unverbrauchtem Edukt und mono-bromiertem Produkt per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Zu analytischen Zwecken wurden 50 mg des Niederschlages säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:3 → 1:1) und das erhaltene Produkt **10** aus CH₂Cl₂/MeOH umkristallisiert.

2-Brom-meso-tetraphenylporphyrin (10a)

Die Umsetzung von *meso*-Tetraphenylporphyrin (**9a**) (824 mg) mit NBS nach AAV2 lieferte das gewünschte 2-Brom-*meso*-tetraphenylporphyrin (**10a**) (530 mg).



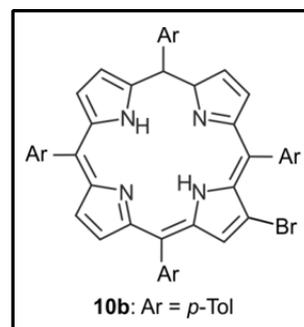
Violette Kristalle.

Ausbeute: 530 mg (764 μ mol, 57%).

Das Produkt lag als Gemisch (72:28) mit unverbrauchtem Startmaterial vor und wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Die Ausbeute wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten des gereinigten Produkts stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[367]

2-Brom-meso-tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**10b**)

Die Umsetzung von *meso*-Tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**9b**) (898 mg) mit NBS nach AAV2 lieferte das gewünschte 2-Brom-*meso*-tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**10b**) (530 mg).



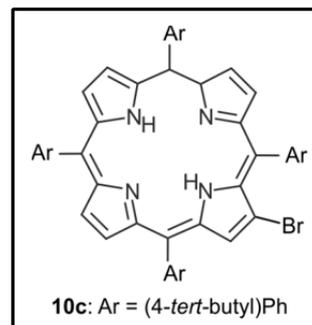
Violette Kristalle.

Ausbeute: 522 mg (697 μ mol, 52%).

Das Produkt lag als Gemisch (77:23) mit unverbrauchtem Startmaterial vor und wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Die Ausbeute wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten des gereinigten Produkts stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[368]

2-Brom-meso-tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**10c**)

Die Umsetzung von *meso*-Tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**9c**) (1.13 g) mit NBS nach AAV2 lieferte das gewünschte 2-Brom-*meso*-tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**10c**) (645 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 645 mg (777 μ mol, 58%).

Das Produkt lag als Gemisch (68:32) mit unverbrauchtem Startmaterial vor und wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Die Ausbeute wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Schmp.: > 300 $^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3029$ (w), 1782 (w), 1705 (m), 1601 (w), 1476 (m), 1342 (m), 1291 (w), 1251 (w), 1130 (m), 1039 (w), 1002 (m), 949 (m), 877 (w), 843 (w), 798 (s), 730 (s), 698 (s), 640 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.82$ (s, 2H, NH), 1.59 (s, 9H, *t*-Bu), 1.60 (s, 9H, *t*-Bu), 1.61 (s, 9H, *t*-Bu), 1.62 (s, 9H, *t*-Bu), 7.71 – 7.80 (m, 8H, Ar-H), 7.97 – 8.03 (m, 2H, Ar-H), 8.08 – 8.17 (m, 6H, Ar-H), 8.79 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 8.80 – 8.96 (m, 6H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.6$, 150.5, 150.3, 140.7, 139.6, 139.5, 139.2, 136.6, 135.0, 134.8, 134.7, 123.9, 123.8, 123.7, 123.7, 121.8, 120.4, 120.1, 119.9, 83.8, 35.1, 35.0, 35.0, 31.9, 31.9, 25.4 ppm.

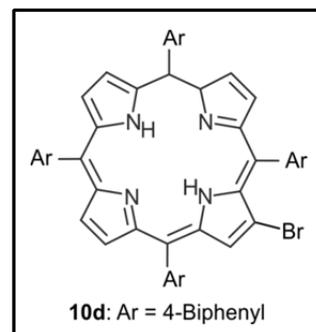
MS (MALDI, positiv): $m/z = 916.347$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{BrN}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 917.41524; gem. 917.41752.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.00), 518 (0.04), 554 (0.02), 595 (0.01), 650 (0.01) nm.

2-Brom-meso-tetra(4-biphenyl)porphyrin (**10d**)

Die Umsetzung von *meso*-Tetra(4-biphenyl)porphyrin (**9d**) (1.23 g) mit NBS nach AAV1 lieferte das gewünschte 2-Brom-*meso*-tetra(4-biphenyl)porphyrin (**10d**) (670 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: ~670 mg (~670 μmol , ~50%).

Das Produkt lag als Gemisch mit unverbrauchtem Startmaterial vor und wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit des Produktgemisches wurde die Ausbeute mittels DC geschätzt, da $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen nicht möglich waren.

Schmp: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 1772 (w), 1705 (m), 1598 (w), 1474 (m), 1396 (w), 1347 (w), 1290 (w), 1231 (w), 1181 (m), 1125 (w), 1034 (w), 1006 (m), 982 (m), 965 (m), 850 (w), 826 (w), 797 (s), 759 (m), 730 (s), 694 (s), 635 (m) cm^{-1} .

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung war aufgrund der extrem geringen Löslichkeit des Reaktionsgemisches nicht möglich.

MS (MALDI, positiv): m/z = 996.347 $[\text{M}]^{*+}$.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 425 (1.41), 521 (0.07), 556 (0.04), 596 (0.02), 652 (0.01) nm.

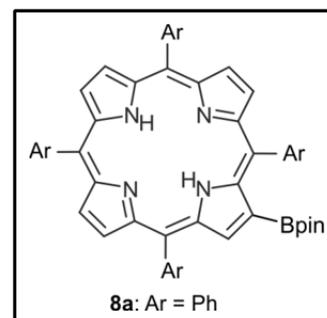
2.1.3 *Synthese der β -borylierten Tetraarylporphyrine*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der β -borylierten Tetraarylporphyrine 8 (AAV3)

Zu einer Suspension des entsprechenden β -bromierten Tetraarylporphyrins **10** (380 μmol , 1.0 Äquiv.), KOAc (370 mg, 3.79 mmol, 10 Äquiv.) und $(\text{Bpin})_2$ (260 mg, 950 μmol , 2.5 Äquiv.) in Toluol/Wasser (5:1, 120 mL) gab man nach 20 min Entgasen im Ultraschallbad $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (31 mg, 38 μmol , 0.1 Äquiv.), entgaste weitere 15 min und erhitze anschließend unter Rückfluss. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2 \rightarrow 1:0). Der erhaltene violette Feststoff wurde zu analytischen Zwecken aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-meso-tetraphenylporphyrin (8a)

Die Umsetzung von 2-Brom-*meso*-tetraphenylporphyrin (**10a**) (263 mg) nach AAV3 (Rückfluss für 5 h) lieferte das gewünschte 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-*meso*-tetraphenylporphyrin (**8a**) (188 mg).



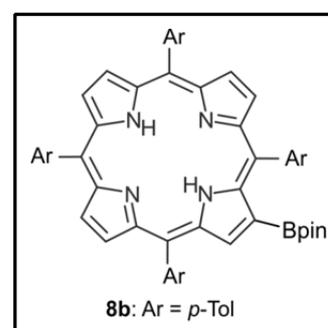
Violette Kristalle.

Ausbeute: 188 mg (281 μmol , 67%).

Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[47]

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-meso-tetra(4-methylphenyl)porphyrin (8b)

Die Umsetzung von 2-Brom-*meso*-tetra(4-methylphenyl)-porphyrin (**10b**) (285 mg) nach AAV3 (Rückfluss für 5 h) lieferte das gewünschte 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-*meso*-tetra(4-methylphenyl)porphyrin (**8b**) (194 mg).



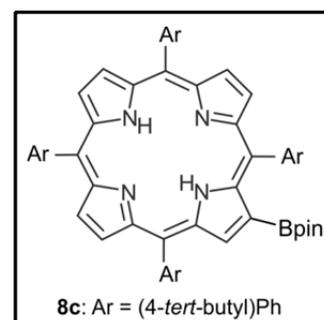
Violette Kristalle.

Ausbeute: 194 mg (243 μmol , 64%).

Alle erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.^[49]

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-meso-tetra(4-tert-butylphenyl)porphyrin (8c)

Die Umsetzung von 2-Brom-*meso*-tetra(4-*tert*-butylphenyl)-porphyrin (**10c**) (349 mg) nach AAV3 (Rückfluss für 5 h) lieferte das gewünschte 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-*meso*-tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**8c**) (238 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 238 mg (247 μmol , 65%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3310 (w), 2961 (s), 2367 (w), 2360 (m), 1498 (m), 1476 (m), 1362 (m), 1266 (m), 1196 (w), 1145 (m), 1108 (m), 1055 (w), 1032 (w), 992 (m), 967 (m), 853 (w), 799 (s), 734 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.57 (s, 2H, NH), 1.18 (s, 12H, Pinakol-H) 1.59 (s, 9H, *t*-Bu), 1.62 (s, 9H, *t*-Bu), 1.62 (s, 9H, *t*-Bu), 1.64 (s, 9H, *t*-Bu), 7.75 – 7.83 (m, 8H, Ar-H), 8.12 – 8.27 (m, 8H, Ar-H), 8.64 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.77 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.85 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.14 (s, 1H, β -Pyrrol-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.6, 150.5, 150.3, 140.7, 139.6, 139.5, 139.2, 136.6, 135.0, 134.8, 134.7, 123.9, 123.8, 123.7, 123.7, 121.8, 120.4, 120.1, 119.9, 83.8, 35.1, 35.0, 35.0, 31.9, 31.9, 25.4 ppm.

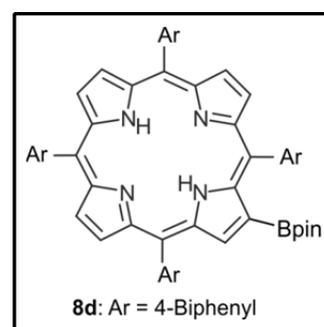
MS (MALDI, positiv): *m/z* = 964.566 [M]⁺.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₆₆H₇₄BN₄O₂ [M + H]⁺ 965.58993; gem. 965.59112.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 424 (1.07), 522 (0.04), 557 (0.03), 595 (0.01), 655 (0.01) nm.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-meso-tetra(4-biphenyl)porphyrin (**8d**)

Die Umsetzung von 2-Brom-*meso*-tetra(4-biphenyl)porphyrin (**10d**) (380 mg) nach AAV3 (Rückfluss für 24 h) lieferte das gewünschte 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-*meso*-tetra(4-biphenyl)porphyrin (**8d**) (289 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 289 mg (289 μ mol, 48% über zwei Stufen).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2971$ (w), 1475 (m), 1349 (w), 1318 (w), 1261 (w), 1142 (m), 1108 (w), 1053 (w), 989 (m), 964 (m), 851 (w), 797 (s), 758 (m), 731 (m), 693 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -2.51 (s, 2H, NH), 1.20 (s, 12H, Pinakol-H), 7.46 – 7.51 (m, 5H, Ar-H), 7.56 – 7.66 (m, 10H, Ar-H), 7.86 – 8.07 (m, 20H, Ar-H), 8.29 – 8.40 (m, 9H, Ar-H), 8.80 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.88 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.25 (s, 1H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.4, 84.0, 119.7, 119.9, 120.1, 121.7, 125.5, 125.5, 125.6, 125.6, 127.4, 127.5, 127.5, 127.7, 127.8, 129.2, 129.2, 135.3, 135.4, 135.6, 137.0, 140.4, 140.5, 140.6, 141.0, 141.0, 141.2, 141.5, 141.5, 142.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1044.381$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{BN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1045.46473; gem. 1045.46441.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 425 (0.97), 523 (0.05), 558 (0.03), 598 (0.01), 653 (0.01) nm.

2.2 *Synthese und Modifikation der Henkelporphyrine*

2.2.1 *Synthese der p-Xylylen-verknüpften Dialdehyde*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung p-Xylylen-verknüpften Dialdehyde 3 (AAV4)

Salicylaldehyd **6** (42.0 mmol, 2.1 Äquiv), funktionalisiertes *p*-Xylol **5** (20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und gepulvertes, wasserfreies K₂CO₃ (14.0 g, 0.10 mol, 5.0 Äquiv.) wurden in Aceton (600 mL) für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Chloroform (400 mL) suspendiert. Durch Zugabe von verd. Salzsäure wurde bis zu einem pH-Wert = 2 angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit Chloroform (100 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man einen weißen Feststoff in ausreichender Reinheit für den Kocondensationsschritt zum Henkelporphyrin. Eine analytische Probe wurde aus EtOAc umkristallisiert.

Henkel-Dialdehyd 3a (R¹ = R² = Me, R⁵ = H)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd (**6a**) (5.13 g) mit *p*-Xylol **5a** (6.40 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3a** (8.00 g).

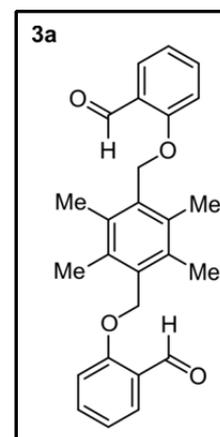
Weißes Pulver.

Ausbeute: 8.00 g (20.0 mmol, 99%).

Schmp.: 258 – 260 °C (EtOAc).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2855 (w), 1682 (s), 1598 (s), 1481 (m), 1457 (m), 1394 (w), 1378 (w), 1306 (w), 1283 (m), 1235 (s), 1190 (w), 1163 (w), 1101 (w), 1038 (w), 1011 (w), 977 (s), 864 (m), 835 (w), 804 (w), 753 (s), 721 (w), 684 (w), 641 (w), 604 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, zwei Rotamere): δ = 2.36 (s, 12H, Ar-CH₃), 5.24 (s, 4H, CH₂), 7.09 (tt, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.24 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, Ar-H),



7.63 (dd, $^3J = 15.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 10.41 (s, $^3J = 0.8$ Hz, 2H, CHO) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.5, 66.2, 112.9, 121.2, 125.4, 128.4, 133.0, 134.9, 136.1, 161.7, 189.9$ ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_1\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\bullet+}$ 420.21693; gem. 420.21655.

Henkel-Dialdehyd 3b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6b** (7.49 g) mit *p*-Xylol **5a** (6.40 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3b** (9.69 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 9.69 g (20.0 mmol, 99%).

Schmp.: 251 – 252 °C (EtOAc).

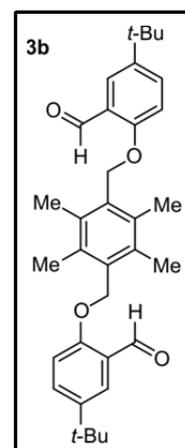
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2905 (w), 2853 (w), 1680 (s), 1604 (m), 1579 (w), 1492 (s), 1458 (w), 1415 (w), 1391 (m), 1365 (m), 1289 (m), 1262 (s), 1231 (s), 1190 (s), 1137 (m), 1097 (m), 1010 (m), 987 (s), 932 (m), 914 (m), 860 (m), 821 (s), 730 (m), 702 (m), 654 (w), 634 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 1.34$ (s, 18H, *t*-Bu), 2.35 (s, 12H, Ar- CH_3), 5.21 (s, 4H, CH_2), 7.18 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 10.40 (s, 2H, CHO) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.5, 31.5, 34.5, 66.2, 112.6, 124.7, 124.9, 133.1, 133.3, 134.9, 144.1, 159.7, 190.2$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 338 (25), 337 (96) $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3]^{\bullet+}$, 161 (53) $[\text{M}-\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_3]^{\bullet+}$, 160 (100), 145 (27).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_1\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\bullet+}$ 532.34214; gem. 532.34228.



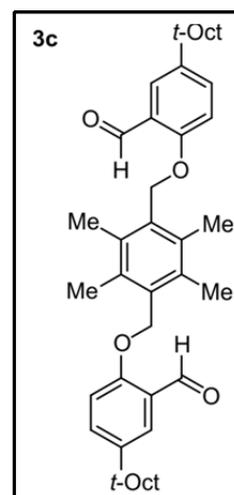
Henkel-Dialdehyd **3c** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Oct}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6c** (9.83 g) mit *p*-Xylol **5a** (6.40 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3c** (11.6 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 11.6 g (19.3 mmol, 97%).

Schmp.: 208 – 210 °C (EtOAc).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1677 (s), 1604 (s), 1577 (w), 1541 (w), 1489 (s), 1456 (m), 1415 (m), 1395 (m), 1364 (s), 1285 (s), 1234 (s), 1192 (s), 1134 (m), 1118 (m), 1091 (w), 1014 (w), 983 (s), 945 (w), 911 (w), 896 (w), 858 (m), 833 (s), 731 (w), 705 (m), 657 (w), 638 (m), 620 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 0.75$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.39 (s, 12H, CH_3), 1.76 (s, 4H, CH_2), 2.36 (s, 12H, Ar- CH_3), 5.22 (s, 4H, CH_2), 7.16 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 10.40 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.5$, 31.7, 32.0, 32.5, 38.3, 56.8, 66.3, 112.5, 124.6, 125.6, 133.1, 134.0, 134.9, 143.2, 159.7, 190.2 ppm.

MS (EI): $m/z = 393.4$ (100) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{*+}$, 160.2 (99) $[\text{M} - 2\text{x Salicylaldehyd}]^{*+}$, 57.1 (22).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 649.42273; gem. 649.42253.

Henkel-Dialdehyd 3d ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd (**6a**) (5.13 g) mit *p*-Xylol **5b** (5.84 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3d** (7.45 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 7.45 g (19.6 mmol, 98%).

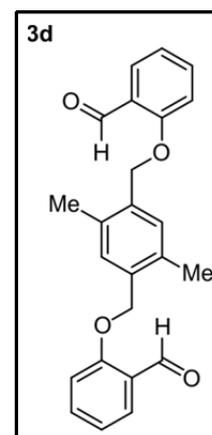
Schmp.: 211 – 213 °C (EtOAc).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961$ (br), 2902 (br), 2874 (br), 1684 (s), 1605 (m), 1597 (w), 1498 (s), 1489 (w), 1405 (w), 1395 (m), 1378 (m), 1287 (w), 1260 (s), 1231 (s), 1190 (s), 1134 (m), 1100 (w), 1003 (m), 991 (s), 941 (w), 908 (w), 857 (m), 812 (s), 726 (m), 702 (w), 623 (w), 610 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 2.37$ (s, 6H, Ar- CH_3), 5.15 (s, 4H, CH_2), 6.99 – 7.17 (m, 4H, Ar-H), 7.30 (s, 2H, Ar-H), 7.57 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (dd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 10.53 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.7, 161.3, 136.09, 134.3, 134.2, 130.8, 128.7, 125.4, 121.2, 113.1, 69.0, 18.7$ ppm.

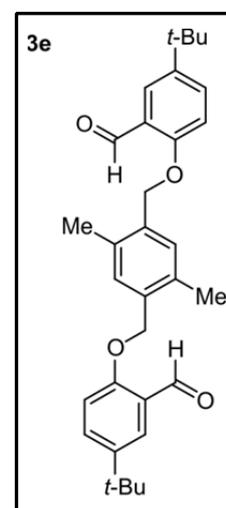
HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_1\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^{*+}$ 392.18563; gem. 392.18552.

*Henkel-Dialdehyd 3e* ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6b** (7.48 g) mit *p*-Xylol **5b** (5.84 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3e** (9.43 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 9.43 g (19.2 mmol, 97%).



Schmp.: 211 – 213 °C (EtOAc).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2866 (w), 1678 (s), 1607 (m), 1579 (w), 1495 (m), 1450 (m), 1415 (w), 1389 (m), 1363 (m), 1295 (m), 1264 (s), 1245 (s), 1197 (m), 1137 (m), 1099 (m), 1034 (s), 935 (w), 908 (w), 872 (m), 828 (m), 817 (m), 730 (w), 698 (w), 670 (w), 641 (m), 621 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): δ = 1.32 (s, 18H, *t*-Bu), 2.37 (s, 6H, Ar- CH_3), 5.13 (s, 4H, CH_2), 7.04 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (s, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, 4J = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 10.52 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.3, 159.6, 144.3, 134.6, 134.5, 133.5, 131.0, 125.3, 124.8, 113.0, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 69.2, 34.6, 31.6, 18.9 ppm.

MS (EI): m/z = 309.1 (60) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 132.18 (100) $[\text{M} - 2\text{x Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 102.0 (70).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 509.26623; gem. 509.26611.

Henkel-Dialdehyd 3f ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$)

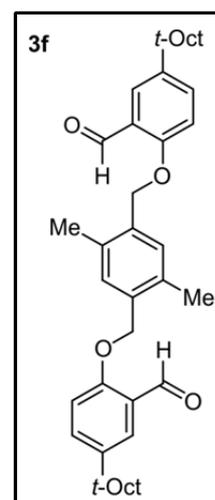
Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6c** (9.83 g) mit *p*-Xylol **5b** (5.84 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3f** (12.3 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 12.3 g (19.7 mmol, 98%).

Schmp.: 155 – 159 °C (EtOAc).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (br), 1676 (s), 1604 (m), 1576 (w), 1488 (s), 1451 (m), 1414 (w), 1395 (m), 1364 (m), 1285 (m), 1234 (s), 1192 (s), 1134 (m), 1117 (m), 1091 (m), 1015 (w), 983 (s), 944 (w), 911 (w), 896 (w), 857 (m), 833 (m), 731 (w), 704 (m), 657 (w), 637 (m), 619 (m), 604 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 0.72$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.37 (s, 12H, CH_3), 1.74 (s, 4H, CH_2), 2.36 (s, 6H, Ar- CH_3), 5.13 (s, 4H, CH_2), 7.02 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (s, 2H, Ar-H), 7.58 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 10.52 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.7, 31.6, 32.0, 32.5, 38.3, 56.9, 69.0, 77.4, 112.6, 124.5, 125.8, 130.8, 134.1, 134.3, 134.4, 143.2, 159.3, 190.1$ ppm.

MS (EI): $m/z = 365.4$ (100) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{*+}$, 132.2 (91) $[\text{M} - 2\text{x Salicylaldehyd}]^{*+}$, 57.1 (20).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+ 621.39143$; gem. 621.39253.

Henkel-Dialdehyd 3g ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Br}, \text{R}^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd (**6a**) (5.12 g) mit *p*-Xylol **5c** (8.44 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3g** (9.54 g).

Weißes Pulver.

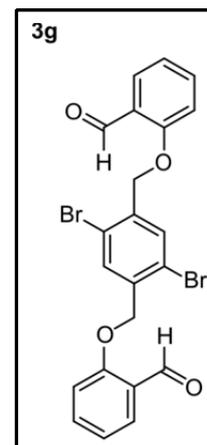
Ausbeute: 9.54 g (18.7 mmol, 95%).

Schmp.: 203 – 207 °C (EtOAc).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2855$ (w), 2756 (w), 1684 (m), 1598 (m), 1488 (m), 1454 (m), 1385 (m), 1351 (m), 1285 (m), 12134 (s), 1194 (m), 1178 (m), 1162 (m), 1102 (m), 1044 (m), 1029 (s), 951 (w), 876 (m), 849 (m), 828 (m), 752 (s), 645 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 5.23$ (s, 4H, CH_2), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (s, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H), 10.59 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.7, 160.5, 137.4, 136.4, 132.9, 129.5, 125.6, 122.2, 122.1, 121.6, 113.3, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 69.5$ ppm.



MS (EI): $m/z = 381.8$ (62) $[M - \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 261.8 (100) $[M - \text{Salicylaldehyd}, -\text{CHO}]^{\bullet+}$, 102.0 (70).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{NaO}_4$ $[M + \text{Na}]^+$ 524.93076; gem. 524.93038.

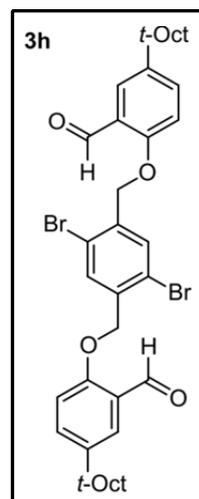
Henkel-Dialdehyd 3h ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Oct}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6c** (9.83 g) mit *p*-Xylol **5c** (8.44 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3h** (13.8 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 13.8 g (19.7 mmol, 98%).

Schmp.: 77 – 80 °C (EtOAc).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3448$ (br), 2952 (m), 1706 (m), 1607 (w), 1498 (s), 1385 (m), 1363 (m), 1292 (m), 1241 (s), 1161 (m), 1132 (m), 1057 (s), 885 (w), 808 (m), 625(w), 607 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 0.72$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.38 (s, 12H, CH_3), 1.74 (s, 4H, CH_2), 5.21 (s, 4H, CH_2), 6.97 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (s, 2H, Ar-H), 7.90 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 10.59 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.8$, 152.2, 143.8, 138.0, 132.8, 130.5, 126.2, 124.9, 121.5, 111.2, 69.1, 66.0, 57.3, 51.0, 38.6, 32.7, 32.2, 32.1, 32.1, 31.8, 31.2 ppm.

MS (EI): $m/z = 495.2$ (82) $[M - \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 423.1 (53), 262.0 (93) $[M - 2x \text{ Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 161.1 (100), 57.1 (92).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{NaO}_4$ $[M + \text{Na}]^+$ 726.19194; gem. 726.19209.

Henkel-Dialdehyd **3i** ($R^1 = R^2 = H$, $R^5 = t\text{-Oct}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6c** (9.83 g) mit *p*-Xylol **5d** (5.28 g) nach AAV1 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3i** (11.0 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 11.0 g (19.0 mmol, 96%).

Schmp.: 111 – 115 °C (EtOAc).

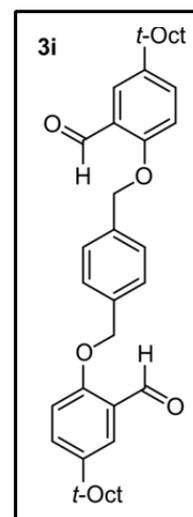
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (m), 2864 (m), 1679 (s), 1604 (s), 1495 (m), 1468 (m), 1379 (m), 1365 (m), 1288 (s), 1231 (s), 1198 (m), 1130 (m), 1091 (w), 1000 (s), 875 (m), 823 (m), 802 (w), 785 (m), 731 (w), 676 (m), 645 (m), 620 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 0.71$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.36 (s, 12H, CH_3), 1.73 (s, 4H, CH_2), 5.19 (s, 4H, CH_2), 6.98 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (s, 4H, Ar-H), 7.56 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.86 (d, $^3J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 10.55 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.3$, 159.2, 143.4, 136.7, 134.2, 128.0, 126.1, 124.6, 112.8, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 70.5, 57.0, 38.5, 32.7, 32.2, 32.1, 31.8 ppm.

MS (EI): $m/z = 337.3$ (76) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{*+}$, 104.1 (100) $[\text{M} - 2x \text{Salicylaldehyd}]^{*+}$, 57.1 (40).

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+ 593.36013$; gem. 593.36065.



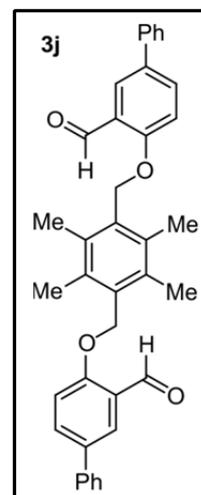
Henkel-Dialdehyd 3j ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{Ph}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6d** (8.14 g) mit *p*-Xylol **5a** (6.40 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3j** (10.8 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 10.8 g (19.1 mmol, 97%).

Schmp.: 211 – 216 °C (EtOAc).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2864$ (w), 1681 (s), 1606 (m), 1507 (w), 1476 (s), 1450 (m), 1394 (w), 1378 (m), 1306 (w), 1287 (w), 1262 (s), 1232 (s), 1177 (s), 1119 (m), 1075 (w), 1046 (w), 1017 (w), 978 (s), 901 (m), 860 (m), 823 (m), 761 (s), 696 (m), 675 (m), 641 (w), 616 (w), 606 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 2.39$ (s, 12H, Ar- CH_3), 5.30 (s, 4H, CH_2), 7.33 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H Ar-H), 7.44 – 7.47 (m, 4H Ar-H), 7.61 (m, 4H Ar-H), 7.87, (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H Ar-H), 8.13 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H Ar-H), 10.46 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.6$, 66.4, 113.4, 125.5, 126.8, 126.9, 127.5, 133.0, 134.4, 134.5, 135.0, 139.7, 161.1, 189.9 ppm.

MS (EI): $m/z = 357.3$ (76) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 160.1 (100) $[\text{M} - 2\text{x Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 577.23493; gem. 577.23386.

Henkel-Dialdehyd **3k** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{Ph}$)

Die Umsetzung von Salicylaldehyd **6d** (8.14 g) mit *p*-Xylol **5b** (5.84 g) nach AAV4 lieferte den gewünschten Dialdehyd **3k** (10.2 g).

Weißes Pulver.

Ausbeute: 10.2 g (19.0 mmol, 95%).

Schmp.: 180 – 186 °C (EtOAc).

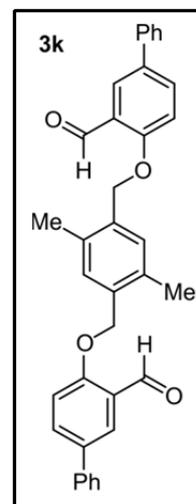
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (w), 2864 (w), 1682 (s), 1607 (m), 1511 (w), 1481 (m), 1452 (m), 1412 (w), 1388 (m), 1307 (w), 1266 (s), 1239 (s), 1192 (m), 11748 (m), 1122 (m), 1076 (w), 1052 (m), 1033 (m), 903 (m), 868 (m), 833 (m), 814 (w), 759 (s), 697 (s), 641 (m), 605 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , zwei Rotamere): $\delta = 2.41$ (s, 6H, Ar- CH_3), 5.21 (s, 4H, CH_2), 7.19 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.43-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.61 (m, 2H, Ar-H), 7.82 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 10.58 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.6$, 69.1, 113.4, 125.3, 126.7, 126.8, 127.4, 128.9, 130.8, 134.2, 134.3, 134.3, 139.5, 160.6, 189.6 ppm.

MS (EI): $m/z = 329.2$ (100) $[\text{M} - \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$, 197 (45), 132.1 (94) $[\text{M} - 2x \text{Salicylaldehyd}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NaO}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 549.20363; gem. 549.20486.



2.2.2 *Synthese der p-Xylylen-verbrückten Henkelporphyrine*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung p-Xylylen-verbrückter Henkelporphyrine 2 (AAV5)

Meso-unsubstituiertes Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g, 20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und Henkeldialdehyd **3** (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden in Dichlormethan (900 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Lichtausschluss für 20 min im Argonstrom entgast. Nach Zugabe von Trifluoressigsäure (1.5 mL) wurde die Lösung für 3h bei Raumtemperatur gerührt. NEt₃ (5mL) und *p*-Chloranil (14.7 g, 60.0 mmol, 6.0 Äquiv.) wurden zugegeben und das Gemisch für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Ein Teil des Lösungsmittels (ca. 700 mL) wurde im Vakuum entfernt und die restliche Lösung mit *n*-Hexan (300 mL) versetzt. Die tiefschwarze Lösung wurde über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1) nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die erhaltene violette Lösung wurde eingengt, der ausgefallene, violette Feststoff abgesaugt und aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

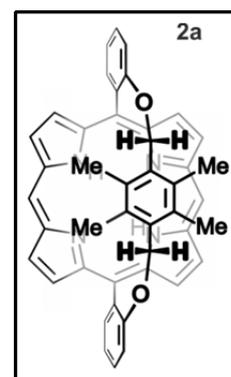
Henkelporphyrin 2a (R¹ = R² = Me, R⁵ = H)

Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3a** (4.02 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2a** (1.80 – 2.10 g).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.80 – 2.10 g (2.80 – 3.30 mmol, 28 – 31%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3288 (w), 2884 (br), 1598 (w), 1575 (w), 1533 (w), 1474 (m), 1443 (m), 1404 (m), 1372 (w), 1333 (w), 1281 (w), 1239 (w), 1217 (m), 1161 (w), 1139 (w), 1107 (w), 1058 (w), 1044 (w), 1012 (w), 987 (m), 974 (m), 956 (m), 914 (w), 878 (w), 846 (m), 817 (w), 789 (m), 768 (m), 751 (s), 722 (s), 692 (m), 683 (m), 657 (m), 642 (m) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.93$ (s, 2H, NH), -0.04 (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.62 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.66 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, Ar-H), $7.53 - 7.65$ (m, 4H, Ar-H), 8.86 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.98 (dd, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 9.15 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.93 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.3, 63.5, 77.4, 103.9, 110.7, 113.4, 119.5, 128.0, 130.0, 130.3, 130.9, 131.3, 158.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 652.194$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{*+}$ 653.29110; gem. 653.29112.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 412 (3.30), 507 (0.17), 540 (0.04), 583 (0.06), 648 (0.02) nm.

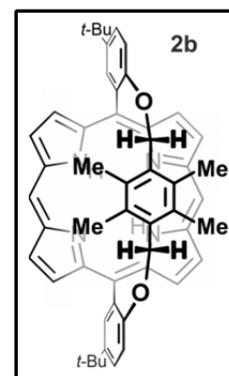
Henkelporphyrin 2b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3b** (5.15 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2b** (2.00 – 2.20 g).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 2.00– 2.20 g (2.80 – 3.30 mmol, 27 – 31%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950$ (br), 1481 (m), 1406 (w), 1362 (w), 1304 (w), 1231 (m), 1146 (w), 1130 (w), 1058 (w), 1044 (w), 975 (m), 959 (s), 910 (w), 848 (m), 823 (m), 788 (s), 760 (m), 735 (m), 690 (m), 659 (w), 624 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.91$ (s, 2H, NH), -0.05 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.77 (s, 18H, *t*-Bu), 3.61 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.59 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.86 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.15 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.92 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 32.3, 34.8, 63.7, 77.4, 103.8, 110.1, 113.9, 125.6, 126.2, 130.5, 130.8, 130.9, 131.1, 142.2, 156.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 764.399$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{\bullet+}$ 765.41722; gem. 765.41728.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 415 (0.80), 508 (0.04), 544 (0.01), 580 (0.02), 650 (0.01) nm.

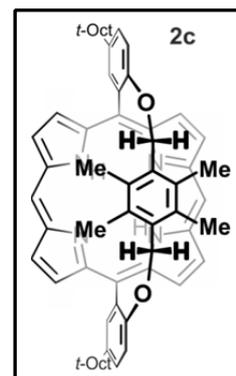
Henkelporphyrin 2c ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$)

Die Umsetzung von Dipyrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3c** (6.26 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2b** (2.80 g).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 2.80 g (3.20 mmol, 32%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3294$ (w), 2949 (br), 1481 (m), 1405 (w), 1363 (m), 1326 (w), 1288 (w), 1229 (s), 1148 (w), 1129 (w), 1054 (w), 1042 (w), 1017 (w), 992 (m), 976 (m), 959 (s), 922 (w), 905 (w), 857 (m), 846 (m), 821 (s), 789 (s), 773 (m), 728 (s), 693 (s), 658 (m), 637 (m), 613 (w) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.91$ (s, 2H, NH), -0.05 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu), 1.81 (s, 12H, CH_3), 2.17 (s, 4H, CH_2), 3.61 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.56 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.04 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 9.13 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.92 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 29.9, 32.5, 32.5, 33.0, 38.7, 57.5, 63.6, 103.8, 110.0, 114.0, 126.4, 127.2, 130.5, 130.5, 130.9, 140.9, 156.3$ ppm.

MS (MALDI): $m/z = 876.492$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{60}H_{69}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 877.54150; gem. 877.54208.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 413 (1.30), 507 (0.07), 542 (0.02), 581 (0.04), 649 (0.01) nm.

Henkelporphyrin 2d ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

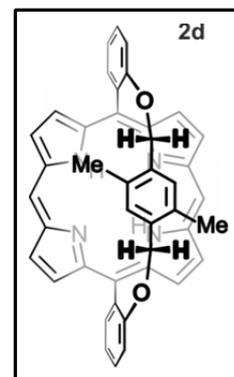
Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3d** (3.85 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2d** (1.90 – 2.10 g) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.90– 2.10 g (2.90 – 3.40 mmol, 29 – 34%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3295$ (w), 2833 (w), 1686 (w), 1598 (w), 1536 (w), 1475 (w), 1442 (w), 1406 (w), 1371 (w), 1266 (w), 1237 (w), 1204 (m), 1140 (w), 1099 (w), 1045 (w), 1034 (w), 987 (m), 973 (m), 956 (m), 886 (w), 843 (m), 720 (m), 688 (m), 641 (m), 617 (m) cm^{-1} .



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -3.27$ (s, 2H, NH), 0.62 (s, 6H, Henkel- CH_3), 2.36 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.42 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.45 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.08 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (app dt, $^{app}J = 7.8$ Hz, $^{app}J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (app dt, $^{app}J = 7.6$ Hz, $^{app}J = 1.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.81 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.05 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.21 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.23 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.98 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.6$, 71.9, 104.5, 112.2, 120.8, 121.4, 123.0, 126.6, 130.2, 130.4, 130.9, 131.9, 133.6, 134.6, 160.9 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 624.178$ $[M]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{42}H_{33}N_4O_2$ $[M + H]^{\bullet+}$ 625.25980; gem. 625.26004.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 411 (0.95), 508 (0.5), 543 (0.02), 586 (0.03), 650 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (40:60, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(S_p,M,M-2d)$ = 2:55 min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P-2d)$ = 3:03 min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv); keine vollständige Basislinien-Trennung, ECD-Messungen waren jedoch möglich.

Henkelporphyrin 2e (R¹ = H, R² = Me, R⁵ = *t*-Bu, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3e** (4.86g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2e** (2.45 g) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 2.45 g (3.00 mmol, 30%).

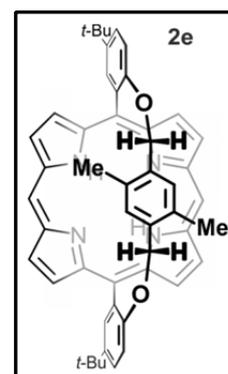
Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3282 (w), 2961 (br), 1793 (w), 1679 (w), 1577 (w), 1536 (w), 1483 (m), 1454 (m), 1415 (m), 1363 (m), 1267 (m), 1249 (m), 1211 (m), 1143 (m), 1123 (m), 1099 (w), 1059 (m), 1044 (m), 1007 (m), 975 (m), 959 (m), 909 (m), 875 (m), 838 (s), 817 (w), 786 (s), 773 (m), 757 (m), 741 (m), 727 (s), 709 (m), 689 (m), 628 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -3.41 (s, 2H, NH), -0.66 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.77 (s, 18H, *t*-Bu), 2.23 (d, ²*J* = 13.2 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.35 (d, ²*J* = 13.2 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.37 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.01 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.09 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 9.21 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.23 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.97 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.5, 32.2, 35.0, 72.3, 104.3, 112.5, 120.6, 120.9, 126.2, 126.2, 126.7, 128.3, 129.9, 130.4, 130.5, 132.1, 133.7, 134.1, 145.9, 158.9 ppm.

MS (MALDI): m/z = 736.312 [M]^{•+}.



HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{50}H_{49}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 737.38555; gem. 737.38500.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 415 (0.74), 507 (0.5), 545 (0.02), 582 (0.03), 648 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(S_p,M,M-2e)$ = 4:57 min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P-2e)$ = 6:00 min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv).

Henkelporphyrin 2f ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = t$ -Oct, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3f** (5.98 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2f** (2.54 g) als racemisches Gemisch.

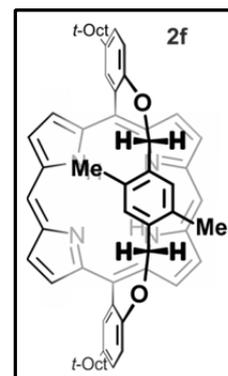
Violette Kristalle.

Ausbeute: 2.54 g (3.00 mmol, 30%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3298 (w), 2950 (br), 1578 (w), 1534 (w), 1467 (m), 1406 (m), 1363 (m), 1292 (w), 1229 (s), 1147 (m), 1128 (m), 1058 (m), 1044 (m), 991 (m), 976 (m), 959 (s), 883 (w), 851 (s), 826 (m), 792 (s), 776 (m), 761 (m), 731 (s), 713 (m), 693 (s), 657 (m), 634 (m) cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.40 (s, 2H, NH), -0.64 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu), 1.81 (s, 6H, CH_3), 1.84 (s, 6H, CH_3), 2.14 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.21 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.25 (d, $^2J = 13.5$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.40 (d, $^2J = 13.5$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.43 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.81 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.09 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.21 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.24 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.97 (s, 2H, *meso*-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5, 32.0, 32.5, 32.9, 33.0, 38.9, 57.5, 72.3, 104.3, 112.6, 120.4, 120.9, 126.2, 127.7, 129.1, 130.4, 133.9, 144.7, 158.8$ ppm.

MS (MALDI): $m/z = 848.675[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 849.51020; gem. 849.51107.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 415 (1.84), 508 (0.12), 543 (0.06), 581 (0.06), 648 (0.03) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-2f}) = 4:02$ min (ECD-Signal bei 410 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-2f}) = 5:06$ min (ECD-Signal bei 410 nm: positiv).

Henkelporphyrin 2g ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Br}, \text{R}^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von Dipyrrromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3g** (5.02 g) nach AAV2 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2g** (1.96 g) als racemisches Gemisch.

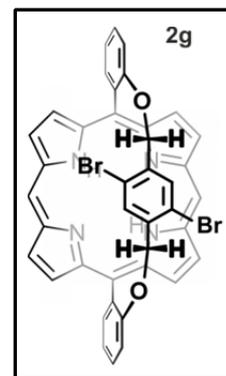
Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.96 g (2.60 mmol, 26%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3309$ (w), 1536 (w), 1496 (w), 1476 (w), 1451 (w), 1437 (m), 1409 (m), 1373 (w), 1342 (w), 1259 (m), 1203 (m), 1142 (w), 1098 (w), 1052 (m), 1035 (m), 1011 (m), 990 (w), 975 (m), 956 (m), 867 (m), 846 (m), 821 (w), 756 (s), 721 (s), 709 (m), 687 (m), 639 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.38$ (s, 2H, NH), 2.16 (d, $^2J = 14.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.33 (d, $^2J = 14.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.78 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.11 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (td, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (td, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.76 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.04 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz,



2H, Ar-H), 9.07 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.25 (dd, $^3J = 4.6$ Hz, $^4J = 1.2$, 4H, β -Pyrrol-H), 10.04 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.7, 135.1, 133.3, 131.6, 130.4, 125.1, 123.9, 122.2, 114.6, 111.1, 105.4, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 73.5$ ppm.

MS (MALDI): $m/z = 751.957$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 753.04953; gem. 753.05002.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 414 (1.11), 508 (0.6), 546 (0.02), 581 (0.04), 649 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-}2\mathbf{g}) = 5:30$ min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-}2\mathbf{g}) = 5:00$ min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv).

Henkelporphyrin 2h ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von Dipyromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3h** (7.04 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2h** (3.12 g) als racemisches Gemisch.

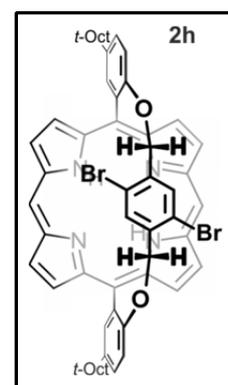
Violette Kristalle.

Ausbeute: 3.12 g (3.20 mmol, 32%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3308$ (w), 2950 (br), 1483 (m), 1441 (m), 1407 (w), 1363 (m), 1342 (m), 1263 (m), 1241 (m), 1208 (m), 1145 (m), 1114 (w), 1052 (m), 1011 (m), 976 (m), 960 (m), 917 (w), 905 (w), 867 (m), 845 (s), 816 (m), 789 (s), 774 (m), 757 (m), 730 (m), 708 (m), 689 (m), 659 (w), 634 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.33$ (s, 2H, NH), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu), 1.82 (d, $^2J = 13.1$ Hz, 12H, CH_3), 2.12 – 2.23 (m, 6H, CH_2 und Henkel- CH_2), 3.33 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H,



Henkel-CH₂), 3.80 (s, 2H Henkel-Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.76 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.05 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.10 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, Ar-H), 9.24 – 9.26 (m, 4H, β-Pyrrol-H), 10.04 (s, 2H, meso-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.9, 32.5, 32.9, 33.0, 38.9, 57.5, 73.3, 105.1, 111.6, 114.4, 121.0, 124.9, 127.7, 129.4, 133.2, 133.9, 145.4, 158.3 ppm.

MS (MALDI): *m/z* = 976.316 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₅₆H₅₉Br₂N₄O₂ [M + H]⁺ 977.29993; gem. 977.30022.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 415 (0.61), 507 (0.06), 542 (0.05), 580 (0.05), 646 (0.02) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (10:90, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; t_R(*S_p,M,M-2h*) = 3:56 min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), t_R(*R_p,P,P-2h*) = 4:22 min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv).

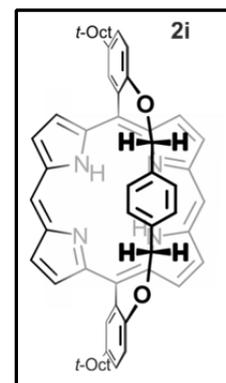
Henkelporphyrin **2i** (R¹ = R² = H, R⁵ = *t*-Oct)

Die Umsetzung von Dipyromethan (**4a**) (2.92 g) mit Henkel-Dialdehyd **3i** (5.71 g) nach AAV5 lieferte das gewünschte Henkelporphyrin **2i** (3.12 g).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.97 g (2.40 mmol, 24%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3293 (w), 2951 (br), 1485 (m), 1461 (w), 1418 (w), 1407 (w), 1363 (m), 1297 (w), 1235 (s), 1150 (m), 1128 (w), 1055 (w), 1043 (w), 1011 (m), 975 (w), 960 (s), 849 (m), 822 (m), 789 (s), 729 (s), 712 (m), 689 (m), 658 (w), 634 (m) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.51$ (s, 2H, NH), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.81 (s, 12H, CH_3), 2.16 (s, 4H, CH_2), 3.08 (s, 4H, Henkel-Ar-H), 3.32 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.73 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.85 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.10 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 9.20 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.98 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.3, 143.1, 133.9, 132.4, 132.2, 131.2, 128.0, 127.8, 123.1, 115.5, 113.6, 104.7, 71.3, 57.7, 38.9, 33.2, 32.7, 32.6, 30.1$ ppm.

MS (MALDI): $m/z = 820.445$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 821.47890; gem. 821.48016.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 414 (1.14), 508 (0.05), 540 (0.01), 581 (0.02), 654 (0.01) nm.

2.2.3 *Synthese meso-substituierter Henkelporphyrine der Typen 12 und 13*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung meso-substituierter Henkelporphyrine der Typen 12 und 13 mittels gemischter Cokondensation (AAV6)

Meso-unsubstituiertes Dipyrrromethan (**4a**) (1.46 g, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.), *meso*-substituiertes Dipyrrromethan **4b/c** (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und der entsprechende Henkel-Dialdehyd **3** (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden in Dichlormethan (900 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Lichtausschluss für 20 min im Argonstrom entgast. Nach Zugabe von Trifluoressigsäure (1.5 mL) wurde für 3h bei Raumtemperatur gerührt. NEt₃ (5mL) und *p*-Chloranil (14.7 g, 60.0 mmol, 6.0 Äquiv.) wurden zugegeben und das Gemisch für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Ein Teil des Lösungsmittels (ca. 700 mL) wurde im Vakuum entfernt und die restliche Lösung mit *n*-Hexan (300 mL) versetzt. Die tiefschwarze Lösung wurde über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1) nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die erhaltene violette Lösung wurde eingeeengt, der ausgefallene, violette Feststoff abgesaugt. Säulenchromatographische Trennung der Reaktionsprodukte (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan) lieferte den Henkelporphyrin-Grundkörper **2**, einfach *meso*-substituiertes Henkelporphyrin **12** sowie zweifach *meso*-substituiertes Henkelporphyrin **13**. Es wurde jeweils eine analytische Probe aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Meso-substituierte Henkelporphyrine **12a** (R¹ = R² = Me, R³ = (4-*t*-Bu)Ph, R⁴ = H, R⁵ = H) und **13a** (R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = (4-*t*-Bu)Ph, R⁵ = H)

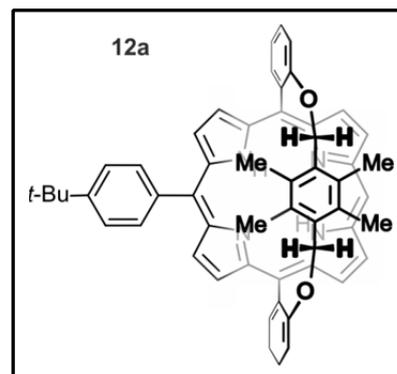
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Dipyrrromethan (**4a**) (1.46 g) mit *meso*-substituiertem Dipyrrromethan **4b** (2.78 g) und Henkel-Dialdehyd **3a** (3.20 g) erfolgte nach AAV6. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7) lieferte die *meso*-substituierten Henkelporphyrine **12a** (1.09 g) und **13a** (0.55 g) sowie **2a** (0.45 g, 7%).

12a: Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.09 g (1.40 mmol, 14%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3312 (w), 2943 (br), 1485 (m), 1365 (m),



1331 (w), 1239 (s), 1167 (w), 1125 (m), 1101 (w), 1054 (w), 1013 (w), 969 (w), 910 (m), 844 (m), 803 (m), 792 (s), 716 (m), 684 (w), 628 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.57$ (s, 2H, NH), 0.05 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.13 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.60 (s, 9H, *t*-Bu), 3.71 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.68 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.54 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (s, 2H, Ar-H), 8.73 – 8.76 (m, 4H, β -Pyrrol-H), 8.84 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.95 (dd, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.08 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.79 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.5$, 13.5, 29.9, 31.8, 35.5, 63.6, 102.9, 110.8, 113.7, 119.4, 120.1, 123.8, 128.1, 130.0, 130.5, 131.0, 131.1, 131.2, 131.6, 134.2, 139.1, 150.4, 158.7 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 784.319$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 785.38500; gem. 785.38671.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (0.71), 515 (0.04), 549 (0.02), 589 (0.02), 648 (0.01) nm.

13a: Violette Kristalle.

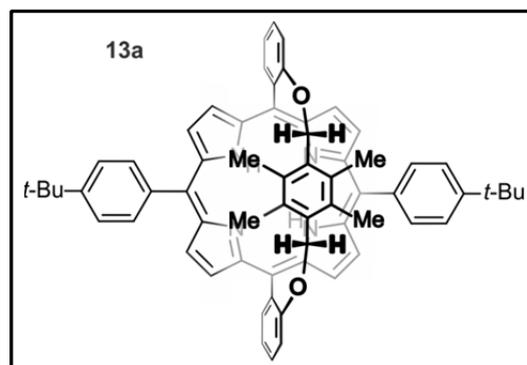
Ausbeute: 0.55 g (0.55 mmol, 6%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2945$ (br), 1491 (m), 1387 (w),

1336 (m), 1254 (s), 1169 (w), 1133 (m), 1095 (w), 1048 (w), 975 (w), 901 (m), 863 (m), 823 (m), 771 (s), 712 (w), 646 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.19$ (s, 2H, NH), 0.18 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.60 (s, 18H, *t*-Bu), 3.76 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.69 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 – 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 8.06 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.72 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.75 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.92 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6, 16.1, 31.6, 31.8, 35.0, 63.8, 77.4, 110.9, 114.0, 119.1, 119.4, 123.9, 125.8, 127.9, 128.2, 129.9, 130.7, 130.9, 131.0, 131.1, 131.9, 134.3, 138.9, 140.8, 146.0, 146.4, 150.4, 158.8$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 916.438$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 917.47890; gem. 917.48068.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 426 (1.34), 523 (0.07), 561 (0.06), 599 (0.05), 653 (0.02) nm.

Meso-substituierte Henkelporphyrine **12b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$) und **13b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

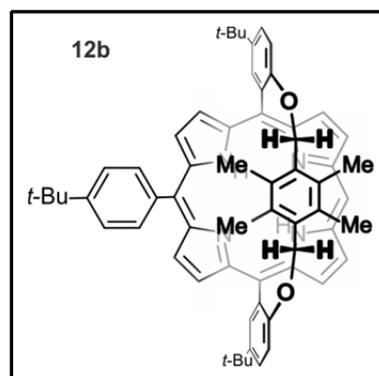
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Dipyrromethan (**4a**) (1.46 g) mit *meso*-substituiertem Dipyrromethan **4b** (2.78 g) und Henkel-Dialdehyd **3b** (5.14 g) erfolgte nach AAV6. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7 \rightarrow 1:1) lieferte die *meso*-substituierten Henkelporphyrine **12b** (1.34 g) und **13b** (0.72 g) sowie **2b** (0.38 g, 5%).

12b: Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.34 g (1.50 mmol, 15%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3302$ (w), 2953 (br), 1482 (m), 1393 (w), 1362 (m), 1302 (m), 1235 (s), 1147 (w), 1129 (m), 1109 (w), 1044 (w), 1020 (w), 969 (w), 959 (w), 910 (m), 838 (m), 822 (m), 804 (m), 791 (s), 719 (m), 688 (w), 660 (w), 626 (w) cm^{-1} .



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.51$ (s, 2H, NH), 0.06 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.13 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.63 (s, 9H, *t*-Bu), 1.79 (s, 18H, *t*-Bu), 3.71 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (s, 2H, Ar-H), 8.76 – 8.79 (m, 4H, β -Pyrrol-H), 8.86 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.07 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.78 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.5, 13.6, 31.8, 32.2, 34.8, 35.0, 63.9, 102.8, 110.3, 114.2, 120.1, 123.8, 125.7, 126.1, 130.7, 130.9, 131.1, 131.1, 131.3, 134.3, 139.1, 142.2, 150.4, 156.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 896.478$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 897.51020; gem. 897.50939.

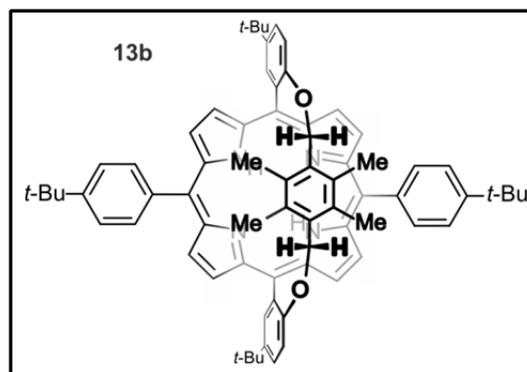
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.00), 516 (0.05), 551 (0.02), 591 (0.02), 649 (0.01) nm.

13b: Violette Kristalle.

Ausbeute: 0.72 g (0.58 mmol, 6%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (br), 1477 (m), 1393 (w), 1362 (m), 1293 (w), 1235 (m), 1127 (w), 1109 (w), 1066 (w), 1049 (w), 983 (w), 970 (m), 909 (w), 849 (w), 822 (w), 795 (s), 718 (s), 665 (w), 628 (m) cm^{-1} .



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.13$ (s, 2H, NH), 0.19 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.63 (s, 18H, t-Bu), 1.77 (s, 18H, t-Bu), 3.77 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.10 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.76 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6, 31.8, 32.2, 34.7, 35.0, 64.1, 110.5, 114.6, 119.0, 123.9, 125.8, 126.1, 130.8, 130.9, 131.0, 131.4, 134.4, 138.9, 142.2, 145.9, 146.3, 150.3, 156.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1028.604$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1029.6047; gem. 1029.6002.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 428 (0.95), 524 (0.04), 563 (0.03), 600 (0.02), 657 (0.01) nm.

Meso-substituierte Henkelporphyrine **12c** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (3,5\text{-di-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$) und **13c** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = (3,5\text{-di-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Dipyrrromethan (**4a**) (1.46 g) mit *meso*-substituiertem Dipyrrromethan **4c** (3.34 g) und Henkel-Dialdehyd **3b** (5.14 g) erfolgte nach AAV6. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 2:8→1:1) lieferte die *meso*-substituierten Henkelporphyrine **12c** (1.33 g) und **13c** (0.68 g) sowie **2b** (0.38 g, 5%).

12c: Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.33 g (1.40 mmol, 14%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (br), 1675 (w), 1597 (w), 1446 (m), 1362 (w), 1268 (w), 1225 (m), 1157 (w), 1107 (m), 1039 (w), 983 (m), 965 (m), 881 (w), 849 (m), 793 (s), 751 (w), 730 (w), 709 (w), 645 (w) cm⁻¹.

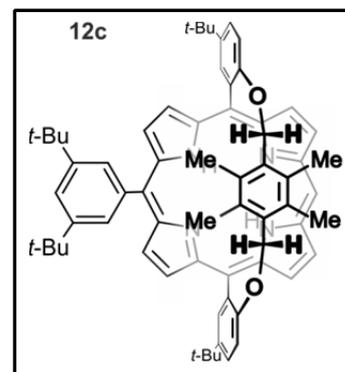
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.47$ (s, 2H, NH), 0.04 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.26 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.59 (s, 18H, *t*-Bu), 1.82 (s, 18H, Ar-H), 3.73 (app q, ^{app} $J = 3.5$ Hz, 4H, Henkel-CH₂), 6.64 (d, ³ $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³ $J = 8.4$ Hz, ⁴ $J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (app t, ^{app} $J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 – 8.20 (br. s, 2H, Ar-H), 8.78 (d, ³ $J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.82 (d, ³ $J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.90 (d, ³ $J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.09 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 9.10 (d, ⁴ $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.79 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.4, 13.5, 31.9, 32.3, 34.8, 35.1, 63.8, 102.8, 110.2, 114.2, 120.9, 121.3, 125.6, 126.1, 129.6, 130.7, 130.7, 130.9, 131.0, 131.2, 131.3, 141.2, 142.2, 148.8, 156.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 952.425$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₆₆H₇₃N₄O₂ [M + H]⁺ 953.57280; gem. 953.57183.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 420 (0.96), 517 (0.05), 550 (0.03), 589 (0.02), 648 (0.01) nm.

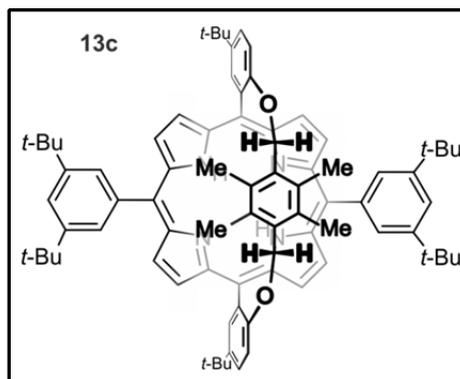


13c: Violette Kristalle.

Ausbeute: 0.68 g (0.59 mmol, 6%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3291 (w), 2924 (br), 1597 (m), 1474 (m), 1444 (m), 1396 (w), 1362 (m), 1283 (w), 1228 (m), 1155 (m), 1105 (w), 1061 (w), 1044 (w), 1015 (w), 978 (m), 964 (m), 955 (m), 908 (w), 852 (m), 791 (s), 733 (m), 713 (s), 645 (m) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.19 (s, 2H, NH), 0.20 (s, 12H, Henkel-CH₃), 1.53 (s, 36H, *t*-Bu), 1.74 (s, 18H, *t*-Bu), 3.75 (s, 4H, Henkel-CH₂), 6.62 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (app t, ^{app}*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.76 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.5, 31.9, 32.2, 34.7, 35.1, 64.0, 110.3, 114.5, 120.2, 121.0, 125.6, 126.1, 129.6, 130.8, 131.0, 131.0, 131.6, 141.0, 142.2, 146.3, 146.6, 149.0, 156.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 1140.964 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₈₀H₉₃N₄O₂ [M + H]⁺ 1141.72930; gem. 1141.73052.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 428 (0.96), 525 (0.05), 570 (0.01), 55 (0.02), 652 (0.01) nm.

Meso-substituierte Henkelporphyrine **12d** (R¹ = R² = Me, R³ = (3,5-di-*t*-Bu)Ph, R⁴ = H, R⁵ = *t*-Oct) und **13d** (R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = (3,5-di-*t*-Bu)Ph, R⁵ = *t*-Oct)

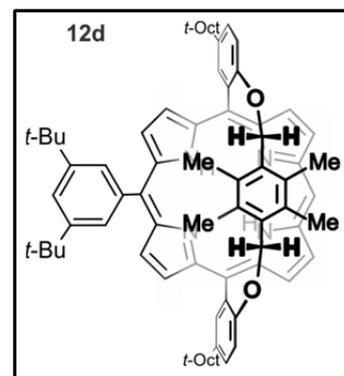
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Dipyrromethan (**4a**) (1.46 g) mit *meso*-substituiertem Dipyrromethan **4c** (3.34 g) und Henkel-Dialdehyd **3c** (5.98 g) erfolgte nach AAV6. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 2:8→4:6) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12d** (1.59 g) und **2c** (0.78 g, 9%). Das zweifach substituierte Henkelporphyrin **13d** konnte nicht isoliert werden.

12d: Violette Kristalle.

Ausbeute: 1.59 g (1.49 mmol, 15%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (br), 1662 (w), 1602 (w), 1473 (s), 1355 (m), 1268 (w), 1211 (w), 1142 (m), 1102 (m), 1058 (m), 991 (w), 972 (m), 866 (w), 798 (s), 742 (m), 713 (m), 645 (w) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.56 (s, 2H, NH), -0.01 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.22 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.41 (s, 18H, *t*-Bu), 1.79 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 12H, CH₃), 2.13 (d, ²*J* = 14.7 Hz, 2H, CH₂), 2.18 (d, ²*J* = 14.7 Hz, 2H, CH₂), 3.67 (d, ²*J* = 10.0 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.71 (d, ²*J* = 10.0 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 6.59 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (app t, ^{app}*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.72 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.83 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.80 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.5, 13.5, 31.9, 32.3, 32.5, 32.7, 33.0, 35.1, 38.6, 53.6, 57.5, 63.8, 102.7, 110.0, 114.3, 121.0, 121.2, 126.5, 127.1, 129.3, 130.7, 130.9, 131.0, 131.0, 140.9, 141.2, 156.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): m/z = 1064.650 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₇₄H₈₉N₄O₂ [M + H]⁺ 1065.69800; gem. 1065.69961.

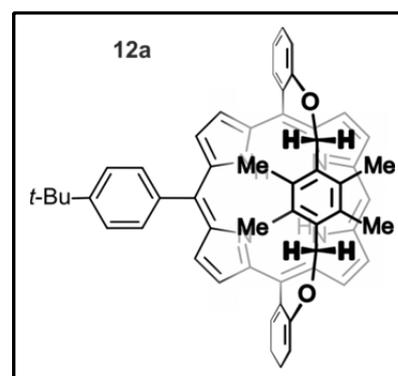
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 421 (0.91), 514 (0.04), 549 (0.02), 587 (0.02), 652 (0.01) nm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung meso-substituierter Henkelporphyrine des Typs 12 mittels ‚Senge-Substitution‘ (AAV7)

Das entsprechende Henkelporphyrin (100 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in THF (25 mL) gelöst und auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine $\text{R}^3\text{-Li}$ -Lösung wurde innerhalb von 5 min zugetropft und die Reaktion gerührt bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Zugabe von Wasser (2 mL) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und DDQ (91 mg, 400.0 μmol , 4.0 Äquiv) zugegeben. Nach Rühren für 1 h wurde das THF vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit verd. Salzsäure, verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

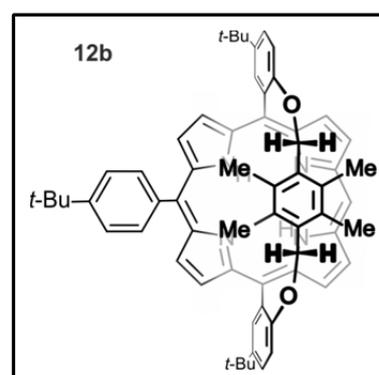
Meso-substituiertes Henkelporphyrin 12a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (65 mg) mit $(4\text{-}t\text{-Bu})\text{PhLi}$ (0.1 mL, $\sim 3\text{ M}$ in Diethylether)^[369] erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 2:8 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12a** (51 mg, 65%). Die spektroskopischen Daten waren identisch mit den oben gezeigten.



Meso-substituiertes Henkelporphyrin 12b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (76 mg) mit $(4\text{-}t\text{-Bu})\text{PhLi}$ (0.1 mL, $\sim 3\text{ M}$ in Diethylether)^[369] erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12b** (61 mg, 68%). Die spektroskopischen Daten waren identisch mit den oben gezeigten.



Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12e** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

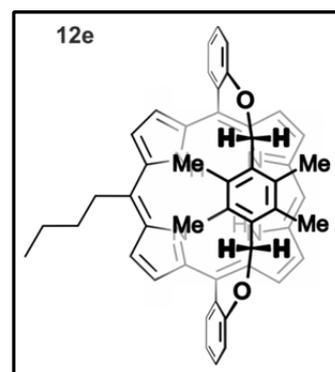
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (65 mg) mit *n*-BuLi (0.12 mL, ~ 2.5 M in Hexan) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12e** (58 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 58 mg (82 μmol , 82%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3274$ (br), 2923 (br), 1702 (br), 1596 (m), 1478 (w), 1446 (m), 1375 (w), 1284 (w), 1231 (m), 1160 (w), 1107 (w), 1043 (w), 973 (m), 884 (w), 852 (w), 789 (w), 751 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.42$ (s, 2H, NH), 0.02 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.14 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.10 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.71 – 1.77 (m, 2H, CH_2), 2.42 – 2.50 (m, 2H, CH_2), 3.71 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.83 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 2H, CH_2), 6.69 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.81 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.27 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.5$, 13.5, 14.3, 23.7, 29.9, 34.8, 41.0, 53.6, 63.6, 102.2, 110.8, 113.2, 119.4, 120.6, 128.1, 128.3, 129.9, 130.6, 130.9, 131.1, 131.1, 131.3, 131.6, 158.7 ppm.

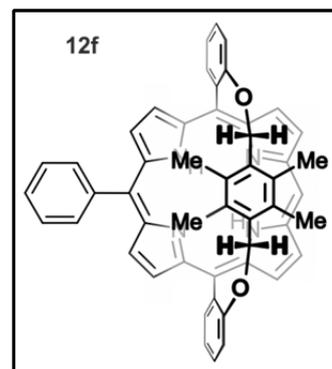
MS (MALDI, positiv): $m/z = 708.334$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{\bullet+}$ 709.35370; gem. 709.35389.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (1.19), 516 (0.06), 550 (0.02), 591 (0.02), 648 (0.01) nm.

Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12f** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (65 mg) mit PhLi (0.14 mL, ~ 1.9 M in Dibutylether) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12f** (57 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 57 mg (72 μmol , 72%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3276$ (br), 2918 (br), 1701 (br), 1596 (m), 1488 (w), 1446 (m), 1411 (m), 1375 (w), 1284 (w), 1231 (m), 1160 (w), 1107 (w), 1053 (w), 978 (m), 886 (w), 847 (w), 780 (w), 751 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.56$ (s, 2H, NH), 0.05 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.14 (s, 6H, Henkel- CH_3), 3.72 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.69 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.77 (m, 3H, Ar-H), 8.14 (br m, 2H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.81 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.27 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.7$, 142.1, 134.4, 131.5, 131.2, 131.1, 131.1, 131.0, 130.9, 130.7, 130.5, 130.0, 128.1, 127.6, 126.8, 119.5, 113.8, 110.8, 103.1, 63.6, 29.9, 13.5, 13.5 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 728.227$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{*+}$ 729.32240; gem. 729.32364.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.02), 515 (0.05), 551 (0.02), 591 (0.02), 650 (0.01) nm.

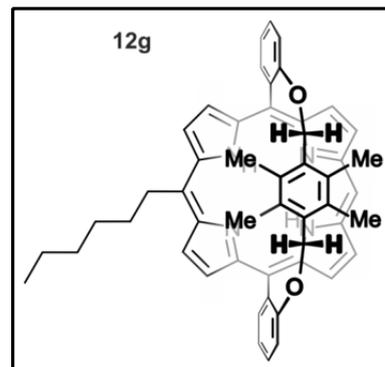
Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12g** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Hex}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (65 mg) mit *n*-BuLi (0.12 mL, ~ 2.5 M in Hexan) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12g** (55 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 55 mg (75 μmol , 75%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3298$ (br), 2924 (m), 2854 (w), 1682 (br), 1597 (m), 1478 (m), 1447 (m), 1374 (w), 1284 (m), 1234 (s), 1160 (w), 1109 (m), 1044 (m), 986 (m), 884 (w), 854 (m), 791 (s), 753 (m), 734 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.41$ (s, 2H, NH), 0.04 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.13 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.35 – 1.41 (m, 2H, CH_2), 1.47 – 1.51 (m, 4H, CH_2), 1.73 – 1.77 (m, 2H, CH_2), 2.46 – 2.50 (m, 2H, CH_2), 3.71 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.82 (app t, $^{app}J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 6.69 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.82 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.27 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.5$, 14.3, 22.9, 30.3, 32.1, 35.1, 39.0, 63.6, 102.2, 110.8, 113.2, 119.4, 120.7, 128.1, 128.3, 129.9, 130.6, 130.9, 131.0, 131.2, 131.3, 131.6, 158.7 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 736.298$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 736.37718; gem. 736.37766.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 419 (1.40), 515 (0.10), 549 (0.05), 591 (0.06), 648 (0.04) nm.

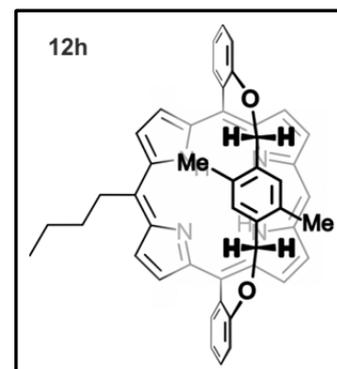
Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12h** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2d** (62 mg) mit *n*-BuLi (0.12 mL, ~ 2.5 M in Hexan) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 3:7→5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12h** (53 mg) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 53 mg (76 μmol , 76%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3284$ (w), 2952 (w), 1597 (w), 1474 (w), 1442 (m), 1400 (w), 1370 (w), 1268 (w), 1228 (w), 1202 (s), 1149 (w), 1099 (w), 1063 (w), 1050 (w), 1033 (w), 993 (m), 957 (m), 922 (w), 871 (m), 838 (m), 788 (s), 767 (s), 736 (m), 715 (m), 688 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.95$ (s, 2H, NH), -0.61 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.53 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.14 (s, 3H, CH_3), 1.77 – 1.90 (m, 2H, CH_2) 2.44 – 2.56 (m, 4H, CH_2 und Henkel- CH_2), 3.50 (d, $^2J = 12.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.58 (s, 1H, Henkel-Ar-H), 3.62 (s, 1H, Henkel-Ar-H), 7.10 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 – 7.70 (m, 2H, Ar-H), 7.74 – 7.78 (m, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.75 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.98 – 9.00 (m, 4H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.09 – 9.11 (m, 2H, Ar-H), 9.35 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.74 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$, 14.6, 14.8, 22.8, 23.7, 29.5, 29.9, 32.1, 34.8, 41.2, 53.6, 72.2, 72.3, 102.9, 111.8, 112.1, 121.0, 121.0, 121.4, 121.5, 122.9, 122.9, 126.6, 126.6, 127.3, 129.8, 130.0, 130.1, 130.2, 130.3, 130.4, 130.5, 130.8, 131.2, 131.3, 131.8, 132.2, 133.0, 135.1, 135.2, 161.1, 161.2 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 680.330$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 681.32240; gem. 681.32395.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.43), 516 (0.07), 552 (0.03), 590 (0.03), 647 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak®IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(S_p,M,M-12h)$ = 7:45 min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P-12h)$ = 8:05 min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

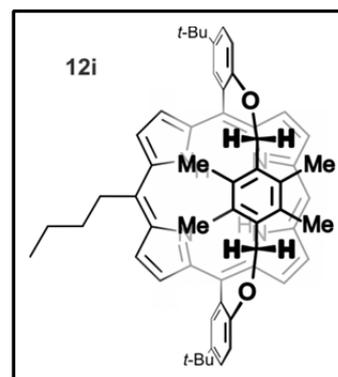
Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12i** (R¹ = R² = Me, R³ = *n*-Bu, R⁴ = H, R⁵ = *t*-Bu)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (76 mg) mit *n*-BuLi (0.12 mL, \sim 2.5 M in Hexan) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 4:6 \rightarrow 5:5) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12i** (62 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 62 mg (76 μ mol, 76%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287 (w), 2953 (m), 1586 (w), 1480 (m), 1362 (m), 1294 (m), 1234 (m), 1136 (m), 1044 (w), 991 (w), 959 (m), 924 (w), 910 (w), 847 (w), 829 (m), 790 (s), 714 (w), 691 (w), 623 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.37 (s, 2H, NH), 0.02 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.14 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.10 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.72 (m, 2H, CH₂), 1.78 (s, 18H, *t*-Bu), 2.41 – 2.51 (m, 2H, CH₂), 3.70 (d, ²J = 9.8 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.75 (d, ²J = 9.8 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 4.81 – 4.88 (m, 2H, CH₂), 6.63 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.80 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.83 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.01 – 9.04 (m, 4H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 9.29 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.5, 13.5, 14.3, 23.6, 31.8, 32.3, 34.7, 34.8, 40.9, 63.8, 102.2, 110.2, 113.7, 120.5, 125.8, 126.1, 128.0, 130.7, 130.8, 130.8, 131.0, 131.0, 131.1, 131.4, 142.1, 156.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 820.500 [M]^{•+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{56}H_{61}N_4O_2 [M + H]^+$ 821.47890; gem. 821.47958.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.11), 517 (0.05), 550 (0.02), 591 (0.02), 649 (0.01) nm.

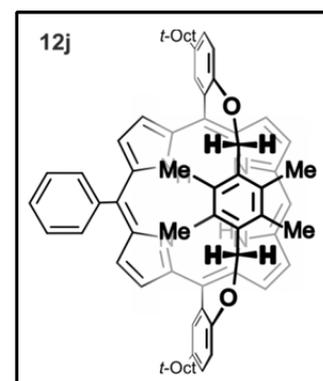
Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12j** ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = Ph$, $R^4 = H$, $R^5 = t-Oct$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2c** (88 mg) mit PhLi (0.12 mL, 1.9 M in Dibutylether) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 4:6→7:3) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12j** (62 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 62 mg (64 μ mol, 64%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3303$ (w), 2951 (m), 2898 (w), 1475 (m), 1383 (w), 1364 (m), 1297 (m), 1233 (s), 1127 (m), 1071 (w), 1046 (w), 978 (m), 844 (m), 819 (m), 795 (s), 718 (s), 698 (m), 689 (m), 669 (w), 650 (w) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -2.57$ (s, 2H, NH), 0.07 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.10 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.47 (s, 2H, CH_2), 1.80 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 12H, CH_3), 3.69 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.59 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 – 7.77 (m, 3H, Ar-H), 8.70 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.75 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.84 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.01 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.80 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 156.6$, 142.4, 141.1, 134.6, 131.5, 131.2, 131.2, 131.1, 131.1, 130.9, 130.9, 127.8, 127.3, 127.0, 126.7, 119.9, 114.6, 110.3, 103.2, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 64.0, 57.7, 38.8, 33.2, 32.9, 32.7, 32.7, 32.6, 13.8, 13.7, 13.6 ppm.

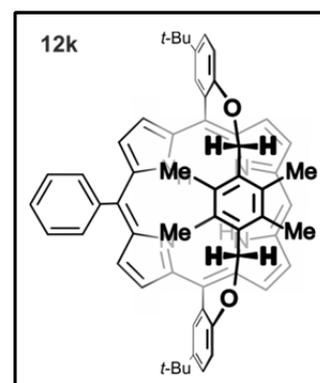
MS (MALDI, positiv): $m/z = 952.700$ $[M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{66}H_{73}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 953.57280; gem. 953.57257.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (1.14), 515 (0.06), 549 (0.02), 591 (0.03), 648 (0.01) nm.

Meso-substituiertes Henkelporphyrin **12k** ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = Ph$, $R^4 = H$, $R^5 = t-Bu$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (72 mg) mit PhLi (0.12 mL, 1.9 M in Dibutylether) erfolgte nach AAV7. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 4:6→7:3) lieferte das *meso*-substituierte Henkelporphyrin **12k** (57 mg).



Violette Kristalle.

Ausbeute: 57 mg (65 μ mol, 65%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3305$ (w), 2893 (w), 1471 (m), 1393 (w), 1352 (w), 1296 (m), 1224 (s), 1117 (m), 1072 (w), 1047 (w), 980 (m), 854 (m), 814 (m), 791 (s), 718 (s), 718 (w), 691 (m), 683 (m), 663 (w), 654 (w) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.57$ (s, 2H, NH), 0.03 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.12 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.75 (s, 18H, *t*-Bu), 3.69 (d, $^2J = 1.1$ Hz, 4H, Henkel- CH_2), 6.61 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (dd, $^3J = 5.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 3H, Ar-H), 8.13 (s, 2H, Ar-H), 8.69 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.76 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.85 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.10 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.80 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.7$, 142.4, 142.3, 134.6, 131.6, 131.2, 131.2, 131.1, 131.1, 131.0, 130.9, 127.8, 127.0, 126.4, 125.8, 119.9, 114.5, 110.4, 103.2, 64.1, 35.0, 32.4, 13.8, 13.7 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 840.357$ $[M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{58}H_{57}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 841.44760; gem. 841.44959.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 418 (0.88), 513 (0.06), 545 (0.03), 592 (0.03), 653 (0.01) nm.

2.2.4 Bromierung der Henkelporphyrine in der meso-Position

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der meso-bromierten Henkelporphyrine der Typen 7 und 14 (AAV8)

Das entsprechende Henkelporphyrin (100 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in Chloroform (20 mL) gelöst und auf 5 °C gekühlt. NBS wurde portionsweise über einen Zeitraum von 2 min zugegeben und die Lösung bei 5 °C für 10 min gerührt. Nach Filtration über ein Kieselgelbett wurde mit Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Im Falle eines Produktgemisches erfolgte die Trennung der einzelnen Verbindungen mittels Säulenchromatographie.

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7a** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = \text{Br}$, $R^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von meso-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (65 mg) mit NBS (37 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das meso-bromierte Henkelporphyrin **7a** (80 mg).

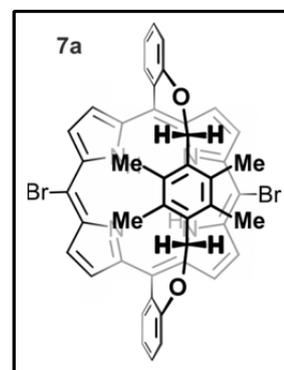
Violette Kristalle.

Ausbeute: 80 mg (98 μmol , 98%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3298$ (w), 2896 (w), 1596 (w), 1469 (m), 1447 (m), 1333 (w), 1281 (w), 1229 (m), 1157 (w), 1104 (m), 1069 (w), 1048 (w), 981 (m), 961 (s), 841 (m), 783 (s), 747 (s), 723 (s), 700 (m), 948 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.06$ (s, 2H, NH), 0.24 (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.82 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.71 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (app dt, $^4J = 1.1$ Hz, $^{app}J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.85 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 9.33 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8, 63.7, 110.8, 119.4, 128.4, 130.4, 130.7, 131.3, 132.2, 132.5, 158.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 810.177$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{\bullet+}$ 809.11213; gem. 809.11312.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 429 (0.83), 526 (0.05), 563 (0.03), 606 (0.02), 664 (0.01) nm.

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (72 mg) mit NBS (37 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7b** (91 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 91 mg (97 μmol , 97%).

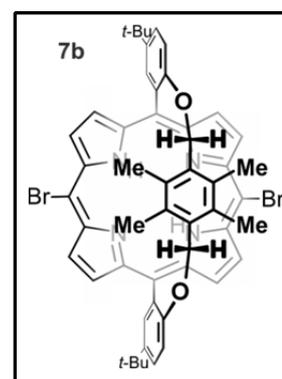
Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3301$ (w), 2957 (m), 1709 (w), 1560 (w), 1480 (m), 1362 (w), 1295 (m), 1237 (s), 1132 (m), 1068 (w), 1050 (w), 966 (s), 910 (m), 857 (w), 819 (m), 788 (s), 725 (m), 690 (m), 662 (w), 626 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.04$ (s, 2H, NH), 0.23 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.75 (s, 18H, *t*-Bu), 3.80 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.63 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.92 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.31 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8, 32.2, 34.7, 53.6, 63.8, 110.2, 125.9, 136.6, 130.0, 130.9, 131.2, 132.1, 132.6, 142.2, 156.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 922.272$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.



HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{52}H_{51}Br_2N_4O_2$ $[M + H]^+$ 921.23733; gem. 921.23844.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 430 (0.89), 527 (0.05), 564 (0.03), 605 (0.02), 663 (0.01) nm.

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7c** ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = R^4 = Br$, $R^5 = t\text{-Oct}$)

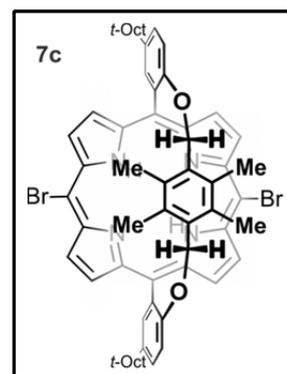
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2c** (88 mg) mit NBS (37 mg, 210 μ mol, 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7c** (99 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 99 mg (97 μ mol, 97%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3302 (w), 2951 (m), 1473 (m), 1363 (w), 1294 (w), 1238 (s), 980 (m), 966 (s), 788 (s), 728 (m), 699 (m), 663 (w), 641 (m) cm^{-1} .



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.12 (s, 2H, NH), 0.22 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.52 (d, $^3J = 1.7$ Hz, 4H, CH_2), 1.79 (s, 12H, CH_3), 2.15 (s, 4H, CH_2), 3.78 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.61 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.68 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.92 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.31 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.5, 141.1, 132.7, 132.3, 131.4, 131.0, 129.9, 127.7, 126.9, 110.2, 77.7, 77.6, 77.4, 77.0, 63.9, 57.6, 38.8, 33.2, 32.8, 32.7, 32.7, 14.1, 1.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): m/z = 1032.278 $[M]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{60}H_{67}Br_2N_4O_2$ $[M + H]^+$ 1033.36253; gem. 1033.36225.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 430 (0.84), 527 (0.04), 565 (0.03), 605 (0.02), 664 (0.01) nm.

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7d** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^3 = R^4 = Br$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2d** (63 mg) mit NBS (37 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7d** (77 mg) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 77 mg (98 μmol , 98%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2359$ (w), 1443 (m), 1335 (w), 1216 (m), 1202 (m), 1102 (w), 1071 (w), 1051 (w), 1035 (w), 1003 (m), 980 (m), 963 (s), 876 (m), 845 (m), 787 (s), 767 (m), 737 (m), 725 (m), 705 (m), 690 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.79$ (s, 2H, NH), -0.39 (s, 6H, Henkel- CH_3), 2.64 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.52 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.77 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.06 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (app dt, $^4J = 1.9$ Hz, $^{app}J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (app dt, $^4J = 1.3$ Hz, $^{app}J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.90 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.34 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.38 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

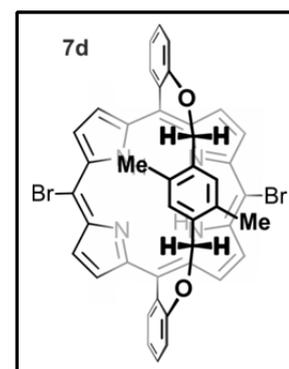
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.8$, 29.9, 71.8, 102.3, 114.4, 120.3, 122.4, 122.7, 127.4, 130.4, 130.8, 130.8, 131.3, 131.9, 133.3, 133.9, 134.1, 160.8 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 782.087$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^{\bullet+}$ 781.08083; gem. 781.08014.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 430 (1.28), 527 (0.07), 565 (0.05), 606 (0.03), 665 (0.02) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-7d}) = 7:20$ min



(ECD-Singal bei 430 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P-7d) = 7:58$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7e** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^3 = R^4 = Br$, $R^5 = t-Bu$, racemisches Gemisch)

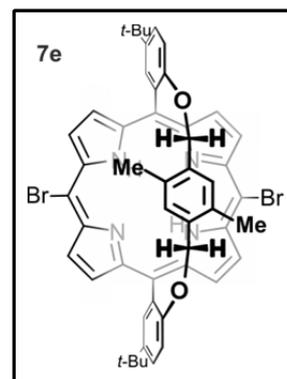
Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2e** (70 mg) mit NBS (37 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7e** (89 mg) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 89 mg (99 μmol , 99%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950$ (br), 2373 (s), 2341 (m), 2341 (w), 1698 (m), 1588 (w), 1551 (w), 1456 (m), 1389 (w), 1335 (s), 1243(s), 1212 (m), 1137 (w), 1008 (w), 963 (s), 833 (w), 798 (s), 722 (s), 680 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.96$ (s, 2H, NH), -0.47 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.76 (s, 18H, *t*-Bu), 2.46 (d, $^2J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.49 (d, $^2J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.66 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.97 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.36 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.38 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.9$, 145.9, 134.1, 133.6, 132.1, 131.1, 130.8, 128.5, 127.1, 127.0, 121.8, 120.4, 115.0, 102.4, 72.4, 35.1, 32.3, 14.8 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 892.177$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 893.20603; gem. 893.20622.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 431 (0.89), 528 (0.05), 562 (0.03), 607 (0.02), 665 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-7e}) = 4:36$ min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-7e}) = 5:35$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7f** (R¹ = H, R² = Me, R³ = R⁴ = Br, R⁵ = *t*-Oct, racemisches Gemisch)

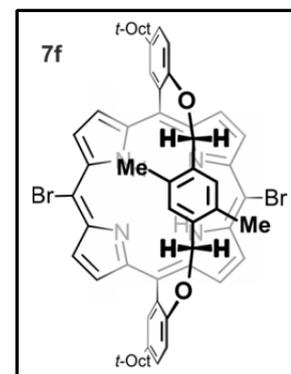
Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2f** (85 mg) mit NBS (37 mg, 210 μ mol, 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7f** (96 mg) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 96 mg (96 μ mol, 96%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (br), 2359 (s), 2341 (m), 1698 (m), 1558 (w), 1457 (m), 1395 (w), 1364 (m), 1243 (s), 1219 (m), 1130 (w), 1002 (w), 968 (s), 830 (w), 788 (s), 734 (s), 690 (m) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -3.53$ (s, 2H, NH), -0.57 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu), 1.84 (d, ²*J* = 13.4 Hz, 12H, CH₃), 2.20 (d, ²*J* = 14.5 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 2.34 (d, ²*J* = 13.5 Hz, 2H, CH₂), 3.42 (d, ²*J* = 13.4 Hz, 2H, Henkel-CH₃), 3.52 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 6.96 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.79 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), $9.30 - 9.33$ (m, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.5, 32.0, 32.5, 32.9, 33.0, 38.9, 57.5, 72.2, 102.0, 114.5, 120.1, 121.4, 126.6, 127.8, 129.1, 130.6, 130.7, 131.5, 133.3, 133.4, 133.9, 144.6, 158.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1004.291$ [M]^{•+}.

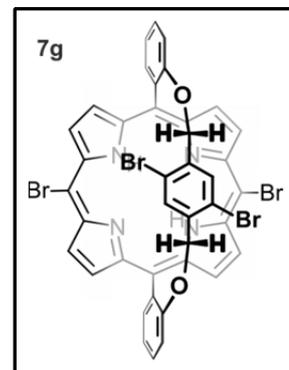
HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{58}H_{63}Br_2N_4O_2$ $[M + H]^+$ 1005.33123; gem. 1005.33244.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 432 (1.63), 495 (0.06), 528 (0.12), 565 (0.08), 606 (0.06), 665 (0.06) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (13:87, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(S_p,M,M-7f)$ = 3:45 min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P-7f)$ = 5:06 min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7g** ($R^1 = H$, $R^2 = Br$, $R^3 = R^4 = Br$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2g** (75 mg) mit NBS (37 mg, 210 μ mol, 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7g** (88 mg) als racemisches Gemisch.



Violette Kristalle.

Ausbeute: 88 mg (97 μ mol, 97%).

Schmp.: > 300 $^{\circ}C$ ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303 (w), 2950 (m), 1481 (m), 1355 (m), 1340 (w), 1238 (m), 1211 (w), 1133 (w), 1045 (m), 1001 (m), 971 (s), 875 (m), 819 (w), 755 (m), 686 (m), 647 (w) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.87 (s, 2H, NH), 2.36 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.36 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.04 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.12 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (td, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.58 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.91 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 9.39 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.42 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.7, 134.7, 134.6, 133.6, 132.9, 132.3, 132.1, 131.6, 130.7, 125.6, 123.9, 122.3, 115.0, 113.5, 103.6, 77.4, 73.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 907.838$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 908.87055; gem. 908.87262.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 430 (1.03), 495 (0.05), 529 (0.8), 565 (0.05), 607 (0.03), 663 (0.02) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (12:88, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-}\mathbf{7g}) = 7:20$ min (ECD-Signal bei 418 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-}\mathbf{7g}) = 7:30$ min (ECD-Signal bei 418 nm: positiv). Keine vollständige Basislinien-Trennung, aber Trennung ausreichend zur Messung der ECD-Spektren.

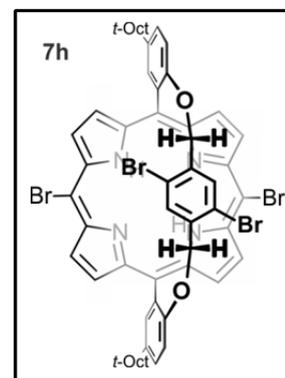
Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7h** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von racemischem *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2h** (98 mg) mit NBS (37 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7h** (113 mg) als racemisches Gemisch.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 113 mg (99 μmol , 99%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3300$ (w), 2952 (m), 1469 (m), 1443 (m), 1363 (w), 1341 (w), 1242 (m), 1206 (m), 1128 (w), 1051 (m), 1011 (m), 968 (s), 877 (w), 837 (m), 815 (w), 786 (s), 732 (m), 690 (m), 641 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.94$ (s, 2H, NH), 1.18 (s, 18H, *t*-Bu), 1.83 (s, 6H, CH_3), 1.87 (s, 6H, CH_3), 2.08 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 2.14 – 2.29 (m, 4H, CH_2), 3.27 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.75 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.46 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-), 8.75 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-), 9.06 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.0, 32.5, 33.0, 33.1, 39.0, 57.6, 73.2, 102.8, 113.1, 114.4, 121.0, 124.9, 127.8, 129.5, 131.1, 131.4, 132.6, 133.2, 133.6, 134.1, 145.3, 158.1$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1132.179$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1133.12095; gem. 1133.11982.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 431 (1.41), 495 (0.05), 526 (0.11), 563 (0.08), 604 (0.06), 664 (0.05) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-7h}) = 3:51$ min (ECD-Signal bei 430 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-7h}) = 4:14$ min (ECD-Signal bei 430 nm: positiv).

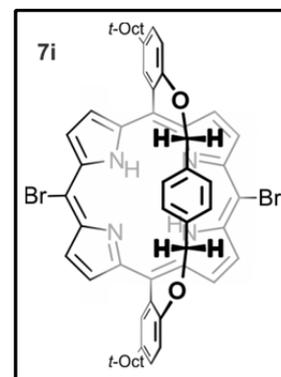
Meso-bromiertes Henkelporphyrin **7i** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2i** (82 mg, 210 μmol , 2.1 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **7i** (97 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 97 mg (99 μmol , 99%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2946$ (br), 2349 (s), 1703 (m), 1567 (m), 1475 (w), 1386 (w), 1366 (m), 1234 (m), 1112 (m), 1002 (w), 971 (s), 824 (w), 790 (s), 7334 (s), 695 (m), 651 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.04$ (s, 2H, NH), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.80 (s, 12H, CH_3), 2.16 (s, 4H, CH_2), 3.41 (s, 4H, Henkel- CH_2), 3.45 (s, 4H, Henkel-Ar-H), 6.69 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.67 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.99 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.34 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): $\delta = 156.9, 142.7, 134.1, 132.9, 132.4, 131.2, 127.9, 127.8, 123.8, 115.8, 114.7, 102.4, 77.2, 71.0, 57.5, 53.6, 38.7, 33.0, 32.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 976.226$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 977.29993; gem. 977.30318.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 432 (1.74), 495 (0.09), 528 (0.15), 561 (0.11), 605 (0.07), 664 (0.06) nm.

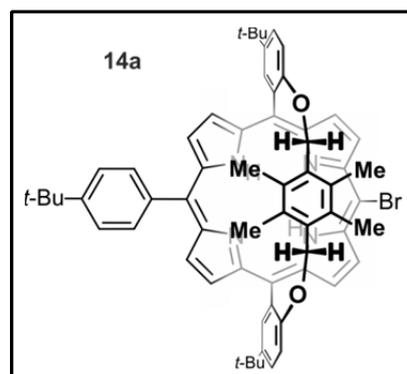
Meso-bromiertes Henkelporphyrin **14a** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **12b** (90 mg) mit NBS (19 mg, 105 μmol , 1.05 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14a** (97 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 97 mg (99 μmol , 99%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.05$ (s, 2H, NH), 0.08 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.36 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.59 (s, 18H, *t*-Bu), 1.75 (s, 9H, *t*-Bu), 3.74 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.83 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.64 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.71 – 7.79 (m, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.68 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.70 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.79 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.97 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2, Ar-H H), 9.38 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7, 150.8, 146.9, 146.6, 146.3, 145.5, 142.3, 138.6, 134.4, 132.5, 131.9, 131.6, 131.5, 131.2, 131.0, 130.8, 126.5, 126.1, 124.2, 120.6, 115.5, 110.4, 100.5, 64.1, 35.2, 34.9, 32.4, 32.0, 14.3, 13.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 974.369$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{BrN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 975.42072; gem. 975.42239.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 432 (1.34), 528 (0.09), 561 (0.04), 605 (0.05), 658 (0.02) nm.

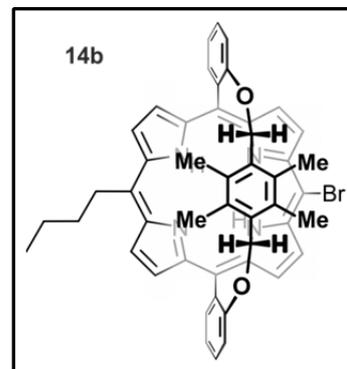
Meso-bromiertes Henkelporphyrin **14b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **12e** (71 mg) mit NBS (19 mg, 105 μmol , 1.05 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14b** (73 mg).

Violette Kristalle.

Ausbeute: 73 mg (94 μmol , 94%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3299$ (w), 1475 (w), 1440 (m), 1344 (w), 1334 (w), 1262 (w), 1215 (m), 1201 (m), 1157 (w), 1102 (w), 1053 (w), 1036 (w), 1010 (m), 981 (m), 962 (s), 874 (m), 848 (w), 819 (w), 785 (m), 755 (s), 725 (m), 693 (m), 666 (w), 647 (w) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.94$ (s, 2H, NH), 0.11 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.32 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.08 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.62 – 1.79 (m, 2H, CH_2), 2.30 – 2.48 (m, 2H, CH_2), 3.80 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.84 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.73 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 6.71 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 8.74 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.76 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.88 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 9.19 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.32 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.7, 145.9, 145.5, 132.3, 131.6, 131.6, 131.4, 131.2, 131.0, 130.7, 130.1, 128.5, 128.4, 121.0, 119.3, 114.3, 110.7, 99.6, 63.6, 40.6, 34.4, 23.6, 14.3, 14.0, 13.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 786.417$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{BrN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 787.26422; gem. 787.26544.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 431 (0.88), 529 (0.04), 562 (0.02), 604 (0.02), 662 (0.01) nm.

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **14c** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von racemischem *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **12h** (71 mg) mit NBS (19 mg, 105 μmol , 1.05 Äquiv.) erfolgte nach AAV8 und lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14c** (71 mg) als racemisches Gemisch.

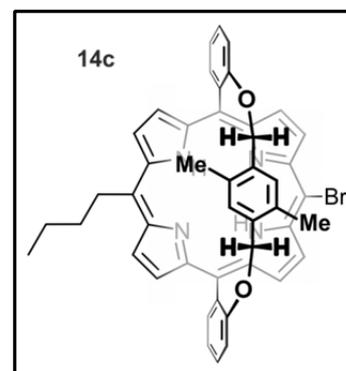
Violette Kristalle.

Ausbeute: 71 mg (96 μmol , 96%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923$ (m), 2852 (m), 2360 (s), 2341 (s), 1698 (w), 1597 (w), 1445 (m), 1373 (w), 1222 (m), 1204 (m), 1102 (w), 1037 (w), 1008 (m), 964 (m), 887 (w), 791 (m), 719 (w), 668 (m), 649 (w) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.58$ (s, 2H, NH), -0.52 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.37 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.11 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.75 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.38 – 2.51 (m, 2H, CH_2 und Henkel- CH_2), 2.63 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.56 (app t, $^{\text{app}}J = 11.3$ Hz, 2H, CH_2 und Henkel- CH_2), 3.73 (s, 1H, Henkel-Ar-H), 3.79 (s, 1H, Henkel-Ar-H), 4.67 – 4.75 (m, 2H, CH_2), 7.09 (app t, $^{\text{app}}J = 1.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (app t, $^{\text{app}}J = 1.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (app tt, $^3J = 1.6$ Hz, $^{\text{app}}J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (app tt, $^3J = 1.6$ Hz, $^{\text{app}}J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.65 – 8.68 (m, 2H, Ar-H), 8.90 – 8.93 (m, 3H, Ar-H), 8.95 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -



Pyrrol-H), 9.24 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.38 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.40 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 14.7, 14.9, 23.7, 29.9, 34.5, 41.0, 72.1, 72.2, 100.5, 113.2, 113.4, 120.7, 120.8, 121.3, 121.9, 122.0, 122.8, 122.8, 126.9, 127.1, 127.6, 130.2, 130.2, 130.7, 130.7, 130.8, 131.1, 131.1, 131.2, 131.7, 132.3, 133.0, 133.3, 134.7, 134.8, 143.4, 143.7, 144.0, 147.4, 161.0, 161.0$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 758.249$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{BrN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 759.23292; gem. 759.23368.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 433 (1.04), 527 (0.06), 562 (0.03), 605 (0.03), 661 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-}\mathbf{14c}) = 6:58$ min (ECD-Singal bei 425 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-}\mathbf{14c}) = 7:24$ min (ECD-Singal bei 425 nm: positiv).

Meso-bromiertes Henkelporphyrin **14d** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

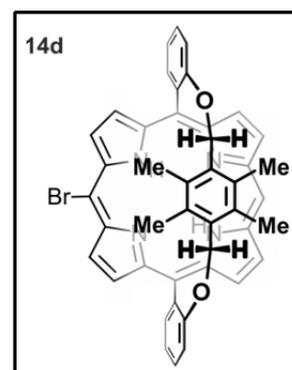
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2a** (64 mg) mit NBS (22 mg, 125 μmol , 1.25 Äquiv.) erfolgte nach AAV8. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 4:6 \rightarrow 7:3) lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14d** (45 mg). Unverbrauchtes Startmaterial **2a** (12%) und dibromiertes Henkelporphyrin **7a** (26%) wurden als Nebenprodukte isoliert

Violette Kristalle.

Ausbeute: 45 mg (59 μmol , 59%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ (m), 1696 (w), 1597 (m), 1471 (m), 1447 (m), 1344 (w), 1284 (w), 1231 (s), 1107 (w), 1038 (w), 986 (m), 965 (w),



922 (w), 854 (w), 790 (s), 753 (s), 732 (m), 662 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.52$ (s, 2H, NH), -0.02 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.23 (s, 6H, Henkel- CH_3), 3.70 (d, $^2J = 9.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 9.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.69 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), $7.50 - 7.65$ (m, 4H, Ar-H), $8.73 - 8.86$ (m, 4H, Ar-H, β -Pyrrol-H), $8.87 - 8.97$ (m, 2H, Ar-H), 9.06 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.34 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.79 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.6, 132.0, 131.6, 131.1, 130.8, 130.5, 130.2, 128.2, 119.4, 114.4, 110.8, 104.0, 63.6, 13.8, 13.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 730.225$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{BrN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 731.20162; gem. 731.20411.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (1.12), 519 (0.06), 552 (0.03), 594 (0.03), 652 (0.01) nm.

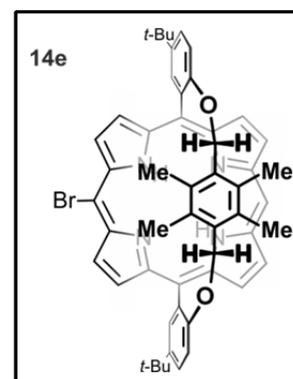
Meso-bromiertes Henkelporphyrin **14e** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (75 mg) mit NBS (22 mg, 125 μmol , 1.25 Äquiv.) erfolgte nach AAV8. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 4:6 \rightarrow 7:3) lieferte das *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14e** (52 mg). Unverbrauchtes Startmaterial **2b** (11%) und dibromiertes Henkelporphyrin **7b** (25%) wurden als Nebenprodukte isoliert

Violette Kristalle.

Ausbeute: 52 mg (62 μmol , 62%).

Schmp.: > 300 $^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3309$ (w), 2953 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1730 (w), 1479 (m), 1361 (m), 1296 (m), 1235 (s), 1127 (m), 1048 (w), 967 (m), 958 (m), 909 (w), 844 (w), 820 (m), 786 (s), 731 (m), 708 (m), 689 (m), 661 (w), 623 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.49$ (s, 2H, NH), 0.04 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.23 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.77 (s, 18H, *t*-Bu), 3.67 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.74 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.61 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.78 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.80 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.99 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.04 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.44 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.77 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 13.7, 32.2, 34.8, 63.8, 101.7, 103.9, 110.2, 114.9, 125.7, 126.4, 130.4, 130.7, 131.0, 131.1, 131.4, 131.7, 131.9, 142.2, 156.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 842.321$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{BrN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 843.32697; gem. 843.32682.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (1.52), 518 (0.08), 552 (0.03), 595 (0.03), 653 (0.01) nm.

2.2.5 Direkte Borylierung der Henkelporphyrine in β -Position

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der β -borylierten Henkelporphyrine des Typs **15** (AAV9)

Das entsprechende Henkelporphyrin (200 μmol , 1.0 Äquiv.), dtbpy (11 mg, 30 μmol , 0.15 Äquiv.), $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ (11 mg, 20 μmol , 0.10 Äquiv.) und $(\text{Bpin})_2$ wurden unter Schutzgas in abs. THF gelöst und für 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgelbett und entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand mittels Recycling-GPC aufgereinigt.

Borylierte Henkelporphyrine **15a-e** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$, 1-4x β -Bpin)

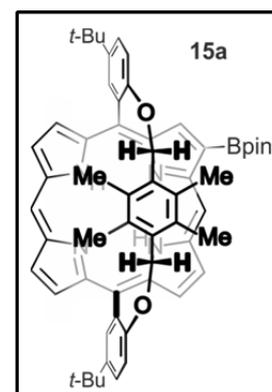
Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **2b** (150 mg) mit $(\text{Bpin})_2$ (400 mg, 1.6 mmol, 8.0 Äquiv.) erfolgte nach AAV9 und lieferte die mono-, di-, tri-, und tetraborylierten Henkelporphyrine **15a-f**. Die Ausbeuten sind nicht auf ein spezifisches Produkt optimiert, sondern entsprechen der statistischen Produktverteilung. Die Verbindungen **15a**, **15c**, und **15d** wurden jeweils als racemische Gemische erhalten, allerdings war die Zuordnung der Absolutkonfigurationen mittels HPLC-ECD nicht erfolgreich.

15a: mono-boryliert, violetter Feststoff, racemisches Gemisch.

Ausbeute: 39 mg (44 μmol , 22%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.66$ (s, 2H, NH), -0.20 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.18 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.13 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.19 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.67 (s, 6H, Pinakol-H), 1.71 (s, 6H, Pinakol-H), 1.78 (s, 9H, *t*-Bu), 1.79 (s, 9H, *t*-Bu), 3.55 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.61 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.68 (d, $^2J = 9.4$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.71 (d, $^2J = 9.4$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 6.59 (dd, $^3J = 13.6$, $^4J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), $7.55 - 7.65$ (m, 2H, Ar-H), 8.81 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.84 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 9.05 (d, $^3J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 9.10 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.12 (d,



$^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.20 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.43 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.86 (s, 1H, *meso*-H), 10.55 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.48, 156.41, 142.15, 142.04, 130.99, 130.97, 130.82, 130.64, 130.56, 130.54, 130.51, 126.29, 126.15, 125.74, 125.55, 114.58, 113.20, 110.09, 110.05, 105.50, 103.37, 84.19, 63.69, 63.56, 34.78, 32.29, 32.25, 32.09, 29.86, 29.52, 25.43, 25.35, 22.85, 14.28, 13.72, 13.57, 13.24, 13.21$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 890.434$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{BN}_4\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^{*+}$ 891.50151; gem. 891.50284.

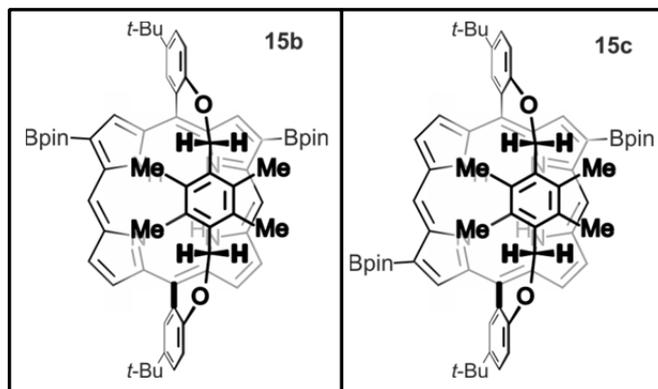
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 419 (1.02), 513 (0.05), 552 (0.02), 588 (0.03), 653 (0.01) nm.

15b/c, Regioisomere nicht trennbar: di-boryliert, violetter Feststoff.

Ausbeute: 65 mg (1:1-Gemisch der Regioisomere, 64 μmol , 32%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.46$ (s, 2H, NH), -2.43 (s, 2H, NH), -0.02 (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.00 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.03 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.07 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.65 (s, 12H, Pinakol-H), 1.66 (s, 12H, Pinakol-H),



1.69 (s, 12H, Pinakol-H), 1.70 (s, 12H, Pinakol-H), 1.77 (s, 9H, *t*-Bu) 1.78 (s, 18H, *t*-Bu), 1.79 (s, 9H, *t*-Bu), 3.63 (s, 2H, Henkel- CH_2), 3.64 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2) 3.67 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2) 3.70 (s, 2H, Henkel- CH_2), 6.53 – 6.65 (m, 4H, Ar-H), 7.55 – 7.65 (m, 4H, Ar-H), 8.78 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.80 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 9.03 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 9.15 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.17 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.37 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 9.39 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 10.47 (s, 4H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.56, 156.49, 156.40, 142.07, 141.97, 141.94, 131.10, 131.06, 130.94, 130.64, 130.59, 130.55, 130.51, 130.43, 130.33, 126.37, 126.24, 126.09, 125.93, 125.73, 125.57, 115.15, 113.86, 112.53, 110.04, 109.98, 109.96, 105.07, 84.19, 84.14, 63.68, 63.53, 63.42, 34.76, 32.31, 32.29, 32.25, 25.44, 25.41, 25.35, 25.32, 13.62, 13.58, 13.45$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1016.51$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M} + \text{H}]^{\bullet+}$ 1017.58672; gem. 1017.59028.

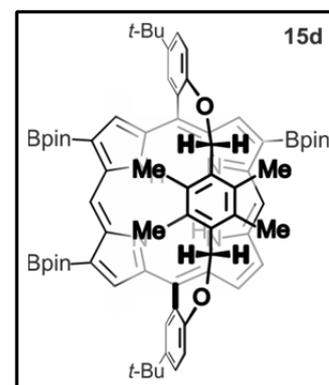
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 424 (1.24), 519 (0.07), 550 (0.03), 589 (0.04), 654 (0.01) nm.

15d: tri-boryliert, violetter Feststoff.

Ausbeute: 46 mg (40 μmol , 20%).

Schmp.: > 300 $^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.19$ (s, 2H, NH), -0.23 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.16 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.33 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.36 (s, 3H, Henkel- CH_3), $1.64 - 1.74$ (m, 36H, Pinakol-H), 1.77 (s, 9H, *t*-Bu), 1.79 (s, 9H, *t*-Bu), 3.61 (d, $^2J = 9.2$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.65 (d, $^2J = 9.2$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.81 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 6.58 (dd, $^3J = 12.7$, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (ddd, $^3J = 8.4$, $^3J = 3.7$, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.75 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.02 (dd, $^4J = 2.5$, $^4J = 0.8$ Hz, 2H, Ar-H), 9.13 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.34 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.38 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.40 (s, 1H, *meso*-H), 10.92 (s, 1H, *meso*-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.67, 156.56, 141.89, 141.85, 131.44, 131.31, 130.98, 130.97, 130.75, 130.71, 130.28, 130.20, 126.30, 126.18, 126.06, 125.89, 114.32, 113.07, 109.97, 109.91, 106.60, 104.70, 84.15, 84.14, 84.03, 83.99, 63.63, 63.48, 34.76, 32.30, 32.29, 32.15, 29.85, 25.50, 25.47, 25.42, 25.39, 25.36, 25.33, 14.11, 14.09, 13.40, 13.25$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1142.588$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{70}H_{86}B_3N_4O_8$ $[M + H]^+$ 1143.67193; gem. 1143.67480.

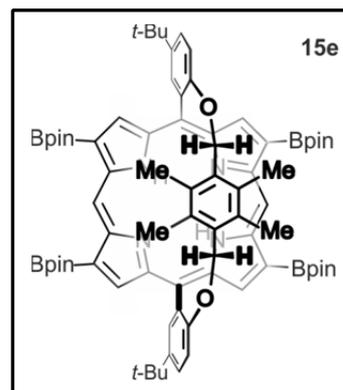
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 429 (1.12), 525 (0.06), 554 (0.02), 600 (0.03), 656 (0.01) nm.

15e: tetra-boryliert, violetter Feststoff.

Ausbeute: 46 mg (26 μ mol, 13%).

Schmp.: > 300 °C (CH_2Cl_2 /MeOH).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.97 (s, 2H, NH), 0.12 (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.66 (s, 24H, Pinakol-H), 1.70 (s, 24H, Pinakol-H), 1.79 (s, 18H, *t*-Bu), 3.75 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.59 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, 3J = 8.3, 4J = 2.6 Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, 4J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 9.35 (s, 4H, β -Pyrrol-H), 10.87 (s, 2H, *meso*-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.7, 142.5, 141.8, 131.3, 130.8, 130.2, 126.2, 126.1, 113.6, 109.9, 106.3, 84.0, 63.5, 34.8, 32.3, 29.9, 25.5, 25.3, 13.8. 1.2 ppm.

MS (MALDI, positiv): m/z = 1268.683 $[M]^+$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{76}H_{97}B_4N_4O_{10}$ $[M + H]^+$ 1269.75714; gem. 1269.75919.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 433 (0.92), 529 (0.05), 556 (0.02), 603 (0.03), 657 (0.01) nm.

Boryliertes Henkelporphyrin 15f ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = (3,5\text{-di-}t\text{-Bu})Ph$, $R^4 = H$, $R^5 = t\text{-Bu}$, 1x β -Bpin, racemisches Gemisch)

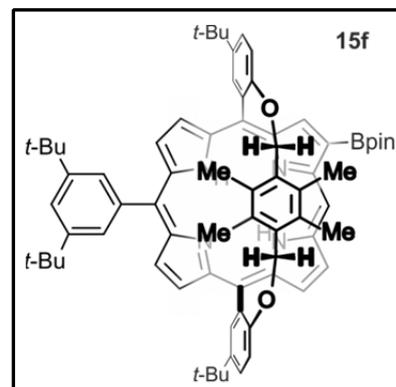
Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **12b** (180 mg) mit $(Bpin)_2$ (100 mg, 400 μ mol, 2.0 Äquiv.) erfolgte nach AAV9 und lieferte das mono-borylierte Henkelporphyrine **15f** (119 mg) als racemisches Gemisch. Als Nebenprodukt wurden unverbrauchtes Startmaterial **12b** (26%) und di-boryliertes Henkelporphyrin **15g** (14%) isoliert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 119 mg (110 μmol , 55%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -2.30 (s, 2H, NH), 0.03 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.06 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.18 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.23 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.21 (s, 12H, Pinakol-H), 1.22 (s, 18, *t*-Bu), 1.66 (s, 9H, *t*-Bu), 1.70 (s, 9H, *t*-Bu), 1.75 (d, $^3J = 2.7$ Hz, 18H, *t*-Bu), 3.64 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.70 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.77 (app t, $^{\text{app}}J = 9.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.58 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.62 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.56 – 7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (app t, $^{\text{app}}J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.68 (q, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.72 (q, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.83 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 9.02 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 9.15 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.42 (s, 1H, *meso*-H), 10.39 (s, 1H, *meso*-H) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 13.3, 13.3, 13.9, 14.0, 24.7, 24.8, 24.9, 24.9, 24.9, 25.0, 25.4, 25.5, 26.1, 26.4, 26.6, 26.8, 27.0, 27.2, 27.3, 27.7, 29.0, 29.8, 29.9, 31.6, 31.8, 32.2, 32.3, 34.8, 35.1, 63.7, 63.8, 77.4, 82.9, 82.9, 83.1, 84.2, 104.3, 110.0, 110.1, 113.4, 114.8, 120.9, 125.7, 125.9, 126.1, 126.2, 129.5, 130.8, 130.8, 130.8, 130.9, 130.9, 131.1, 131.1, 131.2, 131.3, 141.1, 142.0, 142.1, 146.2, 148.8, 156.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1078.623$ [M] $^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{BN}_4\text{O}_4$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 1079.65801; gem. 1079.65867.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 426 (1.11), 522 (0.07), 551 (0.03), 590 (0.04), 653 (0.01) nm.

Boryliertes Henkelporphyrin 15g ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (3,5\text{-di-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$, 2x $\beta\text{-Bpin}$)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **12b** (180 mg) mit $(\text{Bpin})_2$ (400 mg, 1.6 mmol, 8.0 Äquiv.) erfolgte nach AAV9 und lieferte das di-borylierte

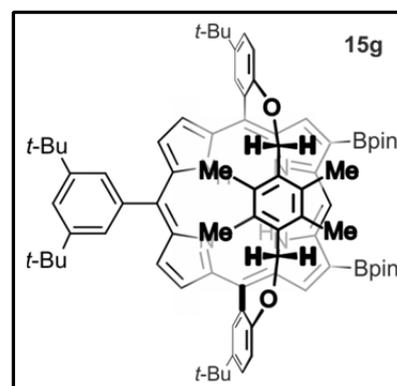
Henkelporphyrine **15g** (184 mg). Als Nebenprodukt wurden unverbrauchtes Startmaterial **12b** (4%) und di-boryliertes Henkelporphyrin **15f** (12%) isoliert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 184 mg (154 μmol , 77%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.99$ (s, 2H, NH), -0.15 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.59 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.21 (s, 18H, *t*-Bu), 1.68 (s, 12H, Pinakol-H), 1.71 (s, 12H, Pinakol-H), 1.76



(s, 18H, *t*-Bu), 3.66 (d, $^3J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.91 (d, $^3J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.61 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (app t, $^{app}J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.67 (s, 4H, β -Pyrrol-H), 9.01 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.42 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 10.85 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2, 13.1, 14.6, 24.7, 25.1, 25.5, 25.5, 29.9, 31.6, 31.8, 32.3, 34.7, 35.1, 63.7, 77.4, 82.9, 84.1, 105.7, 109.9, 113.9, 120.6, 120.9, 126.0, 126.2, 129.4, 130.6, 130.9, 130.9, 131.3, 131.6, 140.9, 141.9, 142.5, 148.9, 156.8$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1204.738$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{95}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1205.74322; gem. 1205.74606.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 431 (1.42), 531 (0.09), 557 (0.03), 601 (0.05), 658 (0.01) nm.

2.2.6 *Metallierung der Henkelporphyrine*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Metallierung der Henkelporphyrine (AAV10)

Das entsprechende Henkelporphyrin (100 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in einem geeigneten Lösungsmittel (100 mL) gelöst, das Metallsalz (300 μmol , 3.0 Äquiv.) zugegeben und das Gemisch unter Rückfluss erhitzt, bis mittels Dünnschichtchromatographie oder UV-Vis-Spektroskopie kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden konnte. Das Lösungsmittel wurde in Vakuum entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, über ein Kieselgelbett filtriert und mit Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Alle Metallierungen erfolgten in nahezu quantitativen Ausbeuten von $> 97\%$.

Die jeweiligen Metallo-Henkelporphyrine **M-X** wurden gemäß AAV10 jeweils aus den freien Basen der Henkelporphyrine **X** synthetisiert:

Für alle Ni(II)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Ni(acac)₂ (78 mg).

Für alle Zn(II)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = CHCl_3 , Zn(OAc)₂ (66 mg gelöst in 2 mL MeOH).

Für alle Pd(II)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Pd(OAc)₂ (67 mg).

Für alle Mg(II)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = CHCl_3 , NEt_3 (0.5 mL), $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ (78 mg).

Für alle Cu(II)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = CHCl_3 , Cu(OAc)₂ (60 mg gelöst in 1 mL MeOH).

Für alle In(III)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = Eisessig, NaOAc (136 mg, 1.0 mmol, 10 Äquiv.), InCl_3 (66 mg).

Für alle V(IV)-Henkelporphyrine: Lösungsmittel = Chinolin, VO(acac)₂ (79 mg).

Henkelporphyrin Zn-2a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (m), 2922 (br), 1521 (w), 1481 (m), 1407 (w), 1362 (w), 1288 (m), 1254 (w), 1222 (m), 12112 (w), 1139 (m), 1099 (w), 1055 (m), 994 (s), 916 (m), 899 (w), 855 (w), 834 (m), 821 (m), 794 (w), 772 (s), 741 (m), 697 (m), 661 (w), 620 (m) cm^{-1} .

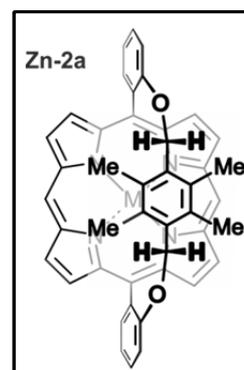
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.14$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.52 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.63 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, $^3J = 5.5$ Hz, $^4J = 3.6$ Hz, 4H, Ar-H), 8.99 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.26 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 10.04 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.6$, 151.4, 148.8, 132.4, 132.0, 130.9, 130.4, 129.8, 127.4, 119.6, 114.7, 110.8, 105.2, 63.5, 13.2 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 714.072$ $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{Na} + \text{O}_2]^{\bullet+}$ 769.17637; gem. 769.17638.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (0.74), 549 (0.05), 586 (0.01) nm.

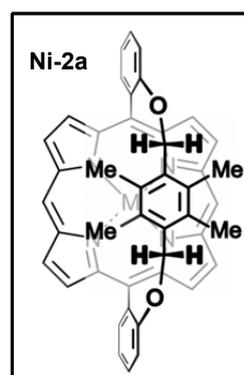


Henkelporphyrin Ni-2a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2917$ (s), 2848 (s), 2359 (w), 2342 (w), 1738 (s), 1463 (s), 1373 (m), 1240 (s), 1060 (w), 1011 (m), 856 (w), 778 (w), 751 (w),



719 (m), 701 (m), 689 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.43$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 4.10 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.81 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 – 7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.60 (app dt, $^{app}J = 1.8$ Hz, $^4J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.82 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 6H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.96 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.53 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 158.3, 141.6, 140.2, 132.4, 132.1, 131.8, 131.2, 129.8, 129.7, 128.3, 119.2, 111.4, 110.6, 103.4, 73.8, 63.6, 14.3$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 708.154$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^{\bullet+}$ 731.19275; gem. 731.19281.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 411 (0.82), 531 (0.06), 561 (0.03) nm.

Henkelporphyrin Pd-2a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

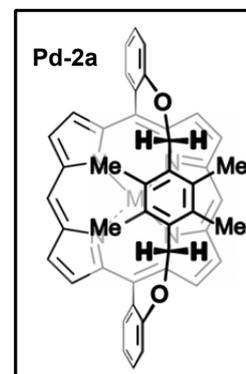
Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923$ (br), 2360 (m), 2341 (m), 1598 (w), 1524 (w), 1445 (m), 1374 (w), 1299 (m), 1246 (m), 1217 (m), 1113 (m), 1064 (m), 1015 (s), 988 (w), 846 (m), 779 (m), 753 (s), 723 (m), 698 (m), 645 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.01$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.68 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.69 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.57 – 7.61 (m, 4H, Ar-H), 8.91 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.93 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.95 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 29.9, 63.8, 105.9, 111.1, 114.9, 119.6, 127.8, 130.1, 130.5, 131.1, 131.2, 140.0, 142.1, 158.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 754.092$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.



HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{44}H_{34}N_4NaO_2Pd$ $[M + Na]^{*+}$ 799.16088; gem. 799.15800.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 414 (1.08), 525 (0.08), 550 (0.03), 561 (0.03) nm.

Henkelporphyrin Mg-2a ($R^1 = R^2 = Me$, $R^5 = H$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2945$ (br), 2854 (w), 1549 (m), 1477 (m), 1415 (w), 1354 (w), 1361 (w), 1350 (m), 1275 (m), 1209 (w), 1160 (w), 1067 (m), 1024 (s), 992 (w), 916 (m), 877 (w), 851 (s), 788 (w), 779 (w), 770 (m), 759 (m), 727 (m), 700 (s), 629 (m) cm^{-1} .

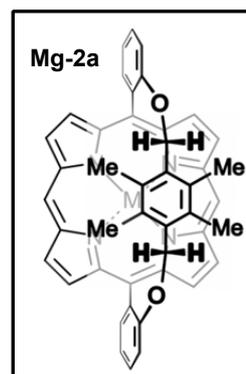
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.09$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.55 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.51 – 6.66 (m, 2H, Ar-H), 7.51 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 8.77 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.98 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, Ar-H), 9.14 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.90 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 158.7$, 151.6, 148.9, 133.3, 131.9, 131.6, 131.1, 130.2, 129.3, 127.8, 119.1, 114.9, 110.1, 105.3, 63.1, 45.1, 13.2, 10.4 ppm.

MS (MALDI, positive): $m/z = 673.202$ $[M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{44}H_{34}MgN_4O_2$ $[M + H]^{*+}$ 674.25267; gem. 674.25466.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 399 (sh), 419 (1.22), 550 (0.07), 571 (0.01) nm.



Henkelporphyrin Cu-2a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

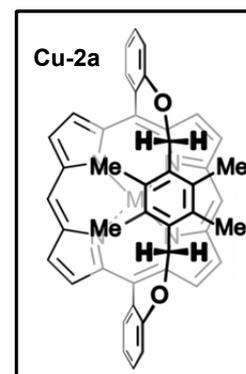
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (br), 1682 (m), 1544 (w), 1476 (m), 1441 (w), 1387 (m), 1370 (w), 1255 (m), 1216 (m), 1141 (m), 1131 (w), 1059 (m), 1001 (s), 916 (w), 888 (w), 832 (s), 770 (m), 724 (m), 710 (m), 654 (w), 621 (m) cm^{-1} .

Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **Cu-2a** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

MS (MALDI, positive): $m/z = 713.141$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^{\bullet+}$ 736.18700; gem. 736.18985.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 399 (sh), 411 (1.18), 539 (0.06), 561 (0.01) nm.



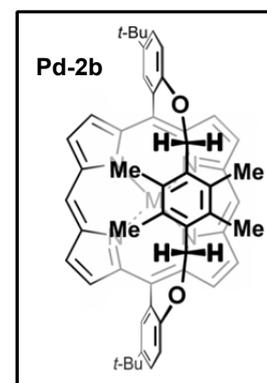
Henkelporphyrin Pd-2b ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2853 (m), 1732 (br), 1532 (w), 1455 (m), 1362 (w), 1301 (m), 1259 (m), 1239 (w), 1100 (w), 1063 (m), 1013 (s), 851 (m), 837 (m), 802 (m), 778 (m), 729 (m), 695 (m), 626 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.02$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.76 (s, 18H, *t*-Bu), 3.65 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.62 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.92 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.95 (s, 2H, *meso*-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 32.2, 34.8, 64.1, 77.4, 105.8, 110.6, 125.3, 126.3, 130.6, 130.7, 131.0, 131.0, 131.3, 140.0, 142.2, 142.4, 156.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 866.227$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{NaO}_2\text{Pd}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 891.28608; gem. 891.28868.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 415 (0.84), 525 (0.05), 551 (0.02), 560 (0.01) nm.

Henkelporphyrin **In-2b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (br), 1479 (m), 1390 (w), 1362 (w), 1303 (m), 1231 (s), 1213 (w), 1136 (m), 1057 (s), 1042 (w), 1006 (s), 918 (w), 856 (m), 832 (m), 807 (m), 791 (m), 779 (s), 732 (m), 695 (m), 659 (m), 625 (m) cm^{-1} .

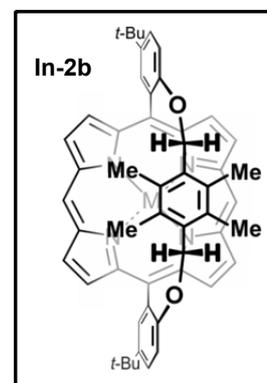
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.26$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.79 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 3.43 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.53 (d, $^4J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.94 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.89 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 10.24 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.1, 14.3, 22.8, 29.9, 31.7, 32.2, 34.8, 63.1, 105.1, 109.7, 117.5, 125.6, 126.5, 130.2, 130.5, 131.1, 132.5, 132.6, 142.3, 148.3, 152.0, 156.0$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 912.311$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{InN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ 877.29671; gem. 877.29659.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.35), 552 (0.09), 590 (0.03) nm.



Henkelporphyrin **Zn-2b** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (m), 2919 (w), 1519 (w), 1481 (m), 1378 (w), 1362 (w), 1288 (m), 1233 (m), 1212 (w), 1134 (m), 1099 (w), 1055 (m), 994 (s), 916 (m), 896 (w), 845 (w), 832 (m), 811 (w), 794 (w), 777 (s), 731 (m), 697 (m), 661 (w), 624 (m) cm^{-1} .

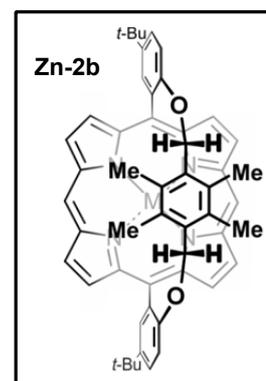
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.12$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.77 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 3.52 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.57 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.99 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.08 (d, $^3J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.25 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 10.04 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit in verschiedenen NMR-Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 826.379$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 827.32980; gem. 827.32918.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.16), 549 (0.08), 587 (0.02) nm.

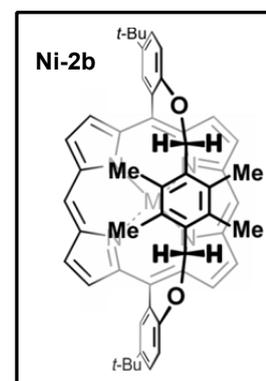


Henkelporphyrin **Ni-2b** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1484 (m), 1454 (w), 1362 (w), 1335 (w), 1303 (w), 1259 (w), 1225 (m), 1142 (m), 1061 (m), 1008 (s), 984 (m), 910 (w), 855 (m), 835 (m), 794 (m), 778 (m), 732 (m), 702 (m), 657 (w), 625 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.40$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.69 (s, 18H, *t*-Bu), 4.06 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.71 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.94 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.51 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7, 142.3, 142.2, 140.8, 132.6, 132.4, 132.1, 131.6, 128.6, 127.6, 126.4, 112.1, 110.3, 103.8, 64.2, 51.0, 34.8, 32.3, 32.3, 14.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 820.307$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 843.31795; gem. 843.31916.

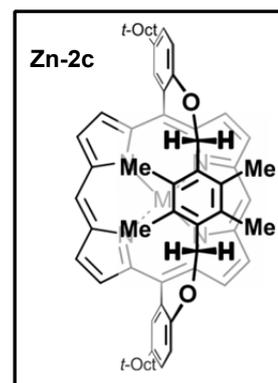
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 412 (0.99), 532 (0.08), 564 (0.03) nm.

Henkelporphyrin Zn-2c ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = t\text{-Oct}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921$ (br), 1521 (w), 1475 (m), 1363 (m), 1301 (m), 1231 (m), 1141 (m), 1055 (m), 994 (s), 923 (w), 849 (m), 832 (m), 810 (w), 777 (s), 728 (m), 698 (m), 633 (m) cm^{-1} . Henkel- CH_3 , *t*-Bu, Ar-H, β -Pyrrol-H



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.15$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.18 (s, 18H, *t*-Bu), 1.83 (s, 12H, CH_3), 2.19 (s, 4H, CH_2), 3.50 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.54 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.96 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.24 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 10.03 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.2, 29.9, 30.2, 32.5, 33.0, 38.7, 57.6, 63.7, 77.4, 105.2, 110.2, 125.9, 126.9, 130.5, 130.9, 131.7, 131.9, 132.0, 141.1, 148.7, 151.5, 156.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 958.440$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 959.42370; gem. 959.42494.

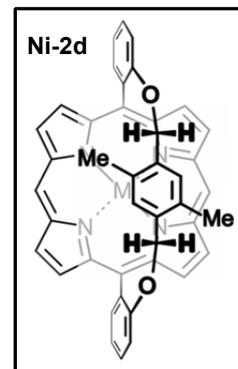
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.41), 550 (0.12), 585 (0.04) nm.

Henkelporphyrin **Ni-2d** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2967$ (br), 2821 (w), 1645 (s), 1513 (m), 1418 (m), 1353 (m), 1296 (s), 1278 (w), 1254 (w), 1163 (w), 1141 (m), 1113 (w), 1091 (m), 1039 (w), 975 (s), 897 (m), 851 (w), 764 (w), 734 (w), 713 (s), 678 (w), 619 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.35$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 3.00 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.78 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.30 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.02 – 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.57 – 7.74 (m, 4H, Ar-H), 8.72 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 – 8.88 (m, 2H, β -Pyrrol-H), 8.99 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, Ar-H), 9.03 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.58 (s, 2H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.7$, 142.7, 141.6, 141.4, 141.4, 132.9, 132.7, 132.7, 132.4, 132.2, 131.4, 131.241, 130.1, 128.3, 123.5, 122.5, 119.8, 111.2, 104.1, 72.3, 15.0 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 680.163$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^{+\bullet}$ 703.16145; gem. 703.16114.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 412 (0.99), 532 (0.08), 564 (0.03) nm.

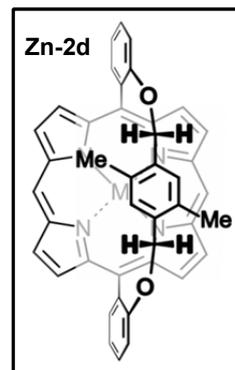
HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-Ni-2d}) = 4:36$ min (ECD-Signal bei 412 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-Ni-2d}) = 4:54$ min (ECD-Signal bei 412 nm: positiv).

Henkelporphyrin **Zn-2d** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2917$ (w), 2851 (w), 1520 (w), 1442 (m), 1390 (w), 1371 (w), 1266 (m), 1224 (w), 1197 (m), 1142 (w), 1101 (w), 1059 (m), 990 (s), 875 (m), 846 (m), 775 (w), 764 (s), 734 (w), 722 (s), 695 (m), 643 (w) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.78$ (s, 6H, Henkel-CH₃), 2.05 (d, ²*J* = 13.6 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.24 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.29 (d, ²*J* = 13.6 Hz, 2H, Henkel-CH₃), 7.09 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.89 (d, ³*J* = 4.4 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 9.20 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.30 (d, ³*J* = 4.4 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.32 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.06 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.2, 14.3, 14.4, 22.9, 29.5, 29.9, 32.1, 71.9, 77.4, 105.8, 113.0, 120.6, 121.7, 123.3, 126.3, 130.0, 130.3, 130.6, 131.6, 132.5, 132.7, 132.9, 135.9, 148.9, 149.0, 149.5, 151.0, 161.2$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 686.158$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₄₂H₃₀N₄O₂Zn [M]^{•+} 686.16547; gem. 686.16668.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 409 (1.07), 538 (0.08), 576 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (50:50, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(S_p, M, M\text{-Zn-2d}) = 9:21$ min (ECD-Signal bei 412 nm: negativ), $t_R(R_p, P, P\text{-Zn-2d}) = 12:38$ min (ECD-Signal bei 412 nm: positiv).

Henkelporphyrin **In-2d** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = H$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2837$ (w), 1442 (m), 1393 (w), 1370 (w), 1263 (m), 1195 (m), 1103 (w), 1060 (m), 1038 (w), 1014 (w), 1005 (s), 942 (w), 866 (m), 850 (w), 790 (w), 763 (s), 737 (m), 725 (m), 696 (m), 640 (w) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.80$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 2.11 (d, $^2J = 12.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.14 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.22 (d, $^2J = 12.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_3), 7.04 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (app dt, $^4J = 1.3$ Hz, $^{app}J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.91 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.12 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 9.16 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.45 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.49 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.31 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

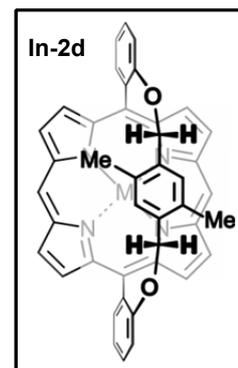
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.4$, 71.3, 105.8, 115.3, 120.6, 121.2, 123.1, 126.5, 130.2, 130.5, 130.9, 132.3, 132.9, 133.1, 133.7, 134.9, 148.4, 148.5, 150.0, 151.1, 160.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 772.100$ $[M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{42}H_{30}InN_4O_2$ $[M - Cl]^+$ 737.14021; gem. 737.14033.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 409 (1.19), 547 (0.07), 586 (0.02) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (60:40, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(S_p,M,M$ -**In-2d**) = 2:27 min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P$ -**In-2d**) = 2:32 min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv).

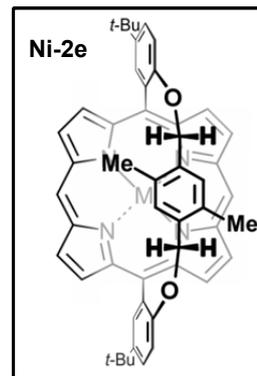


Henkelporphyrin **Ni-2e** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (m), 2861 (w), 1538 (w), 1485 (w), 1448 (m), 1386 (w), 1362 (m), 1335 (w), 1271 (m), 1208 (m), 1130 (w), 1063 (m), 1004 (s), 916 (w), 876 (w), 839 (s), 792 (w), 776 (m), 759 (m), 727 (m), 700 (s), 629 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.43$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.70 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 2.86 (d, $^2J = 13.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 13.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.23 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.06 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.88 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.99 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.59 (s, 2H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.9$, 32.1, 34.9, 72.9, 104.1, 111.7, 119.8, 122.8, 126.6, 127.8, 129.7, 131.1, 131.3, 132.3, 132.9, 141.4, 141.6, 142.9, 145.6, 158.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 792.216$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}_1\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 792.29742; gem. 792.29688.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 409 (0.52), 527 (0.04), 562 (0.02) nm.

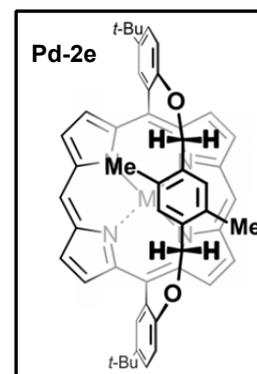
HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Ni-2e}) = 4:58$ min (ECD-Signal bei 412 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-Ni-2e}) = 5:49$ min (ECD-Signal bei 412 nm: positiv).

Henkelporphyrin **Pd-2e** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961$ (w), 2918 (w), 2849 (w), 1530 (w), 1480 (w), 1443 (m), 1362 (w), 1266 (m), 1207 (m), 1129 (m), 1064 (s), 1011 (s), 875 (w), 840 (s), 776 (m), 755 (m), 726 (m), 697 (s), 629 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.66$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.75 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 2.28 (d, $^2J = 13.6$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.46 (d, $^2J = 13.6$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.58 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.04 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.12 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.17 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.97 (s, 2H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$, 29.9, 32.1, 35.0, 72.5, 106.2, 114.1, 120.9, 121.4, 126.7, 128.2, 130.5, 130.6, 131.5, 131.9, 132.1, 133.8, 140.2, 140.4, 140.6, 142.1, 146.1, 185.9 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 838.205$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ $[\text{M}]^+$ 840.26556; gem. 840.26501.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 414 (0.79), 524 (0.06), 559 (0.03) nm.

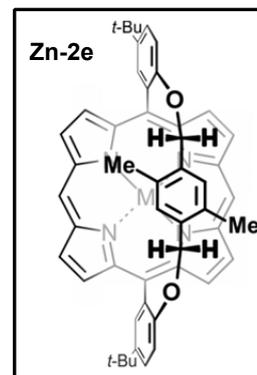
HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Pd-2e}) = 4:55$ min (ECD-Singal bei 415 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-Pd-2e}) = 6:01$ min (ECD-Singal bei 415 nm: positiv).

Henkelporphyrin **Zn-2e** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3300$ (br), 2956 (m), 2925 (m), 2865 (m), 1605 (br), 1558 (br), 1494 (m), 1458 (w), 1363 (m), 1264 (s), 1147 (w), 1056 (m), 997 (s), 919 (w), 878 (w), 842 (m), 780 (m), 733 (m), 701 (m), 630 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.80$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.78 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.99 (d, $^2J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.22 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.27 (d, $^2J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 7.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.91 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.12 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.19 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.29 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.33 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.06 (s, 2H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$, 14.3, 29.9, 32.2, 35.0, 72.0, 105.7, 113.6, 120.5, 120.9, 126.2, 126.4, 127.9, 130.4, 131.7, 132.3, 132.9, 132.9, 135.1, 146.1, 148.9, 149.0, 149.5, 151.1, 159.0 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 798.315$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$ 798.29122; gem. 798.29111.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 417 (0.86), 545 (0.04), 582 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (80:20, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Zn-2e}) = 5:20$ min (ECD-Singal bei 418 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-Zn-2e}) = 7:58$ min (ECD-Singal bei 418 nm: positiv).

Henkelporphyrin **Mg-2e** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3294$ (br), 2955 (m), 2921 (w), 2862 (w), 1672 (w), 1603 (w), 1563 (w), 1492 (m), 1389 (w), 1362 (m), 1234 (m), 1208 (m), 1146 (w), 1052 (m), 992 (s), 919 (m), 835 (m), 807 (m), 790 (s), 776 (s), 731 (m), 704 (w), 626 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.82$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.77 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.97 (d, $^2J = 14.7$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.13 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.21 (d, $^2J = 13.6$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.97 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.76 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.12 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.22 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.27 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.99 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

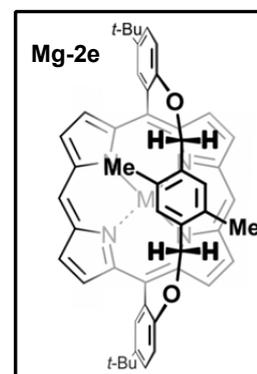
Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte nicht gemessen werden, da sich die Probe – unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel – im Laufe der Messung zersetzte.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 758.207$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{MgN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 758.34712; gem. 758.34657.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (2.21), 561 (0.09), 597 (0.02) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), *i*-Propanol/*n*-Hexan (7:93, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Mg-2e}) = 3:10$ min (ECD-Signal bei 420 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-Mg-2e}) = 4:40$ min (ECD-Signal bei 420 nm: positiv).

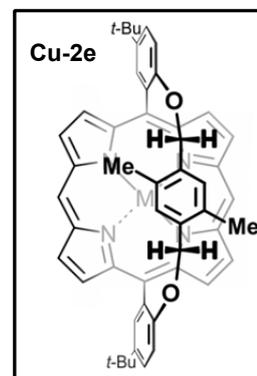


Henkelporphyrin Cu-2e ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961$ (m), 1678 (w), 1524 (w), 1483 (w), 1442 (m), 1387 (w), 1363 (w), 1267 (m), 1206 (m), 1146 (w), 1130 (m), 1060 (m), 998 (s), 915 (w), 876 (w), 838 (s), 772 (m), 729 (m), 700 (m), 659 (w), 629 (m) cm^{-1} .



Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **Cu-2e** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 797.254$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{CuN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 797.29168; gem. 797.29113.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 406 (0.94), 531 (0.03), 569 (0.01) nm.

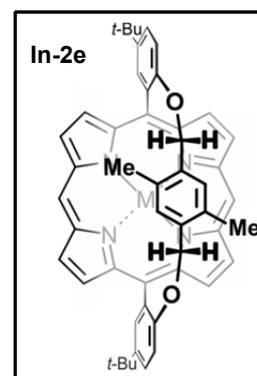
HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Cu-2e}) = 4:46$ min (ECD-Singal bei 415 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-Cu-2e}) = 6:01$ min (ECD-Singal bei 415 nm: positiv).

Henkelporphyrin **In-2e** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^5 = t-Bu$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (w), 2845 (w), 1485 (w), 1455 (w), 1363 (w), 1268 (m), 1204 (m), 1127 (w), 1059 (m), 1008 (s), 919 (m), 853 (m), 837 (m), 792 (m), 775 (m), 732 (m), 699 (w), 631 (m) cm^{-1} .



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.83$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.81 (s, 18H, t -Bu), 1.98 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.10 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.23 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_3), 7.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.95 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.18 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.22 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.45 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.51 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.31 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.1$, 32.1, 35.0, 71.6, 105.7, 115.8, 120.4, 120.7, 126.1, 127.0, 128.5, 130.1, 132.4, 133.0, 133.2, 133.7, 134.3, 146.1, 148.4, 148.5, 149.9, 151.1, 158.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 884.254$ $[M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{50}H_{46}ClInN_4O_2$ $[M]^+$ 884.23427; gem. 884.23358.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.09), 511 (0.01), 551 (0.05), 590 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (60:40, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(S_p,M,M$ -**In-2e**) = 3:48 min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P$ -**In-2e**) = 6:10 min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

Henkelporphyrin V-2e ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2921 (w), 2862 (w), 1487 (m), 1459 (w), 1442 (w), 1362 (m), 1292 (m), 1238 (m), 1208 (m), 1146 (m), 1059 (m), 1043 (w), 1002 (s), 888 (w), 859 (m), 835 (m), 796 (m), 780 (m), 733 (m), 707 (m), 626 (m) cm^{-1} .

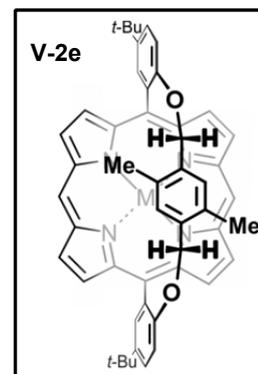
Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **V-2e** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden. Die Konstitution wurde per Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 801.323$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3\text{V}$ $[\text{M}]^+$ 801.30096; gem. 801.30041.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 419 (0.44), 542 (0.02), 580 (0.01) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (25:75, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-V-2e}) = 7:18$ min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p, P, P\text{-V-2e}) = 8:36$ min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

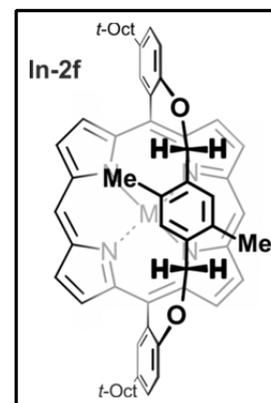


Henkelporphyrin **In-2f** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^5 = t\text{-Oct}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2951$ (br), 2866 (br), 1485 (m), 1462 (w), 1388 (w), 1363 (m), 1254 (w), 1213 (m), 1141 (w), 1059 (m), 1043 (w), 1008 (s), 854 (w), 832 (m), 794 (m), 781 (m), 731 (m), 698 (m), 657 (w), 634 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.80$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.22 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.88 (d, $^2J = 11.2$ Hz, 12H, CH_3), 2.02 (d, $^2J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 2.19 (d, $^2J = 14.5$ Hz, 2H, CH_2), 2.28 (d, $^2J = 14.5$ Hz, 2H, CH_2), 3.12 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 3.26 (d, $^3J = 13.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 7.03 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.94 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.20 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.25 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.47 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.52 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.33 (s, 2H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4, 31.9, 32.5, 33.0, 38.9, 57.5, 71.6, 105.7, 115.8, 120.3, 120.7, 126.1, 127.9, 129.3, 130.1, 132.3, 132.9, 133.1, 133.7, 134.1, 144.9, 148.3, 148.4, 149.9, 151.1, 158.3$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 996.339$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{InN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ 961.39061; gem. 961.39169.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 439 (2.12), 532 (0.05), 574 (0.14), 615 (0.09) nm.

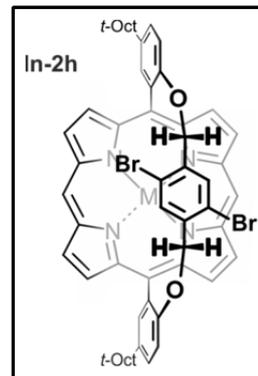
HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-In-2f}) = 2:48$ min (ECD-Singal bei 425 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-In-2f}) = 3:18$ min (ECD-Singal bei 425 nm: positiv).

Henkelporphyrin **In-2h** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Oct}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2951$ (m), 2895 (w), 1485 (m), 1389 (w), 1364 (m), 1340 (w), 1259 (m), 1203 (m), 1063 (m), 1007 (s), 884 (m), 847 (m), 791 (m), 776 (w), 732 (m), 694 (m), 938 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.85 (d, $^2J = 11.3$ Hz, 12H, CH_3), 2.12 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 2.16 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.26 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2H, CH_2), 3.18 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.50 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.87 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.17 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.24 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.49 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.54 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 10.40 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$, 31.8, 32.5, 33.0, 33.0, 38.9, 57.5, 72.6, 106.8, 114.2, 121.0, 124.7, 128.0, 129.7, 132.0, 132.7, 133.0, 133.4, 134.1, 134.8, 145.7, 148.7, 149.0, 149.7, 150.5, 157.8, 177.3 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1124.111$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{ClInN}_4\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1147.13895; gem. 1147.13764.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.51), 550 (0.09), 587 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-In-2h}) = 4:49$ min (ECD-Singal bei 425 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-In-2h}) = 5:38$ min (ECD-Singal bei 425 nm: positiv).

Henkelporphyrin **Ni-2i** ($R^1 = R^2 = H$, $R^5 = t\text{-Oct}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950$ (br), 1487 (m), 1455 (m), 1387 (w), 1362 (w), 1301 (w), 1245 (m), 1219 (w), 1144 (w), 1058 (m), 1007 (s), 897 (w), 833 (m), 814 (m), 791 (m), 776 (m), 727 (m), 701 (8m), 658 (w), 634 (m) cm^{-1} .

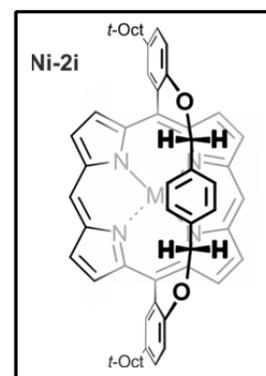
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.76 (s, 12H, CH₃), 2.11 (s, 4H, CH₂), 3.75 (s, 4H, Henkel-CH₂), 4.11 (s, 4H, Henkel-Ar-H), 6.76 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.91 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.60 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.8$, 142.6, 142.3, 141.0, 134.8, 132.9, 132.0, 130.0, 129.0, 127.5, 125.2, 114.4, 112.2, 104.2, 71.2, 57.5, 38.7, 32.9, 32.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 876.402$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{NiO}_2$ $[\text{M}]^+$ 876.39078; gem. 876.39185.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 413 (1.09), 531 (0.10), 565 (0.04) nm.

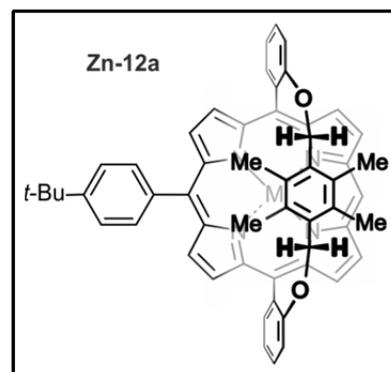


Henkelporphyrin **Zn-12a** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2921 (m), 2851 (w), 1597 (w), 1481 (w), 1446 (w), 1408 (w), 1365 (w), 1258 (s), 1011 (s), 795 (s), 751 (w), 733 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.15$ (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.02 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.62 (s, 9H, *t*-Bu), 3.52 (d, $^2J = 1.2$ Hz, 4H, Henkel- CH_2), $6.59 - 6.67$ (m, 2H, Ar-H), $7.54 - 7.62$ (m, 4H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 8.0$, 2H, Ar-H), $7.99 - 8.18$ (m, 2H, β -Pyrrol-H), $8.82 - 8.87$ (m, 4H, Ar-H), $8.93 - 8.98$ (m, 4H, β -Pyrrol-H), 9.19 (d, $^3J = 4.4$, 2H, β -Pyrrol-H), 9.92 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.8, 151.4, 151.3, 150.3, 149.5, 148.9, 140.2, 134.4, 132.7, 132.5, 132.2, 132.2, 131.4, 131.3, 131.1, 130.7, 130.0, 127.6, 123.8, 121.4, 119.8, 115.2, 111.1, 104.6, 63.8, 35.2, 32.1, 13.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 846.343$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$ 846.29067; gem. 846.29060.

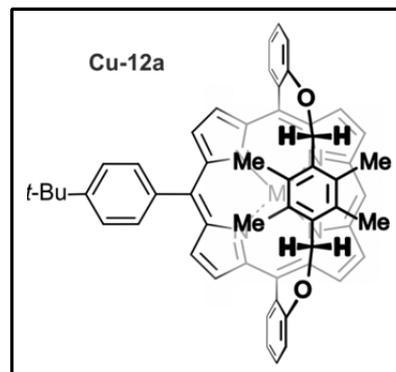
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.20), 551 (0.07), 579 (0.02) nm.

Henkelporphyrin Cu-12a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1598 (w), 1527 (w), 1479 (w), 1444 (m), 1361 (w), 1335 (w), 1279 (w), 1233 (s), 1153 (w), 1108 (m), 1061 (m), 1000 (s), 985 (m), 855 (m), 810 (m), 791 (s), 759 (m), 735 (m), 715 (m), 700 (w), 661 (w) cm^{-1} .



Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **Cu-12a** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden. Die Konstitution wurde per Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 845.315$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$ $[\text{M}]^+$ 845.29168; gem. 845.29225.

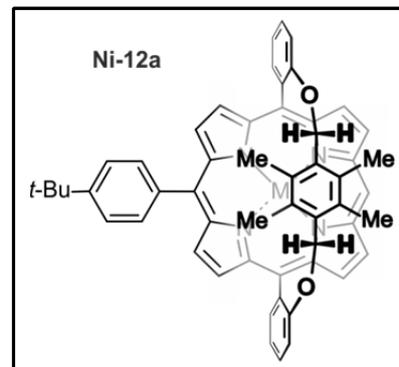
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (1.15), 547 (0.06), 582 (0.03) nm.

Henkelporphyrin Ni-12a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (br), 1599 (w), 1446 (m), 1364 (w), 1343 (w), 1282 (w), 1240 (m), 1110 (m), 1062 (m), 1007 (s), 851 (m), 814 (m), 789 (m), 750 (s), 712 (s), 695 (m), 654 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.41$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.69 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.52 (s, 9H, *t*-Bu), 4.11 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.21 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.81 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 – 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.53 – 7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.63 – 7.67 (m, 2H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.66 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.68 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.80 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.88 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.40 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$, 14.9, 29.9, 31.8, 35.0, 63.9, 77.4, 103.0, 110.7, 119.1, 119.4, 124.0, 129.0, 129.9, 130.2, 131.5, 131.8, 131.8, 132.4, 132.4, 132.6, 133.5, 140.4, 141.1, 141.6, 142.0, 158.8 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 840.284$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{NiO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 840.29742; gem. 840.29714.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 418 (0.96), 537 (0.08), 579 (0.03) nm.

Henkelporphyrin **Mg-12a** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

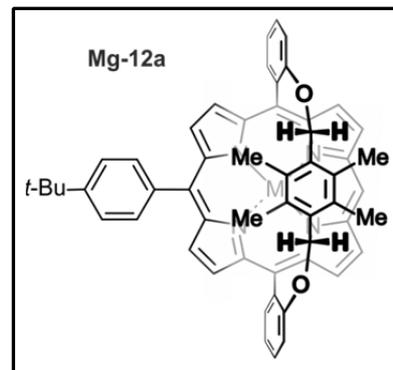
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.00$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.05 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.61 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 3.61 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.56 – 6.74 (m, 2H, Ar-H), 7.47 – 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (d, $^3J = 7.9$, 2H, Ar-H), 8.08 (br. s, 2H, Ar-H), 8.68 (d, $^3J = 4.4$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, $^3J = 4.4$, 4H, β -Pyrrol-H), 8.93 – 8.99 (m, 2H, Ar-H), 9.13 (d, $^3J = 4.3$, 2H, β -Pyrrol-H), 9.83 (s, 1H, meso-H).ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4$, 31.9, 35.0, 63.3, 110.2, 119.1, 122.8, 123.3, 127.7, 129.3, 130.4, 131.1, 131.3, 131.7, 132.0, 132.3, 135.9, 148.7, 149.6, 151.6, 158.8 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 806.340$ $[\text{M}]^{*\dagger}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{MgO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 807.3544; gem. 807.3551.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (1.21), 539 (0.11), 564 (0.02) nm.



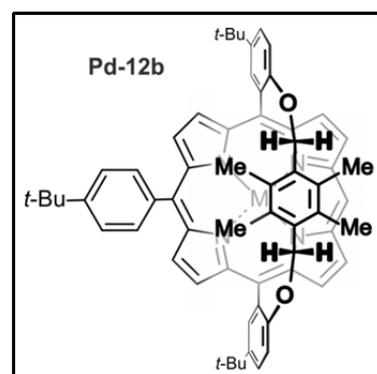
Henkelporphyrin **Pd-12b** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (br), 1481 (m), 1362 (m), 1290 (w), 1241 (m), 1140 (m), 1111 (w), 1064 (m), 1012 (s), 836 (m), 816 (w), 789 (m), 713 (m), 694 (w), 628 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.08 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.59 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.74 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 3.68 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.71 (d, $^2J = 10.2$



Hz, 2H, Henkel-CH₂), 6.63 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (s, 2H, Ar-H), 8.71 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.77 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.90 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.96 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 9.04 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.84 (s, 1H, meso-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.5, 13.6, 31.8, 32.2, 34.8, 64.3, 105.2, 110.8, 115.9, 121.5, 123.7, 125.4, 126.2, 130.6, 130.8, 131.0, 131.0, 131.1, 131.3, 133.9, 138.9, 139.9, 140.4, 141.9, 142.3, 142.4, 150.4, 156.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 1000.310 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₆₂H₆₂N₄NaO₂Pd [M + Na]⁺ 1023.37998; gem. 1023.38267.

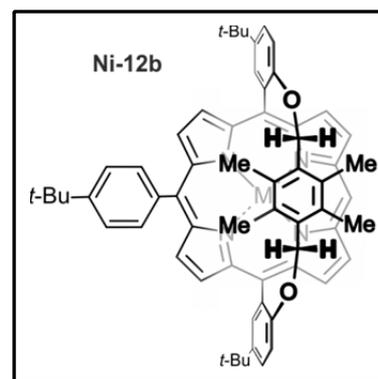
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.05), 538 (0.09), 566 (0.02) nm.

Henkelporphyrin Ni-12b (R¹ = R² = Me, R³ = (4-*t*-Bu)Ph, R⁴ = H, R⁵ = *t*-Bu)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (br), 1484 (m), 1455 (m), 1362 (m), 1289 (w), 1259 (m), 1242 (m), 1227 (m), 1141 (m), 1061 (m), 1008 (s), 836 (m), 813 (m), 789 (m), 712 (m), 696 (m), 626 (m) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.70 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.54 (s, 9H, *t*-Bu), 1.70 (s, 18H, *t*-Bu), 4.09 (d, ²J = 9.8 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 4.20 (d, ²J = 9.8 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 6.75 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 – 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.66 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.68 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.79 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.86 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.88 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.38 (s, 1H, meso-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7, 150.6, 142.2, 142.2, 141.8, 141.3, 140.6, 137.9, 133.7, 132.7, 132.7, 132.5, 132.5, 132.1, 132.0, 131.8, 128.6, 127.9, 126.3, 124.2, 119.2, 112.7, 110.2, 103.2, 64.2, 35.1, 34.9, 32.4, 32.1, 32.0, 15.0, 14.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 952.392$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 975.41185; gem. 975.41241.

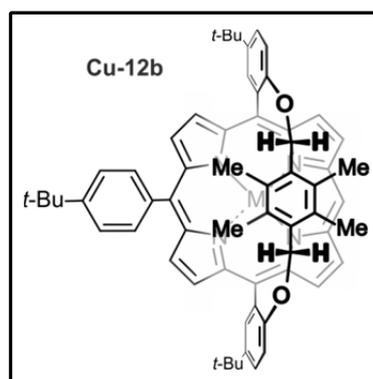
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.11), 540 (0.10), 565 (0.03) nm.

Henkelporphyrin Cu-12b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (br), 1480 (m), 1362 (m), 1336 (w), 1295 (m), 1236 (m), 1133 (m), 1109 (w), 1061 (m), 1000 (s), 918 (w), 853 (m), 834 (m), 811 (m), 793 (s), 720 (m), 697 (w), 665 (w), 627 (m) cm^{-1} .



Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **Cu-12b** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 957.399$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{CuN}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 957.41633; gem. 957.41400.

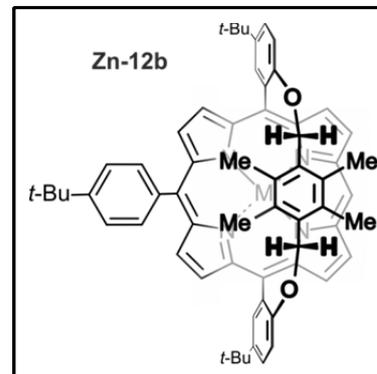
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (1.15), 547 (0.06), 581 (0.02) nm.

Henkelporphyrin **Zn-12b** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (m), 1483 (m), 1458 (w), 1362 (w), 1236 (m), 1133 (w), 1109 (w), 1059 (w), 998 (s), 919 (w), 834 (w), 810 (w), 793 (m), 721 (w), 697 (w), 668 (w), 627 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.15$ (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.04 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.61 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.76 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 3.51 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.56 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (s, 2H, Ar-H), 8.84 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.86 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.96 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.20 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.92 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$, 13.2, 13.3, 31.9, 32.3, 34.8, 35.0, 64.1, 104.5, 110.7, 115.7, 123.6, 125.0, 130.6, 130.7, 130.8, 131.3, 131.9, 132.1, 132.2, 132.3, 134.3, 140.0, 142.4, 148.8, 149.2, 150.2, 151.3, 151.3, 156.6 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 958.419$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 959.42370; gem. 959.42494.

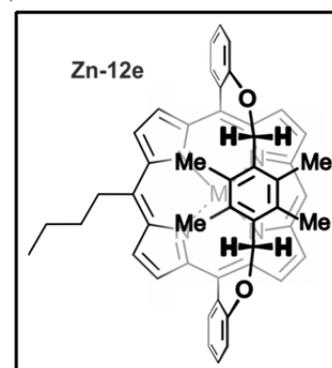
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (1.12), 552 (0.08), 581 (0.02) nm.

Henkelporphyrin **Zn-12e** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (br), 2925 (br), 2360 (m), 2341 (m), 1731



(w), 1683 (m), 1598 (w), 1576 (w), 1480 (w), 1447 (m), 1365 (w), 1343 (w), 1281 (m), 1240 (m), 1112 (w), 1061 (w), 1010 (s), 987 (m), 854 (m), 785 (m), 753 (w), 734 (m), 668 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.14$ (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.04 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.15 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.83 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.55 (p, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, CH_2), 3.53 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.58 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.89 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.60 – 6.67 (m, 2H, Ar-H), 7.55 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 8.90 (dd, $^3J = 4.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.93 – 8.98 (m, 2H, Ar-H), 9.14 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.39 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.83 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.9, 150.9, 150.7, 149.6, 148.5, 132.7, 132.1, 132.1, 131.5, 131.3, 131.1, 130.7, 129.9, 129.3, 127.7, 121.9, 119.8, 114.7, 111.1, 104.1, 77.0, 63.8, 41.8, 35.6, 30.1, 24.1, 14.6, 13.5, 13.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 770.241$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 771.26720; gem. 771.26606.

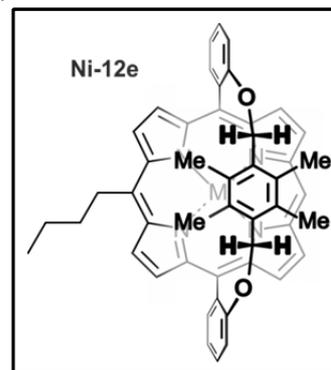
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 419 (0.89), 550 (0.05), 577 (0.02) nm.

Henkelporphyrin Ni-12e ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (br), 1599 (w), 1480 (w), 1447 (m), 1342 (w), 1282 (w), 1240 (m), 1215 (m), 1155 (w), 1112 (w), 1062 (m), 1007 (s), 992 (m), 852 (m), 785 (m), 750 (s), 714 (m), 697 (w), 655 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.49$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.52 (s, 6H, Henkel- CH_3), $0.89 - 0.93$ (m, 3H, CH_3), 1.40 (m, 2H, CH_2), $2.04 - 2.12$ (m, 2H, CH_2), 4.17 (s, 4H, Henkel- CH_3), 4.53 (app t, $^{\text{app}}J = 7.9$ Hz, 2H, CH_2), 6.82 (dd, $^3J = 0.7$ Hz, $^4J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (app

dt, $^4J = 1.0$ Hz, $^{app}J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (app dt, $^4J = 1.7$ Hz, $^{app}J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.73 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.75 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.82 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.14 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.32 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 14.3, 14.5, 14.6, 23.2, 29.9, 31.7, 31.8, 32.1, 33.3, 38.9, 64.0, 102.6, 110.8, 111.7, 118.9, 119.4, 129.0, 129.9, 130.1, 130.3, 131.4, 132.0, 132.2, 132.4, 140.1, 141.3, 141.3, 158.8$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 764.142$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+ 787.25535$; gem. 787.25509.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.31), 550 (0.12), 578 (0.04) nm.

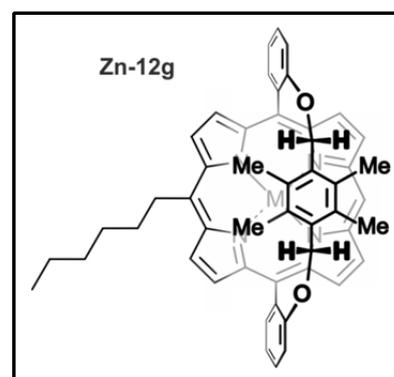
Henkelporphyrin Zn-12g ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Hex}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923$ (br), 2856 (br), 1598 (w), 1519 (w), 1477 (w), 1450 (m), 1378 (w), 1283 (w), 1233 (m), 1109 (m), 1054 (m), 1037 (w), 995 (s), 943 (w), 845 (m), 785 (m), 743 (m), 731 (m), 718 (m), 697 (m), 662 (w), 638 (w) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.00 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.95 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.41 (m, 2H, CH_2), 1.48 – 1.58 (m, 2H, CH_2), 1.78 – 1.88 (m, 2H, CH_2), 2.52 – 2.62 (m, 2H, CH_2), 3.58 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.62 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.85 – 4.92 (m, 2H, CH_2), 6.62 – 6.69 (m, 2H, Ar-H), 7.54 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 8.89 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.93 – 8.97 (m, 2H, Ar-H), 9.14 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.39 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.82 (s, 1H, *meso*-H) ppm.



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.2, 13.3, 14.4, 22.9, 29.9, 30.5, 32.1, 35.8, 39.6, 63.7, 111.0, 114.7, 119.6, 121.8, 127.5, 129.1, 129.7, 130.5, 130.9, 131.0, 131.4, 131.8, 132.0, 132.6, 148.5, 149.5, 150.6, 150.8, 158.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 798.215[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn} [\text{M} + \text{H}]^+$ 799.29850; gem. 799.29746.

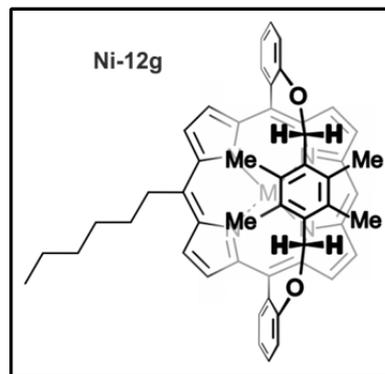
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.90), 551 (0.11), 579 (0.05) nm.

Henkelporphyrin Ni-12g ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Hex}$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921$ (br), 1445 (m), 1382 (w), 1365 (w), 1341 (w), 1281 (w), 1227 (m), 1154 (w), 1112 (m), 1060 (m), 1006 (s), 851 (s), 785 (s), 747 (s), 713 (s), 697 (m), 654 (m) cm^{-1} .



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.50$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.53 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.26 (m, 3H, CH_3), 1.43 (m, 2H, CH_2), 2.05 – 2.12 (m, 2H, CH_2), 4.16 (s, 4H, Henkel- CH_2), 4.52 (app t, $^{\text{app}}J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 6.82 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (app dt, $^4J = 1.1$ Hz, $^{\text{app}}J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{\text{app}}J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.74 (dd, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.77 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.86 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.35 (s, 1H, meso-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6, 14.6, 29.9, 33.7, 36.9, 64.0, 102.6, 11.8, 111.7, 119.0, 119.3, 129.0, 129.9, 130.1, 130.3, 131.4, 132.0, 132.2, 132.4, 140.1, 141.3, 141.3, 158.8$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 792.223 [\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{NiNaO}_2 [\text{M} + \text{Na}]^+$ 815.28665; gem. 815.28512.

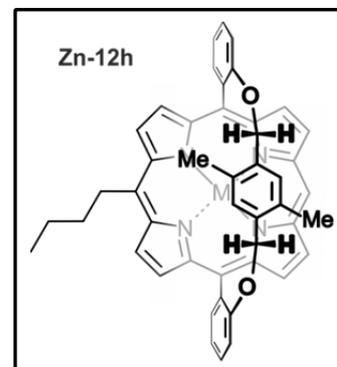
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.19), 552 (0.07), 580 (0.01) nm.

Henkelporphyrin **Zn-12h** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (br), 1474 (m), 1448 (m), 1338 (w), 1267 (w), 1232 (m), 1205 (m), 1107 (m), 1065 (m), 997 (s), 849 (w), 812 (m), 791 (s), 741 (m), 714 (s) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.78$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.16 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.84 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.06 (d, $^2J = 14.1$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 2.11 (d, $^2J = 14.1$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 2.48 – 2.59 (m, 2H, CH_2), 3.27 – 3.34 (m, 4H, CH_2 und Henkel-Ar-H), 4.64 – 4.80 (m, 2H, CH_2), 7.07 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$, 1H, Ar-H), 7.08 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (app tt, $^3J = 1.3$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.72 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.74 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.98 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 9.02 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.04 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1H, Ar-H), 9.14 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1H, Ar-H, β -Pyrrol-H), 9.31 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.34 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.76 (s, 1H, meso-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$, 14.7, 24.0, 35.3, 41.7, 53.6, 71.9, 72.1, 104.5, 112.8, 120.6, 120.7, 121.6, 121.7, 122.0, 123.2, 123.2, 126.3, 126.3, 129.6, 129.8, 129.8, 129.8, 130.2, 130.4, 130.6, 130.8, 130.8, 131.5, 132.0, 132.1, 132.6, 132.6, 135.9, 136.0, 148.3, 148.4, 148.6, 148.9, 149.4, 149.4, 149.9, 150.4, 161.1, 161.3 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 742.253$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$ 742.22807; gem. 742.22823.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (1.20), 553 (0.09), 582 (0.03) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (60:40, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p, M, M\text{-Zn-12h}) = 3:13$

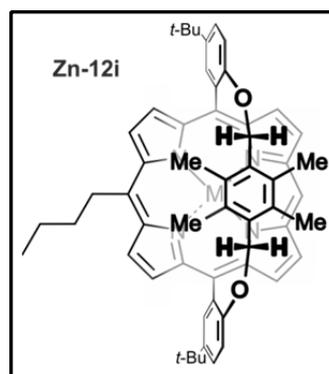
min (ECD-Singal bei 413 nm: negativ), $t_R(R_p,P,P\text{-Zn-12h}) = 3:30$ min (ECD-Singal bei 413 nm: positiv).

Henkelporphyrin Zn-12i ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923$ (br), 2856 (br), 1598 (w), 1519 (w), 1477 (w), 1450 (m), 1378 (w), 1283 (w), 1233 (m), 1109 (m), 1054 (m), 1037 (w), 995 (s), 943 (w), 845 (m), 785 (m), 743 (m), 731 (m), 718 (m), 697 (m), 662 (w), 638 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.19$ (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.10 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.14 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.79 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.83 (m, 2H, CH_2), 2.51 (h, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.47 (d, $^2J = 10.4$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.51 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.82 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CH_2), 6.55 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.84 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, $\beta\text{-Pyrrol-H}$), 8.86 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, $\beta\text{-Pyrrol-H}$), 9.01 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 9.11 (d, $^3J = 4.4$, 2H, $\beta\text{-Pyrrol-H}$), 9.32 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, $\beta\text{-Pyrrol-H}$), 9.78 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7$, 150.8, 150.6, 149.5, 148.4, 142.5, 132.2, 131.9, 131.6, 131.1, 131.0, 130.7, 129.1, 126.0, 125.2, 121.7, 115.1, 110.6, 104.0, 64.1, 41.7, 35.5, 35.0, 32.5, 30.1, 24.0, 14.6, 13.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 882.413$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 883.39240; gem. 883.39227.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (1.09), 552 (0.07), 580 (0.01) nm.

Henkelporphyrin **Zn-13a** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (br), 1474 (m), 1448 (m), 1338 (w), 1267 (w), 1232 (m), 1205 (m), 1107 (m), 1065 (m), 997 (s), 849 (w), 812 (m), 791 (s), 741 (m), 714 (s) cm^{-1} .

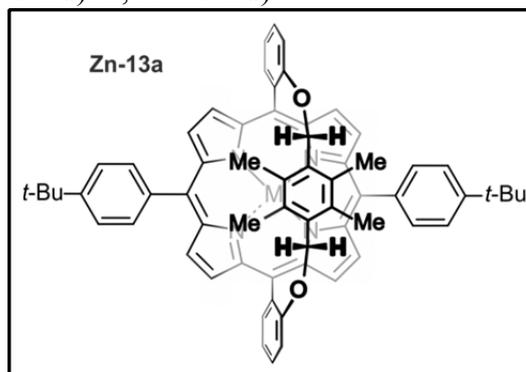
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.61 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 3.60 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.61 – 6.68 (m, 2H, Ar-H), 7.53 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.08 (br. s, 4H, Ar-H), 8.82 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.85 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.89 – 8.96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.0$, 151.3, 150.4, 149.6, 140.2, 134.4, 133.1, 132.5, 131.4, 131.2, 130.8, 129.9, 127.5, 123.8, 119.9, 111.4, 77.7, 77.6, 77.4, 77.1, 77.0, 64.1, 35.2, 32.1, 30.1, 13.5, -2.8, -2.9 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 978.355$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 979.39240; gem. 979.39141.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 425 (1.24), 557 (0.11), 583 (0.04) nm.

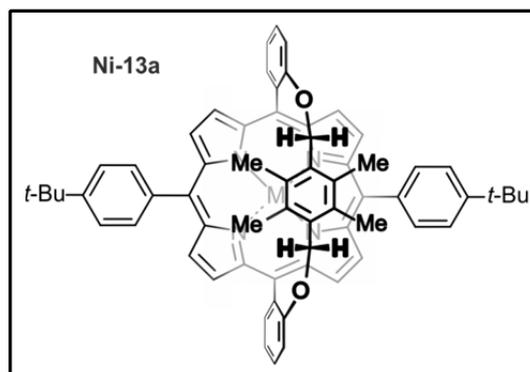


Henkelporphyrin **Ni-13a** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (m), 1600 (w), 1447 (m), 1352 (m), 1239 (m), 1216 (m), 1156 (w), 1109 (m), 1068 (m), 1007 (s), 850 (w), 812 (m), 794 (s), 754 (m), 740 (m), 713 (s), 654 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.66$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.54 (s, 18H, *t*-Bu), 4.22 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.69 – 6.77 (m, 2H, Ar-H), 7.35 – 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.65 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.69 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.72 – 8.75 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.7, 31.8, 35.0, 64.0, 110.7, 119.3, 124.1, 128.9, 129.9, 130.3, 131.6, 131.9, 132.2, 132.6, 133.4, 137.6, 140.8, 141.5, 150.4, 158.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 972.399$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{NiO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 973.39860; gem. 973.39745.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 426 (0.82), 545 (0.07), 586 (0.04) nm.

Henkelporphyrin Ni-7b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Br}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

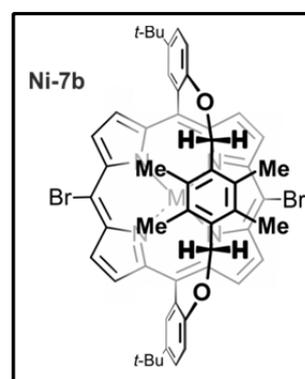
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1483 (m), 1362 (w), 1329 (m), 1291 (m), 1259 (m), 1141 (m), 1061 (m), 1051 (m), 1010 (s), 988 (m), 920 (w), 856 (m), 831 (s), 810 (m), 789 (s), 777 (s), 756 (w), 733 (m), 694 (m), 628 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.60$ (s, 12H, Henkel- CH_3), 1.69 (s, 18H, *t*-Bu), 4.18 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.76 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.77 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.17 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 14.8, 31.8, 32.2, 34.7, 64.1, 77.4, 110.2, 114.5, 126.6, 127.5, 127.8, 131.6, 132.1, 133.5, 133.6, 140.9, 142.2, 142.3, 156.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 975.931$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 999.13897; gem. 999.14153.



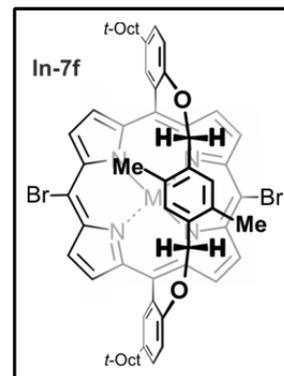
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 428 (1.10), 549 (0.09), 585 (0.04) nm.

Henkelporphyrin **In-7f** (R¹ = H, R² = Me, R³ = R⁴ = Br, R⁵ = *t*-Oct, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (br), 1730 (w), 1483 (m), 1444 (m), 1364 (w), 1342 (w), 1325 (w), 1263 (m), 1211 (m), 1134 (w), 1069 (w), 1054 (w), 1027 (m), 1012 (s), 883 (w), 743 (w), 792 (s), 736 (m), 696 (w) cm⁻¹.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.58 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.16 (s, 18H, *t*-Bu), 1.82 (d, ²*J* = 7.1 Hz, 12H, CH₃), 2.11 – 2.23 (m, 6H, CH₂ und Henkel-CH₂), 3.28 – 3.43 (m, 4H, Henkel-Ar-H und Henkel-CH₂), 7.02 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.76 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.07 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 9.72 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.79 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.5, 31.9, 32.5, 33.0, 33.0, 38.9, 57.5, 71.8, 104.6, 118.1, 120.4, 121.1, 126.6, 128.3, 129.2, 130.5, 133.4, 133.5, 134.1, 134.6, 135.3, 145.0, 148.8, 149.1, 150.2, 151.3, 158.2 ppm.

MS (MALDI, positiv): m/z = 1152.152 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₅₈H₆₀Br₂ClInN₄NaO₂ [M + Na]⁺ 1175.17025; gem. 1175.16983.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 421 (2.08), 550 (0.12), 585 (0.04) nm.

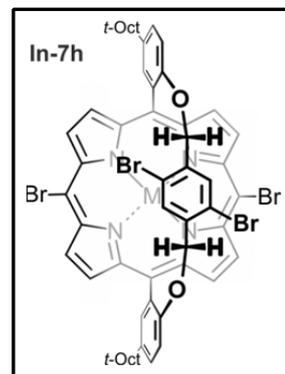
HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (14:86, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; t_R (*S_p,M_p,M_p-In-7f*) = 8:55 min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), t_R (*R_p,P_p,P_p-In-7f*) = 1 min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

Henkelporphyrin **In-7h** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^3 = R^4 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Oct}$, racemisches Gemisch)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1730 (w), 1483 (m), 1444 (m), 1364 (w), 1342 (w), 1325 (w), 1263 (m), 1211 (m), 1134 (w), 1069 (w), 1054 (w), 1027 (m), 1012 (s), 883 (w), 743 (w), 792 (s), 736 (m), 696 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.81 (d, $^2J = 7.3$ Hz, 12H, CH_3), 2.05 (d, $^2J = 14.5$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 2.12 (d, $^2J = 14.7$ Hz, 2H, CH_2), 2.21 (d, $^2J = 14.7$ Hz, 2H, CH_2), 3.31 (d, $^2J = 14.5$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.77 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 7.04 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.07 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.73 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.81 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8, 32.5, 33.0, 33.0, 38.9, 57.4, 72.9, 105.8, 114.6, 117.0, 121.2, 125.1, 128.3, 129.6, 133.1, 133.4, 133.5, 133.9, 135.0, 136.4, 145.8, 149.4, 149.6, 150.0, 150.8, 157.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1282.052$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{Br}_4\text{ClInN}_4\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1302.95998; gem. 1302.96124.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 439 (1.12), 532 (0.04), 573 (0.09), 614 (0.06) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. Chiral Technologies Europe), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(S_p,M,M\text{-In-7h}) = 2:40$ min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ), $t_{\text{R}}(R_p,P,P\text{-In-7h}) = 2:53$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

Henkelporphyrin Ni-14e ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Bu}$)

Violetter Feststoff.

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1482 (m), 1448 (m), 1362 (w), 1330 (m), 1299 (m), 1259 (m), 1241 (m), 1228 (m), 1139 (m), 1060 (m), 1008 (s), 919 (w), 856 (m), 834 (s), 781 (s), 730 (m), 698 (s), 663 (w), 653 (w), 626 (m) cm^{-1} .

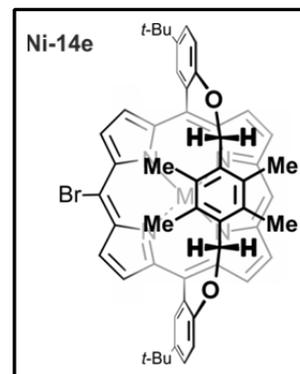
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.33$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.70 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.72 (s, 18H, *t*-Bu), 4.09 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.19 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.75 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.74 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.81 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.83 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.27 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.34 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$, 14.8, 32.2, 34.7, 64.0, 77.4, 101.1, 103.9, 110.1, 113.2, 126.4, 127.6, 128.0, 131.5, 131.9, 132.2, 132.6, 132.9, 133.1, 133.3, 140.2, 141.4, 142.1, 142.2, 142.2, 156.5 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 898.172$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{BrN}_4\text{NaNiO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 921.22846; gem. 921.22673.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (0.98), 540 (0.08), 581 (0.04) nm.



2.2.7 *Synthese des dihydroxylierten Henkelporphyrins 17*

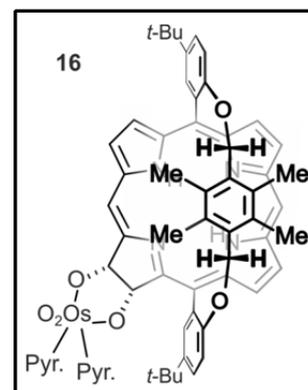
Henkelporphyrin-Osmatester 16 ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, $\beta\text{-}\beta'$ -Osmatester)

Zu einer Lösung des Henkelporphyrins **2b** (1.20 g, 1.57 mmol, 1 Äquiv.) in einem Gemisch aus Chloroform und Pyridin (7:3, 200 mL) wurde Osmium(VIII)-oxid (500 mg, 1.97 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben und die Mischung für 5 d unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan/MeOH}$ 70:29:1 \rightarrow 8:1:1). Der Chlorin-Osmatester **16** (1.25 g, 1.06 mmol, 68%, isoliert als Dipyridin-Komplex) wurde als rot-brauner Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung umgesetzt. Eine analytische Probe wurde auch Chloroform/Methanol umkristallisiert. Die Synthese lieferte ein racemisches Produktgemisch, die Trennung mittels HPLC an chiraler Phase war nicht möglich.

Rotbrauner Feststoff.

Ausbeute: 1.25 g (1.06 mmol, 68%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925$ (br), 1607 (m), 1482 (m), 1452 (m), 1362 (w),

1291 (w), 1231 (m), 1129 (w), 1065 (w), 1044 (w), 1017 (w), 962 (m), 948 (m), 913 (w), 827 (s), 785 (m), 764 (m), 727 (w), 690 (s), 625 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.79$ (s, 1H, NH), -1.65 (s, 1H, NH), -0.49 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.19 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.57 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.94 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.34 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.72 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 3.52 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.70 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.91 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 4.01 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 6.51 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, β -Chlorin-H), 6.57 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.66 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, β -Chlorin-H), 7.17 (br, 2H, Pyridin-H), 7.38 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (br, 2H, Pyridin-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (br, 2H, Pyridin-H), 8.33 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.51 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.55 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.59 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.66 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.67 (br, 2H, Pyridin-H), 8.78 (d, $^3J = 4.3$

Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.88 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 9.16 (s, 1H, *meso*-H), 9.52 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.8, 13.3, 14.1, 14.5, 29.9, 32.0, 32.2, 34.3, 34.7, 63.9, 64.2, 97.0, 98.4, 99.5, 105.5, 107.5, 110.0, 110.4, 117.1, 123.0, 124.6, 125.2, 125.8, 125.9, 127.1, 127.4, 128.1, 130.1, 130.8, 130.9, 130.9, 131.0, 131.2, 131.3, 131.8, 131.9, 132.5, 134.7, 136.9, 138.5, 141.4, 142.1, 142.2, 149.6, 151.1, 153.5, 155.3, 156.6, 159.0, 168.2$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1179.598$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \varepsilon$) = 414 (0.99), 512 (0.10), 539 (0.09), 597 (0.06), 651 (0.15) nm.

Dihydroxyliertes Henkelporphyrin 17 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = t\text{-Bu}$, $\beta\text{-}\beta'\text{-OH}$)

Der racemische Chlorin-Osmatesters **16** (1.25 g, 1.06 mmol) wurde in einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (8:2, 70 mL) für 1 min mit Schwefelwasserstoff (exc.) begast und nachfolgend für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 40 min mit Stickstoff entgast, das verbleibende Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}/\text{MeOH}$ 80:19:10 \rightarrow 80:15:5). Man erhielt das gewünschte dihydroxylierte Henkelporphyrin **17** (524 mg) als racemisches Gemisch.

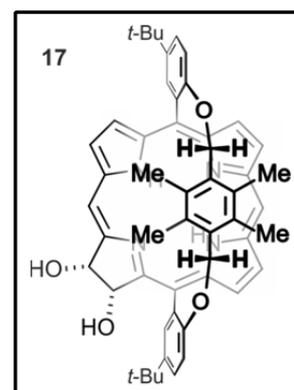
Violetter Feststoff.

Ausbeute: 524 mg (630 μmol , 63%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3332$ (br), 2954 (m), 2360 (s), 2341 (m), 1606 (m), 1484 (m), 1362 (w), 1294 (w), 1234 (s), 1133 (w), 1101 (w), 1032 (w), 959 (s), 819 (m), 785 (m), 687 (w), 668 (w) cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.78$ (s, 2H, NH), -0.65 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.38 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.66 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.99 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.69 (s, 9H, *t*-Bu), 1.72 (s,



9H, *t*-Bu), 3.49 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 1H, Henkel-CH₂), 3.62 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 1H, Henkel-CH₂), 3.91 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel-CH₂), 4.08 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, Henkel-CH₂), 5.69 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 1H, β -Chlorin-H), 6.09 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 1H, β -Chlorin-H), 6.63 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.67 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.39 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.42 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.62 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.64 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.71 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.81 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H), 8.89 (s, 1H, *meso*-H), 8.92 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.52 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.7, 13.1, 14.2, 14.7, 32.1, 32.2, 34.7, 34.8, 64.0, 64.4, 76.5, 77.6, 97.9, 105.9, 106.9, 110.2, 111.7, 118.4, 123.3, 123.7, 125.8, 126.1, 126.5, 126.7, 127.5, 128.1, 128.7, 130.5, 130.6, 130.9, 131.2, 131.4, 132.1, 132.5, 133.1, 134.6, 136.9, 138.6, 141.5, 142.3, 143.4, 151.3, 154.0, 155.5, 156.4, 157.1, 165.3$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 798.532$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₅₂H₅₅N₄O₄ [M + H]⁺ 799.4217; gem. 799.4201.

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\log \varepsilon) = 408 (1.38), 510 (0.08), 539 (0.07), 595 (0.04), 649 (0.26)$ nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), *i*-Propanol/*n*-Hexan (13:87, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(P,M,R,S-17) = 5:12$ min (ECD-Singal bei 405 nm: negativ), $t_R(M,P,S,R-17) = 5:30$ min (ECD-Singal bei 405 nm: positiv).

2.2.8 Synthese der β -borylierten Henkelporphyrine des Typs 19

β -bromierte Henkelporphyrine **18** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = (4-t\text{-Bu})\text{Ph}$, $R^5 = \text{H}$, $\beta\text{-Br}$)

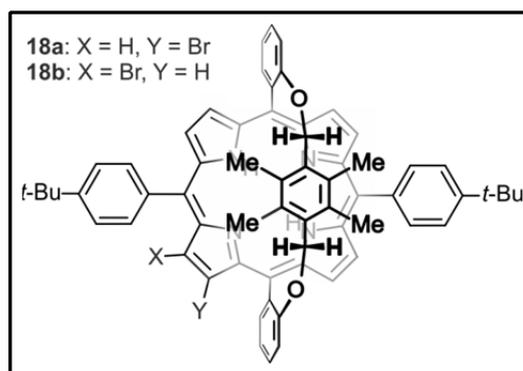
Das Henkelporphyrin **13a** (92 mg, 100 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in Chloroform (50 mL) gelöst und unter Rühren wurde portionsweise NBS (20 mg, 120 μmol , 1.2 Äquiv) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2 \rightarrow 3:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ erhielt man ein Gemisch der β -bromierten Henkelporphyrine **18a** und **18b** im Verhältnis 3:1. Alle Versuche die zwei Regioisomere mittels Säulenchromatographie, Umkristallisation oder HPLC zu trennen blieben erfolglos. Die zwei Regioisomere wurden als racemisches Gemisch gebildet, ließen sich aber ebenfalls nicht in die Enantiomere trennen.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (76 μmol , 75%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , Gemisch zweier



Regioisomere): $\delta = -2.25$ (s, 2H, NH), -2.12 (br. s, 2H, NH), -0.13 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.06 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.15 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.23 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.34 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.37 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.43 (s, H, Henkel- CH_3), 0.57 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.52 (s, 9H, *t*-Bu), 1.59 (s, 18H, *t*-Bu), 1.59 (s, 9H, *t*-Bu), 3.61 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.76 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_3), 3.79 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.81 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.84 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.88 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.89 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), 3.95 (d, $^2J = 10.0$, 2H, Henkel- CH_2), $6.63 - 6.76$ (m, 4H, Ar-H), $7.48 - 7.62$ (m, 4H, Ar-H), $7.67 - 7.78$ (m, 4H, Ar-H), $7.97 - 8.02$ (m, 4H, Ar-H), 8.65 (d, $^3J = 4.8$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.66 (d, $^3J = 4.9$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.68 (d, $^3J = 4.6$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.70 (d, $^3J = 4.6$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.73 (d, $^3J = 4.9$, 2H, β -Pyrrol-H), $8.74 - 8.78$ (m, 4H, β -Pyrrol-H), $8.78 - 8.84$ (m, 2H, β -Pyrrol-H), $8.86 - 8.89$ (m, 2H, β -Pyrrol-H), 8.90 (d, $^3J = 1.9$, 2H, Ar-H), 8.92 (d, $^3J = 1.9$, 2H, Ar-H), 8.96 (d, $^3J = 5.0$, 4H, β -Pyrrol-H).

MS (MALDI, positiv): $m/z = 994.501 [M]^{•+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{64}H_{60}BrN_4O_2 [M + H]^+$ 995.3894; gem. 995.3888.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 419 (1.18), 516 (0.05), 552 (0.03), 592 (0.02), 654 (0.01) nm.

β -borylierte Henkelporphyrine 19 ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = R^4 = (4-t-Bu)Ph$, $R^5 = H$, β -Bpin)

Zu einer Suspension der β -bromierten Henkelporphyrine **18a/b** (75 mg, 76 μ mol, 1.0 Äquiv.), KOAc (65 mg, 3.79 mmol, 10 Äquiv.) und (Bpin)₂ (45 mg, 160 μ mol, 2.2 Äquiv.) in Toluol/Wasser (5:1, 20 mL) gab man nach 20 min Entgasen im Ultraschallbad Pd(dppf)Cl₂ (5 mg, 6 μ mol, 0.1 Äquiv.), entgaste weitere 15 min und erhitze unter Rückfluss. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2 → 1:0). Nach Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhielt man ein Gemisch der β -bromierten Henkelporphyrine **19a** und **19b** im Verhältnis 2:1. Alle Versuche die zwei Regioisomere mittels Säulenchromatographie, Umkristallisation oder HPLC zu trennen blieben erfolglos. Die zwei Regioisomere wurden als racemisches Gemisch gebildet, ließen sich aber nicht in die Enantiomere trennen.

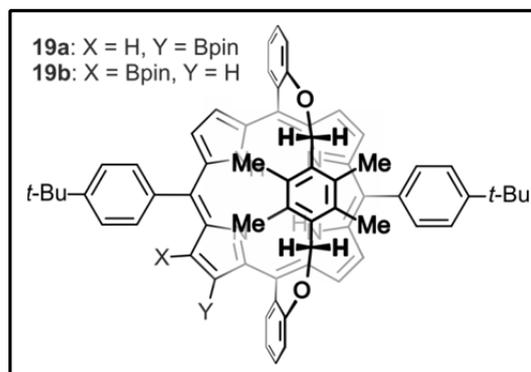
Violetter Feststoff.

Ausbeute: 51 mg (76 μ mol, 64%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2926$ (br), 2360 (s), 2341 (m), 1447 (m), 1234 (m), 986 (m), 790 (m), 731 (m), 607 (m) cm^{-1} .

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Gemisch zweier Regioisomere): $\delta = -2.07$ (s, 2H, NH), -1.76 (s, 2H, NH), -0.25 (s, 3H, Henkel-CH₃), -0.04 (s, 3H, Henkel-CH₃), 0.17 (s, 3H, Henkel-CH₃), 0.19 (s, 3H, Henkel-CH₃), 0.37 (s, 3H, Henkel-CH₃), 0.44 (s, 3H, Henkel-CH₃), 0.55 (s, 3H,



Henkel-CH₃), 0.57 (s, 3H, Henkel-CH₃), 1.22 (s, 6H, Pinakol-CH₃), 1.26 (s, 3H, Pinakol-CH₃), 1.28 (s, 3H, Pinakol-CH₃), 1.48 (s, 3H, Pinakol-CH₃), 1.64 (s, 18H, Ar-H), 1.66 (s, 18H, Ar-H), 3.54 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.77 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.80 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.83 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.87 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.88 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.90 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 3.92 (d, ²J = 10.0, 2H, Henkel-CH₂), 6.56 – 6.78 (m, 4H, Ar-H), 7.38 – 7.58 (m, 4H, Ar-H), 7.73 – 7.85 (m, 4H, Ar-H), 8.07 – 8.19 (m, 4H, Ar-H), 8.44 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.66 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.68 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.68 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.69 (s, 0H), 8.70 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.75 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.76 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.78 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.81 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.83 (d, ³J = 4.9, 2H, β-Pyrrol-H), 8.88 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 8.90 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 8.92 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 8.96 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 8.98 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 9.06 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 9.08 (d, ³J = 1.9, 2H, Ar-H), 9.12 (s, 1H, β-Pyrrol-H), 9.29 (s, 1H, β-Pyrrol-H).

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1042.632$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₇₀H₇₂BN₄O₄ [M + H]⁺ 1043.5641; gem. 1043.5660.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.08), 519 (0.04), 557 (0.02), 595 (0.01), 652 (0.01) nm.

2.2.9 *Abspaltung der Henkeleinheit aus den Monomeren des Typs 2*

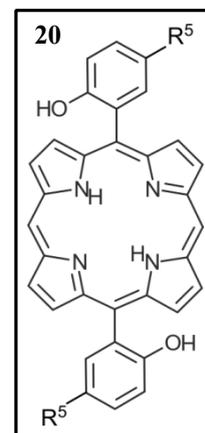
Das Henkelporphyrin **2a** (65 mg, 100.0 μmol , 1 Äquiv.) wurde unter Argonatmosphäre in abs. CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von BBr_3 (250 mg, 1.0 mmol, 10 Äquiv.) wurde unter Rühren innerhalb von 2 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NH_4Cl -Lösung (20 mL) gestoppt, die organische Phase abgetrennt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 2:1 \rightarrow 1:0) aufgereinigt. Man erhielt **20a** als violetten Feststoff. Daneben wurde dünnschichtchromatographisch die Bildung des *p*-Xylylen-Bausteins **5a** nachgewiesen.

Violetter Feststoff (**20a**, $\text{R}^5 = \text{H}$).

Ausbeute: 48 mg (98.0 μmol , 98%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2935$ (br), 2911 (br), 1612 (m), 1492 (m), 1422 (m), 1371 (w), 1321 (m), 1296 (w), 1139 (w), 1056 (w), 1041 (w), 1027 (w), 972 (m), 950 (m), 914 (w), 821 (s), 759 (m), 711 (w), 690 (s) cm^{-1} .



^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren waren aufgrund des Vorliegens zweier Rotamere nicht auswertbar.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 494.154$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 495.1816; gem. 495.1815.

Für die Henkelporphyrine **2b-i** erfolgte die Umsetzung mit jeweils 2 mg des Henkelporphyrins. Die Bildung des jeweiligen Produkts wurde dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch bestätigt.

20b ($R^5 = t\text{-Bu}$):

MS (MALDI, positiv): $m/z = 606.285$ $[M]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{40}H_{39}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 607.3068; gem. 607.3072.

20c ($R^5 = t\text{-Oct}$):

MS (MALDI, positiv): $m/z = 718.445$ $[M]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{48}H_{55}N_4O_2$ $[M + H]^+$ 719.4320; gem. 719.4324.

3 Dimere Porphyrine

3.1 Synthese der direkt meso,meso-verknüpften Dimere des Typs 21

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung direkt meso,meso-verbrückter Dimere des Typs 21 (AAV11)

Metalliertes Henkelporphyrin (100.0 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in 1,2-Dichlorethan (100 mL) gelöst und 15 min im Argonstrom entgast. PIFA (26 mg, 60 μmol , 0.6 Äquiv.) wurde in abs. 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst und in 1 min zur Henkelporphyrin-Lösung zugetropft. Sobald mittels Dünnschichtchromatographie kein Monomer mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. **Ni-21a** wurde mittels Recycling-GPC ausgereinigt. **Zn-21f** wurde ohne Umkristallisation direkt charakterisiert.

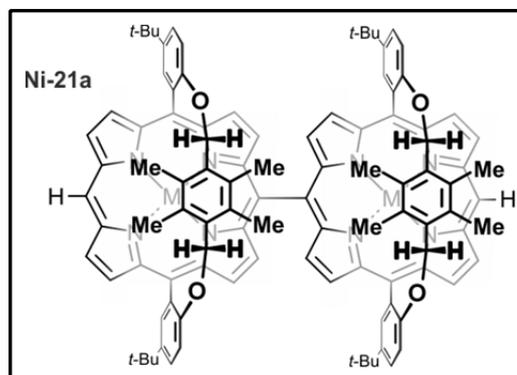
Meso,meso-Dimer Ni-21a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-unsubstituiertem Henkelporphyrin **Ni-2b** (82 mg) erfolgte nach AAV11. Trennung der Kupplungsprodukte mittels Recycling-GPC lieferte unverbrauchtes Monomer **Ni-2b** (13 mg, 16%), Dimer **Ni-21a** (18 mg, racemisches Gemisch), Trimer (14 mg, 18%), Tetramer (7 mg, 8%) und ein Gemisch höherer Oligomere (10 mg, 15%).

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 18 mg (11 μmol , 22%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (s), 2924 (s), 2359 (m), 1486 (m), 1363 (w), 1336 (w), 1260 (m), 1143 (w), 1064 (w), 1011 (s), 858 (w), 837 (w), 788 (w), 710 (w), 638 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.44 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.55 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.84 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.86 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.56 (s, 18H, *t*-Bu), 1.69 (s, 18H, *t*-Bu), 4.09 (d, 2J = 10.0 Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.18 (d, 2J = 10.1 Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.25 (d, 2J = 10.0 Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.31 (d, 2J = 10.1 Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.71 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 3J = 5.0 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 7.52 (dd, 3J = 8.5, 4J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (dd, 3J = 8.5, 4J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, 3J = 5.0 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.68 (d, 4J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.74 (d, 3J = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.77 (d, 3J = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.80 (d, 3J = 4.9 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.88 (dd, 3J = 4.8, 4J = 1.1 Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.94 – 8.97 (m, 4H, β -Pyrrol-H), 9.48 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.8, 14.9, 15.1, 29.9, 32.0, 32.1, 32.1, 34.5, 34.7, 64.3, 64.4, 77.2, 103.8, 110.2, 110.3, 113.2, 113.4, 115.0, 126.2, 126.2, 127.4, 127.7, 128.3, 128.6, 131.40, 131.43, 131.7, 131.76, 131.83, 132.0, 132.2, 132.4, 132.7, 132.8, 134.2, 134.6, 140.9, 141.0, 141.7, 141.9, 142.0, 142.16, 142.20, 142.3, 143.6, 145.5, 156.4, 156.5 ppm.

MS (MALDI, positiv): m/z = 1638.572 $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{98}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 1638.64125; gem. 1638.64303.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 420 (0.65), 446 (0.67), 515 (0.17), 545 (sh) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (13:87, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{M-Ni-21a})$ = 6:49 min (ECD-Signal bei 430 nm: positiv), $t_{\text{R}}(\text{P-Ni-21a})$ = 7:12 min (ECD-Signal bei 430 nm: negativ).

Die höheren Oligomere (ab dem Trimer) wurden nur massenspektrometrisch bestimmt:

Trimer: MS (MALDI, positiv): m/z = 2456.895 $[\text{M}]^{\bullet+}$.

Tetramer: MS (MALDI, positiv): m/z = 3275.114 $[\text{M}]^{\bullet+}$.

Höhere Oligomere: MS (MALDI, positiv): m/z = 4093.752 $[\text{M}]^{\bullet+}$, 4911.854 $[\text{M}]^{\bullet+}$, 5730.048 $[\text{M}]^{\bullet+}$.

Das Dimer **Ni-21a** wurde alternativ durch die Hydrodebromierung des Dimers **Ni-21d** synthetisiert:

Unter Argonatmosphäre wurden zu einer Lösung des Dimers **Ni-21d** (54 mg, 30 μmol , 1.0 Äquiv.) in Toluol (30 mL) Ameisensäure (85 μL , 600 μmol , 20.0 Äquiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg, 10 μmol , 0.3 Äquiv.), und NEt_3 (85 μL , 600 μmol , 20.0 Äquiv.) gegeben und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung mit Chloroform verdünnt worden war, wurde mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl -Lösung gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Man erhielt das Dimer **Ni-21a** als violetten Feststoff (44 mg, 92%). Die physikalischen und spektroskopischen Daten waren identisch mit den oben genannten Werten.

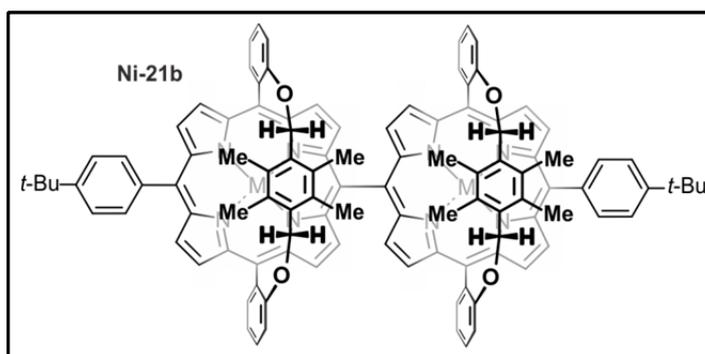
Meso,meso-Dimer **Ni-21b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **Ni-12a** (84 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Ni-21b** (82 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 82 mg (49 μmol , 98%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1484 (m), 1364 (m), 1325 (w), 1264 (m), 1213 (s), 1135 (w), 1068 (m), 1027 (m), 1013 (s), 879 (w), 831 (m), 792 (s), 737 (m), 695 (w), 645 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.52$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.66 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.95 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.97 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.54 (s, 18H, *t*-Bu), 4.16 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.26 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.31 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.36 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.77 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 – 7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.42 – 7.50 (m, 4H, Ar-H und β -Pyrrol-H),

7.58 (td, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 – 7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.92 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.55 (dd, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.65 (s, 4H, β -Pyrrol-H), 8.72 (d, $^3J = 4.9$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.74 (d, $^3J = 4.9$, 2H, β -Pyrrol-H), 8.77 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.81 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H) ppm.

Die Messung eines ^{13}C -NMR-Spektrums war nicht möglich, da das Dimer **Ni-21b** innerhalb weniger Minuten als Niederschlag aus dem NMR-Lösungsmittel ausfiel.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1678.512$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 1678.57865; gem. 1678.57810.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 423 (0.41), 457 (0.44), 512 (0.15), 721 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 0.5 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{M-Ni-21b}) = 15:15$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv), $t_{\text{R}}(\text{P-Ni-21b}) = 15:54$ min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ).

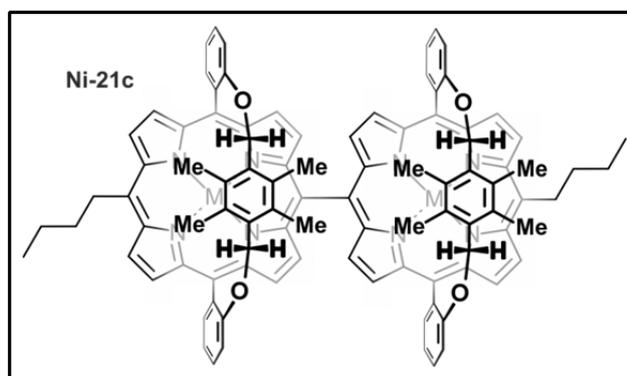
Meso,meso-Dimer **Ni-21c** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **Ni-12e** (76 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Ni-21c** (74 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 74 mg (49 μmol , 97%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ (m), 2360 (m), 1599 (w), 1448 (m), 1342 (w), 1241 (m), 1118 (w), 1065 (w), 1012 (s), 786 (m), 711 (w), 669 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.31$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.46 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.87 – 0.94 (m, 6H, CH_3), 1.01 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.03 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.32 – 1.40 (m, 4H, CH_2), 2.02 (m, 4H, CH_2), 4.11 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.20 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.35 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.40 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.57 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, CH_2), 6.76 (dd, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (dd, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 – 7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.42 – 7.49 (m, 4H, β -Pyrrol-H), 7.57 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.55 (dd, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.66 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.70 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.79 – 8.83 (m, 6H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 9.12 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.18 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$, 14.1, 14.6, 14.9, 15.1, 15.2, 23.1, 29.9, 31.7, 32.0, 32.1, 32.2, 33.2, 38.4, 53.5, 64.2, 64.3, 77.2, 94.4, 110.8, 110.9, 112.9, 113.0, 113.8, 119.0, 119.2, 119.3, 127.5, 128.7, 129.0, 129.8, 130.0, 130.2, 130.3, 130.4, 130.4, 131.6, 131.6, 131.6, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 132.0, 132.9, 133.0, 134.1, 134.7, 137.4, 140.4, 140.4, 140.8, 141.0, 141.4, 141.5, 144.1, 145.7, 158.6, 158.7 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1526.497$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 1526.51605; gem. 1526.51492.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 426 (1.04), 452 (1.11), 520 (0.31), 550 (sh) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{M-Ni-21c}) = 8:25$ min (ECD-Signal bei 430 nm: positiv), $t_{\text{R}}(\text{P-Ni-21c}) = 8:42$ min (ECD-Signal bei 430 nm: negativ).

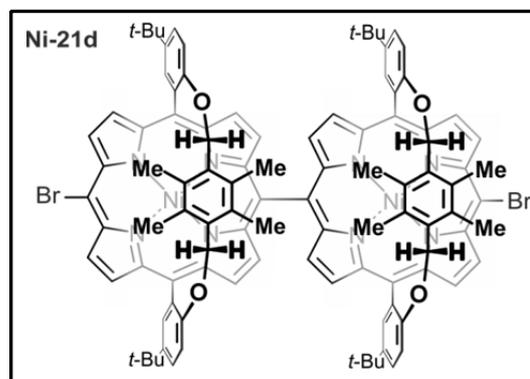
Meso,meso-Dimer Ni-21d ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-bromiertem Henkelporphyrin **Ni-14e** (90 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Ni-21d** (88 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 88 mg (48 μmol , 96%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (br), 1560 (w), 1483 (m), 1362 (w), 1330 (m), 1259 (m), 1140 (m), 1058 (m), 1009 (s), 922 (w), 856 (w), 833 (m), 811 (w), 785 (s), 728 (w), 711 (m), 626 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.35$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.45 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.15 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.17 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.54 (s, 18H, *t*-Bu), 1.67 (s, 18H, *t*-Bu), 4.10 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.18 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.37 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.42 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.73 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (app t, $^{app}J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 7.52 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H), 8.22 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.60 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.66 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.70 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.81 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.24 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.31 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.8$, 14.9, 15.4, 29.8, 32.0, 32.1, 32.1, 34.5, 34.6, 64.3, 64.4, 77.3, 101.3, 110.2, 110.3, 114.5, 114.7, 114.8, 126.3, 126.4, 127.5, 127.7, 127.8, 128.0, 130.3, 131.4, 131.5, 131.8, 131.9, 132.3, 132.6, 132.9, 133.0, 133.0, 133.5, 134.3, 134.7, 137.6, 140.5, 140.5, 141.8, 141.9, 142.1, 142.2, 142.3, 142.5, 144.0, 145.9, 156.3, 156.4 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1794.363$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{Br}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 1794.46228; gem. 1794.46196.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 426 (1.03), 455 (0.98), 523 (0.26), 550 (sh) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (30:70, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_{\text{R}}(P\text{-Ni-21d}) = 7:55$ min (ECD-Signal bei 430 nm: positiv), $t_{\text{R}}(M\text{-Ni-21d}) = 8:24$ min (ECD-Signal bei 430 nm: negativ).

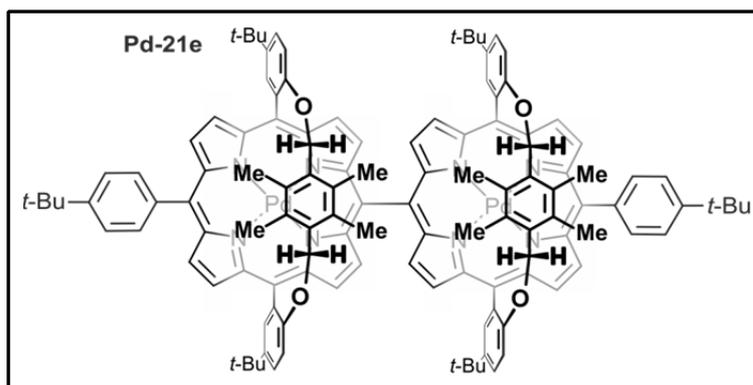
Meso,meso-Dimer **Pd-21e** (R¹ = R² = Me, R³ = (4-*t*-Bu)Ph, R⁵ = *t*-Bu, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **Pd-12b** (100 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Pd-21e** (97 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 96 mg (48 μ mol, 96%).

Schmp.: > 300 °C (CHCl₃/MeOH).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (m), 2923 (m), 1482 (m), 1362 (w), 1346 (w), 1258 (m), 1139 (w), 1067 (m), 1014 (s), 835 (w), 812 (w), 789 (m), 711 (m), 628 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.00$ (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.03 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.78 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.85 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.59 (s, 18H, *t*-Bu), 1.63 (s, 18H, *t*-Bu), 1.68 (s, 18H, *t*-Bu), 3.72 (d, ²*J* = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.80 (d, ²*J* = 10.3 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.95 (d, ²*J* = 10.3 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 4.03 (d, ²*J* = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 6.60 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 7.60 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 4H, Ar-H), 8.06 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.42 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.66 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.76 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.80 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.80 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.84 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.95 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.3, 14.5, 14.6, 29.9, 31.9, 32.1, 32.1, 34.6, 34.7, 35.1, 64.4, 64.6, 110.8, 111.0, 117.2, 117.2, 117.7, 121.8, 123.8, 125.3, 125.6, 126.2, 130.4, 130.4, 130.6, 130.7, 130.9, 131.0, 131.1, 131.2, 131.3, 131.4, 131.6, 131.6, 133.1, 133.9, 140.1, 141.6, 141.8, 142.4, 142.4, 142.5, 144.2, 145.2, 150.5, 156.5, 156.7$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2000.549$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{124}\text{H}_{122}^{106}\text{Pd}^{108}\text{PdN}_8\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 2000.77053; gem. 2000.77021; ber. für $\text{C}_{124}\text{H}_{122}\text{Pd}_2\text{N}_8\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 1998.76532; gem. 1998.76868.^[370]

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 428 (0.55), 456 (0.79), 514 (0.18), 549 (sh) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (10:90, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{P-Pd-21e}) = 3:34$ min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ), $t_{\text{R}}(\text{M-Pd-21e}) = 5:03$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

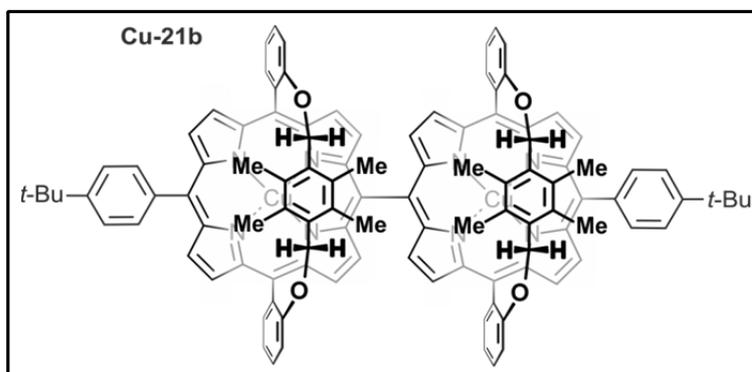
Meso,meso-Dimer **Cu-21b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **Cu-12a** (85 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Cu-21b** (84 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 84 mg (49 μmol , 99%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2949$ (br), 1489 (m), 1352 (w), 1329 (w), 1254 (m), 1209 (s), 1185 (w), 1114 (m), 1061 (m), 1037 (m), 1016 (s), 889 (w), 871 (m), 835 (w), 788 (s), 732 (m), 691 (m), 639 (w) cm^{-1} .

Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **Cu-21b** konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1690.589$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₀₈H₉₀Cu₂N₈O₄ [M]⁺ 1688.56716; gem. 1688.56758.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 422 (0.57), 455 (0.36), 517 (0.10), 0557 (sh) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (15:85, isokratisch), RT, Flussrate: 1.2 mL/min; t_R (*P*-**Cu-21c**) = 7:26 min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ), t_R (*M*-**Cu-21c**) = 7:40 min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv).

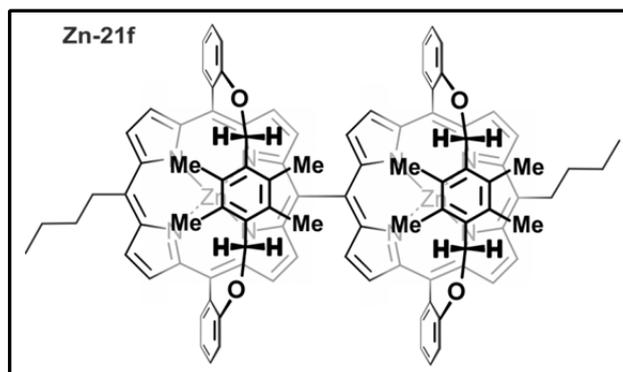
Meso,meso-Dimer **Zn-21f** (R¹ = R² = Me, R³ = *n*-Bu, R⁵ = H, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-substituiertem Henkelporphyrin **Zn-12g** (80 mg) erfolgte nach AAV11 und lieferte das Dimer **Zn-21f** (21 mg) als racemisches Gemisch.

Rot-Violette Kristalle.

Ausbeute: 21 mg (13 μ mol, 26%).

Schmp.: > 300 °C (Zersetzung).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2951$ (m), 2911 (w), 2362 (w), 1605 (m), 1451 (m), 1322 (m), 1244 (w), 1128 (w), 1042 (w), 1005 (s), 777 (m), 721 (w), 663 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.16$ (s, 12H, Henkel-CH₃), 0.73 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.00 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 1.27 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.41 – 1.52 (m, 4H, CH₂), 1.54 – 1.63 (m, 4H, CH₂), 1.81 – 1.92 (m, 4H, CH₂), 2.61 – 2.72 (m, 4H, CH₂), 3.65 (d, ²J = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.69 (d, ²J = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.87 (d, ²J = 10.0 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.96 (d, ²J = 10.0 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 4.91 – 5.00 (m, 4H, CH₂), 6.63 (dd, ³J = 8.0, ⁴J

= 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (dd, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.39 – 7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.67 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.13 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.43 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.65 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (dd, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.92 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.96 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.45 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.47 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.0, 13.1, 14.3, 14.4, 14.4, 14.7, 22.9, 23.0, 29.5, 29.9, 30.6, 31.1, 32.1, 32.2, 35.7, 39.5, 63.7, 63.8, 77.2, 110.7, 110.8, 115.9, 115.9, 117.8, 119.4, 119.5, 122.0, 127.5, 129.2, 129.6, 129.7, 130.5, 130.9, 131.0, 131.1, 131.2, 131.2, 131.6, 131.6, 132.3, 132.4, 134.1, 134.2, 148.6, 150.1, 150.2, 150.6, 150.7, 153.7, 154.1, 158.7, 158.8$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1595.669$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{100}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_2$ $[\text{M}]^+$ 1594.56625; gem. 1594.56906.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 425 (0.99), 458 (0.70), 565 (0.17), 652 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Die Trennung der Enantiomere und Online-Messungen der ECD-Spektren waren nicht möglich, da sich die Substanz unter verschiedenen Trennbedingungen während des HPLC-Laufs zersetzte.

3.2 *Synthese des doppelt verbrückten Dimers Ni-22*

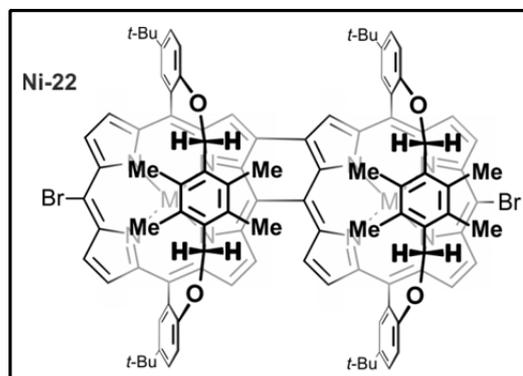
Meso,meso, β,β -Dimer **Ni-22** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Br}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, racemisches Gemisch)

Das *meso*-bromierte Henkelporphyrin-Dimer **Ni-21d** (54 mg, 30 μmol , 1.0 Äquiv.) wurde in 1,2-Dichlorethan (100 mL) gelöst und 15 min im Argonstrom entgast. Gepulvertes AuCl_3 (9 mg, 30 μmol , 1.0 Äquiv.) und AgOTf (46 mg, 180 μmol , 6.0 Äquiv.) wurden auf einmal zugegeben und die Lösung für 5 min gerührt. Die Lösung wurde über ein Kieselgelbett abfiltriert, mit Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Umkristallisation des erhaltenen Feststoffs aus Dichlormethan/Methanol lieferte das doppelt verbrückte Dimer **Ni-22** (45 mg) als racemisches Gemisch.

Dunkel-violette Kristalle.

Ausbeute: 45 mg (13 μmol , 86%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.63$ (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.75 (s, 12H, Henkel- CH_3), 0.92 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.62 (s, 18H, *t*-Bu), 1.73 (s, 18H, *t*-Bu), 4.23 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.26 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.33 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.41 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 6.74 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 7.54 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.37 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.41 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.60 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 8.63 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.95 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.00 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 14.9, 14.9, 15.1, 15.2, 22.9, 29.9, 32.1, 32.2, 34.6, 34.7, 43.6, 64.2, 64.4, 103.3, 110.1, 110.3, 114.2, 114.3, 118.8, 125.6, 126.4, 126.7, 127.5, 127.5, 127.9, 128.1, 131.8, 131.9, 132.3, 132.38, 132.43, 132.45, 132.47, 132.7, 133.4, 133.5, 137.9, 138.8, 139.2, 141.3, 141.6, 141.9, 142.1, 142.1, 142.2, 143.8, 144.2, 144.7, 156.4, 156.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1792.289$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{104}H_{94}Br_2N_8O_4 [M]^+$ 1792.44663; gem. 1792.44689.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 415 (0.35), 490 (0.57), 534 (0.42), 740 (0.28) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (20:80, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(M-Ni-22)$ = 3:31 min (ECD-Singal bei 410 nm: negativ), $t_R(P-Ni-22)$ = 3:45 min (ECD-Singal bei 410 nm: positiv).

3.3 *Synthese der direkt β ,meso-verknüpften Dimere des Typs 11*

Die β ,meso-verknüpften Dimere des Typs **11** konnten selektiv durch die Kupplung eines einfach meso-bromierten Henkelporphyrins des Typs **14** mit einem β -borylierten Tetraarylporphyrin **8** synthetisiert werden. Alternativ wurden diese Dimere als Nebenprodukt durch eine Hydrodebromierung bei der Suzuki-Kupplung eines zweifach meso-bromierten Henkelporphyrins **7** mit einem β -borylierten Tetraarylporphyrin **8** gebildet.

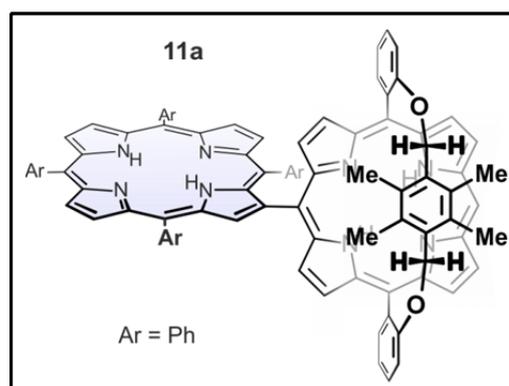
β ,meso-Dimer 11a ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R = \text{H}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$)

Das einfach meso-bromierte Henkelporphyrin **14d** (105 mg, 125 μmol , 1.3 Äquiv.), das β -borylierte Tetraarylporphyrin **8a** (74 mg, 0.100 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (315 mg, 1.0 mmol, 10 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (100 mL) und Wasser (20 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 10 μmol , 0.1 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 6 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:3 \rightarrow 1:0) lieferte das Dimer **11a** (100 mg). Alternativ wurde das Dimer **11a** als Nebenprodukt bei der Synthese der Trimers **1a** erhalten (18 mg, 28%, siehe Exp. Teil 4.1)

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 100 mg (68 μmol , 68%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.93$ (s, 2H, NH), -2.35 (s, 2H, NH), -0.47 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.11 (s, 3H, Henkel- CH_3), 3.62 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.71 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.59 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), $5.01 - 5.06$ (m, 2H, Ar-H), $6.74 - 6.81$ (m, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.69 (s, 2H, Ar-H), $7.69 - 7.78$ (m, 6H, Ar-H), $7.80 - 7.87$ (m, 4H, Ar-H), 8.16 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), $8.39 -$

8.45 (m, 5H, Ar-H), 8.49 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.56 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.67 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.93 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.95 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, Ar-H), 8.97 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 9.15 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.18 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.55 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.76 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.8, 156.1, 151.1, 150.4, 147.2, 145.1, 140.6, 140.4, 140.0.2, 136.5, 135.2, 135.1, 134.7, 133.2, 133.1, 132.8, 132.4, 132.3, 132.2, 132.0, 130.4, 130.1, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 126.5, 124.5, 124.1, 122.5, 120.9, 120.8, 120.7, 120.6, 120.5, 113.0, 112.6, 104.9, 71.4, 59.2$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1265.608$ $[\text{M}]^{+\bullet}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{88}\text{H}_{65}\text{N}_8\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1265.52250; gem. 1265.52214.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (0.89), 455 (0.66), 522 (0.12), 559 (0.09), 601 (0.07), 667 (0.05) nm.

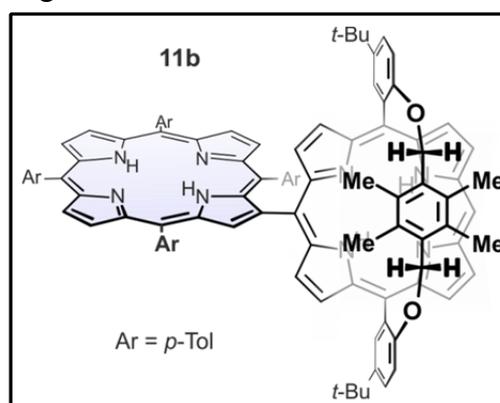
β ,*meso*-Dimer **11b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = p\text{-Tol}$)

Das Dimer **11b** (16 mg, siehe Exp. Teil 4.1) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des β ,*meso*-Trimers **1b** erhalten. Die gezielte Synthese ausgehend von dem entsprechenden monobromierten Henkelporphyrin-Baustein wurde nicht durchgeführt.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 16 mg (11 μmol , 23%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.56$ (s, 2H, NH), -2.36 (s, 2H, NH), 0.06 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.14 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.15 (s, 3H, CH_3), 1.62 (s, 18H, *t*-Bu), 2.58 (s, 3H, CH_3), 2.67 (s, 3H, CH_3), 2.73 (s, 3H, CH_3), 3.63 (s, 2H, Henkel- CH_2), 3.70 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H,

Henkel-CH₂), 5.39 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.65 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 - 7.59 (m, 4H, Ar-H), 7.71 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.37 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.57 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.58 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.64 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.80 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.87 – 8.99 (m, 4H, Ar-H und β-Pyrrol-H), 9.09 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.15 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.19 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.63(s, 1H, β-Pyrrol-H), 9.85 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.4, 158.4, 150.1, 148.5, 146.2, 144.5, 141.3, 139.6, 139.9, 136.4, 134.8, 134.6, 134.5, 134.2, 132.7, 132.6, 132.5, 132.4, 132.2, 131.2, 130.7, 130.0, 128.4, 128.2, 128.1, 125.5, 123.2, 122.7, 122.3, 121.8, 121.7, 121.5, 121.1, 114.1, 112.5, 108.6, 59.4, 34.9, 31.8, 31.5, 30.8, 21.9, 21.8, 20.7, 14.1 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 1432.512 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₀₀H₈₉N₈O₂ [M + H]⁺ 1433.71030; gem. 1433.71001.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 424 (1.07), 460 (0.78), 524 (0.13), 560 (0.08), 601 (0.07), 667 (0.05) nm.

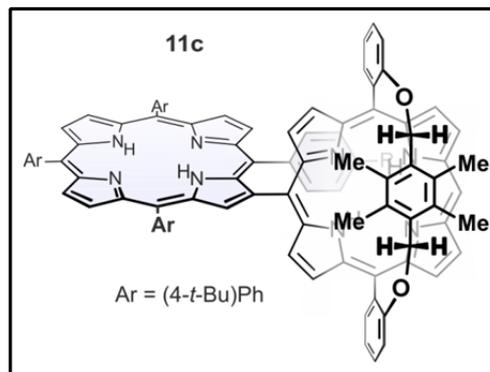
β,meso-Dimer **11c** (R¹ = R² = Me, R = H, Ar = (4-*t*-Bu)Ph)

Das einfach *meso*-bromierte Henkelporphyrin **14d** (105 mg, 125 μmol, 1.3 Äquiv.), das *β*-borylierte Tetraarylporphyrin **8c** (96 mg, 0.100 mmol, 1.0 Äquiv.) und Ba(OH)₂ (315 mg, 1.0 mmol, 10 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (100 mL) und Wasser (20 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 10 μmol, 0.1 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 6 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2→1:0) lieferte das Dimer **11c** (125 mg). Alternativ wurde das Dimer **11c** als Nebenprodukt bei der Synthese der Trimers **1c** erhalten (26 mg, 30%, siehe Exp. Teil 4.1)

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 125 mg (78 μ mol, 78%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.66 (s, 2H, NH), -2.30 (s, 2H, NH), -1.14 (s, 9H, *t*-Bu), -0.10 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.24 (s, 6H, Henkel-CH₃), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu), 1.58 (s, 9H, *t*-Bu), 1.67 (s, 9H, *t*-Bu), 3.63 (d, ²*J* = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.70 (d, ²*J* = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 5.19 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.63 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 - 7.57 (m, 4H, Ar-H), 7.68 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.39 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.48 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.69 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.84 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.90 – 8.97 (m, 4H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 9.02 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.09 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.60 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.80 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.7, 150.7, 150.6, 150.4, 147.4, 139.8, 139.4, 139.3, 136.4, 134.8, 134.8, 134.6, 133.0, 132.0, 131.0, 131.0, 130.5, 129.8, 129.2, 128.4, 127.8, 123.9, 123.7, 123.6, 122.5, 120.6, 120.5, 120.3, 119.4, 113.9, 110.7, 102.9, 63.6, 53.6, 35.1, 35.0, 34.9, 32.1, 31.9, 31.9, 31.8, 31.7, 29.9, 28.8, 13.7, 13.3 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 1488.759 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₀₄H₉₇N₈O₂ [M + H]⁺ 1489.77290; gem. 1489.77454.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 425 (1.19), 458 (0.82), 524 (0.16), 560 (0.11), 602 (0.09), 669 (0.06) nm.

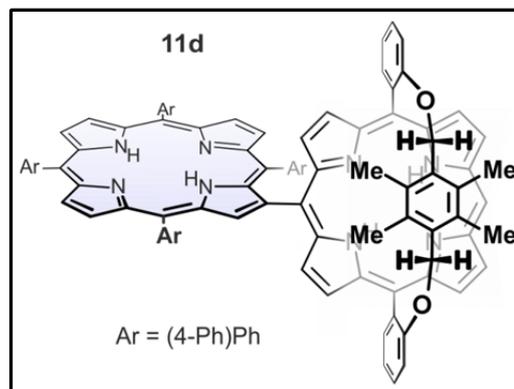
β ,*meso*-Dimer **11d** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R = \text{H}$, $\text{Ar} = (4\text{-Ph})\text{Ph}$)

Das Dimer **11d** (26 mg, siehe Exp. Teil 4.1) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des β ,*meso*-Trimers **1d** erhalten. Die gezielte Synthese ausgehend von dem entsprechenden monobromierten Henkelporphyrin-Baustein wurde nicht durchgeführt.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 26 mg (15 μmol , 33%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.73$ (s, 2H, NH), -2.27 (s, 2H, NH), -0.29 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.33 (s, 3H, Henkel- CH_3), 3.55 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.69 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.48 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.14 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 5.94 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), $6.43 - 6.53$ (m, 2H, Ar-H), $6.57 - 6.64$ (m, 2H, Ar-H), $6.96 - 7.04$ (m, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), $7.34 - 7.40$ (m, 2H, Ar-H), $7.42 - 7.47$ (m, 2H, Ar-H), $7.47 - 7.54$ (m, 4H, Ar-H), 7.56 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), $7.87 - 7.95$ (m, 4H, Ar-H), $7.95 - 8.00$ (m, 4H, Ar-H), 8.07 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), $8.44 - 8.49$ (m, 6H, Ar-H), 8.56 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.77 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.56 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.91 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.99 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.11 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.16 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.66 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.75 (s, 1H, *meso*-H).

Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit in verschiedenen NMR-Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1568.741$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{112}\text{H}_{81}\text{N}_8\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1569.64770; gem. 1569.64791.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 424 (0.91), 457 (0.56), 519 (0.13), 562 (0.09), 600 (0.07), 664 (0.05) nm.

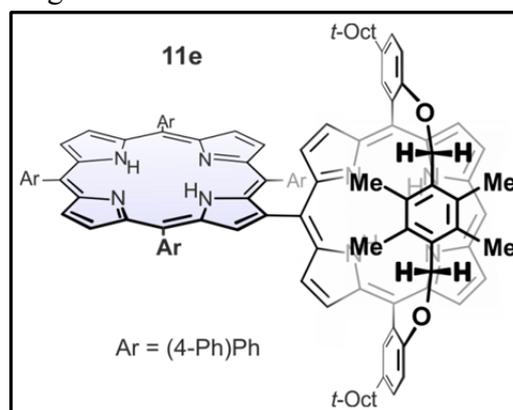
β,meso-Dimer **11e** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R = t\text{-Oct}$, $\text{Ar} = (4\text{-Ph})\text{Ph}$)

Das Dimer **11e** (25 mg, siehe Exp. Teil 4.1) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des *β,meso*-Trimers **1e** erhalten. Die gezielte Synthese ausgehend von dem entsprechenden monobromierten Henkelporphyrin-Baustein wurde nicht durchgeführt.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 25 mg (15 μmol , 30%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = -2.61$ (s, 2H, NH), -2.21 (s, 2H, NH), -0.15 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.07 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.99 (s, 18H, *t*-Bu), $1.52 - 1.61$ (m, 4H, CH_2), 1.66 (s, 12H, CH_3), $1.71 - 1.83$ (m, 4H, CH_2), 2.01 (s, 4H, CH_2), 3.55 (d, $^3J = 10.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 3.62 (d, $^3J = 10.8$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 4.14 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.23 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.57 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.64 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), $6.81 - 6.90$ (m, 2H, Ar-H), 7.22 (d, $^3J = 5.9$ Hz, 2H, Ar-H), $7.24 - 7.31$ (m, 2H, Ar-H), 7.32 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, Ar-H), $7.40 - 7.48$ (m, 4H, Ar-H), $7.49 - 7.55$ (m, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), $7.61 - 7.68$ (m, 8H, Ar-H), 7.89 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), $8.08 - 8.15$ (m, 4H, Ar-H), 8.31 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.51 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.54 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.59 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.99 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.04 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.07 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.22 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.28 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.44 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.84 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 65.7, 111.0, 112.1, 114.3, 114.8, 120.1, 120.3, 120.8, 121.1, 121.9, 122.5, 123.1, 123.3, 123.9, 124.3, 124.6, 125.8, 130.1, 130.7, 130.8, 130.9, 132.1, 133.5, 124.3, 134.8, 134.9, 135.9, 137.1, 139.4, 139.5, 139.7, 140.8, 146.0, 147.3, 148.5, 1510.2, 151.5, 151.7, 156.3, 157.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1792.756 [M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{128}H_{113}N_8O_2 [M + H]^+$ 1793.89810; gem. 1793.89791.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 428 (1.19), 463 (0.79), 527 (0.15), 563 (0.11), 604 (0.09), 666 (0.05) nm.

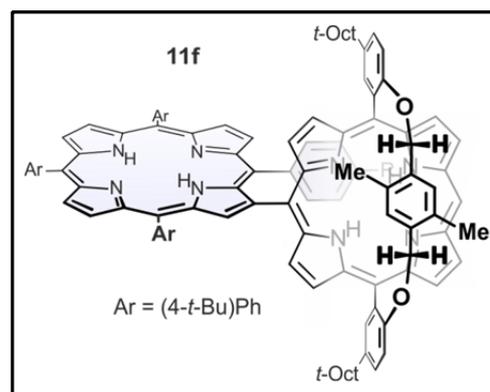
β ,*meso*-Dimer **11f** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R = t\text{-Oct}$, $Ar = (4\text{-}t\text{-Bu})Ph$, racemisches Gemisch)

Das Dimer **11f** (25 mg, siehe Exp. Teil 4.1) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des β ,*meso*-Trimers **1f** als racemisches Gemisch erhalten. Die gezielte Synthese ausgehend von dem entsprechenden mono-bromierten Henkelporphyrin-Baustein wurde nicht durchgeführt.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 25 mg (14 μ mol, 30%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$).



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -3.13$ (s, 2H, NH), -2.32 (s, 2H, NH), -1.15 (s, 9H, *t*-Bu), -0.77 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.27 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.04 (s, 9H, *t*-Bu), 1.08 (s, 9H, *t*-Bu), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.57 (s, 12H, CH_3), 1.66 (s, 9H, *t*-Bu), 1.72 (s, 3H, CH_3), 1.75 (s, 3H, CH_3), 1.76 (s, 3H, CH_3), 1.80 (s, 3H, CH_3), 2.05 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 1H, CH_2), 2.09 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.12 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2), 2.16 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CH_2), 2.22 (d, $^2J = 13.8$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 2.38 (d, $^2J = 13.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.38 (s, 1H, Henkel-Ar-H), 3.42 (d, $^2J = 13.8$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.51 (d, $^2J = 13.9$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.59 (s, 1H, Henkel-Ar-H), $5.09 - 5.12$ (m, 1H, Ar-H), $5.12 - 5.16$ (m, 1H, Ar-H), $6.84 - 6.91$ (m, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (ddd, $^3J = 9.6$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (br. s, 2H, Ar-H), 7.72 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), $7.80 - 7.87$ (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), $8.36 - 8.40$ (m, 3H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.50 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.55 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H),

8.66 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.68 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.73 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.90 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.99 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, Ar-H), 9.01 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.03 (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 9.10 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.16 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.18 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.60 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 9.88 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.8, 158.7, 150.6, 150.5, 147.2, 144.7, 139.6, 139.4, 139.2, 136.4, 134.8, 134.6, 134.5, 133.2, 132.9, 132.7, 132.3, 132.2, 132.1, 132.1, 130.7, 130.3, 129.0, 128.7, 128.6, 127.4, 126.2, 123.9, 123.7, 122.2, 120.8, 120.7, 120.5, 120.4, 120.3, 113.1, 112.7, 103.6, 72.4, 57.4, 38.8, 35.1, 35.1, 35.0, 34.8, 32.9, 32.9, 32.4, 32.3, 32.0, 31.9, 31.8, 31.8, 31.8, 31.6, 29.9, 28.7, 15.1, 14.4$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1685.015$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{118}\text{H}_{125}\text{N}_8\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1685.99200; gem. 1685.98799.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 425 (0.99), 459 (0.72), 524 (0.15), 561 (0.10), 603 (0.08), 668 (0.05) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (10:90, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{M-11f}) = 4:00$ min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), $t_{\text{R}}(\text{P-11f}) = 5:12$ min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

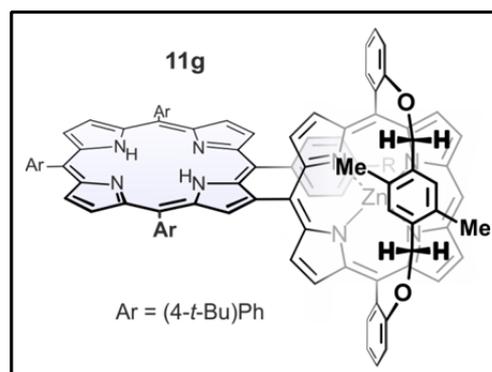
β ,*meso*-Dimer **11g** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R = H$, $Ar = (4-t-Bu)Ph$, racemisches Gemisch, Henkelporphyrin: $M = Zn$)

Das Dimer **11g** (19 mg, siehe Exp. Teil 4.1) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des β ,*meso*-Trimers **1g** als racemisches Gemisch erhalten. Die gezielte Synthese ausgehend von dem entsprechenden mono-bromierten Henkelporphyrin-Baustein wurde nicht durchgeführt.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 19 mg (12 μ mol, 22%).

Schmp.: > 300 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$)



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.33$ (s, 2H, NH), -1.13 (s, 9H, *t*-Bu), -0.87 (s, 3H, Henkel- CH_3), -0.33 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu), 1.56 (s, 9H, *t*-Bu), 1.66 (s, 9H, *t*-Bu), 2.09 (d, $^2J = 14.1$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 2.19 (d, $^2J = 14.1$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.26 (s, 1H, Ar-H), 3.35 (d, $^2J = 14.0$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.42 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, Henkel- CH_2), 3.56 (s, 1H, Ar-H), $4.90 - 5.00$ (m, 2H, Ar-H), 6.67 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, Ar-H), 6.73 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.07 (ddd, $^3J = 11.4$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), $7.56 - 7.65$ (m, 2H, Ar-H), 7.71 (td, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 5H, Ar-H), 7.84 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), $7.95 - 8.02$ (m, 1H, Ar-H), $8.07 - 8.17$ (m, 3H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, Ar-H), 8.41 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), $8.60 - 8.65$ (m, 3H, β -Pyrrol-H), 8.69 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.85 (dd, $^3J = 4.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.89 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 8.93 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), $8.98 - 9.08$ (m, 3H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 9.11 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.20 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.28 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.33 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 1H, β -Pyrrol-H), 9.64 (s, 1H, β -Pyrrol-H), 10.03 (s, 1H, *meso*-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 158.7$, 155.0 , 151.1 , 150.7 , 150.6 , 150.4 , 150.2 , 149.0 , 147.4 , 146.7 , 139.8 , 139.4 , 139.3 , 136.8 , 134.9 , 134.8 , 134.6 , 133.2 , 132.9 , 132.9 , 132.3 , 132.2 , 132.2 , 132.1 , 132.0 , 131.5 , 131.4 , 130.9 , 130.9 , 130.5 , 129.6 , 128.7 , 128.6 , 127.1 , 123.8 , 123.6 , 123.6 , 122.4 , 120.7 , 120.4 , 120.3 , 119.5 , 115.4 , 110.9 , 106.6 , 104.5 , 63.7 , 39.3 , 35.1 , 35.0 , 34.8 , 32.1 , 32.1 , 31.9 , 31.8 , 31.7 , 29.8 , 29.5 , 29.1 , 27.2 , 22.8 , 14.3 , 13.5 , 13.0 ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1522.664$ $[M]^{•+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{102}H_{90}N_8O_2Zn$ $[M]^+$ 1522.64727; gem. 1522.64810.

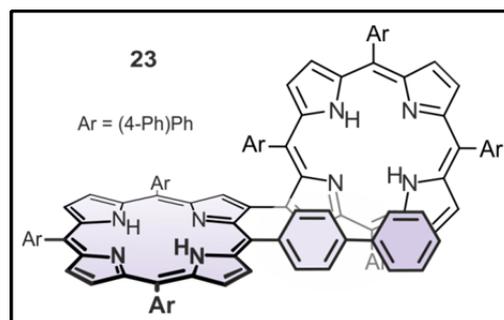
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 428 (1.04), 461 (0.62), 525 (0.13), 560 (0.08), 603 (0.06), 670 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH_2Cl_2/n -Hexan (10:90, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(M-11g) = 5:36$ min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), $t_R(P-11g) = 5:07$ min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

3.4 Synthese direkt β,β -verknüpfter Dimere

β,β -Bis[meso-tetra(4-biphenyl)porphyrin] (**23**, racemisches Gemisch)

Das β -bromierte Tetraarylporphyrin **10d** (250 mg, \sim 2:1-Gemisch mit TAP **9d**, \sim 125 μ mol, \sim 1.2 Äquiv.), das β -borylierte Tetraarylporphyrin **8d** (100 mg, 95 μ mol, 1.0 Äquiv.) und Ba(OH)₂ (720 mg, 2.0 mmol, 20 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (150 mL) und Wasser (30 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. Pd(PPh₃)₄ (15 mg, 15 μ mol, 0.2 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 16 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2 \rightarrow 1:0) lieferte das Dimer **23** (120 mg), welches zu analytischen Zwecken aus Chloroform/Methanol umkristallisiert wurde, als racemisches Gemisch.



Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 120 mg (67 μ mol, 70%).

Schmp.: > 300 °C (CHCl₃/MeOH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3459$ (w), 2922 (m), 1622 (w), 1513 (m), 1457 (m), 1021 (m), 964 (m), 795 (s), 663 (w), 610 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.58$ (s, 4H, NH), 4.00 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.74 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.21 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.52 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.63 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.78 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 – 7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.49 – 7.59 (m, 12H, Ar-H), 7.62 – 7.69 (m, 5H, Ar-H), 7.83 – 7.96 (m, 16H, Ar-H), 7.96 – 8.08 (m, 12H, Ar-H), 8.18 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.23 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 – 8.33 (m, 2H, Ar-H), 8.37 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.40 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.56 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.68 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.76 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.95 – 9.03 (m, 6H, β -Pyrrol-H) ppm.

¹³C-NMR-Spektren konnten aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit des Produkts nicht gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1834.812 [M]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $C_{136}H_{91}N_8 [M + H]^+$ 1835.73612; gem. 1835.73589.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 426 (1.23), 442 (1.02), 524 (0.19), 560 (0.09), 602 (0.06), 670 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), *i*-Propanol/*n*-Hexan (5:95, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_R(M-23) = 4:42$ min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv), $t_R(P-23) = 5:09$ min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ).

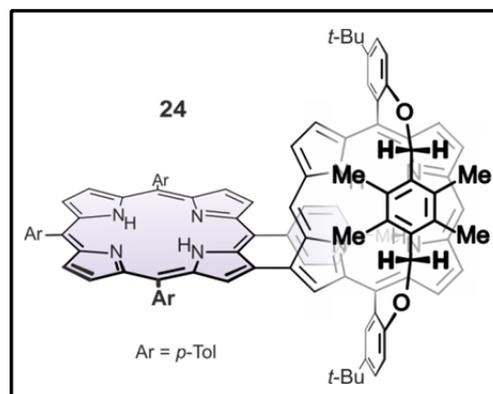
β,β -Dimer (**24**) ($R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = H$, $R^4 = H$, $R^5 = t-Bu$, Ar = *p*-Tol, racemisches Gemisch)

Das β -bromierte Tetraarylporphyrin **10b** (94 mg, 125 μ mol, 1.3 Äquiv.), das β -borylierte Tetraarylporphyrin **15a** (89 mg, 100 μ mol, 1.0 Äquiv.) und $Ba(OH)_2$ (315 mg, 1.0 mmol, 10 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (100 mL) und Wasser (20 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. $Pd(PPh_3)_4$ (10 mg, 10 μ mol, 0.1 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 6 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:2 \rightarrow 1:0) lieferte das Dimer (**24**) (125 mg) als racemisches Gemisch. Ein Teil des Produkts wurde zu analytischen Zwecken aus Chloroform/Methanol umkristallisiert.

Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 120 mg (67 μ mol, 70%).

Schmp.: > 300 °C ($CHCl_3/MeOH$).



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.75$ (s, 2H, NH), -2.42 (s, 2H, NH), -0.08 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.11 (s, 3H, Henkel- CH_3), 0.15 (s, 3H, Henkel- CH_3), 1.74 (s, 9H, *t*-Bu), 1.77 (s, 9H, *t*-

Bu), 2.47 (s, 3H, CH₃), 2.69 (s, 6H, CH₃), 2.74 (s, 3H, CH₃), 3.60 (s, 2H, Henkel-CH₂), 3.63 (d, ²J = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.69 (d, ²J = 10.1 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 4.78 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.51 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.60 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 – 7.58 (m, 18H, Ar-H), 7.58 – 7.66 (m, 4H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.37 (s, 1H, β-Pyrrol-H), 8.50 (d, ³J = 5.3 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.77 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.85 (d, ³J = 4.5 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.88 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.91 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.97 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.99 – 9.03 (m, 2H, Ar-H), 9.10 (d, ³J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 9.16 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.20 – 9.23 (m, 2H, β-Pyrrol-H), 9.64 (s, 1H, meso-H), 9.95 (s, 1H, meso-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.4, 156.3, 142.1, 141.9, 139.9, 139.5, 139.3, 138.1, 137.5, 137.5, 137.3, 136.9, 135.3, 134.8, 134.8, 134.7, 133.9, 131.1, 131.0, 130.9, 130.9, 130.8, 130.6, 130.5, 127.7, 127.5, 127.3, 127.2, 126.8, 126.2, 126.1, 126.0, 125.6, 125.0, 122.0, 120.5, 120.2, 120.1, 113.9, 112.7, 110.0, 109.8, 103.5, 102.7, 68.1, 63.6, 63.4, 34.8, 34.8, 32.3, 32.2, 32.2, 31.9, 29.9, 21.7, 21.7, 21.5, 20.2, 14.3, 13.6, 13.4, 13.3, 13.3 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 1432.815 [M]⁺.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₀₀H₈₉N₈O₂ [M + H]⁺ 1433.71030; gem. 1433.71399.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.03), 432 (0.78, sh), 522 (0.17), 560 (0.08), 602 (0.05), 671 (0.03) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (50:50, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; t_R(*M-24*) = 4:27 min (ECD-Singal bei 430 nm: positiv), t_R(*P-24*) = 5:13 min (ECD-Singal bei 430 nm: negativ).

4 Trimere Porphyrine

4.1 Synthese der direkt β ,*meso*-verknüpften Trimere des Typs 1

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Kupplung *meso*-bromierter Henkelporphyrine 7/14 und β -borylierter Tetraarylporphyrine 8 (AAV12)

Das *meso*-bromierte Henkelporphyrin 7 (50 μmol , 1.0 Äquiv.), das β -borylierte Tetraarylporphyrin 8 (100 μmol , 2.0 Äquiv.) und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (730 mg, 2.0 mmol, 40 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (150 mL) und Wasser (30 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg, 15 μmol , 0.15 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 14 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die Aufreinigung des Produktgemisches erfolgte mittels Recycling-GPC und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer 1 und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer 11.

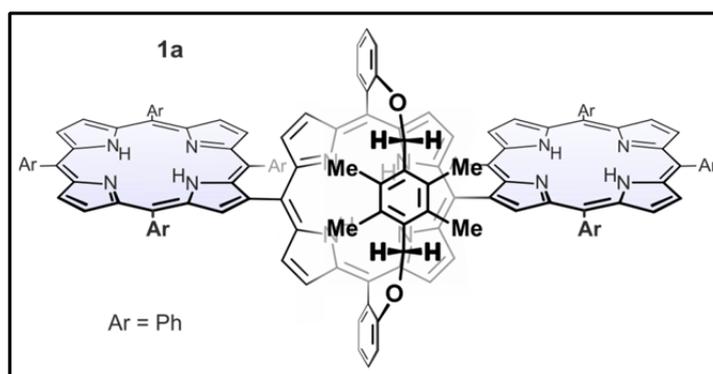
β ,*meso*-Trimer 1a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin 7a (45 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin 8a (74 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer 1a (62 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer 11a (18 mg, 28%).

Trimer 1a: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 62 mg (30 μmol , 66%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.60$ (s, 2H, NH), -2.21 (s, 4H, NH), 0.03 (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.69 (s, 4H, Henkel- CH_2), 5.17 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 5.97 (m, 4H, Ar-H), 6.61 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (app dt, $^4J = 1.1$ Hz, $^{app}J = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 6H, Ar-H), 7.78 (m, 6H, Ar-H), 7.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -

Pyrrol-H), 8.21 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.27 – 8.34 (m, 8H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.47 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.60 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.66 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.79 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.91 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.96 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.32 (s, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.6, 110.9, 115.8, 119.4, 120.3, 120.4, 121.4, 121.8, 122.1, 123.8, 123.9, 124.9, 127.5, 129.1, 131.1, 131.2, 131.3, 132.8, 134.6, 134.9, 134.9, 135.1, 138.4, 139.1, 139.2, 139.5, 149.5, 150.3, 150.5, 152.7, 157.1$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 1876.801$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{132}\text{H}_{93}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1877.75390; gem. 1877.75411.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 421 (0.86), 455 (0.64), 520 (0.14), 561 (0.07), 603 (0.03), 661 (0.02) nm.

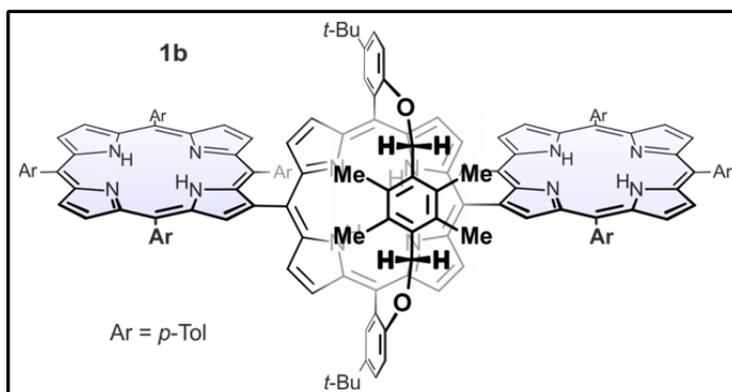
β ,*meso*-Trimer **1b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = p\text{-Tol}$)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **7b** (56 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8b** (80 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1b** (68 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11b** (17 mg, 23%).

Trimer **1b**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 68 mg (30 μmol , 65%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.30$ (s, 2H, NH), -2.12 (s, 4H, NH), 0.17 (s, 12H, Henkel- CH_3), 0.72 (s, 6H, CH_3), 1.73 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 2.50 (s, 6H, CH_3), 2.77 (s, 6H, CH_3), 2.82 (s, 6H, CH_3), 3.75 (s, 4H, Henkel- CH_2), 5.76 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, Ar-H), 6.60 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.58 (dd, $^3J = 8.6$

Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.31 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.35 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.49 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.52 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.70 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.91 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.04 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (br s, 2H, Ar-H), 9.07 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.11 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.14 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.37 (s, 2H, β -Pyrrol-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4, 20.2, 21.4, 21.7, 21.7, 29.9, 31.7, 32.2, 34.7, 63.5, 109.6, 114.9, 115.6, 120.3, 120.5, 120.5, 122.4, 124.8, 125.2, 125.8, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 130.2, 130.7, 131.0, 131.3, 132.2, 134.0, 134.6, 134.7, 134.8, 135.4, 137.1, 137.4, 137.5, 137.5, 139.4, 139.6, 139.9, 141.9, 156.5$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2101.146$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{148}\text{H}_{125}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 2102.00430; gem. 2102.00467.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 424 (1.12), 458 (0.94), 521 (0.19), 565 (0.10), 604 (0.06), 662 (0.04) nm.

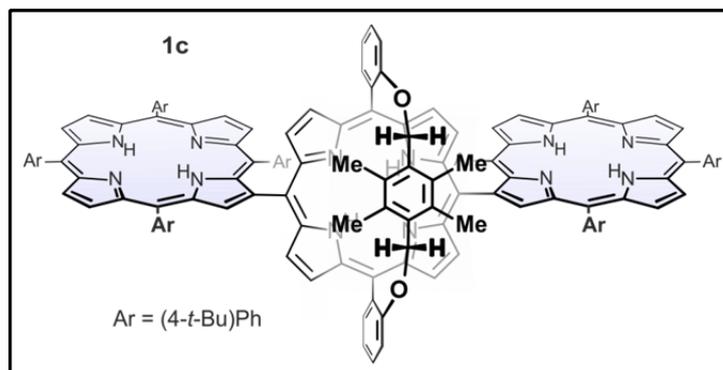
β ,*meso*-Trimer **1c** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Ar} = (4\text{-}t\text{-Bu})\text{Ph}$)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **7a** (45 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8c** (96 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1c** (70 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11c** (26 mg, 30%).

Trimer **1c**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 70 mg (30 μmol , 60%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.50$ (s, 2H, NH), -2.19 (s, 4H, NH), 0.06 (s, 12H, Henkel- CH_3), 0.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.31 (s, 18H, *t*-Bu), 1.62 (s, 18H, *t*-Bu), 1.68 (s, 18H, *t*-Bu), 3.64 (s, 4H, Henkel- CH_2), 6.11 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.57 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (app dt, $^4J = 1.0$ Hz, $^{app}J = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (app dt, $^4J = 1.8$ Hz, $^{app}J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.78 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.17 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.20 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), $8.27 - 8.30$ (m, 8H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.43 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 8.57 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.69 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.78 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.92 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.02 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.06 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.22 (s, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.5, 29.9, 30.3, 31.6, 31.8, 31.9, 33.4, 34.8, 35.1, 35.1, 63.6, 110.5, 114.8, 119.2, 120.2, 120.4, 121.1, 121.9, 122.2, 123.6, 123.8, 123.9, 127.3, 129.5, 130.6, 131.0, 131.2, 132.9, 133.6, 134.8, 134.8, 135.1, 137.4, 139.4, 139.4, 139.6, 148.6, 150.2, 150.6, 150.7, 158.6$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2325.146$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{164}\text{H}_{157}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 2326.25470; gem. 2326.25409.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.03), 457 (0.78), 522 (0.18), 560 (0.09), 602 (0.05), 661 (0.04) nm.

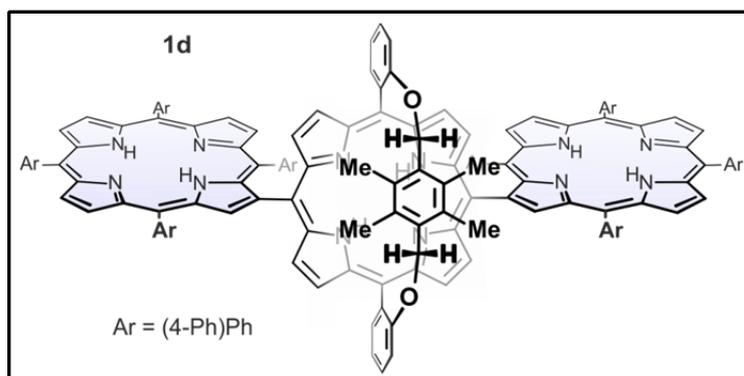
β ,*meso*-Trimer **1d** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R = \text{H}$, $\text{Ar} = (4\text{-Ph})\text{Ph}$)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **7a** (45 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8d** (105 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1d** (71 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11d** (26 mg, 33%).

Trimer **1d**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 71 mg (28 μmol , 57%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.44$ (s, 2H, NH), -2.19 (s, 4H, NH), 0.03 (s, 12H, Henkel- CH_3), 3.59 (s, 4H, Henkel- CH_2), 5.17 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, Ar-H), $6.47 - 6.57$ (m, 6H, Ar-H), 6.72 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), $7.28 - 7.38$ (m, 6H, Ar-H), $7.39 - 7.45$ (m, 4H, Ar-H), $7.45 - 7.49$ (m, 4H, Ar-H), $7.49 - 7.53$ (m, 4H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Ar-H), $7.59 - 7.72$ (m, 12H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), $7.96 - 8.05$ (m, 12H, Ar-H), 8.08 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), $8.30 - 8.37$ (m, 8H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.42 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.49 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), $8.58 - 8.65$ (m, 4H, Ar-H und β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.01 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.03 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.09 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.32 (s, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit in verschiedenen NMR-Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2485.249$ $[\text{M}]^{*+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{180}\text{H}_{125}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 2486.00430; gem. 2486.00397.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 427 (1.23), 461 (0.91), 522 (0.17), 567 (0.11), 604 (0.07), 666 (0.05) nm.

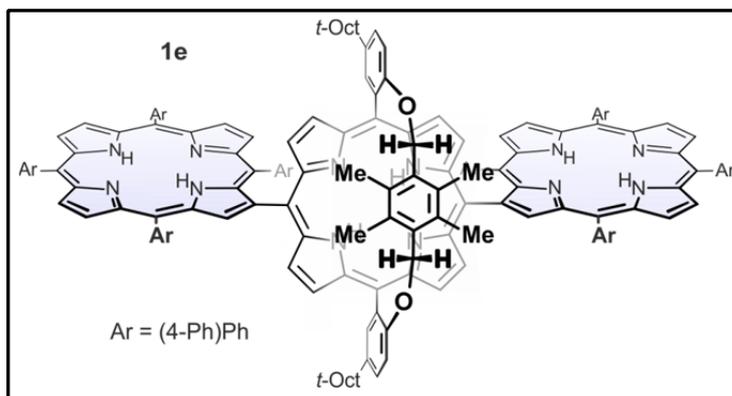
β ,*meso*-Trimer **1e** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R = t\text{-Oct}$, $\text{Ar} = (4\text{-Ph})\text{Ph}$)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **7c** (70 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8d** (105 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1e** (79 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11e** (27 mg, 30%).

Trimer **1e**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 79 mg (28 μmol , 58%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = -2.41$ (s, 2H, NH), -2.12 (s, 4H, NH), 0.05 (s, 12H, Henkel- CH_3), 0.94 (s, 18H, *t*-Bu), $1.51 - 1.58$ (m, 4H, CH_2), 1.62 (s, 12H, CH_3), $1.75 - 1.88$ (m, 4H, CH_2), 1.99 (s, 4H, CH_2), 3.58 (s, 4H, Henkel- CH_2), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, Ar-H), 5.43 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.47 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.62 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, Ar-H), $6.80 - 6.87$ (m, 2H, Ar-H), 7.18 (dt, $^3J = 5.9$ Hz, $^3J = 2.8$ Hz, 2H, Ar-H), $7.22 - 7.29$ (m, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (q, $^3J = 1.1$ Hz, 4H, Ar-H), $7.42 - 7.48$ (m, 5H, Ar-H), $7.47 - 7.51$ (m, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), $7.57 - 7.69$ (m, 12H, Ar-H), 7.86 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 3H, Ar-H), 7.94 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), $8.08 - 8.11$ (m, 4H, Ar-H), 8.33 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.38 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.45 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.58 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.69 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.92 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.04 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.07 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.13 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.18 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.37 (s, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 63.7, 110.0, 114.6, 115.2, 120.1, 120.2, 121.0, 121.8, 122.0, 123.5, 123.7, 123.8, 124.6, 125.6, 129.5, 130.6, 130.7, 131.0, 132.3, 133.4, 134.7, 134.7, 134.9, 137.3, 139.3, 139.3, 139.4, 141.8, 147.0, 148.4, 150.2, 150.5, 150.6, 156.3$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2709.428$ $[\text{M}]^{*\dagger}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{196}\text{H}_{157}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 2710.25470; gem. 2710.25409.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (Abs.) = 426 (0.82), 461 (0.64), 523 (0.12), 566 (0.07), 602 (0.04), 659 (0.03) nm.

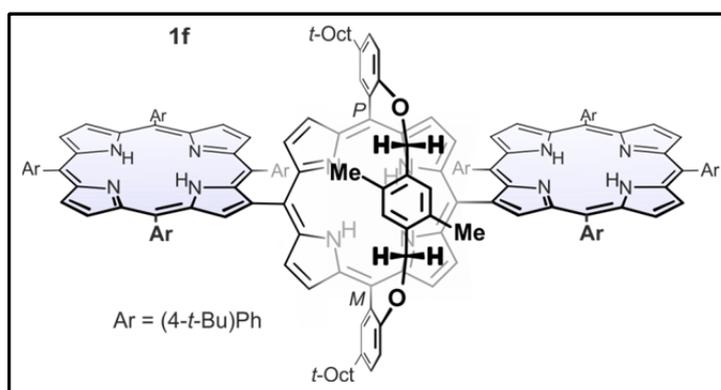
β ,*meso*-Trimer **1f** (R¹ = H, R² = Me, R = *t*-Oct, Ar = (4-*t*-Bu)Ph, racemisches Gemisch)

Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **7f** (51 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8c** (96 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1f** (70 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11f** (25 mg, 30%) jeweils als racemisches Gemisch.

Trimer **1f**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 73 mg (29 μ mol, 58%).

Schmp.: > 300 °C (CHCl₃/MeOH).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.78 (s, 2H, NH), -2.20 (s, 4H, NH), -0.46 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.21 (s, 18H, *t*-Bu), 0.94 (s, 18H, *t*-Bu), 1.34 (s, 18H, *t*-Bu), 1.52 (s, 6H, CH₃), 1.57 (s, 6H, CH₃), 1.62 (s, 18H, *t*-Bu), 1.69 (s, 18H, *t*-Bu), 1.92 (d, ²*J* = 14.2 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 2.03 (d, ²*J* = 14.3 Hz, 2H, CH₂), 2.19 (d, ²*J* = 14.4 Hz, 2H, -CH₂), 3.45 – 3.56 (m, 4H, Henkel-CH₂ und Henkel-Ar-H), 5.46 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.61 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 7.48 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 – 7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.58 – 7.64 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 – 7.93 (m, 5H, Ar-H), 8.11 – 8.19 (m, 1H, Ar-H), 8.23 – 8.28 (m, 7H, Ar-H), 8.38 (t, ³*J* = 4.8 Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.49 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.78 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.82 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.93 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.96 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.07 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.15 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.19 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 9.39 (s, 2H, β -Pyrrol-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.8, 153.0, 150.7, 150.6, 150.6, 149.9, 148.4, 144.5, 141.0, 139.4, 139.4, 139.3, 137.3, 136.8, 134.9, 134.8, 134.8, 133.8, 131.3, 130.5, 130.3, 130.1, 129.4, 127.6, 127.1, 126.0, 123.9, 123.8, 122.5, 121.9, 121.4, 120.8, 120.4, 120.3, 120.2, 115.5, 113.2, 72.8, 57.4, 38.5, 37.6, 37.3, 35.1, 35.0, 34.8, 33.3, 32.9, 32.8, 32.2, 32.1, 32.1, 31.9, 31.8, 31.6, 31.5, 30.4, 30.2, 29.9, 29.9, 29.8, 29.5, 27.3, 24.6, 22.9, 22.9, 22.8, 19.9, 15.2, 14.3, 1.2$ ppm.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2521.454$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{178}\text{H}_{184}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 2521.46597; gem. 2521.46681.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Abs.) = 422 (1.11), 458 (0.80), 521 (0.16), 559 (0.08), 601 (0.05), 663 (0.04) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (13:87, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(M,M,S_p\text{-}\mathbf{1f}) = 2:58$ min (ECD-Signal bei 420 nm: negativ), $t_{\text{R}}(P,P,R_p\text{-}\mathbf{1f}) = 3:30$ min (ECD-Signal bei 420 nm: positiv).

β ,*meso*-Trimer **1g** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, Ar = (4-*t*-Bu)Ph, racemisches Gemisch, Henkelporphyrin: Zn als Zentralmetall)

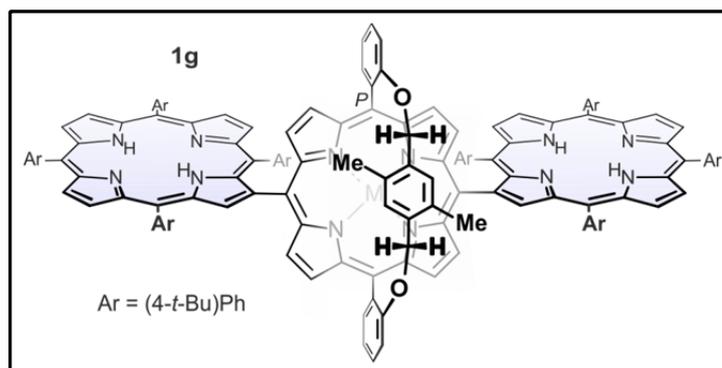
Die Umsetzung von *meso*-dibromiertem Henkelporphyrin **Zn-7d** (54 mg) mit β -boryliertem Tetraarylporphyrin **8c** (96 mg) erfolgte nach AAV12 und lieferte das β ,*meso*-verknüpfte Trimer **1g** (70 mg) und das β ,*meso*-verknüpfte Dimer **11g** (19 mg, 22%) jeweils als racemisches Gemisch.

Trimer **1g**: Braun-violette Kristalle.

Ausbeute: 73 mg (29 μmol , 57%).

Schmp.: > 300 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -$



2.20 (s, 4H, NH), -0.49 (s, 6H, Henkel-CH₃), 0.12 (s, 18H, *t*-Bu), 1.31 (s, 18H, *t*-Bu), 1.60 (s, 18H, *t*-Bu), 1.67 (s, 18H, *t*-Bu), 2.01 (d, ²*J* = 14.2 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.40 (d, ²*J* = 14.3 Hz, 2H, Henkel-CH₂), 3.50 (s, 2H, Henkel-Ar-H), 5.43 (s, 2H, Ar-H), 6.44 (s, 2H, Ar-H), 7.06 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 – 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 – 7.66 (m, 4H, Ar-H), 7.76 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.85 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 5H, Ar-H), 8.13 (br s, 2H, Ar-H), 8.25 (br s, 6H, Ar-H), 8.31 (br s, 2H, Ar-H), 8.37 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.44 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.55 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.73 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.76 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.77 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.91 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 8.94 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.04 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.11 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.22 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H, β-Pyrrol-H), 9.43 (s, 2H, β-Pyrrol-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.9, 154.4, 150.9, 150.7, 150.7, 150.7, 150.5, 149.5, 148.8, 148.4, 139.5, 139.4, 139.3, 137.3, 136.3, 134.9, 134.7, 134.2, 132.9, 130.5, 129.7, 129.6, 126.4, 123.9, 123.7, 123.4, 122.0, 121.8, 121.3, 120.6, 120.4, 120.3, 113.9, 106.6, 72.1, 35.1, 35.0, 34.8, 33.2, 31.9, 31.8, 31.6, 31.4, 30.3, 29.9, 15.2 ppm.

MS (MALDI, positiv): *m/z* = 2359.070 [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₆₂H₁₅₀N₁₂O₂Zn [M]⁺ 2359.12907; gem. 2359.12956.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (Abs.) = 420 (1.17), 431 (0.81), 521 (0.19), 560 (0.09), 600 (0.06), 673 (0.05) nm.

HPLC-ECD: Chiralpak[®]IA-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), CH₂Cl₂/*n*-Hexan (10:90, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; t_R(S_p-**1g**) = 5:36 min (ECD-Singal bei 420 nm: negativ), t_R(R_p-**1g**) = 6:07 min (ECD-Singal bei 420 nm: positiv).

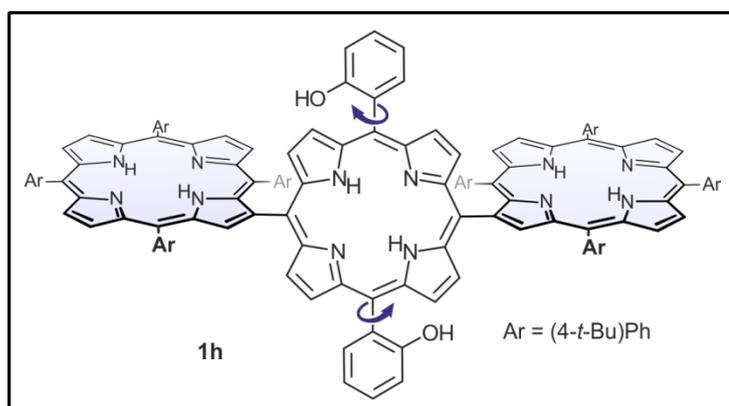
β ,*meso*-Trimer **1h** ($R^5 = H$, Ar = (4-*t*-Bu)Ph)

Das β ,*meso*-Trimer **1c** (26 mg, 10.0 μ mol, 1 Äquiv.) wurde unter Argonatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von BBr₃ (25 mg, 100.0 μ mol, 10 Äquiv.) wurde unter Rühren innerhalb von 2 h auf 0 °C erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NH₄Cl-Lösung (10 mL) gestoppt, die organische Phase abgetrennt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/*n*-Hexan 2:1 \rightarrow 1:0) aufgereinigt. Man erhielt **1h** als braunen Feststoff.

Brauner Feststoff.

Ausbeute: 20 mg (9.6 μ mol, 96%).

Schmp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/MeOH)



¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren waren aufgrund des Vorliegens verschiedener Rotamere nicht auswertbar.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2168.214$ [M]^{•+}.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C₁₅₂H₁₄₃N₁₂O₂ [M + H]⁺ 2168.1451; gem. 2168.1461.

4.2 Synthese der direkt β,β -verknüpften Trimere

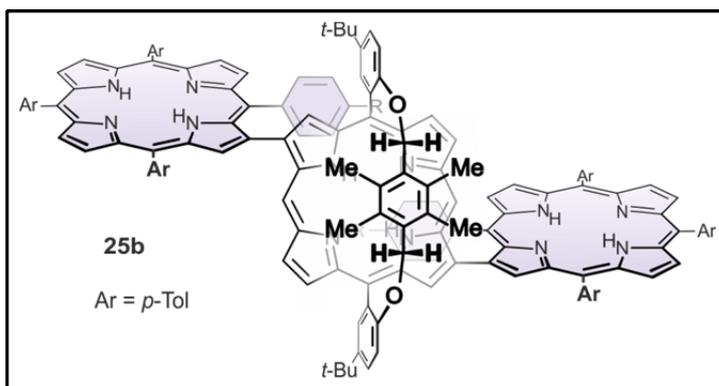
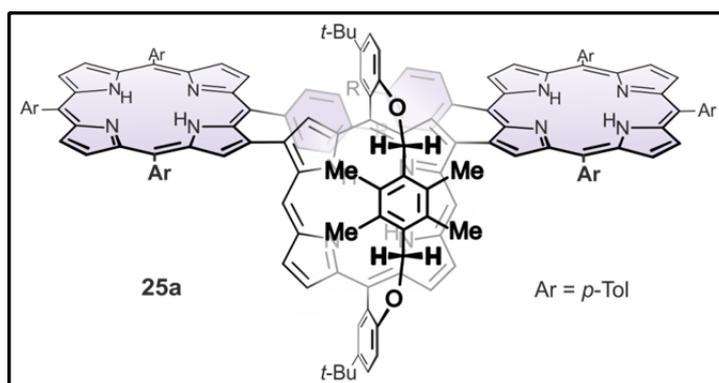
β,β -Trimere (**25a/b**) ($R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = p\text{-Tol}$)

Das β -bromierte Tetraarylporphyrin **10b** (150 mg, 200 μmol , 2 Äquiv.), das Gemisch der β -borylierten Henkelporphyrine **15b** und **15c** (102 mg, 100 μmol , 1 Äquiv.) und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (730 mg, 2.0 mmol, 20 Äquiv.) wurden in einem Gemisch aus Toluol (150 mL) und Wasser (30 mL) vorgelegt und mit einem Argonstrom für 15 min im Ultraschallbad entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg, 15 μmol , 0.15 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Mischung weitere 20 min entgast. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 14 h, wurde die Lösung über ein Kieselgelbett abfiltriert und mit EtOAc nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die Aufreinigung des Produktgemisches erfolgte mittels Recycling-GPC und lieferte ein Gemisch der β,β -verknüpften Trimere **25a** und **25b** (insgesamt 125 mg). Alle Versuche die zwei Regioisomere säulenchromatisch zu trennen blieben erfolglos. Die Trennung im analytischen Maßstab gelang mittels HPLC.

Braun-violetter Feststoff.

Ausbeute: 125 mg (71 μmol , 71%).

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Gemisch zweier Regioisomere): δ = -2.82 (s, 2H, NH), -2.51 (s, 2H, NH), -2.33 (s, 4H, NH), -2.28 (s, 4H, NH), -0.04 (s, 6H, Henkel- CH_3), -0.01 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.11 (s, 6H, Henkel- CH_3), 0.18 (s,

6H, Henkel- CH_3), 1.27 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.43 (s, 6H, Henkel- CH_3), 1.73 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.77 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.78 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 2.48 (s, 6H, CH_3), 2.52 (s, 6H, CH_3), 2.72 (s, 6H, CH_3), 2.74 (s, 6H, CH_3), 2.75 (s, 6H, CH_3), 2.79 (s, 6H, CH_3), 3.52 (s, 2H, Henkel- CH_2), 3.67 (d, $^2J = 11.3$ Hz, 4H, Henkel- CH_2), 3.72 (d, $^2J = 10.3$ Hz, 2H, Henkel- CH_2), 5.00 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.44 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.56 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.61 (d, $^3J =$

8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 – 7.71 (m, 26H, Ar-H), 8.08 – 8.33 (m, 32H, Ar-H), 8.46 (s, 2H, Ar-H), 8.57 (s, 1H, Ar-H), 8.70 (s, 4H, Ar-H), 8.78 (s, 5H, Ar-H), 8.80 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.87 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, β -Pyrrol-H), 8.94 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.96 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 8.99 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 9.01 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 4H, β -Pyrrol-H), 9.05 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H), 9.09 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.12 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 9.27 (s, 2H, β -Pyrrol-H), 9.61 (s, 2H, *meso*-H), 9.68 (s, 2H, *meso*-H) ppm.

Da sich das Gemisch der Regioisomere nicht in die einzelnen Komponenten trennen ließ, konnten keine verwertbaren ^{13}C -NMR-Spektren gemessen werden.

MS (MALDI, positiv): $m/z = 2101.023$ $[\text{M}]^{\bullet+}$.

HRMS (ESI, positiv): ber. für $\text{C}_{148}\text{H}_{125}\text{N}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 2102.00430; gem. 2102.00496.

HPLC-ECD: Chiralpak[®] IA-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Chiral Technologies Europe*), *i*-Propanol/*n*-Hexan (14:86, isokratisch), RT, Flussrate: 1.5 mL/min; $t_{\text{R}}(\text{M},\text{M}-\mathbf{25b}) = 4:11$ min (ECD-Signal bei 420 nm: negativ), $t_{\text{R}}(\mathbf{25a}) = 4:40$ min (kein ECD-Signal detektierbar), $t_{\text{R}}(\text{P},\text{P}-\mathbf{25b}) = 5:23$ min (ECD-Signal bei 420 nm: positiv).

5 Online-HPLC-ECD-Untersuchungen des Indachlorine

Analytische Proben der Indachlorin-Derivate **29**, **30**, **31** und **32** wurden vom Arbeitskreis um C. Brückner bereit gestellt. Die Proben wurden in Chloroform gelöst und mittel HPLC-ECD wurden die ECD-Spektren der jeweiligen Enantiomere gemessen. Die Zuordnung ist in Kapitel 8 beschrieben.

Indachlorin-Diol 29

HPLC-ECD: Chirex-3010[®]-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Phenomenex*), EtOAc (100%, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(M_L\text{-29}) = 6:18$ min (ECD-Singal bei 470 nm: negativ), $t_R(P_L\text{-29}) = 7:12$ min (ECD-Singal bei 470 nm: positiv).

Indachlorin-Dion 30

HPLC-ECD: Chirex-3010[®]-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Phenomenex*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (70/30, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(P_L\text{-30}) = 8:23$ min (ECD-Singal bei 470 nm: positiv), $t_R(M_L\text{-30}) = 9:15$ min (ECD-Singal bei 470 nm: negativ).

Indachlorin-Dion 31

HPLC-ECD: Chirex-3010[®]-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Phenomenex*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (80/20, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(P_L\text{-31}) = 6:43$ min (ECD-Singal bei 470 nm: positiv), $t_R(M_L\text{-31}) = 7:11$ min (ECD-Singal bei 470 nm: negativ).

Indachlorin-Dion 32

HPLC-ECD: Chirex-3010[®]-Säule (5 μ , 250 mm \times 4.6 mm, Fa. *Phenomenex*), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (70/30, isokratisch), RT, Flussrate: 1.0 mL/min; $t_R(P_L\text{-32}) = 8:26$ min (ECD-Singal bei 470 nm: positiv), $t_R(M_L\text{-32}) = 9:35$ min (ECD-Singal bei 470 nm: negativ).

6 Röntgenstrukturanalysen

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins *Ni-2b*

Summenformel	$C_{52}H_{50}N_4NiO_2$
CCDC-Nummer	1033734
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	821.67
Messtemperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>
a [Å]	18.2078(17)
b [Å]	16.5273(17)
c [Å]	14.8317(14)
α [°], β [°], γ [°]	90, 98.447(3), 90
V [Å ³]	4414.8(7)
Z	4
Berechnete Kristalldichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.248
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.48
$F(000)$	1736
Beugungsbereich θ [°]	1.672–26.156
Gesammelte / unabhängig Reflexe	33127 / 8800
Minimale / Maximale Transmission	0.6427 / 0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	8800 / 573 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.092
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0489$, $wR2 = 0.1191$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0795$, $wR2 = 0.1293$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.546 / –0.286

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins In-2e

Summenformel	$C_{50}H_{46}N_4InClO_2$
CCDC-Nummer	1427884
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	885.18
Messtemperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	21.9867(11)
<i>b</i> [Å]	14.2038(7)
<i>c</i> [Å]	15.3868(8)
α [°], β [°], γ [°]	90, 120.622(2), 90
<i>V</i> [Å ³]	4135.1(4)
<i>Z</i>	4
Berechnete Kristalldichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.422
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.682
<i>F</i> (000)	1824
Beugungsbereich θ [°]	1.793–26.143
Gesammelte / unabhängig Reflexe	25636 / 4112
Daten / Parameter / Einschränkungen	4112 / 267 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.060
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	<i>R</i> 1 = 0.0242, <i>wR</i> 2 = 0.0613
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0272, <i>wR</i> 2 = 0.0631
Maximale / Minimale Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.671 / –0.279

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins V-2e

Summenformel	$C_{50}H_{46}N_4VO_3 \cdot HCl_3$
CCDC-Nummer	1427885
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	921.21
Messtemperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/n</i>
<i>a</i> [Å]	16.8926(9)
<i>b</i> [Å]	13.6464(7)
<i>c</i> [Å]	149.4813(11)
α [°], β [°], γ [°]	90, 107.626(2), 90
<i>V</i> [Å ³]	4280.1(4)
<i>Z</i>	4
Berechnete Kristalldichte [Mg·m ⁻³]	1.430
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.470
<i>F</i> (000)	1916
Beugungsbereich θ [°]	1.852–26.572
Gesammelte / unabhängig Reflexe	55717 / 8919
Daten / Parameter / Einschränkungen	7025 / 567 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.028
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0456, <i>wR</i> 2 = 0.1109
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0630, <i>wR</i> 2 = 0.1214
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.671 / -0.279

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins Cu-12a

Summenformel	$C_{54}H_{46}N_4CuO_2 \cdot HCl_3$
CCDC-Nummer	1437573
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	965.85
Messtemperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P21/c$
a [Å]	17.844(3)
b [Å]	16.028(3)
c [Å]	16.127(3)
α [°], β [°], γ [°]	90, 93.772(5), 90
V [Å ³]	4602.2(14)
Z	4
Berechnete Kristalldichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.394
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.697
$F(000)$	2004
Beugungsbereich θ [°]	1.793–26.163
Gesammelte / unabhängig Reflexe	35388 / 9100
Daten / Parameter / Einschränkungen	5691 / 603 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.026
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0632$, $wR2 = 0.1541$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1174$, $wR2 = 0.1889$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.133 / –1.661

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins 2b

Summenformel	C ₅₂ H ₅₂ N ₄ O ₂
CCDC-Nummer	--
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	764.97
Messtemperatur [K]	200(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54178
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>
<i>a</i> [Å]	14.7118(5)
<i>b</i> [Å]	14.3386(5)
<i>c</i> [Å]	21.1877(7)
α [°], β [°], γ [°]	90, 103.716(1), 90
V [Å ³]	4342.0(3)
<i>Z</i>	4
Berechnete Kristalldichte [Mg·m ⁻³]	1.170
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.554
<i>F</i> (000)	1632
Max. Beugungsbereich θ [°]	72.204
Gesammelte / unabhängig Reflexe	32531 / 8517
Daten / Parameter / Einschränkungen	8517 / 535 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.023
R-Werte [I > 2σ(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0432, <i>wR</i> 2 = 0.01159
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0509, <i>wR</i> 2 = 0.1230
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.230 / -0.217

Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Henkelporphyrins 2e

Summenformel	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₂
CCDC-Nummer	--
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	736.92
Messtemperatur [K]	200(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54178
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>
<i>a</i> [Å]	14.2493(3)
<i>b</i> [Å]	19.0834(4)
<i>c</i> [Å]	14.4822(3)
α [°], β [°], γ [°]	90, 94.3560(10), 90
V [Å ³]	3926.7
<i>Z</i>	4
Berechnete Kristalldichte [Mg·m ⁻³]	1.247
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.594
<i>F</i> (000)	1568
Max. Beugungsbereich θ [°]	72.272
Gesammelte / unabhängig Reflexe	66977 / 7752
Daten / Parameter / Einschränkungen	7752 / 535 / 7
Gütefaktor (GoF)	1.041
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0521, <i>wR</i> 2 = 0.1394
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0554, <i>wR</i> 2 = 0.1421
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.657 / -0.258

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- [1] H. Charisius; Wunder Photosynthese - Forscher arbeiten an künstlicher Photosynthese; *Natur+Kosmos* **2012**, 36-39.
- [2] M. Pessarakli, Editor; *Handbook of Photosynthesis, Second Edition*, CRC Press LLC, **2005**.
- [3] R. Razeghifard, Editor; *Natural and Artificial Photosynthesis: Solar Power as an Energy Source*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**.
- [4] A. Ben-Shem, F. Frolow, N. Nelson; Crystal structure of plant photosystem I; *Nature* **2003**, 426, 630-635.
- [5] L. L. Shipman, T. M. Cotton, J. R. Norris, J. J. Katz; New proposal for structure of special-pair chlorophyll; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, 73, 1791-1794.
- [6] D. Dolphin; *The Porphyrins, Vol. I-VII*, Academic Press, New York, **1978**.
- [7] H. Fischer, H. Orth; *Die Chemie des Pyrrols; Vol. 1*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1934**.
- [8] H. Fischer, H. Orth; *Die Chemie des Pyrrols; Vol. 2*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**.
- [9] H. Fischer, H. Orth; *Die Chemie des Pyrrols; Vol. 3*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1940**.
- [10] K. C. Bible, M. Buytendorp, P. D. Zierath, K. L. Rinehart; Tunichlorin: a nickel chlorin isolated from the Caribbean tunicate *Trididemnum solidum*; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 4582-4586.
- [11] P. J. Lockhart, A. W. Larkum, M. Steel, P. J. Waddell, D. Penny; Evolution of chlorophyll and bacteriochlorophyll: the problem of invariant sites in sequence analysis; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 1930-1934.
- [12] G. P. Moss; Nomenclature of Tetrapyrroles; *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779-832.
- [13] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine Volume 22: Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [14] A. R. Battersby; Tetrapyrroles: the Pigments of Life; *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 507-526.
- [15] R. Willstätter; Chlorophyll; *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, 37, 323-345.
- [16] R. Willstätter, A. Stoll; *Untersuchungen über Chlorophyll*, Springer Verlag, Berlin, **1913**.
- [17] H. Fischer; On haemin and the relationships between haemin and chlorophyll; Nobel Lecture, December 11, 1930.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1930/fischer-lecture.pdf
- Seite aufgerufen 11/2015.

- [18] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 23; Synthesis*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [19] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine Volume 17: Synthetic Developments Part 2*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [20] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 16: Synthetic Developments, Part 1*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [21] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 21: Catalysis*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [22] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 15; Biochemistry of Tetrapyrroles*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2011**.
- [23] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 14; Theoretical, Electron Transfer and Physical Studies*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2011**.
- [24] H. Huang, W. Song, J. Rieffel, J. F. Lovell; Emerging Applications of Porphyrins in Photomedicine; *Frontiers in Physics* **2015**, 3.
- [25] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine: Volume 18; Applications and Materials*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**.
- [26] D. Trauner; Richard Willstätter and the 1915 Nobel Prize in chemistry; *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, 54, 11910-11916.
- [27] A. R. Battersby; How nature builds the pigments of life: the conquest of vitamin B12; *Science*, **1994**, 264, 1551-1557.
- [28] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff; A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine; *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476-476.
- [29] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard; *The Porphyrin Handbook, Applications: Past, Present and Future; Vol. 6*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [30] K. Ogawa, Y. Kobuke; Design of Two-Photon Absorbing Materials for Molecular Optical Memory and Photodynamic Therapy; *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2241-2246.
- [31] R. K. Pandey, G. Zheng; Porphyrins as Photosensitizers in Photodynamic Therapy; in *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 157-230.

- [32] D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, R. K. Jain; Photodynamic therapy for cancer; *Nat. Rev. Cancer* **2003**, *3*, 380-387.
- [33] A. E. O'Connor, W. M. Gallagher, A. T. Byrne; Porphyrin and Nonporphyrin Photosensitizers in Oncology: Preclinical and Clinical Advances in Photodynamic Therapy; *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 1053-1074.
- [34] T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim; Relationship between Two-Photon Absorption and the π -Conjugation Pathway in Porphyrin Arrays through Dihedral Angle Control; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700-1704.
- [35] M.-C. Yoon, S. B. Noh, A. Tsuda, Y. Nakamura, A. Osuka, D. Kim; Photophysics of meso- β Doubly Linked Ni(II) Porphyrin Arrays: Large Two-Photon Absorption Cross-Section and Fast Energy Relaxation Dynamics; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10080-10081.
- [36] M. Drobizhev, Y. Stepanenko, Y. Dzenis, A. Karotki, A. Rebane, P. N. Taylor, H. L. Anderson; Understanding Strong Two-Photon Absorption in π -Conjugated Porphyrin Dimers via Double-Resonance Enhancement in a Three-Level Model; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15352-15353.
- [37] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Editors; *Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Volume 34: Harnessing Solar Energy*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2014**.
- [38] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore; Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- [39] D. Castano; Physics overview of solar energy, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, S. 1-12.
- [40] T. Markvart, L. Castaner, Editors; *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*, Elsevier, **2005**.
- [41] C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakanov, Editors; *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physic, and Manufacturing Technologies Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [42] N. Aratani, D. Kim, A. Osuka; Discrete Cyclic Porphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antenna; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922-1934.
- [43] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres; Towards artificial photosynthesis: Supramolecular, donor-acceptor, porphyrin- and phthalocyanine/carbon nanostructure ensembles; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453-2477.
- [44] G. Knoer; A.F. Collings, C. Critchley (Eds.), Artificial Photosynthesis: from Basic Biology to Industrial Application; *J. Plant Physiol.* **2006**, *163*, 1080.
- [45] T. S. Balaban, A. D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzl, C. Roussel, N. Vanthuyne; Controlling Chirality and Optical Properties of Artificial Antenna Systems with Self-Assembling Porphyrins; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2140-2144.
- [46] M. Senge, A. Ryan, K. Letchford, S. MacGowan, T. Mielke; Chlorophylls, Symmetry, Chirality, and Photosynthesis; *Symmetry* **2014**, *6*, 781.

- [47] G. Bringmann, S. Ruedenauer, D. C. G. Goetz, T. A. M. Gulder, M. Reichert; Axially Chiral Directly β,β -Linked Bisporphyrins: Synthesis and Stereostructure; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4743-4746.
- [48] D. C. G. Götz, T. Bruhn, M. O. Senge, G. Bringmann; Synthesis and Stereochemistry of Highly Unsymmetric β,meso -Linked Porphyrin Arrays; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8005-8020.
- [49] G. Bringmann, D. C. G. Götz, T. A. M. Gulder, T. H. Gehrke, T. Bruhn, T. Kupfer, K. Radacki, H. Braunschweig, A. Heckmann, C. Lambert; Axially Chiral β,β' -Bisporphyrins: Synthesis and Configurational Stability Tuned by the Central Metals; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17812-17825.
- [50] T. Bruhn, F. Witterauf, D. C. G. Götz, C. T. Grimmer, M. Würtemberger, U. Radius, G. Bringmann; *C,C*- and *N,C*-Coupled Dimers of 2-Aminotetraphenylporphyrins: Regiocontrolled Synthesis, Spectroscopic Properties, and Quantum-Chemical Calculations; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3998-4006.
- [51] A. C. Gehrold, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg thesis, **2010**.
- [52] J. Braun, M. Koecher, M. Schlabach, B. Wehrle, H.-H. Limbach, E. Vogel; NMR Study of the Tautomerism of Porphyrin Including the Kinetic HH/HD/DD Isotope Effects in the Liquid and the Solid State; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6593-6604.
- [53] C. B. Storm, Y. Teklu; Nitrogen-hydrogen tautomerism in porphyrines and chlorines; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1745-1747.
- [54] M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell; Tautomerism in 2-substituted 5,10,15,20-tetraphenylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3608-3613.
- [55] C.-A. Wu, C.-L. Chiu, C.-L. Mai, Y.-S. Lin, C.-Y. Yeh; A Waterwheel-Shaped *meso,meso*-Linked Porphyrin Pentamer; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4534-4537.
- [56] M. Fazekas, M. Pintea, M. O. Senge, M. Zawadzka; Synthetic Strategies and Porphyrin Building Blocks for Unsymmetrical Multichromophores; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2236-2239.
- [57] N. Aratani, A. Osuka; Synthesis of *meso,meso*-Linked Hybrid Porphyrin Arrays by Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4213-4216.
- [58] X.-Q. Lu, Y. Guo, Q.-Y. Chen; Efficient synthesis of *meso-meso*-Linked diporphyrins by nickel(0)-mediated Ullmann homocoupling; *Synlett* **2011**, 77-80.
- [59] C.-M. Feng, Y.-Z. Zhu, Y. Zang, Y.-Z. Tong, J.-Y. Zheng; Switchable regioselectivity in the PIFA-BF₃·Et₂O mediated oxidative coupling of *meso*-brominated Ni(ii) porphyrin; *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6990-6993.
- [60] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen; A facile and potent synthesis of *meso,meso*-linked porphyrin arrays using iodine(III) reagents; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3994-4001.
- [61] Q. Ouyang, K.-Q. Yan, Y.-Z. Zhu, C.-H. Zhang, J.-Z. Liu, C. Chen, J.-Y. Zheng; An Efficient PIFA-Mediated Synthesis of a Directly Linked Zinc Chlorin Dimer via Regioselective Oxidative Coupling; *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2746-2749.
- [62] A. Osuka, H. Shimidzu; *meso,meso*-Linked porphyrin arrays; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135-137.

- [63] T. Ogawa, T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Ono, N. Yoshida, A. Osuka; One-pot electrochemical formation of meso,meso-linked porphyrin arrays; *Chem. Commun.* **1998**, 337-338.
- [64] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka; Completely Regioselective Synthesis of Directly Linked *meso,meso* and *meso, β* Porphyrin Dimers by One-Pot Electrochemical Oxidation of Metalloporphyrins; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 176-179.
- [65] M. O. Senge, X. Feng; Synthesis of directly meso-meso linked bisporphyrins using organolithium reagents; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165-4168.
- [66] M. O. Senge; Nucleophilic Substitution as a Tool for the Synthesis of Unsymmetrical Porphyrins; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 733-743.
- [67] T. Yamamura, T. Mori, Y. Tsuda, T. Taguchi, N. Josha; Estimation of dye configuration from conventional chiroptical spectra of porphyrin integrates: Combination of exciton theory with Monte Carlo molecular structural simulation; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2128-2138.
- [68] M. Ikeda, S. Shinkai, A. Osuka; *Meso,meso*-Linked Porphyrin Dimer as a Novel Scaffold for the Selective Binding of Oligosaccharides; *Chem. Commun.* **2000**, 1047-1048.
- [69] I.-W. Hwang, H. S. Cho, D. H. Jeong, D. Kim, A. Tsuda, T. Nakamura, A. Osuka; Photophysical Properties of a Three-Dimensional Zinc(II) Porphyrin Box; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9977-9988.
- [70] A. Tsuda, T. Nakamura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, A. Osuka; A self-assembled porphyrin box from meso-meso-linked Bis[5-p-pyridyl-15-(3,5-dioctyloxyphenyl)porphyrinato zinc(II)]; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2817-2821.
- [71] H. Shinmori, A. Osuka; Extended molecular assembly of crown ether appended meso-meso coupled diporphyrin; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8527-8531.
- [72] N. Yoshida, A. Osuka; First optical resolution of meso-meso linked diporphyrin; *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 9287-9291.
- [73] H. Segawa, Y. Senshu, J. Nakazaki, K. Susumu; Triplet π -Diradical Dication of Directly meso- β -Linked Porphyrin Dimer; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1354-1355.
- [74] J. Nakazaki, Y. Senshu, D. Machida, H. Segawa; Spin alignment of orthogonal π -radicals of directly meso-meso linked porphyrin dimer, trimer, and tetramer; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2005**, *30*, 739-742.
- [75] T. Ikeue, N. Aratani, A. Osuka; Synthesis and characterization of fully conjugated porphyrin tapes; *Isr. J. Chem.* **2005**, *45*, 293-302.
- [76] C. Clausen, D. T. Gryko, A. A. Yasserli, J. R. Diers, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey; Investigation of Tightly Coupled Porphyrin Arrays Comprised of Identical Monomers for Multibit Information Storage; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7371-7378.
- [77] F. Cheng, S. Zhang, A. Adronov, L. Echegoyen, F. Diederich; Triply fused ZnII-Porphyrin oligomers: synthesis, properties, and supramolecular interactions with single-walled carbon nanotubes (SWNTs); *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 6062-6070.

- [78] T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka; Porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes; *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1414-1418.
- [79] S.-K. Hong, E. Jeung, C.-H. Lee; Meso-meso linked hybrid porphyrin arrays from meso-formylated porphyrins; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *9*, 285-289.
- [80] I.-W. Hwang, Z. S. Yoon, J. Kim, T. Kamada, T. K. Ahn, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim; Excitation energy migration in a dodecameric porphyrin box; *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *178*, 130-139.
- [81] N. Yoshida, A. Osuka; First Optical Resolution of *meso,meso* Linked Diporphyrin; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9287-9291.
- [82] I.-W. Hwang, T. Kamada, T. K. Ahn, D. M. Ko, T. Nakamura, A. Tsuda, A. Osuka, D. Kim; Porphyrin Boxes Constructed by Homochiral Self-Sorting Assembly: Optical Separation, Exciton Coupling, and Efficient Excitation Energy Migration; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187-16198.
- [83] D. C. G. Gotz, T. Bruhn, M. O. Senge, G. Bringmann; Synthesis and Stereochemistry of Highly Unsymmetric β ,Meso-Linked Porphyrin Arrays; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8005-8020.
- [84] Q. Ouyang, Y.-Z. Zhu, C.-H. Zhang, K.-Q. Yan, Y.-C. Li, J.-Y. Zheng; An Efficient PIFA-Mediated Synthesis of Fused Diporphyrin and Triply-Singly Interlacedly Linked Porphyrin Array; *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5266-5269.
- [85] A. K. Sahoo, Y. Nakamura, N. Aratani, K. S. Kim, S. B. Noh, H. Shinokubo, D. Kim, A. Osuka; Synthesis of Brominated Directly Fused Diporphyrins through Gold(III)-Mediated Oxidation; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4141-4144.
- [86] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi, A. Osuka; Doubly meso- β -linked diporphyrins from oxidation of 5,10,15-triaryl-substituted NiII and PdII-porphyrins; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 558-561.
- [87] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka; Syntheses, Structural Characterizations, and Optical and Electrochemical Properties of Directly Fused Diporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304-10321.
- [88] N. Harada, K. Nakanishi; *Circular Dichroic Spectroscopy. Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, Univ. Sci. Books, **1983**.
- [89] T. Taniguchi, K. Monde; Exciton Chirality Method in Vibrational Circular Dichroism; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3695-3698.
- [90] A. Muranaka, Y. Asano, A. Tsuda, A. Osuka, N. Kobayashi; Spectroscopic and Theoretical Studies of Optically Active Porphyrin Dimers: A System Uninterpretable by Exciton Coupling Theory; *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1235-1240.
- [91] A. Tsuda, A. Osuka; Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared; *Science* **2001**, *293*, 79-82.
- [92] H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, A. Osuka; Photophysical Properties of Porphyrin Tapes; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14642-14654.
- [93] K. M. Nalin de Silva; Meso- β doubly linked and meso-meso, β - β , β - β triply linked oligoporphyrin molecular tapes as potential non linear optical (NLO) materials: quantum chemical calculations; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *726*, 39-45.

- [94] T. Tanaka, A. Osuka; Conjugated porphyrin arrays: synthesis, properties and applications for functional materials; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943-969.
- [95] M. Koepf, J. Conradt, J. Szmytkowski, J. A. Wytko, L. Allouche, H. Kalt, T. S. Balaban, J. Weiss; Highly Linear Self-Assembled Porphyrin Wires; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6073-6082.
- [96] S. Ohmori, H. Kawabata, K. Tokunaga, H. Tachikawa; Molecular design of high performance fused porphyrin one-dimensional wire: A DFT study; *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 901-905.
- [97] Y. Nakamura, S. Y. Jang, T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka; Two-Dimensionally Extended Porphyrin Tapes: Synthesis and Shape-Dependent Two-Photon Absorption Properties; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8279-8289.
- [98] K.-i. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata; A porphyrin square: synthesis of a square-shaped [small pi]-conjugated porphyrin tetramer connected by diacetylene linkages; *Chem. Commun.* **2000**, 1105-1106.
- [99] M. Murugavel, R. V. R. Reddy, J. Sankar; A new meso-meso directly-linked corrole-porphyrin-corrole hybrid: synthesis and photophysical properties; *RSC Advances* **2014**, *4*, 13669-13672.
- [100] I. Luobeznova, L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross; Electronic Structures and Reactivities of Corrole-Copper Complexes; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1724-1732.
- [101] S. Hiroto, I. Hisaki, H. Shinokubo, A. Osuka; Synthesis of Corrole Derivatives through Regioselective Ir-Catalyzed Direct Borylation; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6763-6766.
- [102] S. Hiroto, K. Furukawa, H. Shinokubo, A. Osuka; Synthesis and Biradicaloid Character of Doubly Linked Corrole Dimers; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12380-12381.
- [103] B. Koszarna, D. T. Gryko; Meso-meso linked corroles; *Chem. Commun.* **2007**, 2994-2996.
- [104] M. Kitano, J. Sung, K. H. Park, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka; meso-meso-Linked Subporphyrin Dimer; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16523-16527.
- [105] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard; *The Porphyrin Handbook: Inorganic, Organometallic and Coordination chemistry; Vol. 3*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [106] J. A. A. W. Elemans, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte; Manganese Porphyrin Hosts as Epoxidation Catalysts – Activity and Stability Control by Axial Ligand Effects; *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 751-757.
- [107] P. D. Smith, B. R. James, D. H. Dolphin; Structural aspects and coordination chemistry of metal porphyrin complexes with emphasis on axial ligand binding to carbon donors and mono- and diatoms; *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 31-75.
- [108] R. Guilard, K. M. Kadish; Some aspects of organometallic chemistry in metalloporphyrin chemistry: synthesis, chemical reactivity, and electrochemical behavior of porphyrins with metal-carbon bonds; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1121-1146.

- [109] O. A. Golubchikov, A. V. Vakhonin, S. G. Pukhovskaya; Kinetics of coordination of porphyrins with screened reaction centers with copper(II), zinc(II) and cadmium(II) acetates; *Koord. Khim.* **1993**, *19*, 240-245.
- [110] B. Boitrel, A. Lecas, Z. Renko, E. Rose; Synthesis and conformational study of chiral porphyrins of the gyroscope and basket handle type; *New J. Chem.* **1989**, *13*, 73-99.
- [111] M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looock, J. M. Lhoste; Both-faces hindered porphyrins. Part 3. Synthesis and characterization of internally five-coordinated iron(II) basket-handle porphyrins derived from 5,10,15,20-tetrakis(o-aminophenyl)porphyrin; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 221-231.
- [112] J. E. Baldwin, M. J. Crossley, T. Klose, E. A. O'Rear, III, M. K. Peters; Syntheses and oxygenation of iron(II) strapped porphyrin complexes; *Tetrahedron* **1982**, *38*, 27-39.
- [113] J. Y. Becker, D. Dolphin, J. B. Paine, T. Wijesekera; The electrochemistry of strapped and capped porphyrin monomers, mono- and doubly-linked dimers, and their zinc and magnesium complexes; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *164*, 335-346.
- [114] L. Jaquinod, L. Prevot, J. Fischer, R. Weiss; Biphenyl-Strapped Diphenylporphyrins: Synthesis and Spectroscopic Characterization of a Series of Porphyrins with Ether-Linked Straps. Preliminary CO Binding Properties of Their Iron(II) Derivatives; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1142-1149.
- [115] A. Osuka, F. Kobayashi, T. Nagata, K. Maruyama; One-pot synthesis of strapped porphyrins and face-to-face dimeric porphyrins; *Chem. Lett.* **1990**, 287-290.
- [116] Q. M. Wang, D. W. Bruce; Synthesis of calamitic, liquid crystalline porphyrins with lateral aromatic branches; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7641-7644.
- [117] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald; Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
- [118] J. S. Manka, D. S. Lawrence; High yield synthesis of 5,15-diarylporphyrins; *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989-6992.
- [119] R. W. Boyle, C. Bruckner, J. Posakony, B. R. James, D. Dolphin; 5-Phenyldipyrromethane and 5,15-diphenylporphyrin; *Org. Synth.* **1999**, *76*, 287-293.
- [120] Der Begriff "Dipyrromethan" findet als Trivialname in der Literatur weit häufiger Verwendung für die Verbindung **4a** als die korrektere Bezeichnung "Dipyrrolymethan". Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der Begriff "Dipyrromethan" verwendet.
- [121] N. Arumugam, R. Raghunathan; Stereoselective synthesis of bis- β -lactam grafted macrocycles; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8855-8857.
- [122] B. Radaram, M. Levine; A green bromination method for the synthesis of benzylic dibromides; *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4905-4908.
- [123] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Hoeger; Highly Strained Phenylene Bicyclophanes; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12086-12090.
- [124] M. M. Boyle, J. J. Gassensmith, A. C. Whalley, R. S. Forgan, R. A. Smaldone, K. J. Hartlieb, A. K. Blackburn, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart; Stereochemistry of Molecular

- Figures-of-Eight; *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 10312-10323, S10312/10311-S10312/10317.
- [125] V. M. Cangelosi, L. N. Zakharov, J. L. Crossland, B. C. Franklin, D. W. Johnson; A Surprising "Folded-In" Conformation of a Self-Assembled Arsenic-Thiolate Macrocycle; *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1471-1473.
- [126] S. V. Matveev, S. Kwiatkowski, V. M. Sviripa, R. C. Fazio, D. S. Watt, H. LeVine; Tritium-labeled (E,E)-2,5-bis(4'-hydroxy-3'-carboxystyryl)benzene as a probe for β -amyloid fibrils; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 5534-5536.
- [127] Eine Suche nach Strukturen mit einer p-Xylylenedibromid-Untereinheit in der Datenbank SciFinder® unter ww.cas.org lieferte über 800 Treffer. Suche durchgeführt in 11/2015
- [128] A. W. Van der Made, R. H. Van der Made; A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation; *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262-1263.
- [129] Q. M. Wang, D. W. Bruce; One-Step Synthesis of β , meso-Unsubstituted Dipyrromethane; *Synlett* **1995**, *1995*, 1267-1268.
- [130] H. Iwamoto, K. Hori, Y. Fukazawa; A model of porphyrin ring current effect; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 731-734.
- [131] A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann; Monomeric Chiral and Achiral Basket-Handle Porphyrins: Synthesis, Structural Features, and Arrested Tautomerism; *J. Org. Chem.* **2015**, DOI: 10.1021/acs.joc.1025b02259.
- [132] X. Jiang, F. Gou, H. Jing; Alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide catalyzed by C_{2v}-porphyrin cobalt: Selectivity control and a kinetic study; *J. Catal.* **2014**, *313*, 159-167.
- [133] C. J. P. Monteiro, M. M. Pereira, M. G. H. Vicente, L. G. Arnaut; Photophysical properties of unsymmetric meso-substituted porphyrins synthesized via the Suzuki coupling reaction; *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8783-8788.
- [134] D. E. Chumakov, A. V. Khoroshutin, A. V. Anisimov, K. I. Kobrakov; Bromination of porphyrins *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **2009**, *45*, 259-283.
- [135] A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann; Chiral and Achiral Basket-Handle Porphyrins: Short Synthesis and Stereostructures of These Versatile Building Blocks; *Org. Lett.* **2015**, *17*, 210-213.
- [136] T. S. Balaban, R. Goddard, M. Linke-Schaetzel, J.-M. Lehn; 2-Aminopyrimidine Directed Self-Assembly of Zinc Porphyrins Containing Bulky 3,5-Di-tert-butylphenyl Groups; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4233-4239.
- [137] G. A. Spyroulias, A. P. Despotopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. de Montauzon, R. Poilblanc, A. G. Coutsolelos; Comparative Study of Structure-Properties Relationship for Novel β -Halogenated Lanthanide Porphyrins and Their Nickel and Free Bases Precursors, as a Function of Number and Nature of Halogens Atoms; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2648-2659.
- [138] R. Ishikawa, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita; Mn(III)(tetra-biphenylporphyrin)-TCNE Single-Chain Magnet via Suppression of the Interchain Interactions; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9123-9131.

- [139] A. C. Gehrold, T. Bruhn, G. Bringmann; Axial, Helical, and Planar Chirality in Directly Linked Basket-Handle Porphyrin Arrays; *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1075-1088.
- [140] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger; NMR nomenclature: Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. IUPAC recommendations 2001; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 458-483.
- [141] C. Bannwarth, S. Grimme; A simplified time-dependent density functional theory approach for electronic ultraviolet and circular dichroism spectra of very large molecules; *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1040–1041*, 45-53.
- [142] D. Mims, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg thesis, **2014**.
- [143] J. B. Paine III, D. Dolphin; Synthesis of Covalently-Linked Dimeric Porphyrins; *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1710-1712.
- [144] J. A. Wytko, E. Graf, J. Weiss; A highly rigid capped porphyrin; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1015-1018.
- [145] J. E. Baldwin, T. Klose, M. Peters; Syntheses of 'strapped' porphyrins and the oxygenation of their iron(II) complexes; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 881-883.
- [146] Z. Zhou, M. Shen, C. Cao, Q. Liu, Z. Yan; Opposing Influences of Ruffling and Doming Deformation on the 4-N Cavity Size of Porphyrin Macrocycles: The Role of Heme Deformations Revealed; *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 7675-7679, S7675/7671-S7675/7672.
- [147] J. P. Collman, R. A. Decreau, S. Costanzo; Appending a Tris-imidazole Ligand with a Tyr244 Mimic on the Distal Face of Bromoacetamidoporphyrin; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1033-1036.
- [148] K. Konishi, K. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue; Asymmetric epoxidation of olefins catalyzed by manganese complexes of chiral "strapped" porphyrins with diastereotopic faces. A novel strategy for stereochemical modeling of the active site of cytochrome P-450; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1313-1317.
- [149] Q. Ren, Z. Hou, H. Zhang, A. Wang, S. Liu; Catalytic enantioselective epoxidation of olefins by chiral mono-faced strapped porphyrin with nitrogen blocking ligand; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 1214-1220.
- [150] N. V. Ivashin, E. E. Shchupak, A. Y. Panarin, E. I. Sagun; Photophysical properties of porphyrins with sterically distorted and partially screened macrocycles; *Optics and Spectroscopy* **2015**, *118*, 882-892.
- [151] A. Osuka, F. Kobayashi, K. Maruyama; Synthesis of strapped, dimeric, and trimeric porphyrins based on intramolecular macrocyclization reactions; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1213-1225.
- [152] C. H. Devillers, S. Hebie, D. Lucas, H. Cattey, S. Clement, S. Richeter; Aromatic Nucleophilic Substitution (S_NAr) of meso-Nitroporphyrin with Azide and Amines as an Alternative Metal Catalyst Free Synthetic Approach To Obtain meso-N-Substituted Porphyrins; *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6424-6434.
- [153] S. Banfi, E. Caruso, L. Buccafurni, R. Murano, E. Monti, M. Gariboldi, E. Papa, P. Gramatica; Comparison between 5,10,15,20-Tetraaryl- and 5,15-Diarylporphyrins as

- Photosensitizers: Synthesis, Photodynamic Activity, and Quantitative Structure-Activity Relationship Modeling; *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3293-3304.
- [154] J.-M. Camus, S. M. Aly, D. Fortin, R. Guillard, P. D. Harvey; Design of Triads for Probing the Direct Through Space Energy Transfers in Closely Spaced Assemblies; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8360-8368.
- [155] T. Takanami, M. Hayashi, H. Chijimatsu, W. Inoue, K. Suda; Palladium-Catalyzed Cyanation of Porphyrins Utilizing Cyanoethylzinc Bromide as an Efficient Cyanide Ion Source; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3937-3940.
- [156] K. Takamizu, A. Inagaki, K. Nomura; Precise Synthesis of Poly(fluorene vinylene)s Capped with Chromophores: Efficient Fluorescent Polymers Modified by Conjugation Length and End-Groups; *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 980-984.
- [157] Z. Fang, R. Breslow; A thiolate ligand on a cytochrome P-450 mimic permits the use of simple environmentally benign oxidants for biomimetic steroid hydroxylation in water; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 5463-5466.
- [158] Z. Zhou, C. Cao, Q. Liu, R. Jiang; Hybrid Orbital Deformation (HOD) Effect and Spectral Red-Shift Property of Nonplanar porphyrin; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1780-1783.
- [159] M. A. Fazio, A. Durandin, N. V. Tkachenko, M. Niemi, H. Lemmetyinen, D. I. Schuster; Synthesis, Conformational Interconversion, and Photophysics of Tethered Porphyrin-Fullerene Dyads with Parachute Topology; *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 7698-7705, S7698/7691-S7698/7620.
- [160] X.-B. Shao, X.-K. Jiang, X.-Z. Wang, Z.-T. Li, S.-Z. Zhu; A novel strapped porphyrin receptor for molecular recognition; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4881-4889.
- [161] J. S. Lindsey; *Porphyrin Handbook; Vol. 1*, Academic Press, **2000**.
- [162] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey; Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of trans-Porphyrins from Dipyrrromethanes and Aldehydes; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- [163] P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey; Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- [164] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey; Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrrromethanes; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
- [165] T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, T. Sato, K. Ohkubo, S. Fukuzumi; Enhancement of light harvesting and photocurrent generation by ITO electrodes modified with meso,meso-linked porphyrin oligomers; *Nano Lett.* **2003**, *3*, 409-412.
- [166] B. Liu, W. Zhu, Y. Wang, W. Wu, X. Li, B. Chen, Y.-T. Long, Y. Xie; Modulation of energy levels by donor groups: an effective approach for optimizing the efficiency of zinc-porphyrin based solar cells; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7434-7444.
- [167] S. Cho, M.-C. Yoon, C. H. Kim, N. Aratani, G. Mori, T. Joo, A. Osuka, D. Kim; Perturbation of Electronic States and Energy Relaxation Dynamics in a Series of Phenylene Bridged ZnII Porphyrin Dimers; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14881-14888.

- [168] A. Auger, A. J. Muller, J. C. Swarts; Remarkable isolation, structural characterization and electrochemistry of unexpected scrambling analogues of 5-ferrocenyl-10,20-diphenylporphyrin; *Dalton Trans.* **2007**, 3623-3633.
- [169] H. Ke, H. Wang, W.-K. Wong, N.-K. Mak, D. W. J. Kwong, K.-L. Wong, H.-L. Tam; Responsive and mitochondria-specific ruthenium(ii) complex for dual in vitro applications: two-photon (near-infrared) induced imaging and regioselective cell killing; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, 46, 6678-6680.
- [170] H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi; Stepwise charge separation and charge recombination in ferrocene-meso,meso-linked porphyrin dimer-fullerene triad; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5165-5174.
- [171] T. Hasobe, M. G. Rabbani, A. S. D. Sandanayaka, H. Sakai, T. Murakami; Synthesis and aggregate formation of triphenylene core-centered porphyrin hexamers; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, 46, 889-891.
- [172] Y. Zhou, K. T. Ngo, B. Zhang, Y. Feng, J. Rochford; Synthesis, Electronic and Photophysical Characterization of π -Conjugated meso-Ferrocenyl-porphyrin Fluorescent Redox Switches; *Organometallics* **2014**, 33, 7078-7090.
- [173] N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, H. Imahori, S. Fukuzumi; Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads Linked at Close Proximity; *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8834-8844.
- [174] M. O. Senge, X. Feng; Regioselective Reaction of 5,15-Disubstituted Porphyrins with Organolithium Reagents - Synthetic Access to 5,10,15-Trisubstituted Porphyrins and Directly meso,meso-Linked Bisporphyrins; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.
- [175] M. O. Senge; Stirring the porphyrin alphabet soup-functionalization reactions for porphyrins; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1943-1960.
- [176] M. O. Senge, X. Feng; Synthesis of Directly meso,meso Linked Bisporphyrins Using Organolithium Reagents; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4165-4168.
- [177] A. Ryan, A. Gehrold, R. Perusitti, M. Pinteá, M. Fazekas, O. B. Locos, F. Blaikie, M. O. Senge; Porphyrin Dimers and Arrays; *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 5817-5844.
- [178] S. G. DiMagno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien; Facile elaboration of porphyrins via metal-mediated cross-coupling; *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983-5993.
- [179] A. Kato, R. D. Hartnell, M. Yamashita, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, D. P. Arnold; Selective meso-monobromination of 5,15-diarylporphyrins via organopalladium porphyrins; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 08, 1222-1227.
- [180] S. Shanmugathan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle; Regioselective halogenation and palladium-catalysed couplings on 5,15-diphenylporphyrin; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 228-232.
- [181] A. G. Hyslop, M. A. Kellett, P. M. Iovine, M. J. Therien; Suzuki Porphyrins: New Synthons for the Fabrication of Porphyrin-Containing Supramolecular Assemblies; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12676-12677.
- [182] L. L. Chng, C. J. Chang, D. G. Nocera; meso-Tetraaryl Cofacial Bisporphyrins Delivered by Suzuki Cross-Coupling; *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4075-4078.

- [183] C. J. Chang, L. L. Chng, D. G. Nocera; Proton-Coupled O–O Activation on a Redox Platform Bearing a Hydrogen-Bonding Scaffold; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1866-1876.
- [184] I. V. Sazanovich, A. Balakumar, K. Muthukumar, E. Hindin, C. Kirmaier, J. R. Diers, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, D. Holten; Excited-State Energy-Transfer Dynamics of Self-Assembled Imine-Linked Porphyrin Dyads; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
- [185] N. Sugita, S. Hayashi, F. Hino, T. Takanami; Palladium-catalyzed Kumada Coupling Reaction of Bromoporphyrins with Silylmethyl Grignard Reagents: Preparation of Silylmethyl-substituted Porphyrins as a Multipurpose Synthon for Fabrication of Porphyrin Systems; *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10488-10497.
- [186] O. M. Minnetian, I. K. Morris, K. M. Snow, K. M. Smith; New syntheses and reactions of some halogenated porphyrins; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5567-5574.
- [187] H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka; Highly Regioselective Ir-Catalyzed β -Borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation and Construction of β - β -Linked Diporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8264-8265.
- [188] H. Hata, S. Yamaguchi, G. Mori, S. Nakazono, T. Katoh, K. Takatsu, S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka; Regioselective Borylation of Porphyrins by C–H Bond Activation under Iridium Catalysis to Afford Useful Building Blocks for Porphyrin Assemblies; *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 849-859.
- [189] H. Shinokubo; Transition metal catalyzed borylation of functional π -systems; *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2014**, *90*, 1-11.
- [190] M. d. G. H. Vicente, K. M. Smith; Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles; *Curr. Org. Synth.* **2014**, *11*, 3-28.
- [191] X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. Kim, A. Osuka; A Dodecameric Porphyrin Wheel; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4468-4469.
- [192] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian; Oxidation of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin Revisited. Characterization of Stable Nickel(III) Complexes at Room Temperature; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2201-2206.
- [193] N. V. Chizhova, R. S. Kumeev, N. Z. Mamardashvili; Synthesis and spectral properties of cobalt(II) and cobalt(III) tetraarylporphyrinates; *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *58*, 740-743.
- [194] W. Liu, J. T. Groves; Manganese Porphyrins Catalyze Selective C–H Bond Halogenations; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12847-12849.
- [195] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans; High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884-2886.
- [196] T. Ohya, H. Morohoshi, M. Sato; Preparation and characterization of low-spin iron(II) porphyrin complexes with bis(phosphine) or bis(phosphite) axial ligands; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1303-1305.
- [197] H. J. Callot; Bromination of m-tetraphenylporphine. Preparation of alkyl derivatives and polycyanoporphines; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *7-8*, Pt. 2, 1492-1496.

- [198] K. M. Smith; *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publication, Amsterdam, **1975**.
- [199] J. S. Lindsey, J. N. Woodford; A Simple Method for Preparing Magnesium Porphyrins; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1063-1069.
- [200] G. D. Bajju, A. Ahmed, D. Gupta, A. Kapahi, G. Devi; Synthesis and Spectroscopic Characterization of Some New Axially Ligated Indium(III) Macrocyclic Complexes and Their Biological Activities; *Bioinorg. Chem. Appl.* **2014**, *2014*, 7.
- [201] S.-Y. Wong, R. Wai-Yin Sun, N. P. Y. Chung, C.-L. Lin, C.-M. Che; Physiologically stable vanadium(IV) porphyrins as a new class of anti-HIV agents; *Chem. Commun.* **2005**, 3544-3546.
- [202] D. P. Arnold, J. Blok; The coordination chemistry of tin porphyrin complexes; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 299-319.
- [203] T. P. G. Sutter, **1992**.
- [204] J. W. Buchler; Synthesis and properties of metalloporphyrins, *Vol. 1*, Academic, **1978**, S. 389-483.
- [205] D. K. Lavalley; Kinetics and mechanisms of metalloporphyrin reactions; *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 55-96.
- [206] D. K. Lavalley; Complexation and Demetalation Reactions of Porphyrins; *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 155-174.
- [207] A. Valiotti, A. Adeyemo, P. Hambright; Iron(II) and magnesium(II) porphyrin acid solvolysis reactions; *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1981**, *17*, 213-214.
- [208] A. Adeyemo, A. Valiotti, C. Burnham, P. Hambright; Acid solvolysis reaction kinetics of copper and nickel porphyrins: a rate-stability index correlation; *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L63-L65.
- [209] M. Kumar, P. Neta, T. P. G. Sutter, P. Hambright; One-electron reduction and demetallation of copper porphyrins; *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 9571-9575.
- [210] J. A. Cowan, J. K. M. Sanders; Reductive demetallation of porphyrins: Evidence for peripheral and axial modes of reduction; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1201-1204.
- [211] K. Murakami, Y. Yamamoto, H. Yorimitsu, A. Osuka; Demetalation of Metal Porphyrins via Magnesium Porphyrins by Reaction with Grignard Reagents; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9123-9126.
- [212] C.-W. Hung, J. Wei; The Kinetics of Porphyrin Hydrodemetallation. 1. Nickel Compounds; *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1980**, *19*, 250-257.
- [213] S. Le Gac, B. Najjari, V. Dorcet, T. Roisnel, L. Fusaro, M. Luhmer, E. Furet, J.-F. Halet, B. Boitrel; Acid-Base-Controlled Stereoselective Metalation of Overhanging Carboxylic Acid Porphyrins: Consequences for the Formation of Heterobimetallic Complexes; *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 11021-11038.
- [214] F. Melin, S. Choua, M. Bernard, P. Turek, J. Weiss; Built-in Axial Base Binding on Phenanthroline-Strapped Zinc(II) and Iron(III) Porphyrins; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10750-10757.

- [215] H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower; Diimide reduction of porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485-7489.
- [216] C. Brückner, D. Dolphin; 2,3-vic-Dihydroxy-meso-tetraphenylchlorins from the osmium tetroxide oxidation of meso-tetraphenylporphyrin; *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3295-3298.
- [217] C. Brückner, S. J. Rettig, D. Dolphin; Formation of a meso-Tetraphenylsecochlorin and a Homoporphyrin with a Twist; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2094-2098.
- [218] L. P. Samankumara, M. Zeller, J. A. Krause, C. Bruckner; Syntheses, structures, modification, and optical properties of meso-tetraaryl-2,3-dimethoxychlorin, and two isomeric meso-tetraaryl-2,3,12,13-tetrahydroxybacteriochlorins; *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1951-1965.
- [219] H. W. Daniell, S. C. Williams, H. A. Jenkins, C. Brückner; Oxidation of meso-tetraphenyl-2,3-dihydroxychlorin: simplified synthesis of β,β' -dioxochlorins; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4045-4049.
- [220] C. K. Chang, C. Sotitiou, W. Wu; Differentiation of bacteriochlorin and isobacteriochlorin formation by metallation. High yield synthesis of porphyrindiones via OsO₄ oxidation; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1213-1215.
- [221] D. C. G. Götz, A. C. Gehrold, S. J. Dorazio, P. Daddario, L. Samankumara, G. Bringmann, C. Brückner, T. Bruhn; Indaphyrins and Indachlorins: Optical and Chiroptical Properties of a Family of HelimERIC Porphyrinoids; *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3913-3922.
- [222] J. Akhigbe, L. P. Samankumara, C. Bruckner; The breaking and mending of porphyrins: reductive coupling of secochlorin bisaldehydes; *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3524-3526.
- [223] J. Akhigbe, J. Haskoor, J. A. Krause, M. Zeller, C. Bruckner; Formation, structure, and reactivity of meso-tetraaryl-chlorolactones, -porpholactams, and -chlorolactams, porphyrin and chlorin analogues incorporating oxazolone or imidazolone moieties; *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3616-3628.
- [224] G. Rousseau, B. Breit; Removable Directing Groups in Organic Synthesis and Catalysis; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2450-2494.
- [225] K. Fuji, K. Ichikawa, M. Node, E. Fujita; Hard acid and soft nucleophile system. New efficient method for removal of benzyl protecting group; *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1661-1664.
- [226] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich; A new general method for protection of the hydroxyl function; *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 809-812.
- [227] O. J. Plante, S. L. Buchwald, P. H. Seeberger; Halobenzyl Ethers as Protecting Groups for Organic Synthesis; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7148-7149.
- [228] M. S. Congreve, E. C. Davison, M. A. M. Fuhry, A. B. Holmes, A. N. Payne, R. A. Robinson, S. E. Ward; Selective Cleavage of Benzyl Ethers; *Synlett* **1993**, *1993*, 663-664.
- [229] P. R. Brooks, M. C. Wirtz, M. G. Vetelino, D. M. Rescek, G. F. Woodworth, B. P. Morgan, J. W. Coe; Boron Trichloride/Tetra-n-Butylammonium Iodide: A Mild,

- Selective Combination Reagent for the Cleavage of Primary Alkyl Aryl Ethers; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9719-9721.
- [230] H.-J. Liu, J. Yip, K.-S. Shia; Reductive cleavage of benzyl ethers with lithium naphthalenide. A convenient method for debenzylation; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2253-2256.
- [231] S. Punna, S. Meunier, M. G. Finn; A Hierarchy of Aryloxide Deprotection by Boron Tribromide; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2777-2779.
- [232] E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun; Selective O-demethylation of catechol ethers. Comparison of boron tribromide and iodotrimethylsilane; *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4444-4446.
- [233] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West; Demethylation of aryl methyl ethers by boron tribromide; *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289-2292.
- [234] A. M. Felix; Cleavage of protecting groups with boron tribromide; *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1427-1429.
- [235] C. Sousa, P. J. Silva; BBr₃-Assisted Cleavage of Most Ethers Does Not Follow the Commonly Assumed Mechanism; *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5195-5199.
- [236] Y. Okuno, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko; Theoretical study of aryl-ring rotation in arylporphyrins; *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, *594*, 55-60.
- [237] M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell; Steric effects on atropisomerism in tetraarylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 341-348.
- [238] Es wurde jeweils das Derivat des Diarylporphyrins **20** mit den entsprechenden Löslichkeits-steigernden Substituenten gebildet.
- [239] S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, O. I. Koifman; Effect of pyridine on the reaction of "spanned" zinc porphyrin with organic peroxides; *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 1275-1283.
- [240] S. Grimme; Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [241] F. Weigend, R. Ahlrichs; Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [242] F. A. Walker; Proton NMR and ESR spectroscopy of paramagnetic metalloporphyrins, *Vol. 5*, Academic Press, **2000**, S. 81-183.
- [243] H. Fliegl, D. Sundholm; Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins; *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3408-3414.
- [244] K. Cross, M. Crossley; A Simple, Accurate Model for Porphyrin Ring-Current Shifts; *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 991-1004.
- [245] C. Ryppa, M. O. Senge, S. S. Hatscher, E. Kleinpeter, P. Wacker, U. Schilde, A. Wiehe; Synthesis of mono- and disubstituted porphyrins: A- and 5,10-A₂-type systems; *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 3427-3442.

- [246] M. Urbani, T. Torres; Tautomerism and Atropisomerism in Free-Base (meso)-Strapped Porphyrins: Static and Dynamic Aspects; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16337-16349.
- [247] W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat; Ruffling in a Series of Nickel(II) meso-Tetrasubstituted Porphyrins as a Model for the Conserved Ruffling of the Heme of Cytochromes c; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085-11097.
- [248] R. G. Alden, B. A. Crawford, R. Doolen, M. R. Ondrias, J. A. Shelnut; Ruffling of nickel(II) octaethylporphyrin in solution; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2070-2072.
- [249] J. A. Shelnut, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith; Relationships between structural parameters and Raman frequencies for some planar and nonplanar nickel(II) porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077-4087.
- [250] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnut; Nonplanar Distortion Modes for Highly Substituted Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859-9869.
- [251] J.-P. Wang, L.-K. Yan, G.-C. Yang, W. Guan, Z.-M. Su; TDDFT studies on the structures and ECD spectra of chiral bisarylimidos bearing different lengths of o-alkoxy chain-substituted polyoxomolybdates; *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2012**, *35*, 49-56.
- [252] G. Pescitelli, T. Kurtán, U. Flörke, K. Krohn; Absolute structural elucidation of natural products—A focus on quantum-mechanical calculations of solid-state CD spectra; *Chirality* **2009**, *21*, E181-E201.
- [253] L. M. Berreau, J. A. Hays, V. G. Young, L. K. Woo; Synthesis of early transition metal porphyrin halide complexes: first structural characterization of a vanadium(III) porphyrin complex; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 105-108.
- [254] A. D. Becke; A new mixing of Hartree-Fock and local-density-functional theories; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [255] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density; *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
- [256] Y. Zhao, D. G. Truhlar; Design of Density Functionals That Are Broadly Accurate for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonbonded Interactions; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656-5667.
- [257] G. Bringmann, D. Götz, T. Bruhn; The Online Stereochemical Analysis of Chiral Compounds by HPLC-ECD Coupling in Combination with Quantum-Chemical Calculations; in *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., **2012**, S. 355-386.
- [258] T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Bringmann; SpecDis: Quantifying the Comparison of Calculated and Experimental Electronic Circular Dichroism Spectra; *Chirality* **2013**, *25*, 243-249.
- [259] J. S. Evans, R. L. Musselman; Red Shifting Due to Nonplanarity in Alkylporphyrins: Solid-State Polarized UV-Vis Spectra and ZINDO Calculations of Two Nickel(II)octaethylporphyrins; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5613-5629.

- [260] R. Giovannetti; The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins, *InTech*, **2012**, S. 87-108.
- [261] M. Gouterman; Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings, *Vol. 3*, Part A ed., Academic, **1978**, S. 1-165.
- [262] H. L. Anderson; Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers; *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
- [263] M. Gouterman; Spectra of porphyrins; *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [264] T. Hashimoto, Y.-K. Choe, H. Nakano, K. Hirao; Theoretical Study of the Q and B Bands of Free-Base, Magnesium, and Zinc Porphyrins, and Their Derivatives; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1894-1904.
- [265] R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush; Modulation of Valence Orbital Levels of Metalloporphyrins by β -Substitution: Evidence from Spectroscopic and Electrochemical Studies of 2-Substituted Metallo-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1259-1264.
- [266] Abbildung modifiziert nach D. C. G. Götz, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg thesis, **2010**.
- [267] M. O. Senge; New trends in photobiology; *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *16*, 3-36.
- [268] S. Zakavi, S. Hoseini; The absorption and fluorescence emission spectra of meso-tetra(aryl)porphyrin dications with weak and strong carboxylic acids: a comparative study; *Rsc Advances* **2015**, *5*, 106774-106786.
- [269] Regan D. Hartnell, Dennis P. Arnold; Peripherally Metallated Porphyrins: the First Examples of meso- η^1 -Palladio(II) and -Platinio(II) Complexes with Chelating Diamine Ligands; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1262-1269.
- [270] M. Tao, X. Zhou, M. Jing, D. Liu, J. Xing; Fluorescence and electrochemical properties of naphthylporphyrins and porphyrin-anthraquinone dyads; *Dyes Pigm.* **2007**, *75*, 408-412.
- [271] M. A. Phillippi, H. M. Goff; Electrochemical synthesis and characterization of the single-electron oxidation products of ferric porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6026-6034.
- [272] K. M. Kadish, E. V. Caemelbecke; Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media; in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [273] S. Fukuzumi, H. Imahori; Biomimetic Electron-Transfer Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins; in *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, S. 927-975.
- [274] Abbildung adaptiert nach: K. M. Kadish, G. Royal, E. Van Caemelbecke, L. Gueletti; Metalloporphyrins in nonaqueous media: database of redox potentials; *ChemInform* **2003**, *34*.
- [275] S. E. Gibson, J. D. Knight; [2.2]paracyclophane derivatives in asymmetric catalysis; *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1256-1269.
- [276] J. Paradies; [2.2]Paracyclophane Derivatives: Synthesis and Application in Catalysis; *Synthesis* **2011**, *2011*, 3749-3766.

- [277] S. Brase; Planar chiral ligands based on [2.2]Paracyclophanes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, S. 67-71.
- [278] S. Grimme, A. Bahlmann; Electronic Circular Dichroism of Cyclophanes [1]; in *Modern Cyclophane Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, S. 311-336.
- [279] S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle; Structure/Chiroptics Relationships of Planar Chiral and Helical Molecules; *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 1491-1509.
- [280] G. Bringmann, T. A. M. Gulder, K. Maksimenka, D. Kuckling, W. Tochtermann; A Borderline Case Between *meso* and Stable C₁: An Axially Chiral, Yet Configurationally Semi-stable Biphenyl with two Oppositely Configured [10]Paracyclophane Portions; *Tetrahedron* **2005**, 61, 7241-7246.
- [281] G. P. Moss; Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996); in *Pure Appl. Chem., Vol. 68*, **1996**, S. 2193.
- [282] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog; Specification of Molecular Chirality; *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, 5, 385-415.
- [283] G. Bringmann, K. Messer, M. Wohlfarth, J. Kraus, K. Dumbuya, M. Rückert; HPLC-CD On-Line Coupling in Combination with HPLC-NMR and HPLC-MS/MS for the Determination of the Full Absolute Stereostructure of New Metabolites in Plant Extracts; *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2678-2686.
- [284] N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody; *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Hoboken, **2012**.
- [285] G. Bringmann, T. A. M. Gulder, M. Reichert, T. Gulder; The online assignment of the absolute configuration of natural products: HPLC-CD in combination with quantum chemical CD calculations; *Chirality* **2008**, 20, 628-642.
- [286] C. Hättig, F. Weigend; CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation; *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, 5154-5161.
- [287] A. Dreuw, M. Head-Gordon; Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, 105, 4009-4037.
- [288] C. Brückner, D. C. G. Götz, S. P. Fox, C. Ryppa, J. R. McCarthy, T. Bruhn, J. Akhigbe, S. Banerjee, P. Daddario, H. W. Daniell, M. Zeller, R. W. Boyle, G. Bringmann; Helimeric Porphyrinoids: Stereostructure and Chiral Resolution of meso-Tetraarylmorpholinochlorins; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8740-8752.
- [289] M. J. Crossley, L. D. Field, M. M. Harding, S. Sternhell; Kinetics of tautomerism in 2-substituted 5,10,15,20-tetraphenylporphyrins: directionality of proton transfer between the inner nitrogens; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2335-2341.
- [290] R. Naaman, D. N. Beratan, D. H. Waldeck, Editors; *Electronic And Magnetic Properties Of Chiral Molecules And Supramolecular Architectures. [In: Top. Curr. Chem., 2011; 298]*, Springer GmbH, **2011**.
- [291] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, Editors; *Circular Dichroism: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2000**.

- [292] M.-C. Kim, E. Sim, K. Burke; Understanding and Reducing Errors in Density Functional Calculations; *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 073003.
- [293] C. Krieger, M. Dernbach, G. Voit, T. Carell, H. A. Staab; Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes. 8. Conformational mobility and crystal structures of porphyrin-quinone cyclophanes; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 811-821.
- [294] D. Nasipuri; *Stereochemistry of organic compounds: principles and applications*, New Age International, **1994**.
- [295] W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone; Attractive Intramolecular Edge-to-Face Aromatic Interactions in Flexible Organic Molecules; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885-894.
- [296] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders; The nature of π - π interactions; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [297] V. B. Medaković, M. K. Milčić, G. A. Bogdanović, S. D. Zarić; C-H \cdots π interactions in the metal-porphyrin complexes with chelate ring as the H acceptor; *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1867-1873.
- [298] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler; *Fundamentals of Analytical Chemistry. 5th Ed*, Saunders College Publ., **1988**.
- [299] Für die chiralen, nicht metallierten Henkelporphyrine wurde für die Zuordnung der Absolutkonfigurationen chiraler *meso*-verknüpfter Achsen aufgrund der eingefrorenen Tautomerie folgende Prioritätenregel festgelegt: der Pyrrolring neben dem *meso*-Kohlenstoff, der die NH-Gruppe trägt, erhält die höhere Priorität im Vergleich mit dem Pyrrolring ohne NH-Wasserstoff.
- [300] L.-M. Jin, J.-J. Yin, L. Chen, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen; Metal-Dependent Halogenation and/or Coupling Reactions of Porphyrins with PhIX₂ (X = Cl, F); *Synlett* **2005**, *2005*, 2893-2898.
- [301] H. K. Hombrecher, V. M. Gherdan, S. Ohm, J. A. S. Cavaleiro, M. d. Graça, P. M. S. Neves, M. d. Fátima Condesso; Synthesis and Electrochemical Investigation of β -Alkyloxy Substituted *meso*-Tetraphenylporphyrins; *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8569-8578.
- [302] J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. DeBernardis; Efficient peripheral functionalization of porphyrins; *Tetrahedron* **1982**, *38*, 685-692.
- [303] Y. Nakamura, N. Aratani, A. Tsuda, A. Osuka, K. Furukawa, T. Kato; Oxidative direct coupling of metalloporphyrins; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *07*, 264-269.
- [304] N. Aratani, A. Osuka; Directly linked porphyrin arrays; *The Chemical Record* **2003**, *3*, 225-234.
- [305] S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, O. I. Koifman; Kinetics of Oxidation of "Capped" Zinc Porphyrin Containing a 2,5-Dimethoxyphenylene "Cap" with Organic Peroxides in the Presence of Imidazole; *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 800-806.
- [306] N. S. Lebedeva, N. A. Pavlycheva, A. I. V'yugin; Kinetics of thermal oxidative decomposition of zinc porphyrin and phthalocyanine complexes; *Russian Journal of General Chemistry* **2007**, *77*, 629-640.
- [307] J. J. Brown, S. L. Cockroft; Aromatic Reactivity Revealed: Beyond Resonance Theory and Frontier Orbitals; *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1772-1780.

- [308] T. Bruhn, C. Brückner; Origin of the Regioselective Reduction of Chlorins; *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4861-4868.
- [309] A. S. Davydov; *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, **1971**.
- [310] N. Yoshida, A. Osuka; First optical resolution of meso-meso linked diporphyrin; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9287-9291.
- [311] M. A. Filatov, R. Guilard, P. D. Harvey; Selective Stepwise Suzuki Cross-Coupling Reaction for the Modelling of Photosynthetic Donor-Acceptor Systems; *Org. Lett.* **2009**, *12*, 196-199.
- [312] M. O. Senge, B. Rößler, J. von Gersdorff, A. Schäfer, H. Kurreck; The *meso,β*-Linkage as Structural Motif in Porphyrin-Based Donor-Acceptor Compounds; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3363-3367.
- [313] M. Kullmann, A. Hipke, P. Nuernberger, T. Bruhn, D. C. G. Götz, M. Sekita, D. M. Guldi, G. Bringmann, T. Brixner; Ultrafast Exciton Dynamics after Soret- or Q-band Excitation of a directly β,β -linked Bisporphyrin; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8038-8050.
- [314] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa; Synthesis of Novel Porphyrin Arrays Directly-Linked Through the *meso*-Carbons; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399-8402.
- [315] F. Witterauf, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg thesis, **2015**.
- [316] Die Berechnung der ECD-Kurven aller di- und trimeren Porphyrine erfolgte von T. Bruhn entweder mit sTD-CAM-BHLYP/def2-SVP oder sTD-CAM-B3LYP/def2-SVP. .
- [317] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli; Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914-931.
- [318] Aufgrund des Brom-Substituenten in der *meso*-Position gegenüber der Porphyrin-Porphyrin-Achse ändern sich die CIP-Prioritäten für das Dimer **Ni-21d**. Dies ist allerdings nur eine Folge des Formalismus zur Bestimmung der Deskriptoren und nicht einer andersartigen Stereostruktur geschuldet. .
- [319] J. M. Ball, N. K. S. Davis, J. D. Wilkinson, J. Kirkpatrick, J. Teuscher, R. Gunning, H. L. Anderson, H. J. Snaith; A panchromatic anthracene-fused porphyrin sensitizer for dye-sensitized solar cells; *RSC Advances* **2012**, *2*, 6846-6853.
- [320] F. M. Jradi, D. O'Neil, X. Kang, J. Wong, P. Szymanski, T. C. Parker, H. L. Anderson, M. A. El-Sayed, S. R. Marder; A Step Toward Efficient Panchromatic Multi-Chromophoric Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6305-6313.
- [321] Z. Munoz, A. S. Cohen, L. M. Nguyen, T. A. McIntosh, P. E. Hoggard; Photocatalysis by tetraphenylporphyrin of the decomposition of chloroform; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 337-343.
- [322] D. C. G. Götz, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg thesis, **2010**.
- [323] Obwohl die *M/P*-Nomenklatur von manchen als logisch konsistenter betrachtet wird, erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die Beschreibung der Planar-Chiralität ausschließlich mit dem Deskriptorenpaar *Rp/Sp*, da neben den planar-chiralen Henkelporphyrinen

- eine Vielzahl an axial- und helikal-chiralen Systemen beschrieben wird und nur so eine Verwechslung mit den *M/P*-Deskriptoren für diese Formen der Chiralität vermieden werden kann.
- [324] Die Strukturoptimierungen zur Identifizierung relevanter Minimumstrukturen wurde im Falle symmetrischer Systeme zuerst unter Vorgabe der Einhaltung dieser Symmetrie durchgeführt. Dies reduzierte die Größe des zu berechnenden Systems und sparte somit Rechenzeit ein. Ausgehend von dem berechneten energetisch günstigsten Konformer wurde meist eine freie Optimierung ohne Symmetriebeschränkungen durchgeführt.
- [325] H. W. Jiang, T. Kim, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka; Directly 2,12- and 2,8-Linked Zn(II) Porphyrin Oligomers: Synthesis, Optical Properties, and Coherence Lengths; *Chemistry* **2016**, *22*, 83-87.
- [326] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, M. S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres; Subphthalocyanines, Subporphyrines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192-2277.
- [327] Y. Inokuma, A. Osuka; Subporphyrins: emerging contracted porphyrins with aromatic 14[small pi]-electronic systems and bowl-shaped structures: rational and unexpected synthetic routes; *Dalton Trans.* **2008**, 2517-2526.
- [328] S. Saito, A. Osuka; Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342-4373.
- [329] J. L. Sessler, S. J. Weighorn; *Expanded, contracted & isomeric porphyrins; Vol. 15*, Elsevier, **1997**.
- [330] T. Soya, W. Kim, D. Kim, A. Osuka; Stable [48]-, [50]-, and [52]dodecaphyrins(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0): the largest Huckel aromatic molecules; *Chemistry* **2015**, *21*, 8341-8346.
- [331] J.-i. Setsune, S. Maeda; Bis(azafulvene) as a Versatile Building Block for Giant Cyclopolypyrroles: X-ray Crystal Structure of [64]Hexadecaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0); *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12405-12406.
- [332] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa; "N-Confused Porphyrin": A New Isomer of Tetraphenylporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767-768.
- [333] J. D. Harvey, C. J. Ziegler; Developments in the metal chemistry of N-confused porphyrin; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *247*, 1-19.
- [334] Als 'N-invertiert' werden Konstitutionsisomere von Porphyrinen bezeichnet, welche eine Pyrrol-Untereinheit aufweisen, deren Einbau in das makrocyclische Gerüst über eine α - sowie eine β -Verknüpfung des Pyrrolringes erfolgt. Folglich zeigt das Pyrrol-Stickstoff-Atom nicht wie üblich ins Zentrum des Moleküls, sondern ist an der Außenseite befindlich, während eine β -CH-Gruppe der invertierten Pyrrol-Einheit zum Zentrum des Porphyrin-Ringes hin orientiert ist. Die formale Bezeichnung '2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrine' laut IUPAC ist in der Literatur kaum zu finden.
- [335] L. K. Frensch, K. Pröpper, M. John, S. Demeshko, C. Brückner, F. Meyer; Siamese-Twin Porphyrin: A Pyrazole-Based Expanded Porphyrin Providing a Bimetallic Cavity; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1420-1424.

- [336] L. K. Blusch, Y. Hemberger, K. Pröpper, B. Dittrich, F. Witterauf, M. John, G. Bringmann, C. Brückner, F. Meyer; Siamese-Twin Porphyrin: A Pyrazole-Based Expanded Porphyrin of Persistent Helical Conformation; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5868-5880.
- [337] S. K. Pushpan, S. Venkatraman, V. G. Anand, J. Sankar, H. Rath, T. K. Chandrashekar; Inverted porphyrins and expanded porphyrins: An overview; *Journal of Chemical Sciences*, *114*, 311-338.
- [338] K. Berlin; Carbaporphyrins; *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1820-1822.
- [339] H. J. Nilsen, A. Ghosh; Highlights of Carbaporphyrin Chemistry; *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 827-830.
- [340] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński; Iron Complexes of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21-oxaporphyrin; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5866-5873.
- [341] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch; Nickel Complexes of 21-Oxaporphyrin and 21, 23-Dioxaporphyrin; *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 268-278.
- [342] Y. Pareek, M. Ravikanth; Thiaporphyrins: from building blocks to multiporphyrin arrays; *RSC Advances* **2014**, *4*, 7851-7880.
- [343] L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch; 5,20-Diphenyl-10,15-bis(p-tolyl)-21-selenaporphyrin and Its Nickel(II) Complexes; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 566-573.
- [344] T. Koepke, M. Pink, J. M. Zaleski; Elucidation of the extraordinary 4-membered pyrrole ring-contracted azeteporphyrinoid as an intermediate in chlorin oxidation; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 4940-4942.
- [345] D. F. Dye, T. Kopke, R. O. Ramabhadran, K. Raghavachari, J. M. Zaleski; Gating the Mechanistic Pathway to the Elusive 4-Membered Ring Azeteporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13110-13120.
- [346] A. N. Kozyrev, J. L. Alderfer, T. J. Dougherty, R. K. Pandey; Synthesis of mono- and di(oxopyri)porphyrins: a new approach through ring enlargement with diazomethane; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 126-128.
- [347] J. Akhigbe, C. Brueckner; Expansion of a Pyrrole in meso-Tetraphenylporphyrin to a Pyrazine Imide Moiety Using a Beckmann Rearrangement; *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 3876-3884.
- [348] J. L. Sessler, S. V. Shevchuk, W. Callaway, V. Lynch; A one-step synthesis of a free base secochlorin from a 2,3-dimethoxy porphyrin; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001**, 968-969.
- [349] M. Lo, J.-F. Lefebvre, N. Marcotte, C. Tonnele, D. Beljonne, R. Lazzaroni, S. Clement, S. Richeter; Synthesis of stable free base secochlorins and their corresponding metal complexes from meso-tetraarylporphyrin derivatives; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 3460-3462.
- [350] J. Ogikubo, C. Brückner; Tunable meso-Tetraphenyl-alkyloxazolo-chlorins and -bacteriochlorins; *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2380-2383.

- [351] J. R. McCarthy, H. A. Jenkins, C. Brückner; Free Base meso-Tetraaryl-morpholinochlorins and Porpholactone from meso-Tetraaryl-2,3-dihydroxy-chlorin; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 19-22.
- [352] C. Bruckner, L. Samankumara, J. Ogikubo; Syntheses of bacteriochlorins and isobacteriochlorins, *Vol. 17*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2012**, S. 1-112.
- [353] C. Bruckner, J. Akhigbe, L. P. Samankumara; Porphyrin analogs containing non-pyrrolic heterocycles, *Vol. 31*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2014**, S. 1-275.
- [354] C. Brückner, D. C. G. Götz, S. P. Fox, C. Ryppa, J. R. McCarthy, T. Bruhn, J. Akhigbe, S. Banerjee, P. Daddario, H. W. Daniell, M. Zeller, R. W. Boyle, G. Bringmann; Helimeric Porphyrinoids: Stereostructure and Chiral Resolution of meso-Tetraarylmorpholinochlorins; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8740-8752.
- [355] L. P. Samankumara, S. J. Dorazio, J. Akhigbe, R. Li, A. Nimthong-Roldán, M. Zeller, C. Brückner; Indachlorins: Nonplanar Indanone-Annulated Chlorin Analogues with Panchromatic Absorption Spectra between 300 and 900 nm; *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11118-11128.
- [356] L. P. Samankumara, S. J. Dorazio, J. Akhigbe, R. Li, A. Nimthong-Roldan, M. Zeller, C. Bruckner; Indachlorins: nonplanar indanone-annulated chlorin analogues with panchromatic absorption spectra between 300 and 900 nm; *Chemistry* **2015**, *21*, 11118-11128.
- [357] M. A. Miller, R. K. Lammi, S. Prathapan, D. Holten, J. S. Lindsey; A Tightly Coupled Linear Array of Perylene, Bis(Porphyrin), and Phthalocyanine Units that Functions as a Photoinduced Energy-Transfer Cascade; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6634-6649.
- [358] J. Luo, M. Xu, R. Li, K.-W. Huang, C. Jiang, Q. Qi, W. Zeng, J. Zhang, C. Chi, P. Wang, J. Wu; N-Annulated Perylene as An Efficient Electron Donor for Porphyrin-Based Dyes: Enhanced Light-Harvesting Ability and High-Efficiency Co(II/III)-Based Dye-Sensitized Solar Cells; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 265-272.
- [359] Bild 'Sir William Ramsay' von
www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1904/ramsay.jpg; Seite
aufgerufen 02/2016
- [360] W. Ramsay; *Essays biographical and chemical, by Sir William Ramsay [London, A. Constable & co., ltd., 1908]*, Dutton, New York, **1909**.
- [361] Autorenkollektiv; *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [362] SpecDis, version 1.64, T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, University of Würzburg, Würzburg, Germany, **2015**.
- [363] H. J. Dauben, L. L. McCoy; *N*-Bromosuccinimide. I. Allylic Bromination, a General Survey of Reaction Variables; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4863-4873.
- [364] A. V. Salker, S. D. Gokakakar; Solar assisted photocatalytic degradation of Amido Black 10B over cobalt, nickel and zinc metalloporphyrins; *Int. J. Phys. Sci.* **2009**, *4*, 377-384.
- [365] R. G. George, M. Padmanabhan; Studies on some new meso-aryl substituted octabromo-porphyrins and their Zn(II) derivatives; *Polyhedron* **2003**, *22*, 3145-3154.

- [366] K. S. Chan, K. W. Mak, M. K. Tse, S. K. Yeung, B. Z. Li, Y. W. Chan; Reactions of nitroxides with metalloporphyrin alkyls bearing beta hydrogens: Aliphatic carbon-carbon bond activation by metal centered radicals; *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 399-407.
- [367] G.-Y. Gao, J. V. Ruppel, D. B. Allen, Y. Chen, X. P. Zhang; Synthesis of β -Functionalized Porphyrins via Palladium-Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formations: Expedient Entry into β -Chiral Porphyrins; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9060-9066.
- [368] D.-M. Shen, C. Liu, Q.-Y. Chen; A novel and facile Zn-mediated intramolecular five-membered cyclization of β -tetraarylporphyrin radicals from β -bromotetraarylporphyrins; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 4982-4984.
- [369] Y. P. Rey, L. E. Zimmer, C. Sparr, E.-M. Tanzer, W. B. Schweizer, H. M. Senn, S. Lakhdar, R. Gilmour; Molecular Design Exploiting a Fluorine gauche Effect as a Stereoelectronic Trigger; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1202-1211.
- [370] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch die beiden Pd(II)-Metallzentren) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+2 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).

- 1 β ,*meso*-verknüpftes Porphyrin-Trimer
- 2 Henkelporphyrin-Grundkörper
- 3 Henkel-Dialdehyd
- 4 Dipyromethan
- 5 dibromierter *p*-Xylol-Baustein
- 6 (substituierter) Salicylaldehyd
- 7 Zweifach *meso*-bromiertes Henkelporphyrin
- 8 β -boryliertes Tetraarylporphyrin
- 9 Tetraarylporphyrin
- 10 β -bromiertes Tetraarylporphyrin
- 11 β ,*meso*-verknüpftes Porphyrin-Dimer
- 12 Triaryl-artiges Henkelporphyrin
- 13 Tetraaryl-artiges-Henkelporphyrin
- 14 einfach *meso*-bromiertes Henkelporphyrin
- 15 β -boryliertes Henkelporphyrin
- 16 β , β' -Osmatester
- 17 β , β' -dihydroxyliertes Henkelporphyrin
- 18 β -bromiertes Henkelporphyrin
- 19 β -boryliertes TAP-Henkelporphyrin
- 20 5,15-*meso*-Di(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin-(Monomer ohne Henkel)
- 21 direkt *meso*,*meso*-verknüpftes dimeres Henkelporphyrin
- 22 β , β , *meso*,*meso* doppelt verknüpftes Henkelporphyrin-Dimer
- 23 β , β -verknüpftes Tetraarylporphyrin-Dimer
- 24 β , β -Dimer mit Henkelporphyrin-Einheit
- 25 β , β -verknüpftes Trimer
- 26 β , β' dihydroxyliertes-TPP
- 27 Secochlorin-Dialdehyd
- 28 Indaphyrin
- 29 Indachlorin-Diol
- 30 Indachlorin-Dion
- 31 Indachlorin-Lacton
- 32 Indamorpholinochlorin