

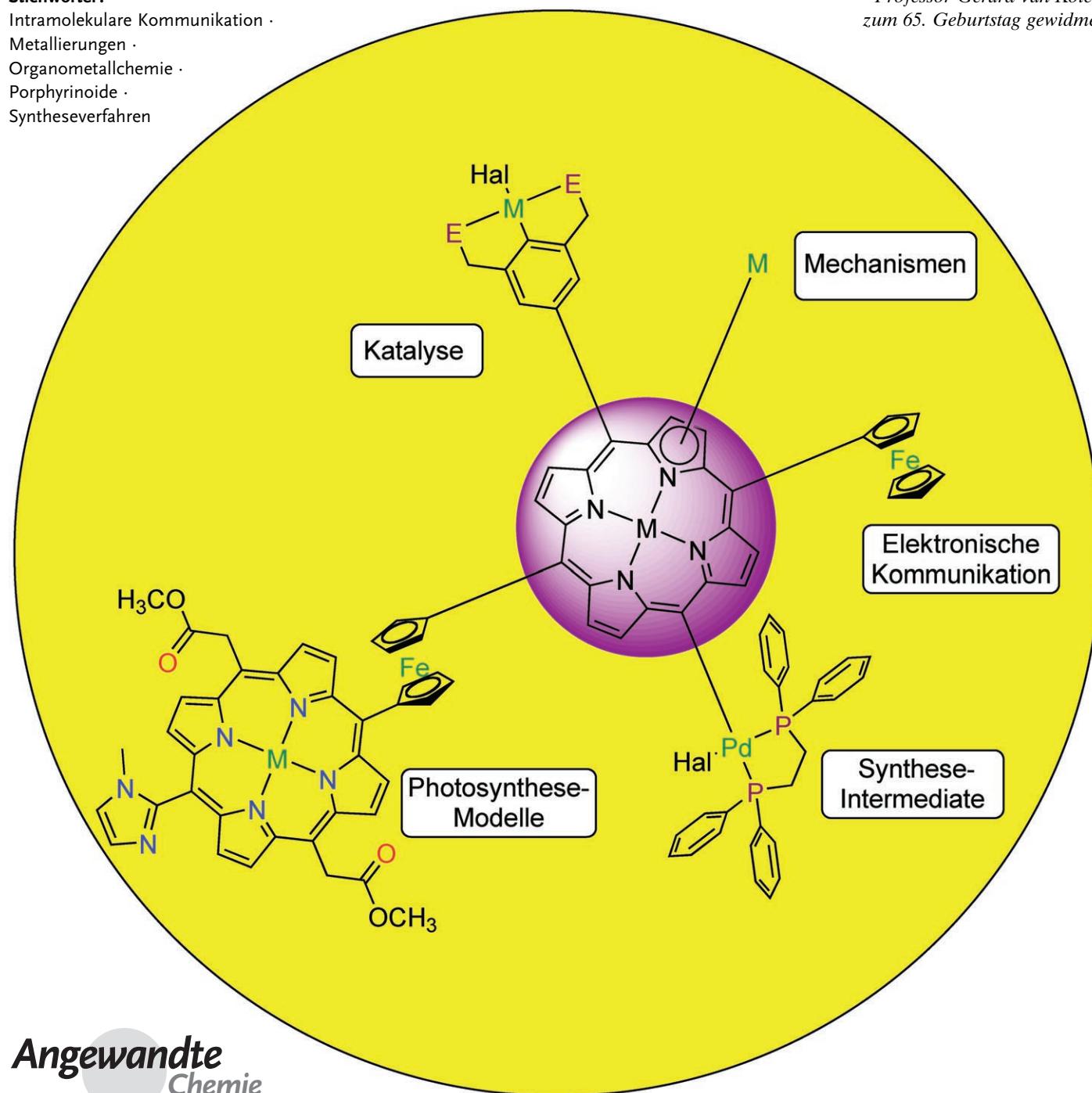
Porphyrine mit metallorganischen Gruppen: Synthese und Anwendungen

Bart M. J. M. Suijkerbuijk und Robertus J. M. Klein Gebbink*

Stichwörter:

Intramolekulare Kommunikation ·
Metallierungen ·
Organometallchemie ·
Porphyrinoide ·
Syntheseverfahren

Professor Gerard van Koten
zum 65. Geburtstag gewidmet



Die Koordinationschemie der Porphyrine dreht sich vornehmlich um den Einbau von Metallionen unterschiedlicher Ladung und Größe in den Tetrapyrrolkern, um Metalloporphyrine mit neuen Eigenschaften zu erhalten. Eine Organometallchemie der Porphyrine muss sich aber nicht zwangsläufig auf das im Porphyrinkern gebundene Metallion beschränken, sondern sie kann sich auch auf die Molekülperipherie erstrecken: Der Porphyrinmakrocyclus kann durch direkte Metallierung in meso- oder β -Stellung modifiziert oder aber mit Liganden verknüpft werden, die anschließend eine Metallierung eingehen. Dieser Aufsatz beschreibt Synthesestrategien für Porphyrine mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen in der Molekülperipherie. Die beachtenswerten Ergebnisse, die hierbei erzielt wurden, heben die Bedeutung dieses Forschungsgebiets hervor und zeigen Perspektiven auf.

1. Einleitung

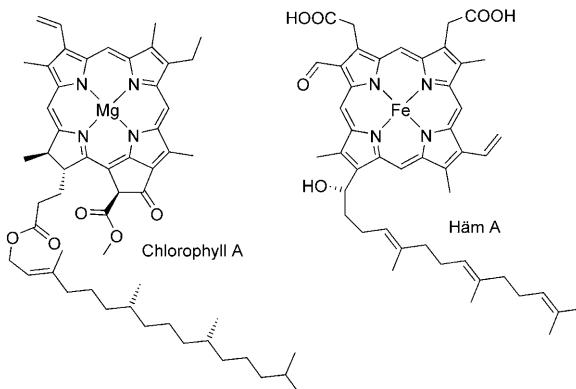
Die Chlorophyll- und Häm-Farbstoffe sind das Herzstück der Reaktionskette, die Lebewesen zur Energiegewinnung dient. Sie stehen daher seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der

Aus dem Inhalt

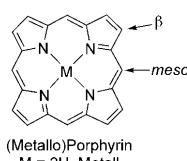
| | |
|---|------|
| 1. Einleitung | 7507 |
| 2. Synthese | 7508 |
| 3. An der Peripherie metallierte Porphyrine | 7509 |
| 4. Schlussbemerkungen | 7528 |

derem dadurch motiviert, dass Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin), ein Tetrapyrrol-Cobalt-Komplex, eine wichtige natürliche Organometallverbindung ist (Abbildung 1). Später erkannte man, dass die Koordinationschemie von Metalloporphyrinen nicht auf den

Tetrapyrrolkern beschränkt bleiben muss, sondern auch Veränderungen in seiner Peripherie einschließen kann. Daher wurden zahlreiche Liganden an Porphyrinsysteme geknüpft oder in diese eingebaut. Porphyrine wurden beispielsweise



wissenschaftlichen Forschung.^[1,2] Weil Porphyrine durch eine modulare Synthese leicht zugänglich sind, konzentrierte man sich besonders auf sehr ähnliche Verbindungen mit Tetrapyrrolstruktur.^[1,2] Porphyrine und ihre Metallkomplexe sind als funktionelle Bausteine unter anderem in der photodynamischen Therapie,^[3] photophysikalischen Anwendungen,^[4–6] Koordinationschemie^[7] und Katalyse^[8,9] vertreten. Der Porphyrinring bietet zwei verschiedene Substitutionsmöglichkeiten an vier meso- und acht β -Positionen. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit einem relativ jungen Forschungsgebiet: Porphyrine, die – zumeist über eine meso- oder β -Position – mit Organometallzentren verbunden sind.



Seit der Entdeckung der Metalloporphyrine wurden ihre axiale Koordination^[10–12] und Organometallchemie^[13–15] ausführlich untersucht. Diese Bestrebungen wurden unter an-

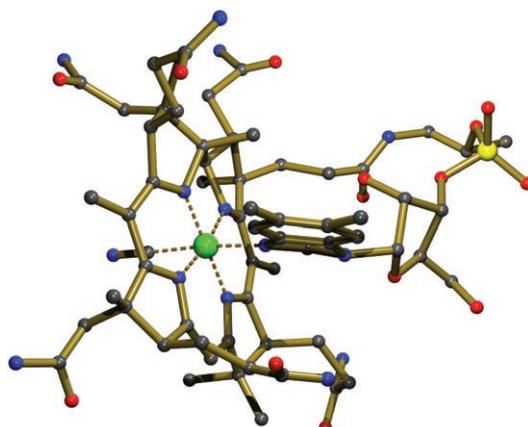


Abbildung 1. Struktur des metallorganischen Fragments in Vitamin B₁₂ aus der Kristallstrukturanalyse. Co grün, O rot, N blau, P gelb.

mit Kronenethern,^[16] Phosphanen,^[17–20] Pyridinen,^[21–30] Bipyridinen,^[31–33] Phenanthrolinen,^[34–38] Terpyridinen,^[39–43] Carboxylaten,^[44,45] Imidazolen^[46] sowie mit anderen Porphyrinen funktionalisiert.^[21,47–52] Ein weiteres interessantes Beispiel sind die N-invertierten Porphyrine, in denen ein Pyrrolring verdreht ist. Diese Verbindungen können im Inneren des Porphyrinsystems ein Metallatom aufnehmen und über das äußere Stickstoffatom gleichzeitig als einzähnige Liganden an ein weiteres Metallzentrum binden.^[53–57] In allen

[*] Dr. B. M. J. M. Suijkerbuijk, Prof. Dr. R. J. M. Klein Gebbink
Faculty of Science, Chemical Biology & Organic Chemistry
Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31) 30-252-3615
E-Mail: r.j.m.kleingebbink@uu.nl

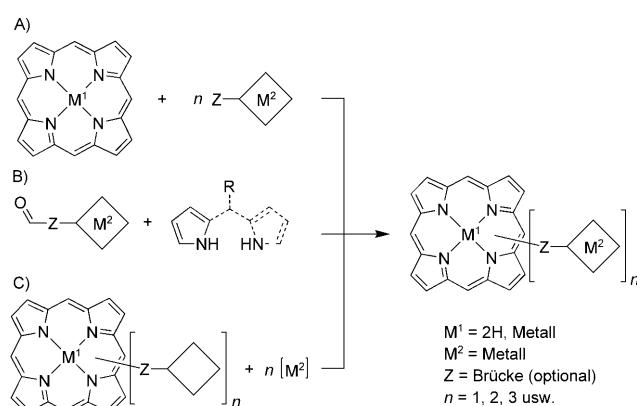
Fällen wurden an der Peripherie gebundene Metallzentren wegen ihrer charakteristischen elektronischen und photo-physikalischen und/oder Koordinationseigenschaften eingeführt. Dieses Gebiet der Porphyrinforschung lieferte einige äußerst interessante Ergebnisse. Beispielsweise gelang Sauvage et al. die Komplexierung von zwei mit Metallocporphyrin verknüpften Terpyridylgruppen an mehrere Metallzentren (Ir, Ru, Rh), die in einer durch die Bis(terpy)-Metall-Einheit vermittelten, lichtinduzierten Ladungstrennung resultierte.^[40–42,58] Pyridin- und Imidazol-substituierte Metallocporphyrine wurden auch zum Aufbau von Multiporphyrinsystemen über intermolekulare Koordination komplementärer Lewis-saurer und -basischer Gruppen eingesetzt. Kürzlich kombinierten Reek et al. Zinkporphyrine mit P,N-Liganden, um Bibliotheken von supramolekularen Katalysatoren aufzubauen.^[59,60]

Auch das Interesse an Porphyrinen mit peripheren Organometallsubstituenten, in denen die Metallzentren über eine oder mehrere Kohlenstoff-Metall-Bindungen kovalent angeknüpft sind, nimmt zu. Auf diese Weise angebundene Organometallkomplexe zeigen abweichende Stabilitäten und eine andere intramolekulare elektronische Kopplung als entsprechende diskrete Komplexe, was zu einer eigenständigen Dynamik und Koordinationschemie führt. Obgleich schon etliche dieser Komplexe bekannt sind, steht eine allgemeine Zusammenfassung unseres Wissens noch aus. Einige Übersichten behandeln die Synthese von Porphyrinen mit peripheren Metallzentren durch Koordination von peripheren Liganden, insbesondere zu anderen Metallocporphyrinen.^[61–63] In diesem Aufsatz fassen wir die Literatur zu Porphyrinen mit peripheren Organometalleinheiten zusammen. Dabei werden Verbindungen berücksichtigt, die eine oder mehrere Kohlenstoff-Metall-Bindungen enthalten. Zu Beginn werden einige allgemeine Betrachtungen zur Synthese angestellt, etwa in welchem Syntheseschritt eine Organometallgruppe am Porphyrinsystem eingeführt werden sollte. Danach werden die Verbindungen hinsichtlich der metallorganischen Komponente in Gruppen eingeteilt; ein besonderes Augenmerk richtet sich auf die Anknüpfung der Organometallverbindung an das Porphyrinsystem im Zuge der Synthese. In den meisten Fällen werden auch die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen betrachtet. Der Abschnitt 3.3 zu ringmetallierten Porphyrinen behandelt nicht nur die letztlich isolierten Organometallverbindungen,

sondern auch kurzlebige Organometallspezies, die im Verlauf der katalytischen Funktionalisierung eines Porphyrins auftreten. Bei dem enormen Umfang an Berichten zu an der Peripherie metallierten Porphyrinen ist es unmöglich, alle Strukturen einzeln zu erwähnen. Aus diesem Grund haben wir eine Auswahl getroffen, die unserer Meinung nach die vielfältigen Synthesen, Strukturen und Funktionen dieser Verbindungsklasse widerspiegelt.

2. Synthese

Grundsätzlich können zur Synthese an der Peripherie metallierter Porphyrine drei Wege eingeschlagen werden (Schema 1). Die Route A beruht auf der Verknüpfung von



Schema 1. Drei allgemeine Synthesestrategien für an der Peripherie metallierte Porphyrine.

Organometallgruppen mit einem (Metallo)Porphyrin. In vielen Fällen gelang dieser Schritt durch eine (metallvermittelte) Kupplung der Organometallverbindung an das Porphyrin. Jedoch erfordert diese Reaktion, dass die Substrate unter den häufig basischen Bedingungen stabil sind und dass die Reagenzien keine Metallierung oder Transmetallierung des Metallocporphyrins bewirken. Um diese unerwünschten Reaktionen zu vermeiden, entwickelten Lindsey et al. eine kupferfreie Sonogashira-Reaktion zur Modifizierung der freien, nicht an ein Metallion gebundenen Porphyrinbase; so



Bart Suijkerbuijk wurde 1979 in Roosendaal (Niederlande) geboren. Er erhielt 2002 seinen MSc. und promovierte 2007 in Chemie an der Universität Utrecht (Niederlande) über Pinzett-Porphyrin-Hybride bei Prof. Gerard van Koten und Prof. Bert Klein Gebbink. Anschließend arbeitete er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Caroline Springer am Institute of Cancer Research in Sutton, London. Er befasst sich derzeit mit dem Design und der Entwicklung von Kinaseinhibitoren als Tumortherapeutika.



Bert Klein Gebbink, geboren 1969 in Lichtenvoorde (Niederlande), promovierte 1998 an der Universität Nijmegen bei Prof. R. J. M. Nolte über supramolekulare und bioanorganische Chemie. Nach einem Forschungsaufenthalt an der Stanford University in der Gruppe von Prof. T. D. P. Stack setzte er seine akademische Laufbahn 1999 als Postdoktorand bei Prof. G. van Koten an der Universität Utrecht fort. In derselben Gruppe wurde er 2002 Assistant Professor und 2005 Associate Professor, bevor er 2006 zum ordentlichen Professor ernannt wurde. Sein Interesse gilt der homogenen Katalyse und der bioanorganischen Chemie.

wird die Koordination von Kupfer verhindert, die mit CuI als Cokatalysator auftritt.^[64] Da nahezu alle Porphyrinsynthesen auf einer säurekatalysierten Kondensation von Polypyrrolen mit Aldehyden beruhen, können Porphyrine mit peripheren Kohlenstoff-Metall-Bindungen auch durch eine entsprechende Funktionalisierung eines oder beider Reaktionspartner erhalten werden (Route B, Schema 1). Dieser Ansatz kann allerdings nur dann erfolgreich verlaufen, wenn der metallorganische Baustein gegenüber Lewis- oder Brønsted-Säuren beständig ist, was eher selten der Fall ist. In diesem Zusammenhang wurden häufig funktionalisierte Arylaldehyde verwendet (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2), Organometallpyrrole wurden unseres Wissens hingegen noch nicht eingesetzt. Allerdings sind einige [2+2]-Reaktionen bekannt, in denen in 5-Stellung metallierte Dipyrromethane als Quelle für den Metalloliganden dienen (siehe Abschnitt 3.1).

Bei Route C werden zunächst Liganden an das Porphyrin geknüpft. Diese Liganden können Teil des Tetrapyrrol-Makrocyclus sein, sie können aber auch an den Porphyrinring anelliert oder über eine Brücke mit diesem verbunden sein. Eine anschließende Metallierung führt zum gewünschten, an der Peripherie metallierten Komplex. Wenn das Porphyrin als freie Base vorliegt, ist der Ablauf der Metallierung von großer Bedeutung: Die Ausgangsverbindung hat mehrere Ligandenstellen, und daher können nur orthogonale Methoden die Selektivität jedes Metallierungsschritts garantieren. Sind solche Methoden nicht verfügbar, sollte man mit dem am stärksten differenzierenden Metallierungsschritt beginnen. Dabei wird eine bestimmte Ligandenstelle geschützt, sodass die andere metalliert werden kann. Dieser Ansatz wird beispielsweise durch die Mercurierung des Rings von Deutero-porphyrin IX veranschaulicht (Abschnitt 3.3.1).^[65] Vor der Behandlung dieses Porphyrins mit HgOAc sollte der Makrocyclus mit Cu^{II} oder Zn^{II} blockiert werden, um die Bindung von Quecksilber zu verhindern.^[66,67] Die Reagenzien zur Einführung von Kupfer und Zink bewirken wiederum keine elektrophile Addition an der Peripherie.

Die für Organometallverbindungen charakteristische Reaktivität und Labilität bezüglich der C-M-Bindungsspal-
tung erfordert eine sorgfältige Syntheseplanung.^[68] In diesem Aufsatz möchten wir anhand von Beispielen einige Anre-
gungen hierzu geben.

3. An der Peripherie metallierte Porphyrine

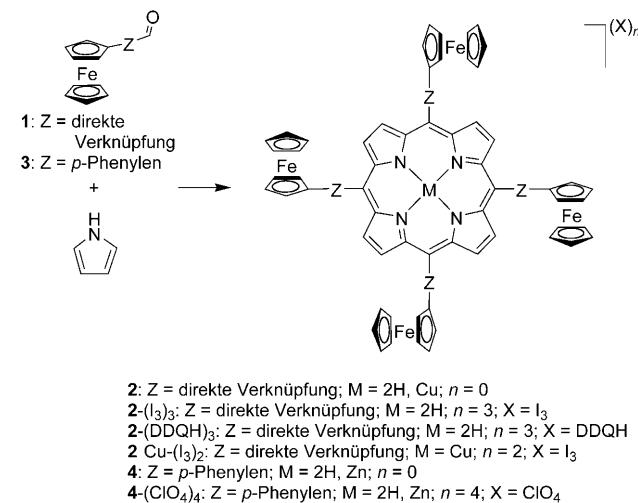
3.1. Ferrocen-Porphyrin-Hybride

Ferrocensubstituierte Porphyrine sind zweifellos die am intensivsten untersuchte Klasse an der Peripherie metallierter Porphyrine. Ferrocen- und Porphyrineinheiten wurden aus mehreren Gründen häufig kovalent verbunden (sogar über die axialen Positionen von Metalloporphyrinen).^[69,70] Da sowohl die Ferrocengruppe als auch die Porphyringruppe ein reversibles Redoxverhalten aufweisen, kann der Zusammenschluss der beiden Gruppen in einem Molekül zu interessanten elektrochemischen Einheiten führen, vorausgesetzt, zwischen den Komponenten im Grundzustand ist eine elektronische Kommunikation gewährleistet.^[71] Die Verknüpfung

von Ferroceneinheiten mit Porphyrinen ist besonders interessant, weil thermodynamische Betrachtungen anzeigen, dass Ferrocen den Singulett-Anregungszustand von Porphyrinen reduzieren kann. Daher können Porphyrin-Ferrocen-Hybridmoleküle in verschiedenen photochemischen Einheiten verwendet werden, unter anderem auch in molekularen Donor-Akzeptor-Modellverbindungen für die ersten Schritte der Photosynthese. Ein weiterer Vorteil der Ferroceneinheit ist die relative leichte Rotation der beiden Cyclopentadienylringe um die Cp-Fe-Cp-Achse.^[72] Folglich führt die Verbindung eines Porphyrins zu einer weiteren funktionellen Einheit über eine Ferrocenylbrücke dazu, dass die beiden Einheiten viele relative Orientierungen einnehmen können, was für Anwendungen günstig sein kann. Die geringe Reaktivität der Ferrocengruppe in Ferrocen-Porphyrin-Verbindungen ermöglicht außerdem selektive Metallierungen des Porphyrinteils, bei denen die Ferrocenylgruppen nicht angegriffen werden. Wir haben versucht, die Literatur entsprechend den erwähnten Funktionen des Ferrocens zu klassifizieren, doch ein großer Teil der Forschung auf diesem Gebiet lässt sich nur schwer eindeutig einordnen.

3.1.1. Synthese und elektronische Kommunikation

Als erstes Ferrocenylporphyrin wurde *meso*-Tetra-ferrocenylporphyrin (**2**) im Jahr 1977 von Wollmann und Hendrickson^[73] nach der Adler-Methode aus Pyrrol und Formylferrocen (**1**) in siedender Propionsäure erhalten.^[74] Die chromatographische Reinigung ergab 40% einer Mischung von Atropisomeren (Schema 2), und eine gründliche



Schema 2. Die meso-Tetraferrocenylporphyrine von Hendrickson (2)^[73] und Bruice (4).^[77]

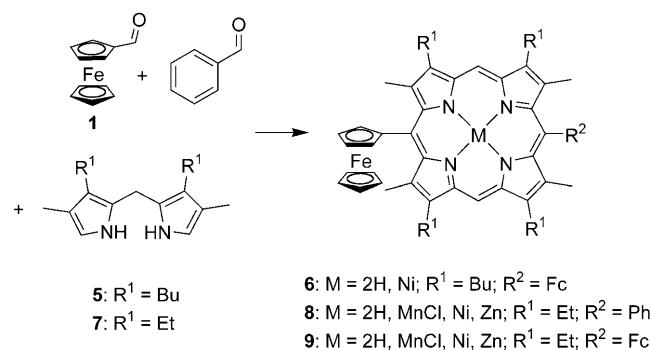
Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektren überzeugte die Autoren davon, dass die Synthese erfolgreich verlaufen war. Der Kupfer(II)-Komplex **2Cu** wurde durch Metallierung von **2** mit Kupferacetat synthetisiert.^[73] Auf der Grundlage von UV/Vis- und Tieftemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-spektroskopischen Daten der doppelt oder dreifach oxidier-

ten Spezies **2**-(I₃)₃, **2**Cu-(I₃)₂ und **2**-(DDQH)₃ wurde angenommen, dass zwischen den π -Elektronen der Porphyrineinheit und der *meso*-Ferrocenylgruppen eine starke Wechselwirkung besteht. Diese beruht vermutlich auf der annähernd coplanaren Anordnung des Porphyrins und der *meso*-Cyclopentadienylgruppen, die wiederum durch sterische Wechselwirkungen zwischen den β -Wasserstoffatomen und den Ferrocenylgruppen zustandekommt. Später wurde ermittelt, dass die Porphyrinfluoreszenz in **2** durch die peripheren Ferrocenylgruppen nahezu vollständig gelöscht wird.^[75,76]

Meso-Tetrakis(4-ferrocenylphenyl)porphyrin (**4**), das in 15 % Ausbeute aus 4-Ferrocenylbenzaldehyd (**3**) und Pyrrol nach der Methode von Hendrickson synthetisiert wurde (Schema 2), lieferte ein UV/Vis-Spektrum, das dem von *Meso*-Tetraphenylporphyrin sehr ähnlich war.^[77] Der entsprechende Zink(II)-Komplex **4**Zn, der in 67 % Ausbeute aus **4** und Zinkacetat-dihydrat in einer siedenden Chloroform-Methanol-Mischung erhalten wurde, zeigt keinerlei elektro- nische Kommunikation im Grundzustand.

Die *meso*-Phenylengruppen von **4** sollten eine senkrechte Orientierung bezüglich des Porphyrinrings einnehmen, was zusammen mit der vermuteten Nichtcoplanarität der Ferrocenylgruppen und *meso*-Phenylengruppen zu einer starken Abnahme der Orbitalüberlappung zwischen dem Porphyrin- und den Ferrocensystemen führt. Diese Annahme wurde durch cyclovoltammetrische Messungen gestützt, die eine schwache Wechselwirkung im Grundzustand anzeigen. Die entsprechenden Tetrakisferrocenium-Derivate **4**-(ClO₄)₄ und **4**Zn-(ClO₄)₄ wurden elektrochemisch synthetisiert; ihre elektronischen Spektren entsprachen nahezu denen von **4** bzw. **4**Zn. Die Fluoreszenzabnahme des Porphyrin-Anregungszustands war viel schneller als der Elektronentransfer aus dem angeregten Singulettzustand des Porphyrins zu den Ferroceniumionen.

Die Ergebnisse von Hendrickson et al. veranlassten zahlreiche Forscher zur Synthese von Verbindungen, in denen Ferrocenfragmente direkt an die *meso*-Positionen des Porphyrinsystems gebunden sind. Mit β -Octaalkylporphyrinen wurde später die Coplanarität erhöht und damit die Wechselwirkung verstärkt. Dieser Effekt beruht auf der Nähe der Alkylgruppen zu den *meso*-Ferrocenylgruppen, deren Cyclopentadienylring in eine coplanare Orientierung zum Porphyrinring gezwungen wird, wie durch Röntgenkristalluntersuchungen bewiesen wurde.^[71,78-80] Durch eine Kondensation von Tetraalkyldipyromethan **5** mit Formylferrocen erhielten Burrell et al. ein einziges Atropisomer von Bis(ferrocenyl)porphyrin **6** in einer hohen Ausbeute von 58 % (Schema 3, Abbildung 2).^[71] Da die beiden Ferrocenylgruppen über die Porphyrineinheit elektronisch wechselwirken können, wurden in den Cyclovoltammogrammen der freien Verbindung und ihres Nickel(II)-Komplexes **6**Ni je zwei reversible Redoxwellen beobachtet ($\Delta V = 190$ bzw. 410 mV). Do und Kim et al. synthetisierten ein analoges *meso*-Ferrocenylporphyrin mit Ethylsubstituenten an den Positionen 2, 8, 12 und 18. Durch Kondensation von Dipyromethan **7** mit Formylferrocen in Methanol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und anschließende Oxidation mit *p*-Chloranil wurde **9** in 49 % Ausbeute erhalten (Schema 3).^[79]



Schema 3. Mono- und Bisferrocenylporphyrine nach Burrell (**6**)^[71] und Do und Kim (**8,9**).^[78-80]

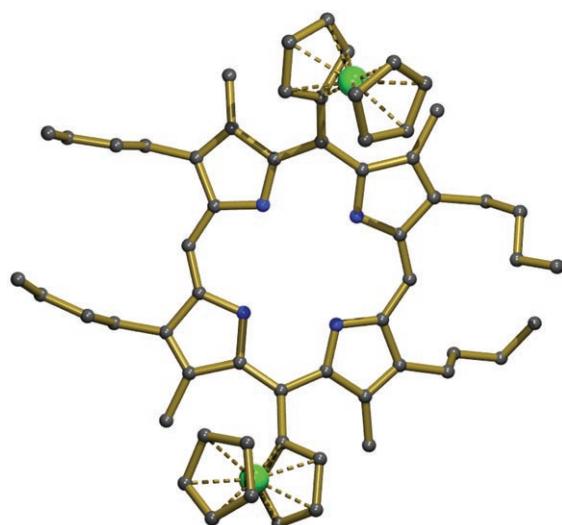
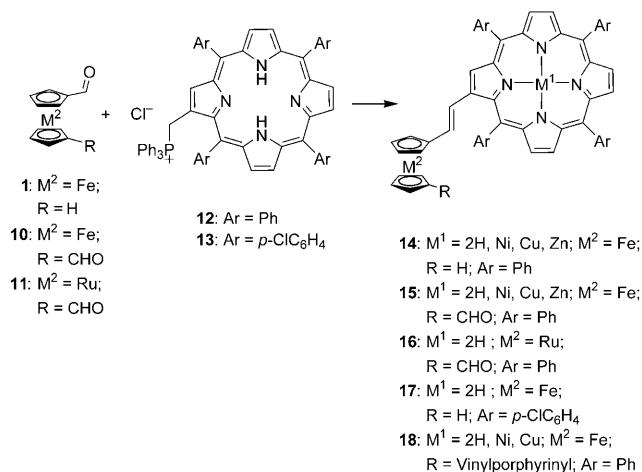


Abbildung 2. Struktur des freien Porphyrins **6** im Festkörper. Fe grün, N blau.

Zur Synthese des ähnlichen Monoferrocenylporphyrins **8** wurde eine 1:1-Mischung aus Formylferrocen und Benzaldehyd mit 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyromethan in Acetonitril mit einer stöchiometrischen Menge Trichlorsäure umgesetzt. Das Kondensationsprodukt wurde mit *p*-Choranol oxidiert, und nach Säulenchromatographie wurde das gewünschte Porphyrin in 27 % Ausbeute isoliert (Schema 3).^[80] Da die Ferroceneinheit relativ reaktionsträge ist, gelingt die Metallierung des freien Porphyrins (**8** oder **9**, mit M = 2H) mit Mn^{III}, Ni^{II} und Zn^{II} durch Behandlung einer siedenden Lösung in CHCl₃ mit gesättigten Methanolösungen der entsprechenden Metallsalze MnCl₂·4H₂O, Ni(OAc)₂·4H₂O bzw. Zn(OAc)₂·2H₂O. Dabei entstanden die Metalloporphyrine **8M** und **9M** in 58 %, 95 % bzw. 77 % Ausbeute.^[78] Die fast coplanare Ausrichtung der Ferrocen- und Porphyrinkomponenten in diesen Verbindungen lässt sich aus den Cyclovoltammogrammen ableiten. Die Ferrocenylgruppen in den monosubstituierten Verbindungen sind oxidationsempfindlicher als Ferrocen, was auf eine starke elektronenschiebende Wirkung des Porphyrinsystems schließen lässt.

Interessanterweise verändert sich das Redoxpotential der Ferroceneinheiten bei Koordination unterschiedlicher Metallzentren im Porphyrin. Während die *meso*-Ferrocenylgruppe in der elektronenarmen Verbindung **8**MnCl keine Oxidation einging, gelang die Oxidation in den elektronenreicherem Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexen **8**Ni bzw. **8**Zn. Die Bis(ferrocenyl)metalloporphyrine **9**M zeigten, ähnlich wie die Systeme **6** von Burrell, eine starke Kommunikation zwischen den Ferrocenylgruppen in 5- und 15-Stellung des Porphyrinsystems. Die Kopplung ist im Nickelkomplex **9**Ni am stärksten und im entsprechenden Mangankomplex **9**MnCl am schwächsten. Später wurden ähnliche Mono-ferrocenyldivinylporphyrine synthetisiert, die als Monomere für Porphyrinpolymere bestimmt waren.^[81] Zwar konnten Co^{II}- und Ni^{II}-Zentren eingeführt werden, die Komplexe bildeten aber nicht die erwarteten Polymerfilme.

Burrell et al. erforschten auch Porphyrine, die über konjugierte Brücken mit Metallocenen verknüpft sind. Durch eine Wittig-Reaktion wurde 1,1'-Diformylferrocen (**10**) mit 0.25 Äquivalenten des makrocyclischen Phosphoniumsalzes **12** in hoher Ausbeute zu einer *cis-trans*-Mischung von Mono- β -porphyrinylferrocen (**15**) umgesetzt (Schema 4).^[82] Diese

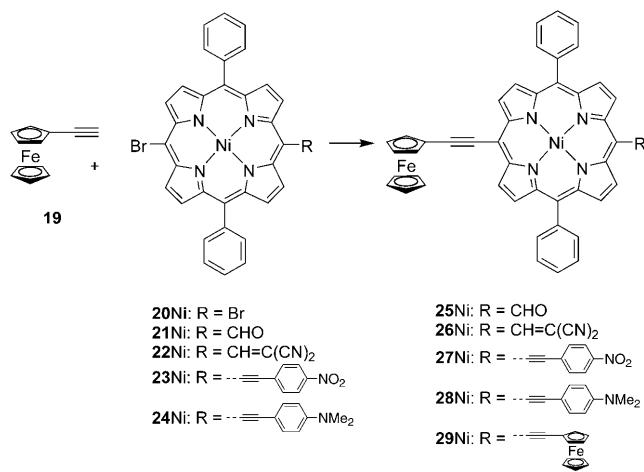


Schema 4. Synthese von β -Metallocenylvinylporphyrinen nach Burrell et al.^[82, 83]

Verbindung reagierte mit einem weiteren Äquivalent **12** zum Bis(porphyrin)ferrocen **18**. Später ergaben analoge Reaktionen mit derivatisierten Ferrocenen sowie mit einem Ruthenocen die β -vinylischen Metallocenyltetraphenylporphyrine **14-18** (Schema 4).^[83]

Die Cu^{II}-, Ni^{II}- und Zn^{II}-Komplexe von **14**, **15** und **18** wurden mit den entsprechenden Acetaten in nahezu 90% Ausbeute hergestellt. Trotz der konjugierten Verknüpfung zwischen der redoxaktiven Metalloceneinheit und den β -Positionen des Porphyrins konnte durch CV- und UV/Vis-Spektroskopie nur eine geringe elektronische Kommunikation im Grundzustand nachgewiesen werden.

Ng et al.^[84, 85] untersuchten den Effekt einer Ethinylbrücke zwischen der *meso*-Position des Porphyrins und einer Ferrocenylgruppe (Schema 5). Das Bis(ferrocenylethynyl)porphyrin **29**Ni wurde durch eine Sonogashira-Kupplung von



Schema 5. Synthese von *meso*-Ferrocenylethynylporphyrinen nach Ng et al.^[84, 85]

Dibromporphyrin **20**Ni mit Ferrocenylethyn (19) unter [PdCl₂(PPh₃)₂]/CuI-Katalyse in Triethylamin/THF in 66% Ausbeute erhalten.^[85]

Später wurden durch ähnliche Methoden die „Push-pull“-Porphyrine **25**Ni-**28**Ni aus **19** und den Monobromporphyrinen **21**Ni-**24**Ni in guten Ausbeuten synthetisiert (36–78%).^[84] Trotz der Alkinylbrücke zwischen dem Porphyrin und den Ferrocenegruppen wurde keine signifikante elektro- nische Kommunikation zwischen dem Porphyrin und dem Ferrocen oder zwischen den Ferrocenegruppen über das Porphyrinsystem wahrgenommen. Eine Röntgenkristallstruktur- analyse ließ erkennen, dass diese fehlende Kommunikation auf einer fast rechtwinkligen Ausrichtung des Cyclopenta- dienylrings zur Porphyrinebene beruhen könnte (Abbildung 3). Untersuchungen zur Struktur in Lösung, die diese Annahme stützen könnten, stehen aber noch aus.

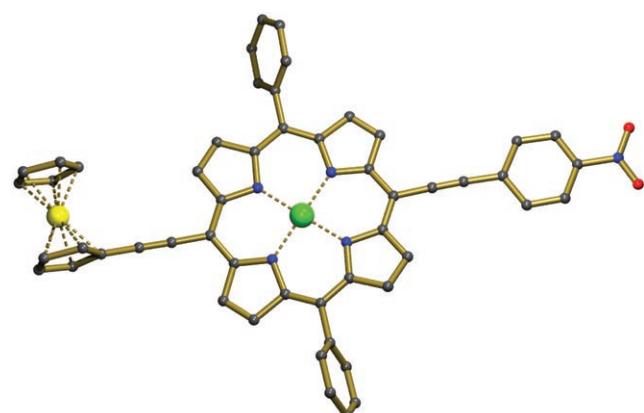
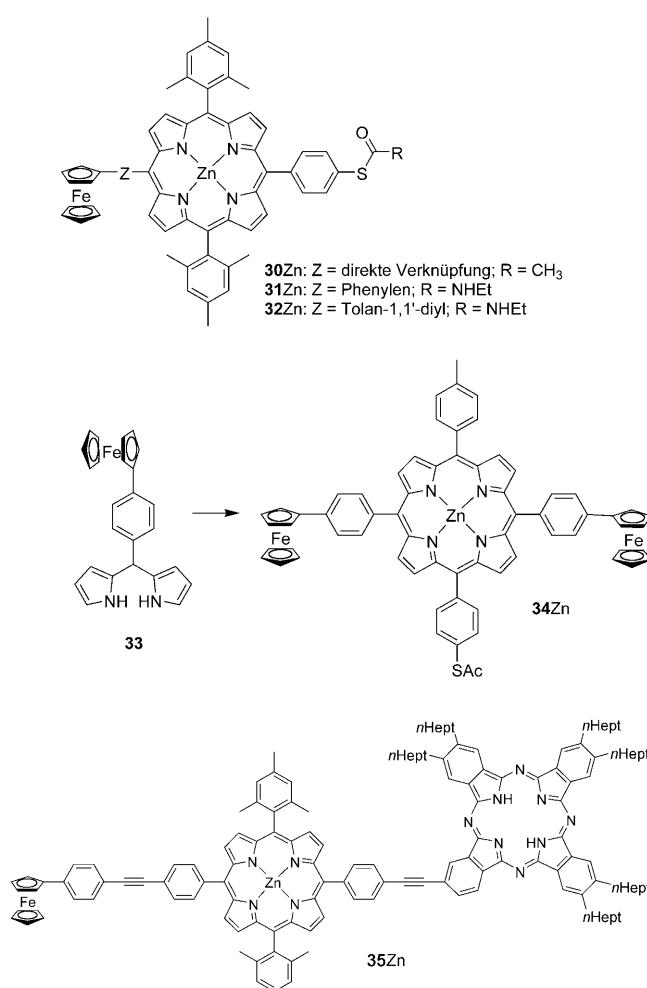


Abbildung 3. Die Struktur von **27**Ni im Festkörper mit orthogonaler Ausrichtung des Ferrocen-Cyclopentadienylrings und des Porphyrinsystems. Ni grün, Fe gelb, N blau, O rot.

Lindsey et al. studierten Porphyrine mit Ferroceneinheiten,^[86-89] da diese Verbindungen in Datenspeichern zum Einsatz kommen könnten. In Anlehnung an einen Ansatz für

molekulare binäre Speichermedien entwarfen Bocian, Kuhr und Lindsey Ferrocen-Brücke-Porphyrin-Moleküle, die (geschützte) Thiolgruppen zur Bildung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) auf Goldoberflächen enthalten. Durch Kondensation eines Dipyrromethans mit einem Benzolthiolcarbaldehyd und Ferrocencarboxaldehyd, 4-Ferrocenylbenzaldehyd oder einem durch Diphenylethinh verknüpften Ferrocenaldehyd wurden die Zink(II)-Komplexe **30**–**32**Zn der gewünschten *trans*-Ferrocenylthiophenylporphyrine in 37, 19 bzw. 7% Ausbeute erhalten (Schema 6).



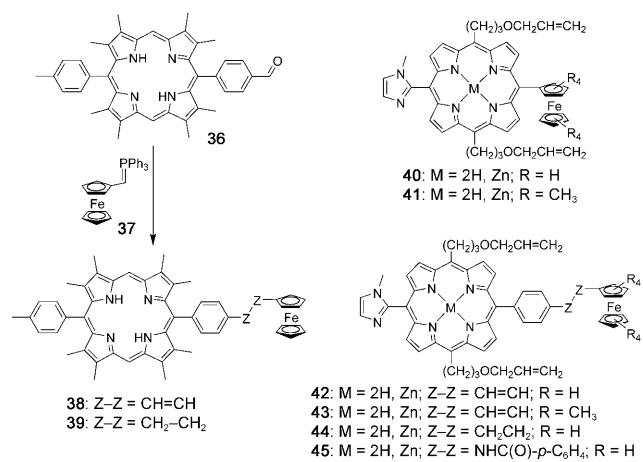
Schema 6. Synthese von Ferrocenylporphyrinen nach Lindsey et al.^[87-89]

In diesen Synthesen trat an die Stelle der Oxidation des intermediären Porphyrinogens mit 2,3-Dicyan-5,6-dichlorbenzochinon (DDQ) unter sauren Bedingungen eine Oxidation mit *p*-Chloranil unter neutralen Bedingungen, um die Ferrocenylgruppen nicht anzugreifen. Cyclovoltammetrische Messungen zeigten, dass, mit Ausnahme der direkten Verknüpfung des Ferrocens zum Porphyrin, die Ferrocen- und Porphyrinkomponenten im Grundzustand nicht elektronisch gekoppelt sind. Ein ähnliches Porphyrin mit zwei Ferrocenylgruppen und einer Acetylthiofunktion (**34**Zn) wurde aus Ferrocendipyrromethan **33**, *p*-Tolualdehyd und 4-(*S*-Acetylthio)benzaldehyd synthetisiert, es wurde jedoch kein Einfluss

auf die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen dem Porphyrin und den Ferrocenylgruppen beobachtet.^[87] Kürzlich funktionalisierte dieselbe Forschergruppe Porphyrine mit tripodalen Thiolderivaten, um fester gebundene SAMs zu erhalten. Zur elektronischen Informationsspeicherung wurde erneut eine Ferroceneinheit angefügt.^[88] Darüber hinaus führte die Anknüpfung einer Ferrocengruppe durch Sono-gashira-Kupplung eines Ethinylporphyrins mit 4-Ferrocenyl-iodbenzol in 15% Ausbeute zur Ferrocen-Porphyrin-Phthalocyanin-Triade **35**Zn (Schema 6).^[89] Auch in diesem Fall wurden keine Wechselwirkungen im Grundzustand beobachtet, doch Messungen ließen eine erhebliche Lösung der Porphyrinfluoreszenz erkennen. Bei Oxidation der Ferrocenylgruppe vor der Anregung wurde die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Die Autoren halten einen Einsatz dieser Konstrukte in optoelektronischen Gattern für möglich.

3.1.2. Photosynthese-Modellverbindungen

Ferrocenylgruppen sind in der Lage, den photochemisch angeregten Zustand des Porphyrinsystems zu reduzieren. In den frühen neunziger Jahren wurden *meso*-Diaryl- β -octaalkylporphyrine synthetisiert, die über eine Vinyliden- (**38**) oder Ethylenbrücke (**39**) mit einer Ferroceneinheit verknüpft sind (Schema 7).^[90] Anders als bei Burrells Vorgehensweise



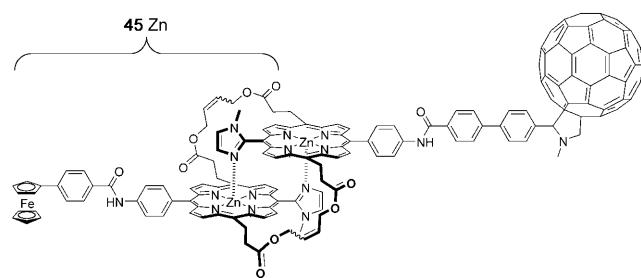
Schema 7. Ferrocenylporphyrine nach Wrighton^[90] (links) und Kobuke^[91-93] (rechts).

(Schema 4) wurde die Ferrocengruppe in diesem Fall durch eine Wittig-Reaktion mit dem Porphyrin verbunden. Ein Arylaldehyd-Porphyrin **36** reagierte mit einem Ferrocenyl-Phosphorylid **37** in 82% Ausbeute zum Porphyrin-Ferrocen-Produkt **38** mit Vinylidenbrücke, das als eine Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere (73:27) erhalten wurde. Das Porphyrin-Ferrocen-Konstrukt **39** mit Ethylenbrücke wurde durch Reduktion von **38** mit H₂ an Pd/C erhalten. Die inter- und intramolekulare Lösung des Singulett-Anregungszustands des Porphyrinsystems durch die Ferroceneinheit wurde unter anderem mit transiente Absorptionsspektroskopie, Cyclovoltammetrie und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Während UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie für

38 und **39** nur eine geringe elektronische Wechselwirkung im Grundzustand andeuteten, wurde für beide Verbindungen eine Fluoreszenzlösung um 62% bzw. 16% gegenüber Vergleichsverbindungen ohne angebundene Ferrocengruppe beobachtet. Die Fluoreszenzlösung wurde der intramolekularen Reduktion des angeregten Singulettzustands der Porphyrineinheit durch die Ferrocenylzentren zugeschrieben.

Kürzlich synthetisierten Kobuke et al. ähnliche Ferrocen-Porphyrin-Konstrukte (Schema 7, rechts).^[91] In diesem Ansatz wurde 5-(3-Allyloxypropyl)dipyrromethan mit 1-Methyl-2-imidazolcarboxaldehyd und einem Ferrocenylaldehyd im Verhältnis 2:1:1 kondensiert. Die *trans*-AB₂C-Porphyrine **40–44** wurden in 23, 8, 15, 26 bzw. 17% erhalten. Die Octamethylferroceneinheit wurde aufgrund ihres höheren Reduktionsvermögens eingesetzt. Das Metallzentrum der Zink(II)-Porphyre **40 Zn–44 Zn** ließ sich mit Zn(OAc)₂ · 2H₂O in MeOH/CH₂Cl₂ in Ausbeuten über 90% einführen.

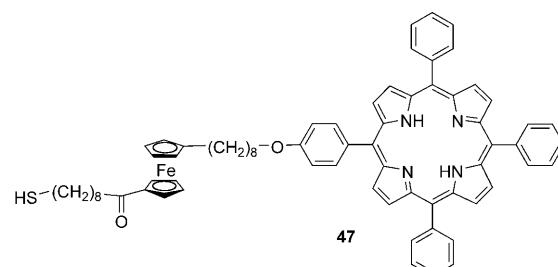
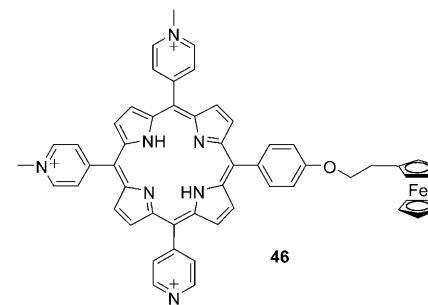
Wenn keine koordinierenden Lösungsmittel vorhanden sind, bilden diese Verbindungen verschoben-cofaciale Dimere. Im Grundzustand wird nur für die direkt verbundenen Ferrocenylporphyrine **40** und **41** eine elektronische Kommunikation wahrgenommen, wobei **41** mit der Octamethylferrocen-Komponente eine stärkere Kopplung zeigt. Diese von der Brücke abhängige Wechselwirkung wurde auch für den angeregten Zustand beobachtet. Während für das Porphyrin in **40** und **41** eine vollständige Fluoreszenzlösung auftritt, nimmt die Löscheffizienz für **42** und **43** stark ab. Für **44** wird die gesamte Fluoreszenz wiederhergestellt, was von den Ergebnissen von Wrighton zu Verbindung **39** abweicht. Bei den entsprechenden Zinkkomplexen **40 Zn–44 Zn**, die sich zu komplementären Dimeren organisieren, trat in allen Fällen, außer für **44 Zn**, eine vollständige Fluoreszenzlösung auf. Später synthetisierte die gleiche Forschungsgruppe ein verschoben-cofaciales Heterodimer, das aus **45 Zn** und einem mit Fullerenen verknüpften Imidazolylporphyrin besteht. Die Anordnung konnte durch Ringschlussmetathese fixiert werden und zeigte bei Photoanregung einen langlebigen ladungsgesetzten Zustand Fc⁺-(ZnP)₂-C₆₀[–].^[93] Die



Heterodimerisierung von **40 Zn–44 Zn** mit einem an Indiumzinnoxid(ITO) angeknüpften Imidazolylporphyrin und die anschließende Fixierung durch Olefinmetathese lieferten darüber hinaus Systeme, die anodische Photoströme erzeugen konnten.^[92]

Eine Fluoreszenzlösung wurde auch für das trikationische Porphyrin **46** beobachtet, an das eine Ferroceneinheit über eine Phenylethylether-Brücke kovalent gebunden ist.^[94]

Bei der Einschiebung des polaren Porphyrinteils von **46** in DNA wurde noch immer ein starker Elektronentransfer vom Ferrocen zur Porphyrineinheit wahrgenommen. Uosaki et al.

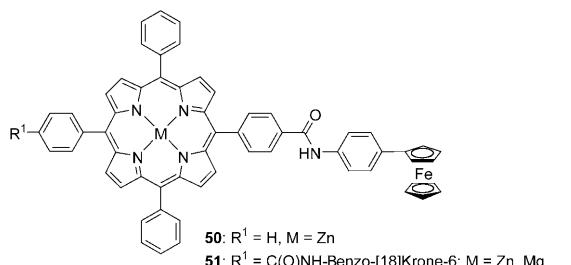
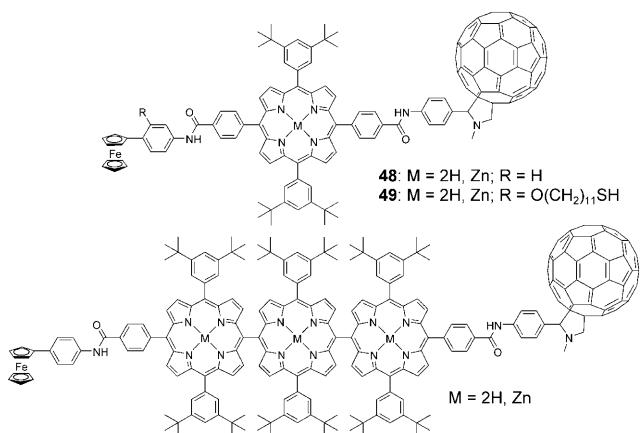


nutzten das Reduktionsvermögen der Ferrocenkomponente, um einen lichtinduzierten Elektronentransfer an einer selbstorganisierten Monoschicht hervorzurufen.^[95] Dazu wurde ein Molekül entworfen, in dem ein Porphyrinsystem zur Lichtabsorption, eine Ferroceneinheit zur Reduktion des Anregungszustands von Porphyrin und eine Thiolgruppe zur Verknüpfung mit Goldoberflächen kombiniert sind. Verbindungen wie **47** bilden selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) auf Gold und können bei der Einwirkung von sichtbarem Licht effizient einen Photostrom erzeugen. Winkelauflöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) und die elektrochemische Bestimmung der Bedeckung zeigten, dass die hohe Effizienz auf dem großen Abstand zwischen dem Porphyrin und der Goldschicht beruht.^[96]

Weil Ferrocenylgruppen den angeregten Porphyrinzustand reduzieren können, wurden Ferrocen-Porphyrin-Hybide häufig in Systemen für die künstliche Photosynthese verwendet. Besonders interessant sind die Ferrocen-(Porphyrin)_n-Fulleren-Konstrukte von Imahori, Ito, Fukuzumi und Mitarbeitern.^[97, 98]

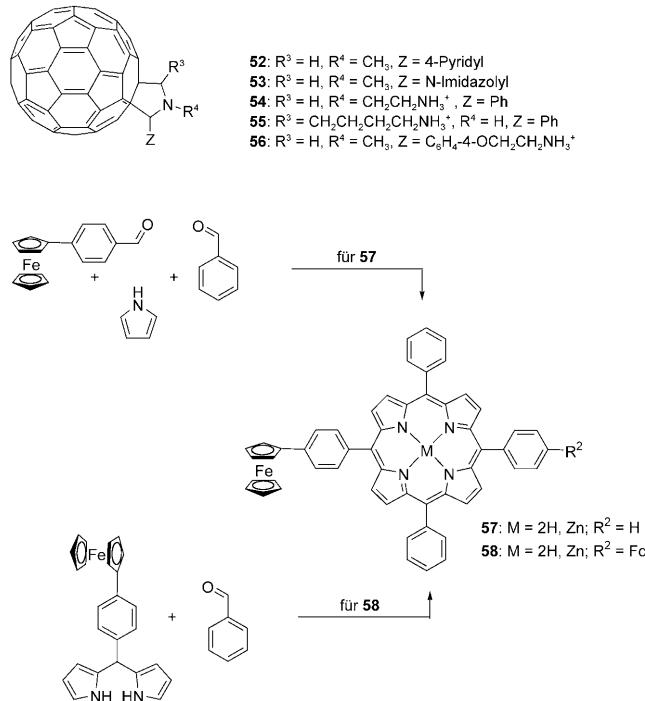
Nach der Synthese der Metalloporphyrin-Fulleren-Diaden zur Untersuchung von lichtinduzierten Charge-Transfer-Prozessen knüpften Imahori et al. mit Ferrocen einen weiteren Elektronendonator an die dem Fullerene gegenüberliegende Seite des Porphyrinsystems, wodurch molekulare Triaden erzeugt wurden.^[99–104] In ihrer Synthese reagierte 5,15-Bis(*p*-chlorcarbonylphenyl)-10,20-bis[3,5-bis(*tert*-butyl)phenyl]porphyrin mit einer Mischung aus funktionalisierten Anilinen in Pyridin zum gewünschten Monoferrocenylmono(*p*-formylphenyl)porphyrin (23% Ausbeute). Nach weiteren Reaktionen wurden schließlich die gewünschten Triaden erhalten (entweder mit **49** und **49 Zn**) oder ohne

Thiolfunktion (**48** und **48**Zn) auf der Ferrocenseite zur Immobilisierung an Gold).



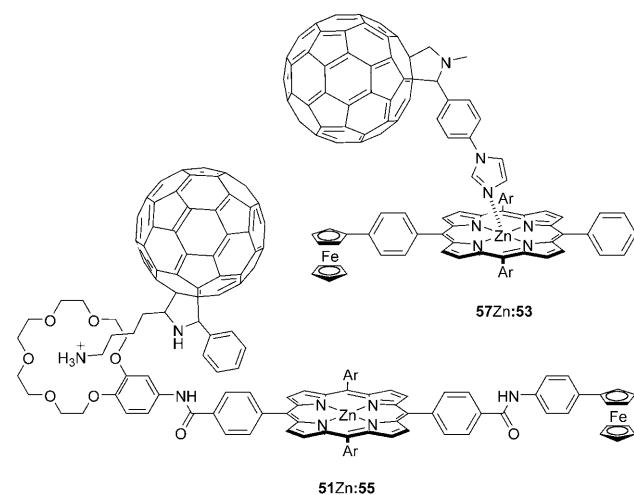
Wegen der vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften ihrer Triaden wurde versucht, 1) den Abstand zwischen den beiden Ladungen in den ladungsgtrennten Zuständen zu vergrößern, 2) die Lebensdauer solcher ladungsgtrennter Zustände zu verlängern und 3) die Quantenausbeute dieses Prozesses zu erhöhen, um so genau wie möglich die natürlichen Ladungstrennungsprozesse zu modellieren, die die Nutzung von Sonnenenergie ermöglichen. Während dieses „evolutionären“ Prozesses wurden mehrere Verbindungen synthetisiert, die jeweils eine Ferrocenylgruppe (die nach der lichtinduzierten Ladungstrennung als Ferrocenylkation vorliegt) und eine Fullerengruppe (die im Zuge der Ladungstrennung zum C₆₀⁺-Radikal anion reduziert wird) an den entgegengesetzten Molekülenden enthalten. Zuerst wurde eine zusätzliche Metalloporphyrineinheit zwischen Porphyrin und Ferrocen eingeführt.^[105,106] Anschließend wurden als neue Strukturelemente ein *meso*,*meso*-verknüpftes Porphyrindimer^[107] und -trimer (**48**)₃^[108] zwischen die Ferrocenyl- und Fullerenenden eingeschoben, was letztlich zu einem langlebigen ladungsgtrennten Zustand (0.53 s in gefrorenem DMF bei 163 K) mit einer sehr hohen Quantenausbeute von 83 % führte. Die Ferrocenylgruppe in diesen Triaden, Tetraden und Pentaden wurde stets durch die Reaktion einer Arylsäurechloridfunktion am Porphyrin mit einer Anilinfunktion am Ferrocen eingeführt.

Auf analoge Weise synthetisierten D’Souza und Ito et al. eine Reihe von Zink(II)-Porphyrinen mit Ferrocenylgruppen (Schema 8).^[109] Während die über eine Amidbindung verknüpften Diaden **50**Zn und **51**Zn auf ähnliche Weise wie die Porphyrinderivate **48** und **49** zugänglich waren, gelang die Synthese der beiden neuartigen Ferrocen-Zink(II)-Porphyrin-Hybride mit Phenylengruppen auf einem anderen Weg. Das Monoferrocenylporphyrin **57** wurde über eine statistische Adler-Kondensation von 4-Ferrocenylbenzaldehyd und Benzaldehyd (im Verhältnis 1:3) mit Pyrrol in 6.4 % Ausbeute erhalten. Das entsprechende *trans*-Bis(ferrocenyl)porphyrin wurde durch eine [2+2]-Kondensation von 5-(*p*-Ferrocenylphenyl)dipyrromethan und Benzaldehyd in Dichlormethan mit BF₃·OEt₂ als Katalysator synthetisiert. Die Oxidation des intermediären Porphyrinogens führte in 45 % Ausbeute zum gewünschten Porphyrin **58**. Die Reaktion dieser Zinkpor-



Schema 8. Synthese von Porphyrinen mit angeknüpften Ferroceneinheiten nach D’Souza et al.^[109,110]

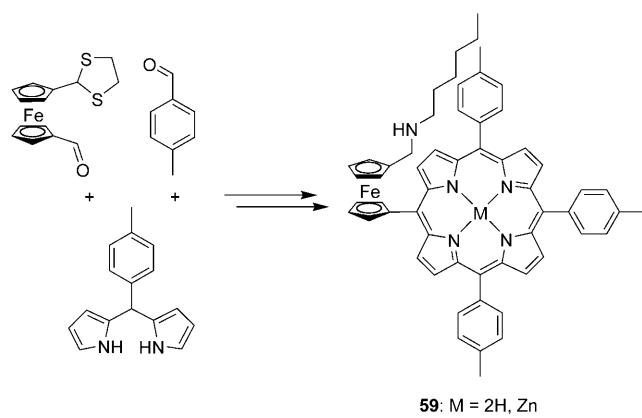
phyrine mit Fullenderivaten von Lewis-Basen wie Pyridin oder Imidazol (**52**, **53**) ergab supramolekulare Analoga des Systems von Imahori und Fukuzumi. Bei der Anlagerung der Lewis-Basen **52**–**56** durch Koordination der Stickstoffdono-



ren als axiale Liganden an das Zinkatom wurde ein effizienter Elektronentransfer vom Ferrocen zum angeregten Singulett-Zinkporphyrin beobachtet, der zu $\text{Fc}^+ \text{-ZnP:C}_{60}^-$ -Spezies führte. Die supramolekulare Wechselwirkung wurde durch die Einführung einer Kronenethereinheit in die Ferrocen-funktionalisierten Zink(II)- und Magnesium(II)-Porphyrine erweitert (siehe **51**).^[110] Supramolekulare Komplexe entstanden durch Reaktion dieser Verbindungen mit Fullerenen wie **54–56**, die primäre Ammoniumgruppen enthalten (beispielsweise **51Zn:55**). Diese Komplexe können bei Anregung auch vollständig ladungsgetrennte Zustände bilden.

3.1.3. Ferrocengruppen als Gelenke

Ferrocengruppen werden als Gelenke verwendet, um die relativen Anordnungen ihrer Substituenten anzupassen. Bucher, Moutet et al. nutzten in elektrochemischen Ferrocenyl-Porphyrin-Sensoren^[11] sowohl die strukturellen als auch die elektrochemischen Eigenschaften der Ferrocenylgruppe. Ferrocen wurde an der 1- und 1'-Position mit einer *meso*-Zink(II)-Porphyrinyl- und einer *N*-Hexylmethylenamingruppe funktionalisiert. Ein Schritt umfasste das selektive Anbringen eines Porphyrins an ein einfach geschütztes Di-formylferrocen nach der Methode von Lindsey mit Trifluor-essigsäure in Dichlormethan (Schema 9).

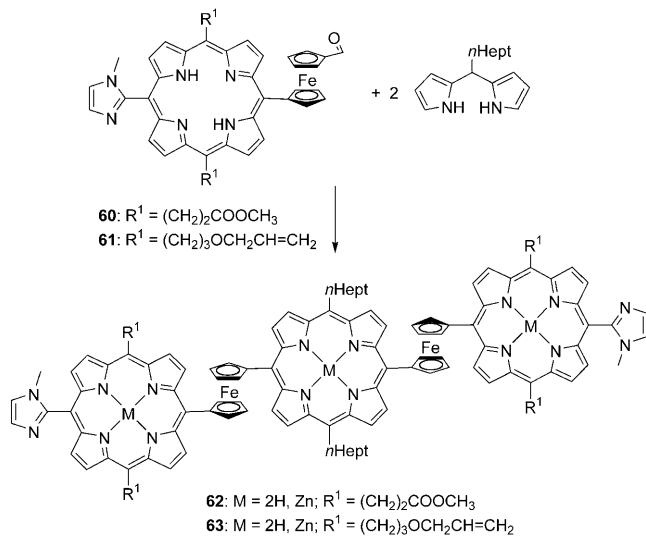


Schema 9. Anionensensoren von Moutet et al.^[111, 112].

Das Porphyrin **59** Zn dimerisiert in Lösung durch Amin-Zink-Koordination.^[113] Infolge der effizienten elektronischen Kommunikation zwischen den π -Systemen der Porphyrin- und Ferroceneinheiten bewirkt die Koordination einer Lewis-Base an das Zinkporphyrin charakteristische Verschiebungen des Redoxpotentials der Ferrocengruppe, die den elektro-chemischen Nachweis von Aminen ermöglichen. Durch Quaternisieren der Aminogruppe von **59** Zn mit Iodmethan entsteht eine kationische Zinkporphyrin-Spezies, die als ef-fektiver Anionensor NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- oder F^- durch ditope Bindung über das Zinkzentrum und die quartäre Ammoniumgruppe nachweist.^[112] Die Bindungsergebnisse führen zu anionenabhängigen Veränderungen der Redoxpotentiale der Ferrocenyl- und Porphyrineinheit.

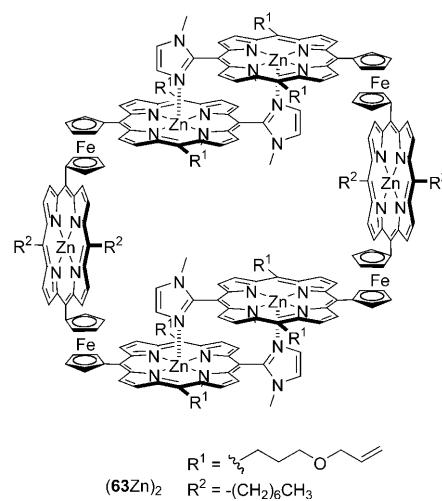
Kobuke et al. nutzten die Rotation der Cyclopentadienyleinheiten der Ferrocenylgruppe gegeneinander in supra-

molekularen Porphyrinstrukturen, die durch komplementäre Dimerbildung entstehen.^[114] 1,1'-Diformylferrocen wurde als metallorganischer Baustein in der Porphyrinsynthese von **62** und **63** verwendet, die über die Mono(1'-formylferrocenyl)porphyrine **60** und **61** verlief und die Produkte in 5.1% bzw. 2.1% Ausbeute ergab (Schema 10). Im Unterschied zu



Schema 10. Synthese von Porphyrinkonstrukten mit Gelenken nach Kobuke^[114]

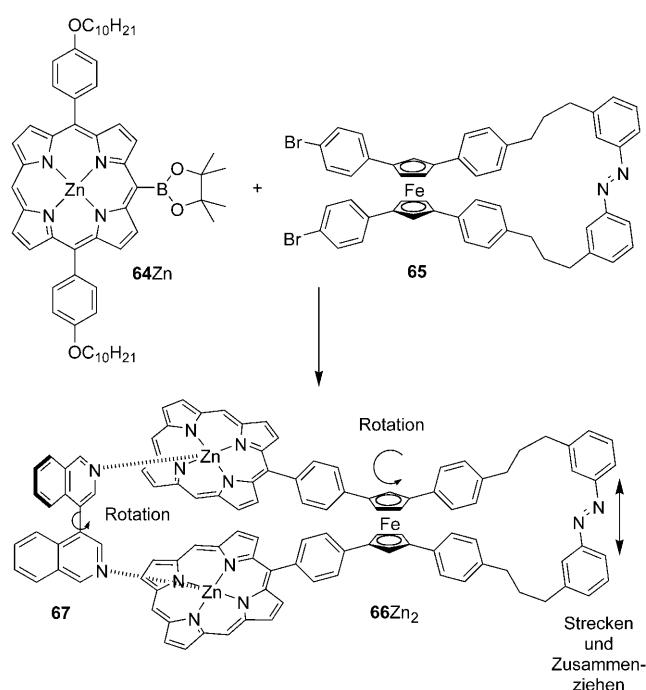
den entsprechenden *meso*-(*m*-Phenylen)-verknüpften Triporphyrinen^[115] bilden **62**Zn und **63**Zn nach der Koordination von Zink keine polymeren Spezies, sondern Dimere, was der freien Rotation in den Ferroceneinheiten zugeschrieben



wurde. Erst nach der Spaltung dieser Dimere mit Pyridin wurde durch Gelpermeationschromatographie eine Mischung aus cyclischen Oligomeren, von Trimeren bis hin zu Decameren, nachgewiesen. Diese cyclischen Oligomere sind in Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln stabil, wandeln sich in Gegenwart von beispielsweise Methanol aber

wieder in die Dimere um. Durch Behandlung der aus **63**Zn erhaltenen Mischung mit einem Grubbs-Metathesekatalysator, der die einzelnen Bausteine der cyclischen Oligomere irreversibel miteinander verknüpft, wurde die Oligomerisierung nachgewiesen. Die Funktion der Ferrocenylgruppe als Drehachse wurde auch genutzt, um ein Porphyrin und eine Fullereneinheit, die über eine Ferroceneinheit verbunden waren, für eine optimale elektronische Wechselwirkung auszurichten.^[116]

Erst kürzlich berichteten Aida et al. über zwei Systeme, in denen die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung eines Azobenzols^[117,118] oder einer 1,2-Bis(pyridyl)ethylen-Einheit^[119] mit der Verdrehung zweier Porphyrineinheiten verbunden war, die an einer Ferrocengruppe befestigt waren. Auch hier war die Rotation um die η^5 -Cyclopentadienyl-Eisen-Bindung ausschlaggebend für den Erfolg. Die beiden Cyclopentadienylringe der Ferroceneinheit wurden über eine makrocyclische Azobenzolbrücke an den 1,1'-Positionen miteinander verbunden (**65**).^[117] Die Anknüpfung der beiden unabhängigen Zinkporphyringruppen an der 3- und 3'-Position durch eine Suzuki-Kreuzkupplung mit zwei Äquivalenten des Mono-*meso*-boronatporphyrins **64**Zn in Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und Cs_2CO_3 in Toluol/ H_2O lieferte das Bisporphyrin **66**Zn₂ in 20% Ausbeute (Schema 11).

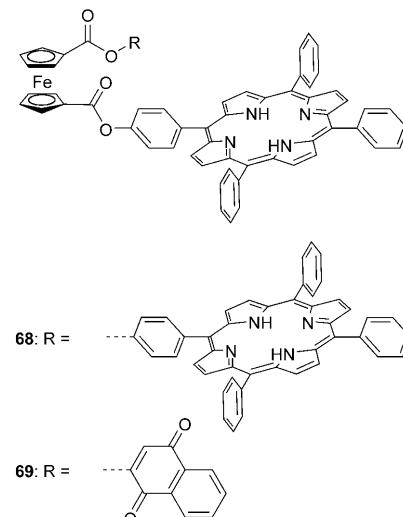


Schema 11. Ein mechanisch verdrehbares Ferrocenylporphyrin von Aida et al.^[117]

Die *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit induziert eine Rotation der beiden Cyclopentadienylfragmente um die Cp-Fe-Bindung, die wiederum den Abstand der Porphyrineinheiten verändert. Die Bindung von Biisochinolin **67** an **66**Zn₂ erzeugte einen 1:1-Komplex. Die Ergebnisse von UV/Vis-Spektroskopie und Circulardichroismus(CD)-Studien sowie die Tatsache, dass die Ligandendissoziation viel

langsamer verläuft als die Rotationsbewegung, belegten, dass die Drehung um die Ferrocenbindung durch Zusammenziehen und Dehnen der Azobenzoleinheit die Konformation des gebundenen Biisochinolins über die nichtkovalente Wechselwirkung mit den Zinkporphyrinen verändert.^[117,118] Anschließend wurde eine zu **66**Zn₂ ähnliche Verbindung synthetisiert, die gleichfalls eine 1,1'-Bis(porphyrin)Ferrocen-Einheit enthielt, und außerdem zwei *meta*-Aminoaryl-Funktionen an den Enden der Ferrocenylbrücke aufwies.^[119] Nach einer Drehung um die Ferrocengruppe kann diese Spezies intramolekulare Zink-Stickstoff-Bindungen bilden. Durch Zugabe eines *cis*-1,2-Bipyridylethylen geht das Moleköl von der geschlossenen in eine extern fixierte Konformation über, in der ein Zinkporphyrin an das *cis*-1,2-Bipyridylethlen koordiniert. Bei Bestrahlung mit UV-Licht isomerisiert das gebundene *cis*-1,2-Bipyridylethlen zur *trans*-Verbundung und wird freigesetzt, woraufhin das Bis(zinkporphyrin) wieder die geschlossene Konformation einnimmt.

Verbindungen, in denen eine Ferroceneinheit zwei Porphyrineinheiten (**68**)^[120] oder ein Naphthochinon und ein Porphyrin (**69**)^[121] verbrückt, wurden von Beer et al. entwickelt. Das erste Konstrukt wurde durch Reaktion von zwei



Äquivalenten 5-(*p*-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin mit einem Äquivalent 1,1'-Bis(chlorcarbonyl)ferrocen in Gegenwart von Triethylamin synthetisiert. Cyclovoltammetrische und differentialpulsvoltammetrische Untersuchungen ergaben, dass zwischen den Komponenten keine elektronische Kommunikation besteht.^[120]

Das Porphyrin-Ferrocen-Chinon-Konstrukt **69** wurde in einer zweistufigen Eintopfreaktion hergestellt. Zunächst wurde 1,1'-Bis(chlorcarbonyl)ferrocen mit einem Äquivalent an 5-(*p*-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin umgesetzt. Das entstandene Monoporphyrinmono(chlorcarbonyl)ferrocen reagierte *in situ* mit einem Äquivalent 2-Hydroxynaphthochinon zu **69**, das ohne Optimierung in 35% Ausbeute erhalten wurde. Voltammetrische Messungen zeigten geringfügige Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im Grundzustand an. Bei Fluoreszenzmessungen

wurde jedoch eine starke Lösung der Porphyrinfluoreszenz beobachtet (90% im Vergleich zu Tetraphenylporphyrin), die auf eine schnelle, intramolekulare Reduktion der Naphthochinoneinheit durch den Singulett-Anregungszustand des Porphyrins zurückgeführt wird.^[121] Die Autoren untersuchten allerdings nicht, ob die Ferrocenbrücke diesen Prozess auch aktiv vermittelt. Später synthetisierte dieselbe Forschergruppe verschiedene Atropisomere von *meso*-Tetrakis(*ortho*-ferrocenylcarbonylaminophenyl)porphyrin durch Reaktion des entsprechenden Atropisomers von *meso*-Tetrakis(2-aminophenyl)porphyrin mit 5 Äquivalenten (Chlorcarbonyl)ferrocen in Et₃N/CH₂Cl₂ in 67–72% Ausbeute.^[122] Die entsprechenden Zinkkomplexe wurden einfach mit Zinkacetat in Methanol/Dichlormethan in über 90% Ausbeute hergestellt. Die Zinkkomplexe binden Cl[−], Br[−], NO₃[−] und HSO₄[−] sehr stark, wobei die Anionenselektivität gemäß cyclovoltammetrischer Befunde von Atropisomer zu Atropisomer variiert.

Smith und Mitarbeiter zeigten, dass Metallocen-verknüpfte Porphyrine auch aus Porphyrinen mit Cyclopentadienid-Substituenten zugänglich sind, doch diese anspruchsvolle Synthesestrategie hat noch nicht verbreitet Anwendung gefunden. Die Anellierung eines 1-Methylcyclopentadienrings an eine Pyrroluntereinheit von *meso*-Tetraarylporphyrin führte zu den Porphyrinen **70** Ni und **70** Cu. Eine Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und die anschließende Behandlung mit [Cp*RuCl₂] oder FeCl₂ lieferten die metallierten Porphyrine **71** Ni und **72** Ni₂ in 25 bzw. 30% Ausbeute (Schema 12, Abbildung 4).^[123] Der Komplex **71** Ni

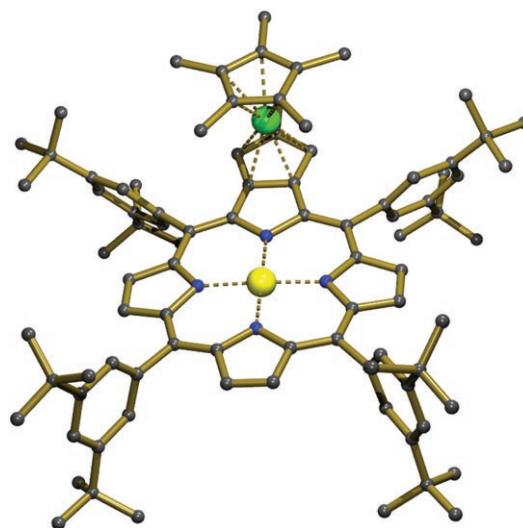
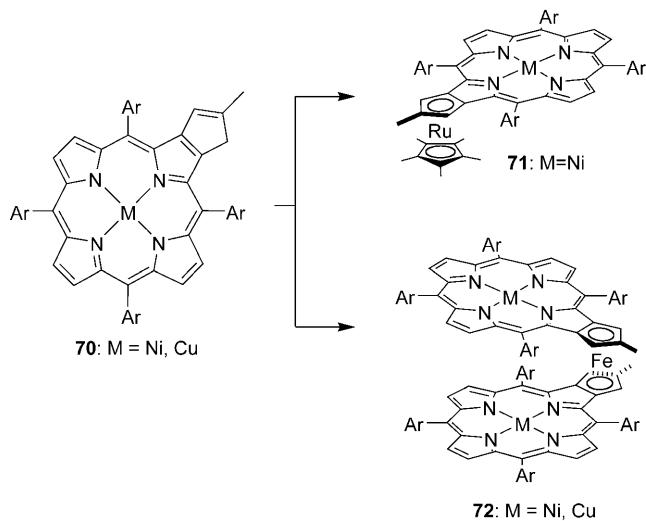


Abbildung 4. Struktur von **71** Ni im Festkörper. Ni gelb, Fe grün, N blau.

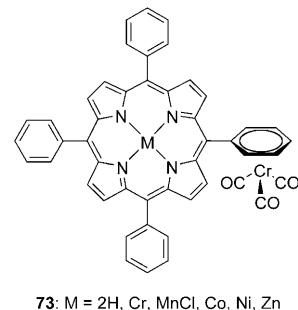
3.2. Andere π -Komplexe

Neben Ferrocenylporphyrinen wurden auch Konstrukte aus anderen Metallocenen und Tetrapyrrol-Makrocyclen erforscht.^[125,126] Vor 35 Jahren erhielten Gogan und Siddiqui in einer wegweisenden Arbeit aus Metallotetraphenylporphyrinen und [Cr(CO)₆] in siedendem Di-*n*-butylether die monosubstituierten Komplexe **73** in guten Ausbeuten.^[127]



Schema 12. Synthese von Porphyrinen mit anellierten Metallocenylgruppen nach Smith.^[123,124]

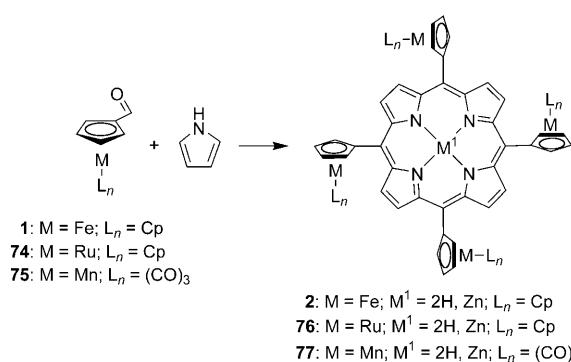
erzeugt eine aufgespaltene Soret-Bande mit intensiven Q-Banden, wohingegen **72** Ni₂ eine breite Soret-Bande und keine eindeutig erkennbaren Q-Banden hervorrief, was auf eine Wechselwirkung zwischen den Porphyrineinheiten verweist. Über eine ähnliche Route wurde auch das verwandte Bis(kupferporphyrin)ferrocen **72** Cu₂ in 7.5% Ausbeute synthetisiert.^[124]



73: M = 2H, Cr, MnCl, Co, Ni, Zn

Diese inhärent instabilen Komplexe konnten, mit Ausnahme von **73** Zn, nicht vollständig analysiert werden. UV/Vis-, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie sprachen gegen eine starke elektronische Kommunikation zwischen dem peripheren Metallzentrum und dem Porphyrinring, obgleich die Tatsache, dass einzig der Zinkkomplex vergleichsweise stabil ist, dieser Beobachtung widersprechen könnte. Die Affinität von *meso*-Arylgruppen für Metalle wurde später durch Shinkai in der Synthese eines molekularen Motors genutzt. Dieses Doppeldecker-Cerporphyrin konnte durch Ag⁺-Zugabe aktiviert werden.^[128,129]

Die Gruppe von Loim beschäftigte sich ausgiebig mit der Synthese und Charakterisierung von *meso*-Tetrakis(metallocenyl)porphyrinen (Schema 13).^[75,130–134] Sie setzten Cymanthrencarboxaldehyd (**75**; Cymanthren = $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$) in siedender Essigsäure mit Pyrrol um. Das gewünschte Te-



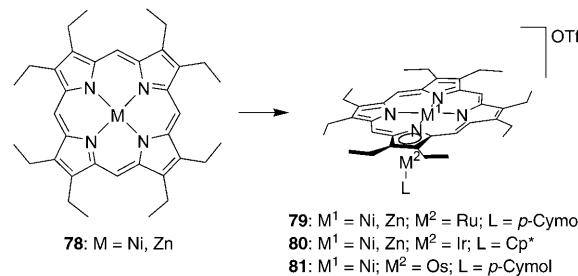
Schema 13. Synthese von *meso*-Tetrakismetallocenylporphyrinen nach Loim.^[130–133, 136]

trakis(cymantrenyl)porphyrin **77** wurde in einer beeindruckenden Ausbeute von 27% als Mischung der Atropisomere erhalten.^[134] Später wurde berichtet, dass die Bedingungen nach Lindsey^[135] die Ausbeute dieser Reaktionen deutlich erhöhen.^[130] Eine interessante Erweiterung gelang durch die Einführung von planar-chiralen (+)-(1*S*)-2-Methylcymantren-Substituenten an den vier *meso*-Positionen.^[131] Positive und negative Cotton-Effekte im Absorptionsbereich des Porphyrinchromophors bewiesen die Chiralität des gesamten Moleküls. Die Atropisomere wurden nicht getrennt. Im Verlauf dieser Arbeit wurden auch die analogen Tetrakis(ferrocenyl)- und Tetrakis(ruthenocenyl)porphyrine **2** und **76** synthetisiert.^[136] Die entsprechenden Komplexe **2**Zn, **76**Zn und **77**Zn wurden durch Metallierung mit Zinkacetat oder Zinkchlorid in DMF in 85–90% Ausbeute erhalten, und der elektronische Einfluss der *meso*-Metallocenylgruppe wurde durch Bestimmung der Bindungskonstanten für Imidazol untersucht.^[132] Die Effekte der *meso*-Ferrocenylgruppen ($K_{\text{ass}} = (3.8 \pm 0.9) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) und *meso*-Ruthenocenylgruppen ($K_{\text{ass}} = (3.0 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) unterschieden sich nur geringfügig von denen der entsprechenden Phenylgruppen ($K_{\text{ass}} = (3.0 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$). Interessanterweise wurde die Affinität des Zinkatoms für Imidazol durch *meso*-Cymantrenylgruppen ($K_{\text{ass}} = (7.7 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$) erheblich erhöht, was dem elektronenziehenden Effekt der Cymantrenyleinheit zugeschrieben wurde. Diese Ergebnisse stimmen mit den Hammett-Parametern σ_p der vier Substituenten überein, die etwa die gleiche Tendenz zeigen (steigende Elektronegativität: Phenyl < Ruthenocenyl < Ferrocenyl < Cymantrenyl).

Loim et al. synthetisierten dann gemischte Systeme mit Phenyl-, Ferrocenyl- und/oder Cymantrenylgruppen in *meso*-Stellung.^[133] Dabei verfolgten sie unterschiedliche Strategien einschließlich Kondensationen von Aldehydmischungen mit Pyrrol unter den Bedingungen von Lindsey ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2) und Reaktionen von 5-substituierten Dipyrromethanen mit Metallocen- und Benzaldehyden. ¹H-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie zeigten, dass die Verzerrung des Makrocycles in *meso*-Metallocenylporphyrinen in der Reihenfolge Cymantren < Ruthenocen < Ferrocen zunimmt.

Bei Studien zur katalytischen Hydrodemetallierung erkannten Rauchfuss und Mitarbeiter, dass die Pyrrolringe der Tetrapyrrol-Makrocyclen als η^5 -Pyrrolidliganden für π -Komplexe wirken können.^[137–139] Die Behandlung von

$[(\text{Cymol})\text{Ru}(\text{OTf})_2]$, $[(\text{Cp}^*)\text{Ir}(\text{OTf})_2]$ oder $[(\text{Cymol})\text{Os}(\text{OTf})_2]$ mit NiOEP (**78Ni**) oder ZnOEP (**78Zn**) in Dichlormethan führte in 60–67% Ausbeute zu den π -Komplexen **79**–**81**, in denen ein Pyrrolring als η^5 -Pyrrolidligand bindet (Schema 14, Abbildung 5; OEP ist das Dianion von β -Oc-



Schema 14. Die Porphyrinocene von Rauchfuss.^[138, 139]

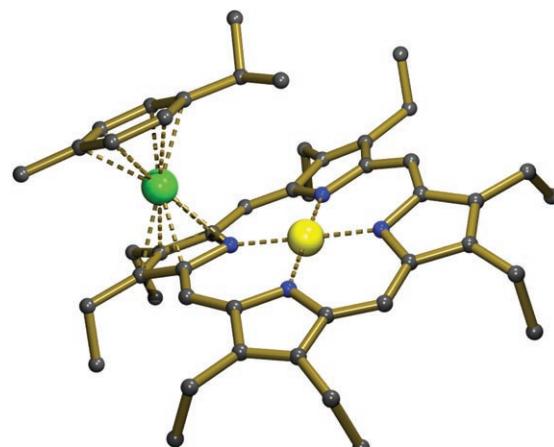


Abbildung 5. Struktur von **79Ni** im Festkörper. Ni gelb, Ru grün, N blau.

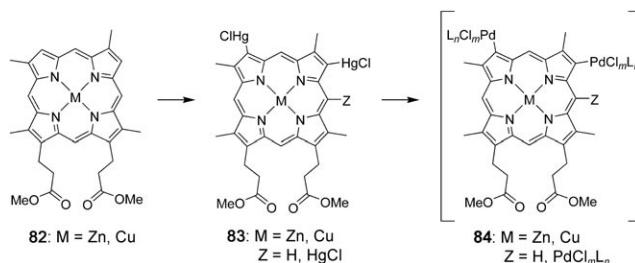
taethylporphyrin). Die Stabilität dieser Komplexe hängt von den elektronischen Eigenschaften des Porphyrinrings ab. Das elektronenreiche **78Zn** bildet die stabilsten Komplexe, die Komplexe von **78Ni** sind weniger stabil, und die entsprechenden Vanadiumverbindungen werden überhaupt nicht komplexiert.

3.3. Ringmetallierte Porphyrine

Porphyrine, an deren Peripherie Metallzentren über σ -Bindungen angeknüpft sind, können als Zwischenstufen in Katalysezyklen zur Funktionalisierung des Porphyrinrings auftreten,^[140] es sind aber auch stabile ringmetallierte Porphyrine bekannt. In diesen Verbindungen können die Metallzentren in elektronische Kommunikation mit dem Porphyrinzentrum treten und zur Verankerung weiterer funktioneller Liganden genutzt werden. Dieser Aufsatz wird nur solche transiente Spezies behandeln, in denen die Metallzentren direkt an den *meso*- oder β -Positionen des Porphyrins gebunden sind, und diese dann zusammen mit den stabilen ringmetallierten Porphyrinen diskutieren.

3.3.1. Ringmetallierte Porphyrine als Synthesezwischenstufen

Smith et al. beobachteten, dass Porphyrine mit unsubstituierten β -Positionen durch $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ mercuriert werden.^[65, 141, 142] Da freie Porphyrine $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ komplexieren können, wurden sie vor der Mercurierung in die Zink(II)- oder Kupfer(II)-Komplexe **82** Zn und **82** Cu umgewandelt. Die elektrophile Mercurierung erfolgte nahezu selektiv an den unsubstituierten β -Positionen, und nur zu einem geringen Maß als *meso*-Mercurierung, und führte in fast quantitativen Ausbeuten zu den zweifach (β, β -) und dreifach ($\beta, \beta, \text{meso}$ -) mercurierten Porphyrinspezies **83** Zn und **83** Cu (Schema 15).

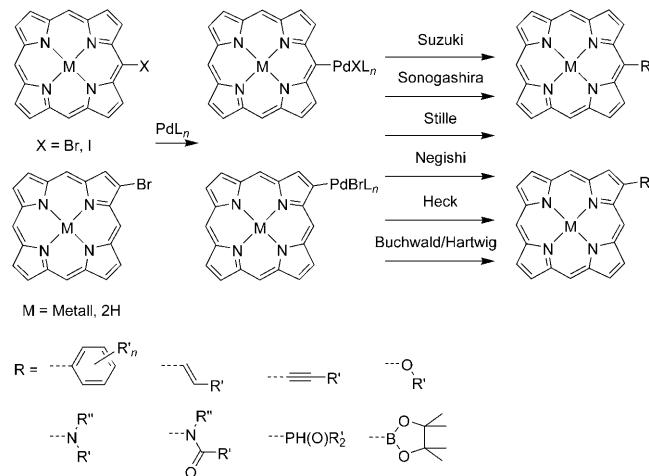


Schema 15. Mercurierte und palladierte Porphyrine von Smith et al.^[65, 141, 142]

Die mercurierten Porphyrine durchlaufen in Lösung in Gegenwart von LiPdCl_3 und Methylacrylat eine Heck-Reaktion, in der über das Intermediat **84** die erwarteten Methylacrylat-Porphyrine entstehen. Auf diese Weise konnten Coproporphyrin-III-tetramethylester, Harderoporphyrin- und Isoharderoporphyrintrimethylester sowie Porphyrin S-411 in guten Ausbeuten erhalten werden. Das Verfahren vermeidet lange Synthesewege für die entsprechenden Pyrrolbausteine. Später wurde der Anwendungsbereich dieses Ansatzes durch Einführung zahlreicher Alkenyl- und Styrylfragmente am Porphyringerüst erweitert.^[143] Weitere Untersuchungen zeigten, dass das $\beta, \beta, \text{meso}$ -trimercurierte Porphyrin zu Produkten weiterreagieren kann, die einen Methylacrylat-Substituenten und einen anellierten Fünfring aufweisen, der die β - und *meso*-Positionen überbrückt.^[144] Diese Verbindungen entstehen vermutlich aus einer Spezies mit zwei β -Methylacrylatgruppen und einem *meso*-Quecksilberchlorid-Substituenten. Dabei wird der Ausgangsstoff sehr wahrscheinlich mit LiPdCl_3 transmetalliert, und die Doppelbindung der Methylacrylatgruppe in der β -Position neben der *meso*-Palladium-Einheit wird anschließend in die Pd-C-Bindung eingeschoben, woraufhin eine Protodepalladierung zu den isolierten Produkten führt. Durch diese Reaktionsfolge sind Desoxophylloerythroetoporphyrin und Desoxophylloerythrinmethylester schnell zugänglich. Dieselbe Arbeitsgruppe erhielt in hohen Ausbeuten iodierte und bromierte Porphyrine aus den mercurierten Porphyrinen und Iod bzw. Brom.^[145]

Die direkte Ringmetallierung von Porphyrinen über die oxidative Addition am Ring halogenierter Porphyrine an entsprechende Metallzentren ist seit den späten achtziger Jahren bekannt, als Smith et al. durch eine Stille-Kupplung von 2,4-Dibromdeuteroporphyrin-IX-dimethylester mit Tri-

n-butylethenylstannan in Gegenwart des Katalysators Tetraakis(triphenylphosphan)palladium(0) den Protoporphyrin-IX-dimethylester in 85% Ausbeute synthetisierten.^[145] Später erhielten Therien et al. aus [5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphinato]zink(II) und [2-Bromtetraphenylporphinato]zink(II) mithilfe von palladiumvermittelten Negishi- und Stille-Kupplungen die erwarteten substituierten Porphyrine in 90% Ausbeute.^[146, 147] Als transiente Organopalladium(II)-Spezies liegt im ersten Fall vermutlich hauptsächlich eine monopaladierte Verbindung vor, da Arnold et al. später zeigen konnten, dass die erste Metallierung die Aktivität des gegenüberliegenden *meso*-Bromatoms in einer anschließenden oxidativen Addition deutlich verringert.^[148–150] Später wurden auch *meso*-bromierte und -iodierte Porphyrine als Substrate in palladiumkatalysierten Sonogashira-Reaktionen eingesetzt.^[140, 151] Therien et al. verwendeten *meso*-bromierte Porphyrine in Suzuki-Reaktionen mit Pinacolboran zur Synthese von „Suzuki-Porphyrinen“, die weiter funktionalisiert werden konnten (Schema 16).^[152] Wenn man Bor als ein Metall betrachtet, können die Suzuki-Porphyrine von Therien auch als *meso*-metallierte Porphyrine angesehen werden.



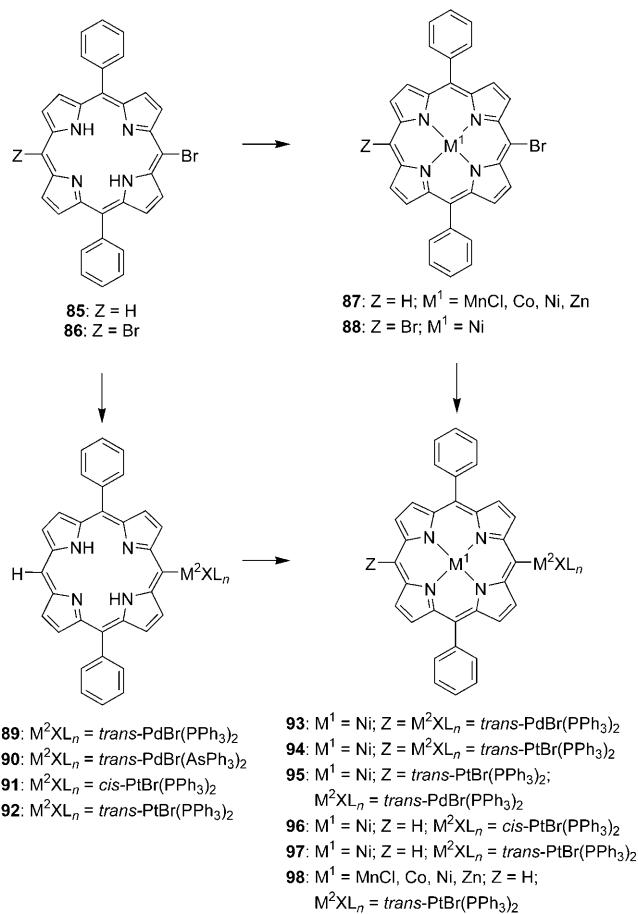
Schema 16. Porphyrine, die durch palladiumvermittelte Kupplungen an β - oder *meso*-Positionen erhalten werden können. Hier sind nur monosubstituierte Produkte dargestellt; mehrfach halogenierte Porphyrine ergeben höher substituierte Produkte.

Zhang et al. verwendeten transiente *meso*-palladierte Porphyrine, um *meso*-Arylaminoporphyrine und *meso*-Alkylaminoporphyrine,^[153, 154] *meso*-Aryloxy- und *meso*-Alkoxy-^[155] sowie *meso*-Amidoporphyrine^[156] in hohen Ausbeuten zu synthetisieren. Suda et al. berichteten über eine allgemeinere Methode zur *meso*-Aminierung und -Amidierung von Porphyrinen, durch die auch aliphatische sekundäre Amine mit *meso*-Bromoporphyrinen gekuppelt werden konnten.^[157] Unter ihren Bedingungen war ein Nickelporphyrin ein viel reaktiveres Substrat als das freie Porphyrin. Arnold et al. beobachteten keinen großen Unterschied in der Reaktionsdauer, als sie 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin und (5-Brom-10,20-diphenylporphinato)nickel(II) mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ umsetzten;^[148] die oxidative Addition des Bromoporphyrins an Pd sollte in diesem Fall also nicht geschwindigkeitsbestimmend

sein.^[147] Außerdem zeigte sich, dass bei der Synthese von *meso*- η^1 -Platin(II)-Porphyrienen die oxidative Addition der *meso*-Bromporphyrine an Pt⁰ für freie Basen schneller verlief als für deren Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexe.^[158] Später führten Arnold und Mitarbeiter auch *meso*-Phosphanoxidgruppen durch palladiumkatalysierte Kupplungen ein.^[159]

3.3.2. Isolierbare ringmetalllierte Porphyrine

Arnold et al. berichteten 1998 über die Isolierung der *meso*- η^1 -Metalloporphyrine **89–93** (Schema 17).^[149,160] Sie betrachteten diese Verbindungen nicht als reine Synthesezwischenstufen, sondern unterzogen sie einer näheren Untersuchung. Die ersten *meso*- η^1 -Metalloporphyrine dieser Art wurden durch Umsetzung der freien Verbindungen und der Nickelkomplexe von 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin (**85**, **87Ni**) und 5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrin (**86**, **88Ni**) mit äquimolaren Mengen einer Pd⁰- und Pt⁰-Quelle synthetisiert.^[149] [Pd(PPh₃)₄] oder eine Mischung aus [Pd₂(dba)₃] (dba = Dibenzylidenaceton) und PPh₃, AsPh₃ oder 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) wurden zur Palladiierung und [Pt(PPh₃)₄] zur Platinierung verwendet, und die Reaktionen wurden in Toluol unter einer Argonatmosphäre bei 105 °C durchgeführt. Auf diese Weise wurde der erste Schritt der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen katalytischen



Schema 17. Von Arnold et al. untersuchte *meso*- η^1 -Metalloporphyrine.^[148–150]

Prozesse in präparativem Maßstab ausgeführt. Die gewünschten Komplexe konnten in hohen Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 6).

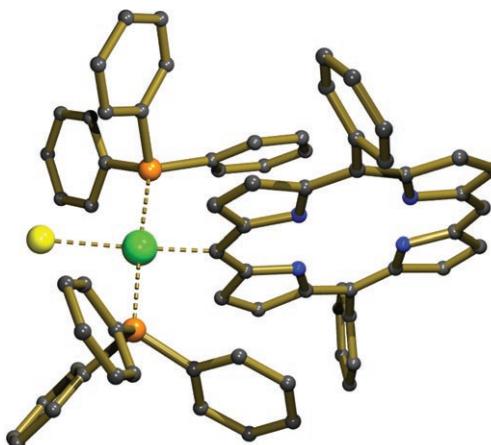
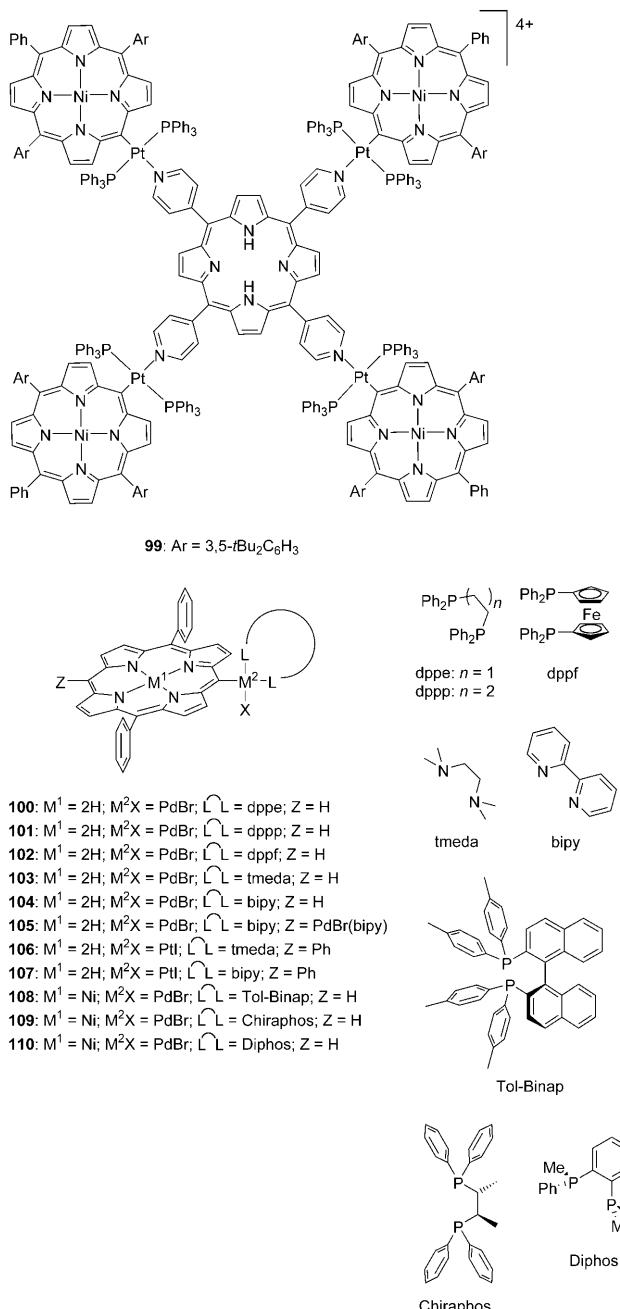


Abbildung 6. Struktur von **89** im Festkörper. Pd grün, Br gelb, P orange, N blau.

Außerdem wurde beobachtet, dass sich die kinetischen *cis*-Produkte der oxidativen Addition von 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin und (5-Brom-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) an Pt⁰-Vorstufen – **91** und **96** – allmählich in die thermodynamisch stabileren *trans*-Analoga **92** bzw. **97** umwandeln.^[148] Später gelang es durch den Einsatz zweizähniger Chelatliganden wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (tmeda) und 2,2'-Bipyridyl (bipy), die *cis*-Komplexe zu isolieren.^[158] In chlorierten Lösungsmitteln erfolgt zu einem gewissen Ausmaß ein Halogenaustrausch zwischen den Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen und dem Lösungsmittel, doch es ist nicht bekannt, ob die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch die (photophysikalischen) Eigenschaften des Porphyrs beeinflusst wird. Über die zuvor erwähnten freien Porphyriene und Nickel(II)-Verbindungen hinaus wurde der Kreis der Dimetallporphyrine durch Einführung von Mn^{III}, Co^{II} und Zn^{II} in den Porphyrinring erweitert (**87MnCl–87Zn** und **98MnCl–98Zn**, Schema 17).^[150] Für die Synthese dieser Verbindungen können zwei Verfahren gewählt werden: 1) Metallierung des Porphyrs und anschließende oxidative Addition an eine Metall(0)-Quelle (z. B. [Pt(PPh₃)₄]) oder 2) oxidative Addition der *meso*-C-Br-Bindung an eine Metall(0)-Quelle vor der Metallierung der Porphyrineinheit. Die Methode (2) wird bevorzugt, da die Methode (1) durch die geringe Löslichkeit der Metalloporphyrine erschwert ist. In der Methode (2) bewirkt die freie Säure keine Protodeplatinierung der *meso*-Position im zweiten Schritt, was vermuten lässt, dass die C-Pt-Bindung in diesen Komplexen ziemlich stabil ist. Außerdem deaktiviert die Insertion des Pt^{II}-Fragments in die Kohlenstoff-Brom-Bindung die gegenüberliegende Kohlenstoff-Brom-Bindung für die oxidative Addition, sodass die Isolierung der Diplatin-Spezies **94Ni** nur in geringen Ausbeuten gelang. Aus ¹H-NMR- und UV/Vis-spektroskopischen sowie cyclovoltammetrischen Analysen folgerten die Autoren, dass die Pt(PPh₃)₂Br-Gruppe ein



starker Elektronendonator ist und dass die Einführung einer zusätzlichen Pt(PPh₃)₂Br-Einheit den Effekt verstärkt.

Anschließend wurde das Nickel(II)porphyrin **97Ni** mit AgOTf zum kationischen Porphyrin **[97Ni]OTf** umgesetzt, wodurch Bromid am Pt-Zentrum durch H₂O ersetzt wurde. So entstand eine Pt(PPh₃)₂⁺-Einheit mit einer freien Koordinationsstelle, die nun funktionalisierte Lewis-Basen koordinieren und supramolekulare Multiporphyrin-Konstrukte wie **99** aufbauen kann.^[161] Die Synthese von Strukturen aus zwei, drei und fünf Porphyrinringen gelang mit 5-(4-Pyridyl)-10,15,20-tris(*p*-tolyl)porphyrin, 5,15-Bis(4-pyridyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin und Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin als Lewis-Base in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen. Die Elektronenspektren der Konstrukte zeigten nur

ein geringes Ausmaß an elektronischer Kommunikation zwischen den Porphyrinen durch den Raum.

Als einziges Produkt bei der Reaktion zwischen einem 5-Bromporphyrin und einer Pd⁰-Quelle ([Pd₂(dba)₃], [Pd(PPh₃)₄]) entsteht *trans*-[Pd(porph)Br(PPh₃)₂], während mit Pt⁰-Quellen *cis*- und *trans*-Produkte isoliert werden. Im ersten Fall können die *cis*-Produkte **100–102** leicht durch Koordination von chelatisierenden Diphosphanen (dppe, dppp, dppf) an die Palladiumquelle und anschließende Addition des Bromporphyrins erhalten werden (Abbildung 7).^[149] Für die

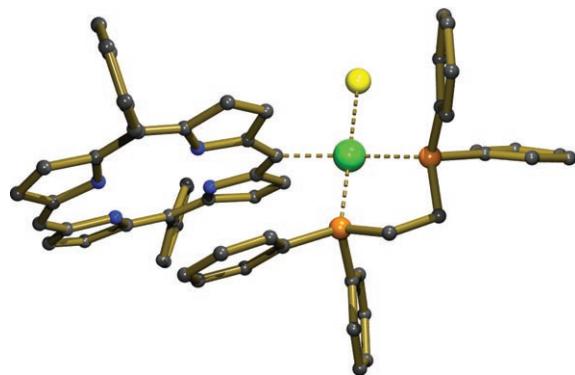


Abbildung 7. Struktur von **100** im Festkörper. Pd grün, Br gelb, P orange, N blau.

entsprechenden Platinverbindungen kann diese Methode nicht angewendet werden, da *in situ* sehr stabile Bis(diphosphane)platin-Spezies entstehen, die nicht mit dem Halogenporphyrin reagieren. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Diamine anstelle der Diphosphanen verwendet.^[158] Diese Vorgehensweise führte für die *cis*-Palladiumkomplexe **103–105** zu gleich guten Ergebnissen wie die Verwendung der chelatisierenden Phosphane (ein Äquivalent Pd, Überschuss an Diamin, Toluol, 105 °C),^[158] und auch die entsprechenden *cis*-Platinkomplexe **106** und **107** wurden nach der gleichen Methode wie ihre Palladiumanaloga in hohen Ausbeuten erhalten. Da die Reaktionen mit den *meso*-Bromanaloga fehlgeschlagen, wurde ein *meso*-iodiertes Porphyrin eingesetzt. Später wurden diese „normalen“ Chelatliganden, die keinen wesentlichen Effekt auf das Porphyrin ausüben, durch chirale zweizähnige Liganden ersetzt. Daraus resultierten die chiralen Komplexe **108Ni–110Ni**,^[162] die für katalytische Anwendungen interessant sein können.

3.3.3. Hauptgruppenelemente

Es wurden nicht nur Übergangsmetalle mit Tetrapyrrolsystemen verknüpft, sondern auch einige Halbmetalle aus Hauptgruppen, beispielsweise Bor in den „Suzuki-Porphyrinen“ von Therien (Abschnitt 3.3.1). Als Alternative zu elektrophiler aromatischer Metallierung und oxidativer Addition setzten Shine et al. das Kationradikal von Zink(II)-tetraphenylporphyrin (ZnTPP) mit Nucleophilen um.^[163] Die Reaktion mit Triphenylarsan in Acetonitril lieferte (2-Triphenylarsonium-5,10,15,20-tetrakis(phenyl)porphyrinato)zink(II)-perchlorat in 39 % Ausbeute. Bei einem ähnlichen

Verfahren wurde ZnTPP *in situ* oxidiert; in Gegenwart von Nucleophilen der Gruppe 15 ($\text{EPh}_n\text{R}_{3-n}$, $\text{E} = \text{P, As}$) und mit 2,6-Lutidin als Protonenfänger wurden in Mischungen aus wenig polaren (CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) und polaren Lösungsmitteln (MeOH , MeCN) β -Arsoniumverbindungen erhalten, die bathochrom verschobene UV/Vis-Banden zeigten.^[164]

Im Zuge der Synthese eines *meso*-Trichlortellur(IV)-Porphyrins entdeckten Sugiura und Sakata et al. eine unerwartete Reaktion.^[191] Bei der Behandlung von Nickel-5,15-diarylporphyrin mit TeCl_4 in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur erhielten sie mehrfach verknüpfte Dimere sowie Oligomere. Zur Erklärung wurde ein Mechanismus angeführt, der einen Angriff an der *meso*-Position und einen folgenden Angriff der intermediären *meso*-Trichlortellur(IV)-Gruppe an der β -Position eines weiteren Porphyrinrings mit abschließender Detellurierung einschließt.

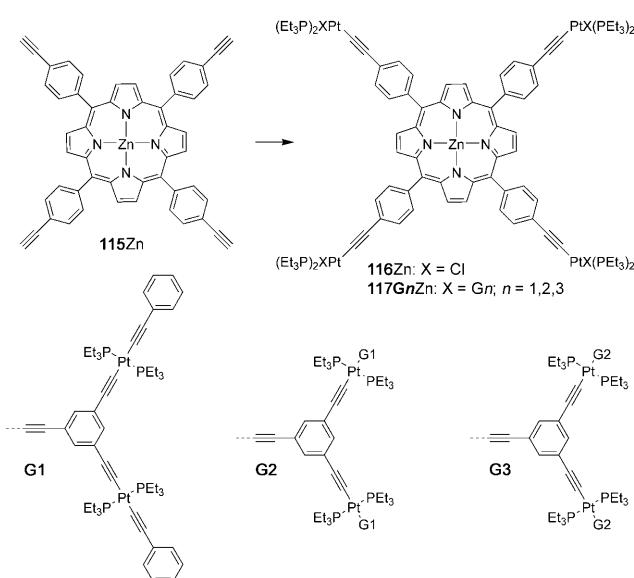
3.4. Porphyrine mit Platin-Acetylid-Einheiten

Platinacetylide wurden wegen ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften^[165] an Porphyrine gebunden. Paolesse et al. haben Platin-Acetylid-Verknüpfungen zur Synthese von konjuguierten metallorganischen Porphyrinpolymeren genutzt.^[166] Das Zink- β -octaalkyl-5,15-bis-(acetylen)porphyrin **111Zn** wurde mit mehreren *cis*- und *trans*-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Pt}(\text{Cl})\text{Z}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{Z} = \text{Cl, H; R} = \text{Bu, Ph}$) in Gegenwart von katalytischen Mengen an CuI in Diethylamin/Dichlormethan umgesetzt (Schema 18). Die Reaktion von **111Zn** mit einem Äquivalent *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ führte in 15 % Ausbeute zu **112Zn** als einer Mischung, in der die Liganden an den Platinzentren eine *cis*- und *trans*-Stellung einnehmen und infolge eines Halogenaustauschs entweder Cl oder I als Ligand vorliegt. Außerdem wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen, dass eine Mischung der Oligomere **113nZn** entsteht, in denen die Porphyrinsysteme über Butadiin- oder *trans*-($\text{C}\equiv\text{C}$) $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2$ ($\text{C}\equiv\text{C}$)-Einheiten verbunden sind.

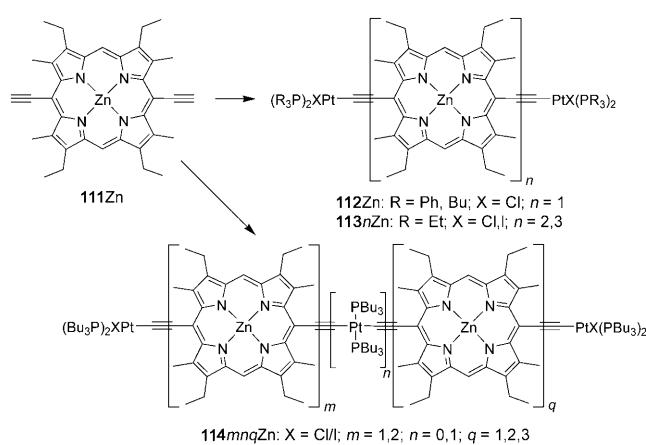
Dagegen lieferten die Reaktionen von **111Zn** mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ oder *trans*- $[\text{Pt}(\text{HCl})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ unter den gleichen Bedingungen andere Produktverteilungen. Als Hauptpro-

dukte dieser Reaktion entstehen Mischungen aus zwei- und dreikernigen Spezies, die zwei periphere, über ein freies Porphyrin oder ein Zink(II)-Porphyin verbundene Platinzentren enthalten (15 %). Als Nebenprodukte wurden Bisplatin-Biszink(II)porphyrin-Verbindungen **114mnqZn** ($m = 1, n = 0, q = 1$) identifiziert, in denen die Platinzentren an den Molekülenden über eine Bis[5,15-bis(acetylen)porphyrin]-Einheit miteinander verbunden sind, die vermutlich durch eine Glaser-Hay-Kupplung entsteht. Die beschriebenen Strukturen wurden auch mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)^[167] und NEXAFS^[168] analysiert. Dabei zeigte sich, dass die Platinzentren Elektronendichte aus den N 1s-Orbitalen des Porphyrinkerns abziehen und dass beide Chromophore intramolekular miteinander kommunizieren.

Takahashi et al. verwendeten die Sonogashira-Hagihara-Kupplung (6 Äquivalente *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, CuCl , Pipridin/Dioxan) für die Verknüpfung von vier $\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2$ -Fragmenten mit *meso*-Tetrakis-(*p*-ethinylphenyl)porphyrin (**115Zn**) zu einem Dendrimer (**116Zn**; Schema 19). (Pla-



Schema 19. Synthese von Bis(acetylid)platin-Dendrimeren mit Porphyrinkern nach Takahashi.^[169]

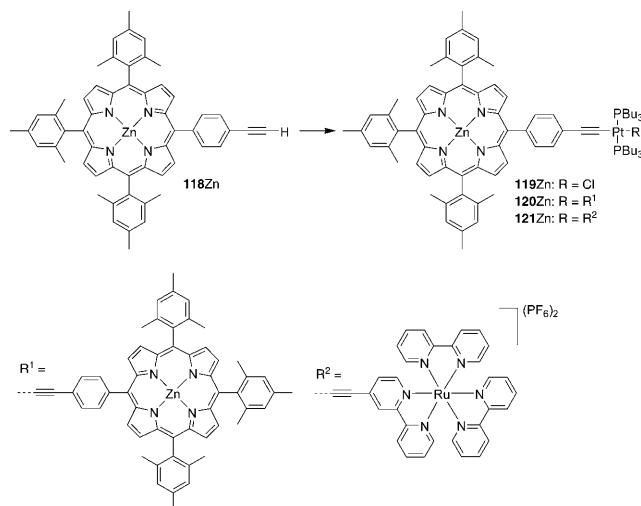


Schema 18. Porphyrin-Bis(acetylid)platin-Strukturen von Paolesse et al.^[166]

tinacetylid)acetylen-Dendrone der ersten (**G1**), zweiten (**G2**) und dritten Generation (**G3**) wurden in einem konvergenten Ansatz analog synthetisiert und schließlich an **116Zn** gebunden (CuCl in $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$). So wurden die metallorganischen Porphyrindendrimere **117GnZn** ($n = 1-3$) in 73, 67 und 41 % Ausbeute erhalten. Elektronische Untersuchungen zeigten, dass die Extinktionskoeffizienten des Porphyrins und dessen Fluoreszenz bei 617 nm (nach Einstrahlen in die MLCT-Bande des Platinacetylids) mit steigender Generationszahl abnehmen, was einen effizienten Energietransfer von der Peripherie zum Kern signalisiert.

Harriman und Ziessel verknüpften ein Zink(II)-Porphyrin-Fragment in ähnlicher Weise über eine *trans*-($\text{C}\equiv\text{C}$) $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PBu}_3)_2$ ($\text{C}\equiv\text{C}$)-Einheit mit einer $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Gruppe.^[170] *meso*-Trimesityl(*p*-ethinylphenyl)porphyrin (**118Zn**) reagier-

te mit 1 Äquivalent *trans*-[PtCl₂(PBu₃)₂] in Gegenwart von 1% CuI in *i*Pr₂NH/THF zur Diade **119**Zn (72% Ausbeute); mit 0.5 Äquivalent der Platinvorstufe wurde die Triade **120**Zn in 20% Ausbeute erhalten (Schema 20). Analog



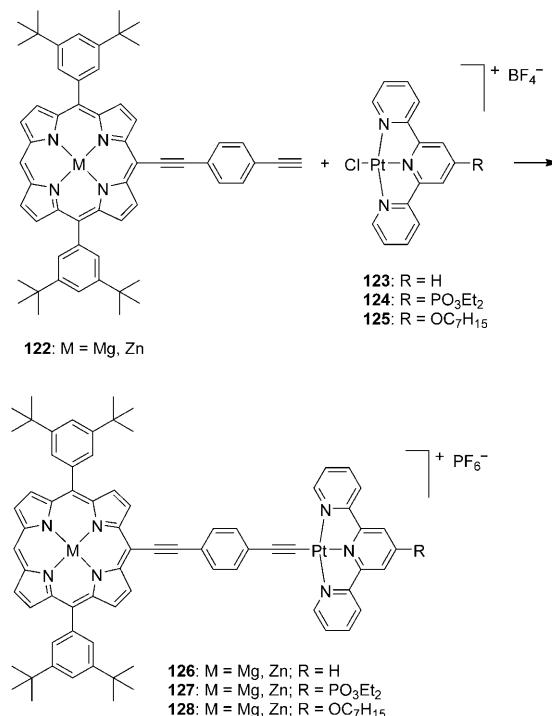
Schema 20. Triaden aus einem Zinkporphyrin und einer Bis(acetylid)platin-Einheit mit einem weiteren Zinkporphyrin oder einer Ru(bipy)₃-Einheit nach Ziessel und Harriman.^[170]

wurde [Ru(bipy)₂(4-ethinyl-2,2'-bipyridyl)]²⁺ mit **118**Zn zur Triade **121**Zn verknüpft (51% Ausbeute). In diesen Systemen wird im Grundzustand kaum elektronische Wechselwirkung zwischen den Chromophoren beobachtet. Die Platin-Einheit von **121**Zn beeinflusst weder das Reduktionspotential des Zink(II)-Porphyrins noch das der [Ru(bipy)₃]²⁺-Einheit, doch sie erschwert die Reduktion der terminalen Einheiten durch Ladungsdonierung vom Platin(II)-Zentrum zu den Liganden, mit denen dieses über Alkinylbrücken verbunden ist.

Bei Anregung des Porphyrinteils von **121**Zn mit $\lambda = 565$ nm wurde beobachtet, dass eine Fluoreszenzlösung um ca. 50% gegenüber dem nicht an der Peripherie metallierten Zinkporphyrin auftritt. Da die zentrale Bis(acetylid)platin(II)-Einheit eine Barriere für den Elektronenaustausch über Bindungen darstellt, wurde angenommen, dass die Fluoreszenzlösung über einen Förster-Energietransfer vom Singulett- zum Triplettzustand verläuft. Die Anregung in den oberen Schwingungsniveaus des S₂-Zustands des Zink(II)-Porphyrins ermöglicht zwei verschiedene Abklingprozesse für **120**Zn und **121**Zn. Während in **120**Zn der schnelle interne S₂ → S₁-Übergang und die S₁ → S₀-Fluoreszenz erfolgen, tritt in **121**Zn der Energietransfer vom Zinkporphyrin zum [Ru(bipy)₃]-Fragment als zusätzlicher Prozess in Konkurrenz zu diesem Abklingprozess.

Odobel und Hammarström verwendeten in Komplexen für den lichtinduzierten Elektronentransfer eine weitere Art von Platin(II)-Acetylid-Fragmenten.^[171] Sie vermuteten, dass die C-Pt- σ -Bindung eine starke elektronische Kopplung zwischen den Substituenten ermöglichen könnte. Der Ligand 2,2':6',2"-Terpyridin (terpy) und Derivate mit Phosphonat- oder Ethergruppen als *para*-Substituenten wurden mit [Pt-

(cod)Cl₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) zu den entsprechenden Platinkomplexen **123**–**125** umgesetzt. Anschließend wurde ein Zink(II)- (**122**Zn) oder Magnesium(II)-Porphyrin (**122**Mg) mit terminalem Alkinfragment mit diesen Verbindungen durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung in Gegenwart von CuI und *i*Pr₂NH verknüpft. Die Metalloporphyrin-Ethynyl-(terpy)Platin-Diaden wurden in 45–71% (Zn) bzw. 60–90% Ausbeute (Mg) erhalten (Schema 21).

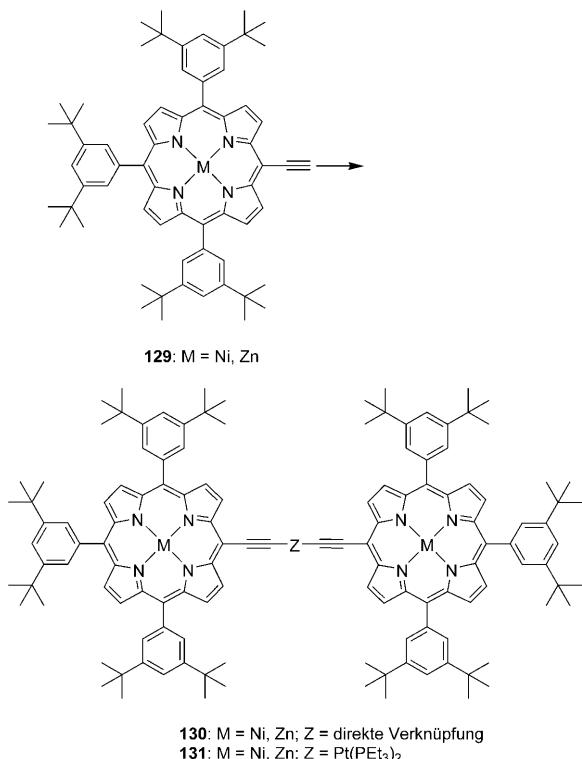


Schema 21. Metalloporphyrin-Acetylid(terpy)platin-Diade nach Odobel et al.^[171]

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, dass der *para*-Substituent des terpy-Fragments einen messbaren Effekt auf die Reduktionspotentiale des Zink(II)- und Magnesium(II)-Porphyrins und auf das Oxidationspotential des Zink(II)-Porphyrins hat, während das Metallion im Porphyrin sich nur wenig auf das Reduktionspotential des Platinzentrum auswirkt. Dieser Effekt wird beim Reduktionspotential des Platinfragments mit einem elektronenziehenden Phosphonat-substituenten besonders deutlich, der das reduzierte Terpyridin stabilisiert und folglich die Reduktion dieser Einheit begünstigt. Die Absorptionsspektren aller Diaden sind zu einem gewissen Maß Überlagerungen der Spektren ihrer Bestandteile, vergleiche mit entsprechenden Porphyrinen zeigten jedoch, dass in jedem Fall eine nahezu quantitative Fluoreszenzlösung der Porphyrineinheiten auftritt. Die sehr schnelle Lösung des S₁-Zustands der Porphyrine wurde mit einem Elektronentransfer zu den Platineinheiten erklärt.

Zur Überprüfung der Hypothese, dass eine Platin-Acetylid-Einheit die Konjugation von Substituenten begünstigt, synthetisierten Yeh et al. zwei Arten von Bis(porphyrin)-Verbindungen.^[172] Die Monoacetylen-Vorstufen **129**Ni und

129 Zn reagierten entweder mit *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] in Diethylamin zu den platinverbrückten Bis(acetylidoporphyrinen) **131** Ni und **131** Zn in 66–68 % Ausbeute, oder sie wurden zur Bildung der Butadiin-verknüpften Bis(porphyrine) **130** Ni und **130** Zn mit CuI an der Luft umgesetzt (Schema 22, Abb.



Schema 22. Synthese von Triaden nach Yeh et al.^[172]

bildung 8). Die Porphyrin-Untereinheiten koppeln im Grundzustand in **130** Ni und **130** Zn viel stärker als in den Pt-verknüpften Analoga, was durch UV/Vis- und CV-Messungen gezeigt wurde. Diese Erkenntnis wurde weiterhin durch UV/Vis-Messungen an den Monokationen bestätigt, die durch Oxidation mit [(*p*-BrC₆H₄)₃N]SbCl₆ erzeugt wurden. Die Nickelkomplexe wechselwirken stärker miteinander als ihre Zinkanaloga.

Bei ihrer Suche nach neuen Verknüpfungsmöglichkeiten von Porphyrin-Untereinheiten in cyclischen Porphyrintrimeren verwendeten Sanders et al. *trans*-Bis(acetylid)platin(II)-Einheiten.^[165,173] Die formale Insertion eines quadratisch-planar koordinierten Pt-Zentrums in die Einfachbindung des ≡C–C≡-Motivs sollte den Innenraum dieser Strukturen im Vergleich zu Butadiin-verknüpften Gegenstücken^[174] vergrößern, sodass andere Gastmoleküle eingelagert werden können.

In einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion wurde ein Zink(II)-β-octaalkyl-5,15-bis(phenyl)porphyrin, dessen Phenylgruppen an den 3-Positionen Acetylengruppen tragen (**132** Zn), mit *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] (**134**) in Diethylamin zum gewünschten Trimer **135** Zn gekuppelt (16 % Ausbeute, Schema 23). Im Unterschied zum Butadiin-verknüpften Analogon konnte **135** Zn nicht durch Cyclotrimerisierung von

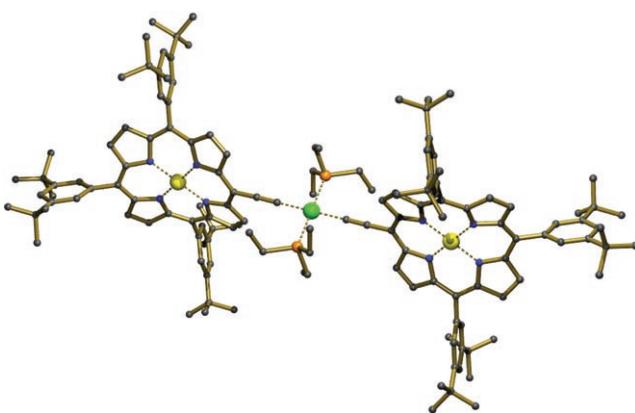
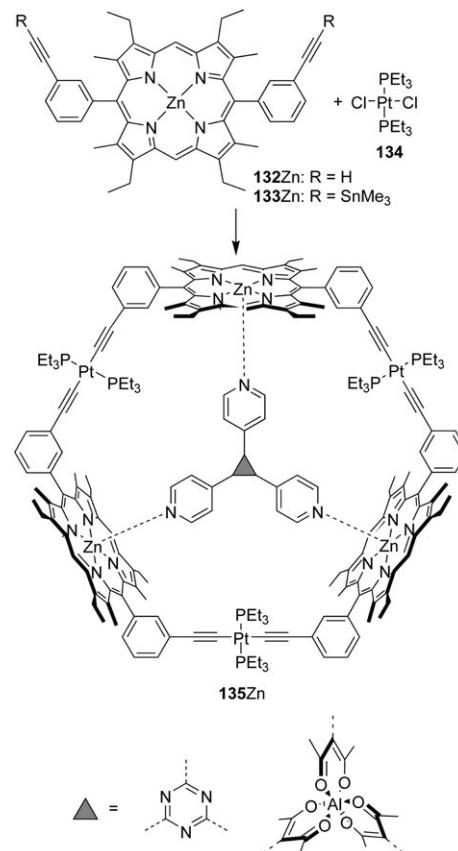


Abbildung 8. Struktur von **131** Zn im Festkörper. Pt grün, Zn gelb, P orange, N blau.

132 Zn an einem Tripyridyl-Templat erhalten werden, weil Diethylamin als möglicher Ligand für die Zinkatome der Porphyrine konkurriert. Aus diesem Grund wurde **132** Zn in das entsprechende Zinnacetylid **133** Zn umgewandelt, das unter Kupfer(I)-Katalyse in Abwesenheit von Aminen in 16 % Ausbeute zu **135** Zn trimerisiert werden konnte. Obgleich die Trimerisierung von **133** Zn zu **135** Zn durch ein Templat gesteuert werden konnte, ließ sich die Ausbeute nicht über 20 % steigern. Erwartungsgemäß führte der grō-



Schema 23. Bis(acetylid)platin-verbrückte Porphyrintrimere von Sanders.^[173]

ßere Hohlraum zu einer verringerten Bindungskonstante für 2,4,6-Tris-(*p*-pyridyl)pyrazin im Vergleich zum entsprechenden Butadiin-verknüpften trimeren Wirt (3×10^7 im Vergleich zu 10^9 M^{-1}), während der etwas größere Aluminiumkomplex stärker bindet (10^{10} M^{-1} ; Schema 23).

Die relativ reaktionsträge Bis(acetylid)platin-Gruppe ist als Konstruktionseinheit in Multiporphyrinsystemen sehr gut geeignet. Die aufgeführten Ergebnisse lassen vermuten, dass die Platin-Acetylid-Einheit nicht für maximale Kommunikation im Grundzustand zwischen zwei Molekülteilen gewählt werden sollte, doch durch ihre elektronischen Eigenschaften ist sie ein ideales Bindeglied für Systeme mit einem lichtinduzierten Energietransfer über einen Förster-Mechanismus. Ein Nachteil dieser Einheit liegt darin, dass für ihre Synthese stets Cu^1 verwendet werden muss. Dadurch wird der Einsatz von freien Porphyrinen als Substraten erschwert, weil diese Cu^{II} -Porphyrin-Komplexe bilden würden. Als Alternative kommen Magnesiumporphyrine in Betracht, die leicht demetalliert werden können.

3.5. Sonstige Porphyrine

Sanders et al. setzten die *meso*-Pyridin-substituierten Zinkporphyrine **136Zn**–**138Zn** bei Raumtemperatur mit $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ in Dichlormethan um (Schema 24).^[175] Die Koordination von Stickstoff an ein Osmiumzentrum mit anschließender *ortho*-Metallierung führte zu den Hydrido-komplexen **139Zn**–**141Zn** (31–42 % Ausbeute). Aus sterischen Gründen wurde der Pyridylrest in **137** in *para*-Stellung zum Porphyrinring cyclometalliert, was schließlich **140Zn** ergab (Abbildung 9). Bei der Metallierung des 5,15-Bis(pyridyl)zink-Systems **138Zn** können zwei Atropisomere entstehen, weil entweder zwei C-H-Bindungen auf derselben Seite der Porphyrinebene (in **141Zn α**) oder auf gegenüberliegenden Seiten aktiviert werden können (in **141Zn β**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur deutet auf das

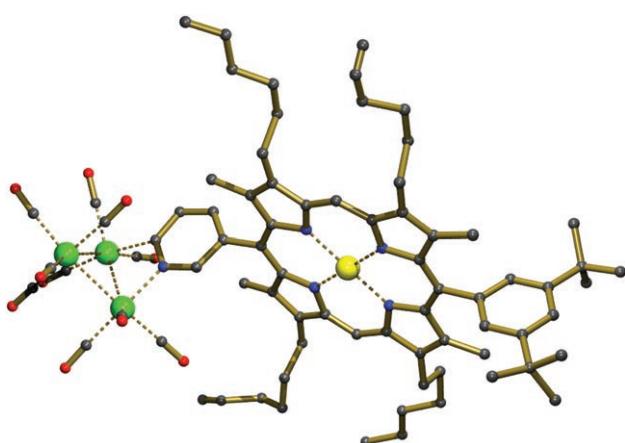
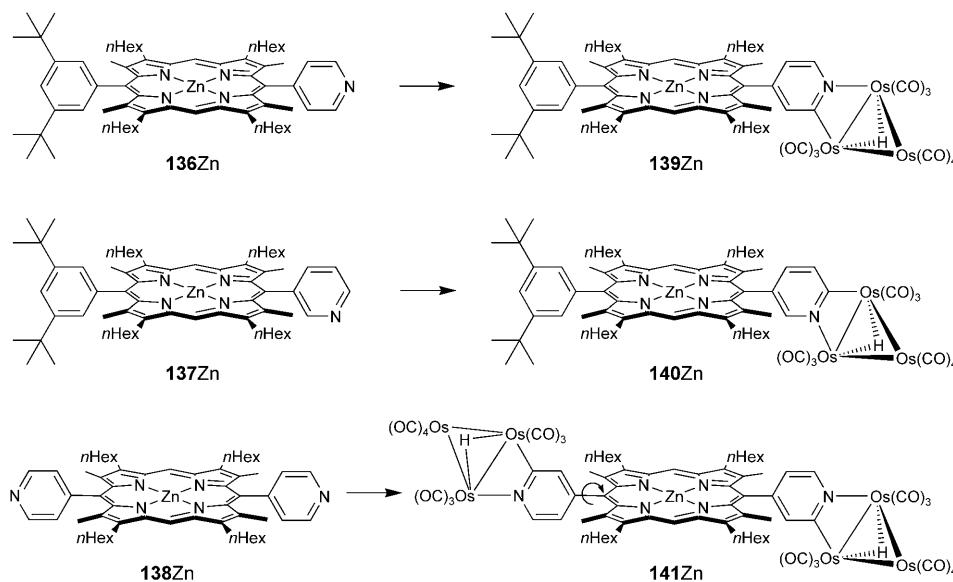


Abbildung 9. Struktur von **140Zn** im Festkörper. Os grün, Zn gelb, N blau, O rot.

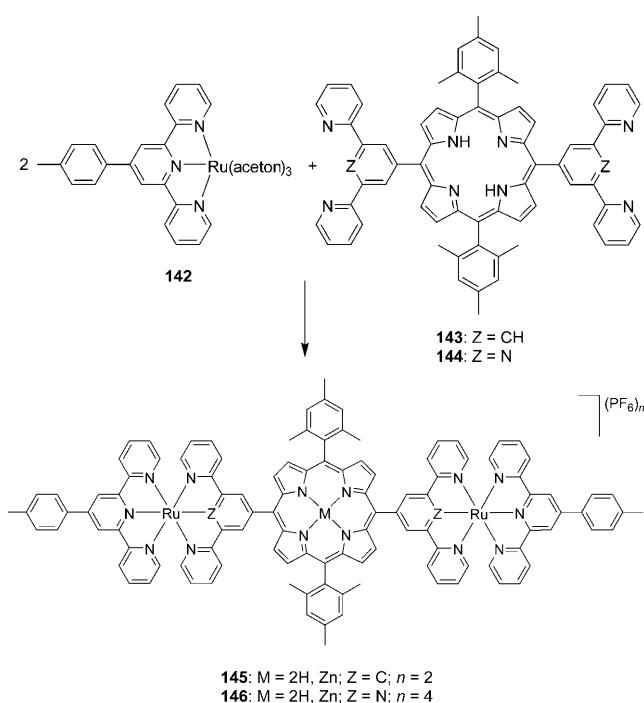
Vorliegen dynamischer Spezies hin, während bei tiefer Temperatur Signale für die vorgeschlagenen Strukturen beobachtet werden. Außerdem können sich beide hydridischen Wasserstoffatome in der Darstellung in Schema 24 auf der gleichen oder auf unterschiedlichen Molekülseiten befinden, doch diese Isomere sind wegen des großen H-H-Abstands nicht spektroskopisch unterscheidbar. Im Vergleich zu den Ausgangsstoffen **136Zn**–**138Zn** weisen **139Zn**–**141Zn** UV/Vis-Spektren mit leichten hypsochromen Verschiebungen der Soret-Bande um 4, 3 bzw. 7 nm auf. Während die Fluoreszenzintensitäten der metallierten Komplexe etwas geringer sind als für die Ausgangsverbindungen, verstärken sich die Phosphoreszenzintensitäten durch die Metallierung. Die Autoren führten dies eher auf einen Schweratomeffekt zurück als auf intramolekulare Energie- oder Elektronen-transferprozesse.

Übergangsmetallkomplexe mit Poly(2-pyridyl)phenyl-Gruppen verfügen über interessante optische Eigenschaften.^[176] Daher konzentrierte sich die Forschung auf ihre Kombination mit Porphyrinen, die selbst vielseitige Chromophore darstellen. Dixon und Collin nutzten die Cycloruthenierung zur Synthese von Porphyrinen mit NCN-Ru-Einheiten an den *meso*-Positionen.^[177] Durch eine [2+2]-Lindsey-MacDonald-Kondensation von 5-Mesityldipyrromethan und 3,5-Bis(2-pyridyl)benzaldehyd erhielten sie den tritopen Liganden **143** in 39 % Ausbeute (Schema 25).

Die Umsetzung von **143** mit $[\text{Ru}(\text{tterpy})(\text{aceton})_3]^{3+}$ (**142**, tterpy = 4'-*p*-Tolyl-2,2':6',2''-terpyridin), das aus $[\text{RuCl}_3(\text{tterpy})]$ und AgBF_4 in Aceton erzeugt wurde, in siedendem *n*BuOH lieferte nach Säulenchromato-



Schema 24. Synthese von Organometallporphyrinen nach Sanders.^[175]

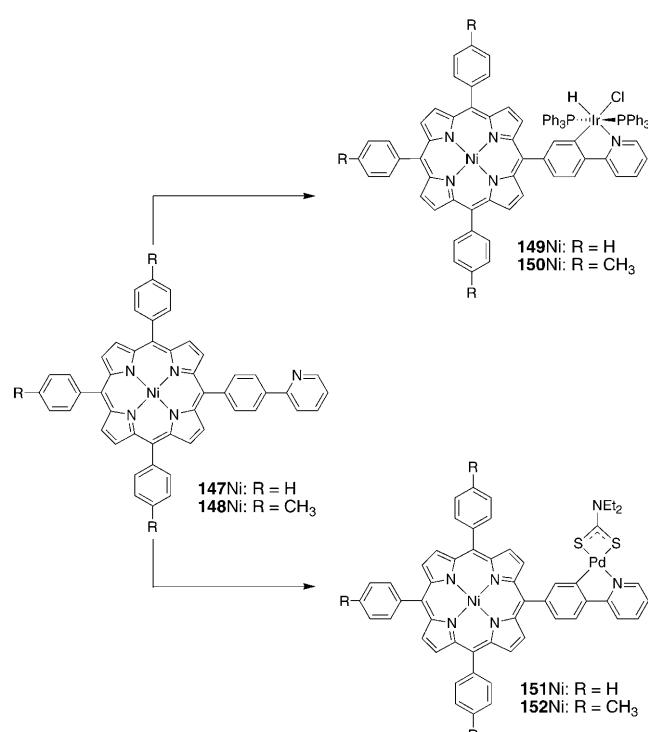


Schema 25. Synthese an der Peripherie ruthenierter Porphyrine nach Collin.^[177]

graphie und Anionenaustausch das PF_6 -Salz **145** in 57% Ausbeute. Das entsprechende Zinkporphyrin **145**Zn war durch die Reaktion mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol/Acetonitril in quantitativer Ausbeute zugänglich. Ein Vergleich der Cyclovoltammogramme und UV/Vis-Spektren zeigte eine stärkere Kommunikation zwischen dem Porphyrin und den peripheren Ruthenium(II)-Zentren im Fall der Ru-NNN-Verbindungen **146** und **146**Zn als im Fall der Ru-NCN-Verbindungen **145** und **145**Zn. Im Unterschied zu einigen Bis(ferrocenyl)porphyrinen (siehe Abschnitt 3.1) besteht in keiner dieser Verbindungen im Grundzustand eine elektronische Kommunikation zwischen den Rutheniumzentren.

In einer weiteren Untersuchung wurde die Cyclometallierung durch Phenylpyridingruppen zur Synthese peripher metallierter Porphyrine genutzt. Nickelporphyrine wurden in *meso*-Stellung mit einer [*p*-(2-Pyridyl)phenyl]-Gruppe substituiert, die anschließend mit Palladium und Iridium metalliert wurde (Schema 26).^[178]

Die Reaktionen der *meso*-Trisphenyl- oder *meso*-Tris-*p*-tolyl-Derivate **147**Ni bzw. **148**Ni mit $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{BF}_4$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur lieferte die Iridium(III)-Komplexe **149**Ni und **150**Ni in 27 bzw. 40% Ausbeute. Beide Ausgangsstoffe reagierten auch bereitwillig mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ in siedendem MeOH/THF unter elektrophiler Palladierung. Die anfänglichen Produkte, vermutlich chloridverbrückte Dimere, fallen als Niederschlag aus der Reaktionsmischung aus. Diese Beobachtung könnte erklären, warum ähnliche Bis(phenylpyridin)porphyrine keine doppelte Palladierung durchlaufen: Nach dem ersten Metallierungsschritt bildet sich ein Niederschlag, wodurch eine weitere Reaktion verhindert wird. Die unlöslichen Verbindungen wurden mit $\text{K}_2\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2$ in geringen Ausbeuten (27 bzw.

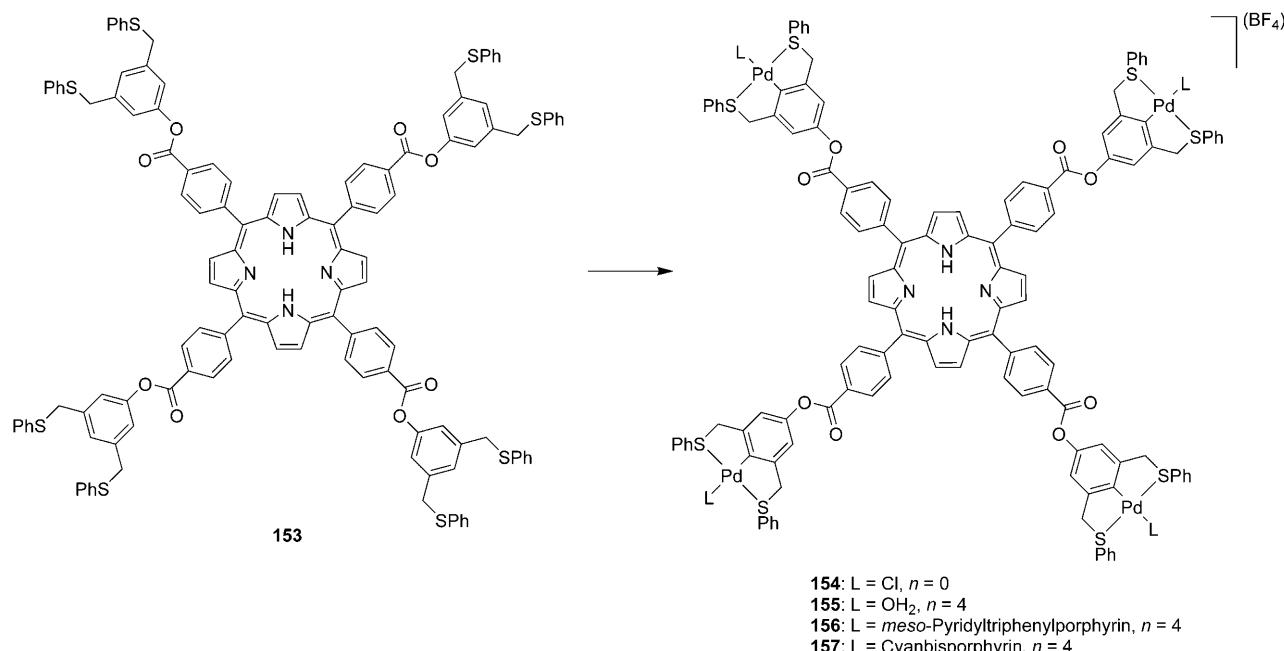


Schema 26. Synthese von cyclometallierten Porphyrinen nach Leung.^[178]

29%) in die Monopalladiumkomplexe **151**Ni und **152**Ni umgewandelt. Bemerkenswerterweise führt die periphere Metallierung für alle Komplexe zu bathochromen Verschiebungen der Soret-Bande, während die Position der Q-Bande unverändert bleibt. Diese Verschiebung war für die Iridiumkomplexe größer als für die Palladiumanaloga (ca. 5 bzw. 1 nm).

Metallkomplexe des potenziell dreizähnigen ECE-Pinzenliganden $[2,6-(\text{ECH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ (E = NMe_2 , SPh , PPh_2 , AsPh) haben auf so unterschiedlichen Gebieten wie Katalyse und Materialwissenschaften außerordentliches Interesse erregt, weil ihre Eigenschaften über die einzelnen Bestandteile genau einstellbar sind.^[179–182] Die Kombination dieser Bausteine mit Porphyrinen führte zu neuartigen molekularen Verbindungen.^[177, 183, 184] Die vierzählige Symmetrie des starken Porphyrinsystems wurde von Reinhoudt et al.^[183] beim Aufbau von Multiporphyrinstrukturen über nichtkovalente Metall-Ligand-Wechselwirkungen genutzt.

Vier Äquivalente des SCS-Pinzenliganden 3,5-Bis[(phenylsulido)methyl]phenol wurden mit einem Äquivalent Tetrakis(4-chlorcarbonylphenyl)porphyrin und Triethylamin in Dichlormethan zum Tetrakis(SCS)porphyrin **153** umgesetzt (32% Ausbeute). Der entsprechende Tetrakis(SCS-Pd)-Komplex **154** wurde durch Reaktion von **153** mit 4.04 Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ und Behandlung mit NaCl in 90% Ausbeute erhalten (Schema 27). Die Dehalogenierung von **154** mit vier Äquivalenten AgBF_4 führte zur tetrakationischen Aquaspezies **155**, die anschließend mit 5-Pyridyl-10,15,20-triphenylporphyrin in quantitativer Ausbeute das pentamere Porphyrinkonstrukt **156** ergab. Auch eine nonamere Porphyrin-An-

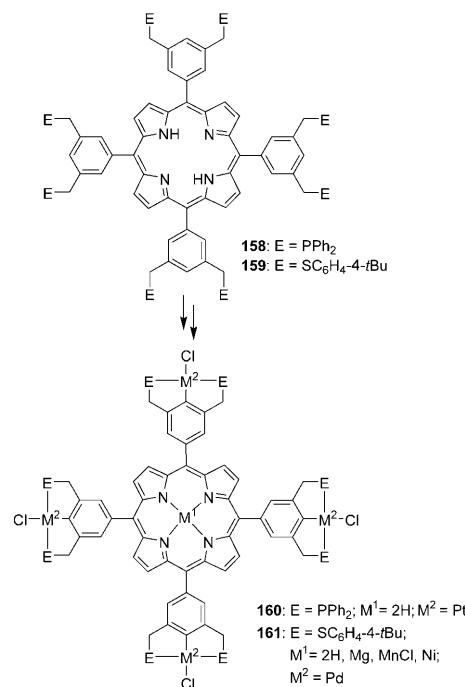


Schema 27. Synthese an der Peripherie palladierter Porphyrine nach Reinhoudt et al.^[183]

ordnung (**157**) wurde aus **155** und vier Äquivalenten Cyanobisporphyrin quantitativ erhalten. Zwischen den Porphyrineinheiten besteht im Grundzustand keine merkliche Kommunikation. Messungen im angeregten Zustand, um einen lichtinduzierten Elektronen- oder Energietransfer festzustellen, wurden nicht beschrieben.

Später wurden mehrere ECE-Pinzettenliganden direkt mit dem Tetraphenylporphyrin-Gerüst verbunden.^[184] Klein Gebbink et al. entwickelten ein allgemeines Verfahren zum Aufbau der *meso*-Tetrakis(ECE)porphyrine **158** und **159** aus ihren Bestandteilen.

Die SCS-Porphyrin-Hybride konnten nach der Methode von Reinhoudt unter Bildung von **161** vierfach palladiert werden (90 % Ausbeute, Schema 28). Bemerkenswerterweise wurde in beiden Fällen keine Palladierung des Porphyrin-Makrocycles durch den elektrophilen Palladium(II)-Komplex beobachtet. Ein anderes Verfahren für eine selektive periphere Metallierung war die für ECE-Pinzettenkomplexe selektive Transcyclometallierung (TCM).^[185] Bei der Behandlung von Tetrakis(PCP)porphyrin **158** mit vier Äquivalenten {2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]chloridoplatino(II)-benzol}, [PtCl(NCN)], in siedendem Toluol wurde somit das gewünschte tetraplatininierte Porphyrin **160** in quantitativer Ausbeute erhalten. Die peripheren Metallatome verursachten dabei eine bathochrome Verschiebung und eine Verbreiterung der Soret-Bande. Interessanterweise führt die Platinierung zu einer viel größeren Rotverschiebung als die Palladierung (11 bzw. 6 nm). Weiterhin wurde für freies **161** eine Löschung der Porphyrinfluoreszenz um 74 % im Vergleich zu **159** beobachtet. Später erhielt man durch die schrittweise Metallierung der multitopen Liganden Heterometallkomplexe,^[186] die als Template für Ringschlussmetathesen,^[187] als Katalysatoren^[188] und als Katalysatorvorstu-

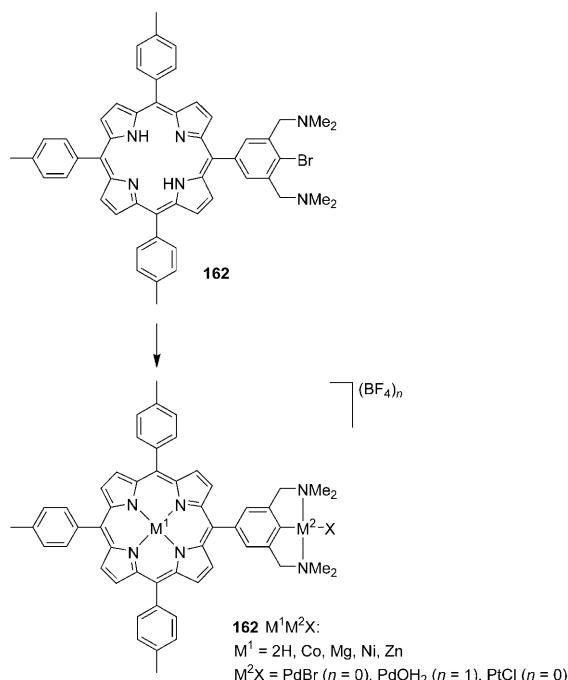


Schema 28. Allgemeine Struktur und Synthese von Pinzetten-Porphyrin-Hybriden nach Klein Gebbink et al.^[184, 188, 189]

fen^[189] verwendet wurden. Beispielsweise wurde eine Reihe von Tetrakis(SCS-PdCl)-Metalloporphyrin-Hybriden über zwei verschiedene Wege synthetisiert: **161**MnCl und **161**Ni wurden durch vierfache elektrophile Palladierung der entsprechenden Tetrakis(SCS)-Metalloporphyrine mit [Pd(NCMe)₄](BF₄)₂ in MeCN/CH₂Cl₂ mit Ausbeuten um 90 % synthetisiert, während **161**Mg durch Reaktion von **161** mit MgBr₂·OEt₂ erhalten wurde. Diese Heterometallkomplexe

waren unterschiedlich aktive Präkatalysatoren für die Heck-Reaktion von Iodbenzol mit Styrol in Gegenwart von Triethylamin.^[189] Die Aktivität nahm in der Reihenfolge $M = MnCl < 2H < Mg$ zu, was auf einen elektronischen Einfluss des Metalloporphyrins auf die SCS-Palladium-Gruppen schließen lässt.

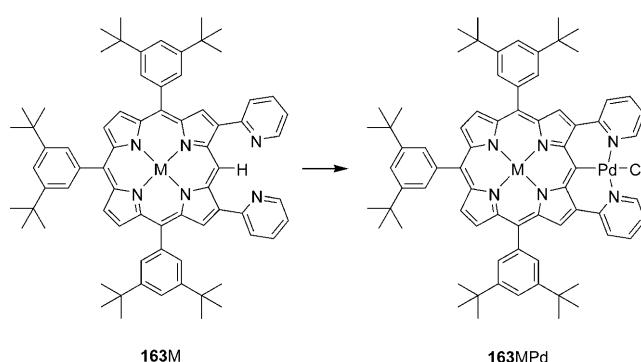
Anschließend wurde eine ähnliche Reihe von Metalloporphyrin-Hybrid-Komplexen **162 M¹M²X** mit einer NCN-Metall-Einheit synthetisiert, um die Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren besser quantifizieren zu können (Schema 29).^[188] Die Metallierung der Pinzettengruppe



Schema 29. Synthese von Hybridverbindungen mit einem Pinzettengrundliganden nach Klein Gebbink et al.^[188]

ganden nach der Metallierung des Porphyrins war der umgekehrten Vorgehensweise bezüglich der Ausbeute überlegen. Zur Palladierung und Platinierung der NCN-Pinzettengruppe wurden die Metall(0)-Komplexe $[Pd_2(dba)_3] \cdot CHCl_3$ bzw. $[Pt_2(dipdba)_3]$ verwendet (dipdba = 4,4'-Diiisopropylidbenzylidenaceton). ¹⁹⁵Pt-NMR-Untersuchungen zeigten, dass das Metalloporphyrin in **162 M¹PtCl** ($M^1 = 2H, Mg, Ni, Zn$) nur einen geringen elektronischen Einfluss auf die (NCN-PtCl)-Gruppe ausübt. Entsprechend waren die Palladiumzentren der kationischen Mono(NCN-Pd)-Metalloporphyrin-Hybride **162 M¹PdOH₂BF₄** praktisch gleich aktive Katalysatoren in der doppelten Michael-Addition von Methylvinylketon an Ethyl- α -cyanacetat. Die einzige Ausnahme war **162 MgPdOH₂BF₄**, das eine sechsfach höhere katalytische Aktivität aufwies als das entsprechende freie Porphyrin sowie die Nickel- und Zinkanaloga. Weitere Experimente lieferten Hinweise auf einen supramolekularen Mechanismus, bei dem sowohl das Magnesiumatom als auch das Palladiumzentrum an der Aktivierung der Substrate beteiligt sind.

Kürzlich entwickelten Shinokubo, Osuka et al. eine elegante Methode zur Verbindung von ECE-Pinzettengründliganden mit Porphyrinstrukturen.^[190] Durch eine palladiumkatalysierte Reaktion wurden zwei 2-Pyridyl-Fragmente an den Positionen 2 und 18 mit einem 5,10,15-Triarylnickel(II)-Porphyrin verknüpft. Als Produkt wurde ein dreizähniger ECE-Porphyrin-Pinzettengrundligand erhalten, der über das unsubstituierte *meso*-Kohlenstoffatom und die benachbarten Pyridyl-Stickstoffatome bindet. Das Nickelporphyrin konnte durch Behandlung mit H_2SO_4 zu **163** demetalliert und anschließend in die Zink(II)- und Kupfer(II)-Komplexe umgesetzt werden. Die C-H-Aktivierung an der *meso*-Position mit $K_2[PdCl_4]$ in Toluol/DMF führte dann in 71–92 % Ausbeute zu **163 MPd** ($M = 2H, Ni, Cu, Zn$; Schema 30). Anschließend konnte



Schema 30. Synthese von Pinzettengrundliganden-Porphyrin-Hybriden nach Osuka et al.^[190]

163Pd durch Behandlung von **163 NiPd** mit Schwefelsäure in siedendem TFA in 71 % Ausbeute synthetisiert werden. Offenbar wurde kein Versuch der Synthese von **163Pd** aus **163** unternommen, oder die Reaktion war für die periphere Position nicht ausreichend selektiv. Die UV/Vis-spektroskopische Analyse der palladierten Verbindungen zeigte beachtliche bathochrome Verschiebungen der Soret-Bande. Bei **163Pd** und **163ZnPd** trat eine vollständige Löschung des Porphyrinfluoreszenz ein. Die Heterodimetallverbindungen wurden als Katalysatoren in der Heck-Reaktion von Butylacrylat und Iodbenzol verwendet und waren in Abhängigkeit vom Metall im Porphyrinsystem unterschiedlich aktiv ($2H < Cu < Ni < Zn$).

4. Schlussbemerkungen

Die kovalente Verknüpfung von Metalloporphyrinen mit Organometalleinheiten kann zu interessanten neuen Stoffen mit besonderen Eigenschaften führen. Für die Synthese von Porphyrinen mit einer peripheren Metall-Kohlenstoff-Bindung stehen viele Methoden zur Verfügung. Besonders die chemische Stabilität der Organometallgruppe spielt eine wichtige Rolle bei der Auswahl des Synthesewegs, denn die Reaktionsbedingungen für die Porphyrinsynthese (mit Lewis- oder Brønsted-Säure-Katalysatoren) sind häufig mit labilen Metall-Kohlenstoff-Bindungen unvereinbar.^[68] Wenn die Synthesestrategie auf der selektiven Metallierung eines freien

Porphyrins mit (einer) angeknüpften Ligandengruppe(n) beruht, sollten selektive, orthogonale Metallierungsmethoden gewählt werden, die zwischen dem Porphyrinkern und der peripheren Ligandeneinheit unterscheiden.

In den peripher metallierten Metalloporphyrinen kann sowohl die Metalloporphyrineinheit als auch die Organometallgruppe zahlreiche Funktionen ausüben. Das Porphyrin kann als photochemisch aktive oder redoxaktive Einheit dienen, deren elektronische Eigenschaften durch Metallierung leicht angepasst werden können. Die axiale Koordination von Metalloporphyrinen bietet außerdem zahlreiche Möglichkeiten, funktionelle Gruppen nichtkovalent zu binden.

Metallierte Porphyrine haben als transiente Intermediate bei der katalytischen Funktionalisierung der Porphyrin-Peripherie eine breite Anwendung gefunden. Arnold et al. waren die Ersten, die die interessanten Eigenschaften solcher Verbindungen erkannten. Dies sollte ein Anreiz zur weiteren Untersuchung solcher Komplexe sein, die gewöhnlich als Synthesezwischenstufen angesehen werden.

Die mechanischen Merkmale der metallorganischen Gruppen oder ihr Lewis-Säurecharakter können beispielsweise zur kovalenten Anordnung von mehreren funktionellen Gruppen durch Rotation um eine Ferroceneinheit bzw. zur Ausrichtung von funktionalisierten Lewis-Basen durch Koordination genutzt werden. Die angeknüpfte metallorganische Einheit und das Porphyrinsystem können sich gegenseitig beeinflussen, was zu Bausteinen mit interessanten elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften führt.

Schließlich bezeugt dieser Aufsatz, dass bisher nur wenige Organometalleinheiten mit Porphyrinen verknüpft wurden. Einige stabile Organometallgruppen, wie Ferrocenyl- und Bis(acetylid)platin-Gruppen, wurden vergleichsweise häufig verwendet, die Vereinigung von Porphyrinen mit reaktiveren Organometalleinheiten in einem Molekül steht aber noch am Anfang. Weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet werden zeigen, ob die Kombination der photo- und redox-chemischen Eigenschaften von Metalloporphyrinen und Organometallkomplexen zu neuen Reaktivitätsmustern für eine oder beide Einheiten führen kann.^[192]

Die Autoren danken Dr. Johann T. B. H. Jastrzebski für die Unterstützung bei der Anfertigung der Graphiken sowie der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung für ein Jonge-Chemici-Stipendium.

Eingegangen am 26. Juli 2007

Online veröffentlicht am 25. August 2008

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [2] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1978.
- [3] W. M. Sharman, J. E. van Lier, *Drug Discovery Today* **1999**, 4, 507–517.
- [4] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461.
- [5] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 2189–2200.

- [6] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40–48.
- [7] J. P. Collman, L. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 455–463.
- [8] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411–1456.
- [9] E. Brulé, Y. R. de Miguel, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 599–609.
- [10] J. W. Buchler in *The Porphyrins*, Bd. 1 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 389–483.
- [11] P. Hambright in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [12] P. D. Smith, B. R. James, D. Dolphin, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 39, 31–75.
- [13] P. J. Brothers, J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 209–215.
- [14] R. Guillard, K. Kadish, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1121–1146.
- [15] P. J. Brothers, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 46, 223–321.
- [16] P. Even, B. Boitrel, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 519–541.
- [17] E. Stulz, S. M. Scott, Y.-F. Ng, A. D. Bond, S. J. Teat, S. L. Darling, N. Feeder, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6564–6574.
- [18] G. Märkl, M. Reiß, P. Kreitmeier, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2439–2442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2230–2234.
- [19] S. L. Darling, E. Stulz, N. Feeder, N. Bampas, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **2000**, 24, 261–264.
- [20] M. Saito, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Organometallics* **2004**, 23, 4012–4017.
- [21] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 204, 113–171.
- [22] K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1625–1635.
- [23] L. M. Scolaro, M. R. Plutino, A. Romeo, R. Romeo, G. Ricciardi, S. Belviso, A. Albinati, *Dalton Trans.* **2006**, 2551–2559.
- [24] M. L. Merlau, M. del Pilar Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4369–4372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4239–4242.
- [25] E. Iengo, E. Zangrandi, R. Minatel, E. Alessio, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1003–1013.
- [26] E. Iengo, B. Milani, E. Zangrandi, S. Geremia, E. Alessio, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1138–1141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1096–1099.
- [27] A. Tsuda, T. Nakamura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2941–2945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2817–2821.
- [28] C. C. Mak, N. Bampas, S. L. Darling, M. Montalti, L. Prodi, J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4476–4486.
- [29] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 5088–5092.
- [30] K. Araki, L. Angnes, H. E. Toma, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 554–559.
- [31] A. Gabrielsson, F. Hartl, J. R. Lindsay Smith, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 950–951.
- [32] A. Gabrielsson, F. Hartl, H. Zhang, J. R. Lindsay Smith, M. Towrie, A. Vlček, Jr., R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4253–4266.
- [33] Y. Tomohiro, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8442–8446.
- [34] V. Heitz, S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 197–198.
- [35] M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11329–11330.
- [36] M. Koepf, F. Melin, J. Jaillard, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 139–142.
- [37] M. J. Crossley, L. A. Johnston, *Chem. Commun.* **2002**, 1122–1123.
- [38] T. Vannelli, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 340–347.
- [39] A. Harriman, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 41–48.

- [40] L. Flamigni, I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2000**, 2479–2480.
- [41] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 63–69.
- [42] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5679–5690.
- [43] H. T. Uyeda, Y. Zhao, K. Wostyn, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13806–13813.
- [44] H. Brunner, H. Obermeier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2305–2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2214–2215.
- [45] H. Brunner, M. R. Arndt, B. Treitinger, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1649–1669.
- [46] J. P. Collman, R. Boulatov, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3637–3639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3487–3489.
- [47] A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2751–2796.
- [48] D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57–69.
- [49] A. D. Shukla, B. Ganguly, P. C. Dave, A. Samanta, A. Das, *Chem. Commun.* **2002**, 2648–2649.
- [50] S. Sugata, Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 2623–2626.
- [51] N. M. Rowley, S. S. Kurek, J.-D. Foulon, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, S. M. Hubig, E. J. L. McInnes, N. N. Payne, L. J. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4414–4426.
- [52] S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6168–6179.
- [53] A. Srinivasan, H. Furuta, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2001**, 1666–1667.
- [54] H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5622–5623.
- [55] J. D. Harvey, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 1942–1943.
- [56] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804.
- [57] H. Furuta, K. Youfu, H. Maeda, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2236–2238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2186–2188.
- [58] F. Odobel, J.-P. Sauvage, A. Harriman, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8113–8116.
- [59] X.-B. Jiang, L. Lefort, P. E. Goudriaan, A. H. M. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, J. G. de Vries, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1245–1249; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1223–1227.
- [60] V. F. Slagt, M. Röder, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4056–4057.
- [61] T. Imamura, K. Fukushima, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 133–156.
- [62] T. S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 612–623.
- [63] F. Scandola, C. Chiorboli, A. Prodi, E. Iengo, E. Alessio, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1471–1496.
- [64] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5266–5273.
- [65] K. M. Smith, K. C. Langry, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 500–506.
- [66] M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1976**, 32, 597–601.
- [67] M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1975**, 31, 3077–3083.
- [68] M. Gagliardo, D. J. M. Snelders, P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8710–8726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8558–8573.
- [69] K. M. Kadish, Q. Y. Xu, J.-M. Barbe, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2565–2566.
- [70] G. B. Maiya, J.-M. Barbe, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2524–2527.
- [71] P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. M. Campbell, P. A. Cocks, K. C. Gordon, G. B. Jameson, D. L. Officer, Z. Zhao, *Chem. Commun.* **1999**, 637–638.
- [72] A. B. Gardner, J. Howard, T. C. Waddington, R. M. Richardson, J. Tomkinson, *Chem. Phys.* **1981**, 57, 453–460.
- [73] R. G. Wollmann, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3079–3089.
- [74] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- [75] V. A. Nadtochenko, N. N. Denisov, V. Y. Gak, N. V. Abramova, N. M. Loim, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, 48, 1900–1903.
- [76] V. A. Nadtochenko, D. V. Khudyakov, N. V. Abramova, E. V. Vorontsov, N. M. Loim, F. E. Gostev, D. G. Tovbin, A. A. Titov, O. M. Sarkisov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, 51, 986–993.
- [77] E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3718–3720.
- [78] J. Kim, S. W. Rhee, Y. H. Na, P. Lee, Y. Do, S. C. Jeoung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 22, 1316–1322.
- [79] S. Woo Rhee, Y. H. Na, Y. Do, J. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 309, 49–56.
- [80] S. W. Rhee, B. B. Park, Y. Do, J. Kim, *Polyhedron* **2000**, 19, 1961–1966.
- [81] F. Niemeijer, J. M. Lázaro Martínez, R. Carballo, I. Rezzano, G. Y. Buldain, *Synthesis* **2006**, 870–874.
- [82] A. K. Burrell, W. Campbell, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1249–1252.
- [83] A. K. Burrell, W. M. Campbell, D. L. Officer, S. M. Scott, K. C. Gordon, M. R. McDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3349–3354.
- [84] K.-L. Cheng, H.-W. Li, D. K. P. Ng, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1593–1598.
- [85] K.-W. Poon, W. Liu, P.-K. Chan, Q. Yang, T.-W. D. Chan, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1553–1559.
- [86] R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6755–6790.
- [87] D. T. Gryko, F. Zhao, A. A. Yasseri, K. M. Roth, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7356–7362.
- [88] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1461–1469.
- [89] A. Ambroise, R. W. Wagner, P. Dharma Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seth, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1023–1034.
- [90] R. Giasson, E. J. Lee, X. Zhao, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2596–2601.
- [91] D. Kalita, M. Morisue, Y. Kobuke, *New J. Chem.* **2006**, 30, 77–92.
- [92] M. Morisue, D. Kalita, N. Haruta, Y. Kobuke, *Chem. Commun.* **2007**, 2348.
- [93] H. Nakagawa, K. Ogawa, A. Satake, Y. Kobuke, *Chem. Commun.* **2006**, 1560–1562.
- [94] N. B. Thornton, H. Wojtowicz, T. Netzel, D. W. Dixon, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 2101–2110.
- [95] K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8367–8368.
- [96] M. Yanagida, T. Kanai, X.-Q. Zhang, T. Kondo, K. Uosaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2555–2559.
- [97] H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1425–1433.
- [98] S. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 177–195.
- [99] S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Yamada, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2571–2575.
- [100] D. M. Guldi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1069–1075.
- [101] H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 100–110.
- [102] H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2607–2617.
- [103] H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2099–2108.

- [104] H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1165–1166.
- [105] D. M. Guldin, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541–548.
- [106] H. Imahori, D. M. Guldin, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617–6628.
- [107] H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5165–5174.
- [108] H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3184–3196.
- [109] F. D’Souza, P. M. Smith, S. Gadde, A. L. McCarty, M. J. Kullman, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11333–11343.
- [110] F. D’Souza, R. Chitta, S. Gadde, D.-M. S. Islam, A. L. Schumacher, M. E. Zandler, Y. Araki, O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25240–25250.
- [111] C. Bucher, C. H. Devillers, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, *Chem. Commun.* **2003**, 888–889.
- [112] C. Bucher, C. H. Devillers, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1584–1589.
- [113] A. Satake, Y. Kobuke, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13–41.
- [114] O. Shoji, S. Okada, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2201–2210.
- [115] Y. Kuramochi, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8668–8669.
- [116] Y. Li, Z. Gan, N. Wang, X. He, Y. Li, S. Wang, H. Liu, Y. Araki, O. Ito, D. Zu, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4285–4293.
- [117] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515.
- [118] F. M. Raymo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5375–5377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5249–5251.
- [119] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11600–11605.
- [120] P. D. Beer, S. S. Kurek, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C17–C21.
- [121] P. D. Beer, S. S. Kurek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, C6–C8.
- [122] P. D. Beer, M. G. B. Drew, R. Jagessar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 881–886.
- [123] H. J. H. Wang, L. Jaquinod, D. J. Nurco, M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **2001**, 2646–2647.
- [124] L. Jiao, B. H. Courtney, F. R. Fronczek, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 501–504.
- [125] L. Bonomo, E. Solari, G. Martin, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Commun.* **1999**, 2319–2329.
- [126] V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 299–306.
- [127] N. J. Gogan, Z. U. Siddiqui, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 720–725.
- [128] M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5541–5550.
- [129] M. Ikeda, T. Tanida, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1803–1805.
- [130] N. M. Loim, E. V. Grishko, N. I. Pyshnograeva, E. V. Vorontsov, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 871–873.
- [131] N. M. Loim, M. A. Kondratenko, E. V. Grishko, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 905–906.
- [132] N. M. Loim, N. V. Abramova, R. Z. Khaiullin, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1193–1194.
- [133] N. M. Loim, N. V. Abramova, R. Z. Khaiullin, Y. S. Lukashov, E. V. Vorontsov, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1016–1020.
- [134] N. I. Pyshnograeva, N. M. Loim, V. I. Sokolov, *Dokl. Chem.* **1991**, *318*, 345–346.
- [135] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.
- [136] N. M. Loim, N. V. Abramova, V. I. Sokolov, *Mendeleev Commun.* **1996**, *6*, 46.
- [137] S. M. Contakes, S. T. Beatty, K. K. Dailey, T. B. Rauchfuss, D. Fenske, *Organometallics* **2000**, *19*, 4767–4774.
- [138] K. K. Dailey, T. B. Rauchfuss, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3129–3136.
- [139] K. K. Dailey, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1985–1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1833–1835.
- [140] W. M. Sharman, J. E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441–453.
- [141] K. M. Smith, K. C. Langry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 217–218.
- [142] K. M. Smith, K. C. Langry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 283–284.
- [143] I. K. Morris, K. M. Snow, N. W. Smith, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1231–1236.
- [144] K. M. Smith, K. C. Langry, O. M. Minnetian, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4602–4609.
- [145] O. M. Minnetian, I. K. Morris, K. M. Snow, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5567–5574.
- [146] S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2513–2515.
- [147] S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983–5993.
- [148] D. P. Arnold, P. C. Healy, M. J. Hodgson, M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 41–50.
- [149] D. P. Arnold, Y. Sakata, K.-I. Sugiura, E. I. Worthington, *Chem. Commun.* **1998**, 2331–2332.
- [150] M. J. Hodgson, P. C. Healy, M. L. Williams, D. P. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4497–4504.
- [151] S. Shanmugathasan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 228–232.
- [152] A. G. Hyslop, M. A. Kellett, P. M. Iovine, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12676–12677.
- [153] Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4432–4438.
- [154] M. M. Khan, H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1615–1617.
- [155] G.-Y. Gao, A. J. Colvin, Y. Chen, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3261–3264.
- [156] G.-Y. Gao, Y. Chen, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1837–1840.
- [157] T. Takanami, M. Hayashi, F. Hino, K. Suda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7353–7357.
- [158] R. D. Hartnell, D. P. Arnold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1262–1269.
- [159] F. Atefi, J. C. McMurtie, P. Turner, M. Duriska, D. P. Arnold, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6479–6489.
- [160] R. D. Hartnell, A. J. Edwards, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 695–707.
- [161] R. D. Hartnell, D. P. Arnold, *Organometallics* **2004**, *23*, 391–399.
- [162] M. J. Hodgson, V. V. Borovkov, Y. Inoue, D. P. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2162–2170.
- [163] H. J. Shine, A. G. Padilla, S.-M. Wu, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4069–4075.
- [164] L. Ruhmann, A. Giraudeau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 659–668.
- [165] V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555–563.
- [166] A. Ferri, G. Polzonetti, S. Licoccia, R. Paolesse, D. Favretto, P. Traldi, M. V. Russo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4063–4069.
- [167] G. Polzonetti, A. Ferri, M. V. Russo, G. Iucci, S. Licoccia, R. Paolesse, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 832–839.
- [168] G. Polzonetti, V. Carravetta, G. Iucci, A. Ferri, G. Paolucci, A. Goldoni, P. Parent, C. Laffon, M. V. Russo, *Chem. Phys.* **2004**, *296*, 87–100.
- [169] K. Onitsuka, H. Kitajima, M. Fujimoto, A. Iuchi, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2002**, 2576–2577.
- [170] A. Harriman, M. Hissler, O. Trompette, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2516–2525.
- [171] C. Monnereau, J. Gomez, E. Blart, F. Odobel, S. Wallin, A. Fallberg, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806–4817.

- [172] Y.-J. Chen, S.-S. Lo, T.-H. Huang, C.-C. Wu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-Y. Yeh, *Chem. Commun.* **2006**, 1015–1017.
- [173] L. G. Mackay, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 43–44.
- [174] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714–1715.
- [175] S. L. Darling, P. K. Y. Goh, N. Bampas, N. Feeder, M. Montalti, L. Prodi, B. F. G. Johnson, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 2032–2033.
- [176] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–833.
- [177] I. M. Dixon, J.-P. Collin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 600–607.
- [178] K.-M. Cheung, Q.-F. Zhang, W.-L. Mak, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, W.-H. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 253–260.
- [179] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- [180] J. M. Pollino, M. Weck, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 193–207.
- [181] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [182] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [183] W. T. S. Huck, A. Rohrer, A. T. Anilkumar, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 165–168.
- [184] B. M. J. M. Suijkerbuijk, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3023–3026.
- [185] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822–11833.
- [186] B. M. J. M. Suijkerbuijk, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [187] P. Chase, G. van Koten, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 2–19.
- [188] B. M. J. M. Suijkerbuijk, D. J. Schamhart, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [189] B. M. J. M. Suijkerbuijk, S. D. Herreras Martínez, M. R. Egmond, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Organometallics* **2008**, *27*, 534–542.
- [190] S. Yamaguchi, T. Katoh, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6392–6393.
- [191] K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1957–1958.
- [192] Seit der Einreichung dieses Aufsatzes sind einige interessante Publikationen zu peripher metallierten Porphyrinen erschienen: a) H. J. H. Wang, L. Jaquinod, M. M. Olmstead, M. G. H. Vicente, K. M. Kadish, Z. Ou, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2898–2913; b) K. Kinbara, T. Muraoka, T. Aida, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1871–1876; c) H. Kai, S. Nara, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6725–6727; d) Y. Huang, A. Zhong, C. Rong, X. Xiao, S. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 305–311; e) M. Y. Jiang, J.-Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin, *Dalton Trans.* **2008**, 2598–2602; f) Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Nakao, H. Uno, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4588–4589.