

Figure-Eight-Strukturen, Möbius-Bänder und mehr: Konformation und Aromatizität von Porphyrinoiden**

Marcin Stępień,* Natasza Sprutta und Lechosław Latos-Grażyński*

Stichwörter:

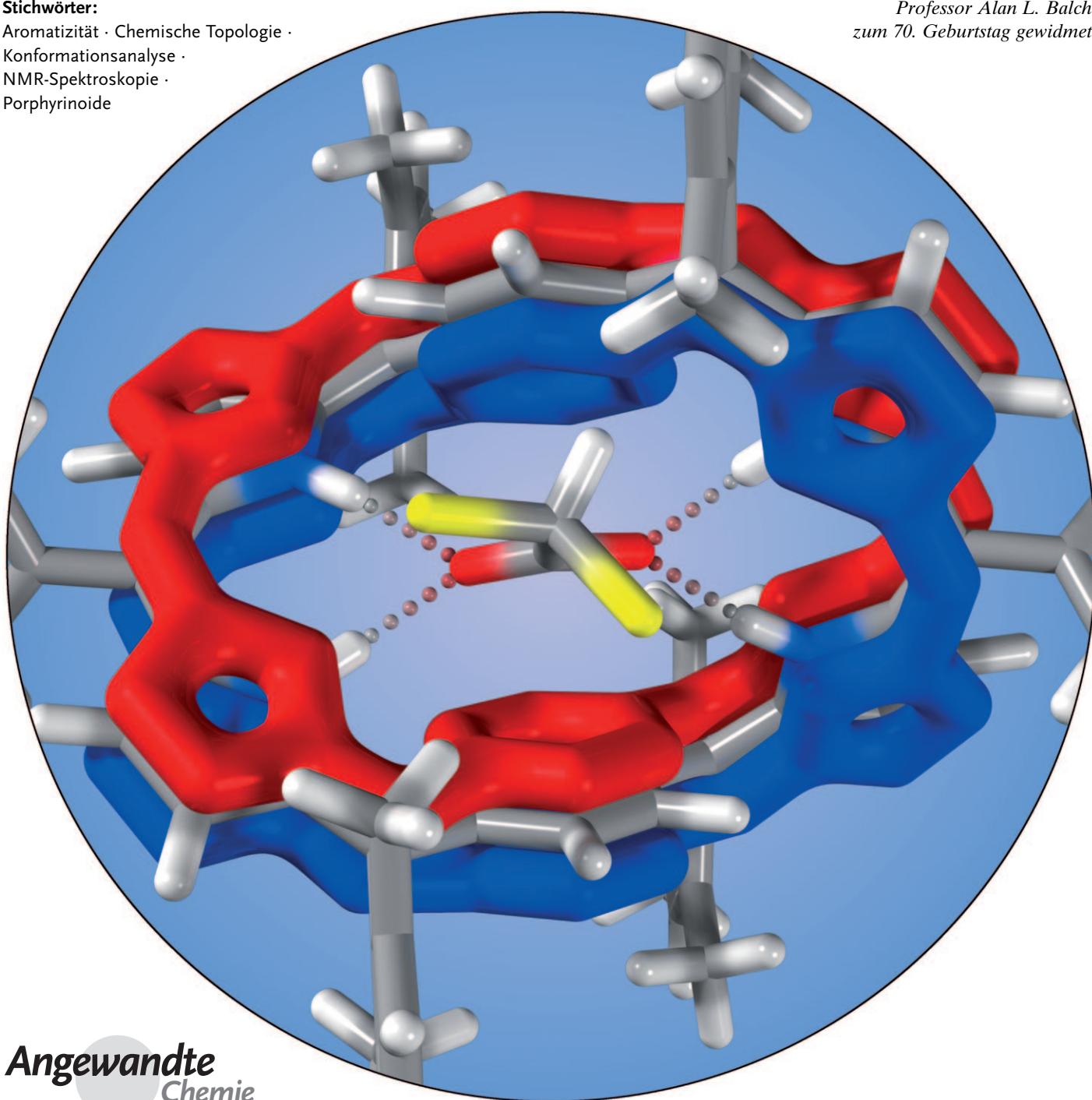
Aromatizität · Chemische Topologie ·

Konformationsanalyse ·

NMR-Spektroskopie ·

Porphyrinoide

Professor Alan L. Balch
zum 70. Geburtstag gewidmet



Der aromatische Charakter von Porphyrinen, der signifikante chemische und biologische Auswirkungen hat, kann durch gezielte Modifikationen des Stammringsystems beträchtlich verändert werden. Zusätzliche Untereinheiten expandieren den Makrocyclus und erhöhen seine Ringkrümmung, was zu einer höheren Winkelspannung führt. Diese Winkelspannung kann der Ring durch eine Reihe von Konformationsänderungen wieder abbauen, insbesondere durch Invertieren von Untereinheiten und Verdrillen (twisting) der π -Oberfläche. Letzterer Effekt bietet einen Zugang zu Möbius-aromatischen Molekülen, deren Eigenschaften, gleichwohl vor über 40 Jahren vorausgesagt, unter theoretischen Aspekten von großer Bedeutung sind. Häufig gehen Konformationsprozesse in den Porphyrinanalogen mit anderen chemischen Phänomenen einher, sodass sie für den Aufbau von molekularen Funktionseinheiten verwendet werden können. In diesem Aufsatz wird die Strukturchemie der Porphyrinoide im Zusammenhang mit ihrer Konformationsdynamik und elektronischen π -Konjugation diskutiert.

1. Einleitung und Zielsetzung

Seit der historischen Entdeckung von Benzol durch Faraday^[1] hat die Erforschung der Aromatizität über 200 Jahre hinweg eine enorme Entwicklung durchlaufen.^[2-4] Unzählige sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten haben zum Verständnis π -konjugierter Moleküle beigetragen. Den Anfang der Suche nach nicht-trivialen aromatischen Molekülen markieren die frühen Arbeiten zur Annulenreihe,^[5,6] in deren Folge eine bemerkenswerte Diversität an Strukturen hervorgebracht wurde. Ein immer wiederkehrendes Thema in der Aromatizitätsforschung war die Erzeugung von dreidimensionalen π -konjugierten Systemen. Unter den nichtplanaren π -konjugierten Strukturen finden sich schalen-,^[7] kugel-^[8,9] und röhrenförmige Strukturen.^[9] In-plane-konjugierte Systeme^[10] und verdrillte Strukturen.^[11] Wann und mit welchen Eigenschaften die π -Arene dreidimensional sind, bestimmt letztlich das Zusammenspiel zwischen den Konformationseigenschaften des Moleküls und seiner π -Konjugation.

Dieser Aufsatz diskutiert den Einfluss der Dreidimensionalität auf die Aromatizität von Porphyrinanologen, einer großen Familie von Verbindungen, die strukturverwandt mit dem Tetrapyrrol der Natur sind.^[12-18] Die π -Konjugation der Porphyrinoide wird durch viele Faktoren wie prototrope Tautomerisierung, Säure-Base-Gleichgewichte, Metallkoordination und Redoxverhalten kontrolliert (siehe dazu unseren früheren Übersichtsartikel).^[17] Eine besonders wichtige Rolle spielt die konformativen Flexibilität der Moleküle, die zu einer Vielzahl von Struktureffekten führt und eine enorme Komplexität bedingt. Obwohl Porphyrinoide formal vom planaren Porphyrinring abgeleitet sind, konnten einige spezielle Strukturmerkmale der Porphyrinoide aufgedeckt werden, die von denen des Stamm-Makrocyclus beträchtlich abweichen (Schema 1). Die offenbar erste Beobachtung einer ungewöhnlichen Konformation in einem Porphyrinanalogon

Aus dem Inhalt

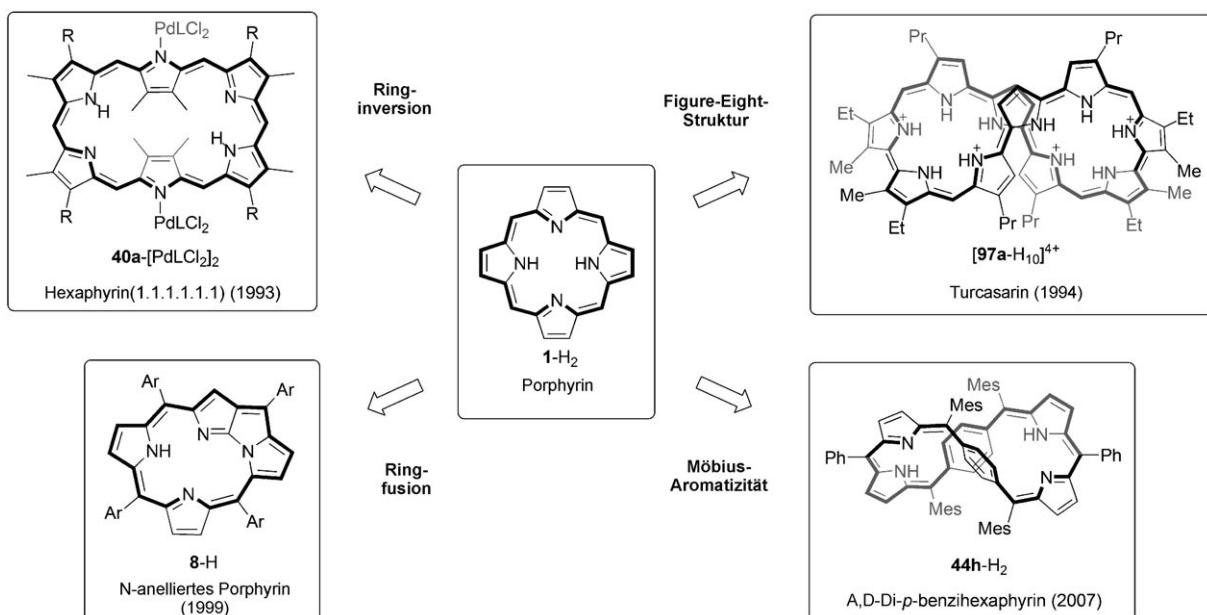
1. Einleitung und Zielsetzung	4377
2. Konformation von Porphyrinoiden	4381
3. Aromatizität von Porphyrinoiden	4389
4. Triphyrine und Tetraphyrine	4392
5. Pentaphyrine	4398
6. Hexaphyrine	4402
7. Heptaphyrine	4409
8. Octaphyrine	4411
9. Riesenporphyrinoide	4417
10. Schlussfolgerungen	4424

war der Palladium(II)-Komplex von [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1), der 1993 beschrieben wurde.^[19] In dieser Spezies fanden sich zwei Pyrrolringe in der Weise invertiert, dass die Stickstoffatome in die Peripherie des Makrocyclus versetzt sind (siehe Abschnitt 2.2). Die Inversion von Pyrrolringen wurde dann auch bei anderen, kleineren Makrocyclen gefunden, namentlich im N-invertierten („N-confused“) Porphyrin.^[20,21] Durch eine ungewöhnliche Ringbildung wandelte sich diese Verbindung zum N-anellierten („N-fused“) Porphyrin um.^[22] Mit welcher Strukturvielfalt die porphyrinoiden Makrocyclen aufwarten können, demonstrierte die Synthese von Turcasarin im Jahr 1994.^[23] Das Turcasarin war auch das erste Beispiel für die „Figure-Eight“-Konformation, bei der das π -System formal um 360° verdrillt wird. Eine Zwischenstufe zwischen unverdrillten und Figure-Eight-Konformationen wurde 2007 mit der Verbindung A,D-Di-p-benzihexaphyrin synthetisiert, das als ein Möbius-Band mit 180°-Verdrillung entsteht.^[24,25] Die Entdeckung dieses Moleküls, der eine Reihe von Berichten über aromatische Porphyrinoide mit Möbius-Band-Struktur folgten,^[26] waren

[*] Dr. M. Stępień, Dr. N. Sprutta, Prof. L. Łatos-Grażyński
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław (Polen)
E-Mail: ms@wchuwr.pl
llg@wchuwr.pl
Homepage: <http://www.mstepien.edu.pl>
<http://llg.chem.uni.wroc.pl>

[**] Der Vortitel zeigt die Wirt-Gast-Wechselwirkung eines Di-p-benzihexaphyrin-Dikations in Figure-Eight-Konformation mit einem Di-chloracetat-Anion (Details in Abschnitt 6.5).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201003353> hinterlegt.



Schema 1. Strukturen expandierter Porphyrinoid (L=NH₃ oder Pyridin). Unterhalb der Papierebene liegende Molekülteile sind in diesem und den folgenden Schemata grau gezeichnet.

mit ein Auslöser für uns, den Stand der Forschung auf diesem Gebiet in diesem Aufsatz zusammenzufassen.

Ziel dieses Aufsatzes ist es nicht, einen erschöpfenden Katalog der existierenden Porphyrinoiden aufzustellen, vielmehr wollen wir versuchen, Regelmäßigkeiten innerhalb der vielfältigen strukturellen und spektroskopischen Daten zu ergründen. Wir beschränken uns auf vollständig konjugierte makrocyclische Systeme mit ausgeprägter dreidimensionaler Struktur. Einige wichtige Familien von Porphyrinanalogen wie

die Calixpyrrole,^[27,28] Calixphyrine,^[29] Schiff-Base-Makrocyclen^[12,30] und vinylhomologe Porphyrine^[30,31] bleiben daher unberücksichtigt. An vorderster Stelle interessieren uns die expandierten Porphyrine, bei denen die Beziehung von Konformation und Aromatizität besonders stark ausgeprägt ist. Einige ausgezeichnete Übersichtsartikel über verschiedene Aspekte expandierter Porphyrine sind in den letzten Jahren erschienen,^[12,16,26,30,32–34] bislang fehlt jedoch eine allgemeine und aktuelle Diskussion zur Strukturchemie der



Marcin Stępień wurde 1977 in Breslau geboren. Er promovierte 2003 an der Universität Breslau bei Professor Lechosław Łatos-Grażyński mit einer Arbeit zur Porphyrinoidchemie. 2005 ging er zur Gruppe von Professor Jonathan L. Sessler an der University of Texas, wo er an expandierten flüssigkristallinen Porphyrinen forschte. Zurzeit habilitiert er an der Universität Breslau. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Makrocyclenchemie, die Entwicklung von neuen aromatischen Molekülen und die NMR-Spektroskopie.



Lechosław Łatos-Grażyński wurde 1951 in Szczecin geboren. Er promovierte 1974 an der Universität Breslau bei Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. Nach einem Postdoktorat bei Professor Gerd N. La Mar und Alan L. Balch kehrte er nach Breslau zurück und begann seine Forschungen an der Chemie der Porphyrine. Seine Forschungsschwerpunkte umfassen die Synthese neuartiger Porphyrinoiden sowie ihre Koordinationschemie und Spektroskopie. 1998 erhielt er den Preis der Fundacja na rzecz Nauki Polskiej (FNP). Seit 2004 ist er korrespondierendes Mitglied der Polska Akademia Nauk (PAN).



Natasza Sprutta wurde 1972 in Breslau geboren. Sie promovierte 2001 an der Universität Breslau bei Professor Lechosław Łatos-Grażyński mit einer Arbeit über Thiophen-Porphyrinoiden. Als Postdoc forschte sie in der Gruppe von Professor Alan Balch an der University of California, Davis, an Häm-Abbaumodellen. Zurzeit arbeitet sie an der Universität Breslau an der Erforschung von Azulen-Makrocyclen.

Porphyrinoide im Kontext ihrer π -Konjugation. Eine solche Diskussion sollte nicht nur die unmittelbare Porphyrinoid-Forschung interessieren, sondern auch für Forscher in angrenzenden Gebieten wie der Heterocyclenchemie, der Theorie der Aromatizität und der Konformationsanalyse relevant sein.

Der Aufsatz beginnt mit einer kurzen Einführung, die grundlegende Definitionen beinhaltet und das Nomenklatursystem erläutert. Abschnitt 2 geht auf die Konformation von Porphyrinoiden im Allgemeinen ein, in Abschnitt 3 wird die Aromatizität der Porphyrinoide behandelt. Beide Abschnitte führen neuartige Konzepte wie die Windungszahl oder den torsionalen π -Konjugationsindex ein und bedürfen einiger technischer Erläuterungen. Der Rest des Aufsatzes kann aber auch ohne die technischen Details aus Abschnitt 2 und 3 leicht nachvollzogen werden. Die übrigen Kapitel enthalten eine detaillierte Übersicht der π -konjugierten Porphyrinoide in der Reihenfolge der Makrocyclengröße. Systeme mit mehr als acht cyclischen Untereinheiten werden in einem gemeinsamen Abschnitt abgedeckt.

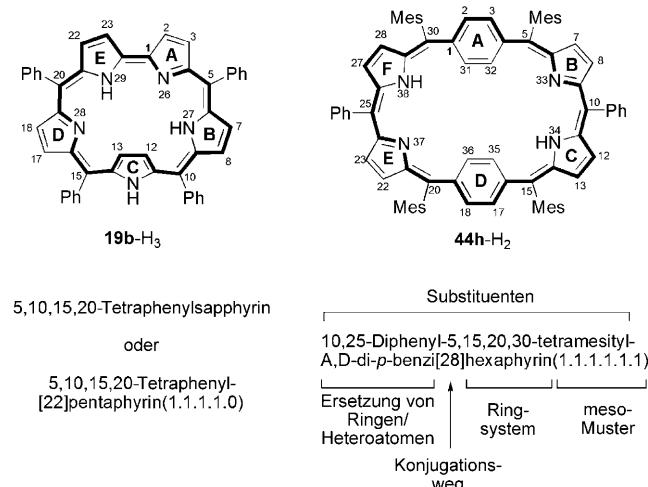
1.1. Definitionen

Die derzeit gebräuchliche Begriff „Porphyrinoid“ deckt eine große Zahl von Systemen ab, die bisweilen dem Porphyrin als Stammverbindung nur wenig ähneln. In diesem Aufsatz halten wir uns an die folgende Definition: Ein Porphyrinoid ist ein Molekül, das aus einer Anzahl kleinerer (üblicherweise fünfgliedriger) Ringe zusammengesetzt ist, die miteinander entweder direkt oder über Brückenatome zu einer makrocyclischen Struktur mit einem normalerweise hohen Grad an π -Konjugation verbunden sind. Die beteiligten Ringe sind hetero- oder carbocyclisch, während die „Mesobrücken“, wie sie in der Porphyrin-Nomenklatur genannt werden, gewöhnlich einzelne Kohlenstoffatome oder lineare Ketten von Kohlenstoffatomen sind. Die Strukturen der Porphyrinoide sind typischerweise weiter modifiziert, z.B. durch periphere oder interne Substitution, Ringkondensation oder Metallkoordination.

Am gebräuchlichsten ist die Einteilung der Porphyrinoide nach der Größe ihres Makrocycles. Ein Porphyrinanalogon kann als cyclische Anordnung von Untereinheiten aufgefasst werden, die cyclisch (z.B. Pyrrolringe) oder linear (Mesobrücken) sein können. Im Folgenden werden wir jedes Mesokohlenstoffatom als separate Untereinheit behandeln. Namen wie Triphyrin, Tetraphyrin, Pentaphyrin usw. spiegeln die Größe des Makrocycles entsprechend der Anzahl der cyclischen Untereinheiten im Ring wider. Alternativ lässt sich auch der kleinste makrocyclische Umlauf („smallest macrocyclic circuit“, SMC) betrachten, der als der kleinste Umlauf im Molekülgraph entlang aller Untereinheiten definiert ist. Die Größe S des SMC ermöglicht eine nützliche und eindeutige Unterscheidung zwischen „kontrahierten“ ($S < 16$) und „expandierten“ ($S > 16$) Porphyrinoiden.^[16] Der Grenzwert $S = 16$ entspricht dem Stammporphyrin und vielen Tetraphyrinen (einige Tetraphyrine sind auch als kontrahiert (z.B. Corrol **2-H₃**, $S = 15$) oder ringexpandiert (z.B. *p*-Benzoporphyrin **11-H**, $S = 17$) klassifiziert).

1.2. Nomenklatur und Nummerierung

Das in diesem Aufsatz verwendete Nomenklatursystem beruht im Wesentlichen auf den IUPAC-Empfehlungen zur Tetrapyrrol-Nomenklatur^[35] und ihren Erweiterungen.^[31] Wie in Schema 2 gezeigt ist, setzt sich der vollständige Name eines Porphyrinoids aus den folgenden Bestandteilen zusammen: 1) den Substituenten, 2) ersetzen Heteroatomen oder cycli-



Schema 2. Beispiele für die Nomenklatur der Porphyrinoide. Siehe Text für Erläuterungen.

schen Untereinheiten, 3) der Länge des Konjugationsweges [N] (siehe Abschnitt 3.1), 4) einem systematischen Namen, der die Zahl der cyclischen Untereinheiten angibt, und 5) dem Muster der Mesobrücke. Letzterer Ausdruck, der die allgemeine Form (*a.b.c.d...*) hat, gibt an, wie viele Kohlenstoffatome zwischen Paaren von benachbarten cyclischen Untereinheiten liegen. Dabei werden der Startpunkt und die Richtung im Makrocyclus so gewählt, dass der numerische Wert des Mesoparameters (als Dezimalzahl ohne Punkte) maximal wird. Cyclische Untereinheiten werden mit Großbuchstaben belegt, und zwar so, dass die Untereinheit A zwischen der ersten und der letzten Mesobrücke liegt. Für den Sapphyrinring lautet also die Mesodarstellung (1.1.1.1.0), und die Ringe der Bipyrrrol-Untereinheit erhalten die Buchstaben A und E (Schema 2). Ist das Mesomuster cyclisch-symmetrisch, dann werden die nicht-pyrrolischen Untereinheiten zuerst ausgewiesen (z. B. A,D-Di-*p*-benzihexaphyrin, Schema 2). Zum Schluss folgt die Nummerierung der Atome, die mit dem Atom von Ring A beginnt, das direkt an den zuletzt bezeichneten Ring oder an die Mesobrücke zu diesem Ring gebunden ist. Die Nummerierung folgt zunächst der konvexen Seite der Untereinheiten (normalerweise außen am Makrocyclus, siehe Abschnitt 2.1) und den dazwischen befindlichen Mesobrücke (siehe Schema 2), danach werden die Stellen an der konkaven Seite bezeichnet. In diesem Aufsatz sind die Strukturen so dargestellt, dass die Nummerierung im Uhrzeigersinn ansteigt. Diese derzeit gebräuchliche Konvention kann gelegentlich zu Nummerierungsschemata führen, die geringfügig von der Literatur abweichen

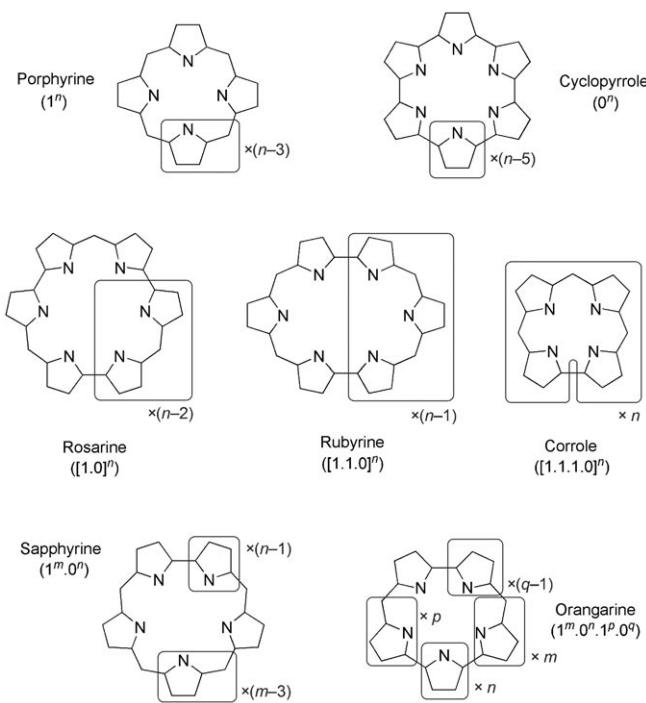
(Beispiele gibt es etwa beim Corrol und Vacataporphyrin, Abschnitt 4). Insbesondere nehmen wir an, dass die Anellierung zweier Ringe das Nummerierungsschema nicht ändert, auch wenn dabei natürlich der SMC verändert wird. Ersetzungen von Heteroatomen werden relativ zur entsprechenden vollpyrrolischen Struktur angegeben. Somit wird ein Kohlenstoffatom, das die Position eines Pyrrol-Stickstoffs einnimmt, durch die Vorsilbe „Carba-“ ausgewiesen. Handelt es sich bei der nicht-pyrrolischen Untereinheit um einen anderen als einen fünfgliedrigen Ring, werden Präfixe wie *m*-Benzi-, *p*-Benzi- und Pyri- verwendet.

Die in diesem Aufsatz dargestellten Strukturen werden durch fortlaufende fettgedruckte Ziffern gekennzeichnet, die jeweils einem bestimmten Typ von Makrocyclus entsprechen (der durch seine Zusammensetzung, die Verknüpfung zwischen den Untereinheiten und seine Oxidationsstufe definiert ist). In jedem Abschnitt sind die jeweils relevanten Strukturen in einer Tabelle aufgelistet. Der fettgedruckten Ziffer wird ein Buchstabe angefügt, der das Substitutionsmuster kennzeichnet (jeweils in der Fußnote der Tabelle definiert). Der Protonierungs- oder Komplexierungszustand wird mit einem Bindestrich angegeben, weitere Modifikationen werden im Text erläutert. Zum Beispiel bezeichnen wir Tetraphenylsapphyrin und Di-*p*-benzihexaphyrin (Schema 2) als **19b**-H₃ bzw. **44h**-H₂. Die Anzahl der Wasserstoffatome in der freien Base ist in den meisten Fällen gleich der Anzahl der insgesamt verfügbaren NH- und OH-Gruppen, auch wenn der Makrocyclus zur Bildung von M-C-Bindungen befähigt ist. Metallkomplexe, die M-C-Bindungen oder andere ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweisen, erhalten separate Nummern. Eine Ausnahme ist das Vacataporphyrin, das bequemerweise als tribasisches Molekül (eine NH- und zwei CH-Gruppen, Abschnitt 4.5) beschrieben wird.

1.3. Typologie und Synthese

Durch Variieren der Zahl und Art der cyclischen Untereinheiten und der Länge der Mesobrücken, scheint es im Prinzip möglich, unzählige porphyrinoide Makrocyclen zu entwerfen. In der Realität stößt man indes nicht nur an strukturelle Grenzen, sondern muss auch feststellen, dass die Synthese bestimmter Strukturmotive mit erheblichen Hürden verbunden ist. Da insbesondere die Mehrzahl der großen Porphyrinoide aus kurzkettigen Oligopyrrol-Vorstufen aufgebaut wird (typischerweise aus bis zu drei cyclischen Untereinheiten), zeigen die resultierenden makrocyclischen Gerüste oftmals cyclische oder spiegelbildliche Permutationssymmetrie, die in den tatsächlichen dreidimensionalen Konformationen nicht immer ihr Gegenstück findet. Die unten eingeführte Klassifizierung wird für die weitere Diskussion größerer Makrocyclen hilfreich sein. Sie deckt die Mehrzahl der C₁-Brücken enthaltenden Motive ab, darunter sämtliche Systeme mit Trivialnamen (Schema 3 und Tabelle 1).

Die Klasse der Porphyrine mit der Notierung (1") umfasst Systeme mit ausschließlich C₁-Mesobrücken. Porphyrinoide ohne Mesobrücken (0") sind als Cyclo[n]pyrrole bekannt. Die nach ihren charakteristischsten Vertretern benannten Rosa-



Schema 3. Vorschlagene Klassifizierung der häufigsten Mesomuster mit ausschließlich C₁-Brücken.

rine, Rubyrine und Corrole haben ebenfalls cyclische Symmetrie und sind über ein gemeinsames Bauprinzip verwandt. Verbindungen dieser Klassen können als cyclische Oligomere von Dipyrrinen, Tripyrrinen bzw. Tetrapyrrinen aufgefasst werden. All diese Strukturen enthalten formal Bipyrrol-Untereinheiten, und manche können tatsächlich aus Bipyrrol-Derivaten synthetisiert werden. Das formal kleinste Mitglied der Rosarine ist das Norcorrol mit *n*=2 (siehe Abschnitt 4), das in metallfreier Form noch nicht isoliert worden ist. Zur Klasse der Sapphyrine gehören Systeme der allgemeinen Struktur (1"0"), die spiegelsymmetrisch, nicht cyclisch-symmetrisch sind. Formal lässt sich auch das Corrol-Rückgrat in die Sapphyrinxklasse einordnen. Unter den Systemen, die zunächst keiner dieser Klassen zugeordnet werden können, finden sich oftmals solche mit zwei aufeinanderfolgenden Sequenzen von C₁-Brücken, die jeweils durch zwei Sequenzen direkter Pyrrol-Pyrrol-Verknüpfungen separiert sind. Sie werden durch die allgemeine Formel (1"0"1"0") beschrieben und stellen Homologe von Orangarin dar.

Eine Diskussion der Synthesemethoden^[16] für Porphyrinoide geht über die Zielsetzung dieses Aufsatzes hinaus. Dennoch sollen einige wichtige Synthesen vorgestellt werden, sofern diese zur Diskussion von Konformationseffekten beitragen. Bei den zum Aufbau der Porphyrinoidstruktur verwendeten Makrocyclisierungen handelt es sich meistens um elektrophile aromatische Substitutionen. Synthesen von *meso*-substituierten Systemen beruhen normalerweise auf der direkten Kondensation von Pyrrolen, Aldehyden und möglicherweise weiteren Bausteinen und werden nach dem Rothemund-Lindsey-Protokoll (oder Varianten davon) durchgeführt (Tabelle 2). Ausgangsverbindungen sind Oligopyrrole mit gesättigten Mesobrücken (Pyrane).^[62] Ein mo-

Tabelle 1: Repräsentative Mesomuster von Porphyrinoiden mit ausschließlich C₁-Mesobrücken.

<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	Mesomuster	Trivialname
Porphyrine (1 ⁿ)					
3		(1.1.1)			Subporphyrin ^[36]
4		(1.1.1.1)			Porphyrin
5		(1.1.1.1.1)			[37]
Cyclopyrrole (0 ⁿ)					
6		(0.0.0.0.0.0)			[38]
7		(0.0.0.0.0.0.0)			[38]
8		(0.0.0.0.0.0.0.0)			[39]
Rosarine ([1.0] ⁿ)					
3		(1.0.1.0.1.0)			Rosarin ^[40]
4		(1.0.1.0.1.0.1.0)			[41]
6		(1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0)			[42]
8		(1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0)			[42]
Rubyrine ([1.1.0] ⁿ)					
2		(1.1.0.1.1.0)			Rubyrin ^[43]
3		(1.1.0.1.1.0.1.1.0)			[44]
4		(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0)			[45]
5		(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0)			[45]
Corrole ([1.1.1.0] ⁿ)					
1		(1.1.1.0)			Corrol ^[46]
2		(1.1.1.0.1.1.1.0)			[47]
Sapphyrine (1 ^{m.0})					
4	1			(1.1.1.1.0)	Sapphyrin ^[48]
3	2			(1.1.1.0.0)	Iosmosmaragdyrin ^[49]
4	2			(1.1.1.1.0.0)	[50]
4	3			(1.1.1.1.0.0.0)	[51]
5	2			(1.1.1.1.1.0.0)	[52, 53]
6	1			(1.1.1.1.1.1.0)	[51]
6	2			(1.1.1.1.1.1.0.0)	[54]
Orangarine (1 ^{m.0} .1 ^p .0 ^q)					
1	1	1	2	(1.0.1.0.0)	Orangarin ^[55]
2	1	1	1	(1.1.0.1.0)	Smaragdyrin ^[56]
1	2	1	2	(1.0.0.1.0.0)	Amethyrin ^[55]
1	1	1	3	(1.0.1.0.0.0)	Isoamethyrin ^[57]
1	2	1	3	(1.0.0.1.0.0.0)	[58]
3	1	1	1	(1.1.1.0.1.0) ^[a]	[59]
2	1	2	2	(1.1.0.1.1.0.0) ^[a]	[60]
2	1	2	3	(1.1.0.1.1.0.0.0) ^[a]	[61]
1	1	1	2	(1.0.1.0.0.1.0.1.0.0) ^[b]	Turcasarin ^[23]

[a] Ein „all-Aza“-Analogon wurde nicht beschrieben. [b] Orangarin-Dimer.

derner Ansatz zu β-substituierten Systemen ist die Kondensation von Pyrranen wie Dipyrromethan^[63] oder Tripyrran.^[64] Insbesondere die Tripyrrane erwiesen sich als ausgesprochen vielseitige Bausteine und ermöglichen die Synthese von zahlreichen β-substituierten Makrocyclen.^[14, 16] Direkte Verknüpfungen zwischen cyclischen Untereinheiten („0“-Brücken) werden entweder oxidativ im Zuge der Makrocyclisierung geschlossen,^[16, 33] oder sie sind bereits in den Ausgangsverbindungen vorhanden. Von besonderer Bedeutung sind Bausteine wie Bipyrrol,^[65] Terpyrrol^[55] und höhere Oligopyrrole.^[66] Brücken mit mehr als einem Kohlenstoffatom sind unter anderem durch McMurry-Kupplungen^[65] und Wittig-

Tabelle 2: Strategien für die Synthese expandierter Porphyrinide.^[13, 14, 16, 18, 33, 65]

Reaktion	Zielmoleküle
Makrocyclisierung	
Rothenmund-Lindsey	<i>meso</i> -substituierte Systeme
Kondensation von Pyranen	<i>meso</i> - und β-substituierte Systeme
McMurry-Kupplung	Porphocene
Oxidative Kupplung mit DDQ	Rubyrine
Oxidative Kupplung mit Fe ^{III} , Cr ^{VI}	Oligobipyrrol-Makrocyclen
Wittig-Reaktion	Vinyloge Porphyrine
Modifikationen nach der Makrocyclisierung	Tri- und Tetrapyrine
Makrocyclenextrusion	ringanellierte Systeme
Ringkondensation	peripher anellierte Systeme
Periphere Kondensation	„Vacatisierung“
„Vacatisierung“	Vacataporphyrin

Reaktionen^[16, 30] zugänglich. Neben der Makrocyclisierung gibt es eine Reihe von Reaktionen, in denen die Porphyrinoidstruktur ausgehend von einem vorhandenen Makrocyclus aufgebaut wird. Darunter fallen die Makrocyclenextrusion,^[67] die Kondensation von cyclischen Untereinheiten oder peripheren Substituenten^[22] und die reduktive Entfernung von Heteroatomen („Vacatisierung“).^[68]

2. Konformation von Porphyrinoiden

In seinem berühmten Artikel von 1885 schrieb Adolf von Baeyer, dass Ringe, die aus tetraedrischen Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, eine inhärente Spannung haben müssen, wenn sie kleiner oder größer als fünfgliedrig sind.^[69] Die daraus stammende Überzeugung, dass große Ringe nicht existieren könnten, hemmte die Entwicklung der makrocyclischen Chemie, bis in den 1920er Jahren Lavoslav Ružicka^[70] das Muscon und das Civeton und Hans Fischer^[71] die Porphyrine strukturell charakterisierten. An diesen makrocyclischen Strukturen ließen sich zwei Dinge erkennen, die Baeyer nicht berücksichtigt hatte: 1) Die Ringe müssen nicht planar sein, und 2) selbst ein planarer Ring muss nicht zwangsläufig als konkavses Polygon vorliegen. Beide Befunde sind heute essenziell für das Verständnis der beobachteten Strukturvielfalt der Porphyrinoide. Es mag eine seltsame Laune des Schicksals sein, dass ein Molekül, über das Baeyer kurz nach der Veröffentlichung seiner Spannungstheorie berichtete, tatsächlich einen 16-gliedrigen Ring aufwies.^[72] Octamethylcalix[4]pyrrol,^[73] wie die Verbindung jetzt heißt, könnte der erste synthetische Makrocyclus gewesen sein, der in Reinform isoliert wurde.

Welche Konformation ein Porphyrinoid einnimmt, ist eine komplizierte Funktion seiner strukturellen Gegebenheiten, so etwa der Konstitution des makrocyclischen Rings, dessen Größe, der peripheren Substitutionen und der formalen Oxidationsstufe. Darüber hinaus ist die Konformation kein unveränderliches Merkmal eines bestimmten Ringtyps, und vor allem bei größeren Makrocyclen spielen Metallkoordination, Anionenbindung, Säure-Base-Reaktionen, Solvataktion und selbst die Temperatur eine wichtige Rolle. Deshalb ist die Vorhersage der bevorzugten Konformation von Por-

phyrinoiden schwierig, wenngleich bestimmte Trends beobachtet werden können. Im Folgenden führen wir eine als freie Krümmung (τ_F) bezeichnete Größe ein, die sich zur Erklärung einiger der empirischen Beobachtungen als sehr nützlich erwiesen hat.

2.1. Makrocyclenkrümmung und die Windungszahl

Die Windungszahl τ einer ebenen Kurve wird definiert als die Zahl an Umdrehungen, die die Tangentenlinie bei ihrer Bewegung entlang der Kurve beschreibt,^[74] und kann ausgedrückt werden als die Gesamtkrümmung^[75] geteilt durch 2π . Im Folgenden werden wir daher einfacheheitshalber die Windungszahl „Krümmung“ nennen. Für eine geschlossene Kurve nimmt τ ganze Zahlen an, und für den speziellen Fall des Kreises ist $\tau = 1$. Für eine liegende Acht (Lemniskate, ∞) gilt $\tau = 0$, da die beiden Schleifen gegensinnige Umläufe haben. Betrachten wir einen makrocyclischen Grundkörper mit einem gegebenen Wert S (Größe des SMC): Wird der Makrocyclus an einer Bindung zerschnitten, die nicht Teil einer cyclischen Untereinheit ist, erhält man eine Kette von Untereinheiten entsprechend einem Pfad von S Atomen des ursprünglichen SMC (Abbildung 1). Nehmen wir nun weiter an, dass die Kette vollständig spiraliert ist, also ihre Krümmung maximiert ist (siehe als Beispiel das Porphyrin in Abbildung 1), und alle Winkel zu ihren Gleichgewichtswerten entspannt sind; außerdem halten wir die Spirale vollständig planar und verwerfen sämtliche sterischen Wechselwirkun-

gen. Die Windungszahl einer solchen Spirale, die wir dann die „freie Krümmung“ nennen, wird als Gleichung (1) ausgedrückt,

$$\tau_F = \frac{1}{2\pi} \left(\pi S - \sum_i \varphi_i \right) \quad (1)$$

wobei S die Größe des kleinsten makrocyclischen Umlaufs ist (nach der Definition in Abschnitt 1.2), und die Summation über alle Innenwinkel φ_i geht („innen“ ist als konkav Seite der Spirale definiert). Anzumerken ist, dass τ_F nicht direkt die Konformation beschreibt, da die freie Krümmung mit einem idealisierten makrocyclischen System assoziiert ist und nicht mit irgendeiner speziellen dreidimensionalen Struktur. τ_F kann leicht in eine Summe von Inkrementen umgeformt werden [Gl. (2)],

$$\tau_F = \sum_{\text{subunit}} \tau^{\text{subunit}} \quad (2)$$

wobei τ^{subunit} als die Krümmung definiert ist, die durch die Zahl S^{subunit} von Winkeln einer gegebenen Untereinheit bestimmt wird [Gl. (3)].

$$\tau^{\text{subunit}} = \frac{1}{2\pi} \left(\pi S^{\text{subunit}} - \sum_j \varphi_j \right) \quad (3)$$

Die exakten Werte solcher Inkremeante wären für jeden Makrocyclus spezifisch, und ihre Berechnung ist entspre-

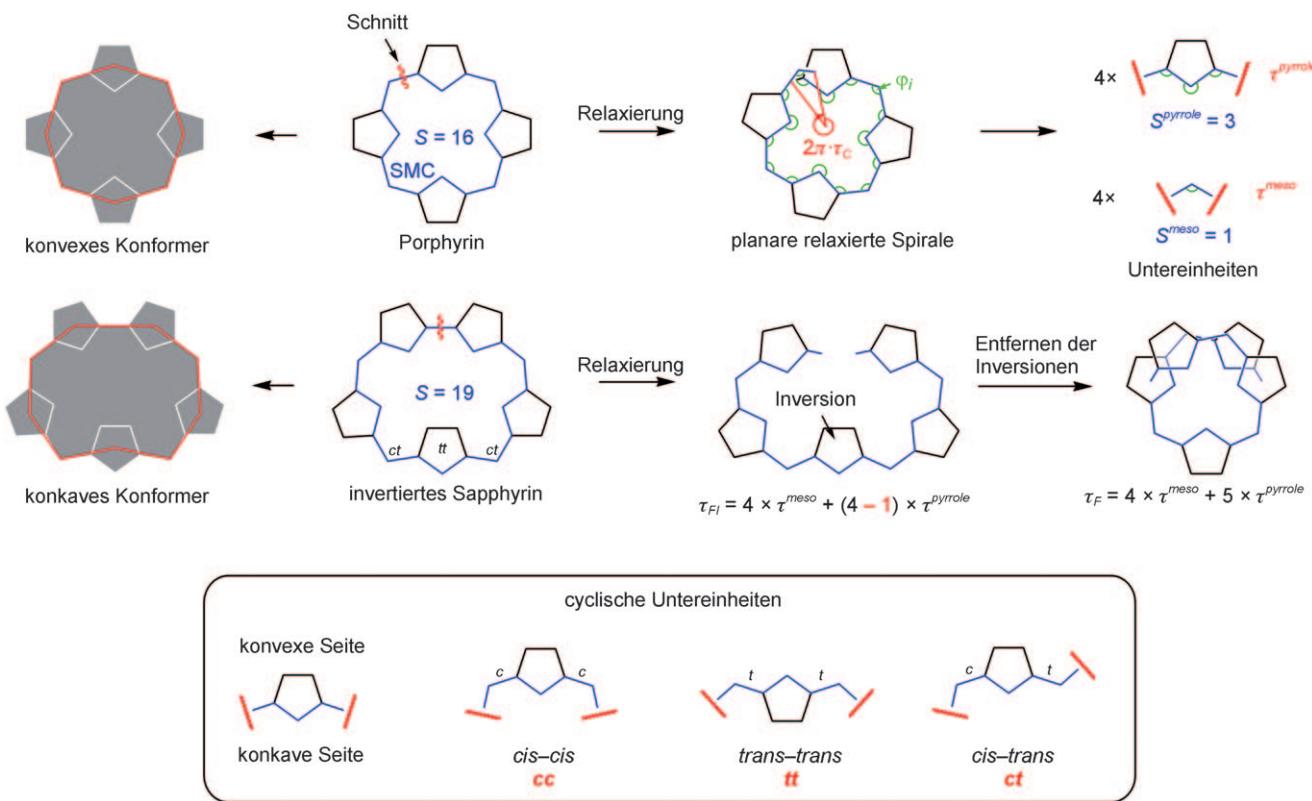


Abbildung 1. Definition der Windungszahl (τ_F). Die für cyclische Untereinheiten angegebenen Definitionen (Kasten) gelten auch für Mesobrücken.

chend unpraktikabel. Sie lassen sich aber anhand einfacher geometrischer Überlegungen oder aus den Gleichgewichtsgeometrien der entsprechenden unsubstituierten Heterocyclen abschätzen, was für eine halbquantitative Diskussion ausreicht. Werte für τ^{subunit} -Inkrementa relevanter Untereinheiten, wie sie in Tabelle 3 angegeben sind, stammen über-

Tabelle 3: Untereinheiten mit entsprechenden τ^{subunit} -Inkrementen.

Untereinheit	Konnektivität	τ^{subunit}
Methin		0.167 ^[a]
Pyrrol	2,5 (regulär) 2,4 (N-anelliert) 2,3 („protruding“)	0.132 ^[b] 0.148 ^[b] 0.286 ^[b]
Furan	2,5	0.154 ^[b]
Thiophen	2,5	0.087 ^[b]
Selenophen	2,5	0.070 ^[c]
Tellurophen	2,5	0.046 ^[c]
Benzol	1,3 (<i>m</i> -Phenylen) 1,4 (<i>p</i> -Phenylen)	0.167 ^[a] 0.000 ^[a]
Pyridin	2,6	0.181 ^[b]
<i>H</i> -Pyrrolo[3,2- <i>b</i>]pyrrolizin ^[d]	2,7	0.346 ^[b]
<i>H</i> -Pyrrolo[2,3- <i>b</i>]pyrrolizin ^[e]	2,5	0.306 ^[b]
2-Methylen-2 <i>H</i> -telluropheno- [2,3- <i>b</i>]pyrrolizin ^[f]	2,5	0.377 ^[c]

[a] Idealisierte Geometrie. [b] B3LYP/6-31G**-Geometrie. [c] B3LYP/LANL2DZ-Geometrie. [d] Das N-anellierte Fragment mit einem N-invertierten Pyrrol (siehe Abschnitt 4.2). [e] Das N-anellierte Fragment ohne N-Inversion. [f] Die anellierte Einheit im N-anellierten 21-Telluraphyrin (siehe Abschnitt 4.2). Die 2-Methylengruppe stellt die notwendige exocyclische Doppelbindung bereit.

wiegend aus DFT-Geometrieeoptimierungen. Aus der obigen Analyse wird klar, dass jede Untereinheit mit einem Wert τ^{subunit} ungleich null zwei geometrisch nicht-äquivalente Seiten hat, die als konvex und konkav beschrieben werden (Abbildung 1). Eine Untereinheit (entweder cyclisch oder linear) kann auf drei verschiedene Arten in die Kette eingefügt werden, die sich in der Geometrie der Bindungen zwischen den Untereinheiten des SMC unterscheiden. Wir bezeichnen diese Anordnungen als *cis-cis* (cc), *trans-trans* (tt) und *cis-trans* (ct).

Die Konformation des tetrapyrrolischen Porphyrinrings (Abbildung 1) kann als konvexes Konformer bezeichnet werden. Während das vom SMC aufgespannte Polygon konkav ist, ist das durch die Mesopositionen und die Zentren der cyclischen Untereinheiten gebildete Polygon konvex. In einem konvexen Konformer haben alle Untereinheiten die cc-Anordnung, und ihre konkaven Seiten weisen in das Zentrum des Makrocyclus hinein. Liegen dagegen einige Untereinheiten invertiert vor – d.h. ihre konkaven Seiten zeigen nach außen –, nennen wir die zugehörige Konformation konkav (oder bi-, trikonkav usw. je nach Zahl der Untereinheiten). Typischerweise haben die invertierten Untereinheiten tt-Anordnung mit zwei benachbarten ct-Untereinheiten. Das Sapphyrin-Konformer in Abbildung 1 ist ein Beispiel für eine konkave Konformation. Wir können ein konkaves Konformer an jeder Bindung, die nicht zu einer cyclischen Untereinheit gehört, zerschneiden und die Kette relaxieren lassen, wobei die invertierten Untereinheiten er-

halten bleiben. Aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt, dass die Windungszahl einer solchen Anordnung durch Addition der Inkremeante regulärer Untereinheiten minus der Inkremeante invertierter Untereinheiten berechnet werden kann. Den gefundenen Wert nennen wir die „freie Krümmung mit Inversion“, τ_F . Der Wert für τ_F , der stets kleiner ist als das entsprechende τ_F , ist eine nützliche Kenngröße konkaver Konformere. In den folgenden Abschnitten werden wir die freie Krümmung und ihre Eigenschaften näher erläutern.

2.2. Konformationseffekte

Winkelverzerrung. Eine Kette von Untereinheiten kann einen Ringschluss zu einem spannungsfreien Makrocyclus eingehen, wenn die Bedingung $\tau_F = 1$ erfüllt ist. Das Erfüllen dieser Bedingung kann jedoch dazu führen, dass andere Energiebeiträge größer werden (vor allem die sterischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Untereinheiten), und folglich kann es sein, dass die Gesamtspannung des Makrocyclus nicht bei $\tau_F = 1$ minimiert ist. So ist der Porphyrin-Makrocyclus, der als relativ spannungsfrei angenommen wird, durch $\tau_F = 1.19$ gekennzeichnet, was ein vernünftiger Referenzwert für den Vergleich mit anderen Systemen ist. Tatsächlich finden wir für experimentell bestätigte konvexe Strukturen τ_F -Werte von 0.79 für Cyclo[6]pyrrol (**29-H₄**) bis 1.49 für Pentaphyrin(1.1.1.1) (in der Form eines Uranyl-Komplexes **26a**-UO₂). Interessanterweise sind selbst Makrocyclen, deren τ_F -Wert stark von eins abweicht, in der Lage, eine relativ ebene konvexe Konformation einzunehmen (z.B. Rubyrrin **35a**-H₄). Allgemein kann die Abweichung von τ_F von eins als grobes Maß für die Winkelspannung im Makrocyclus betrachtet werden. Anzumerken ist, dass $\tau_F = 1$ nicht notwendigerweise eine geometrisch geschlossene Kette impliziert, sondern lediglich, dass die Tangenten an den Kettenenden parallel sind (ein geeignet gewählter Abschnitt einer Spirale kann $\tau = 1$ haben). In den meisten in diesem Aufsatz diskutierten Fällen ist allerdings der Abstand zwischen den Kettenenden relativ klein.

Out-of-plane-Verzerrung. Die oben beschriebene Winkelverzerrung ist normalerweise von torsionalen Verzerrungen aus der Molekülebene begleitet. Die Out-of-plane-Verzerrung wird zunehmend wichtiger bei größeren Werten für τ_F , wenn die weitere Vergrößerung der Bindungswinkel energetisch nicht mehr bevorzugt ist. Allerdings werden Out-of-plane-Verzerrungen auch durch verschiedene andere Effekte verursacht und sind selbst in Systemen mit kleinen τ_F -Werten zu finden. Dieses Phänomen wurde vielfach an regulären Porphyrinen demonstriert, die durch peripheren Substitution, interne Modifikationen, Koordination von Metallen mit kleinen oder großen Ionenradien, axiale Ligation oder Anionenbindung erheblich an Planarität einbüßen können.^[76,77]

Inversion von Untereinheiten. Liegt der Wert für τ_F bei 1.2 oder größer, wird die Krümmung häufig durch einen als „Ringinversion“^[19,78] bezeichneten Prozess (vollständig oder teilweise) ausgeglichen (Abbildung 1). Ein invertierter Ring (cyclische Untereinheit) ist mit seiner konvexen Seite zum Zentrum des Makrocyclus hin orientiert. Auch die Inversion

der Mesokohlenstoffatome wird beobachtet, und bei vinylogen Porphyrinen mit Mesobrücken von drei oder mehr Kohlenstoffatomen ist dies schon fast ein standardmäßiges Merkmal.^[31] Infolge der Inversion ist das durch die Ringschwerpunkte und Mesobrücken definierte Polygon nicht länger konvex. Eine Ringinversion führt natürlich nicht zur Verringerung der Krümmung, wenn die invertierte Untereinheit, wie etwa beim *p*-Phenylen, rotationssymmetrisch ist (und somit $\tau_{\text{subunit}} = 0$). Die Ringinversion ist ein sehr häufiges Phänomen und findet sich bei Systemen von sehr unterschiedlicher Makrocyclengröße, angefangen bei den Tetraphyrinen. Bei den kleineren Makrocyclen führt Ringinversion allerdings zu einer zunehmenden räumlichen Enge innerhalb der Makrocyclus, und folglich sind die konkaven Konformere der Tetra- und Pentaphyrine niemals völlig planar. Generell ist anzumerken, dass die Inversion von Untereinheiten als Mechanismus zum Spannungsabbau normalerweise eingeschränkt ist, wenn die Untereinheiten raumerfüllende Substituenten tragen, die den Makrocyclus im Inneren sterisch beanspruchen. Folglich ist eine Inversion von cyclischen Einheiten in β -substituierten Systemen selten zu finden, ebenso wie die Inversion von Mesobrücken in *meso*-substituierten Makrocyclen.

2.3. Topologie der π -Oberfläche

Bei aromatischen Verbindungen ist normalerweise der Ring mit den delokalisierten π -Elektronen planar, und tatsächlich ist bei kleinen Ringsystemen die Planarisierung eine der Manifestierungen einer aromatischen Struktur. Größere Ringe wie porphyrinoide Makrocyclen haben indes noch andere Konformationsmöglichkeiten wie etwa die Out-of-plane-Verzerrung und die Inversion von Untereinheiten, die beide die Topologie des π -Systems bewahren. In diesem Aufsatz bezieht sich das Wort „Topologie“ immer auf die Eigenschaften des Basissatzes der p-Orbitale (oder Untersätzen davon) in ihrer tatsächlichen dreidimensionalen Ausprägung. Anzumerken ist, dass die topologisch spezifischen π -Systeme, die hier diskutiert werden, normalerweise Beispiele für Geometrieisomerie sind und im graphentheoretischen oder stereochemischen Sinne daher als topologisch äquivalent anzusehen sind.^[79–81]

Die nun folgende Diskussion können wir vereinfachen, indem wir das π -System als ein Band darstellen („SMC-Band“), das entlang des SMC durch alle Atomzentren verläuft, und zwar tangential zur Knotenebene der zugehörigen p-Orbitale (Abbildung 2). Bei planaren Strukturen nimmt dieses SMC-Band die Form eines Kranzes oder einer Lochscheibe an. Eine weitere Vereinfachung röhrt daher, dass das monocyclische π -System immer so verformt werden kann, dass die Achsen der p-Orbitale alle auf der Oberfläche des Bandes liegen (Abbildung 2). Infolgedessen sind die topologischen Eigenschaften des π -Systems äquivalent zu denen der Kanten des Bandes. Zum Beispiel besitzt eine Lochscheibe, die ein planares aromatisches System ist, zwei Kanten, die topologisch nicht miteinander verknüpft sind (sie können ohne Zerschneiden separiert werden). Dies ist in Übereinstimmung mit den Eigenschaften des π -Systems, das aus zwei

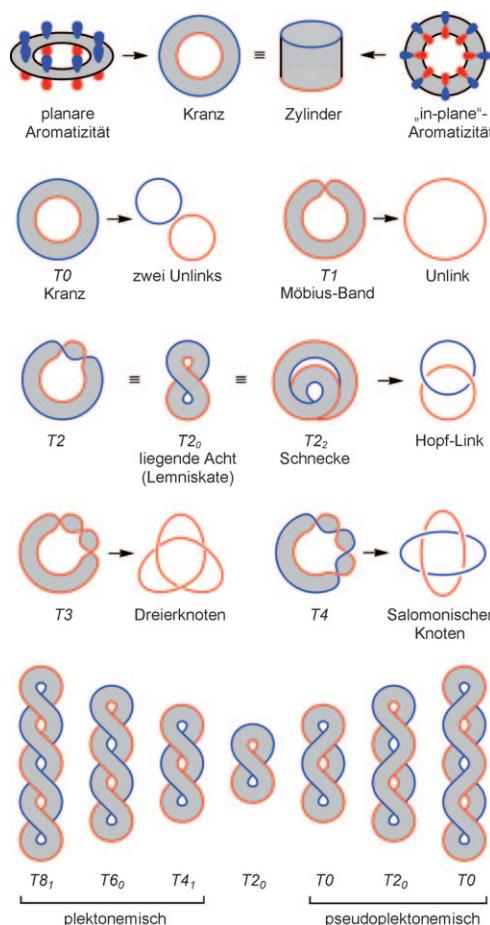


Abbildung 2. Topologische Darstellung π -konjugierter Oberflächen.

räumlich nicht verzahnten Orbitallappen besteht. Aus der obigen Analyse folgt außerdem, dass die planare und die tubuläre- π -Konjugation topologisch äquivalent sind.^[10] Letzteres lässt sich an der π -konjugierten Oberfläche in Form eines Zylinders sehen (Abbildung 2), der einer anderen Darstellung der Lochscheibe entspricht.

Topologische Diversität wird nun erzeugt, indem die Lochscheibe zerschnitten wird, eine oder mehrere Halb-Twists an eines der Enden des Bandes angefügt werden und zum Schluss die losen Enden wieder miteinander verbunden werden. Das Ergebnis ist ein ringförmiges Band, das die Bezeichnung Tn erhält, wobei n die Zahl der Halb-Twists angibt (oder noch präziser die Verschlingungszahl, siehe unten). Dementsprechend werden nicht verdrillte Ringe (ohne Twist) mit $T0$ bezeichnet. Mit einem einzelnen Halb-Twist ($T1$, Abbildung 2) erhält man ein Möbius-Band, das eine einseitige Oberfläche mit einer einzelnen, unverknoteten Kante darstellt. Ein Band mit zwei Halb-Twist ($T2$) ist zweiseitig und hat zwei verzahnte Kanten (in Form der so genannten Hopf-Verschlingung oder Hopf-Link). Ein wichtiger Vertreter dieser Topologie, bei der der Twist „eingebettet“ ist, ist die liegende Acht (Figure-Eight oder Lemniskate), die man häufig bei porphyrinoiden Konformeren findet. Die Lemniskate ist durch $\tau = 0$ charakterisiert und trägt die Bezeichnung $T2_0$. Eine andere eingebettete Form ist die Schnecke (Lima-

con ^[82] mit $\tau=2$. Für Twists höherer Ordnung sind die Tn -Bänder mit ungeradem n stets einseitig und besitzen eine einzelne Kante, die mit zunehmendem n mehr Knoten erhält (T_3 ergibt einen Dreierknoten). Umgekehrt erhält man für geradzahlige n zweiseitige Bänder mit zwei ineinander verschlungenen Kanten (die Verschlingung T_4 ist als Salomonischer Knoten bekannt). Bislang sind noch keine Beispiele für Porphyrinoide mit mehr als zwei formalen Halb-Twists in ihrem π -System bekannt, und wahrscheinlich gibt es sie auch bei anderen π -konjugierten Makrocyclen nicht. Eine interessante Ausnahme ist das einzelne Beispiel einer T_4 -Topologie, auf das in Abschnitt 9.1 eingegangen wird. Die Stabilisierung von Twists höherer Ordnung ist teilweise deshalb schwierig, weil die Konformation sehr großer Ringe schwer zu kontrollieren ist.

Nach dem obigen „Gummiband“-Modell muss ein konkaves T_0 -System topologisch äquivalent zu allen davon abgeleiteten konkaven Konformeren sein (siehe allerdings Abschnitt 2.5 für eine genauere Analyse). Im Folgenden spezifizieren wir konkave Konformationen, indem wir die invertierten Untereinheiten durch hochgestellte Buchstaben am T_0 -Symbol angeben. Zum Beispiel bezeichnen wir das konkave Konformer von Sapphyrin (Schema 2) als T_0^C . Invertierte Mesobrücke werden anhand ihrer Lokantennummern kenntlich gemacht, z.B. $T_0^{15,G}$ (vgl. 62a-H₄ in Abschnitt 7).

Es soll angemerkt werden, dass der τ_{FI} -Wert nur für Tn -Topologien mit geradem n eine wohldefinierte Größe ist. Dies kommt dadurch zustande, weil bei der Berechnung von τ_{FI} die Untereinheit als invertiert klassifiziert wird, wenn ihre Krümmung gegensinnig zur lokalen Krümmung des Twists ist. Für Tn -Topologien mit ungeradem n ist jedoch das Vorzeichen der lokalen Krümmung nicht wohldefiniert, weil der Krümmungsvektor bei einem zweiten Umlauf entlang des Bandes invertiert wird. In den Figure-Eight-Konformationen T_2^0 haben die beiden Schleifen eine gegensinnige Krümmung, und solange sie symmetrieäquivalent sind, wird τ_{FI} immer gleich null sein. Deshalb ist τ_{FI} nur für T_0 -Konformere ein nützlicher Parameter.

Bei den in Abbildung 2 gezeigten Darstellungen von Tn -Konformeren sind die Halb-Twists über einen kurzen Abschnitt des Makrocyclus komprimiert, um so ihre Zählung zu vereinfachen. In der theoretischen Beschreibung der π -Konjugation war der Twist ursprünglich als gleichmäßig um den Ring verteilt angenommen worden.^[83] Wie die Strukturen T_2^0 und T_2^2 allerdings zeigen, kann die topologische Verschlingung von Kanten oftmals schon durch einen nur minimalen Twist des Bandes erreicht werden. Diese Beobachtung steht in Beziehung mit dem allgemeineren Konzept der Verschlingungszahl. In der Chemie wurde dieses Konzept ursprünglich zur Beschreibung der doppelsträngigen DNA eingeführt,^[84] und sein Nutzen zur Beschreibung von π -konjugierten Molekülen wurde erst kürzlich erkannt.^[85] Die Verschlingungszahl Lk („linking number“) ist ein ganzzahliges Wert, der der Zahl der Halb-Twists entspricht, die formal auf ein Band angewendet werden. Das Vorzeichen von Lk gibt die Richtung des Twists an, d.h. den Chiralitätssinn des Bandes. Bei einem dreidimensionalen Band genügt die Verschlingungszahl dem Călugăreanu-Theorem [Gl. (4)]

$$Lk = Tw + Wr, \quad (4)$$

worin Tw und Wr die Torsion („twist“) bzw. die Drehung („writhe“) des Bandes angeben und im Allgemeinen keine ganzzahligen Größen sind. Tw ist gleich der Gesamtrotation des über die Bandlänge integrierten Normalenvektors und wird in Einheiten von π angegeben. Wr ist ein Maß dafür, inwieweit die Spiralisierung der zentralen Bandlinie den lokalen Twist entspannt hat.^[84] Obwohl für Wr analytische Ausdrücke existieren, wird sein Wert meist einfach als Differenz von Lk und Tw angegeben. Tw und Wr sind geometrische Invarianten des Bandes, und da beide ein Vorzeichen haben, spezifizieren sie auch den Chiralitätssinn. Die Verschlingungszahl kann aus dem von den Kanten des Bandes gebildeten Verschlingungsdiagramm^[86] oder über das Gauß-Verschlingungsintegral berechnet werden.^[85] Für die einfachen Topologien der π -Arene lässt sich Lk bequem verifizieren, indem man die Kanten des Bandes auseinanderwickelt und den entstehenden Knoten oder die Verschlingung mit denen in Abbildung 2 vergleicht.

Für eine gegebene Topologie des π -Systems ist der maximal erreichbare Wert $|Tw|$ gleich $|Lk|$ entsprechend einem ringförmigen Band mit gleichmäßig verteilem Twist. Im Unterschied dazu geht Tw bei der Lemniskate (T_2^0) und der Schnecke (T_2^2) gegen null, was im Grenzfall vollständiger Planarität bedeutet, dass der Twist vollständig in eine Drehung projiziert werden kann. Allerdings kann in einem realen aromatischen System die Überkreuzung aus sterischen Gründen nicht planar sein, und der Abstand zwischen den überkreuzenden Teilen des Makrocyclus wird normalerweise mehr als 3 Å betragen. Die meisten der nachfolgend analysierten T_2^0 -Konformationen haben Tw -Werte im Bereich von 0.5 bis 1.3. Für die Möbius-Topologie T_1 ist der niedrigste mögliche Wert von Tw ebenfalls null, was weniger leicht einleuchtet wie bei der Form T_2 , sich aber durch die Konstruktion in Abbildung 3 erklären lässt. Das π -System von T_1 kann als Kombination von zwei Abschnitten mit planarer und In-plane-Konjugation betrachtet werden (ein Konzept, das sich als entscheidend für den Entwurf des ersten Möbius-konjugierten Kohlenwasserstoffs^[11,87] erwiesen hat). So kombiniert liefern die Konjugationen den für ein Möbius-System nötigen Phasenwechsel. Damit sich die Berührungs-punkte zwischen den beiden Abschnitten nicht räumlich überschneiden, muss mindestens ein Bereich helical abgelebt werden. Indem wir dann diese helicale Ganghöhe wieder kleiner machen, nähern wir uns einer Struktur aus zwei ebenen Teilstücken: einer Lochscheibe und einem Zylinder, die beide durch einen Twist nullter Ordnung charakterisiert sind (die Verknüpfungen tragen nicht zum Twist bei).

Durch Kombination von verschiedenen Überkreuzungen nach Art der Lemniskate T_2^0 kann man eine interessante Reihe von Strukturen aufstellen (Abbildung 2, unten). Haben alle Überkreuzungen dieselbe Händigkeit, nennen wir diese Strukturen „Plektoneme“ in Anlehnung an die plektonemische Konformation der DNA.^[86] Bei mehreren konsekutiven Plektonemen nimmt die Verschlingungszahl mit jeder plektonemischen Teilstruktur um zwei Einheiten zu, während die Windungszahl zwischen 0 und 1 pendelt (Abbildung 2). Wenn zwei konsekutive Überkreuzungen jeweils umgekehrte

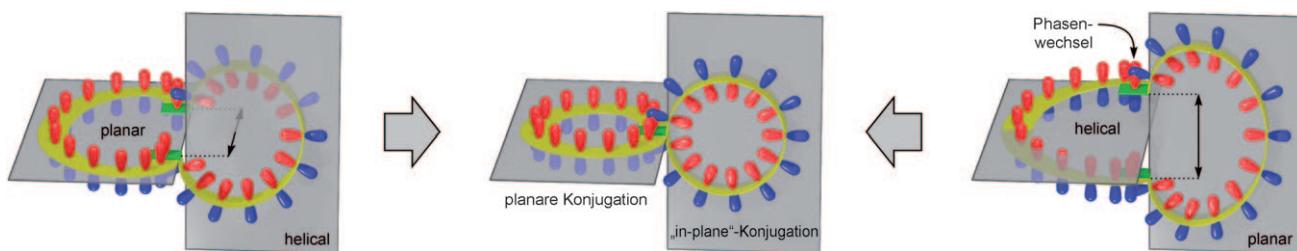


Abbildung 3. Möbius-Topologie (T_1), erhalten durch Kombination von planarer und In-plane- π -Konjugation. Die Verknüpfungen zwischen den beiden konjugierten Abschnitten sind grün dargestellt. Links: Struktur mit helical verformter In-plane-Konjugation. Rechts: Struktur mit helical verformter planarer Konjugation. Mitte: Grenzfall ohne helicale Verformung und mit räumlich überlappenden Verknüpfungen.

Händigkeiten haben, kommen wir zu einer Reihe ähnlicher Formen, die als Pseudoplektoneme bezeichnet werden. Interessanterweise hat das Pseudoplektonem bei einer ungeraden Zahl an Überkreuzungen die Topologie T_{2_0} und bei einer geraden Zahl an Überkreuzungen die Topologie T_0 . Diese beiden Reihen von Homologen der Lemniskate werden für die Diskussion von Riesenporphyrinoiden in Abschnitt 9 noch wichtig sein.

Konformation und freie Krümmung. Abbildung 4 gibt einen Überblick über die freie Krümmung von Porphyrinoid-Konformationen, die in diesem Aufsatz diskutiert werden.

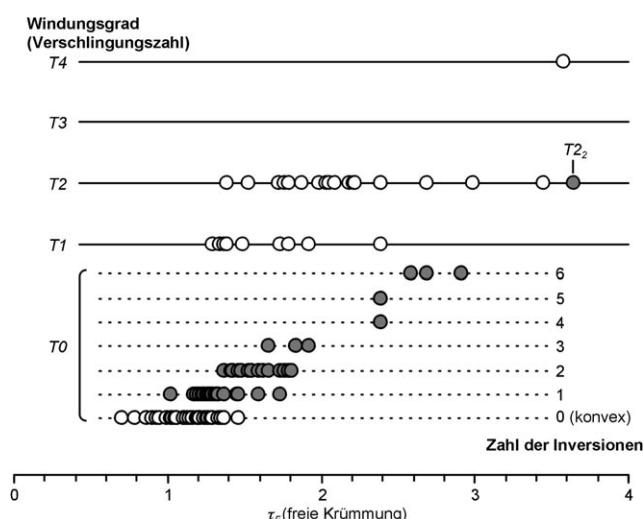


Abbildung 4. Werte für die freie Krümmung verschiedener Porphyrinoid-Konformere. Die Datenpunkte gehören zu Makrocyclen, die in diesem Aufsatz behandelt werden.

Wie oben bereits erwähnt, haben stabile konvexe T_0 -Strukturen τ_F -Werte im Bereich von 0.79 bis 1.49. Strukturen mit wesentlich kleineren τ_F -Werten sind wahrscheinlich nicht stabil, weil der Ringschluss des Makrocyclus zu viel Winkelspannung verursachen würde. Bei höheren τ_F -Werten kann die Inversion von Untereinheiten und die Verdrillung der π -Oberfläche überschüssige Krümmung abbauen. Die meisten der konkaven T_0 -Strukturen enthalten entweder eine oder zwei invertierte Untereinheiten und haben τ_F -Werte im Bereich von 1.02–1.73 bzw. 1.37–1.81 (Abbildung 4). Systeme mit mehr als zwei invertierten Untereinheiten (nicht eingeschlossen die vinylogen Porphyrine) sind seltener. Der

höchste τ_F -Wert, für den noch eine stabile T_0 -Konformation beobachtet wurde, war 2.92 für das Decaphyrin **112b-H₈** mit einem Sechstupel von invertierten Untereinheiten (Abschnitt 9.2). Für die strukturell charakterisierten Möbius- T_1 -Konformere liegt der τ_F -Bereich nach jetzigem Kenntnisstand bei 1.29–2.39; für die Figure-Eight- T_2_0 -Strukturen ist der Bereich mit 1.39–3.44 deutlich breiter (das in Abschnitt 9.2 beschriebene Schnecken-Konformer T_2 hat $\tau_F = 3.65$). Das bislang einzige Beispiel für einen Twist höherer Ordnung, die T_4 -Struktur von Dodecaphyrin **107c-H₈**, hat den Wert $\tau_F = 3.58$ (Abschnitt 9.2).

Anzumerken ist, dass der Stabilitätsbereich der Konformationen für große τ_F -Werte aufgrund der wenigen vorhandenen Daten nur näherungsweise definiert ist. Dennoch lassen sich anhand der Daten in Abbildung 4 mögliche Konformere von Makrocyclen verschiedener Struktur (auch von noch nicht synthetisierten) vorhersagen, sobald die freie Krümmung berechnet wurde. So ist für einen Makrocyclus mit $\tau_F = 1.3$ vorauszusehen, dass er eine konvexe oder eine einfach invertierte T_0 -Konformation einnimmt. Möbius- T_1 -Strukturen wären auch möglich, aber mehrfach invertierte oder T_2 -Konformere sind wahrscheinlich nicht stabil.

2.4. Konformationsdeskriptoren

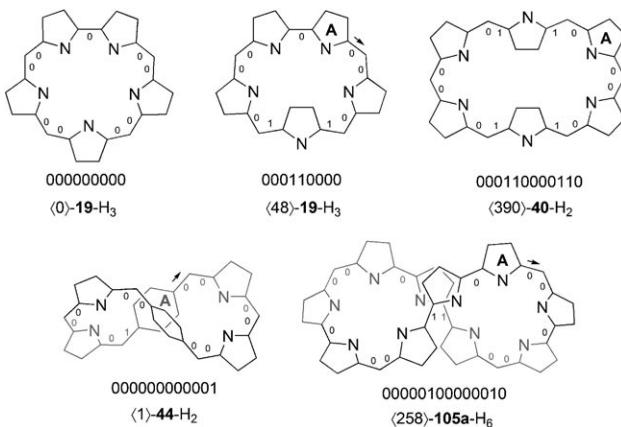
Die obigen Symbole zur Beschreibung der Porphyrinoid-Konformere haben die allgemeine Form $Tn_{\tau}^{[...]}$, wobei n gleich der Verschlingungszahl L_k ist, τ die Windungszahl einer idealisierten Projektion des Konformers in die Ebene angibt ($Tw=0$) und [...] eine optionale Angabe der invertierten Untereinheiten ist. Der Parameter τ , der nicht mit der freien Krümmung τ_F verwechselt werden darf, kann nur für geradzahlige Werte von L_k angegeben werden (für ungerade L_k -Werte ist er nicht definiert), und für $L_k=0$ ist er immer 1. Allerdings ist die Ringinversion, wie oben erwähnt, für Systeme mit $L_k > 0$ nicht wohldefiniert und kann daher zur Unterscheidung von verdrillten Konformationen nicht herangezogen werden. Dies ist normalerweise kein Problem, weil bei den allermeisten Systemen nur eine Konformation pro möglichem L_k -Wert identifiziert wurde. Bei einigen Makrocyclen wurden jedoch mehr als ein T_1 - oder T_2 -Konformer gefunden (z. B. bei **15-H₃**), und eine Unterscheidung dieser Konformere würde einen allgemeineren Deskriptor erfordern. Ein solcher Deskriptor lässt sich leicht auf der Grundlage der in Abschnitt 2.1 diskutierten Analyse der makrocy-

clischen Krümmung herleiten. Die unten beschriebene Methode greift unmittelbar auf Deskriptoren zurück, wie sie in der Annulenchemie gebräuchlich sind.^[88]

Zur Konstruktion des Deskriptors muss die Stereochemie des SMC folgendermaßen kodiert werden:

1. Die zum SMC gehörenden *cis*- und *trans*-Bindungen werden mit den Binärzahlen 0 bzw. 1 gekennzeichnet. Die *cis*- und *trans*-Geometrien an einer Bindung des SMC sind durch die absoluten Torsionswinkel $|\theta| < 90^\circ$ (*cis*) bzw. $|\theta| > 90^\circ$ (*trans*) gekennzeichnet.
2. Ziffern für die Verknüpfungen zwischen den Untereinheiten (d.h. alle Bindungen außerhalb der cyclischen Untereinheiten) werden in einer Binärzahl zusammengefasst, angefangen bei der cyclischen Untereinheit A. Die resultierende Zahl an Ziffern ist gleich der Zahl der Untereinheiten. Anders als in der Annulenchemie^[88] wird diese Binärzahl nicht auf einen Minimalwert rotiert. Dies ist deshalb so, weil Porphyrinoide generell keine vollständige cyclische Symmetrie ihres Gerüstes aufweisen. Damit der Deskriptor aussagekräftig ist, muss der Ausgangspunkt für alle Konformere identisch sein.
3. Die so erhaltende Binärzahl wird in ihre Dezimalzahl umgewandelt und in spitzen Klammern angegeben, um sie von der CP-Bezeichnung und dem Mesomuster zu unterscheiden.

Beispiele für die Verwendung des Deskriptors sind in Schema 4 gegeben. Die Untereinheit A und die Zählrichtung wurden entsprechend der Konvention von Abschnitt 1.2 gewählt. Wenn das Ringsystem eine cyclische Symmetrie hat,



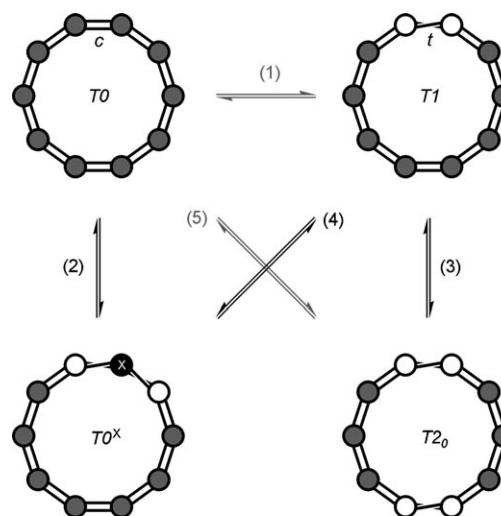
Schema 4. Verwendung des in Abschnitt 2.4 eingeführten Konformationsdeskriptors.

die im tatsächlichen Konformer aber verloren geht, wird die Untereinheit A so gewählt, dass der Wert des Deskriptors so klein wie möglich ist (z.B. $\langle 390 \rangle\text{-}40\text{-H}_2$). Wenn eine cyclische Untereinheit rotationssymmetrisch ist (z.B. *p*-Phenylen), wird der SMC so gewählt, dass er für die erste analysierte Bindung eine *cis*-Anordnung ergibt (siehe 44-H_2 , Schema 4). Per Definition entspricht der Wert von $\langle 0 \rangle$ einem konvexen *T0*-Konformer. In der oben beschriebenen Form ist der Konformationsdeskriptor geeignet, um unterschiedliche

Konformationen des gleichen Ringsystems zu unterscheiden. Für strukturell analoge Konformere unterschiedlicher Ringsysteme (z.B. Heteroanalogia) wird der Deskriptor im Allgemeinen nicht identisch sein, da die Wahl der Untereinheit A normalerweise verschieden ist.

2.5. Wechsel zwischen Topologien

Allgemein gilt, dass Bänder mit unterschiedlichen *Lk*-Werten nicht elastisch ineinander umgeformt werden können. Daher ist es interessant, dass man in der „Molekülwelt“ zwischen verschiedenen Topologien der π -Konjugation umschalten kann, ohne den Makrocyclus zu zerschneiden. Dieser Effekt wird durch Variation von internen Torsionswinkeln erreicht und bildet die Grundlage einer speziellen Art von Aromatizitätswechsel (Abschnitt 6.5). Während des Topologiewechsels bleibt der Makrocyclus selbst intakt, aber man kann davon sprechen, dass das π -System temporär gebrochen wird, wenn einer der Torsionswinkel exakt $\pm 90^\circ$ wird. Abbildung 5 zeigt die einfachsten Umwandlungen zwischen den wichtigsten Arten von π -Topologien. Wie bereits angesprochen, enthält eine konvexe *T0*-Konformation nur *cis*-verknüpfte Untereinheiten. Wird eine der Verknüpfungen soweit verzerrt, dass sie zur *trans*-Konfiguration wird ($90^\circ < |\theta| < 180^\circ$, Pfad 1), erhält man eine Konformation mit *T1*-Topologie und zwei verdrillten Untereinheiten (definiert in Abbildung 1). Wird in einer der Nachbarverknüpfungen ein Twist gegensinniger Händigkeit eingeführt, wandelt sich die *T1*-Struktur in das konkave Konformer *T0X* um, wobei X die Untereinheit zwischen den beiden *trans*-Verknüpfungen angibt (Pfad 4). Eine einfache unikonkav Struktur enthält dann insgesamt zwei *ct*-Untereinheiten und eine *tt*-Unter-



Untereinheiten: ● regulär, ● invertiert, ○ gewunden

Abbildung 5. Mögliche Mechanismen für die gegenseitige Umwandlung von Porphyrinoid-Konformationen. Die Kreise bezeichnen sowohl cyclische Untereinheiten als auch Mesobrücken. Gekreuzte Linien symbolisieren transoide Verknüpfungen. X markiert die invertierte Untereinheit. Die in grau gezeigten Reaktionswege sind experimentell nicht bestätigt.

Tabelle 4: Porphyrinoide Ringsysteme mit multiplen Topologien.

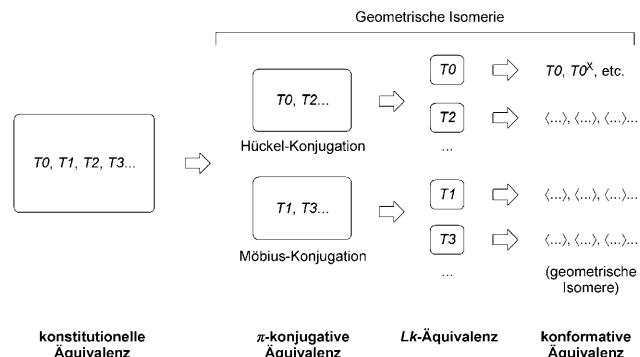
Spezies	Topologien	Umschaltmechanismus	Abschnitt
Vacataporphyrin 15-H₃	T₀, T₁	Metallkoordination, Säure-Base	4.5
[22/24]N-anellierte Pentaphyrin 27-H/28-H₃	T₀, T₁	Metallkoordination, Redox	5.2
[26/28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1) 40-H₂/41-H₄	T₀, T₁, T₂	Metallkoordination, Redox, Säure-Base	6.4
Di-p-benzi[28]hexaphyrin 44-H₂	T₀, T₁, T₂	Solvation, Temperatur, Säure-Base, Anionenbindung	6.5
[30]Heptaphyrin(1.1.1.1.0.0) 62a-H₄	T₀, T₂	Solvation/Kristallpackung	7
[32]Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1) 67-H₄	T₁, T₂	Solvation, Säure-Base, Metallkoordination	7
[32]Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) 75a-H₆	T₁, T₂	Metallkoordination	8.2
[36/38]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) 81-H₄/82-H₆	T₀, T₁, T₂	Säure-Base, Redox, Metallkoordination	8.2

einheit (X). Die direkte Umwandlung $T_0 \rightarrow T_0^X$ resultiert, indem man die Untereinheit X relativ zum makrocyclischen Gerüst dreht (Pfad 2). In einem anderen Szenario (Pfad 3) erhält das Möbius-Konformer T_1 eine zusätzliche *trans*-Verknüpfung mit identischer Händigkeit auf der gegenüberliegenden Seite des Makrocyclus. Normalerweise faltet sich die daraus hervorgehende Struktur in die Figure-Eight-Form, dem Konformer $T_{2\theta}$. Auch ein direkter Reaktionsweg von T_0 nach $T_{2\theta}$ ist denkbar, demnach sich das planare konvexe Konformer unter gleichzeitiger Bildung von zwei verdrillten Verknüpfungen faltet (Pfad 5).

Bisher wurden etliche porphyrinoide Makrocyclen beschrieben, die mehrere π -Topologien stabilisieren können (Tabelle 4). Der Topologiewechsel bei diesen Systemen kann durch eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Stimuli induziert werden, wie in den späteren Abschnitten erläutert wird. Interessant ist, dass die gegenseitige Umwandlung eines Möbius- T_1 -Konformers in ein konkaves T_0 -Konformer (Pfad 1) in keinem dieser Systeme jemals beobachtet wurde. In allen bisher bekannten Fällen wandeln sich T_1 -Konformere in eine konkave T_0 -Struktur mit einer (**15-H₃**, **27-H/28-H₃**), zwei (**15-H₃**, **40-H₂/41-H₄**, **44-H₂**) oder fünf (**81-H₄/82-H₆**) invertierten Untereinheiten um, und keiner der entsprechenden Makrocyclen stabilisiert ein konkaves Konformer. Anscheinend sind konvexe T_0 - und T_1 -Strukturen nur schwer simultan zugänglich, da ihre freien Krümmungen in inkompatiblen Bereichen liegen. T_1 -Strukturen wurden als Übergangszustände bei der Pyrrolkondensation ($T_0 \rightarrow T_0^A$) regulärer und N-invertierter Porphyrine angenommen.^[89] Experimentell nachgewiesen wurde die Umwandlung von T_1 zu $T_{1\theta}$ -Konformeren für das Hexaphyrin **44-H₂** und das Octaphyrin **75a-H₆** durch den Twist einer Bindung zwischen zwei Untereinheiten (Pfad 3, Abbildung 5). Für Systeme mit größeren τ_c -Werten, nämlich Heptaphyrin **67-H₄** und Octaphyrin **81-H₄/82-H₆**, sind die Strukturunterschiede zwischen dem T_1 - und dem $T_{2\theta}$ -Konformer größer und erfordern weitere Twists.

Wie bereits angesprochen, handelt es sich bei unterschiedlichen Topologien eines einzigen π -Konjugationssystems in Wirklichkeit um geometrische Isomere, die über den $\langle \rangle$ -Deskriptor unterscheidbar sind. Drei Stufen von topologischer Äquivalenz können unterschieden werden (Schema 5):

1. Die erste Stufe kommt durch die topologische Äquivalenz (Homöomorphie) von Bändern gleicher Lk -Parität zu stande. Bei Bändern mit geradzahliger Lk besteht die Kante aus zwei Kreisen, während die Kante von Bändern


Schema 5. Stufen der Strukturäquivalenz in π -konjugierten Makrocyclen.

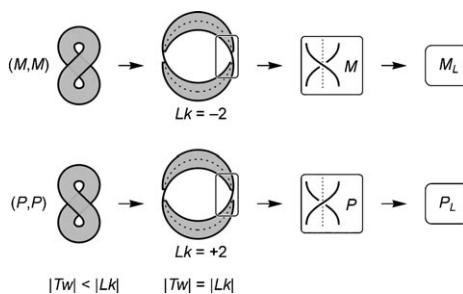
mit ungerader Lk aus einem einzigen Kreis besteht (vgl. Abschnitt 2.3). Diese Stufe der topologischen Äquivalenz ist deshalb wichtig, weil jede der beiden äquivalenten Aromatizitätsklassen innerhalb der Hückel-Heilbronner-Definition eine unterschiedliche und spezifische Art der π -Konjugation ausbildet, nämlich entweder Hückel-(gerade Lk) oder Möbius-Konjugation (ungerade Lk , Abschnitt 3.4).

2. Die zweite Stufe — die Lk -Äquivalenz — unterscheidet Systeme, deren SMC-Bänder nicht elastisch ineinander verformbar sind (ohne Schneiden und wieder verbinden, siehe Abschnitt 2.3). Eine kontinuierliche Deformation (bekannt als „ambiente Isotopie“)^[81] zwischen zwei Bändern existiert nur dann, wenn die Verschlingungszahlen identisch sind. Daher bildet jeder Lk -Wert eine separate Äquivalenzklasse.
3. Bei gegebener Lk kann jede Äquivalenzklasse mehrere geometrische Isomere umfassen, die durch unterschiedliche $\langle \rangle$ -Werte charakterisiert sind. Das gilt insbesondere für die T_0 -Familie, die außer der konvexen Struktur noch eine Anzahl verschiedener konkaver Konformere bilden kann (multiple Konformationen werden gelegentlich auch für von null verschiedene Lk beobachtet). Obwohl die SMC-Bänder von geometrischen Isomeren mit gleicher Lk isotop sind, können die tatsächlichen Moleküle nicht ineinander verformt werden, ohne dass es zur kurzzeitigen Unterbrechung des π -Systems kommt. Diese Einschränkung ist eher stereochemischer als topologischer Natur. Um ein geometrisches Isomer in ein anderes zu überführen, muss offensichtlich immer einer der Torsionswinkel $\pm 90^\circ$ passieren, selbst wenn kein Topologiewechsel beteiligt ist.

2.6. Chiralität

Jeder Makrocyclus mit $|Lk| > 0$ ist chiral, und das Vorzeichen von Lk drückt den Chiralitätsinn aus.^[85] Bei Molekülen mit Lk ungleich null muss die Inversion von Enantiomeren mit einem temporären Bruch des π -Systems einhergehen (siehe Abschnitt 2.5). Diese Art von Chiralität wurde als „intrinsisch“ bezeichnet^[85,90] (der Begriff „intrinsische Chiralität“ kommt aus der Molekülgraphentheorie).^[91] Natürlich können auch Moleküle mit $Lk = 0$ chiral sein, in diesem Fall lassen sich die Enantiomere aber durch elastische Verformungen ineinander umwandeln, die nicht die Integrität des π -Systems zerstören. Wenn keine dieser Verformung chemisch realisierbar ist, hat das Enantiomer eine stabile Konfiguration. Konfigurative Stabilität bei intrinsisch chiralen Systemen wurde für Möbius-T1-Annulene^[92] und bestimmte T2-Porphyrinoide (**79a-H₄** und dessen Metallkomplexe, Abschnitt 8.2) mittels chromatographischer Trennung nachgewiesen.^[93] In einem anderen Fall wurde eine konfigurativ stabile Figure-Eight-Struktur durch Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren in einem chiralen Lösungsmittel aufgezeigt (siehe Abschnitt 6.5).^[24]

Bislang ist kein allgemeingültiger Stereodeskriptor vorgeschlagen worden, der die Händigkeit von intrinsisch chiralen π -Systemen unterscheiden könnte. Enantiomere der T_{2_0} -Struktur von **79a-H₄** (Schema 23) wurden mit (*P,P*) und (*M,M*) bezeichnet, um die Helizität der beiden Tetrapyrrolschleifen in **79a-H₄** kenntlich zu machen.^[93] Eine solche Bezeichnung – obwohl akkurat – könnte als redundant gesehen werden, da die beiden Schleifen eines T_{2_0} -Konformers identische Helizitäten haben müssen. In Anbetracht der Invarianz der Verschlingungszahl unter elastischer Transformation des π -Systems (Homotopie) kann nun auch der Vorschlag erfolgen, das Vorzeichen von Lk als den bevorzugten Stereodeskriptor für intrinsisch chirale π -konjugierte Makrocyclen zu verwenden. Moleküle mit $Lk > 0$ würden als *P_L* und Moleküle mit $Lk < 0$ als *M_L* bezeichnet werden (das Subskript *L* dient zur Unterscheidung der Symbole von den konventionellen Deskriptoren *P* und *M*). Der intrinsische Chiralitätsinn des Makrocyclus wird bequemerweise so ermittelt, dass man zunächst das SMC-Band in eine Form mit $Wr = 0$ überführt und dann die Helizität des Bandes nach der üblichen IUPAC-Konvention relativ zu seiner Mittellinie bestimmt (Schema 6). Im Fall von **79a-H₄** wird dann der ursprüngliche Deskriptor (*P,P*) durch *P_L* ersetzt.



Schema 6. Ein Beispiel für die Verwendung des M_L/P_L -Stereodeskriptors.

3. Aromatizität von Porphyrinoiden

3.1. Das Annulenmodell

Die Hückel-Regeln, nach denen die Kriterien für π -Aromatizität aufgestellt sind, wurden ursprünglich für monocyclische Systeme mit identischen Atomen hergeleitet. Folglich können diese Regeln nicht im strengen Sinne auf Porphyrinoide, die multiple heterocyclische Ringsysteme aufweisen, angewendet werden. Zur Lösung dieses Problems wurden mehrere Modellsysteme vorgeschlagen,^[17] von denen das sogenannte Annulenmodell am häufigsten in Gebrauch ist. Nach diesem Modell wird das Ringsystem eines Porphyrinoids als ein verbrücktes Heteroannulen behandelt, und man nimmt an, dass die Eigenschaften des entsprechenden reinen Kohlenstoff-Annulens das fragile System modellieren. Dieses „Annulen-im-Porphyrin“-Konzept, das in die 1960er Jahre zurückreicht,^[94] wurde mit bemerkenswertem Erfolg in der Forschung an Porphyrin-Isomeren^[95] und vinylogenen Porphyrinen angewendet.^[31]

Nach dem Annulenmodell für die Aromatizität von Porphyrinoiden wird zunächst ein Konjugationsweg (conjugation path; CP) innerhalb des π -Systems gesucht, der die folgenden Bedingungen erfüllt: 1) Er verläuft durch sämtliche Untereinheiten, umspannt also den vollständigen Makrocyclus; 2) er kann mit einer alternierenden Sequenz von formalen Einfach- und Doppelbindungen besetzt werden, kann also durch zwei Kekulé-Strukturen dargestellt werden; 3) innerhalb des Konjugationswegs gibt keine Ladungstrennung (Beispiele in Schema 1). Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist die Länge N des CP gleich der Zahl der π -Elektronen im CP, und er ist, im Einklang mit den Hückel-Regeln, in Übereinstimmung mit dem beobachteten aromatischen oder anti-aromatischen Charakter des Makrocyclus. Wenn alle makrocyclischen Umläufe kreuzkonjugiert sind, ist der Makrocyclus nicht-aromatisch. (Eine Restaromatizität kann beobachtet werden, wenn ein CP in einer ladungsgtrennten Struktur gefunden werden kann.)^[17] In diesem Aufsatz ist der makrocyclische CP in fast allen Systemen, für die ein CP konstruiert werden kann, durch fettgedruckte Bindungen kenntlich gemacht. Anzumerken ist jedoch, dass das mögliche Zeichnen einer Valenzstruktur nicht in allen Fällen eine signifikante Aromatizität des Makrocyclus impliziert. Im Allgemeinen ist der CP nicht identisch mit dem SMC, und die Differenz zwischen den beiden Längen, $N-S$, wird mit zunehmender Oxidationsstufe des Makrocyclus kleiner (für rein pyrrolische Porphyrinoiden ist der Wert $N-S$ gleich der Anzahl der Amino-Wasserstoffatome). Der Wert für N wird vor dem Namen des Ringsystems in eckige Klammern gesetzt (z.B. [18]Porphyrin).

Bei den reinen Pyrrol-Porphyrinoiden, die keine anellierte Ringe enthalten,^[78] verläuft der CP durch die Imin-Stickstoffatome und umgeht die Amino-NH-Gruppen. Diese Beobachtung ist eine nützliche Gedächtnissstütze für die Identifizierung des CP. Sie impliziert aber auch, dass die Wahl des CP von der Positionierung der dissoziierbaren Wasserstoffatome abhängt, was immer dann zu Zweideutigkeiten führen kann, wenn das bevorzugte Tautomer nicht bekannt ist. Auch bei konjugierten Säuren und Metallkomplexen ist

der CP nicht eindeutig, denn die Wahl des CP ist dann abhängig von der Positionierung der formalen Ladungen. Darüber hinaus wird bei Systemen mit *p*-Phenylen-Untereinheiten nur eine Seite des Phenylrings in den Umlaufweg einzogen, was eine zusätzliche Willkürquelle darstellt. Trotz dieser Einschränkungen ist das Annulenmodell ein intuitiver und effektiver Ansatz für die qualitative Beschreibung der Aromatizität von Makrocyclen.

3.2. Aromatizitätskriterien

Die Quantifizierung der Aromatizität ist ein fundamentales Thema in der physikalisch-organischen Chemie, das theoretisch und experimentell umfassend erforscht wurde. Die Aromatizität wird gegenwärtig als ein mehrdimensionales Phänomen beschreiben,^[96,97] was impliziert, dass der aromatische Charakter durch ein einziges numerisches Kriterium nicht quantifiziert werden kann. Daher hängt für einen gegebenen Fall die Wahl des geeigneten Aromatizitätsmaßes von dessen Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit gegenüber Strukturänderungen ab. Die folgende Zusammenfassung diskutiert Kriterien, die für die Porphyrinoidforschung von Bedeutung sind.

Energiekriterien. Die Resonanzenergien großer aromatischer Systeme wie Porphyrine sind experimentell schwer zu erfassen,^[98] und folglich werden die relativen Stabilitäten von Porphyrinoidsystemen normalweise durch quantenchemische Methoden bestimmt. Anzumerken ist, dass der Effekt der aromatischen Stabilisierung (oder der antiaromatischen Destabilisierung) bei großen Makrocyclen ausgeprägter ist als bei kleinen.^[99] Infolgedessen haben viele expandierte Porphyrinoide zwei (gelegentlich auch mehr) chemisch stabile Oxidationszustände, die zumeist über einen formalen Zwei-Elektronen-Redoxprozess in Beziehung stehen, also CPs mit $4n$ oder $4n+2$ Elektronen aufweisen. In vielen Fällen ist jeder der Oxidationszustände luftstabil oder kann durch Strukturmodifikationen stabilisiert werden, z.B. durch geeignete Substituenten oder durch Metallkoordination. Große Makrocyclen mit $4n$ Elektronen können sich durch Umwandlung in ein Möbius-konjugiertes Konformer zusätzlich stabilisieren, selbst wenn sie gegenüber der $4n+2$ -Form destabilisiert sind. Eine weitere Folge der ausgedehnten π -Konjugation ist die zunehmend kleinere HOMO-LUMO-Lücke, die in den elektronischen Übergängen und Redoxpotentialen sichtbar wird. Die Elektronenspektren sehr großer Porphyrinoide sind oftmals erheblich rotverschoben bei gleichbleibend hohem Absorptionskoeffizienten.^[39,47,100] Wie kürzlich für einige Porphyrinoide gefunden wurde, korreliert der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt mit der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) und wurde folglich als ein nützliches Aromatizitätskriterium vorgeschlagen.^[101–103]

Magnetismus. Schon die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Porphyrinderivaten wiesen darauf hin, dass die chemischen Verschiebungen sehr gut als ein Aromatizitätsmaß geeignet sind.^[104] Wie nützlich die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Bestimmung des aromatischen Charakters von Porphyrinoiden tatsächlich ist,^[17,105] hängt von einer

Reihe struktureller Merkmale ab. Erstens erreichen die Ringströme in großen makrocyclischen Systemen ein beträchtliches Ausmaß und können leicht auch in Gegenwart anderer Effekte identifiziert werden. Zweitens ermöglicht das Vorhandensein von Protonen in der Ringperipherie und, wichtiger noch, im makrocyclischen Kern die leichte Bestimmung von Ringstromeffekten. So reichen die chemischen Verschiebungen der inneren Protonen von negativen δ -Werten (oft unter -5 ppm) in stark diatropen Systemen bis hin zu stark positiven Verschiebungen (20 ppm und mehr) in bestimmten paratropen Porphyrinoiden. Drittens schließlich reagiert die ^1H -chemische Verschiebung bemerkenswert empfindlich auf kleinste Strukturänderungen, was es leicht ermöglicht, die Abhängigkeit der π -Konjugation von Säure-Base-Reaktionen oder Konformationseffekten zu untersuchen. Um allerdings das volle Potenzial der NMR-Spektroskopie ausschöpfen zu können, müssen die Signalzuordnungen exakt sein, was insbesondere für große, dynamische Systeme mit niedriger Molekülsymmetrie manchmal schwierig ist. Ein rechnergestütztes Aromatizitätskriterium, das sich konzeptionell aus der Protonenabschirmung ableitet, ist die kernunabhängige chemische Verschiebung (nucleus-independent chemical shift, NICS), deren Berechnung mittlerweile routinemäßig auf π -konjugierte Systeme wie Porphyrinoide angewendet wird.^[108] Die Berechnung der tatsächlichen Protonenabschirmung ist methodisch anspruchsvoller, weil dieser Wert, anders als der NICS, direkt mit dem Experiment abgeglichen werden muss. Zufriedenstellende Ergebnisse lassen sich nur bei exakten Geometrien erzielen, die im Fall großer π -Arene durch Standard-DFT-Rechnungen nicht immer genügend gut reproduziert werden.^[109] Dennoch hat sich die Berechnung der ^1H -NMR-Verschiebung in mehreren jüngeren Studien als nützliches Instrument zur Analyse aromatischer Porphyrinoide erwiesen.^[24,25,110,111] Auch das ipsozentrische Orbitalmodell wurde zur Bestimmung der Ringströme in Porphyrinoiden herangezogen,^[112] und jüngst wurden Ringströme von Porphyrinoid-Makrocyclen anhand der Anisotropie der induzierten Stromdichte^[113] („anisotropy of the induced current density“, ACID) gemessen.^[114,115]

Strukturmuster. Das Phänomen der Aromatizität ist klassischerweise mit einer Angleichung der Bindungslängen im cyclisch konjugierten π -System assoziiert, obwohl man mittlerweile weiß, dass die Beziehung zwischen Gleichgewichtsbindungslängen und aromatischer Stabilisierung komplizierter ist als vormals vermutet.^[116] Bei großen Systemen, insbesondere solchen mit mehreren Ringen oder Heteroatomen, wird es zunehmend schwierig, den Grad der Delokalisierung aus geometrischen Parametern abzuleiten. Dementsprechend sind geometriebasierte Aromatizitätsindizes^[117] für die quantitative Analyse solcher Systeme besonders nützlich, wie es für Porphyrine^[108] und einige Porphyrinanaloga^[103,118–123] gezeigt wurde. Klassische Methoden sind das Modell des harmonischen Oszillators für die Aromatizität („harmonic oscillator model of aromaticity“, HOMA),^[103,120–124] von dem bekannt ist, dass es gut mit magnetischen Kriterien korreliert, und die Methode der Stabilisierungsenergie des harmonischen Oszillators („harmonic oscillator stabilization energy“, HOSE), die die Bestimmung kanonischer Wichtungen ermöglicht.^[118,119,125]

3.3. Konformationseffekte

Solange das porphyrinoide Ringsystem planar bleibt, nimmt mit der Zahl der beteiligten π -Elektronen auch die Stärke des beobachteten dia- und paratropen Ringstroms zu, was mit theoretischen Vorhersagen übereinstimmt. Dies wurde überzeugend anhand einer Reihe von vinylogen Porphyrinen mit bis zu 34 Elektronen im CP demonstriert.^[31] Die Stärke des Ringstroms wird häufig als $\Delta\delta$ ausgedrückt, entsprechend der Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den am meisten entschirmten und am stärksten abgeschirmten Protonen. Generell führen Abweichungen von der Planarität, die bei der Mehrzahl der in diesem Aufsatz vorgestellten Systeme zu beobachten sind, zu verminderten $\Delta\delta$ -Werten. Grund dafür ist eine weniger effiziente Überlappung der π -Orbitale in torsional verformten Strukturen. Dennoch werden selbst für stark nichtplanare Systeme (außer den größten, siehe Abschnitt 9), einschließlich Beispielen mit T_1 - und T_2 -Topologie, häufig schwache bis mittlere Ringströme beobachtet.^[23, 26, 126] Noch schwache Effekte lassen sich sogar in solchen Fällen finden, in denen zwei eigentlich identisch aufgebaute Strukturen unterschiedliche Oxidationsstufen oder π -Konjugationstopologien und, folgerichtig, entgegengesetzt ausgerichtete dia- und paratrophe Abschirmungen haben.

Der Ringstrom kann auch Aufschluss geben über die Lokalisierung von Protonen bezüglich der Abschirmungs- und Entschirmungszonen. Wenn eine Untereinheit invertiert, wechseln nämlich die Protonen von der konvexen auf die konkave Seite der Untereinheit (und umgekehrt) und tauschen somit ihre Position zwischen abgeschirmtem und entschirmtem Bereich im Makrocyclus. Dieser Wechsel der Ringstromabschirmungen lässt sich nutzen, um anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums invertierte Untereinheiten zu identifizieren. Tatsächlich wurden die ersten Beispiel für die Inversion von Untereinheiten aus dem Muster der chemischen Verschiebung abgeleitet (Schemata 1 und 13).^[19, 127] $T_{2\sigma}$ -Konformere haben normalerweise schwache Ringströme, die sich nur selten für eine vollständige Signalzuordnung eignen. Protonen, die in den $(4n+2)$ -Elektronensystemen „innerhalb“ der Figure-Eight-Schleifen sitzen (darunter auch die Protonen nahe an den Überkreuzungen), werden auf gleiche Art abgeschirmt wie im nichtverdrillten T_0 -System. Dagegen sind die „außerhalb“ der Schleifen sitzenden Protonen entschirmt. Für die $(4n)$ -Makrocyclen sind diese Effekte qualitativ umgekehrt.^[25, 126] Eine theoretische Analyse der Ringströme in den $T_{2\sigma}$ -Konformationen gibt Lit. [11].

3.4. Möbius-Aromatizität

Die π -Konjugation auf der Oberfläche eines Möbius-Bandes wurde 1964 erstmals berechnet.^[83] Diese Analyse, die auf einfachen Molekülorbitalbetrachtungen beruhte, sagte voraus, dass sich die Hückel'schen Stabilitätsregeln für planare Arene umkehren, wenn die π -Oberfläche einen Halb-Twist beschreibt. Somit sollten Möbius-Aromatizität und -Antiaromatizität durch eine doppelt-gerade ($4n$) bzw. einfach-gerade ($4n+2$) Elektronenzählung definiert sein.^[11]

Verschiedene theoretische Arbeiten befassten sich später teilweise kontrovers mit der Möbius-Aromatizität und schlugen sie als möglichen Übergangszustand^[128–130] oder reaktive Zwischenstufe^[131] vor. Dann jedoch wurde 2003 das erste stabile, neutrale Möbius-Molekül charakterisiert,^[87, 92] ein Annulen-Bianthrochinondimethan-Hybrid, das eine kombinierte planare und In-plane- π -Konjugation aufweist (siehe Abbildung 3). 2007 wurde das A,D-Di-*p*-benzihexaphyrin beschrieben (Abschnitt 6.5), das dynamisch zwischen T_1 - und T_2 -Topologie umschalten kann und das zweite Beispiel für ein Möbius-aromaticsches Molekül ist.^[24] Später wurde gezeigt, dass die Fähigkeit zur Stabilisierung von Möbius-Strukturen eine allgemeine Eigenschaft der Porphyrinoide ist und die Topologie des Makrocyclus zu einem gewissen Maß kontrolliert werden kann.^[25, 26, 103, 110, 120–123, 132–134] Möbius-Aromatizität kommt zwar relativ selten vor, aber dennoch weit häufiger, als man zunächst erwarten könnte. Weiter unten werden wir auf bestimmte Beispiele zur Möbius-Topologie, die eigentlich schon lange Bestandteil der Porphyrinoid-Literatur sind, aber bis vor kurzem nicht als solche erkannt worden waren, näher eingehen.

In ihrer ursprünglichen Formulierung beschreibt die Hückel-Theorie aromatische Moleküle anhand der Konnektivität zwischen den Atomen und reduziert somit die π -Konjugation auf ein graphentheoretisches Problem.^[135] Dieses Merkmal ist in der Molekülorbitalbeschreibung der Möbius- π -Konjugation in der Form konserviert, dass die Dreidimensionalität des verdrillten Rings nur durch Einführung eines Skalierungsfaktors $\cos\theta$ vor dem Resonanzintegral implizit eingeschlossen wird, während der Halb-Twist als ein Phasenwechsel in der p -Orbitalenschleife dargestellt wird.^[83] Folgerichtig werden auch nur zwei Arten von Konjugation unterschieden: eine Hückel-artige Konjugation, die der unverdrillten π -Oberfläche T_0 entspricht, und eine Möbius-artige Konjugation, die einer Oberfläche mit einem einzigen Halb-Twist (T_1) entspricht. Topologisch gesehen bedeutet das, dass Strukturen T_n mit geradem n homöomorph zu T_0 sind und demnach keine Phasenverschiebung in ihrer p -Orbitalbasis aufweisen. Also sollten diese Topologien ebenfalls den Hückel-Regeln genügen, und ein solches Verhalten kann tatsächlich experimentell für die $T_{2\sigma}$ -Systeme beobachtet werden. Analog sollten die T_n -Oberflächen mit ungeradem n , die sämtlich homöomorph mit dem einfach verdrillten Möbius-Band T_1 sind und einen 180° -Twist in ihrer p -Orbitalbasis aufweisen, den reversen Hückel-Regeln genügen. Topologisch stellen die durch verknotete Kanten charakterisierten, höheren Verdrillungen einfach nur unterschiedliche Arten dar, entweder T_0 oder T_1 in den dreidimensionalen Raum einzupassen. Dabei sind die Verdrillungen nicht homotop, d.h., Bänder von unterschiedlichem Verdrillungsgrad (entweder ungerade oder gerade) können nicht kontinuierlich ineinander verformt werden.

Geometrisch lassen sich Hückel- und Möbius-Konjugation voneinander unterscheiden, indem einfach nur die formalen *trans*-Bindungen im SMC gezählt werden. Eine Möbius-Topologie (T_1 , T_3 usw.) liegt dann vor, wenn die Zahl der *trans*-Bindungen ungerade ist. Zur einfachen Herleitung nehmen wir einen hypothetischen SMC in der Form eines konvexen Polygons an, der keine *trans*-Bindungen enthält.

Wenn wir eine Untereinheit invertieren, ändern immer gleichzeitig zwei Bindungen ihre Konformation, weshalb ein T_0 -Konformer ungeachtet seines Inversionsmusters immer eine gerade Zahl an *trans*-Bindungen haben wird. Zerschneiden wir aber den Ring, verdrillen ihn vorsichtig und fügen die Enden wieder zusammen, um eine Struktur mit L_k ungleich null zu erhalten, bleibt für geradzahlige L_k -Werte die Zahl der *trans*-Bindungen unverändert (entsprechend der Hückel-Konjugation). Bei ungeradzahligen L_k -Werten (Möbius-Konformere) steigt oder sinkt die Zahl der *trans*-Bindungen jeweils um eins. Leider kann man allein aus der Zahl der *trans*-Bindungen nicht schließen, ob die p-Orbital-Überlappung zwischen aufeinander folgenden Atomzentren wirklich effektiv ist. Dabei wäre diese Information relevant, denn alle Systeme mit $|L_k| > 0$ sind inhärent nichtplanar, und viele Moleküle mit nichtrivialer π -Topologie sind in Wirklichkeit nur schwach konjugiert. Hiermit schlagen wir daher den einfachen Parameter Π vor, der nach Gleichung 5 definiert ist als:

$$\Pi = \prod_i \cos \theta_i \quad (5)$$

Hierbei sind θ_i die Torsionswinkel entlang des SMC, die sich experimentellen oder berechneten Geometrien entnehmen lassen. Der Parameter Π , den wir als „torsionalen π -Konjugationsindex“ bezeichnen, hat folgende Eigenschaften: 1) Für einen perfekt planaren Ring ist $\Pi = 1$; 2) unabhängig von der Verschlingungszahl ist Π positiv für alle (doppelseitigen) Hückel-Oberflächen, und für unendlich große Ringe mit gleichförmig verteilter Torsion wird $\Pi = 1$; 3) für Ringe, die einen Knick aufweisen, d.h. eine Torsion von ungefähr $\pm 90^\circ$, wird $\Pi = 0$; 4) unabhängig von der Verschlingungszahl ist Π negativ für sämtliche (einseitigen) Möbius-Oberflächen, und für unendlich große Ringe mit gleichförmig verteilter Torsion wird $\Pi = -1$. Theoretisch können Möbius-Ringe, die größer als 20-gliedrig sind, Werte von $\Pi < -0.8$ haben (berechnet für gleichförmig verteilte Torsion). In Molekülorbitaldarstellung skaliert das Resonanzintegral zweier benachbarter sp^2 -Kohlenstoffzentren mit $\cos \theta_i$ ^[83] sodass der Absolutwert des Π -Parameters tatsächlich als grober Schätzwert für die Effizienz der π -Konjugation genommen werden kann. Anzumerken ist, dass diese Effizienz durch Projektion von Twist-Anteilen in Drehung verbessert werden kann.^[85] Wie aus den in diesem Aufsatz analysierten Strukturdaten hervorgeht, sind für makrocyclische Systeme ohne erkennbare Aromatizität kleine Absolutwerte von Π (normalerweise kleiner als 0.3) charakteristisch. Im Folgenden sind die für Porphyrinoid-Makrocyclen angegebenen Π -Werte aus Röntgengeometrien abgeleitet, falls nicht anders angegeben.

Analog zu den Hückel-Arenen sind auch bei Möbius-Systemen die Ringströme aus den ^1H -NMR-Spektren abzulesen. Insbesondere für die größeren Makrocyclen können diese Ringströme erhebliche Größenordnungen annehmen.^[103] Meistens ist hierbei jedoch die π -Überlappung ineffizient, sodass die Ringströme im Allgemeinen schwächer sind als in entsprechenden planaren Makrocyclen gleicher Größe. Auch wenn die π -Oberfläche von Möbius-Arenen inhärent nichtplanar ist, weisen doch die meisten dieser Mo-

leküle in Projektion keine Überschneidung auf, d.h., die Projektion besteht aus einer einzigen Schleife.^[11] Wie die chemischen Verschiebungen bei einigen Möbius-Systemen andeuten, entspricht die Achse des Anisotropiekonus ungefähr der Normalen dieser Projektion. Diejenigen Molekülbereiche, die annähernd coplanar mit der Projektion sind, zeigen dann die üblichen Unterschiede im Vorzeichen zwischen der inneren und der äußeren Abschirmung.

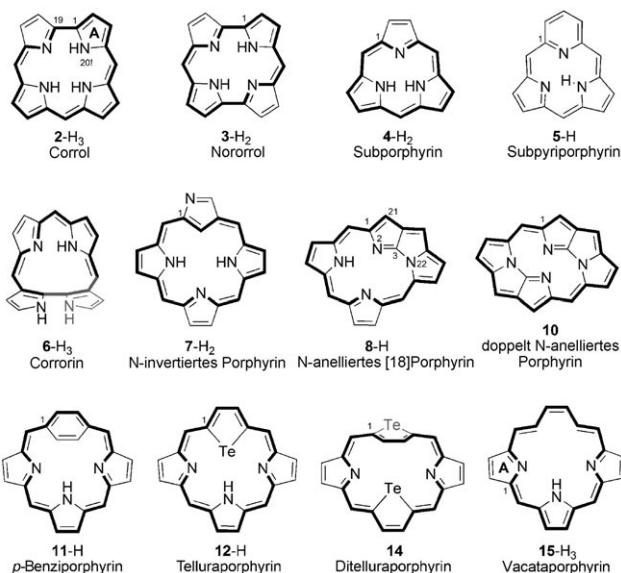
4. Triphyrine und Tetraphyrine

Tetraphyrine sind die am besten untersuchten Porphyrinanologa, und ihre Chemie ist in mehreren Übersichten abgehandelt worden.^[13–15, 136] Von Triphyrinsystemen sind hingegen nur sehr wenige bekannt, trotz der außerordentlichen Synthesefortschritte der letzten Jahre.^[137] Der vorliegende Aufsatz konzentriert sich auf Tetraphyrin-Makrocyclen mit invertierten Untereinheiten mit einem kurzer Ausflug in das Gebiet der hoch gespannten, kontrahierten Porphyrinoiden. Maßgebliche Vertreter dieser Verbindungsklassen sind in Tabelle 5 und Schema 7 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ausgewählte Triphyrin- und Tetraphyrin-Ringsysteme.

Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	S	τ_F	Lit.
1-H ₂	Porphyrin [18]{N.N.N.N}(1.1.1.1)	16	1.19	
2-H ₃	Corrol [18]{N.N.N.N}(1.1.1.0)	15	1.03	[138]
3a-H ₂	Norcorrol ^[c] [16]{N.N.N.N}(1.0.1.0)	14	0.86	[139]
4bc-H ₂	Subporphyrin ^[c] [14]{N.N.N}(1.1.1)	12	0.90	[36]
5d-H	Subpyriporphyrin {N ^{CCC} .N.N}(1.1.1)	12	0.94	[140]
6e-H ₃	Corrorin	13	1.34	[141]
7bf-H ₂	N-invertiertes Porphyrin ^[d] [18]{C ^{NC} .N.N.N}(1.1.1.1)	16	1.21	[20, 21]
8bf-H	N-anellierte [18]Porphyrin	14	1.11	[22]
9f-H ₃	N-anellierte [20]Porphyrin ^[c,e]	14	1.11	[142]
10g	doppel N-anellierte Porphyrin	12	1.03	[143]
11bh-H	p-Benzoporphyrin [18]{CC.N.N.N}(1.1.1.1)	17	1.06	[144]
12i-H	21-Telluraporphyrin [18]{Te.N.N.N}(1.1.1.1)	16	1.11	[145]
13j-H ₃	N-anellierte 21-Telluraporphyrin ^[c]	14	1.14	[146]
14b	21,23-Ditelluraporphyrin [18]{Te.N.Te.N}(1.1.1.1)	16	1.02	[147]
15i-H ₃	Vacataporphyrin ^[f] [18]{N.N.N}(6.1.1)	17	1.73	[68]

[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** β -Et; **b** *meso*-Ph; **c** *meso*-C₆F₅; **d** 6,16-Mes₂-11-Ph; **e** (C₆F₅)(o-C₆H₄NO₂)₂; **f** *meso*-Tol; **g** *meso*-C₆F₅-21,23-Br₂; **h** 5,20-Tol₂-10,15-Ph₂; **i** 5,20-Ph₂-10,15-Tol₂; **j** 5,20-Ph₂-10,15-(*p*-Methoxyphenyl)₂. [b] Geschweifte Klammern enthalten das Muster der „inneren“ Atome (auf der konkaven Seite der Untereinheiten) in Kurzschreibweise. Hochgestellte Buchstaben zeigen Nichtstandard-Atomsequenzen auf der konvexen Untereinheitenseite an. [c] Freie Base ist nicht bekannt. [d] N-invertiertes Porphyrin sollte nur zwei dissoziierbare Protonen haben. [e] Kreuzkonjugiert. [f] Der Einfachheit halber werden für Vacataporphyrin drei dissoziierbare Protonen angenommen: zwei CH-Protonen und ein NH-Proton.

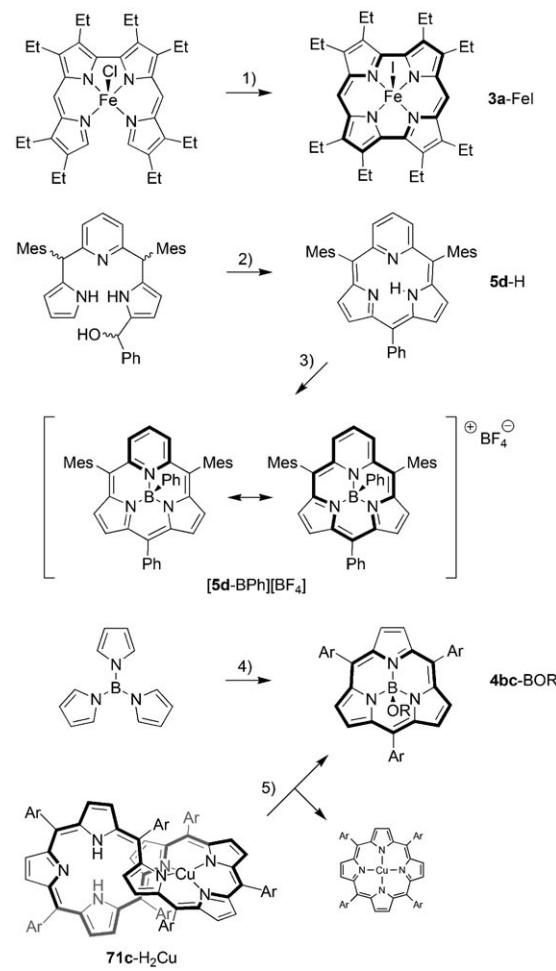


Schema 7. Maßgebliche Tri- und Tetraphyrin-Ringsysteme. Die Nummerierung von **2**-H₃ und **15**-H₃ weicht von der in der Literatur angegebenen ab.

4.1. Kontrahierte Systeme

Kontrahierte Porphyrinoide sind strukturell weniger divers als die expandierten Systeme. Bei diesen Systemen ist es vor allem interessant, die Winkelspannung zu untersuchen, die in den makrocyclischen Ring einfließen kann. Der Prototyp für kontrahierte Systeme, das Corrol (**2**-H₃),^[46,136,138] hat eine optimale freie Krümmung ($\tau_F = 1.03$) und demzufolge eine relativ ungespannte Struktur. Auch eine Reihe von Hetero-^[136,148] und Carbaanaloga^[149] des Corrol-Makrocyclus existieren. Das kleinere Gegenstück des Corrols, das Norcorrol **3**-H₂, enthält gerade einmal zwei Mesobrücke und wurde auf der Basis von DFT-Rechnungen als vielversprechendes Syntheseziel vorgeschlagen,^[150] auch wenn abzusehen ist, dass der Makrocyclus durch Reduktion oder nucleophile Addition leicht in das entsprechende Phlorinsystem übergehen kann. Diese Vermutung bewahrheitete sich kürzlich bei der bemerkenswerten Synthese von Iodeisen(III)-norcorrol (**3a**-FeI),^[139] das sich spontan aus einem 2,2'-Bidi-pyrin-Eisen(II)-Komplex durch Austausch des axialen Liganden bildet (Schema 8) und tatsächlich sehr reaktiv ist. Als einziges Zersetzungspunkt wurde, in Übereinstimmung mit der theoretisch vorhergesagten Reaktivität, eine dimere *meso*-*meso*-verknüpfte Struktur isoliert.

Aufgrund der Bindungsängenverteilung in der optimierten DFT-Struktur von Norcorrol wurde vorgeschlagen, dass es sich bei diesem Ringsystem nicht um ein antiaromatisches [16]Annulensystem, sondern um zwei vereinigte, nicht konjugierte Dipyrromethen-Einheiten handelt.^[150] Allerdings konnte diese Aussage anhand der auf GIAO/B3LYP/6-31G-(d,p)-Niveau berechneten NMR-Abschirmungen^[151] nicht bestätigt werden. Demnach liegen die berechneten chemischen Verschiebungen der *meso*-H- und NH-Protonen bei 2.15 bzw. 37.30 ppm relativ zum TMS-Standard, was auf einen ausgeprägten paratropen Ringstrom hindeutet. Auch die für das Zentrum des Makrocyclus berechnete NICS-Verschie-



Schema 8. Synthese von kontrahierten Porphyrinoiden und Komplexen davon. Reagenzien und Bedingungen: 1) NaI/CH₂Cl₂, dann [O]; 2) BF₃/MeCN, dann DDQ; 3) a) PhBCl₂, b) AgBF₄; 4) ArCHO, EtCOOH; 5) BBBr, (Überschuss) und EtN(iPr)₂ (Überschuss), dann MeOH, Rückfluss.

bung ist stark positiv (23.4 ppm), entsprechend einer antiaromatischen Struktur.

Die Subporphyrine **4**-H₂ und ihre Benzo-anellierte Analoga bilden eine interessante neue Klasse von kontrahierten aromatischen Porphyrinoiden, die derzeit starke Beachtung finden.^[137] Strukturell ähneln die aromatischen [14]Annulenoide den seit 1972 bekannten Subphthalocyaninen.^[152] Eine Makrocyclisierung mit Pyrrolen und Aldehyden (oder deren Syntheseäquivalenten) führt bevorzugt zu Tetraphyrinen und größeren Makrocyclen, und Subporphyrinringe, namentlich Komplexe der allgemeinen Struktur **4**-BX (X = OH, OR, Schema 8), ließen sich bislang nur in Gegenwart eines Bortemplats herstellen.^[36,153] Ein alternativer Ansatz ist die Bor-induzierte Spaltung eines Cu^{II}-Heptaphyrins (**67c**-H₂Cu, Abschnitt 7), die ebenfalls zu einem Bor-subporphyrin-Komplex führt.^[154] Die Komplexe **4**-BX haben schalenförmige Konformation mit Tiefen von 1.2–1.4 Å.^[137] Bislang ist noch kein Verfahren bekannt, um das Bor effektiv aus dem Subporphyrin-Kern zu entfernen, und die Herstellung der freien Base **4**-H bleibt eine noch unerledigte Aufgabe.

Um — hypothetisch — die freie Base eines Subporphyrins aus einer monopyrrolischen Vorstufe zu synthetisieren, muss zunächst ein Subporphyrin (Calix[3]pyrrol) als Zwischenstufe gebildet werden, was aber aus sterischen Gründen offensichtlich nicht möglich ist. (Mögliche Produkte wären jedoch Cyclononatrypyprole, d.h. Isomere von Calix[3]pyrrol mit 1,2-verknüpften Ringen.)^[155] Interessanterweise ist die Cyclisierung einer linearen Vorstufe zu einer Triphyrin-Struktur dann möglich, wenn einer der Pyrrolringe durch eine Pyridin-Einheit ausgetauscht ist, die etwas mehr freie Krümmung einbringt (Schema 8). Das entstandene Subpyriporphyrin (**5d-H**) hat einen sterisch stark beanspruchten Kern mit den kürzesten bisher gefundenen NH···N-Wasserstoffbrücken. Der N···N-Abstand beträgt 2.370(2) Å.^[140] Das stabilste Tautomer (in Schema 8 gezeigt) ist nicht aromatisch. Allerdings zeigt der Phenylbor-Komplex [**5d-BPh**]₂[BF₄]⁻, der durch Reaktion mit PhBCl₂ gebildet wird, diatropie Eigenschaften, die konsistent mit einer [14]Annulen-Struktur sind.^[140]

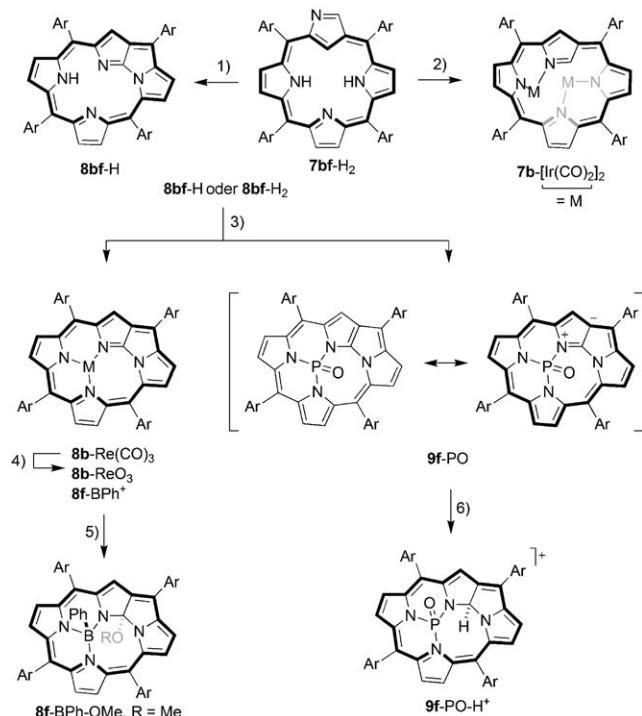
Das Corrolisomer Corrorin (**6e-H₃**) wurde als Nebenprodukt der Synthese eines zweifach N-anellierten Porphyrins erhalten.^[141] Der Makrocyclus enthält als Strukturmerkmal zwei direkt miteinander verbundene 2,3-verknüpfte Pyrrolringe, die sonst bei Porphyrinoiden nur selten vorkommen (vgl. Lit. [148]). Für Corrorin wurde $\tau_F = 1.34$ berechnet, und eine starke Abweichung des Makrocyclus von der Planarität wurde gemessen. Interessanterweise hat Corrorin im Festkörper die Möbius-Topologie (*TI*, Abbildung 6), was seit dem ersten Bericht^[141] große Aufmerksamkeit findet. Als formales [14]Annulensystem ist Corrorin wahrscheinlich das kleinste π -konjuguierte Möbius-Ringsystem, das bislang charakterisiert worden ist. Entsprechend seiner *TI*-Topologie sollte Corrorin antiaromatisch sein. Allerdings weisen die ¹H-chemischen Verschiebungen auf keinerlei makrocyclischen Ringstrom hin. Auch die für die Innenseite des großen Rings berechneten NICS-Werte entsprechen nur einer effektiv nichtaromatischen Struktur.^[151] Dennoch sollte die makrocyclische π -Konjugation eigentlich recht effektiv sein, denn der π -Parameter liegt bei -0.33 und ist vergleichbar mit vorhergesagten Werten für die Möbius-Konformere von Vacataporphyrin (Abschnitt 4.5). Grund für das Fehlen der erwarteten Paratropie könnte ein Anellierungseffekt durch die 2,3-verknüpften Pyrrolringe sein.^[156, 157]

4.2. N-invertierte und N-anellierte Porphyrine

Das N-invertierte Porphyrin^[20, 21, 158, 159] (**7-H₂**) ist ein wichtiges Porphyrinisomer, das viele Koordinationsmöglichkeiten und ein besonderes Reaktionsmuster aufweist. Auch dient es als Prototyp für viele ähnliche Systeme, z.B. für N-invertierte,^[159] mehrfach N-invertierte^[159] und X-invertierte Makrocyclen.^[18, 160] Zu den bemerkenswertesten Reaktionen von **7-H₂** gehört die Ringkondensation, die erstmals 1999^[22, 161] beschrieben und später auch bei anderen Porphyrinoiden beobachtet wurde.^[143, 146, 162–166] Formal beginnt eine Ringkondensation mit der Inversion einer cyclischen Untereinheit (meistens ein N-invertiertes oder normales Pyrrol), die durch eine C₁-Mesobrücke von einem nicht-invertierten Pyrrolring separiert ist. Im zweiten Schritt wird

dann die Bindung zwischen dem Stickstoff des Nachbarpyrrols und dem nächstliegenden Kohlenstoffatom der invertierten Untereinheit geschlossen. Im Fall des N-invertierten Porphyrins führt die Kondensation zum N-anellierten Porphyrin **8-H**, das drei anellierte fünfgliedrige Ringe als eine einzige *H*-Pyrrolo[3,2-b]pyrrolizin-Einheit enthält. Infolge der Anellierung verringert sich der SMC von 16 auf 14 Atome, aber die Länge des CP bleibt konstant ($N=18$). Für das aromatische **8-H** wurde unter Verwendung eines geeigneten Pyrrolopyrrolizin-Inkrement für die freie Krümmung $\tau_F = 1.11$ berechnet, was bedeutet, dass ringanellierte Strukturen durchaus im Bereich des Machbaren liegen. Allerdings lassen die geometrischen Parameter des **8-H**-Gerüsts auf eine gewisse Winkelspannung schließen, die sowohl von der Struktur des anellierten Fragments als auch von der sterischen Enge im viel kleineren Kern des Makrocyclus herrührt (Abbildung 6).

Die ursprüngliche Synthese von **8b-H** beginnt mit einer Bromierung der N-invertierten Pyrrole in **7b-H₂** mit anschließender Eliminierung von HBr (hierbei läuft die eigentliche Anellierung ab). Zweiter (optionaler) Schritt ist eine Debromierung mit Pyridin.^[161] Auch die Koordination von Metallen und Nichtmetallen mit kleinem Ionenradius induziert eine Ringanellierung, wie spätere Arbeiten zeigten. (Solche Komplexe lassen sich auch direkt aus dem anellierten Liganden erzeugen). Bekannte Beispiele sind **8b-Re(CO)₃**^[167] (das zu **8b-ReO₃**^[168] oxidiert werden kann, Abbildung 6), **8f-BPh⁺Cl⁻**^[169] und **9f-P=O** (Schema 9).^[142] An das kationische Phenylborderivat lassen sich an Position 3 leicht Substituen-



Schema 9. Ringinversion und -anellierung ausgehend von N-invertiertem Porphyrin. Reagentien und Bedingungen: 1) a) NBS, b) Pyridin, Δ; 2) [$\text{IrCl}(\text{CO})_2(p\text{-Toluidin})$], AcONa, Toluol/THF, Δ ; 3) [$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$], o-Dichlorbenzol, Δ oder PhBCl_2 , Toluol, Δ oder PCl_3 , Toluol, Δ ; 4) Me_3NO , o-Dichlorbenzol, Δ ; 5) MeONa/MeOH ; 6) $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$.

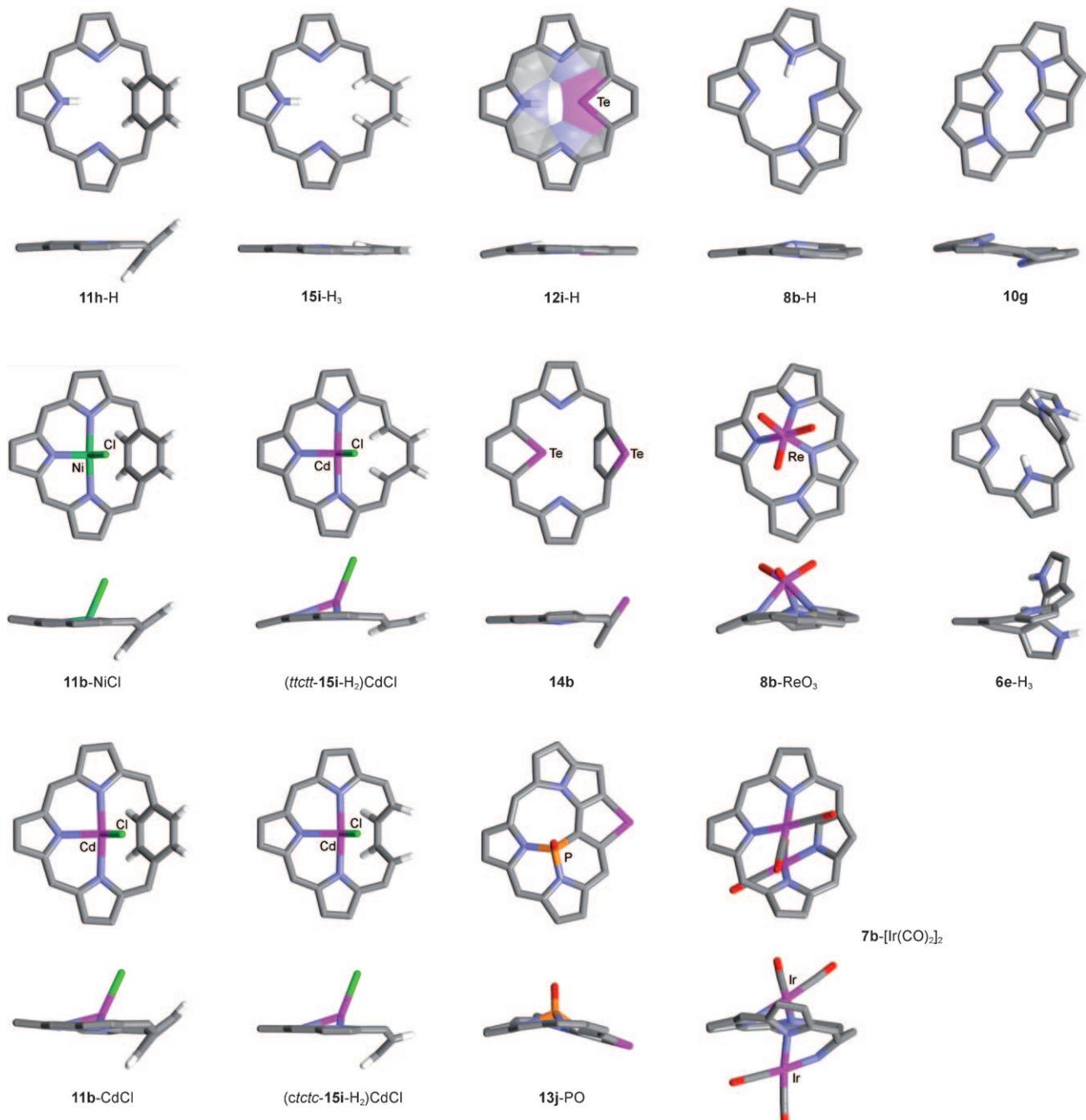
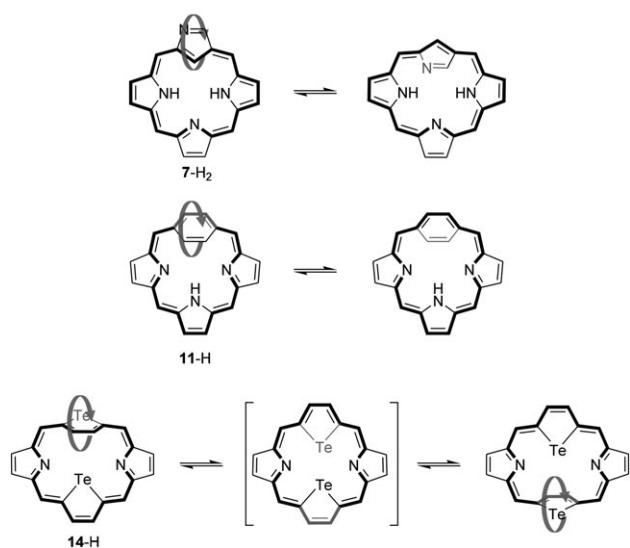


Abbildung 6. Dreidimensionale Strukturen ausgewählter Tri- und Tetraphyrine. Außer für [(*ctctc*-15*e*-H₂)CdCl], dessen DFT-Geometrie gezeigt ist, sind die Koordinaten Röntgenstrukturdaten entnommen. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten wurden zur besseren Übersicht zu meist weggelassen.

ten addieren, ohne dass die makrocyclische Konjugation unterbrochen wird. Der N-anellierte Ligand des Phosphorylkomplex **9f**-PO hat die gleiche Oxidationsstufe wie Isophlorin ([20]Porphyrin) und enthält einen zu Porphyrin isomeren makrocyclischen Ring. Die leichte Paratropie von **9f**-PO kann durch eine Ladungstrennung in der Struktur erklärt werden. **9f**-PO lässt sich an Position 3 selektiv zum diatropen Monokation **9f**-PO-H⁺ protonieren. Kürzlich wurde auch ein Phosphorylkomplex eines N-anellierten 21-Telluraporphyrins beschrieben (**13j**-PO, Abbildung 6), der eine sehr ähnliche

Struktur wie **9f**-PO hat.^[146] Durch Silylierung von **8f**-H oder **7f**-H₂ wurden zudem N-anellierte Derivate mit unterbrochener makrocyclischer Konjugation erhalten.^[170] Bei diesen kann sogar die N-Anellierung unter bestimmten Bedingungen wieder rückgängig gemacht werden, sodass als Endprodukt erneut N-invertierte Porphyrinderivate erhalten werden.^[161, 170]

Die Bildung von **8**-H impliziert zwar, dass auch ein ring-invertiertes Konformer von N-invertiertem Porphyrin zugänglich sein müsste (Schema 10), aber eine solche Struktur



Schema 10. Inversion von Unterleinheiten in N-invertiertem Porphyrin (**7-H₂**), *p*-Benzoporphyrin (**11-H**) und Ditelluraporphyrin (**14**).

hat sich dem experimentellen Nachweis bislang entzogen. Dennoch sollte laut Rechnungen die Aktivierungsbarriere für die Inversion von N-invertierten Pyrrolen in **7-H₂** (bis 24.5 kcal mol⁻¹) kleiner sein als von nicht-invertiertem Pyrrol in **1-H₂** (bis 49.1 kcal mol⁻¹).^[89,171] Interessanterweise stabilisiert der Dimetall-Komplex **7b**-[Ir(CO)₂]₂ die invertierte Konformation, in der eines der Iridiumatome den außen befindlichen Stickstoff mit einem inneren Stickstoff verbrückt (Abbildung 6).^[172]

Ein doppelt N-anelliertes Porphyrin **10g** wurde kürzlich durch zwei konsekutive Anellierungen aus einem doppelt N-invertierten Porphyrin hergestellt.^[143] Dieses interessante System kann als verbrücktes [18]Annulen betrachtet werden, bei dem sämtliche Brücken innerhalb des 18-gliedrigen Rings liegen. Die sterische Hinderung in der engen makrocyclischen Tasche aufgrund der doppelten Anellierung wird durch eine Out-of-plane-Verzerrung des Kerns teilweise wieder ausgeglichen (Abbildung 6). Aus diesem Augleich ergibt sich ein nichtbindender N···N-Abstand von 2.368 Å. Auffallend an **10g** ist vor allem seine extrem kleine HOMO-LUMO-Lücke (elektrochemisch gemessene 1.24 eV), die mit der von [38]Annulen verglichen werden kann. Bestätigt wird die kleine HOMO-LUMO-Lücke durch eine für ein [18]Annulensystem ungewöhnlich stark rotverschobene elektronische Absorption bei 1300 nm.^[143]

4.3. *p*-Benzoporphyrin

Porphyrin-Analoga, die einen oder mehrere Benzolringe eingebaut haben, bezeichnet man als Benzoporphyrine.^[173] Die ersten Beispiele für solche Makrocyclen^[174,175] enthielten 1,3-verknüpfte Benzoleinheiten (*m*-Phenylene), die eine Krümmung ähnlich der von Pyrrol haben (ausgedrückt in Inkrementen von τ^{subunit}). Die daraus hervorgehende makrocyclische Struktur ist relativ spannungsarm. Dennoch ist in den *m*-Benzoporphyrinen keine makrocyclische Aromatizität

zu finden, was daran liegt, dass kein geeigneter Konjugationsweg durch eine *m*-Phenylengruppe gelegt werden kann.^[17] Wird diese Untereinheit durch einen *p*-Phenylenring ausgetauscht, entsteht das Strukturisomer *p*-Benzoporphyrin (**11b**-H),^[144,173,176] das anders als das *meta*-Isomer formal ein expandiertes Porphyrinoid ist ($S=17$). Trotz seines vorteilhaften τ_F -Werts ist das *p*-Benzoporphyrin nichtplanar mit einem um ca. 45° relativ zur makrocyclischen Ebene gekippten *p*-Phenylenring (**11b**-H, Abbildung 6). Obwohl diese Kippung zweifelsohne die makrocyclische π -Konjugation beeinflusst, zeichnen sich die *p*-Benzoporphyrine durch einen merklichen diatropen Ringstrom aus. Für **11b**-H wurde der aromatische Charakter so erklärt, dass eine kanonische Chinaldistruktur zur Konjugation entlang des Makrocyclus beiträgt.^[144] Der diatrophe Charakter äußert sich in signifikant unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der „inneren“ und „äußereren“ Phenylprotonen, die Resonanzen bei 2.31 bzw. 7.68 ppm aufweisen.

Der *p*-Phenylenring der freien Base **11b**-H oszilliert zwischen zwei äquivalenten Positionen. Bei Raumtemperatur ist der Vorgang so schnell, dass im ¹H-NMR-Spektrum der Phenylring nur als ein einziges Signal zu sehen ist.^[144] Diese Wippbewegung des Phenylens ähnelt einer Ringinversion, außer dass die beiden sich austauschenden Strukturen identisch sind (Schema 10). Durch Metallkoordination kann die interne Phenylrotation blockiert werden, was für die Chlorcadmium(II)- und Chlornickel(II)-Komplexe (**11b**-CdCl und **11b**-NiCl, Abbildung 6) nachgewiesen wurde.^[144,176] In diesen Komplexen befindet sich das Metallion dicht am Phenylring, was den Kippwinkel aber nicht wesentlich ändert. In einer detaillierten NMR-spektroskopischen Analyse wurde gezeigt, dass das paramagnetische **11b**-NiCl den gleichen Konformationsprozess durchläuft wie die freie Base.^[177] Nicht strukturgeleich sind dagegen die sich austauschenden Konformere des analogen Nickel(II)-Komplexes von *m*-Benzoporphyrin. Sie weisen auch deutlich unterschiedliche Populationen auf.

Mit 24-Thia-*p*-benzi[18]porphyrin^[178] und 22,23,24-Tertia-*p*-benzi[20]porphyrin^[179] wurden zwei Heteroanaloga von *p*-Benzoporphyrin beschrieben. Der Trithia-Makrocyclus weist keine Merkmale eines aromatischen oder antiaromatischen Systems auf. Auch in einer Reihe größerer Ringsysteme wurden *p*-Phenylenringe eingebaut; diese Systeme werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

4.4. Telluraporphyrine

Das 1995^[145] beschriebenen 21-Telluraporphyrin **12i**-H ist das letzte in der Reihe der Chalkogen-Monoheteroporphyrinen.^[13] Wegen der Größe des Telluratoms unterscheidet sich die Form des Tellurophenrings deutlich von der des Pyrrols. Die von der α -Position ausgehenden Bindungen sind nahezu parallel und erzeugen ein Inkrement τ^{subunit} von nur 0.046. Trotzdem ist der Telluraporphyrin-Makrocyclus annähernd planar, denn das Tellur passt sehr gut in den makrocyclischen Kern hinein (Abbildung 6). Für das 21,23-Ditelluraporphyrin **14b** ist die Situation anders, denn es enthält zwei Tellurophenringe auf gegenüberliegenden Seiten des Makrocyclus.

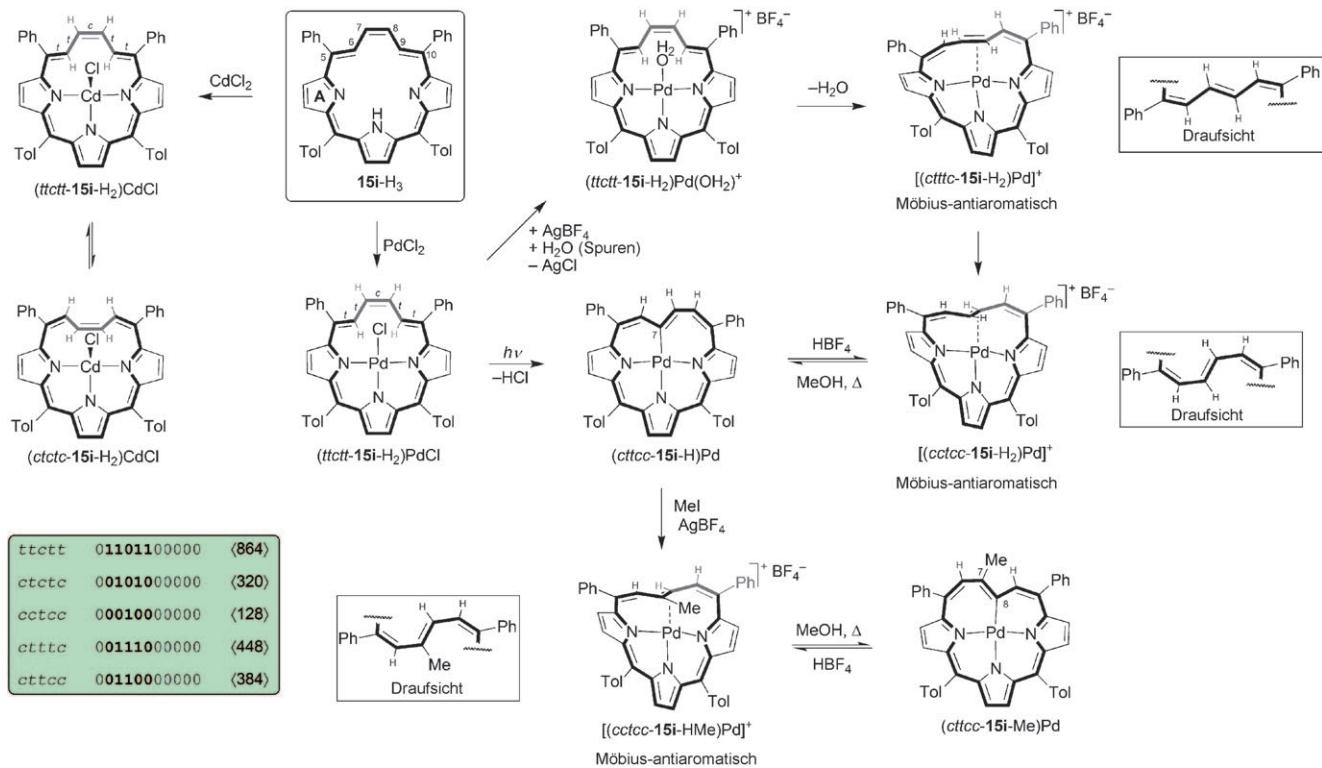
clus.^[147] Eine der Telluropheneinheiten ist invertiert, und das raumfüllende Te-Atom ist weg vom Kern des Makrocyclus ausgerichtet. Der Winkel zwischen der Ebene des invertierten Tellurophenrings und der Ebene, die durch die Mesokohlenstoffatome aufgespannt wird, ist mit 57° etwas größer als der entsprechende Winkel bei den *p*-Benzoporphyrinen. Trotz der Out-of-plane-Verzerrung zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **14b** mit Resonanzen der äußeren und inneren β-Tellurophen-Protonen von 8.53 bzw. 6.08 ppm deutliche diatropen Merkmale für den Makrocyclus. In Lösung tauschen sich die beiden Tellurophenringe von **14b** sehr rasch aus, und die β-Tellurophensignale verschmelzen. Auf Basis von temperaturvariablen NMR-Experimenten wurde vorgeschlagen, dass intermediär ein konkaves und wahrscheinlich erheblich nichtplanares Konformer gebildet wird (Schema 10). Eine konvexe Konformation mit stark diatropen Eigenschaften nimmt das Dikation **14b**-H₂²⁺ an. Der Wert $\tau_F = 1.02$ für Ditelluraporphyrin ist bemerkenswert klein für ein System mit Ringinversion. Für das konkav Konformer ist $\tau_{FI} = 0.93$, was bedeutet, dass durch die bevorzugte Ringinversion eher die sterische Abstoßung im Kern als die Winkelspannung minimiert wird.

4.5. Vacataporphyrin

Wird 21-Telluraporphyrin (**12i**-H) in einer Mischung von *o*-Dichlorbenzol und 20% Salzsäure zum Rückfluss erhitzt, bildet sich unter Ausschluss des Tellurs ein aromatisches [18]Triphyrin(6.1.1) **15i**-H₃.^[68] Dieses Porphyrin-Annulen-

Hybrid erhielt den Namen Vacataporphyrin (für polnisch *wakat*=freie Stelle). Die „freie Stelle“ bezieht sich auf die Abwesenheit eines Donoratoms in der Porphyrinstuktur. Der alternative Name „Butadienporphyrin“ bezieht sich auf den einen Pyrrolring, der durch ein Butadienfragment ersetzt ist.^[180] Enger an der systematischen Beschreibung von Porphyrinoiden bleibt man, wenn man **15i**-H₃ als Triphyrin mit einer C₆-Mesobrücke auffasst. Diese Brücke wird als „Trien“ bezeichnet, auch wenn die Bindungen nicht merklich alternieren. Obwohl die *trans-trans-cis-trans-trans*(ttctt)-Konfiguration von **12i**-H erhalten bleibt, hat **15i**-H₃ wegen der Konfigurationslabilität des Trienfragments deutlich andere Koordinationseigenschaften.^[180]

Vacataporphyrin koordiniert Cadmium(II) zum Chlor-cadmium-Komplex (**15i**-H₂)-CdCl, in dem das Cadmium von drei Pyrrolstickstoffatomen gebunden ist.^[181] Das Produkt ist eine Mischung aus zwei Konformeren: (ttctt-**15i**-H₂)-CdCl mit unveränderter Konfiguration der Trienbrücke sowie (ctctc-**15i**-H₂)-CdCl mit invertierter „Butadien“-Untereinheit (Schema 11). Diese beiden Konformere können als „konvex“ und „konkav“ bezeichnet werden. (Streng genommen sind sie beide bikonkav, weil jedes Methin-Kohlenstoffatom nach der in Abschnitt 2.2 eingeführten Konvention formal eine separate Untereinheit darstellt.) Der Austausch zwischen den beiden Konformeren verläuft langsam auf der NMR-Zeitskala, und die Lage des Gleichgewichts ist photochemisch kontrolliert. So stellt sich bei im Dunkeln aufbewahrten Proben nach einem Tag ein Molverhältnis ttctt:ctctc von 2:5 ein, das sich bei Tageslicht zu 6:1 verschiebt. In der Konformation (ttctt-**15i**-H₂)-CdCl ist der Vacataporphyrin-Makro-



Schema 11. Reaktivität von Vacataporphyrin und Komplexen davon. Im Kasten sind die numerischen Deskriptoren der beobachteten Konformere aufgelistet (siehe Abschnitt 2.4).

cyclus laut DFT-Modell leicht kontrahiert, während im konkaven Konformer (*ctc*_{tc}-**15i**-H₂)-CdCl eine Out-of-plane-Verzerrung der Butadieneinheit ähnlich wie in der Struktur von Chlorcadmium-*p*-benzoporphyrin **11b**-CdCl vorliegt (Abbildung 6).

Die Struktur des Chlorpalladium(II)-Komplexes von Vacataporphyrin, (*ttctt*-**15i**-H₂)-PdCl, ähnelt derjenigen der Cd-Spezies, außer dass die Trieneinheit wegen der bevorzugten quadratisch-planaren Koordinationsumgebung von Palladium(II) noch merklicher Out-of-plane-verzerrt ist (Abbildung 7).^[110] Im sichtbaren Licht läuft eine interne Carbopal-

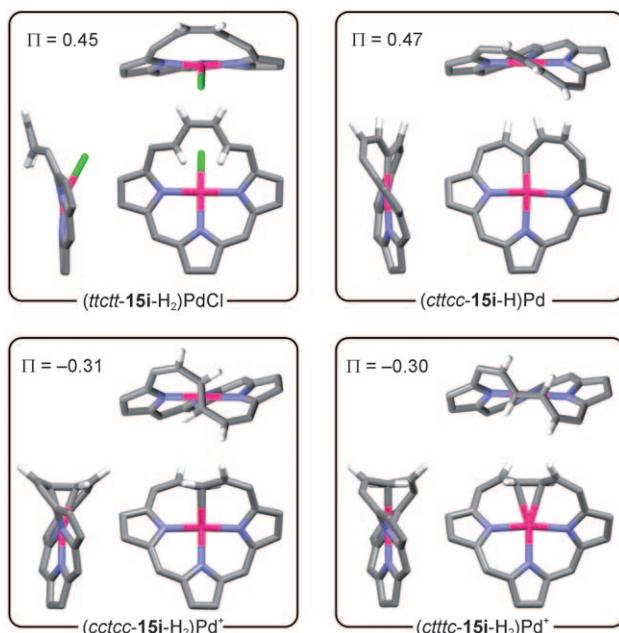


Abbildung 7. Dreidimensionale Strukturen relevanter Pd-Komplexe von Vacataporphyrin. Die Strukturen wurden aus den publizierten Koordinaten einer Röntgenstruktur (PdCl-Komplex) oder durch DFT-Rechnungen (übrige Strukturen) konstruiert.^[110] Substituenten und die meisten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die gezeigten Konnektivitäten des Pd-Atoms sollen nicht die tatsächliche Valenzstruktur wiedergeben.

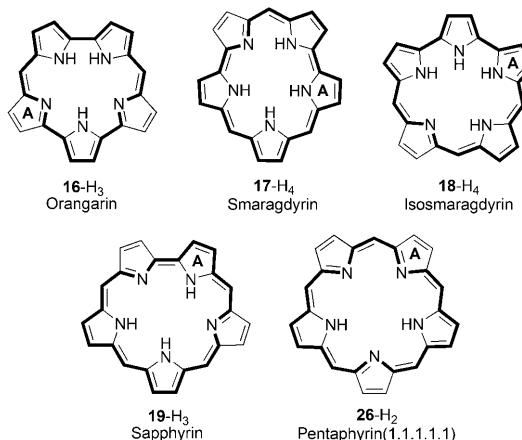
ladierung unter Eliminierung eines HCl-Moleküls ab (Schema 11). Im entstandenen Komplex (*cctcc*-**15i**-H)-Pd bildet das Palladium(II) eine σ -Bindung mit dem Kohlenstoff an Position C(7), sodass keine C-H-Bindungen der Trieneinheit mehr in den makrocyclischen Kern hinein ausgerichtet sind. Durch reversible Protonierung am metallierten Kohlenstoffatom im aromatischen (*cctcc*-**15i**-H)-Pd wird eine neue Spezies gebildet, das paratropo (*ctttc*-**15i**-H₂)-Pd]⁺. Die Paratropie dieses Kations kann durch die nun vorhandene Möbius-Topologie des Makrocyclus erklärt werden. Die Elektronenabfolge ist zwar unverändert, aber durch den Konformationswechsel kehren sich die Ringstromeffekte um. Ein ähnlicher Konformationswechsel wird beobachtet, wenn (*cctcc*-**15i**-H)-Pd mit MeI und AgBF₄ behandelt wird (Schema 11). Hierbei wird unter Bruch der Pd-C-Bindung die Methylgruppe an den metallierten Kohlenstoff C(7) addiert und somit die antiaromatische Möbius-Spezies (*cctcc*-**15i**-

HMe)-Pd]⁺ erzeugt. Eine Deprotonierung dieses Kations führt zu (*cctcc*-**15i**-Me)-Pd, das einfach ein methyliertes Derivat von (*cctcc*-**15i**-H)-Pd ist.

Eine andere Reaktionsfolge führt den Vacataporphyrin-Makrocyclus durch zwei unterschiedliche antiaromatische Möbius-Zustände. Zunächst wird der Chloridligand von (*ttctt*-**15i**-H₂)-PdCl durch Zugabe von AgBF₄ gegen ein Wassermolekül (das aus Spuren von Wasser in der Probe stammt) ausgetauscht. Das so entstandene, instabile Kation (*ttctt*-**15i**-H₂)-Pd(OH₂)⁺ ändert unter Eliminierung eines am Pd-Zentrum koordinierten Wassermoleküls die Konfiguration des Trienfragments. Daraus geht eine antiaromatische Möbius-Spezies (*ctttc*-**15i**-H₂)-Pd]⁺ hervor, die wiederum sofort zu (*cctcc*-**15i**-H₂)-Pd]⁺ umlagert. Laut DFT-Modellierung der Pd-Vacataporphyrine bildet in den Möbius-Formen (*cctcc*-**15i**-H₂)-Pd]⁺ und (*ctttc*-**15i**-H₂)-Pd]⁺ das Metallzentrum eine π -Bindung zur C(7)-C(8)-Bindung der Trieneinheit aus (Abbildung 7). In allen Beispielen nimmt der Makrocyclus die für viele Möbius-Konformere typische C_2 -Symmetrie an.

5. Pentaphyrine

Acht Pentaphyrin-Strukturen mit ausschließlich C_1 -Mehrschrägen können konstruiert werden. Fünf dieser Ringsysteme sind bereits literaturbekannt (Schema 12 und Tabelle 6).



Schema 12. Verschiedene Pentaphyrin-Ringsysteme. Die Tautomere sind willkürlich gewählt.

Die beiden wichtigsten Systeme sind das Sapphyrin (**19**-H₃) und das Pentaphyrin(1.1.1.1.1) (**26**-H₂). Orangarin (**16a**-H₃),^[55] Smaragdyrin (**17a**-H₄)^[56,182,183] und Isosmaragdyrin (**18a**-H₄)^[49] haben kleinere τ_F -Werte als Porphyrin und ergeben deshalb nur konvexe Konformationen, die im Wesentlichen planar sind. Der antiaromatische [20]Annulen-Makrocyclus von Orangarin^[55] ist merklich paratrop mit einem NICS-Wert von 43 ppm.^[102] Trotz ihres aromatischen Charakters sind Smaragdyrin und seine Oxa-Analoga gegenüber Säure und Licht instabil,^[56,182] können jedoch durch geeignete periphere Substitution robuster gemacht werden.^[183–188] Interessanterweise wurden bis jetzt noch keine Pentaphyrine beschrieben, die weniger als zwei Mesokohlenstoffatome

Tabelle 6: Pentaphyrin-Ringsysteme.

Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	<i>S</i>	$\tau_F^{[c]}$	Lit.
16a-H ₃	Orangarin [20]{N.N.N.N.N}(1.0.1.0.0)	17	0.99	[55]
17a-H ₄	Smaragdyrin [22]{N.N.N.N.N}(1.1.0.1.0)	18	1.16	[56]
18a-H ₄	Iosmaragdyrin [22]{N.N.N.N.N}(1.1.1.0.0)	18	1.16	[49]
19ab-H ₃	Sapphyrin [22]{N.N.N.N.N}(1.1.1.1.0)	19	1.33	[48]
20a-H ₂	[22]{N.N.O.N.N}(1.1.1.1.0)	19	1.35	[189]
21a-H ₂	[22]{N.N.S.N.N}(1.1.1.1.0)	19	1.28	[189]
22a-H ₂	[22]{N.N.Se.N.N}(1.1.1.1.0)	19	1.26	[190]
23c-H	[22]{S.N.S.N.N}(1.1.1.1.0)	19	1.24	[191]
24b	[22]{Se.N.O.N.Se}(1.1.1.1.0)	19	1.22	[192]
25b-H	[22]{N.Se.N.Se.N}(1.1.1.1.0)	19	1.20	[193]
26a-H ₂	Pentaphyrin[22]{N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1)	20	1.49	[37]
27def-H	N-anellierte [22]Pentaphyrin	13	1.37	[162]
28def-H ₃	N-anellierte [24]Pentaphyrin	13	1.37	[162]

[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** β -Alkyl; **b** *meso*-Ph; **c** *meso*-Tol;

d *meso*-C₆F₅; **e** *meso*-(2,6-Dichlorphenyl); **f** *meso*-CF₃. [b] Siehe Fußnote

[b] von Tabelle 5 für Erklärungen. [c] Freie Krümmung ohne Inversion (Abschnitt 2.1).

enthalten. Die hypothetischen Pentaphyrine(1.0.0.0.0) und (0.0.0.0.0) sind durch τ_F -Werte von 0.83 bzw. 0.66 gekennzeichnet. Letzterer Wert ist wahrscheinlich zu klein für einen Ringschluss, aber die (1.0.0.0.0)-Struktur könnte präparativ zugänglich sein, falls ihre freie Krümmung tatsächlich etwas größer ist als die von Cyclo[6]pyrrol (Abschnitt 6.1, Tabelle 6).

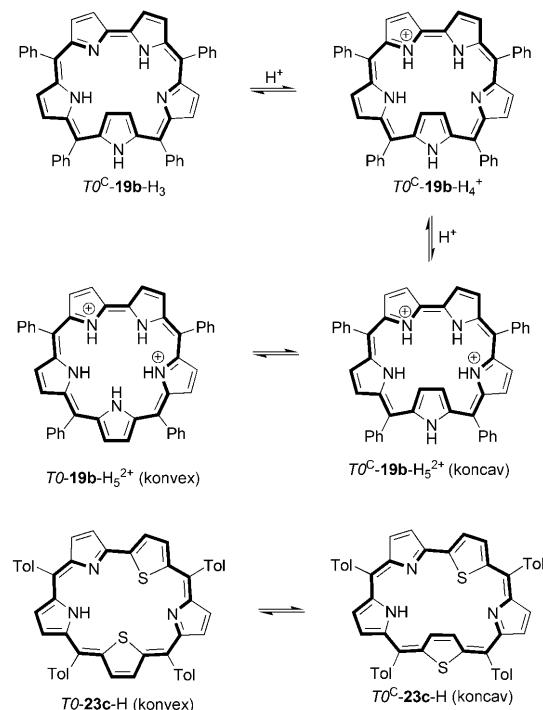
5.1. Sapphyrine

Das erste Sapphyrin wurde durch Zufall während der Arbeiten an der Synthese von Vitamin B₁₂ entdeckt.^[48,182] Der Sapphyrinring, der sich formal vom Porphyrin durch Insertion einer Pyrrol-Untereinheit ableitet, war demnach das erste je beschriebene expandierte Porphyrin. Sein größerer makrocyclischer Kern eignet sich zwar anscheinend weniger zur Koordination von Metallionen als der von Porphyrin, bietet aber andererseits vollständig protoniert viele gute Möglichkeiten zur Anionenbindung.^[194,195]

Experimentell konnten für Sapphyrin und seine Heteroanalogia zwei Konformationen verifiziert werden: eine konvexe ($\tau_F = 1.33$) und eine konkave ($\tau_{FI} = 1.03$) mit Inversion einer Untereinheit (Ring C). In experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurden mehrere Faktoren identifiziert, die die relative Stabilität der beiden Konformere beeinflussen, nämlich periphere Substitution, Modifikation am Kern und der Protonierungsgrad.^[127,196–199] Insbesondere bilden β -substituierte Systeme nur konvexe Konformationen aus, weil wahrscheinlich eine Inversion der β -substituierten Untereinheiten wegen sterischer Wechselwirkung mit dem Kern energetisch ungünstig ist. Laut DFT-Rechnungen der freien Base von 12,13-Dimethylsapphyrin (zwei Methylgruppen am Ring C) hat das konkave Konformer eine über 15 kcal mol⁻¹ höhere Energie als das konvexe (die Differenz für das Dikation beträgt 11 kcal mol⁻¹).^[198]

Wenn der Ring C dagegen von *meso*-Methylsubstituenten flankiert wird, gibt es den gegenteiligen Effekt, wie die glei-

che Studie zeigte: Das konkave Konformer ist stabiler als das konvexe.^[198] Allerdings scheinen die bevorzugten Konformationen von bestehenden *meso*-substituierten Sapphyrinen einem einfachen Muster zu folgen. So existiert *meso*-Tetraphenylsapphyrin in Form seiner freien Base **19b-H₃**^[127] und des Monokations (erzeugbar durch verschiedene Säuren wie HF, HCl, TFAH oder DCAH) ausschließlich als konkaves



Schema 13. Protonierung und Konformationsgleichgewicht der Sapphyrine **19b-H₃** und **23c-H**.

Konformer **T0C** (Schema 13).^[127,196] Weitere Säuretitration führt dann zum Dikation, das als Gleichgewichtsmischung von konvexer und konkaver Konformation vorliegt. Die Lage des Gleichgewichts hängt vom Lösungsmittel ab und kann durch die Menge der zugegebenen Säure verschoben werden. Zu Beginn der Titration ist das Dikation in chlorierten Lösungsmitteln (CDCl₃, CD₂Cl₂) konvex und geht bei höherer Säurekonzentration in die konkave Form über. In dem polaren Lösungsmittel [D₆]DMSO ist die Reihenfolge gerade umgekehrt. Ein wichtiger Faktor für das Verhalten der Sapphyrin-Dikationen ist die reversible Anionenbindung im makrocyclischen Kern, wodurch Wasserstoff-verbrückte Addukte entstehen. Für β -substituierte Systeme (z. B. **[19a-H₅(F)]⁺** und **[22a-H₄]⁺Cl₂**, Abbildung 8) sind diese Addukte strukturell charakterisiert.^[190,200,201] Ein weiterer möglicher Faktor ist die Anlagerung von Säuremolekülen, die qualitativ ähnliche Konformationseffekte hervorruft, wie sie kürzlich für den dreistufigen Aromatizitätswechsel in Di-*p*-benzhexaphyrin beobachtet wurden (Abschnitt 6.5).

Wie stark die Neigung der Heterosapphyrine für eine Ringinversion tatsächlich ausgeprägt ist, hängt mit der Art und Positionierung der Heteroatome zusammen.^[190,192,193,202,203] Ein Austausch mit Sauerstoff hat relativ

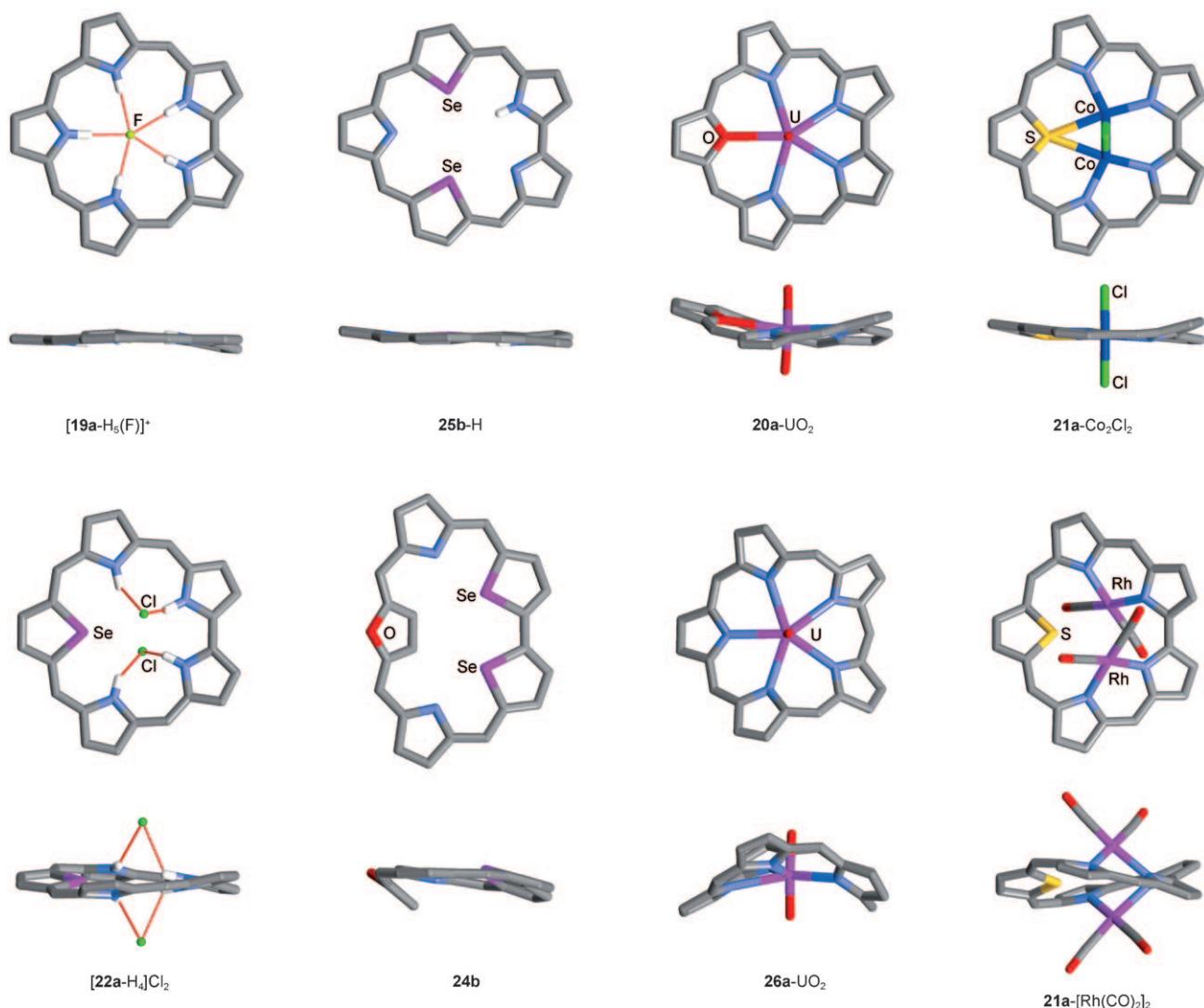


Abbildung 8. Dreidimensionale Strukturen von ausgewählten Pentaphyrinen nach Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und peripherie Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

geringe Auswirkungen auf die Geometrie des Makrocyclus, aber schwerere Chalkogene beeinflussen die Geometrie ziemlich stark. So liegt z.B. Tetratoly-25,27-dithiasapphyrin (**23c**-H) in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen dem konvexen ($\tau_F = 1.24$) und dem konkaven Konformer ($\tau_{FI} = 1.06$) vor (Schema 13).^[191] Der Stoffmengenanteil der konkaven Spezies beträgt 0.87 (298 K, [D₂]-DCM) und steigt mit sinkender Temperatur an. Auch eine Reihe von *meso*-substituierten Sapphyrinen mit raumfüllenden Heteroatomen (S, Se) in ihren Ringen A und E bevorzugen eine am Ring C invertierte Struktur (z.B. **24b**, Abbildung 8).^[192,203] Dagegen nehmen manche *meso*-substituierten 26,28-Diheterosapphyrine wie **25b**-H bevorzugt die konvexe Konformation an (Abbildung 8).^[193]

Analog zu den Anionen-Addukten nehmen auch die Metallkomplexe von Sapphyrinen die konvexe Konformation an, um den sterischen Anforderungen des koordinierten Metallions Rechnung zu tragen. Abhängig vom jeweiligen

Bindungsmodus weisen die Makrocyclen dieser Komplexe eine unterschiedlich stark nichtplanare Geometrie auf. So ist der Uranylkomplex von Oxasapphyrin **20a**-UO₂^[204] (Abbildung 8) im Festkörper leicht sattelartig verformt, was wahrscheinlich auf die überschüssige freie Krümmung des Makrocyclus und eine nach innen gerichteten Kompression des Kerns infolge der Metallkoordination zurückgeht. Gestützt wird eine solche Interpretation durch die Analyse des analogen Pentaphyrin(1.1.1.1)-Komplexes **26a**-UO₂,^[205] dessen makrocyclischer Ring eine noch größere freie Krümmung aufweist. Interessanterweise kann der Sapphyrin-Kern sogar gleichzeitig zwei Metalle binden. Im Thiasapphyrin-Komplex **21a**-Co₂Cl₂ liegen die beiden Co^{II}-Ionen nahezu in der Ebene des Makrocyclus und sind durch zwei μ_2 -verbrückende Chloridionen miteinander verbunden.^[206] Im Komplex **21a**-[Rh(CO)₂]₂ sind dagegen die beiden Rh(CO)₂-Gruppen stark gekippt und liegen auf gegenüberliegenden Seiten der makrocyclischen Ebene.^[206]

5.2. Pentaphyrine(1.1.1.1.1) und ihre N-Anellierungsprodukte

Das erste Pentaphyrin(1.1.1.1.1), **26a**-H₂, wurde 1983 in Form des β -substituierten Derivats isoliert und beschrieben.^[37] Die Verbindung war, übereinstimmend mit einem [22]Annulensystem, aromatisch und wies somit die für Pentaphyrine normale Oxidationsstufe auf. Auch [24]Pentaphyrine(1.1.1.1.1) wurden gelegentlich isoliert, aber sie wurden als instabile, nicht aromatische Makrocyclen beschrieben.^[207–209] Anhand von ¹H-NMR-Daten wurde für **26a**-H₂ auf eine konvexe Konformation geschlossen, und die Nichtplanarität des Makrocyclus wurde aus dem hohen Wert von $\tau_F = 1.49$ abgeleitet. Obwohl das System kristallographisch nicht charakterisiert worden ist, wurde eine konvexe Konformation des Makrocyclus für den ähnlichen Komplex **26a**-UO₂ (siehe oben) verifiziert.^[205]

Auf der Grundlage von ¹H-NMR-spektroskopischen Daten wurde vermutet, dass die konvexe Konformation von Pentaphyrinen mit gemischem *meso*- β -Substitutionsmuster sowohl in Form der freien Base als auch protoniert erhalten bleibt.^[208,209] Beim Versuch, ein vollständig *meso*-substituiertes Pentaphyrin herzustellen, erhielt man lediglich die N-anellierte Systeme **27def**-H und **28def**-H₃.^[120,162,210,211] Diese Reaktion ließ sich verallgemeinern, denn später wurden auch N-invertierte Pentaphyrine zu einer Reihe von einfach und doppelt anellierten Makrocyclen umgesetzt.^[164,212] **27def**-H und **28def**-H₃ sind zwei Oxidationsstufen des gleichen N-anellierten Pentaphyrins. Die Formen mit 22- bzw. 24-Elektronen-CP lassen sich durch chemische Oxidation und Reduktion ineinander umwandeln (Schema 14).^[162,210] Interessanterweise bildet N-anelliertes Pentaphyrin auch zwei Dicarbonylrhodium(I)-Komplexe, nämlich **27def**-Rh(CO)₂ und **28def**-H₂Rh(CO)₂, die sich nicht nur in der Oxidationsstufe des Makrocyclus, sondern auch in der Bindungsweise des Rh-Zentrums unterscheiden (Schema 14).^[210] **27def**-H und **27def**-Rh(CO)₂ besitzen beide einen 22-Elektronen-CP und weisen den für aromatische Systeme charakteristischen, deutlich

sichtbaren diatropen Ringstrom auf. Komplizierter verhalten sich die 24-Elektronensysteme von **28def**-H₃ und **28def**-H₂Rh(CO)₂. Einige dieser Verbindungen zeigen übereinstimmend mit ihrer [24]-Annulenstruktur eine mittlere Paratropie, andere weisen deutlich diatrophe Merkmale auf. Obwohl schon die erste Publikation^[210] zu den Verbindungen diese wichtige Information enthielt, wurde deren Bedeutung erst später bei einer erneuten Analyse der Daten erkannt.^[120]

Die Festkörperkonformationen von strukturell charakterisierten N-anellierten Pentaphyrinen werden in Abbildung 9 miteinander verglichen. Der aromatische Makrocyclus von

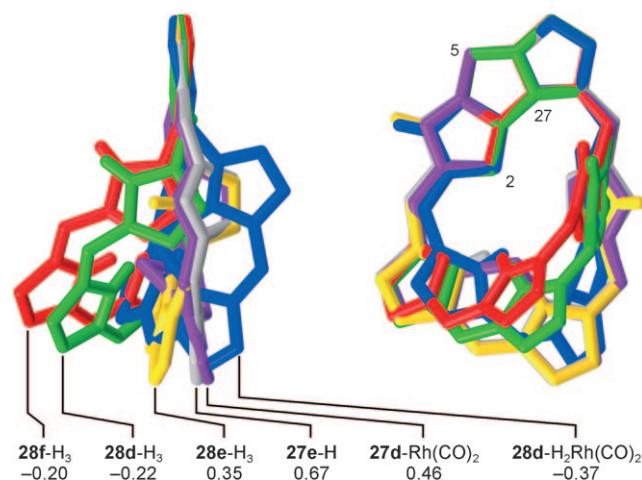
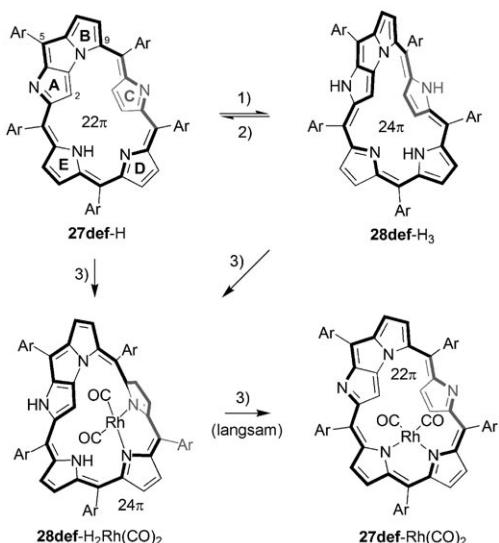


Abbildung 9. Strukturell charakterisierte Konformere von N-anellierten Pentaphyrinen und ihren Komplexen. Die Strukturen sind so übereinander angelegt, dass sich die Positionen 2-C, 5-C und 27-N decken. Substituenten, Liganden und Wasserstoffatome (außer NH) sind zur besseren Übersicht weggelassen. Π -Werte sind unter den Struktursymbolen angegeben.



Schema 14. Struktur und Reaktivität von N-anellierten Pentaphyrinen. Reagenzien: 1) NaBH₄; 2) DDQ; 3) [RhCl(CO)]₂, NaOAc.

27e-H (grau) hat die Konformation $T0^C$ und ist im Wesentlichen planar, außer dass Ring C den Π -Parameter durch seine leichte Kippung etwas verkleinert (0.67). Eine ähnliche Struktur hat der entsprechende Rhodium-Komplex **27d**-Rh(CO)₂, der aber infolge der Metallkoordination etwas stärker nichtplanar erscheint ($\Pi = 0.46$). Eine noch deutlichere Verformung ist bei der Struktur des anellierten [24]Pentaphyrins **28e**-H₃ zu sehen. Das 4n-Elektronensystem kann hier offensichtlich nicht vom planarisierenden Effekt der Hückel-Aromatizität profitieren. Zwei weitere N-anellierte [24]Pentaphyrine **28f**-H₃ und **28d**-H₃ (mit CF₃- und C₆F₅-Substituenten) wurden im Festkörper als Möbius-(T1)-Konformere isoliert. Aufgrund der niedrigen Absolutwerte von Π (−0.20 bzw. −0.22) ist die makrocyclische Konjugation in diesen Strukturen wahrscheinlich relativ ineffektiv. Interessanterweise deuten dagegen ¹H-NMR-Spektren in Lösung der drei Spezies **28def**-H₃ auf eine gewisse Paratropie hin, die eigentlich für $T0$ -Konformationen charakteristisch ist. Letztlich sind die chemischen Verschiebungen dieser Macrocycle aber auch sehr variabel, was nicht nur mit einfachen Substitutionseffekten zu erklären ist. So liegen die jeweiligen 29-H-Signale (d. h. des NH-Protons von Ring E) für **28e**-H₃, **28d**-H₃ und **28f**-H₃ bei Resonanzen von 16.98, 13.73 bzw. 9.26 ppm.

Diese unterschiedlichen Werte deuten auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen der *T1*- und *T0*-Konformation hin, das durch die Mesosubstitution kontrolliert ist. Für **28f-H₃** scheint der *T1*-Beitrag besonders ausgeprägt zu sein, denn das Signal für das innere Proton 1-H liegt bei 3.09 ppm, was auf eine merkliche diatropische Abschirmung hindeutet. Wie gut zugänglich die Möbius-Konformation ist, lässt sich am Rhodium-Komplex **28d-H₂Rh(CO)₂** veranschaulichen. Im festen Zustand wurde er in *T1*-Struktur gefunden ($\Pi = -0.37$), und auch in Lösung war eine Diatropie zu beobachten. Allerdings unterscheidet sich **28d-H₂Rh(CO)₂** von den beiden freien, in Möbius-Form vorliegenden Basen **28f-H₃** und **28d-H₃** durch eine qualitativ andere Out-of-plane-Verzerrung. Der Fall der N-anellierten Pentaphyrine illustriert beispielhaft, wie nur durch eine relativ einfache Konformationsänderung ein *T0*-*T1*-Übergang induziert werden kann (Abbildung 5, Weg 4). Die Energielücke dieses Übergangs ist so klein, dass sie leicht durch Metallkoordination, peripherie Substitution oder Kristallpackungskräfte beeinflusst werden kann.

6. Hexaphyrine

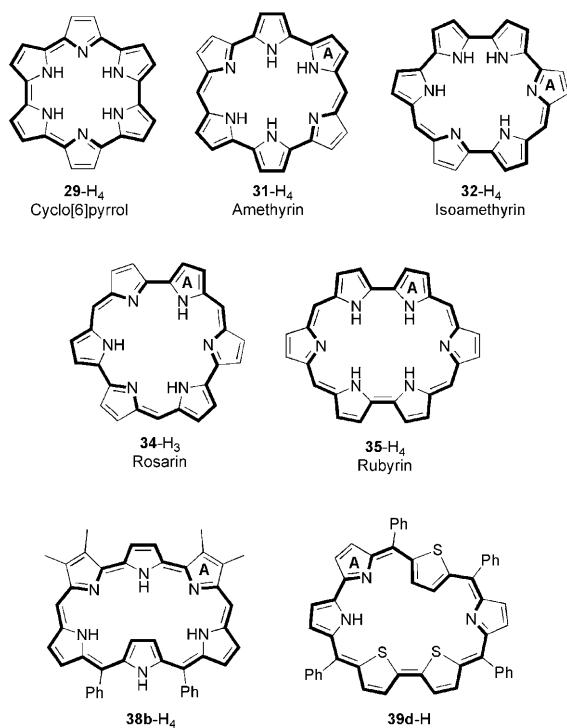
6.1. Ringe mit bis zu zwei Mesobrücken

Drei Hexaphyrin-Ringsysteme mit kleinen τ_F -Werten sind bislang bekannt (Schema 15 und Tabelle 7). Das kleinste Cyclo[6]pyrrol, Cyclo[6]pyrrol **29a-H₄** (oder [22]Hexaphyrin(0.0.0.0.0)), enthält gar keine Mesobrücken.^[38] Obwohl der sehr niedrige Wert von $\tau_F = 0.79$ auf eine gewisse Winkelspannung schließen lässt, wird doch angenommen, dass

Tabelle 7: Hexaphyrin-Ringsysteme.

Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	S	τ_F ^[c]	Lit.
29a-H₄	Cyclo[6]pyrrol [22]{N.N.N.N.N.N}(0.0.0.0.0.0)	18	0.79	[38]
30a-H₂	[20]{N.N.N.N.N.N}(0.0.0.0.0.0) ^[d]			[213]
31a-H₄	Amethyrin [24]{N.N.N.N.N.N}(1.0.0.1.0.0)	20	1.12	[55]
32a-H₄	Isoamethyrin [24]{N.N.N.N.N.N}(1.0.1.0.0.0)	20	1.12	[57]
33a-H₂	[22]{N.N.N.N.N.N}(1.0.1.0.0.0) ^[d]			[57]
34b-H₃	Rosarin [24]{N.N.N.N.N.N}(1.0.1.0.1.0)	21	1.29	[40]
35ac-H₄	Rubyrin [26]{N.N.N.N.N.N}(1.1.0.1.1.0)	22	1.46	[43]
36d-H₂	[26]{N.S.N.N.S.N}(1.1.0.1.1.0)	22	1.37	[220]
37d	[26]{Se.N.Se.Se.N.Se}(1.1.0.1.1.0)	22	1.21	
38b-H₄	[26]{N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.0.0)	22	1.46	[50]
39d-H	[26]{N.S.N.S.S.N}(1.1.1.0.1.0)	22	1.32	[59]
40acdef-H₂	Hexaphyrin [26]{N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1)	24	1.79	[221]
41cef-H₄	[28]{N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1)	24	1.79	
42g-H	[28]{S.N.S.N.S.N}(1.1.1.1.1.1)	24	1.66	[163]
43c-H₂	[26]{C ^{CN} .N.C ^{CN} .N.C ^{CN} .N}(1.1.1.1.1.1) ^[e]	24	1.84	[222]
44h-H₂	A,D-Di- <i>p</i> -benzihexaphyrin [28]{CC.N.N.CC.N.N}(1.1.1.1.1.1)	26	1.53	[24]
45i	[30]{CC.S.S.CC.S.S}(1.1.1.1.1.1)	26	1.35	[179]

[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** β-Alkyl; **b** β-Alkyl-meso-Aryl; **c** meso-C₆F₅; **d** meso-Ph; **e** meso-C₆F₅-β-F; **f** 5,10,20,25-(C₆F₅)₄-15,30-(2-Thienyl)₂; **g** meso-(2,6-C₆H₃Cl₂)₂; **h** 5,15,20,30-Mes₄-10,25-Ph₂; **i** 5,15,20,30-(C₆F₅)₄-10,25-(2,6-C₆H₃F₂)₂. [b] Siehe Fußnote [b] von Tabelle 5 für Erklärungen. [c] Freie Krümmung ohne Inversion (Abschnitt 2.1). [d] Freie Base nicht bekannt. [e] Nicht isoliert.



Schema 15. Hexaphyrinstrukturen. Die Tautomere sind willkürlich gewählt.

seine SMC-Geometrie der bevorzugten Konformation eines [18]Annulens ähnelt. Analog zu den höheren Cyclopyrrolen wird **29a-H₄** durch oxidative Kupplung von Bipyrrolen mit freier α-Position an einem Anionentemplat hergestellt. Je nach Art des Anions ist der entstandene Makrocyclus größer oder kleiner. Als Trifluoracetat- oder Chloridsalz isoliertes **29a-H₄** hat im Festkörperzustand eine gewellte Konformation (Abbildung 10). Für das Uranylkat ion bietet der makrocyclische Kern eine nahezu passgenaue Umgebung, und der Komplex **30a-UO₂** kann hergestellt werden. Dessen nahezu planarer Hexapyrrolring steht im deutlichen Gegensatz zu den gewellten Komplexen von Sapphyrin und Pentaphyrin (Abbildung 10).^[213] Wichtig ist außerdem, dass durch die Uranylinsertion der Makrocyclus zu einem paratropen [20]Annulensystem oxidiert wird.

Die Amethyrine (**31a-H₄**)^[55,214–217] und die isomeren Isoamethyrine (**32a-H₄**)^[57,213,218,219] besitzen zwei Mesobrücken ($\tau_F = 1.12$) und sind infolge ihrer [24]Annulensubstrukturen antiaromatisch. Sämtliche bisher bekannte Systeme, d.h. freie Liganden, Salze von Säuren oder Metallkomplexe, liegen in konvexer Konformation vor (Abbildung 10), die jedoch unter Umständen ziemlich stark nichtplanar sein kann. Amethyrine bilden mit B^{III}, Zn^{II}, Co^{II}, Cu^{II} und Rh^I zweikernige Komplexe von unterschiedlicher Struktur,^[55,214,215,217] wobei die Metallkoordination ausnahmslos ohne Änderung der makrocyclischen Oxidationsstufe erfolgt. Dagegen bilden sich Uranyl-, Neptunyl- und zweikernige

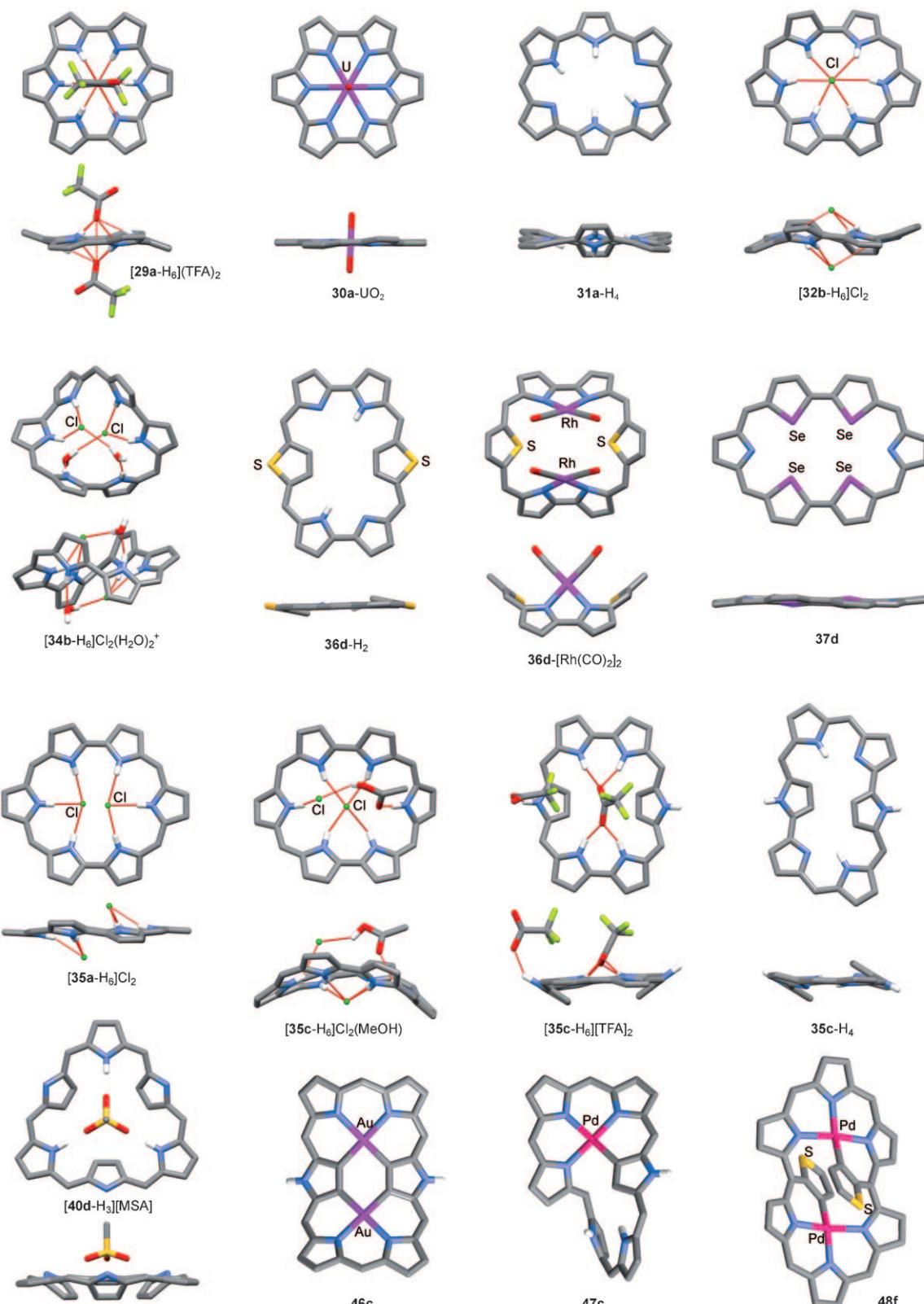


Abbildung 10. Dreidimensionale Strukturen von ausgewählten Hexaphyrinen aus Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ebenfalls nicht gezeigt ist das dritte Chloridion in der Struktur von $[34b\text{-H}_6]\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das nicht durch Wasserstoffbrücken an den makrocyclischen Kern gebunden ist.

Kupfer(II)-Komplexe von Isoamethyrin nur unter Änderung der Oxidationsstufe. Die dabei entstehende [22]Annulen-

struktur ist analog zur Struktur der hypothetischen freien Base $33a\text{-H}_2$.^[57,213,219]

6.2. Rosarin

Das Hexaphyrin(1.0.1.0.1.0)-Gerüst ist unter dem Namen Rosarin (**34**-H₃) bekannt. Es besitzt dreizählige Symmetrie und lässt sich gedanklich entweder aus drei direkt verknüpften Dipyrromethylenen oder aus drei *meso*-verbrückten Bipyroleinheiten aufbauen (Schema 15). Trotz ihrer sehr interessanten Struktur haben die Rosarine bislang relativ wenig Beachtung in der Literatur gefunden^[40, 42, 223] (höhere Rosarin-Homologe werden in Abschnitt 9.2 behandelt). Die freie Krümmung $\tau_F = 1.29$ ist mit der von Sapphyrin vergleichbar und liegt im Bereich von stabilen konvexen Konformationen. Trotzdem ist die Festkörperstruktur der Rosarintrisäure, die das wasserstoffgebundene Aggregat [**34b**-H₆]Cl₂(H₂O)₂⁺ bildet, stark nichtplanar (Abbildung 10),^[40] was teilweise an der nicht vorhandenen aromatischen Stabilisierung liegt sowie an der Tatsache, dass in diesem Molekül *meso*- und β -Substitutionen zusammen vorliegen. Interessanterweise hat das Festkörperkonformer die Möbius-Topologie (*TI*); dessen niedriger Wert von $\Pi = -0.14$ deutet aber auf eine eher ineffektive π -Konjugation hin. Übereinstimmend mit dieser Festkörperstruktur zeigt das System weder dia- noch paratrop Eigenschaften in Lösung.

6.3. Rubyrine

In einer Hexaphyrinstruktur können vier C₁-Mesobrücken auf drei mögliche Arten verteilt werden. So entspricht das Muster (1.0.1.1.0) dem Makrocyclus Rubyrin (**35**-H₄),^[43] der bereits in zahlreichen Strukturvarianten synthetisiert wurde. Auch für die anderen beiden Isomere gibt es Beispiele, so etwa den Makrocyclus **38b**-H₄ für das Muster (1.1.1.1.0.0) (Schema 15)^[50, 54, 224, 225] und **39d**-H für das Muster (1.1.1.0.1.0) (Schema 15).^[59] In ihrer reinen Pyrrolform sind die drei isomeren Ringsystem durch $\tau_F = 1.46$ charakterisiert, und die konvexen Konformationen müssen einen relativ hohen Betrag an Winkelspannung verkraften. Eine oder zwei Ringinversionen können die freie Krümmung der rein pyrrolischen Struktur bis auf $\tau_{FI} = 1.19$ bzw. 0.93 absenken. Diese Werte demonstrieren die Auswirkungen uni- und bikonkaver Konformationen, die auch tatsächlich experimentell beobachtet werden. Grundsätzlich haben Rubyrin und seine Isomere die Oxidationsstufe eines aromatischen [26]Annulens. In manchen Fällen wurde auch eine antiaromatische 24-Elektronenstruktur beobachtet.^[45] Systeme des ähnlichen Mesomusters (2.0.0.2.0.0) sind ebenfalls bekannt.^[226–228]

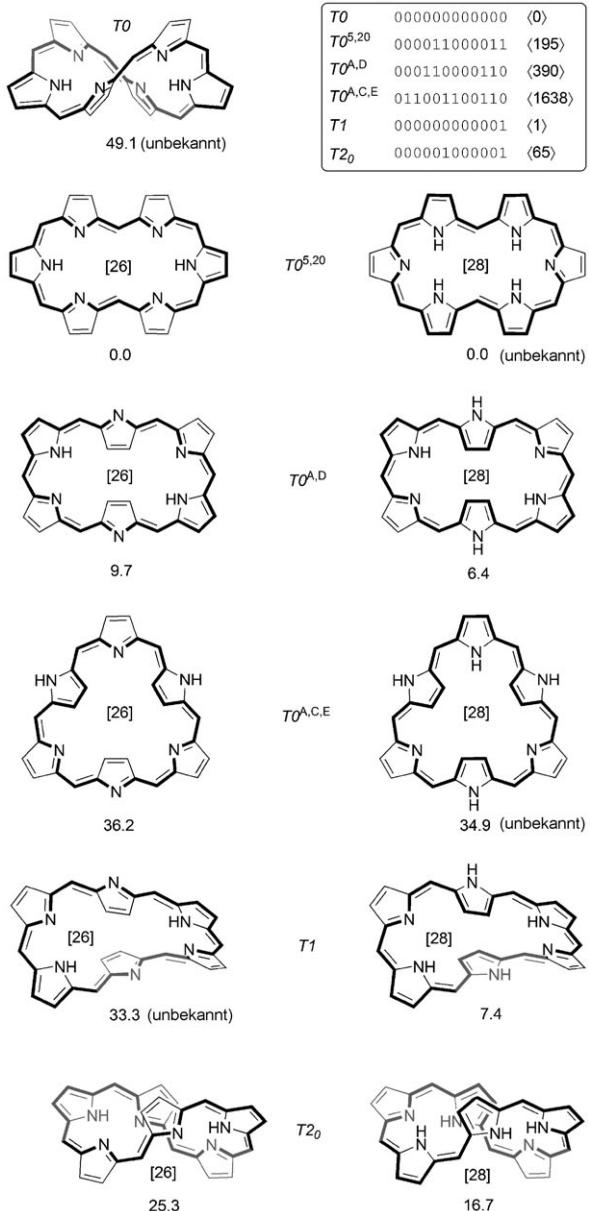
Die ersten isolierten Rubyrine waren β -substituierte Makrocyclen, die aus Bipyrrolvorstufen gewonnen wurden. Unter diesen Systemen befanden sich das reine Azasystem **35a**-H₄^[43] und sein dikationisches Thia-Analogon.^[12, 229] Das als Dichlorid im Festkörper isolierte **35a**-H₄ hat eine relativ planare Konformation, die wahrscheinlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird (Abbildung 10). Später wurden durch oxidative Kupplung von geeigneten Tripyranen auch eine Reihe von *meso*-substituierten Rubyrienen erhalten.^[220] Diese Rubyrinsysteme enthalten höchst unterschiedliche Heteroatomanordnungen im Kern und sind in ihrer Konformation bemerkenswert vielgestaltig. Oftmals kann die Ein-

stellung einer gewünschten Konformation auch kontrolliert werden. So waren in einer Reihe von Diheterorubyriinen (**36d**-H₂ ist die Dithiaspezies) beide Nichtpyrrolringe invertiert (*T0^{B,E}*-Konformer, Abbildung 10);^[220] anders scheint sich dagegen das Dioxa-Analogon zu verhalten^[33]). Es ist möglich, durch Protonierung der freien Base mit TFAH das konkave in das konvexe Konformer zu überführen. Auch durch Koordination von zwei Rhodiumzentren wurde **36d**-H₂ in die konvexe Konformation überführt (**36d**-[Rh(CO)₂]₂, Abbildung 10),^[230] *meso*-Arylrubyrine, die vier raumfüllende Heteroatome enthalten, nehmen hingegen schon in der Form der freien Base die konvexe Konformation an. Ein Beispiel ist die Tetraselenspezies **37d** (Abbildung 10).^[231, 232]

Welches Konformationspotenzial in den *meso*-Arylrubyrienen steckt, belegte eine Studie des Tetrakis(pentafluorphenyl)-Derivats **35c**-H₄.^[44] Für die freie Base wurde im Festkörperzustand eine bikonkav *T0^{A,D}*-Konformation gefunden (Abbildung 10). Für zwei Säuresalze, [**35c**-H₆]Cl₂(MeOH) und **35c**-H₆(TFA)₂, wurde hingegen eine andere Konformation beobachtet: Das Trifluoracetatsalz stabilisiert eine weitere bikonkav Konformation (*T0^{B,E}*), während das Chloridsalz eine konvexe Konformation zeigt, die stärker gewellt ist als die der β -substituierten Vorstufe [**35a**-H₆]Cl₂. Grund für den Einfluss des Gegenions auf die Struktur, die übrigens auch in Lösung erhalten bleibt, sind die zueinander passende Geometrie des Anions und das Wasserstoffbrückenmuster des Konformers. Deshalb kann **35c**-H₄ auch als flexibler Anionenrezeptor aufgefasst werden, der als besondere Eigenschaft abhängig vom Anion spezifische Konformationen annehmen kann. Eine Metallierung mit Zink(II)-acetat führt zu zweikernigen Komplexen von unterschiedlicher Oxidationsstufe, die sowohl als [24]- als auch als [26]Annulensystem die konvexe Konformation stabilisieren.^[45]

6.4. Hexaphyrine(1.1.1.1.1.1)

Hexaphyrine mit sechs Mesobrücken gehören zu den Porphyrinoiden mit der größten Strukturvielfalt. Grund hierfür ist eine Vielzahl von einfach zugänglichen Konformationen (Schema 16), die wiederum durch eine Vielzahl von chemischen Faktoren kontrolliert werden. Interessanterweise befindet sich unter den experimentell beobachteten Konformationen der reinen Azasysteme keine konvexe Struktur, was möglicherweise an der hohen freien Krümmung des Makrocyclus ($\tau_F = 1.79$) liegt. Andererseits realisiert der Hexaphyrinring zwei bikonkav Konformationen, nämlich *T0^{5,20}* (hantelförmig) und *T0^{A,D}* (rechteckig), eine trikonkav Struktur *T0^{A,C,E}* (dreieckig), das Möbius-Konformer *TI* und eine Figure-Eight-Struktur *T2₀* (Schema 16). Die Reaktivität der Hexaphyrine wird durch ihre vielfältigen Säure-Base- und Koordinationseigenschaften bereichert, sowie durch die Fähigkeit, zwei Oxidationsstufen in Form entweder eines [26]- oder [28]Annulens auszubilden. (Für einen zweikernigen Oxyphosphor-Komplex von [30]Hexaphyrin wurde kürzlich eine *TI*-Konformation ermittelt.)^[115] Im Folgenden konzentrieren wir uns hauptsächlich auf die reinen Azasysteme und einige ihrer Heteroanaloga. Auslassen werden wir dagegen die Makrocyclen mit N-invertierten Pyrrolen,^[233, 234] da deren



Schema 16. Generische Konformationen der reinen Azahexaphyrine(1.1.1.1.1) **40**-H₂ (links) und **41**-H₄ (rechts). Angegeben sind die berechneten relativen Energien für die unsubstituierten Strukturen (kcal mol⁻¹, B3LYP/6-31G**).^[151] Für die 28-Elektronen-Struktur T_0 konnte kein stabiles Minimum gefunden werden. Wenn möglich, ist das experimentell beobachtete Tautomer angegeben.

Konformationsverhalten weitgehend dem der regulären Gegebenstücke gleicht. Der Sonderfall eines Hexaphyrins mit zwei *p*-Phenylengruppen wird dann im nächsten Abschnitt separat behandelt.

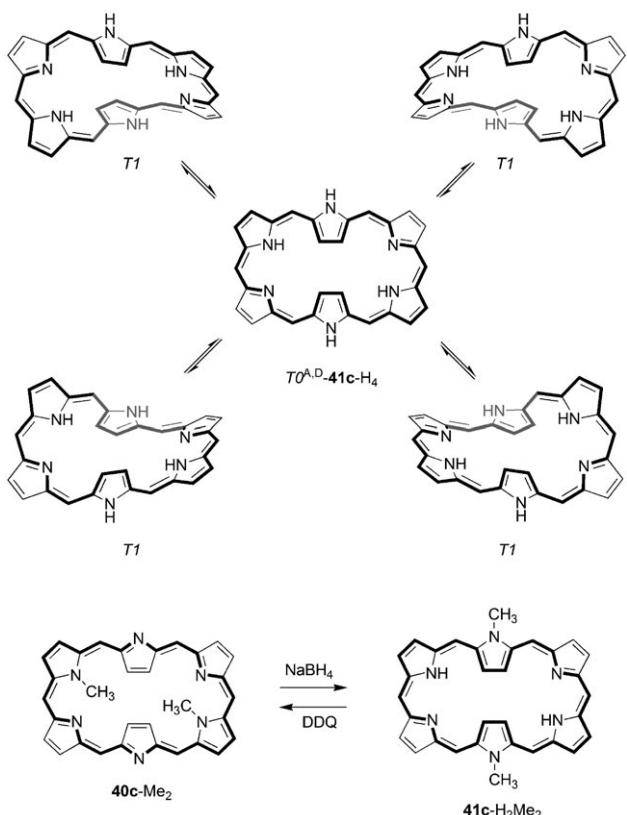
Die ersten Hexaphyrine wurden 1983 als β -substituierte aromatische Makrocyclen isoliert (**40a**-H₂).^[12, 221, 235] Ihr elektronischer Konjugationsweg umfasste 26 Zentren. Auch ohne Röntgenstrukturanalyse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch überzeugende Hinweise für eine bikonkavе $T_0^{5,20}$ -Konformation ermittelt. Eine doppelte Inversion von Mesobrücken führte bei unsymmetrisch substituierten **40a**-H₂-Derivaten zu

Regioisomeren, die spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Für Ni^{II}- und Zn^{II}-Komplexe von **40a**-H₂, die bereits in einer frühen Studie auf ihre Koordinationseigenschaften hin untersucht worden sind, wurden analoge Konformationen ermittelt. Die Koordination von Palladium(II) führte interessanterweise zu einer Spezies mit $T_0^{A,D}$ -Konformation und somit zum ersten literaturbekannten Beispiel von Untereinheiteninversion (Schema 1).^[19]

In diesen frühen Studien basierte die Strukturanalyse ausschließlich auf NMR-Spektroskopie in Lösung sowie sterischen Überlegungen. Die beiden bikonkaven Strukturen $T_0^{5,20}$ und $T_0^{A,D}$ von *meso*-substituierten Systemen konnten erst später im Festkörper nachgewiesen werden. Insbesondere ergab die erste Strukturanalyse des Perfluorphenylderivats **40c**-H₂^[236] eine leicht aus der Ebene gedrehte $T_0^{A,D}$ -Struktur (Schema 16). Wegen seiner Instabilität konnte das ähnliche System **40d**-H₂ nur teilweise charakterisiert werden.^[237] Stabilisieren ließ sich diese Verbindung interessanterweise in Form eines Ionenpaares [**40d**-H₃][MSA], das das Methansulfonat-Ion symmetrisch im Inneren der schalenförmigen Vertiefung gebunden hat. Der Komplex hat die trikonkavе Konformation $T_0^{A,C,E}$ (Abbildung 10).^[222] Das perfluorierte Hexaphyrin **40e**-H₂ wurden wegen seiner schlechten Löslichkeit nur unvollständig charakterisiert. Mit Natriumborhydrid wurde es zum entsprechenden [28]Hexaphyrin **41e**-H₄ reduziert,^[238] das antiaromatisch ist und die Figure-Eight-Konformation ($T_{2\sigma}$) annimmt. Ein analoges Redoxpaar wurde später für die *meso*-trifluormethylierten Derivate gefunden. In beiden Oxidationsstufen bildete dieses Redoxpaar ein stabiles $T_{2\sigma}$ -Konformer.^[211]

Ungewöhnlich für das 1999 zusammen mit **40c**-H₂ isolierte [28]Hexaphyrin **41c**-H₄ war sein diatroper Ringstrom im ¹H-NMR-Spektrum. Eigentlich war für das Molekül ein 4*n*-Elektronen-Konjugationsweg erwartet worden.^[236] Diese Merkwürdigkeit konnte zunächst nicht geklärt werden, bis neun Jahre später die Struktur von **41c**-H₄ in Lösung durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie und andere physikalische Methoden erneut analysiert wurde.^[121, 123] Nach diesen Studien wechselt **41c**-H₄ sehr rasch zwischen vier gleichwertiigen Möbius-Konformationen (T_1), hat aber eine Zwischenstufe der Konformation T_0^{AD} mit konstanter Stellung der invertierten Ringe (Schema 17). Aus diesem Grund weist das dynamisch gemittelte Raumtemperaturspektrum von **41c**-H₄ die gleiche Symmetrie auf wie das von **40c**-H₂.

Das Reaktionsverhalten der Hexaphyrine wurde in Synthesestudien intensiv erforscht. Durch Variieren der Substituenten, Anellierungen in der Peripherie, Stickstoffsubstitution usw. wurden weitere Strukturen mit vielen der oben diskutierten Konformationen hergestellt, unter anderem auch die besonders interessierende Möbius-Struktur.^[122, 133, 165, 239–243] So ließ sich für das *N,N*-Dimethyllderivat von **40e**-H₂ durch eine Redoxreaktion ein Umschalten zwischen zwei nicht-äquivalenten T_0^{AD} -Konformationen auslösen (Schema 17). Der Makrocyclus führt dabei eine Art Raupenbewegung aus.^[240] Ein ähnliches Redoxpaar wie **40c**-H₂ und **41c**-H₄, nämlich dessen Analogon mit vier zusätzlichen β -Phenylgruppen, vermag zwischen einer T_0^{AD} - und einer $T_{2\sigma}$ -Struktur umzuschalten.^[133] Wird dann zur [28]-Elektronen-Spezies Trifluoressigsäure zugegeben, geht die Struktur weiter in eine



Schema 17. Konformationsverhalten der freien Base **41c**-H₄ (oben) und redoxinduzierte „Raupenbewegung“ in **40c**-Me₂ (unten). Alle vier T1-Strukturen von **41c**-H₄ repräsentieren jeweils ein Enantiomer. Die Mesosubstituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

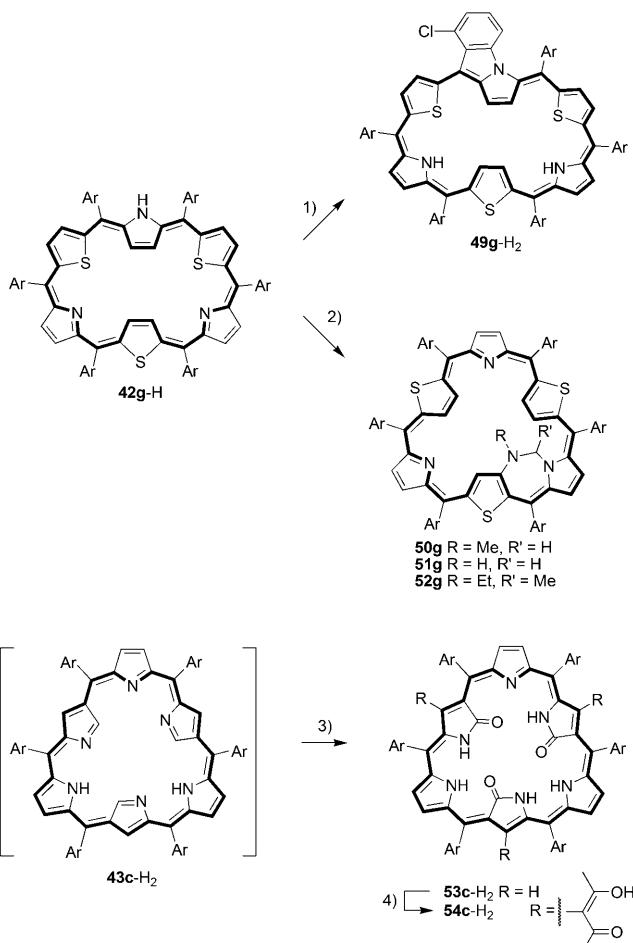
T1-Struktur über. Sehr interessante Beobachtungen wurden mit Thienylsubstituenten in der Hexaphyrinstruktur gemacht.^[243] So nimmt **40f**-H₂ (zwei 2-Thienylsubstituenten) die in meso-substituierten Systemen sonst noch nicht beobachtete T0^{5,20}-Konformation an. Welches Konformer entsteht, wird durch ein für kleinste Strukturänderungen empfindliches Energiegleichgewicht kontrolliert. So befinden sich die Hexaphyrinsysteme mit 3-Thienylsubstituenten in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht von T0^{A,D}- und T0^{5,20}-Struktur. Nur die T0^{A,D}-Struktur wird dagegen beobachtet, wenn das System 3-Methyl-2-thienylsubstituenten trägt. Die reduzierte Spezies **41f**-H₄ wurde im Festkörper charakterisiert. Sie wies die Möbius-Konformation T1 auf, die aber ursprünglich als „hochgradig verzerrte“ Struktur beschrieben worden ist.^[243] Das ¹H-NMR-Spektrum von **41f**-H₄ war unter Normalbedingungen dynamisch verbreitert; zur Strukturaufklärung in Lösung wurde jedoch keine weitere Forschung mehr betrieben.

Strukturell lässt sich das T0^{A,D}-Konformer als das Ergebnis zweier teilweise überlappender Porphyrinkerne beschreiben. Obgleich eine solche Analogie auf den ersten Blick nur ein veranschaulichendes Bild zu sein scheint, findet sich dieses Strukturprinzip dank der hohen Reaktivität der β-Positionen des Pyrrols tatsächlich im Koordinationsverhalten der Hexaphyrine wieder. So wurde eine Reihe von ein- und zweikernigen Komplexen von meso-substituierten Makro-

cyclen mit Ionen wie Au^{III} (z.B. **46c**, Abbildung 10), Cu^{III}, Rh^I, Rh^{III} und Hg^{II} beschrieben, bei denen eine quadratisch-planare Koordination durch β-Metallierung an den invertierten Pyrrolringen A und D erreicht wird. Die durch Metallkoordination stabilisierten Konformationen beschränken sich aber nicht nur auf T0^{A,D}. So sind die einkernigen Ni^{II}- und Pd^{II}-Komplexe von **41c**-H₄ (z.B. **47c**, Abbildung 10) isostrukturelle Beispiele für das Möbius-Konformer T1 ($\Pi = -0.37$ bzw. -0.38).^[244] Obwohl diese interessanten Systeme deutlich diatrop Eigenschaften aufweisen, wurde ihr Möbius-aromatischer Charakter in der Originalveröffentlichung nicht erkannt.^[103] Laut einer jüngeren Arbeit zu Thienyl-substituierten Hexaphyrinen spielen diese ungewöhnlichen Substituenten eine strukturelle Rolle bei der Stabilisierung der Metallkomplexe. So hat im Bis palladium(II)-Komplex von **40f**-H₂ (**48f**, Abbildung 10) der Makrocyclus die T0^{5,20}-Konformation, und jede der Thienylgruppen liefert ein Kohlenstoff-Donoratom für die vollständige Koordination von Pd^{II}.^[243]

Die obigen experimentellen Befunde stimmen qualitativ mit den theoretischen Vorhersagen überein, welche Konformation der unsubstituierte Hexaphyrinring annnehmen wird und wie diese Konformation von der Oxidationsstufe abhängt (Schema 16).^[151] Die [26]- und [28]Annulenringe bevorzugen energetisch das T0^{5,20}-Konformer, dessen Stabilität aber stark vom Vorhandensein von meso-Substituenten abhängt. Folgerichtig bevorzugt die Mehrzahl der meso-substituierten Systeme die T0^{A,D}-Struktur. Ausnahme dieser Regel ist ein intern verbrücktes Hexaphyrinderivat,^[245] bei dem das T0^{5,20}-Konformer durch eine kovalente Verbindung zwischen Position 5 und 20 erzwungen wird. Interessanterweise unterscheiden sich die T1-Konformere auf ihrer [26]- und [28]-Oxidationsstufe merklich in ihrer relativen Stabilität (33.3 bzw. 7.4 kcal mol⁻¹). Grund für diesen Stabilitätsunterschied sind wahrscheinlich kombinierte Effekte aus der aromatischen Stabilisierung des Möbius-4n-Elektronensystems und der antiaromatischen Destabilisierung des 4n + 2-Systems. Beide Oxidationsstufen bilden relativ fragile T2₀-Strukturen, wahrscheinlich weil die freie Krümmung des Hexaphyrinrings ($\tau_F = 1.79$) kleiner ist als der Optimalwert für die Figure-Eight-Konformation. Für das nicht beobachte konvexe Konformer **40**-H₂ (das als stark sattelförmig verzerrt angenommen wird) wurde eine außergewöhnlich hohe Energie berechnet, nämlich 49.1 kcal mol⁻¹.

Eine Reihe von Hexaphyrin(1.1.1.1.1)-Analoga wurde beschrieben, unter anderem das Dioxa-,^[246] Dithia-,^[247] Tri-thia-^[163] und Diseleno-Derivat.^[247] Für die Diheterospezies wurden die vielfältigsten Konformationen angegeben, unter anderem einige sehr ungewöhnliche quadrikonkav Strukturen.^[246,247] Allerdings wurden diese Konformere nur anhand von partiellen NMR-Zuordnungen bestimmt und konnten weder durch röntgenkristallographische Analysen oder Molecular Modeling bestätigt werden. 32,34,36-[28]Trithiahexaphyrin **42g**-H nimmt die T0^{A,D}-Struktur an ($\tau_{FI} = 1.22$), wie durch das ¹H-NMR-Spektrum bei 298 K bestätigt wird,^[163] und diese Konformation bleibt auch für das Produkt einer intramolekularen Kondensation mit einem seiner 2,6-Dichlorphenyl-Substituenten bestehen (**49g**-H₂, Schema 18). In Gegenwart von Cu^I-Salzen und aliphatischen Aminen oder



DMF wurde **42g-H** zu mehreren intern verbrückten Produkten umgewandelt (**50g**, **51g** und **52g**). Diese Systeme sind interessant, weil sie eine trikonkav Konformation **T0^{A,C,E}** mit drei invertierten Thiophenringen stabilisieren ($\tau_{FI} = 1.13$), die derjenigen von [**40d-H₂**][MSA] ähnelt (siehe oben). Ein analoges dreieckiges Konformer wurde kürzlich auch für Hexaphyrin **53c-H₂** als bevorzugte Struktur identifiziert (Schema 18).^[222] Dieses System bildet sich durch spontane Luftoxidation aus dem dreifach N-invertierten Hexaphyrin **43c-H₂** und kann weiter zu **54c-H₂** derivatisiert werden. Letztere Spezies hat die gleiche Struktur wie [**40d-H₂**][MSA], außer dass die invertierten Ringe anders angeordnet sind.

6.5. Umschalten der Aromatizität bei A,D-Di-p-benzihexaphyrin

Die beobachtete Bewegung des p-Phenylenrings im Makrocyclus von p-Benzoporphyrin (**11-H**) ist ein spezieller Fall von Ringinversion, bei der die beiden durch die Phenylrotation erzeugten Konformere strukturidentisch sind (Schema 10). Nicht äquivalent sind die beiden Orientierun-

gen des Rings, wenn der Makrocyclus nicht planar, sondern entlang der Phenylachse verdrillt ist (Abbildung 11 oben). Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen, von denen

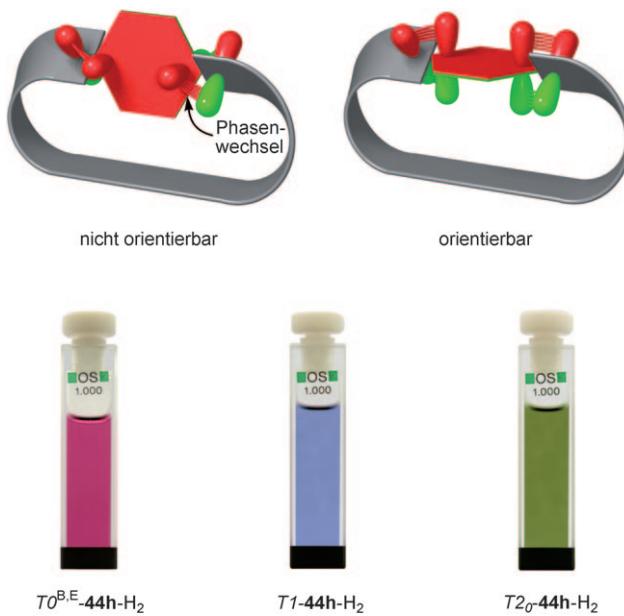
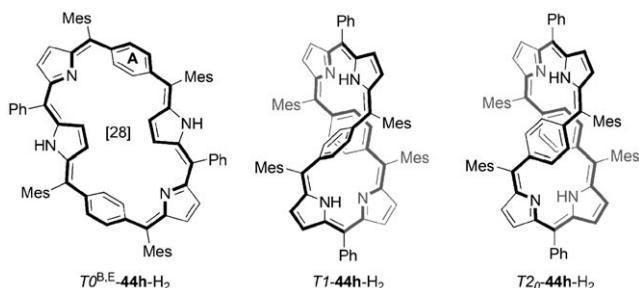


Abbildung 11. Oben: Der Phenylring als Topologieschalter. Unten: Farbe der drei Konforme der freien Base **44h-H₂** in Lösung: **T0^{B,E}** (transient, CH_2Cl_2), **T1** (CHCl_3 , 32% $T2_0$) und **T2₀** (Hexan). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

jede einem Energieminimum entsprechen könnte, ist eine 90°-Torsion. Nähert sich die axiale Verdrillung 90°, wie in Abbildung 11 gezeigt, so kommt es in beiden Konformatio-nen zu einer recht ausgeprägten Überlappung zwischen den π -Elektronen des Phenylrings und des makrocyclischen Rahmens (Abbildung 11). Schaltet jedoch die Orientierung des Phenylens um, so induziert dies im makrocyclischen π -System eine Phasenänderung von 180°, auch wenn sich der Ring nur um 90° gedreht hat. Also wäre es unter der Voraussetzung, dass eine solche Anordnung stabilisiert und kontrolliert werden kann, möglich, einen Aromatizitäts-schalter zu konstruieren, der zwischen der Hückel- und der Möbius-Konjugation nur durch einen einzigen Konforma-tionswechsel umschaltet. Bislang wurde ein solcher Schalter noch nicht für Untereinheiten mit von null verschiedener Krümmung (wie die Pyrrolringe) nachgewiesen. Allerdings wird aus den in diesem Aufsatz vorgestellten Beispielen deutlich, dass expandierte, rein pyrrolische Porphyrine nur dann ihre Topologie wechseln können, wenn die fragliche Bewegung eine kombinierte Rotation von Pyrrol und be-nachbarter Mesobrücke ist. Entsprechend wandelt sich dann eine *tt*-Pyrroluntereinheit in eine *ct*-Untereinheit um (oder umgekehrt, siehe Abbildungen 1 und 5), und die Anzahl von *trans*-Bindungen im SMC erhöht oder verringert sich jeweils um eins.

Das Konzept des gezielten Einstellens von Topologien wurde in der Struktur von A,D-Di-p-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1) (**44h-H₂**)^[24,25,248] verwirklicht, die zwischen einer $T2_0$ -Konformation mit Hückel-Antiaromatizität und

einer Möbius-aromatischen *T1*-Konformation umschalten kann (Schema 19). **44h**-H₂ war auch das erste Porphyrinoid, an dem die Möbius-π-Konjugation nachgewiesen wurde und



Schema 19. Drei Konformere von **44h**-H₂ mit unterschiedlicher Topologie der π-Oberfläche.

das sowohl die Strukturmerkmale eines rein pyrrolischen Hexaphyrins als auch eines *p*-Benziporphyrins in sich vereinigt. Dass **44h**-H₂ zwischen zwei unterschiedlichen Aromatizitätszuständen wechselt kann, wurde als erstes durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektroskopie der freien Base in CDCl₃ erkannt. Ein Absenken der Temperatur bewirkte einen graduellen Übergang vom para- zum diatropen makrocyclischen Ringsystem. Prinzipiell käme dafür auch ein tautomerer Prozess in Betracht,^[119] aber die Länge des Konjugationsweges ist für alle vorstellbaren Tautomere von **44h**-H₂ gleich. Danach wurde ein Konformationsgleichgewicht vorgeschlagen und mittels DFT-Rechnungen bestätigt, dass die T2₀- und T1-Strukturen energetisch zugänglich sind. Die beiden Konformere unterscheiden sich in der relativen Orientierung der Phenylringe. In der Hückel-Struktur T2₀ stehen die Ringe parallel zueinander, in der Möbius-Form nehmen sie eine Kante-Fläche-Orientierung an. Letztere Ausrichtung stabilisiert auch die Festkörperstruktur von **44h**-H₂.

Das Gleichgewicht zwischen den Konformeren T2₀ und T1 hängt in noch nicht ganz verstandener Weise von der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur ab. In deuteriertem Chloroform ändert sich die Gleichgewichtskonstante $K = [T2_0]/[T1]$ von 1.41×10^{-2} bei 203 K nach 1.43 bei 343 K ($\Delta H = 19.1(4)$ kJ mol⁻¹ und $\Delta S = 58.7(1.1)$ J mol⁻¹ K⁻¹). Auch in anderen chlorierten Lösungsmitteln wurde das hauptsächliche Vorkommen von T1 bei niedrigen Temperaturen beobachtet. So lässt sich in CDFCl₂ bei oder unterhalb 150 K das Spektrum von reinem T1 während eines langsamen Austauschs beobachten.^[25] Dagegen liegt **44h**-H₂ bei Raumtemperatur in aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder anderen Lösungsmitteln wie Alkoholen hauptsächlich in der T2₀-Konformation vor. Temperaturvariable Messungen in [D₁₂]-Pentan lassen jedoch darauf schließen, dass bei 140 K selbst in diesem Lösungsmittel das Möbius-Konformer vorherrschend ist (infolge erheblicher Lösungsprobleme war keine ausführlichere Analyse möglich).^[249] Interessanterweise ließ sich die Bevorzugung der Möbius-Struktur in Lösung durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G** und KMLYP/6-31G**) nicht nachvollziehen. Nach diesen Rechnungen sollte das T2₀-Konformer um ca. 2 kcal mol⁻¹ stabiler sein. Eine Erklärung

der Diskrepanz könnte sein, dass in die DFT-Rechnungen nicht ausreichend Lösungsmittelleffekte mit einbezogen wurden. Eine andere Möglichkeit wäre eine nicht vernachlässigbare Beteiligung von CH-π-Wechselwirkungen in T1-**44h**-H₂, die bekanntermaßen durch konventionelle DFT-Methoden nur sehr unvollständig reproduziert werden.

Auch wenn der Austausch zwischen den T1- und T2₀-Formen von **44h**-H₂ bei Raumtemperatur sehr rasch verläuft, ist die Inversion der für beide Konformere vorhandenen Figure-Eight-Struktur entweder sehr langsam oder findet gar nicht statt. Daher behält das Molekül auch während des Topologiewechsels seine Händigkeit. Eine Trennung der Enantiomere von **44h**-H₂ wurde zwar nicht versucht, aber die Stabilität der Konformationen konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie klar nachvollzogen werden.^[24] Im Spektrum einer Lösung von **44h**-H₂ in (-)-Limonen (die hauptsächlich das T2₀-Konformer enthält) waren zwei Peaks in kleinem Abstand zueinander zu sehen (0.02 ppm), die zu den beiden Enantiomeren gehören. Andere Signale des Spektrums wurden nicht durch das chirale Lösungsmittel beeinflusst. Offensichtlich beruht der diskriminierende Effekt von Limonen nicht auf spezifischen Wechselwirkungen mit der gelösten Substanz, sondern darauf, dass 1) die NH-Protonen in der makrocyclischen Vertiefung eingebettet und nicht einfach zugänglich sind, und 2) das Lösungsmittelmolekül keine stark wechselwirkenden Gruppen enthält. Möglicherweise erzwingt das chirale Medium eine leichte Differenz in den Gleichgewichtsgeometrien der Enantiomere, die sich am stärksten auf das stark entschirmte NH-Signal auswirkt.

Ein wesentlich komplizierteres Verhalten zeigte **44h**-H₂ bei Tieftemperatur-Protonierungsexperimenten in deuteriertem DCFM (Abbildung 12).^[25] Bei sequenzieller Zugabe von Trifluoressigsäure (TFAH) oder Dichloressigsäure (DCAH) und Temperaturwechseln geht dieses Molekül einen drei- oder vierstufigen Zyklus von Konformationswechseln ein, bei dem auch eine weitere bikonkavе Konformation gebildet wird. Die Hauptformen wurden durch NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen identifiziert und sind in Abbildung 12 zu sehen. Der Zyklus beginnt mit der freien Base T1-**44h**-H₂ in Möbius-Konformation. Die erste Protonierung führt unter Erhaltung der Möbius-Struktur zur monokationischen Spezies [T1-**44h**-H₃]⁺. Das in nur sehr kleinen Mengen gebildete Monokation wandelt sich in eine neue, Hückel-antiaromatische Spezies um [T2₀-**44h**-H₄(A)]⁺ (A=DCA oder TFA), in der das Anion an den makrocyclischen Kern auf die gleiche Art gebunden ist wie in der Rubyrrin-Struktur **35c**-H₆(TFA)₂ (Abschnitt 6.3). Um das Carboxylat-Ion in den Makrocyclus hineinzubringen, ändert sich die parallele Anordnung der Phenylringe und somit die Topologie der π-Oberfläche. Bei Erhöhung der Säurekonzentration wird dann die antiaromatische Spezies durch zwei Möbius-Formen [T1-**44h**-H₄(A)(HA)]⁺ und [T1-**44h**-H₄(A)(HA)₂]⁺ ersetzt, bei denen das Anion nicht mehr durch Wasserstoffbrücken mit dem Kern verbunden ist. Stattdessen bindet ein Aggregat aus zwei oder drei Säureresten an eine der beiden Furchen der makrocyclischen Figure-Eight-Struktur.

Alle drei protonierten Spezies [T2₀-**44h**-H₄(A)]⁺, [T1-**44h**-H₄(A)(HA)]⁺ und [T1-**44h**-H₄(A)(HA)₂]⁺ sind metastabil und haben oberhalb 190 K nur begrenzte Lebensdauer.

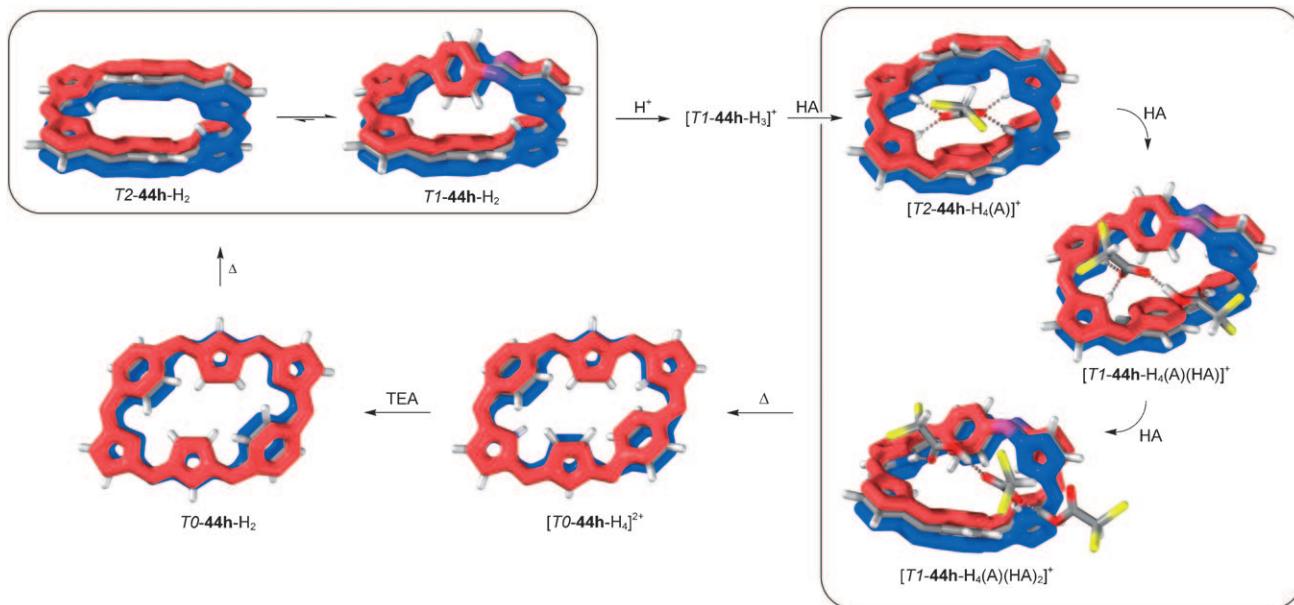
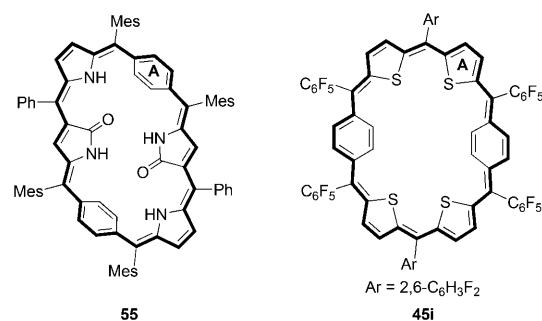


Abbildung 12. Umschaltvorgänge zwischen den drei π -Topologien von A,D-di-*p*-Benzihexaphyrin in deuteriertem DCFM bei 150 K.^[25] Einige Prozesse sind reversibel, was nicht immer gezeigt ist. HA = Säure (TFAH oder DCAH); TEA = Triethylamin; Δ = Erwärmung auf 270 K zur Induktion der Umwandlung, dann Kühlung auf 150 K. Die DFT-optimierten Geometrien^[25] ($A = DCA$) sind zur besseren Übersicht ohne periphere Substituenten dargestellt. Die π -Konjugation ist schematisch in Rot und Blau angegeben. Im Vortitel dieses Aufsatzes ist ein vergrößertes Bild von $[T2_0\text{-}44\text{-}H}_4(\text{DCA})^+$ gezeigt.

Bei kurzzeitiger Temperaturerhöhung wandeln sich die kationischen Formen deshalb in ein neues, bikonkav Konformen $[T0^{\text{BE}}\text{-}44\text{-}H}_4]^+$ um, das mit zwei invertierten Pyrrolringen eine gewisse Hückel-Antiaromatisität vorweist. Während das bikonkav Dikation bei Raumtemperatur stabil ist, existiert die freie Base $T0^{\text{BE}}\text{-}44\text{-H}_2$ unter Umgebungsbedingungen nur sehr kurzzeitig und wandelt sich in nur wenigen Sekunden vollständig in eine Gleichgewichtsmischung aus $T1$ - und $T2_0$ -Konformen um. Durch Zugabe von Base bei Raumtemperatur konnte die instabile Spezies jedoch abgefangen werden. Kurzzeitiges Erwärmen auf Raumtemperatur und wiederum Abkühlen auf 150 K bringt den Makrocyclus in sein $T1$ -Konformer zurück, womit sich der Zyklus schließt. Die $T0^{\text{BE}}$ -Struktur der freien Base ist von den anderen beiden Konformeren durch seine rote Farbe unterscheidbar (die $T1$ - und $T2_0$ -Spezies sind violett bzw. grün, siehe Abbildung 11 unten).

Die ungewöhnlichen Konformationseigenschaften von **44h**-H₂ hängen von sehr feinen Strukturmerkmalen ab und können durch periphere Substitution beeinflusst werden.^[248,249] So verschiebt ein Austausch der Mesylsubstituenten in **44h**-H₂ durch die stärker elektronenschiebende 2,3,5,6-Tetramethylphenylgruppe das $T1\text{-}T2_0$ -Gleichgewicht in Richtung der Möbius-Form, was aus den ¹H-NMR-Verschiebungen der jeweiligen freien Base in CDCl₃^[248] folgt. Im ähnlichen System **55**, das zwei oxidierte N-invertierte Ringe enthält, ist dagegen die bikonkav Struktur $T0^{\text{BE}}$ die bevorzugte Konformation (Schema 20).^[248] Möglicherweise tragen hier intramolekulare Wasserstoffbrücken zum Carbonylsauerstoff zur Stabilität des $T0^{\text{BE}}$ -Konformers bei. Für das Tetraphia-Analogon von **44h**-H₂, **45i**, wurde dagegen eine konvexe Konformation gefunden.^[179] Das System stabilisiert eine



Schema 20. Makrocyclen mit ähnlicher Struktur wie **44h**-H₂.

Oxidationsstufe, die einem [30]Annulen-CP entspricht, und ist merklich diatrop. Im Festkörper weist **45i** eine deutliche sattelartige Aufwölbung auf, die sich in der außerordentlich großen freien Krümmung des Rings widerspiegelt ($\tau_F = 1.35$).

7. Heptaphyrine

Sieben unterschiedliche Mesomuster (von 18 möglichen) wurden für das Heptaphyrinsystem bislang identifiziert (Tabelle 8). Auf den ersten Blick scheint dies eine große Zahl, aber im Vergleich zu den literaturbekannten Hexa- oder Octaphyrinen ist die Diversität nicht groß. Die Gründe liegen offensichtlich in der Synthese: Heptaphyrine lassen sich weit schwieriger aus den vorgefertigten Oligopyrrolvorstufen herstellen, und die direkte Rothemund-Synthese ergibt nur schlechte Ausbeuten und schwache Selektivitäten bezüglich der Ringgröße. Das erste beschriebene Heptaphyrinsystem,

Tabelle 8: Heptaphyrin-Ringsysteme.

Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	<i>S</i>	$\tau_F^{[c]}$	Lit.
56a-H₅	Cyclo[7]pyrrol [26]{N.N.N.N.N.N.N}(0.0.0.0.0.0)	21	0.92	[38]
57a-H₅	[28]{N.N.N.N.N.N.N}(1.0.0.1.0.0.0)	23	1.26	[58]
58b	[30]{S.N.S.S.N.S.S}(1.1.0.1.1.0.0)	25	1.37	[60]
59b-H	[30]{S.N.S.S.N.N.S}(1.1.0.1.0.1.0)	25	1.41	[60]
60b-H₂	[30]{N.S.N.N.S.S.N}(1.1.0.1.0.1.0)	25	1.46	[60]
61c-H₅	[30]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.0.0.0)	25	1.59	[51]
62a-H₄	[30]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.0.0)	26	1.76	[52]
63d-H	[30]{S.N.N.N.N.S.S}(1.1.1.1.1.0.0)	26	1.62	[53]
64d-H₃	[32]{S.N.N.N.N.S.S}(1.1.1.1.1.0.0)	26	1.62	[53]
65c-H₃	[30]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.0)	27	1.92	[51]
66e	[30]{S.N.N.S.N.N.S}(1.1.1.1.1.1.0)	27	1.79	[250]
67cfg-H₄	[32]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.1)	28	2.09	[100]

[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** β-Alkyl; **b** meso-Ph; **c** meso-C₆F₅; ; **d** meso-(Mes)_m(C₆F₅)_n; ^[53] **e** meso-Mes; **f** meso-(C₆F₅)-β-F; **g** meso-(2,6-C₆H₃Cl₂). [b] Siehe Fußnote [b] von Tabelle 5 für Erklärungen. [c] Freie Krümmung ohne Inversion (Abschnitt 2.1).

das antiaromatische [28]Heptaphyrin(1.0.0.1.0.0.0) (**57a-H₅**), wurde durch oxidative Cyclisierung einer linearen Hepta-pyrrolvorstufe erhalten.^[58] Im Festkörper hat das Sulfatsalz [**57a-H₇**][SO₄] eine gewellte konvexe Konformation, und im makrocyclischen Kern befindet sich ein durch Wasserstoffbrücken gebundenes Sulfation. Die konvexe Struktur von **57a-H₅** folgt aus der relativ kleinen freien Krümmung des Makrocyclus ($\tau_F = 1.26$), und wahrscheinlich lässt sich durch β-Substitution und Anionenbindung im Kern die Bevorzugung für diese Struktur noch steigern. Strukturell ähnlich ist das aromatische Cyclo[7]pyrrol (**56a-H₅**, $\tau_F = 0.92$), das bei der oxidativen Cyclooligomerisierung von Bipyrrolen als eines von mehreren Produkten gewonnen wird.^[38] Das Chloridsalz wurde kristallographisch charakterisiert [**56a-H₇**] [Cl]₂ und weist für den Makrocyclus eine deutlich gewellte Struktur auf, die zumindest teilweise durch die „aufsitzend“ koordinierten Gegenionen induziert ist.

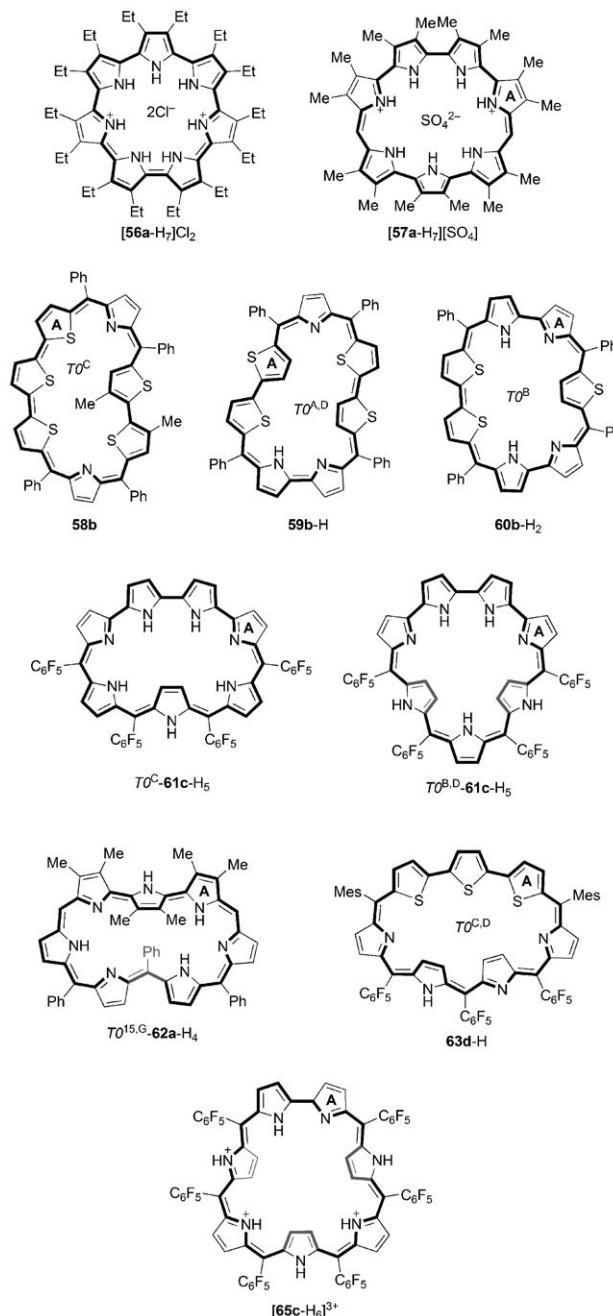
Die anderen bekannten Heptaphyrine sind durch viel größere τ_F -Werte charakterisiert und deshalb auch nie in einer stabilen konvexen Konformation beobachtet worden. Einige Heteroheptaphyrine mit bis zu fünf Thiophen- oder Selenophenringen und vier verschiedenartig angeordneten Mesobrücken wurden in Lösung charakterisiert. Die Makrocyclen zeigten diatropo quasiplanare Konformationen mit mindestens einer invertierten Untereinheit.^[60] Beispiele sind das unikonkav Trithiaheptaphyrin **60b-H₂** ($T0^B$, $\tau_{FI} = 1.28$), das bikonkav Tetraethiaheptaphyrin **59b-H** ($T0^{A,D}$, $\tau_{FI} = 1.06$) und das unikonkav Pentathiaheptaphyrin **58b** ($T0^C$, $\tau_{FI} = 1.19$). Ein aromatisches Trithiaheptaphyrin **66e**, dem eine Mesobrücke fehlt, wurde ebenfalls beschrieben. Es hat im Festkörperzustand die Figure-Eight-Konformation $T2_0$.^[250] Symmetrie und Linienverbreiterung im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum lassen auf einen dynamischen Prozess schließen, aber das Konformationsverhalten von **66e** wurde bislang nicht untersucht.

Unlängst wurde eine interessante Spezies beschrieben, die vier aufeinander folgende Mesobrücken enthält (**61c-H₅**, $\tau_F = 1.59$) und durch Rothmund-Kondensation im wässrigen Medium hergestellt wurde.^[51] Nebenprodukte der Reaktion

waren noch ein weiteres Heptaphyrin **65c-H₃** und ein Octaphyrin (**78e-H₅**, Abschnitt 8.2). Auch wenn die Ursache für die Selektivität noch nicht vollständig bekannt ist, bietet sie doch möglicherweise einen allgemeinen Zugang zu expandierten Makrocyclen mit unsymmetrischem Mesomuster. Hauptkonformation von **61c-H₅** ist die diatropo Konformation $T0^C$ ($\tau_{FI} = 1.33$) mit einem invertierten Pyrrol (Schema 21). Allerdings wechselt der Makrocyclus die Konformation und bildet die zweifach invertierte Form $T0^{B,D}$ ($\tau_{FI} = 1.06$), wenn er in sein Trifluoracetatsalz [**61c-H₇**][TFA]₂ umgewandelt wird. Eine analoge Transformation wurde auch als Erklärung für die Spektrenänderungen von **61c-H₅** in teilwässriger Lösung vorgeschlagen.^[51] Die Verbindung **65c-H₃**, der anhand von massenspektrometrischen und röntgenkristallographischen Daten ein [30]Annulensystem zugeordnet wurde, ist deshalb interessant, weil sie trotz ihres $4n + 2$ -Konjugationsweges deutliche diatropo Eigenschaften der freien Base aufweist. In der Originalveröffentlichung wurde **65c-H₃** noch eine $T2$ -Konformation zugeordnet, die aber nicht zum beobachteten Ringstrom passte.^[51] Diese Diskrepanz lässt sich durch das Vorliegen eines Möbius- $T1$ -Konformers erklären, das der Struktur von **67-H₄** (siehe unten) ähnelt. Das Trikation [**65c-H₆**]³⁺ wurde im Festkörper als trikonkav Struktur $T0^{B,D,F}$ charakterisiert. Nach ¹H-NMR-Daten ist es diatropo und behält wahrscheinlich seine trikonkav Struktur auch in Lösung.

Eine interessante Eigenschaft der Heptaphyrine ist, dass sie einen großen Bereich an freier Krümmung ($\tau_F = 0.92\text{--}2.09$) überspannen. Wie oben erläutert, eliminieren Makrocyclen mit kleineren τ_F -Werten überschüssige Krümmung durch die Inversion von Untereinheiten. Makrocyclen mit größeren τ_F -Werten bevorzugen dagegen die Bildung der $T2$ -Konformation. Heptaphyrin **62a-H₄** ($\tau_F = 1.76$), das durch ein (1.1.1.1.1.0)-Mesomuster charakterisiert ist, ist ein interessanter, dichotomer Grenzfall. Anhand von NMR-spektroskopischen Daten in Lösung wurde dem Molekül die diatropo bikonkav Konformation $T0^{15,G}$ mit einem invertierten Pyrrol und einer invertierter Mesobrücke zugewiesen ($\tau_{FI} = 1.16$, Schema 21). In der Kristallstruktur nimmt dagegen der Makrocyclus die Figure-Eight- $T2$ -Konformation an (Abbildung 13), möglicherweise aufgrund von Kristallpackungskräften. Heteroanaloge von **62a-H₄**, wie z. B. die Trithiaspezies **63d-H** und ihre reduzierte Form **64d-H₃**, stabilisieren offensichtlich zwei Oxidationsstufen, entsprechend einem [30]- bzw. [32]Annulen-CP.^[53] **63d-H** wurde im Festkörper anhand einer niedrig aufgelösten Röntgenkristallstruktur als bikonkav Konformer $T0^{C,D}$ ($\tau_{FI} = 1.10$, Schema 21) beschrieben. ¹H-NMR-Spektren bestätigten dann für **63d-H** zwei invertierte Pyrrolringe sowie einen diatropen Makrocyclus. Trotz ihrer relativ großen freien Krümmung ($\tau_F = 1.64$) wurde die reduzierte Spezies **64d-H₃** in der Originalveröffentlichung durch ein konvexas Konformer wiedergegeben.^[53] Weil das ¹H-NMR-Spektrum von **64d-H₃** weder signifikante Para- noch Diatropie erkennen lässt, ist diese Annahme nur schwer zu verifizieren. Dennoch weist die Zahl der für die Mesitylsubstituenten beobachteten Resonanzen deutlich auf eine eher nichtplanare Struktur hin.

Eine direkte Kondensation von Pyrrolen und Aldehyden^[100,238] führt unter anderem zu meso-Aryl-substituierten



Schema 21. Heptaphyrinstrukturen. Die Tautomere sind willkürlich gewählt.

[32]Heptaphyrinen(1.1.1.1.1.1) (**67-H₄**). Effizienter ist jedoch eine speziell entwickelte [3+4]-Methode.^[251] **67c-H₄** ($\tau_F=2.09$) nimmt im Festkörper die Figure-Eight-Konformation $T2_0$ an (Abbildung 13). Laut ¹H-NMR-Spektroskopie in nichtpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Toluol oder Dichlormethan) dominiert für **67c-H₄** ein Hückel-antiaromatisches $T2_0$ -Konformer. Dagegen zeigte das Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum in [D₆]Aceton ein diatropes System an, das einer Konformationsänderung zur $T1$ -Struktur zugeschrieben wurde.^[132] Interessanterweise stabilisiert das ähnliche Heptaphyrin **67g-H₄**, das 2,6-Dichlorphenylsubstituenten enthält,

die $T1$ -Konformation auch in nichtpolaren Lösungsmitteln.^[103] Beide Heptaphyrine werden bei Zugabe von TFAH stufenweise zur mono- und trikationischen Spezies protoniert, und alle Verbindungen weisen die Charakteristiken der Möbius-Aromatizität auf. Das im Festkörper charakterisierte Monokation [**67c-H₅**]⁺ bildet Wasserstoffbrücken zwischen dem protonierten Makrocyclus und einem Hydrogenbis(trifluoracetat)-Ion sowie einem TFAH-Dimer (Abbildung 13). Anders als die Heptaphyrine **67-H₄**, die in Lösung sowohl als freie Base als auch als Kationen dynamische Möbius-Konformationen aufweisen, hat der einkernige Palladium(II)-Komplex **68c** (Abbildung 13) bedingt durch die Metallkoordination eine eingefrorene Konformation, die durch ihr scharfes Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum belegt ist. In **68c** ist das Pd^{II}-Zentrum an drei Stickstoffatome und ein β -pyrrolisches Kohlenstoffatom gebunden. Dieser spezielle Bindungsmodus stabilisiert den für die Möbius-Struktur nötigen Twist. Der ähnliche Komplex **67c-H₂Zn** enthält ein an vier pyrrolische Stickstoffatome koordiniertes Zn^{II}-Ion und stabilisiert eine $T2_0$ -Konformation (Abbildung 13).^[154]

Die Heptaphyrine(1.1.1.1.1.1) zeigen einige charakteristische Reaktivitäten, z.B. die oben angesprochene Extrusion eines Subporphyrins aus dem Kupfer(II)-Komplex **67c-H₂Cu** (Abschnitt 4). An den *meso*-Pentafluorphenylsubstituenten von **67c-H₄** können die Fluoratome durch intramolekulare nucleophile Substitution („Fusion“) sequenziell ersetzt und somit einfach, doppelt und vierfach anellierte Produkte hergestellt werden (d.h. **69c-H₃**, **70c-H₂** und **71c-H₂**, Schema 22).^[251] Die ersten beiden Fusionen laufen unter Erhaltung der ursprünglichen [32]Annulenstruktur ab. Um jedoch zum Endprodukt **71c-H₂** zu kommen, muss der Makrocyclus formal zu einem 34-Elektronen-CP reduziert werden. Laut ¹H-NMR-Spektrum hat **71c-H₂** aber nichtaromatischen Charakter. Der nichtanellierte tripyrrolische Bereich des Makrocyclus fungiert als sterisch gehinderter Tripyrinligand und kann kleine Kationen wie Bor(III) binden.^[251] Auch ein Kupfer(II)-Komplex **71c-Cu** wurde beschrieben, der eine einmalige T-förmige Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Zentrums stabilisiert.^[252,253]

8. Octaphyrine

8.1. T0-Systeme

Octaphyrine, deren erste Beispiele in den 1990er Jahren beschrieben wurden, bilden eine strukturell diverse Klasse expandierter Porphyrinoide (Tabelle 9). Ihre Makrocyclen werden gängigerweise als planar mit der $T0$ -Konformation als Hauptstruktur (die durch multiple Inversion von Untereinheiten erreicht wird) oder als Figure-Eight-Systeme klassifiziert, die meistens die $T2$ - oder $T1$ -Konformation haben. Unter den rein pyrrolischen Octaphyrinen nimmt nur Cyclo[8]pyrrol (**72a-H₆**, Tabelle 9) eine konvexe $T0$ -Struktur an.^[39] Normalerweise wird diese Verbindung in Form ihres Sulfatsalzes [**72a-H₈**][SO₄] isoliert (Schema 23). Sie ist der wichtigste Vertreter aus der Cyclopyrrol-Familie mit möglichen Anwendungen in der molekularen Elektronik,^[258] für Flüssigkristalle,^[259] für die Detektion von Sprengstoffen^[259]

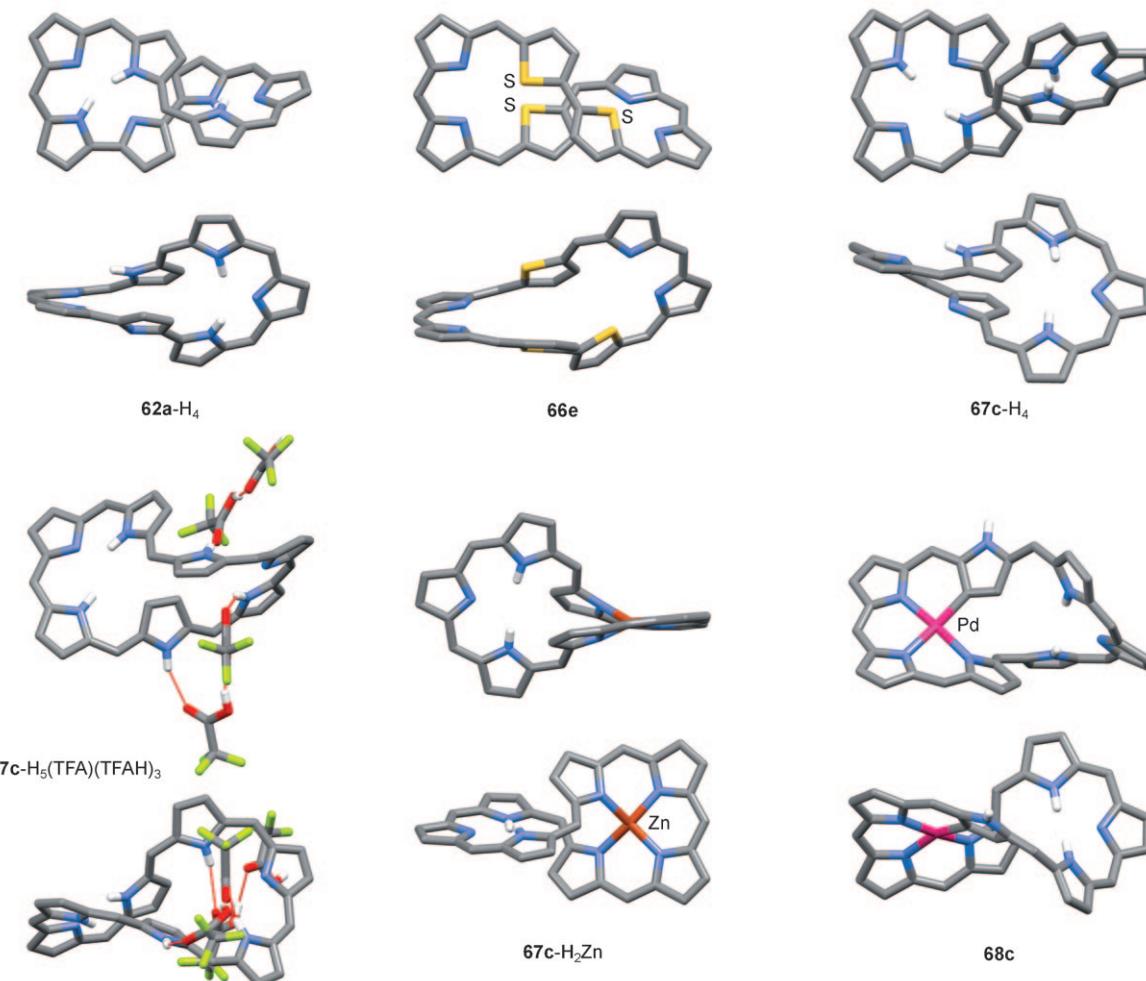


Abbildung 13. Dreidimensionale Strukturen ausgewählter Heptaphyrine nach Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Tabelle 9: Octaphyrin-Ringsysteme.

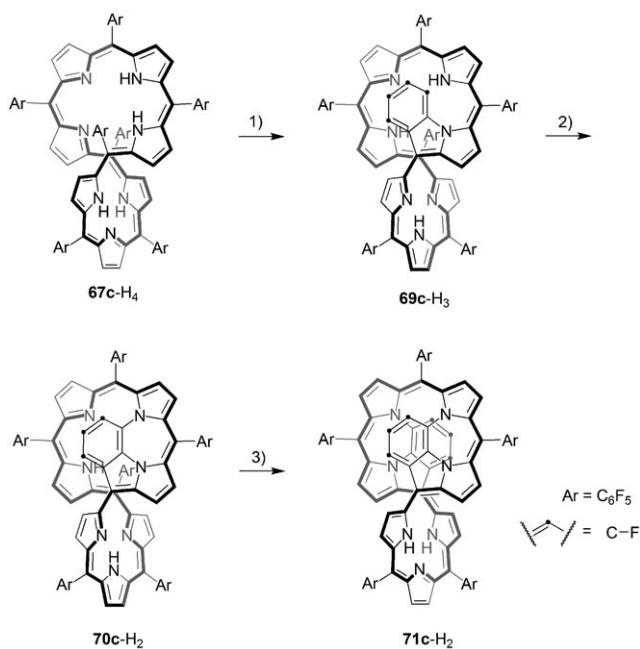
Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	S	$\tau_F^{[c]}$	Lit.
72a-H ₆	[30]{N.N.N.N.N.N.N}(0.0.0.0.0.0)	24	1.06	[39]
73a-H ₈	[32]{N.N.N.N.N.N.N}(0.0.0.0.0.0)	24	1.06	[254]
74b	[32]{S.S.S.S.S.S.S}(0.0.0.0.0.0)	24	0.70	[255]
75a-H ₆	[32]{N.N.N.N.N.N.N}(1.0.0.0.1.0.0)	26	1.39	[58]
76ac-H ₄	[32]{N.N.N.N.N.N.N}(1.0.1.0.1.0.1)	28	1.72	[41]
77a-H ₄	[34]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.0.1.1.0)	30	2.06	[47]
78e-H ₅	[36]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.0)	31	2.22	[51]
79a-H ₄	[36]{N.N.N.N.N.N.N}(2.1.0.1.2.1.0.1)	32	2.39	[47]
80e-H ₂	[34]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.1)	32	2.39	[100]
81ef-H ₄	[36]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.1)	32	2.39	[100]
82ef-H ₆	[38]{N.N.N.N.N.N.N}(1.1.1.1.1.1.1)	32	2.39	[100]
83d-H ₂	[34]{Se.N.N.Se.N.N.Se}(1.0.1.0.1.0.1.0)	28	1.48	[256]
84d	[34]{S.N.Se.Se.N.S.S}(1.1.0.1.1.0.0)	28	1.42	[61]
85g-H	[36]{S.N.S.N.S.N.S.S}(1.1.1.1.1.1.0)	30	1.83	[54]
86h	[34]{S.N.S.N.S.N.S.N}(1.1.1.0.1.1.1.0)	30	1.88	[257]
87i	[36]{S.N.S.N.S.N.S.N}(1.1.1.1.1.1.1)	32	2.21	[126]
88i-H ₂	[38]{S.N.S.N.S.N.S.N}(1.1.1.1.1.1.1)	32	2.21	[126]

[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** β -Alkyl; **b** teilweise β -Alkyl; **c** β -Alkyl-meso-Ar; **d** meso-Mes; **e** meso-C₆F₅; **f** meso-(C₆F₅)- β -F; **g** meso-(Mes)_m(p-C₆H₄OMe)_n; **h** meso-C₆F₅-meso-(2,6-C₆H₃Me₂); **i** meso-Tol.

[b] Siehe Fußnote [b] von Tabelle 5 für Erklärungen. [c] Freie Krümmung ohne Inversion (Abschnitt 2.1).

und für die Anionenextraktion.^[260] Cyclo[8]pyrrol ist gemäß seinem ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen diatropen Ringstrom ein aromatisches [30]Annulensystem. Es zeigt ein sehr charakteristisches elektronisches Absorptionsprofil mit einer außergewöhnlich starken Absorption bei 1100 nm ($\epsilon \approx 130\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[39] Keine signifikante Absorption oberhalb von 325 nm zeigen jedoch die Produkte einer reduktiven Alkylierung von [72a-H₈][SO₄]^[254] mit der allgemeinen Struktur **73a-R₈** (R = Me, Et, Bn). **73a-R₈** entspricht formal einem [32]Annulensystem, verhält sich aber großteils wie ein cyclisches Oligopyrrol mit vernachlässigbarer makrocyclischer Konjugation. **73a-Me₈** nimmt im Festkörper eine „Four-up-four-down“-Konformation an, in der die N-Alkylgruppen auf beiden Seiten des Makrocyclus sitzen (Abbildung 14). Interessanterweise ist das Thia-Analogon von **73-R₈**, Cyclo[8]thiophen **74b**, rot.^[255] Sein höchstwahrscheinlich stark gespannter Makrocyclus ($\tau_F = 0.70$) ist der kleinste in der ganzen Cyclo[n]thiophen-Familie (siehe Abschnitt 9.3).

Eine Reihe von meso-substituierten Heterooctaphyrinen stabilisiert *T*0-Strukturen. Ihre Konformationen sind nahezu planar mit zwei oder mehr invertierten Untereinheiten

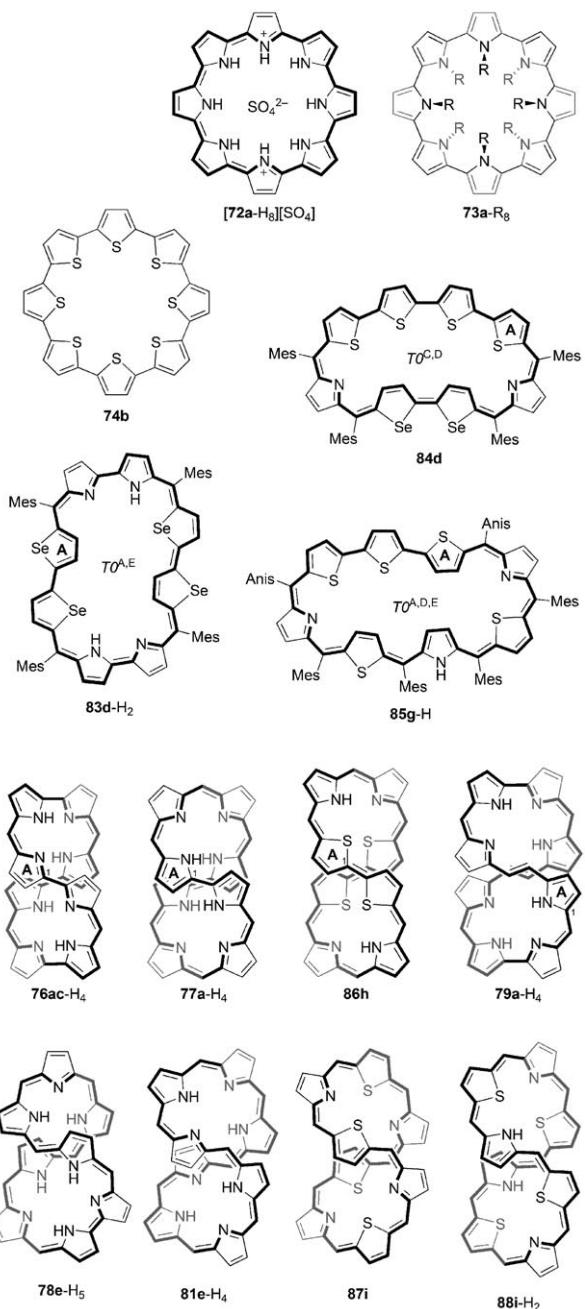


Schema 22. Anellierungssequenz für **67c-H₄**. Reagenzien und Bedingungen: 1) Lösungsmittel, Raumtemperatur; 2) Toluol, Rückfluss, 12 h; 3) NaH, DMF, 60°, 4 h.

(Schema 23). Tetraheterooctaphyrine(1.0.1.0.1.0.1.0) mit vier Furan-, Thiophen- oder Selenophenringen (**83d-H₂** für X = Se) ähneln sich in ihrer $T0^{A,E}$ -Konformation und weisen zwei im Makrocyclus schräg gegenüberliegende, invertierte nicht-pyrrolische Untereinheiten auf.^[256] In einem anderen System mit Biselenophen- und Quaterthiophen-Untereinheiten (**84d**) sind die beiden Selenophenringe invertiert ($T0^{C,D}$ -Konformer).^[61] Die Verbindungen **83d-H₂** und **84d**, die beide aromatisch sind, enthalten [34]Annulen-CPs. Antiaromatisch ist dagegen das größere Pentathiaoctaphyrin **85g-H**, das ein 36-Elektronensystem enthält und im Festkörper als $T0^{A,D,E}$ -Konformer beschrieben wurde.^[54]

8.2. T1- und T2-Systeme

Die meisten Porphyrinoid-Makrocyclen mit Figure-Eight-Konformation ($T2_0$ oder $T1$) sind durch $\tau_F > 1.7$ charakterisiert. Eine interessante Ausnahme ist das Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) (**75a-H₆**, $\tau_F = 1.39$)^[58] und sein Diborkkomplex **75a-H₄(BF₂)₂**.^[217] Laut Röntgenstrukturanalyse des Dichloridsalzes **[75a-H₈]Cl₂·2MeOH** nimmt dieser Makrocyclus im Festkörper formal eine verzerrte Möbius-Konformation ein (Abbildung 14).^[58] Da jedoch einer der Winkel im SMC 83° beträgt und folglich der Π -Parameter mit -0.03 sehr klein ist, ist wahrscheinlich die makrocyclische π -Elektronenkonjugation in **[75a-H₈]²⁺** sehr ineffizient. Tatsächlich wiesen auch die ¹H-NMR-Spektren keine Anzeichen für einen dia tropen Charakter auf. Interessanterweise lässt sich dagegen die makrocyclische Konformation des Diborkkomplexes **75a-H₄(BF₂)₂**, die eigentlich der des Dichloridsalzes ziemlich ähnelt, einer $T0$ -Konformation mit kleinem Wert von $\Pi = 0.09$ zuordnen (Abbildung 14). Trotz der vernachlässigen



Schema 23. Octaphyrinstrukturen. Die Tautomere sind willkürlich gewählt. Die Substituenten sind zur besseren Übersicht teilweise weggelassen.

π -Konjugation im SMC von **[75a-H₈]²⁺** und **75a-H₄(BF₂)₂** ist der Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0)-Ring eine interessante Struktur, denn er bildet den Grenzfall eines Systems, das unter minimaler Strukturänderung formal zwischen $T1$ - und $T2$ -Topologien umschalten kann.

Reine Azaoctaphyrin-Ringsysteme mit mindestens vier Mesokohlenstoffatomen ($\tau_F > 1.7$) sowie ihre ein- und zweikernigen Metallkomplexe weisen die Figure-Eight-Konformation $T2_0$ auf. Die bislang gefundenen Mesomuster sind (1.0.1.0.1.0.1.0) für **76-H₄**,^[41,42,261–263] (1.1.1.0.1.1.1.0) für **77-H₄**,^[47] (1.1.1.1.1.1.1.0) für **78-H₅**,^[51] (2.1.0.1.2.1.0.1) für **79-**

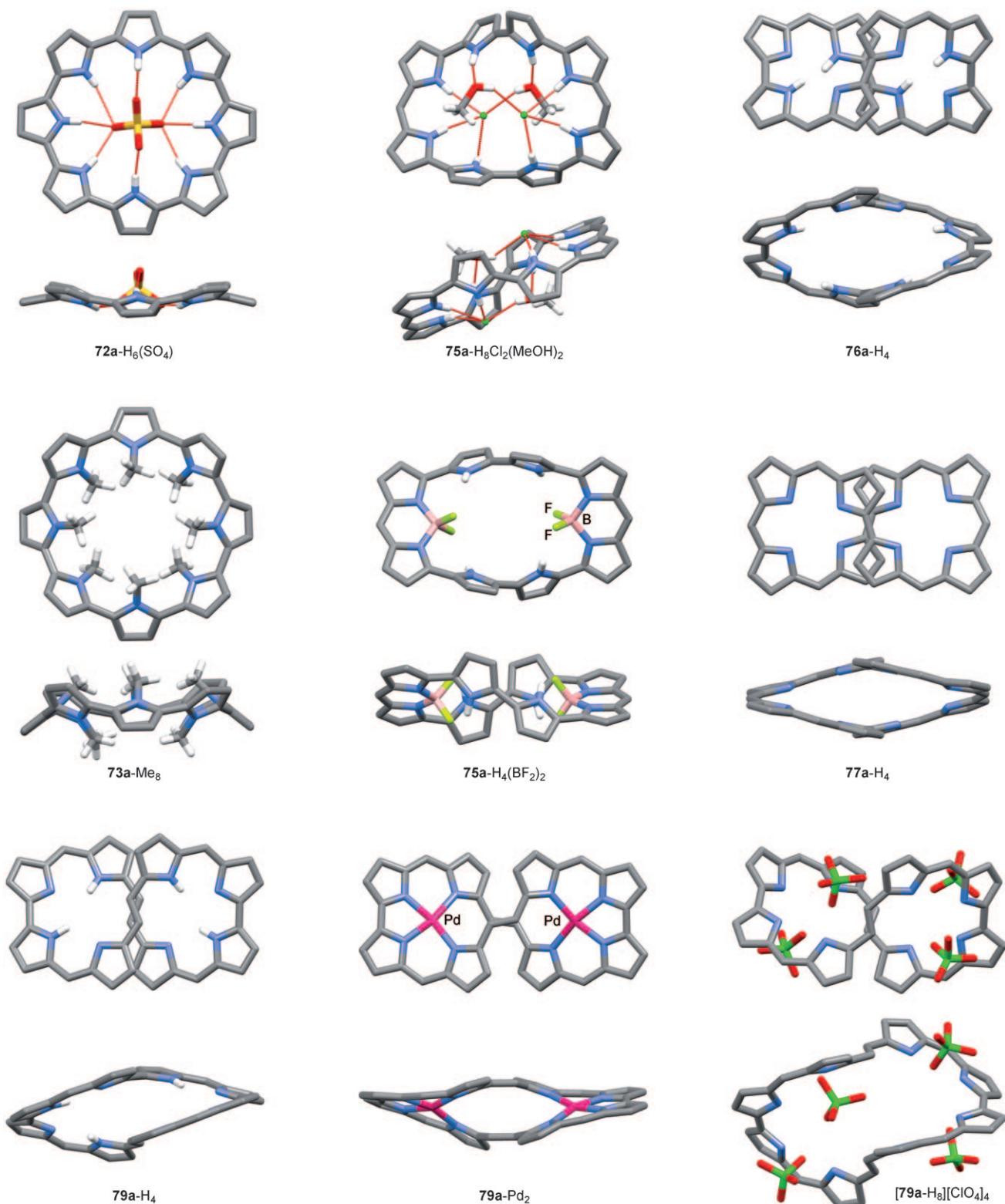


Abbildung 14. Dreidimensionale Strukturen ausgewählter Octaphyrine nach Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen. In den Strukturen von **77a**-H₄ und **[79a**-H₈]**[ClO₄]** sind die NH-Wasserstoffatome nicht gezeigt.

H₄^[47,93] und (1.1.1.1.1.1.1) für **81**-H₄ und **82**-H₆ (Schema 23).^[67,100,103,238,264,265] Auch manche Heteroanaloga dieser Systeme (**86**, **87** und **88**-H₂) haben die Figure-Eight-Konformation.^[126,257] Beispiele für rein pyrrolische Strukturen

sind in Abbildung 14 dargestellt. Obwohl sich die T₂₀-Konformationen prinzipiell ähneln, gibt es Unterschiede in strukturellen Details. So befinden sich je nach Beschaffenheit des Makrocyclus an der Schnittstelle der Lemniskate andere

Untereinheiten. Bei Octaphyrin(2.1.0.1.2.1.0.1) **79a**-H₄ ist der Schnittbereich durch C=C-Mesobrücken besetzt,^[47] wobei eine Metallkoordination die Konfiguration dieser Brücken relativ zu den benachbarten Pyrrolringen verändern kann^[93] (**79a**-Pd₂, Abbildung 14). In anderen Systemen mit Bipyrrol- oder Bithiophenuntereinheiten, nämlich in **76**-H₄, **77**-H₄ und **86h**, liegen am Schnittbereich Bindungen zwischen zwei Untereinheiten vor. Ein anderer variabler Parameter der *T*₂₀-Konformere ist ihre „Ganghöhe“, d.h. der vertikale Abstand zwischen den sich kreuzenden Teilen des Makrocyclus. Dieser Abstand ist in **76a**-H₄ ziemlich groß (4.6 Å), möglicherweise weil die freie Krümmung des Makrocyclus nicht für ein vollständig entspanntes *T*₂₀-Konformer ausreicht. In größeren Makrocyclen nähert sich die Ganghöhe dem Abstand der π-Arenestapelung (3.3 Å für **77a**-H₄, 3.5 Å für **79a**-H₄ und 3.6 Å für **86h**). Auch der π -Parameter ändert sich mit der freien Krümmung des Rings: Für **76a**-H₄ beträgt er 0.47, für **77a**-H₄ 0.72, für **79a**-H₄ 0.63 und für **86h** 0.73. Daher scheint das (1.1.0.1.1.1.0)-Ringsystem (**77**-H₄) für die relativ am wenigsten gespannte *T*₂₀-Konformation prädestiniert zu sein, und tatsächlich nähert sich deren τ_F -Wert (2.06) dem der perfekten Lemniskate an (Abschnitt 2.1). Dennoch sollte bedacht werden, dass die geometrischen Parameter der Figure-Eight-Struktur nicht nur durch die Ringkrümmung, sondern auch durch peripherie Substitution und Metallkoordination beeinflusst werden können.

Die *T*₂₀-Konformation, die auch als Kombination zweier Helixfragmente mit gleicher Händigkeit aufgefasst werden kann, ist chiral (und kann je nach Struktur die Punktsymmetrien *D*₂, *C*₂ oder *C*₁ haben). Laut temperaturabhängiger ¹H-NMR-Spektroskopie in [D₈]Toluol zwischen 173 K und 373 K invertiert **76a**-H₄ sehr rasch.^[41] Nachfolgende Untersuchungen haben ergeben, dass die Inversion über einen wattenförmigen *D*_{2d}-symmetrischen Übergangszustand abläuft (Abbildung 15).^[266] Dieser Mechanismus ist ungewöhnlich, denn eine solche Inversion bringt den Austausch von im stationären *D*₂-Konformer chemisch inäquivalenten Positionen mit sich. Weil bei dem Austausch keine planare Zwi-

schenstufe beteiligt ist, wird charakteristischerweise keine dynamische Mittelung der diastereotopen CH₂-Signale der Ethylsubstituenten beobachtet. Im Gegensatz zu **76a**-H₄ sind die Verbindungen **77a**-H₄ und **79a**-H₄, deren makrocyclisches Gerüst eine niedrigere Symmetrie aufweist, in Lösung konfigurationsstabil.^[47] So konnte **79a**-H₄ in seine Enantiomere getrennt werden, und diese zeigten auch keine größere Racemisierungstendenz.^[93] Für eine Inversion müssten diese Systeme ihre Figure-Eight-Struktur kurzzeitig entwinden, was wahrscheinlich eine höhere Aktivierungsbarriere hat als die Inversion von **76a**-H₄.

Die *T*₂₀-Konformation wurde auch für zahlreiche *meso*-substituierte Systeme gefunden. Das Azaoctaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) stabilisiert drei Oxidationsstufen: **80e**-H₂ (*N*=34), **81e**-H₄ (*N*=36, die Hauptform) und **82e**-H₆ (*N*=38).^[100] Von diesen drei Spezies wurde nur **81e**-H₄ kristallographisch charakterisiert, und eine Figure-Eight-Konformation wurde ermittelt. Auch aus den ¹H-NMR-Spektren in Lösung kann auf eine solche Struktur geschlossen werden, denn dort wird ein nicht-fluktuierendes Konformer angezeigt.^[100] Für ein ähnliches System mit einer direkten Meso-verknüpfung (**78e**-H₅) wurde ebenfalls ein unsymmetrisches *T*₂₀-Konformer identifiziert.^[51] Auch hier wies das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum auf eine starre Struktur in Lösung hin. Dagegen haben Octaphyrine mit Thiophen-Untereinheiten, wie die Tetrathiaoctaphyrine **86h**,^[257] **87i** und **88i**-H₂, eine fluktuierende Konformation.^[126] Während sich das Verhalten von **86h** nicht mit letzter Sicherheit erklären ließ, sind Struktur und Konformationsdynamik der anderen beiden Makrocyclen sehr genau erforscht worden (Schema 24). **87i** und **88i**-H₂ sind zwei Oxidationsstufen des gleichen Ringsystems, 41,43,45,47-Tetrathiaoctaphy-

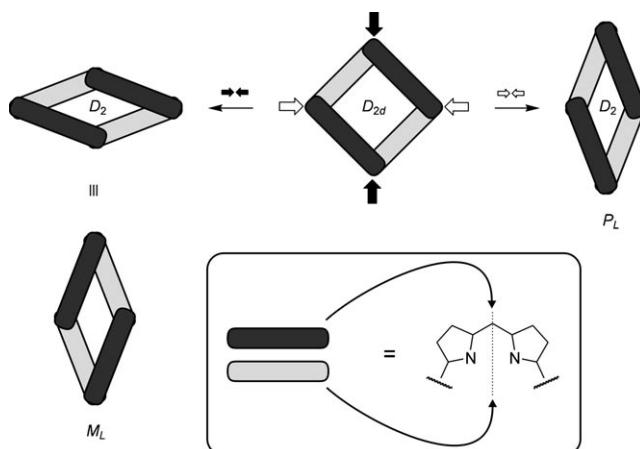
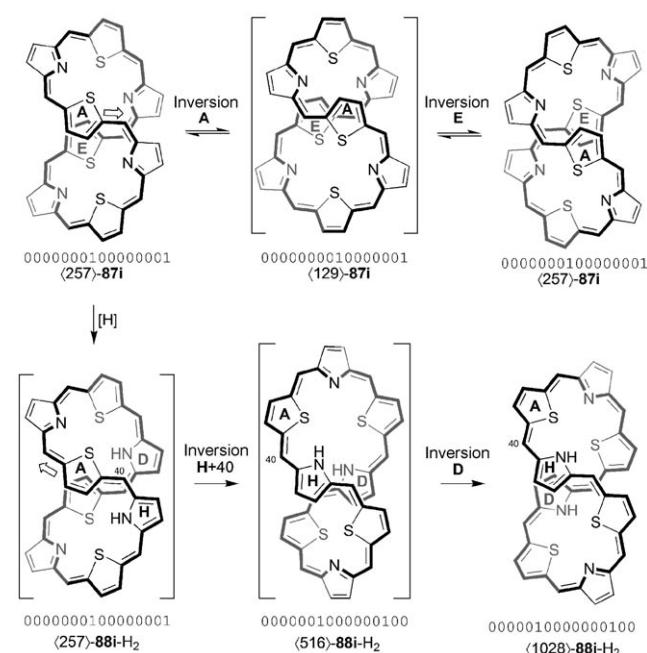


Abbildung 15. Vorgeschlagener Inversionsmechanismus für **76a**-H₄.^[266] Die vier Dipyrin-Untereinheiten werden entlang der gepunkteten Linie betrachtet. Für die NH-Protonen wird eine rasche Tautomerisierung angenommen.

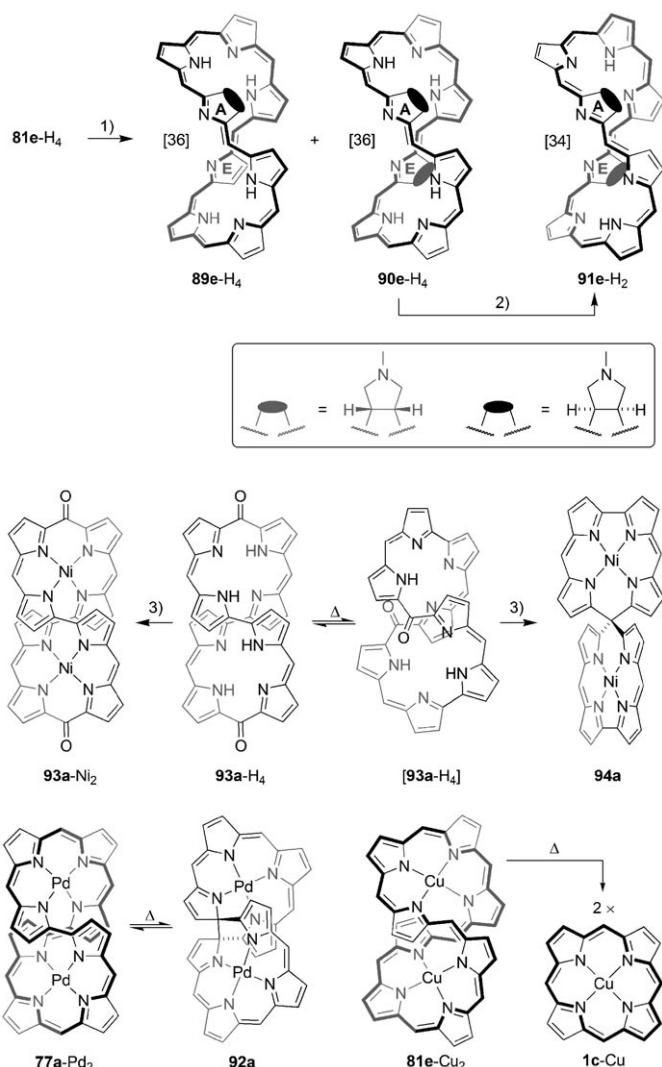


Schema 24. Konformationsdynamik der Tetrathiaoctaphyrine **87i** und **88i**-H₂. Die Konformationen sind nach der Konvention in Abschnitt 2.4 benannt. Die *meso*-Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen. Leere Pfeile zeigen die Richtung der „Fließbandbewegung“ an.

rin(1.1.1.1.1.1.1.1), und enthalten einen 36- bzw. 38-Elektronen-CP. Demgemäß konnte für **87i** ein schwach paratroper Ringstrom nachgewiesen werden, während für **88i-H₂** eine Restdiatropie gefunden wurde. **87i** wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie in Lösung strukturell charakterisiert und zeigte eine *T*₂₀-Konformation mit Thiophenringen am Schnittpunkt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **87i** war bei Raumtemperatur stark dynamisch verbreitert, was auf eine nicht-starre Konformation hindeutet. Das durch NOESY bestimmte Austauschmuster bei tiefer Temperatur zeigte eine nur teilweise Mittelung der strukturgleichen Positionen im Makrocyclus an. Zwei dynamische Prozesse sind mit dem beobachteten Austausch vereinbar. Der erste beinhaltet eine Helixinversion, der andere läuft unter Erhaltung der Helizität des Konformers ab. Bei diesem Mechanismus invertieren die im Schnittbereich liegenden Thiophenringe nacheinander, während die makrocyclischen Kette eine „fließbandartige“ Bewegung ausführt (Schema 24). In Anbetracht der hohen Geschwindigkeit des beobachteten Austauschs ist dieser zweite Prozess auch der wahrscheinlichere.^[126] Ungewöhnlich ist, dass die Reduktion von **87i** zu **88i-H₂** zu einer anderen *T*₂₀-Konformation führt, bei der die Überkreuzung der Figure-Eight-Konformation durch Pyrrolringe gebildet wird. Vermutlich läuft diese Konformationsumwandlung ähnlich wie der Selbstaustauschprozess von **87i** (Schema 24). **88i-H₂** hat ebenfalls eine fluktuierende Konformation, wie die Linienverbreiterung bei Raumtemperatur zeigt. Die Details dieses Austauschprozesses wurden jedoch noch nicht erforscht.

[36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) (**81e-H₄**) reagiert mit Azomethinylid in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu den Pyrrolidin-anellierten Produkten **89e-H₄** und **90e-H₄** (Schema 25).^[265] **90e-H₄** wurde mit MnO₂ zur 34-Elektronenspezies **91e-H₂** oxidiert. Alle drei Systeme wurden kristallographisch charakterisiert und zeigten eine von der Stammstruktur **81e-H₄** abweichende *T*₂₀-Konformation, wobei der Unterschied für **89e-H₄**, **90e-H₄** und **91e-H₂** aus einer größeren Zahl von *trans*-verknüpften Untereinheiten stammt. Alle in Schema 25 gezeigten Figure-Eight-Strukturen enthalten zwei *trans*-Verknüpfungen, die den SMC in zwei Abschnitte gleicher Länge unterteilen (im unsymmetrischen Konformer **78e-H₅** sind die beiden Abschnitte nicht äquivalent). Allerdings ist die Figure-Eight-Struktur für Pyrrolidin-anellierte Octaphyrine sterisch nicht realisierbar. Um ungünstige Wechselwirkungen mit den flankierenden *meso*-Arylgruppen zu reduzieren, „invertieren“ die anellierten Pyrrolringe (A und E) relativ zu ihrer Position in **81e-H₄**. Eine solche Anordnung führt zu den sechs *trans*-Verknüpfungen in der Struktur von **90e-H₄**. Die beiden *T*₂₀-Konformere lassen sich mit dem in Abschnitt 2.4 eingeführten Deskriptor als ⟨257⟩ bzw. ⟨33667⟩ beschreiben.

Figure-Eight-Octaphyrine können formal auch als Dimere von zwei Tetraphyrin-Makrocyclen aufgefasst werden, z.B. Porphyrin (**81-H₄**), 21,23-Dithiaporphyrin (**87**), Corrphycen (**79-H₄**), Corrol (**77-H₄**) oder Norcorrol (**76-H₄**). Diese Analogie bringt zwei praktische Konsequenzen mit sich. Erstens bilden sich die entsprechenden Octaphyrin-Makrocyclen häufig in Konkurrenzreaktion bei der Tetraphyrinsynthese, manchmal sogar als Hauptreaktion während



Schema 25. Reaktivität von Octaphyrinen. Reagentien und Bedingungen: 1) Paraformaldehyd, Sarcosin, Toluol, Rückfluss; 2) MnO₂; 3) Ni(OAc)₂, DMF, Δ . Die peripheren Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

der Makrocyclisierung.^[47,100,126] Zweitens lässt sich durch Metallkoordination für manche Octaphyrine eine bestimmte Reaktivität erzeugen,^[267] die ganz klar aus der verstärkten sterischen Kompression am Kreuzungspunkt der Figure-Eight herröhrt. So lagert sich der zweikernige Komplex **77a-Pd₂** in einer elektrocyclischen Reaktion zum bicyclischen Derivat **92a** um.^[268] **77a-Pd₂** und **92a** befinden sich in einem thermisch und photochemisch kontrollierten Gleichgewicht (Schema 25). Das nichtaromatische Dioxoderivat von **77a-H₄**, **93a-H₄**, wird durch Metallierung unter anderem zum Dinnickel(II)-Spirodecorrol **94a** umgesetzt.^[268] Wahrscheinlich ist bei dieser Reaktion eine Konformationsänderung beteiligt, bei der die Carbonylgruppen in die Nähe der Überkreuzung der Figure-Eight-Struktur gebracht werden (Schema 25). Das andere Metallierungsprodukt ist der zweikernige Komplex **93a-Ni₂**, der sich nicht in die Spirodecorrol-Spezies umwandeln lässt. Bestimmte Merkmale im Elektronenspektrum lassen für **94a** auf eine Spirokongjugation schließen.^[269] Der

Dikupfer(II)-Komplex von Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1), **81e**- $(\text{Cu}^{\text{II}})_2$, wird thermisch in zwei Kupfer(II)-Porphyrinmoleküle gespalten, was offensichtlich in einem elektrocyclischen Prozess abläuft.^[67] Die Reaktion an sich hat nur begrenzt präparativen Wert, aber die Tatsache, dass in einem analogen Spaltprozess aus Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) ein Bor(III)-Subporphyrin erzeugt werden kann, kann unter Umständen eine praktikable Synthese der Zukunft sein (Abschnitt 4). Welche Effizienz die Spaltreaktion hat, hängt vom koordinierten Metall ab; Disilber(I)- und Dizink(II)-Komplexe sind vollkommen unreaktiv.^[264,270]

Auch wenn die meisten Octaphyrine mit hohen τ_F -Werten die T_{2_0} -Struktur bevorzugen, sind manche Systeme auch in der T_1 - und T_0 -Konformation stabil (Tabelle 10). Unge-

Tabelle 10: Konformere von Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1).

Spezies	Konformer	Binärkode ^[a]	Dezimalcode ^[a]	τ_F
81e-H₄	T_{2_0}	0000000100000001	$\langle 257 \rangle$	0.00
95e	T_{2_0}	0000011100000111	$\langle 1799 \rangle$	0.00
90e-H₄	T_{2_0}	1000001110000011	$\langle 33667 \rangle$	0.00
		0000011100000111 ^[b]	$\langle 1799 \rangle^{[b]}$	
96e	T_1	0000011110000111	$\langle 1927 \rangle$	n/a
[81e-H₆]²⁺	T_1	0110010110011110	$\langle 26014 \rangle$	n/a
81f-H₄	$T_0^{5,10,25,30}$	0000111100001111	$\langle 3885 \rangle$	1.06
82e-H₆	$T_0^{A,E,5,40}$	0000100100000110	$\langle 2310 \rangle$	1.19
82f-H₆	$T_0^{A,E,5,25,40}$	0000000100001001	$\langle 265 \rangle$	0.93
[82e-H₈]²⁺	$T_0^{A,B,D,E,G}$	0110011110011110	$\langle 26526 \rangle$	1.07

[a] Siehe Abschnitt 2.4 für Erklärungen. [b] Minimalwert durch Bewegung von Ring A auf eine Nichtanellierungsposition.

wöhnliche Konformere wurden im Festkörper für die *meso*- β -perfluorierten Octaphyrine **81f-H₄** und **82f-H₆** beobachtet (Abbildung 16).^[238] Diese Strukturen sind stark nichtplanar und weisen in senkrechter Projektion auf die gemittelte Ebene der cyclischen Untereinheiten zahlreiche Überkreuzungen auf. Dennoch sind in Wirklichkeit beide Konformationen unverdrillt (d.h. ihre Verschlingungszahl ist $Lk=0$) und können als $T_0^{5,10,25,30}$ bzw. $T_0^{A,E,5,25,40}$ bezeichnet werden. Letztere Struktur entspricht im Prinzip einem stark verzerrten Pseudoplektonem mit zwei Überkreuzungen (vgl. Abschnitt 2.3). Eine ähnliche Konformation $T_0^{A,E,5,40}$ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch auch für das *meso*-C₆F₅-substituierte Derivat **82e-H₆** identifiziert.^[134] Dessen Protonierung mit TFAH führt zum Dikation **[82e-H₈]²⁺**, das im Festkörper charakterisiert worden ist (Abbildung 16).^[134] Es hat eine ungewöhnliche Konformation mit fünf invertierten Pyrrolringen und wird durch ein ausgedehntes Netzwerk von Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen des Makrocyclus, Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen (Säure, Alkohol und Wasser) stabilisiert. In Lösung fluktuiert die Struktur, gilt aber dennoch als aromatisch. [36]Octaphyrin bildet ein Kation von ähnlicher Struktur, **[81e-H₆]²⁺**, mit zwei unprotonierten Pyrrol-Stickstoffatomen. Die Festkörperkonformation dieses Kations ist zwar ähnlich der von **[82e-H₈]²⁺**, liegt aber in Möbius- T_1 -Topologie mit aromatischer Stabi-

sierung eines $4n$ -Elektronensystems vor. Tieftemperatur-¹H-NMR-Experimente bestätigten die Aromatizität der Verbindung.^[134]

Die Koordination von Metallen bringt zusätzliche Strukturvielfalt in die Octaphyrine(1.1.1.1.1.1.1). **81e-H₄** bildet einen zweikernigen Komplex **81e-(Cu^{II})₂**, der im Wesentlichen aber die Konformation der freien Base beibehält (Abbildung 16).^[67] Die Festkörperstruktur von **81e-(Cu^{II})₂** zeigt deutlich, dass die Geometrie des Makrocyclus für eine quadratisch-planare Koordination von zwei Metallzentren nicht optimal ist, und entsprechend ist die Koordinationsumgebung von Cu^{II} auch stark nichtplanar. Außerdem bewirkt die Metallbindung eine signifikante Verkleinerung der nichtbindenden Abstände an der Figure-Eight-Überkreuzung relativ zur Struktur der freien Base **81e-H₄**. Durch die Verzerrung wird auch der Π -Parameter des Makrocyclus wesentlich kleiner (von 0.64 in **81e-H₄** zu 0.06 in **81e-(Cu^{II})₂**). Ein Disilber-Analogon von **81e-(Cu^{II})₂** hat die Metallzentren auf der Oxidationsstufe +1, den Makrocyclus aber auf der Oxidationsstufe eines [34]Annulens.^[264] **81e-H₄** bildet bei einer Metallierung mit Palladium(II)-acetat interessanterweise zwei zweikernige Komplexe **95e** und **96e** (Abbildung 16), die beide strukturell nicht mit **81e-(Cu^{II})₂** übereinstimmen^[103] (später wurde noch ein weiteres Produkt mit gebrochener makrocyclischen Konjugation beschrieben^[270]). In **95e** ist jedes Palladium(II)-Ion an drei Pyrrol-Stickstoffatome und ein β -Kohlenstoffatom gebunden. Dies bedeutet, dass letzterer Pyrrolring relativ zu seiner ursprünglichen Orientierung in **81e-H₄** invertiert sein muss und folglich ein anderer T_{2_0} -Konformertyp mit ziemlich glatter π -konjugierter Oberfläche vorliegt ($\Pi=0.50$). Interessanterweise hat **95e** eine Konformation, die analog zu der des Pyrrolidin-anellierten Octaphyrins **90e-H₄** ist (siehe oben). Im anderen Pd-Komplex **96e** unterscheiden sich die Koordinationsumgebungen der beiden Pd^{II}-Ionen; eine ähnelt der in **95e**, die andere weist jedoch zwei M-N- und zwei M-C-Bindungen auf. Ein solcher Bindungsmodus impliziert wiederum die Inversion einer weiteren Pyrrol-Untereinheit, sodass letztlich eine Konformation mit T_1 -Topologie und sehr effizienter π -Überlappung resultiert ($\Pi=-0.49$).

9. Riesenporphyrinoide

Im letzten Abschnitt dieses Aufsatzes befassen wir uns mit Porphyrinoiden, die mehr als acht cyclische Untereinheiten in ihrem Makrocyclus haben (Tabelle 11, Schema 26). Die strukturelle Vielfalt dieser expandierten Systeme ist außerordentlich groß, auch wenn die Entwicklung des Gebiets eigentlich eher durch Zufallstreffer denn durch gezielte Synthesen vorangeschritten ist. Dessen ungeachtet sind in den letzten Jahren ausgehend von den übergeordneten Strukturen des Porphyrins, Rosarins und Rubyrsins drei Klassen von expandierten Systemen aufgebaut worden. Einer der limitierenden Faktoren für die Entwicklung auf dem Gebiet ist vor allem die Schwierigkeit, Kristalle von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. ¹H-NMR-Spektren zeigen für die meisten Strukturen einen gewissen Grad an Konformationsflexibilität an, aber häufig werden schon bei

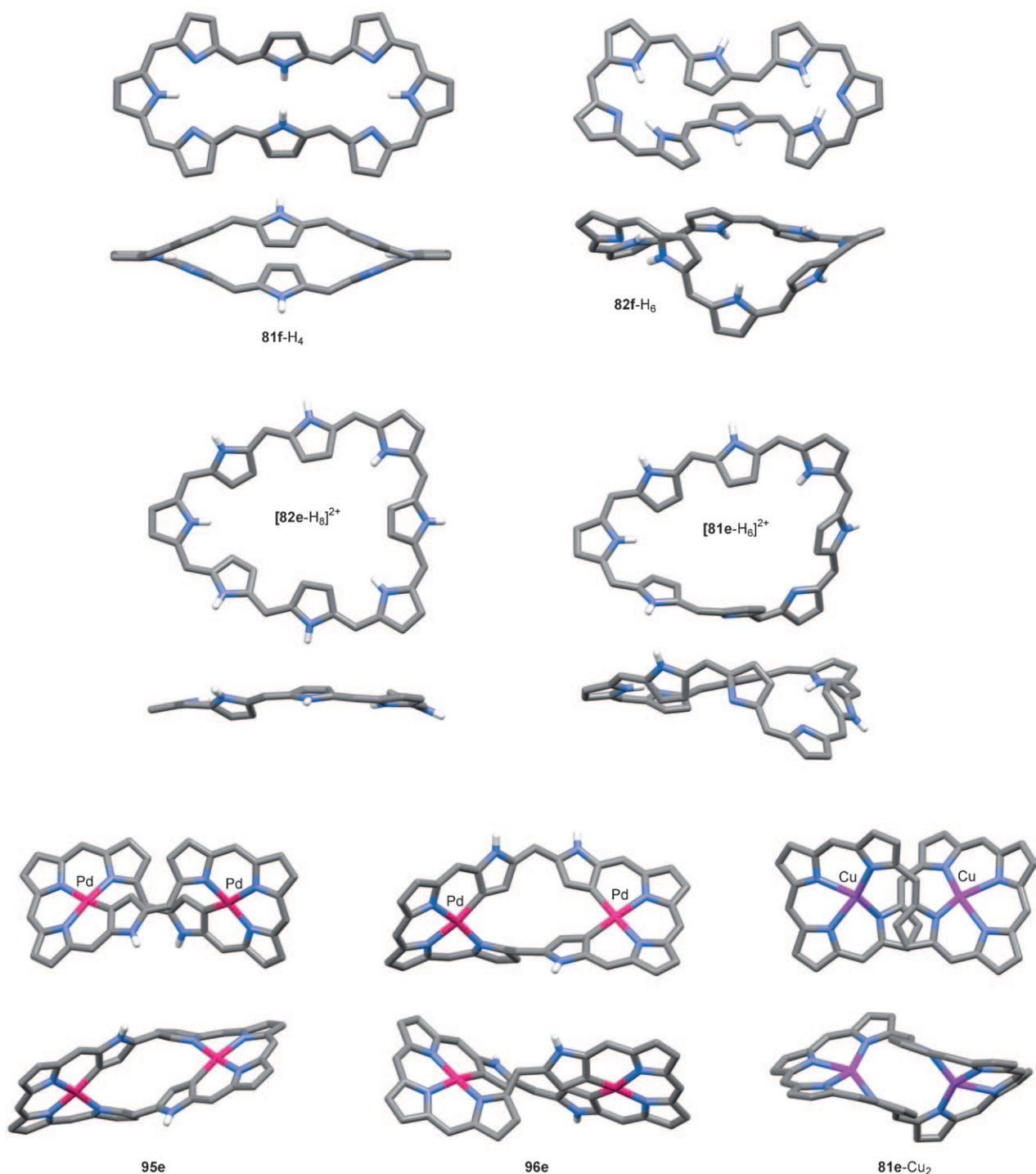


Abbildung 16. Dreidimensionale Strukturen von ausgewählten Octaphyrinen(1.1.1.1.1.1.1). Die Strukturkoordinaten stammen aus Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen und periphere Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Raumtemperatur scharfe Spektren niedriger Symmetrie gemessen. Dies weist auf definierte Strukturen in Lösung hin, die im Prinzip auch für hochauflöste NMR-Strukturanalysen geeignet wären. Leider wurden aber solche Analysen bislang noch kaum durchgeführt, sodass über die Beziehung zwischen der Konformation in Lösung und der Festkörperstruktur (sofern vorhanden) im Allgemeinen noch wenig be-

kannt ist. Wegen ebenfalls noch nicht vorhandener definierter Signalzuordnungen konnten auch über die Aromatizität der Riesenporphyrinoide noch keine zuverlässigen Aussagen getroffen werden. Trotzdem gibt es gute Hinweise darauf, dass die π -Konjugation in diesen besonders großen Makrocyclen vielfach schwächer ausgeprägt ist als in den kleineren Vertretern.

Tabelle 11: Riesenporphyrinoide.

Eintrag ^[a]	Struktur ^[b]	<i>S</i>	$\tau_F^{[c]}$	Konformer ^[d]	$\Pi^{[e]}$	Lit.
	Turcasarine					
97a-H₆	[40]{N ₁₀ }(1.0.1.0.0.1.0.1.0.0)	34	1.99	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 129 \rangle$	0.54 [23]
98a-H₄	[40]{N.N.N.O.N.O.N.N.N.O}(1.0.1.0.0.1.0.1.0.0)	34	2.03	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 129 \rangle$	0.84 [271]
	Porphyrine					
99b-H₄	[40]{N ₉ }(1 ₉)	36	2.69	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 1121 \rangle$	0.61 [272]
100b-H₆	[42]{N ₉ }(1 ₉)	36	2.69	<i>T</i> 0 ^{A,B,F,5,25,30}	$\langle 4617 \rangle$	0.59 [272]
[100b-H ₇] ⁺	[42]{N ₉ }(1 ₉)	36	2.69	<i>T</i> 0 ^{A,B,F,5,25,30}	$\langle 4617 \rangle$	0.56 [100]
101b-H₄	[44]{N ₁₀ }(1 ₁₀)	40	2.99	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 71750 \rangle$	0.58 [273]
102c-H₆	[46]{N ₁₀ }(1 ₁₀)	40	2.99	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 19475 \rangle$	0.56 [211]
103b-H₆	[50]{N ₁₁ }(1 ₁₁)	44	3.28			[100]
104b-H₄	[52]{N ₁₂ }(1 ₁₂)	48	3.58			[273]
105b-H₆	[54]{N ₁₂ }(1 ₁₂)	48	3.58			[100]
106c-H₈	[56]{N ₁₂ }(1 ₁₂)	48	3.58	<i>T</i> 4 ₁	$\langle 2829 \rangle$	0.37 [211]
107b-H₆	[62]{N ₁₄ }(1 ₁₄)	56	4.18			[273]
108b-H₈	[72]{N ₁₆ }(1 ₁₆)	64	4.78			[273]
109b-H₈	[80]{N ₁₈ }(1 ₁₈)	72	5.37			[273]
	Rubyryne					
110b-H₅	[38]{N ₉ }([1.1.0] ₃)	33	2.19	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 4112 \rangle$	0.75 [44] [111]
111b-H₈	[52]{N ₁₂ }([1.1.0] ₄)	44	2.92	<i>T</i> 0 ^{B,H,5,10,32,37}	$\langle 18450 \rangle$	0.62 [45]
112b-H₇	[62]{N ₁₅ }([1.1.0] ₃)	55	3.65	<i>T</i> 2 ₂	$\langle 9234 \rangle$	0.56 [45]
	Rosarine					
113d-H₆	[48]{N ₁₂ }([1.0] ₆)	42	2.58	<i>T</i> 0 ^{A,B,G,H,5,32}	$\langle 4617 \rangle$	0.19 [42]
114d-H₈	[64]{N ₁₆ }([1.0] ₈)	56	3.44	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 299081 \rangle$	0.001 [42, 274]
115d-H₁₀	[80]{N ₂₀ }([1.0] ₁₀)	70	4.30			[274]
116d-H₁₂	[96]{N ₂₄ }([1.0] ₁₂)	84	5.17			[274]
	Cyclothiophene					
117a	[40]{S ₁₀ }({O ₁₀ })	30	0.87			[275]
118a	[48]{S ₁₂ }({O ₁₂ })	36	1.05			[276]
119a	[60]{S ₁₅ }({O ₁₅ })	45	1.31			[275]
120a	[64]{S ₁₆ }({O ₁₆ })	48	1.40			[276]
121a	[72]{S ₁₈ }({O ₁₈ })	54	1.57			[276]
122a	[80]{S ₂₀ }({O ₂₀ })	60	1.75			[275]
123a	[100]{S ₂₅ }({O ₂₅ })	75	2.18			[275]
124a	[120]{S ₃₀ }({O ₃₀ })	90	2.62			[275]
125a	[140]{S ₃₅ }({O ₃₅ })	105	3.06			[275]
126a	[160]{S ₄₀ }({O ₄₀ })	120	3.49			[275]
127e-H₂	[54]{S.N.S.N.S.S.S.N.S.N.S.S.}({1.1.1.1.0.0.1.1.1.1.0.0})	44	2.56			[225]
128df-H₃	[36]{[N.N.CC] ³ }({1.0.0} ³)	33	1.29	<i>T</i> 0	$\langle 0 \rangle$	[277]
129df-H₄	[48]{[N.N.CC] ⁴ }({1.0.0} ⁴)	44	1.72	<i>T</i> 2 ₀	$\langle 129 \rangle$	[277]

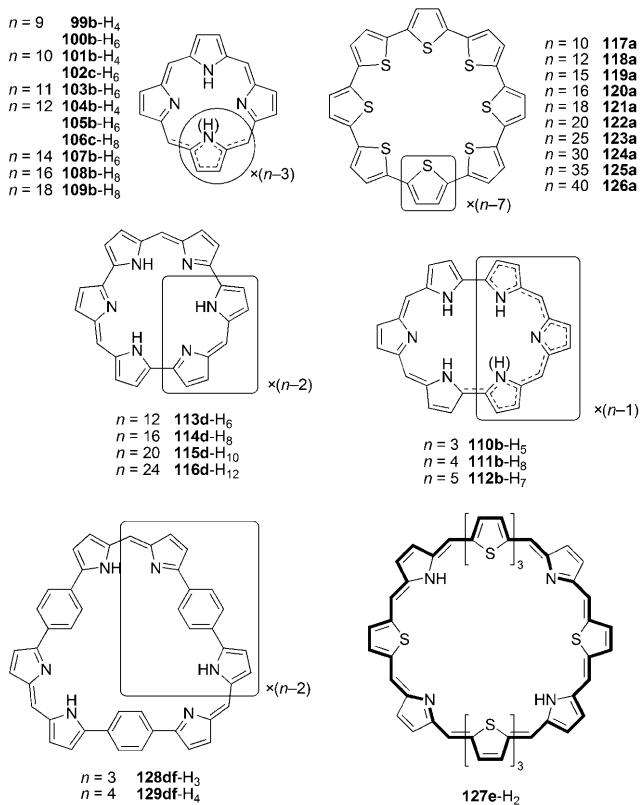
[a] Repräsentative Substitutionsmuster: **a** partiell β -Alkyl; **b** *meso*-C₆F₅; **c** *meso*-CF₃; **d** β -Alkyl-*meso*-Ar; **e** *meso*-Mes-meso-Anis; **f** *meso*-Ph-phenylen-(OMe)₂.^[278] [b] Siehe Fußnote [b] von Tabelle 5 für Erklärungen. [c] Freie Krümmung ohne Inversion (Abschnitt 2.1). [d] Die Konformationsdeskriptoren sind in Abschnitt 2.4 erklärt. [e] Torsionaler π -Konjugationsindex berechnet für bekannte Röntgenstrukturen (Abschnitt 3.4).

9.1. Porphyrinhomologe

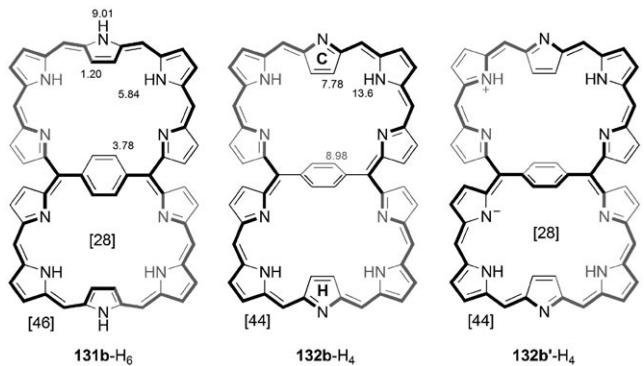
Die meisten Verbindungen aus der Klasse der Porphyrine lassen sich durch direkte Pyrrol-Aldehyd-Kondensationen herstellen. Auch wenn dieser Ansatz nur für die Tetraphyrine wirklich allgemeingültig ist, kann sein möglicher Einsatzbereich unter Umständen auch auf die Synthese größerer Makrocyclen bis hin zu den Dodecaphyrinen ausgedehnt werden.^[100, 211] Größere geradzahlige Systeme (bis zu Octadecaphyrin) können unter geeigneten Bedingungen aus Dipyrromethanen hergestellt werden.^[273] Ein anderer Reaktionsweg geht von Tripyrranen aus und führt zu Makrocyclen mit 6, 9 und 12 Pyrrolringen.^[272]

Nonaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1) kommt in zwei möglichen Oxidationsstufen mit CPs von 40 bzw. 42 Elektronen vor, **99b-H₄** und **100b-H₆**. Beide sind durch chemische Oxidation und Reduktion ineinander umwandelbar.^[100, 272] Im Festkörper

werden die freie Base **100b-H₆** sowie ihr Salz [**100b-H₇**][TFA] durch eine pseudoplektonemische Konformation mit zwei Überkreuzungen beschrieben (Abschnitt 2.3). Diese Konformation, die zwei nicht äquivalente Schleifen enthält, wird als *T*0^{A,B,F,5,25,30} bezeichnet (Abbildung 17). Laut ¹H-NMR-Spektren haben die Strukturen von **100b-H₆** und dem Salz [**100b-H₇**][TFA] eine niedrige Symmetrie; **100b-H₆** scheint in einem Gleichgewicht vorzuliegen. Die chemischen Verschiebungen für die NH- und β -H-Protonen lassen auf einen diatropen Makrocyclus schließen, der mit einer Hückel-Konjugation im Einklang ist.^[100, 272] Die freie Base **99b-H₄** wurde kristallographisch untersucht und als unsymmetrische Figure-Eight-Konformation mit *T*2₀-Topologie identifiziert (Abbildung 17).^[272] Während die kleinere der beiden Figure-Eight-Taschen einem Tetrapyrrolkern ähnelt, erinnert die größere an die bikonkavе *T*0^{A,D}-Konformation von Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (Schema 16). Diese Ähnlichkeiten spiegeln



Schema 26. Ringtypen von im Text behandelten Riesenporphyrinoiden.



Schema 27. Makrocyclische Konjugation in **131b**-H₆ und **132b**-H₄. Der Twist der Decaphyrinhelix und die relative Orientierung der Phenyl- und Pyrrolringe sind schematisch angegeben. Die angegebene Valenzstruktur von **131b**-H₆ gehört zum 46-Elektronen-CP des großen Rings und zum 28-Elektronen-EP des unteren kleinen Rings. Ebenso gehört die angegebene Valenzstruktur von **132b'**-H₄ zum 44-Elektronen-CP des großen Rings und zum 28-Elektronen-CP des unteren kleinen Rings. Maßgebliche ¹H-NMR-Verschiebungen sind in ppm angegeben. *meso*-C₆F₅-Gruppen sind zur besseren Übersicht weggelassen.

sich auch in den Koordinationseigenschaften von **99b**-H₄ wider, denn dieses Molekül vermag bis zu drei zweiwertige Metallionen zu binden, ohne dass sich die Konformation merklich ändert. In der kleineren Tasche werden Cu^{II} oder Zn^{II} gebunden, die größere Tasche koordiniert ein oder zwei Pd^{II} durch Pd-N- und Pd-C-Bindungen.^[272] Eines der Palladiumionen im Cu^{II}(Pd^{II})₂-Komplex **130b** ist in der Kristall-

struktur formal dreifach koordiniert und wechselwirkt agostisch mit einem β-CH-Fragment eines der Pyrrole (Abbildung 17).

Für Decaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1) wurden ebenfalls zwei Oxidationsstufen genannt, die aber beide unterschiedliche Substitutionsmuster tragen. **102c**-H₆, das mit Trifluormethylsubstituenten ausgestattet ist, zeigt in Form seines 46-Elektronen-Systems im Festkörper eine ungewöhnliche *T*2-Konformation mit *C*₂-Symmetrie.^[211] Diese Struktur besteht aus zwei helical angeordneten Tripyrrineinheiten gleicher Händigkeit, deren Enden über Mesobrücke mit zwei nahezu planaren Dipyrrineinheiten verbunden sind (Abbildung 17). In Lösung fluktuiert das Moleköl, bildet aber bei 213 K ein scharfes ¹H-NMR-Spektrum, das auf die Existenz von zwei Konformationen mit *C*₂- und *C*₁-Symmetrie hinweist. Während für die *C*₂-Spezies kein Ringstrom zu erkennen ist, belegen die chemischen Verschiebungen für das *C*₁-Konformer einen diatropen Charakter. Die weit auseinandergezogenen NH-Verschiebungen (8.16 bis 1.08 ppm) wurden durch Konformationseffekte oder Wasserstoffbrücken erklärt. Das C₆F₅-substituierte **101b**-H₄ hat im Festkörper eine ähnliche Struktur wie **102c**-H₆ und enthält ebenfalls helicale Tripyrrinfragmente und planare Dipyrromethenbrücken.^[273] Unterschiedlich sind hingegen die relative Orientierung der Fragmente und der zwischen ihnen liegenden Mesobrücke, und jede Tripyrrineinheit von **101b**-H₄ enthält einen invertierten Pyrrolring. Die Konformationsunterschiede zwischen **101b**-H₄ und **102c**-H₆ lassen sich durch die verschiedenen Oxidationsstufen erklären, könnten aber auch durch sterische Effekte der Mesosubstituenten verursacht sein. Ebenso wie **102c**-H₆ wird auch das sichelförmige Konformer **101b**-H₄ teilweise durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert. Die im Festkörper vorliegende *C*₂-Symmetrie von **101b**-H₄ scheint in Lösung erhalten zu bleiben.

Eine sehr ungewöhnliche π-Topologie wurde in Form der zwei *p*-Phenylene-verbrückten Decaphyrine **131b**-H₆ und **132b**-H₄ erhalten (Schema 27).^[279] Beide Systeme wurden zuerst als konformationseingeschränkte und verbrückte Varianten von **102**-H₆ bzw. **101**-H₄ aufgefasst, und tatsächlich weist auch **131b**-H₆ mit seinem 46-Elektronen-CP einen recht profunden diatropen Ringstrom auf. Dagegen lassen für **132b**-H₄ die ¹H-NMR-Verschiebungen auf einen weitgehend nichtaromatischen Makrocyclus schließen. Während der Π -Parameter des Decaphyrin-Ringstroms von **131b**-H₆ in der Kristallstruktur bei 0.43 liegt, lautet er für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **132b**-H₄ 0.28 und 0.15. Dieses Bild wollen wir nun dahingehend erweitern, dass wir den Makrocyclus als Kombination von zwei *p*-Benzihexaphyrinen auffassen, die sich den ungewöhnlichen *p*-Phenylenring samt seiner beidseitigen Mesobücken teilen. Hierbei steht die Ringnormale der Phenylene in **131b**-H₆ und **132b**-H₄ senkrecht bzw. parallel zur Längsachse des Moleküls. Trotzdem sind die Konformationen so angepasst, dass beide Hexaphyrinringe der Moleküle eine Möbius-Topologie annehmen (diese Anpassung beruht hauptsächlich auf einer Rotation der Pyrrolringe C und H). Daraus folgt, dass beide verbrückten Systeme als zwei miteinander verbundene Möbius-Bänder betrachtet werden können, und der Konformationswechsel zwischen **131b**-H₆ und **132b**-H₄ erinnert an

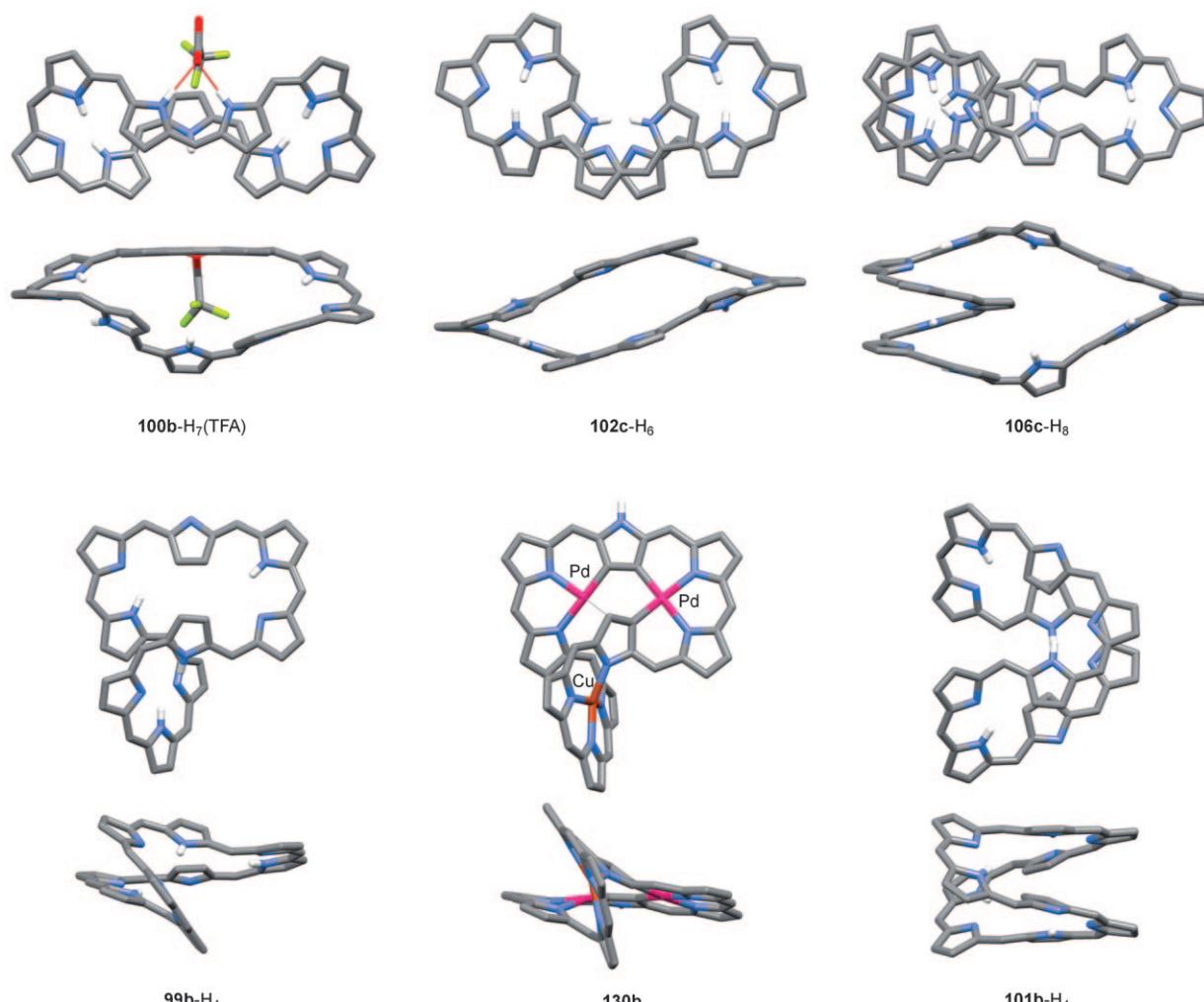


Abbildung 17. Dreidimensionale Strukturen ausgewählter n -Phyrine($1''$) nach Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

die Topologieselektion in **44b**-H₂ (Abschnitt 6.5). In den aus den Röntgengeometrien von **131b**-H₆ und **132b**-H₄ berechneten π -Werten, die beide negativ sind, spiegelt sich die Möbius-artige π -Konjugation des Hexaphyrinrings wider. Außerdem ist in beiden Spezies der Chiralitätssinn des Figure-Eight-Twists in beiden Teilringen gleich.

Daraus ergibt sich die Frage, wie stark die Möbius'sche π -Konjugation der Hexaphyrin-Teilringe die Gesamtaromatizität der verbrückten Decaphyrine beeinflusst. Für beide Hexaphyrinringe von **131b**-H₆ lässt sich ein π -konjugierter 28-Elektronen-CP konstruieren (für **131b**-H₆ gibt es drei kanonische Strukturen, die kollektiv einen 46- und zwei 28-Elektronen-CPs beschreiben). In diesem Sinne müssen die aus den kleineren CPs folgenden Ringstromeffekte – mit Ausnahme der Phenylengruppe – mit dem aus dem größeren 46-Elektronen-CP vorzeichenmäßig zusammenfallen. Allerdings beträgt der gemittelte π -Parameter für die Hexaphyrinringe von **131b**-H₆ nur -0.16 , weshalb der diatropie Möbius-Anteil hier nur sehr klein sein kann. Für die Hexaphyrinringe von **132b**-H₄ lautet dagegen der gemittelte π -Wert -0.39 ; allerdings sind hier die Basisvalenzstrukturen kreuzkonjugiert mit den Möbius-Ringen. Nimmt man aber ladungsgtrennte

Formen an wie in **132b'**-H₄ (Schema 27), lässt sich ähnlich wie für **131b**-H₆ ein 28-Elektronen-CP konstruieren. Auch wenn die ungewöhnlichen Topologien von **131b**-H₆ und **132b**-H₄ anscheinend keinen Einfluss auf die Aromatizität dieser Makrocyclen haben, wäre es sicher sinnvoll, die zugrunde liegenden Strukturprinzipien weiter auszuloten. Die topologische Vielfalt aromatischer Moleküle ließe sich dann noch weiter vergrößern.

Das erste in der Literatur beschriebene Dodecaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1.1) war **105b**-H₆.^[100] Es wurde in winzigen Mengen isoliert und nur teilweise charakterisiert. Sein 54-Elektronen-CP wurde aus Massenspektren abgeleitet (neben **105b**-H₆ wurden noch Spuren von **103b**-H₆ gefunden). Später wurde durch eine verbesserte Synthese ein analoges, zum [52]Annulensystem oxidiertes Dodecaphyrin erhalten, **104b**-H₄.^[273] Diese Verbindung wurde nur in Lösung charakterisiert und zeigte bei Raumtemperatur ein scharfes ¹H-NMR-Spektrum mit C_1 -Symmetrie. Weitere Merkmale der Lösungsstruktur sind noch offen; der Ringstrom von **104b**-H₄ scheint aber eher schwach zu sein. Ein anderes Dodecaphyrin, das CF₃-substituierte **106c**-H₈, wurde kristallographisch untersucht und besaß einige besondere Strukturmerkmale.^[211]

Im Festkörper enthält das Konformer (Abbildung 17) einen ungewöhnlich langen Abschnitt einer konjugierten Oligopyrrolhelix (sieben Ringe). Die Enden dieser Helix sind durch eine äußere Kette von fünf Pyrrolringen miteinander verbunden, und innerhalb dieser fünf Pyrrolringe befindet sich ein ebenfalls helicales Tripyrrinfragment. Diese ziemlich komplexe Anordnung kann als Schnecke mit zusätzlicher Schleife beschrieben werden und hat die T_{4_1} -Topologie. Eine Aussage über die Verschlingungszahl erhält man, wenn man die Bandkanten in Gummibanddarstellung entflechtet, wie in Abbildung 18 dargestellt ist. Interessant ist, dass der Makro-

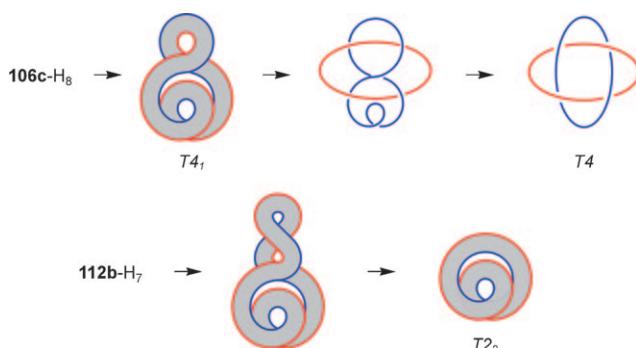


Abbildung 18. Schematische Darstellung der T_{4_1} - und T_{2_2} -Konforme $106c\text{-H}_8$ und $112b\text{-H}_7$.

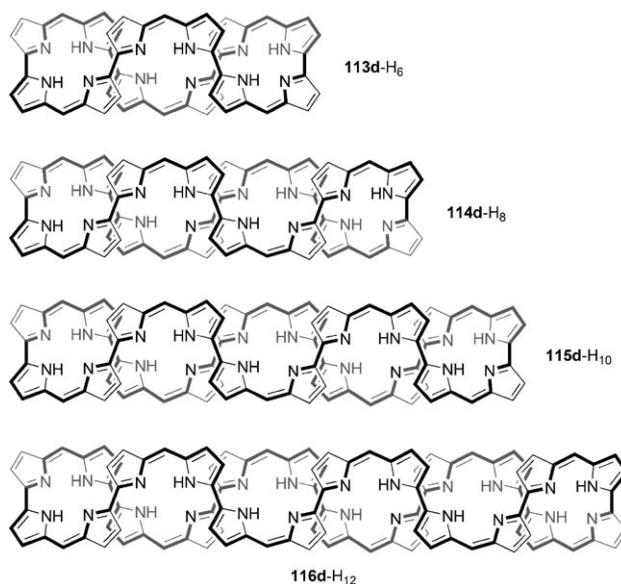
cyclus selbst bei einem so hohen Lk -Wert seinen Twist größtenteils in eine Drehung verwandelt ($Tw = 1.16$, $Wr = 2.84$). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verhält sich $106c\text{-H}_8$ bei Raumtemperatur dynamisch. Bei 183 K ist das Spektrum komplex und enthält Signale, die auf zwei Konformere unterschiedlicher Symmetrie hindeuten.

Tetradeca-, Hexadeca- und Octadecaphyrine mit C_6F_5 -Substituenten (**107b** \cdot H_6 , **108b** \cdot H_8 , **109b** \cdot H_8) wurden in kleinen Mengen in Dipyrromethan-Aldehyd-Kondensationen erhalten.^[273] Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren handelt es sich um relativ starre Konformere von niedriger Symmetrie, selbst bei Raumtemperatur. Dies ist eine wichtige Beobachtung, denn in einem n -Phyrin($1''$) sind alle Pyrrolringe und Mesosubstituenten aufgrund einer schnellen NH-Tautomerisierung chemisch äquivalent. Für diese drei Spezies wären die NH-Signale (die im Bereich 10–14 ppm liegen) bei 213 K scharf genug für eine Identifizierung und Zuordnung. Interessanterweise ist das Muster für alle drei Spezies unterschiedlich: **107b** \cdot H_6 besteht aus einer Mischung von Konformeren niedriger Symmetrie, **108b** \cdot H_8 enthält ein Konformer mit zweizähliger Symmetrie, und die Struktur von **109b** \cdot H_8 hat gar keine Symmetrieelemente. Dieser Befund legt nahe, dass es durch systematische Analyse von NMR-Daten prinzipiell möglich ist, detaillierte Informationen über die Lösungsstruktur auch der größten Porphyrinhomologe zu erhalten.

9.2. Rosarin- und Rubyrinhomologe

Die drei kleinsten Vertreter der Rosarine sind Norcorrol **3** \cdot H_2 , Rosarin **34** \cdot H_3 und Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) **76** \cdot H_4 .

Höhere Homologe mit $4n$ -Pyrrolringen können aus geeigneten Bipyrrolvorstufen synthetisiert werden.^[42, 274] In diese Reihe fallen **113d** \cdot H_6 , **114d** \cdot H_8 , **115d** \cdot H_{10} und **116d** \cdot H_{12} , die jeweils 12, 16, 20 und 24 cyclische Untereinheiten enthalten (Schemata 26 und 28). Die ersten beiden dieser Makrocyclen



Schema 28. Strukturen von Rosarinhomologen. Die pseudoplektonischen Darstellungen basieren auf den Vorschlägen der Originalarbeit.^[274]

wurden kristallographisch charakterisiert (Abbildung 19). Die Struktur von Dodecaphyrin^[42] **113d** \cdot H_6 kann als ein Pseudoplektonem mit zwei Überkreuzungen beschrieben werden und ist homolog zur Figure-Eight-Konformation von Derivaten von **76** \cdot H_4 . Allerdings ist die Struktur nicht flach, und der Abstand zwischen den Zickzack-Ketten des Pseudoplektonems beträgt ca. 5.6 Å (Abbildung 19). Verursacht wird diese Separation wahrscheinlich durch die raumfüllenden meso- und β -Substituenten, die wie Abstandhalter zwischen den Oligopyrrolketten wirken. Daher ist in **113d** \cdot H_6 die π -Konjugation auch eher ineffizient, wofür der niedrige Wert von $\Pi = 0.19$ steht. Hexadecaphyrin^[274] **114d** \cdot H_8 bildet eine noch größere, rautenförmige Tasche mit Abständen zwischen den Kanten von 10 bis 11.5 Å. In dem System stellt sich die π -Oberfläche an mehreren Stellen „geknickt“ dar, sodass $\Pi = 0.001$ beträgt und die makrocyclische Konjugation effektiv unterbrochen ist. Dennoch beträgt der Gesamt-Twist Tw in der Festkörperstruktur von **114d** \cdot H_8 nur 0.05, was zeigt, dass ein niedriger Tw -Wert nicht per se eine effiziente π -Konjugation bedeuten muss. Trotz der Knicke kann das Festkörperkonformer übereinstimmend mit der Wiedergabe von **114d** \cdot H_8 in Schema 28 als T_{2_0} bezeichnet werden. Seine schärfsten Wendungen ($|\theta|$ nahe 90°) hat der SMC direkt an den Bipyrrolverknüpfungen, weshalb man bei höheren Rosarinhomologen ebenfalls davon ausgehen kann, dass sie eine cyclische Anordnung von weitgehend nichtkonjugierten Dipyrin-Untereinheiten darstellen. Nun kann man argumentieren, dass wegen der ähnlichen sterischen Anforderungen

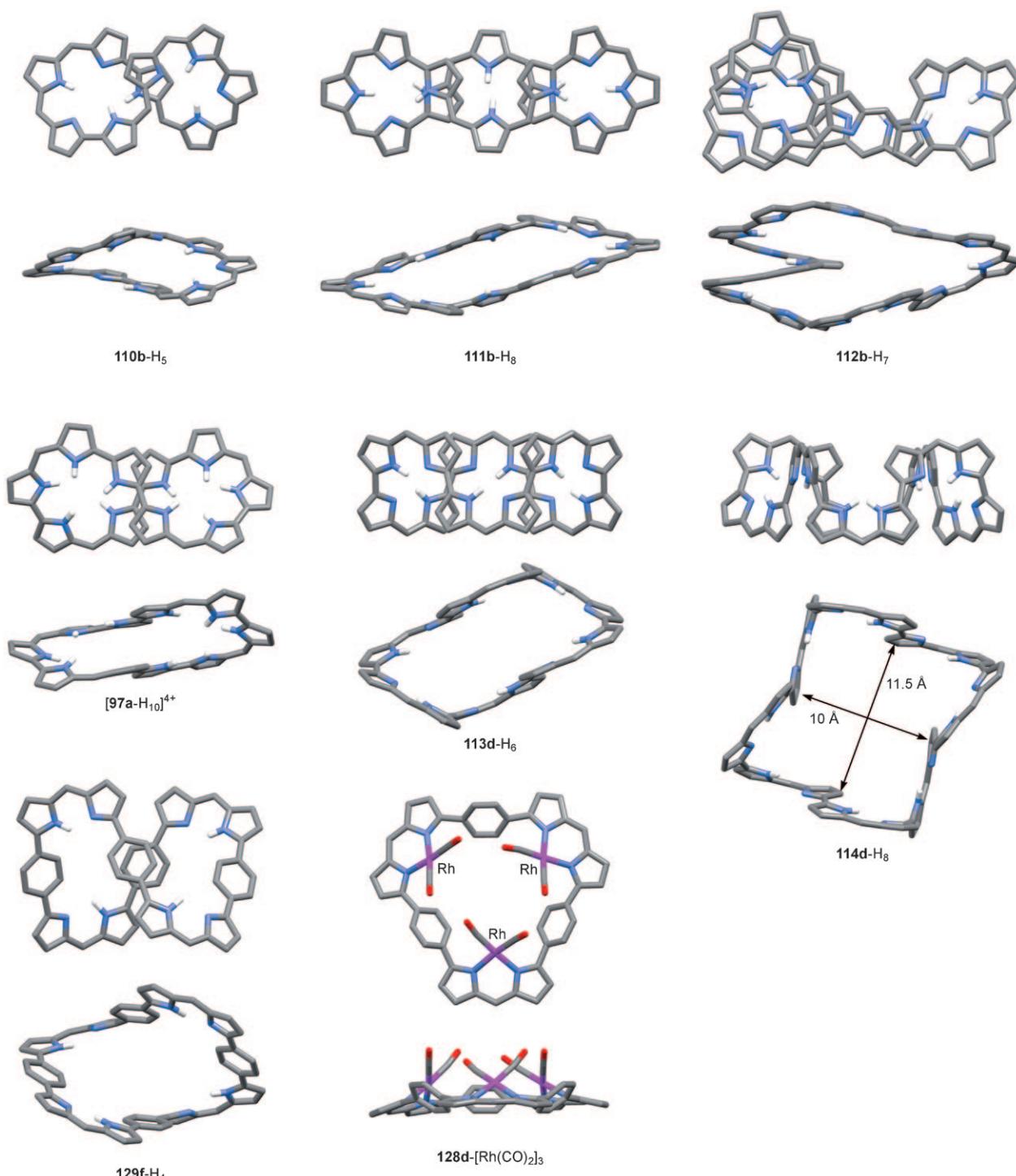


Abbildung 19. Dreidimensionale Strukturen ausgewählter Riesenporphyrinoide nach Röntgenstrukturdaten. Lösungsmittelmoleküle und periphere Substituenten sind zur besseren Übersicht weggelassen.

von peripheren Substituenten die makrocyclische Konjugation in den allergrößten Rosarinen – Eicosaphyrin **115d**-H₁₀ und Tetracosaphyrin **116d**-H₁₂ – möglicherweise ebenfalls nur eingeschränkt effizient ist. Wahrscheinlich entspricht deshalb die ansprechende Darstellung dieser Rosarine in der Originalveröffentlichung, in denen sie als größte Vertreter ihrer Reihe beschrieben werden (Schema 28), auch nicht ihrer

wirklichen Konformation. Laut Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektren sind die Konformationen von **113d**-H₆, **114d**-H₈, **115d**-H₁₀ und **116d**-H₁₂ teilweise starr, eine tiefergehende spektroskopische Analyse wurde aber nicht unternommen.

Nonaphyrin(1.1.0.1.0.1.1.0) **110b**-H₅ wurde durch oxidative Kupplung von Tripyranen zusammen mit seinem kleineren Homologen Rubyrin **35c**-H₄ isoliert (Ab-

schnitt 6.3).^[44] Verfahrensverfeinerungen ergaben noch zwei weitere Makrocyclen, nämlich Dodecaphyrin **111b**-H₈ und Pentadecaphyrin **112b**-H₇.^[45] Mit $\tau_F = 2.19$ hat der Makrocyclus von **110b**-H₅ die optimale freie Krümmung für eine Figure-Eight-Konformation, die dann im Festkörper tatsächlich auch beobachtet wurde ($\Pi = 0.75$, Abbildung 19). Auch in Lösung liegt eine Struktur mit niedriger Symmetrie vor, die wahrscheinlich der im Festkörper entspricht und durch Protonierung mit MSAH in ein quadrikonkaves Konformer umgewandelt werden kann.^[111] Dodecaphyrin **111b**-H₈ wies im Kristall eine pseudoplektonemische Konformation mit zwei Überkreuzungen auf, die leicht von der C_{2h}-Symmetrie abweicht und eine glatte π -konjugierte Oberfläche besitzt ($\Pi = 0.62$, Abbildung 19).^[45] Das Resonanzmuster der ¹H-NMR-Spektren weist darauf hin, dass die Festkörperstruktur auch in Lösung erhalten bleibt. Pentadecaphyrin **112b**-H₇ scheint dagegen in Lösung eine fluktuiierende Konformation anzunehmen und zeigt bei 253 K deutlich verbreiterte ¹H-NMR-Spektren. Aus der Kristallstruktur geht für **112b**-H₇ eine verzerrte Schnecke mit T2₂-Konformation hervor (Abbildung 17). Ähnlich wie das T4₇-Konformer von **107c**-H₈ enthält diese Konformation einen Bereich mit Oligopyrrolhelices. Interessanterweise sind die τ_F -Werte für beide Systeme mit 3.65 und 3.58 annähernd gleich, was bedeutet, dass die optimale freie Krümmung für die realisierbaren T2₂-Konformationen größer ist als für T2₀-Strukturen. Das ist keine Überraschung, denn in den Schneckenstrukturen muss die äußere Schleife so groß sein, dass sie die kleinere Schleife halten kann. **112b**-H₇ hat eine noch glattere π -konjugierte Oberfläche ($\Pi = 0.56$) als **106c**-H₈ ($\Pi = 0.37$) und somit auch eine ziemlich große Drehung ($T_w = 0.50$, $Wr = 1.50$).^[45]

9.3. Cyclo[n]thiophene

Cyclo[n]thiophene (**74b**, **117a–126a**)^[255, 275, 276, 280] sind im Prinzip Heteroanaloga von Cyclo[n]pyrrolen, werden aber eher selten im Kontext mit den Porphyrinoiden behandelt. Anders als die Cyclo[n]pyrrole, von denen bislang ja nur drei Vertreter beschrieben wurden (**29**-H₄, **56**-H₅, **72**-H₆ mit $n = 6, 7, 8$), die nur durch sorgsam entwickelte Metall-vermittelte Kupplungen hergestellt werden können, lassen sich die ungewöhnlichen Makrocyclen der Cyclo[n]thiophene in spektakulärer Größenvielfalt von Octa- bis Tetracontameren synthetisieren (Schema 26). Trotz des Fehlens von Röntgenbeugungsstrukturen weisen STM-Daten^[276] und Rechnungen^[281] für die kleineren Vertreter der Cyclo[n]thiophene klar auf die konvexe Konformation hin. Mit zunehmender Ringgröße werden sattelartige Konformationen vermutet. Darüber hinaus sollten für Makrocyclen mit $n \geq 20$ In-plane-konjugierte Antstrukturen energetisch bevorzugt sein.^[281]

9.4. Andere Systeme

Abgesehen von den bereits genannten Porphyrinoiden gibt es noch einige andere Makrocyclen mit mehr als acht cyclischen Untereinheiten. So gilt das in der Einleitung ge-

nannte Turcasarin **97a**-H₆ als das erste „Riesen“-Porphyrinoid und auch als erstes Beispiel für die Figure-Eight-Konformation (Schema 1 und Abbildung 19).^[23] Später wurde noch das strukturanehme **98a**-H₄ mit zwei Furanringen beschrieben.^[271] Beide Systeme haben 40-Elektronen-CPs und weisen in ihren ¹H-NMR-Spektren nur eine sehr schwache Paratropie auf. Das Octathiadodecaphyrin **127e**-H₂ (Schema 26) wurde als höheres Homologes von Trithiahexaphyrin(1.1.1.0.0) erhalten (Abschnitt 6.3).^[225] In Lösung zeigen **127e**-H₂ und das analoge Hexathiadiselenaphyrin fluktuiierendes Verhalten, und laut Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie könnten mehrere Konformationen zugänglich sein. Ohne genauere spektroskopische Analysen oder Kristallstrukturen bleibt das Konformationsverhalten von **127e**-H₂ jedoch noch offen.

Unlängst wurden zwei Makrocyclen mit direkt verknüpften Pyrrol- und p-Phenylen-Untereinheiten beschrieben, nämlich **128df**-H₃ und **129df**-H₄ (Schema 26).^[277, 278] Trotz ihres 36- bzw. 48-Elektronen-CP ist in den ¹H-NMR-Spektren kein makrocyclischer Ringstrom zu erkennen. Das Nonaphyrin **128d**-H₃ lässt sich als ein Derivat von Rosarin **34b**-H₃ auffassen, bei dem jeweils zwischen zwei direkt verknüpften Pyrroleinheiten ein Phenylring eingeschoben ist. **128d**-H₃ und **129d**-H₄ bilden mit Rhodium(I) die mehrkernigen Komplexe **128d**-[Rh(CO)₂]₃ und **129d**-[Rh(CO)₂]₄. Ersterer Komplex hat im Festkörper eine relativ planare Konformation, bei dem alle drei Rh(CO)₂-Fragmente aus dem Kern herausgedreht sind und die gleiche Seite der makrocyclischen Ebene besetzen. In Lösung geht diese C_{3v}-Symmetrie eine rasche Pseudoinversion ein; für Zwischenstufen wurde eine C_s-Symmetrie mit einer auf die andere Ringseite gedrehten Rh(CO)₂-Gruppe gefunden. Aufgrund seines spektroskopischen Verhaltens wurde für **129d**-[Rh(CO)₂]₄ eine relativ starre sattelartige Konformation angenommen, wohingegen das spektrale Muster der freien Base **129d**-H₄ dem von **128d**-H₃ stark ähnelt und auf fluktuiierende Konformationen schließen lässt. In den Verbindungen **128f**-H₃ und **129f**-H₄ sind die β -Positionen der Pyrroleinheiten unsubstituiert, und die Phenylringe tragen jeweils zwei Methoxysubstituenten. Laut kristallographischer Analysen^[278] hat **128f**-H₃ eine relativ planare Konformation mit leicht gekippten Phenylringen ($\Pi = 0.52$). Dagegen nimmt die tetramere Struktur **129f**-H₄ wahrscheinlich eine sattelförmige Konformation an, bei der eine Seite zum insgesamt C₂-symmetrischen T2₀-Konformer abgeflacht ist ($\Pi = 0.54$, Abbildung 19).

10. Schlussfolgerungen

Für viele besondere Eigenschaften der Porphyrinoide hat die dreidimensionale Struktur eine immense Bedeutung. Optische Absorption, Redoxverhalten oder supramolekulare Wechselwirkungen spielen alle eine große Rolle in geplanten Anwendungen. Obwohl in der letzten Zeit große Fortschritte erzielt wurden, lässt sich die dreidimensionale Struktur von Porphyrinoiden, die durch eine bestimmte Anordnung von Bausteinen „kodiert“ wird, immer noch sehr schwer vorhersagen. Noch schwieriger gar ist die Vorhersage des dynamischen Verhaltens. Wir hoffen, dass die hier präsentierte systematische Analyse von Porphyrinoid-Konformationen ein

Stück dazu beiträgt, ein besseres Verständnis für die Beziehung zwischen dreidimensionaler Struktur und molekularem Aufbau dieser faszinierenden Makrocyclen zu entwickeln. Insbesondere wünschen wir uns, dass das Konzept der „freien Krümmung“ und des neuen Konformationsdeskriptors für die Konformationsanalyse der Porphyrinanaloga Nutzen bringen wird.

Ein inhärentes Problem der Porphyrinoidchemie ist die stereochemische Vielfalt, die letztlich daraus folgt, dass bei diesen Molekülen strukturelle Steifheit mit einer gewissen Konformationsfreiheit einhergeht. Da die Konformationsdynamik der Moleküle an andere chemische Phänomene wie prototrope Tautomerie, Säure-Base-Gleichgewicht, Anionenbindung und Metallionenkoordination gekoppelt ist, sind die Prozesse schwierig in Lösung zu untersuchen. In den Fällen, in denen das versucht wurde, erwies sich das NMR-spektroskopisch ermittelte Verhalten als weit komplexer als anhand der Festkörper-Strukturdaten angenommen. Für die Rechnungen ist die Vorhersage besonders bei den größten Vertretern der Porphyrinoide problematisch, denn ihre zunehmende Zahl an Freiheitsgraden überträgt sich in überaus komplexe Konformationsräume mit oft zahlreichen dicht aneinander liegenden Energieminima. Daher ist es umso bemerkenswerter, dass viele Riesenporphyrinoide einen hohen Grad an Ordnung annehmen können, und zwar nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung. Eine systematische Auslotung der präparativen Grenzen bleibt für die Porphyrinoidchemie eine besondere Herausforderung. Um letztlich supramolekulare Bausteine wie Rezeptoren oder molekulare Schalter konstruieren zu können, muss sich die dreidimensionale Struktur der großen Porphyrinoidringe präzise kontrollieren lassen. Insbesondere die Möbius'sche π -Konjugation ist sehr gut geeignet, auf einen mechanischen Stimulus wie die Bindung eines sterisch anspruchsvollen Gastmoleküls mit einer markanten Änderung der Elektronenstruktur zu reagieren.

Der Entwurf neuer Porphyrinanaloga beruht auf einem „Baustein“-Ansatz, der effektiv und konzeptuell einfach ist, der aber bisweilen präparativ anspruchsvoll wird. Die Effektivität dieses Ansatzes offenbart sich in der Leichtigkeit, mit der nichttriviale Makrocyclen mit oftmals einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden. In diesem Aufsatz haben wir versucht aufzuzeigen, wie sich die Fülle an makrocyclischen Motiven, die sich letztlich alle von der Leitstruktur des Porphyrins ableiten, für die unterschiedlichsten Forschungsrichtungen nutzen lässt. Und dass erst vergleichsweise spät die Möbius-Aromatizität bei Porphyrinanaloga gefunden wurde, bestätigt nur die Tatsache, dass selbst ein scheinbar gut erforschtes Gebiet immer noch für spannende Entdeckungen gut ist.

Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Anis	Anisyl (4-Methoxyphenyl)
Bn	Benzyl
CP	Konjugationsweg
DCA	Dichloracetat

DCFM	Dichlorfluormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon
Lk	Verschlingungszahl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	Molekülorbital
MSA	Methansulfonat
N	Länge des Konjugationsweges
S	Größe des kleinsten makrocyclischen Rings
SMC	kleinster makrocyclischer Ring
TFA	Trifluoracetat
Tn	(T0, T1 usw.) Topologie mit Lk = n
Tol	p-Tolyl
Tw	Torsion („twist“)
Wr	Drehung („writhe“)
θ	Torsionswinkel (zwischen konsekutiven p-Orbitalen in einem π -konjugierten System)
Π	Index für die Torsion der π -Konjugation
τ	Windungszahl
τ_F	freie Krümmung (ohne Inversionen)
τ_{FI}	freie Krümmung mit Inversionen
τ_{subunit}	Krümmung einer Untereinheit

Diese Arbeit wurde durch das Ministry of Science and Higher Education (Grant N N204 013536) gefördert. Quantenchemische Rechnungen wurden am Wrocław Center for Networking and Supercomputing durchgeführt. Wir danken einem der Gutachter für hilfreiche Anmerkungen zum Manuskript.

Eingegangen am 2. Juni 2010

Online veröffentlicht am 14. April 2011

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, *115*, 440–446.
- [2] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [3] P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115–1117.
- [4] P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433–3435.
- [5] R. M. Willstätter, W. von Schmaedel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 1992–1999.
- [6] R. M. Willstätter, E. Waser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 3423–3445.
- [7] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209–219.
- [8] A. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153–1183.
- [9] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643–3696.
- [10] R. Herges in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, R. Herges), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 337–358.
- [11] R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.
- [12] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted, and Isomeric Porphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1997**.
- [13] L. Latos-Grażyński in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, S. 361–416.
- [14] T. D. Lash in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 125–199.
- [15] J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–54.
- [16] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175.

- [17] M. Stępień, L. Łatos-Grażyński in *Topics in Heterocyclic Chemistry*, Bd. 19 (Hrsg.: T. M. Krygowski, M. K. Cyrański), **2009**, S. 83–153.
- [18] M. Pawlicki, L. Łatos-Grażyński, in *Handbook of Porphyrin Science*, Bd. 2, World Scientific, Singapore, **2010**, S. 104–192.
- [19] A. Gossauer, R. Charrière, T. A. Jenny, H. Rexhausen, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561–1575.
- [20] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767–768.
- [21] P. J. Chmielewski, L. Łatos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805–808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779–781. In zwei fast zeitgleich publizierten Arbeiten wurde das neue Porphyrinisomer als „N-confused porphyrin“^[20] und „inverted porphyrin“ (übersetzt als „inverted Porphyrin“)^[21] bezeichnet. Der erstere Begriff wird in der englischsprachigen Literatur bevorzugt, um so das Auswechseln eines N-Atoms von der Inversion des Rings (in dem in diesem Aufsatz gemeinten Sinne) zu unterscheiden. Dennoch werden in der deutschen Übersetzung dieses Aufsatzes, im Einklang mit früheren Texten, die Begriffe „inverted“ für „inverted“ und „N-inverted“ für „N-confused“ verwendet.
- [22] H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2945–2946.
- [23] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509–1512.
- [24] M. Stępień, L. Łatos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7869–7873.
- [25] M. Stępień, B. Szyszko, L. Łatos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3140–3152.
- [26] a) Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 113–122; b) J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751–2767.
- [27] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1–8.
- [28] P. A. Gale, P. Anzenbacher, Jr., J. L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 57–102.
- [29] J. L. Sessler, R. S. Zimmerman, C. Bucher, V. Král, B. Andrioletti, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1041–1057.
- [30] A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267–2340.
- [31] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795–1811.
- [32] J. L. Sessler, A. Gebauer, S. J. Weghorn, in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 55–124.
- [33] T. K. Chandrashekhar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676–691.
- [34] R. Misra, T. K. Chandrashekhar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265–279.
- [35] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779–832.
- [36] N. Kobayashi, Y. Takeushi, A. Matsuda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 772–774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 758–760.
- [37] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [38] T. Kohler, D. Seidel, V. Lynch, F. O. Arp, Z. P. Ou, K. M. Kadish, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872–6873.
- [39] D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1480–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1422–1425.
- [40] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306–8307.
- [41] M. Bröring, J. Jendrny, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2709–2711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515–2517.
- [42] J.-i. Setsune, Y. Kataoka, N. Iizuna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8957–8958.
- [43] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018–1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977–980.
- [44] S. Shimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2265–2269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2225–2229.
- [45] S. Shimizu, W. S. Cho, J. L. Sessler, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2668–2678.
- [46] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620–1629.
- [47] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. Chan, Y.-D. Wu, D. A. Plattner, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705–2709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511–2514.
- [48] R. B. Woodward, Aromaticity Conference, Sheffield, UK, **1966**.
- [49] J. L. Sessler, J. M. Davis, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7062–7065.
- [50] J. L. Sessler, D. Seidel, C. Bucher, V. Lynch, *Chem. Commun.* **2000**, 1473–1474.
- [51] S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6568–6569.
- [52] C. Bucher, D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2002**, 328–329.
- [53] S. Gokulnath, V. Prabhuraja, T. K. Chandrashekhar, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3355–3357.
- [54] R. Kumar, R. Misra, T. K. Chandrashekhar, A. Nag, D. Goswami, E. Suresh, C. H. Suresh, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4552–4562.
- [55] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hisaeda, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 56–67.
- [56] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111–2116.
- [57] J. L. Sessler, D. Seidel, A. E. Vivian, V. Lynch, B. L. Scott, D. W. Keogh, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 611–614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 591–594.
- [58] J. L. Sessler, D. Seidel, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257–11258.
- [59] S. K. Pushpan, V. R. Anand, S. Venkatraman, A. Srinivasan, A. K. Gupta, T. K. Chandrashekhar, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3391–3394.
- [60] V. G. Anand, S. K. Pushpan, S. Venkatraman, S. J. Narayanan, A. Dey, T. K. Chandrashekhar, R. Roy, B. S. Joshi, S. Deepa, G. N. Sastry, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6309–6319.
- [61] R. Kumar, R. Misra, T. K. Chandrashekhar, E. Suresh, *Chem. Commun.* **2007**, 43–45.
- [62] J. S. Lindsey in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 45–118.
- [63] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384–4389.
- [64] J. L. Sessler, M. J. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
- [65] D. Sánchez-García, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 215–232.
- [66] J. L. Sessler, A. Aguilar, D. Sánchez-García, D. Seidel, T. Kohler, F. Arp, V. M. Lynch, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1887–1890.
- [67] Y. Tanaka, W. Hoshino, S. Shimizu, K. Youfu, N. Aratani, N. Maruyama, S. Fujita, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3046–3047.
- [68] E. Pacholska, L. Łatos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5403–5406.
- [69] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269–2281.
- [70] L. Ružicka in *Nobel Lectures, Chemistry 1922–1941*, Elsevier, Amsterdam, **1966**.
- [71] H. Fischer in *Nobel Lectures, Chemistry 1922–1941*, Elsevier, Amsterdam, **1966**, S. 165.
- [72] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2184–2185.
- [73] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140–5141.

- [74] M. Berger, *A Panoramic View of Riemannian Geometry*, Springer, **2003**.
- [75] W. Fenchel, *Math. Ann.* **1929**, *101*, 238–252.
- [76] M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 239–347.
- [77] M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2006**, 243–256.
- [78] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804.
- [79] P. G. Mezey, *Shape in Chemistry: An Introduction to Molecular Shape and Topology*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [80] H. Dodziuk, *Modern Conformational Analysis: Elucidating Novel Exciting Molecular Structures*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [81] E. Flapan, *When Topology Meets Chemistry: A Topological Look at Molecular Chirality*, Cambridge University Press, **2000**.
- [82] J. W. Rutter, *Geometry of Curves*, Chapman & Hall/CRC, **2000**.
- [83] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1923–1928.
- [84] F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 815–819.
- [85] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613–7619.
- [86] A. D. Bates, A. Maxwell, *DNA Topology*, Oxford University Press, New York, **2005**.
- [87] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821.
- [88] J. F. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 573–622.
- [89] M. Togano, H. Furuta, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13953–13963.
- [90] H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715.
- [91] E. Flapan, *THEOCHEM* **1995**, *336*, 157–164.
- [92] D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445.
- [93] A. Werner, M. Michels, L. Zander, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3866–3870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3650–3653.
- [94] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284.
- [95] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143–152.
- [96] A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski, K. Jug, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5228–5231.
- [97] A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1421–1449.
- [98] P. George, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 85–111.
- [99] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331.
- [100] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191.
- [101] Z. S. Yoon, J. H. Kwon, M. C. Yoon, M. K. Koh, S. B. Noh, J. L. Sessler, J. T. Lee, D. Seidel, A. Aguilar, S. Shimizu, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14128–14134.
- [102] Z. S. Yoon, D. G. Cho, K. S. Kim, J. L. Sessler, D. Kim, Z. S. AF Yoon, D.-G. Cho, K. S. Kim, J. L. Sessler, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6930–6931.
- [103] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684.
- [104] E. D. Becker, R. B. Bradley, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1413–1414.
- [105] C. J. Medforth in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 5 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–80.
- [106] P. v. R. Schleyer, C. Meaerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [107] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [108] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. Hommes, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 177–180.
- [109] C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200–4206.
- [110] E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenberg, Z. Ciunik, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6182–6195.
- [111] J. Y. Shin, J. M. Lim, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M. C. Yoon, S. Hiroto, H. Shinokubo, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5794–5802.
- [112] a) E. Steiner, P. W. Fowler, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 114–116; b) E. Steiner, P. W. Fowler, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1785–1789; c) E. Steiner, P. W. Fowler, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 34–37; d) E. Steiner, P. W. Fowler, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2473–2476.
- [113] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [114] J. S. Lee, J. M. Lim, M. Togano, H. Furuta, D. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 285–287.
- [115] T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4950–4954.
- [116] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1501–1539.
- [117] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [118] J. L. Sessler, D.-G. Cho, M. Stępień, V. Lynch, J. Waluk, Z. S. Yoon, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12640–12641.
- [119] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2259–2270.
- [120] J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825.
- [121] J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. Suk Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. H. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579.
- [122] S. Tokuji, J.-Y. Shin, K. S. Kim, J. M. Lim, K. Youfu, S. Saito, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7240–7241.
- [123] K. S. Kim, Z. S. Yoon, A. B. Ricks, J.-Y. Shin, S. Mori, J. Sankar, S. Saito, Y. M. Jung, M. R. Wasielewski, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4498–4506.
- [124] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839–3842.
- [125] T. M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 732–739.
- [126] N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5099–5112.
- [127] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68–73.
- [128] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1564–1565.
- [129] C. Castro, W. L. Karney, M. A. Valencia, C. M. Vu, R. P. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9704–9705.
- [130] J. F. Moll, R. P. Pemberton, M. G. Gutierrez, C. Castro, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 274–275.
- [131] a) M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2398; eine erneute Untersuchung des gleichen Themas: b) G. Bucher, S. Grimme, R. Huenerbein, A. A. Auer, E. Mucke, F. Köhler, J. Siegwarth, R. Herges *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9971.
- [132] S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803–9806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.

- [133] T. Koide, K. Youfu, S. Saito, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2009**, 6047–6049.
- [134] J. M. Lim, J.-Y. Shin, Y. Tanaka, S. Saito, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3105–3114.
- [135] N. Trinajstić in *Chemical Graph Theory. Introduction and Fundamentals* (Hrsg.: D. Bonchev, D. H. Rouvray), Abacus, **1991**, S. 235.
- [136] R. Paolesse in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 201–232.
- [137] Y. Inokuma, A. Osuka, *Dalton Trans.* **2008**, 2517–2526.
- [138] A. W. Johnson, I. T. Kay, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 89–90.
- [139] M. Bröring, S. Köhler, C. Kleeberg, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5740–5743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5658–5660.
- [140] R. Myśliborski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, T. Lis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3752–3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3670–3674.
- [141] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6435–6436.
- [142] A. Młodzianowska, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6364–6374.
- [143] M. Togano, T. Kimura, H. Uno, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9045–9048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8913–8916.
- [144] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3838–3839.
- [145] L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2467–2469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2252–2255.
- [146] E. Pacholska-Dudziak, F. Ulatowski, Z. Ciunik, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10924–10929.
- [147] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4598–4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4466–4469.
- [148] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5644–5653.
- [149] J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4861–4874.
- [150] A. Ghosh, I. H. Wasbotten, A. Davis, J. C. Swarts, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4479–4485.
- [151] Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit Gaussian09 ausgeführt. Dsa vollständige Literaturverweis befindet sich in den Hintergrundinformationen.
- [152] C. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 835–854.
- [153] Y. Inokuma, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4747–4761.
- [154] S. Saito, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5687–5689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5591–5593.
- [155] M. Stępień, J. L. Sessler, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4785–4787.
- [156] D. Cremer, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 87–108.
- [157] R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301–1315.
- [158] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2510–2533.
- [159] H. Maeda, H. Furuta, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 29–44.
- [160] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 64–78.
- [161] H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5748–5757.
- [162] J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 639–641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 619–621.
- [163] C.-H. Hung, J.-P. Jong, M.-Y. Ho, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4542–4548.
- [164] A. Srinivasan, T. Ishizuka, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 894–897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 876–879.
- [165] M. Suzuki, R. Taniguchi, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2004**, 2682–2683.
- [166] I. Gupta, A. Srinivasan, T. Morimoto, M. Togano, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4639–4643; *Angew. Chem. Int. Ed. Ed.* **2008**, *47*, 4563–4567.
- [167] M. Togano, T. Ishizuka, H. Furuta, *Chem. Commun.* **2004**, 2464–2465.
- [168] M. Togano, S. Ikeda, H. Furuta, *Chem. Commun.* **2005**, 4589–4591.
- [169] A. Młodzianowska, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, M. Stępień, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6950–6957.
- [170] J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7394–7407.
- [171] L. Szterenberg, L. Latos-Grażyński, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 474–480.
- [172] M. Togano, J. Konagawa, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3852–3854.
- [173] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 88–98.
- [174] K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1356–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1246–1247.
- [175] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5113–5117.
- [176] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, J. Panek, Z. Latajka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4566–4580.
- [177] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6654–6662.
- [178] C.-H. Hung, C.-Y. Lin, P.-Y. Lin, Y.-J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 129–132.
- [179] J. Reddy, V. G. Anand, *Chem. Commun.* **2008**, 1326–1328.
- [180] E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2036–2048.
- [181] E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8794–8803.
- [182] V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S. W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429–6436.
- [183] B. Sridevi, S. J. Narayanan, R. Rao, T. K. Chandrashekhar, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3669–3677.
- [184] S. Venkatraman, R. Kumar, J. Sankar, T. K. Chandrashekhar, K. Sendhil, C. Vijayan, A. Kelling, M. O. Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1423–1432.
- [185] R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekhar, A. Nag, D. Goswami, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 629–631.
- [186] R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekhar, C. H. Suresh, *Chem. Commun.* **2006**, 4584–4586.
- [187] R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekhar, C. H. Suresh, A. Nag, D. Goswami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16083–16091.
- [188] S. Gokulnath, V. Prabhuraja, J. Sankar, T. K. Chandrashekhar, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 191–200.
- [189] J. L. Sessler, M. Cyr, A. K. Burrell, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9661–9672.
- [190] J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3567–3572.
- [191] N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1933–1936.
- [192] A. Srinivasan, V. G. Anand, S. J. Narayanan, S. K. Pushpan, M. Ravi Kumar, T. K. Chandrashekhar, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8693–8697.
- [193] S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, A. Vij, R. Roy, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3582–3585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3394–3397.
- [194] J. L. Sessler, J. M. Davis, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 989–997.
- [195] J. L. Sessler, P. A. Gale, W.-S. Cho, *Anion Receptor Chemistry*, RSC Publishing, Cambridge, **2006**.

- [196] K. Rachlewicz, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, P. J. Chmielewski, L. Szterenberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 959–967.
- [197] K. Rachlewicz, N. Sprutta, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 969–975.
- [198] L. Szterenberg, L. Latos-Grażyński, *THEOCHEM* **1999**, 490, 33–46.
- [199] G. I. Cardenas-Jiron, C. Venegas, R. Lopez, M. I. Menendez, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 8100–8106.
- [200] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2810–2813.
- [201] M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5714–5722.
- [202] J. L. Sessler, M. C. Hoehner, A. Gebauer, A. Andrievsky, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9251–9260.
- [203] A. Srinivasan, V. R. Anand, S. K. Pushpan, T. K. Chandrashekhar, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1788–1793.
- [204] J. L. Sessler, A. Gebauer, M. C. Hoehner, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1998**, 1835–1836.
- [205] A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4690–4692.
- [206] J. L. Sessler, A. K. Burrell, J. Lisowski, A. Gebauer, M. J. Cyr, V. Lynch, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 725–734.
- [207] A. Krivokapic, A. R. Cowley, H. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1089–1096.
- [208] C. Comuzzi, S. Cogoi, M. Overhand, G. A. Van der Marel, H. S. Overkleef, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 196–204.
- [209] C. Comuzzi, S. Cogoi, L. E. Xodo, *Tetrahedron* **2006**, 62, 8147–8151.
- [210] S. Mori, J.-Y. Shin, S. Shimizu, F. Ishikawa, H. Furuta, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2417–2425.
- [211] S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4909–4918.
- [212] A. Srinivasan, T. Ishizuka, H. Maeda, H. Furuta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2951–2955.
- [213] P. J. Melfi, S. K. Kim, J. T. Lee, F. Bolze, D. Seidel, V. M. Lynch, J. M. Veauthier, A. J. Gaunt, M. P. Neu, Z. Ou, K. M. Kadish, S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5143–5145.
- [214] S. J. Weghorn, J. L. Sessler, V. Lynch, T. F. Baumann, J. W. Sibert, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1089–1090.
- [215] J. L. Sessler, A. Gebauer, A. Guba, M. Scherer, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2073–2076.
- [216] S. Hannah, D. Seidel, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 317, 211–217.
- [217] T. Kohler, M. C. Hodgson, D. Seidel, J. M. Veauthier, S. Meyer, V. Lynch, P. Boyd, P. J. Brothers, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2004**, 1060–1061.
- [218] J. Sessler, P. Melfi, V. M. Lynch, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 287–293.
- [219] P. J. Melfi, S. Camiolo, J. T. Lee, M. F. Ali, J. T. McDevitt, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Dalton Trans.* **2008**, 1538–1540.
- [220] S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, A. Vij, R. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9053–9068.
- [221] A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92, 793–795.
- [222] Y.-S. Xie, K. Yamaguchi, M. Togano, H. Uno, M. Suzuki, S. Mori, S. Saito, A. Osuka, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5604–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5496–5499.
- [223] B. Lament, J. Dobkowski, J. L. Sessler, S. J. Weghorn, J. Waluk, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3039–3045.
- [224] J. L. Sessler, D. Seidel, C. Bucher, V. Lynch, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3743–3752.
- [225] R. Kumar, R. Misra, T. K. Chandrashekhar, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4847–4850.
- [226] M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4414–4417.
- [227] Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8071–8075.
- [228] M. Kozaki, J. P. Parakka, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3657–3661.
- [229] A. Gebauer, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **1993**.
- [230] S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1637–1645.
- [231] S. J. Narayanan, A. Srinivasan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, M. O. Senge, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2357–2360.
- [232] D. Wu, A. Descalzo, F. Weik, F. Emmerling, Z. Shen, X.-Z. You, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 199–203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 193–197.
- [233] A. Srinivasan, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 878–879.
- [234] M. Suzuki, M. C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1754–1759.
- [235] A. Gossauer, *Chimia* **1983**, 37, 341–342.
- [236] M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. C. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. Cavaleiro, *Chem. Commun.* **1999**, 385–386.
- [237] C. Brückner, E. D. Sternberg, R. W. Boyle, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1997**, 1689–1690.
- [238] S. Shimizu, J. Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 82–86; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 78–82.
- [239] K. Youfu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4381–4384.
- [240] M. Suzuki, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2005**, 3685–3687.
- [241] H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 932–935.
- [242] T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Y. Kim, D. W. Cho, D. H. Jeong, S. K. Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12856–12861.
- [243] M. Suzuki, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 196–202.
- [244] S. Mori, S. Shimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4127–4129.
- [245] M. Suzuki, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 464–465.
- [246] R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekhar, B. S. Joshi, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1153–1160.
- [247] H. Rath, V. G. Anand, J. Sankar, S. Venkatraman, T. K. Chandrashekhar, B. S. Joshi, C. L. Khetrapal, U. Schilde, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3531–3533.
- [248] M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3930–3933.
- [249] M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Unpublished data*.
- [250] H. Rath, J. Sankar, V. PrabhuRaja, T. K. Chandrashekhar, B. S. Joshi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5445–5448.
- [251] S. Saito, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9095–9102.
- [252] S. Saito, K. Furakawa, A. Osuka, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8230–8233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8086–8089.
- [253] P. J. Chmielewski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1399–1401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1359–1361.
- [254] T. Kohler, Z. P. Ou, J. T. Lee, D. Seidel, V. Lynch, K. M. Kadish, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 85–89; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 83–87.
- [255] G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948–949.
- [256] V. G. Anand, S. Venkatraman, H. Rath, T. K. Chandrashekhar, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2282–2290.
- [257] H. Rath, J. Sankar, H. PrabhuRaja, T. K. Chandrashekhar, B. S. Joshi, R. Roy, *Chem. Commun.* **2005**, 3343–3345.
- [258] H. Xu, G. Yu, W. Xu, Y. Xu, G. Cui, D. Zhang, Y. Liu, D. Zhu, *Langmuir* **2005**, 21, 5391–5395.
- [259] M. Stępień, B. Donnio, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1453–1457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1431–1435.

- [260] L. R. Eller, M. Stępień, C. J. Fowler, J. T. Lee, J. L. Sessler, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11020–11021.
- [261] J. M. Lintuluoto, K. Nakayama, J.-i. Setsune, *Chem. Commun.* **2006**, 3492–3494.
- [262] M. Mori, J.-i. Setsune, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 244–245.
- [263] J.-i. Setsune, M. Mori, T. Okawa, S. Maeda, J. M. Lintuluoto, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 166–174.
- [264] S. Shimizu, Y. Tanaka, K. Youfu, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3792–3795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3726–3729.
- [265] H. Hata, Y. Kamimura, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1169–1172.
- [266] M. Mori, T. Okawa, N. Iizuna, K. Nakayama, J. M. Lintuluoto, J.-i. Setsune, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3579–3582.
- [267] L. Łatos-Grażyński, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5234–5238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5124–5128.
- [268] E. Vogel, M. Michels, L. Zander, J. Lex, N. S. Tuzun, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2964–2969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2857–2862.
- [269] G. Hohlneicher, D. Bremm, J. Wytko, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, M. Michels, J. Lex, E. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5636–5642.
- [270] Y. Tanaka, H. Shinokubo, Y. Yoshimura, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5674–5685.
- [271] J. L. Sessler, D. Seidel, A. Gebauer, V. Lynch, K. A. Abboud, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 1419–1424.
- [272] Y. Kamimura, S. Shimizu, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1620–1628.
- [273] Y. Tanaka, J. Y. Shin, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1341–1349.
- [274] J.-i. Setsune, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12405–12406.
- [275] F. Zhang, G. Götz, H. D. Winkler, C. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6758–6762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632–6635.
- [276] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623–3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–4386.
- [277] J.-i. Setsune, M. Toda, T. Yoshida, *Chem. Commun.* **2008**, 1425–1427.
- [278] C. Ikeda, N. Sakamoto, T. Nabeshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4601–4604.
- [279] V. G. Anand, S. Saito, S. Shimizu, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7410–7414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7244–7248.
- [280] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276.
- [281] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2972–2981.