

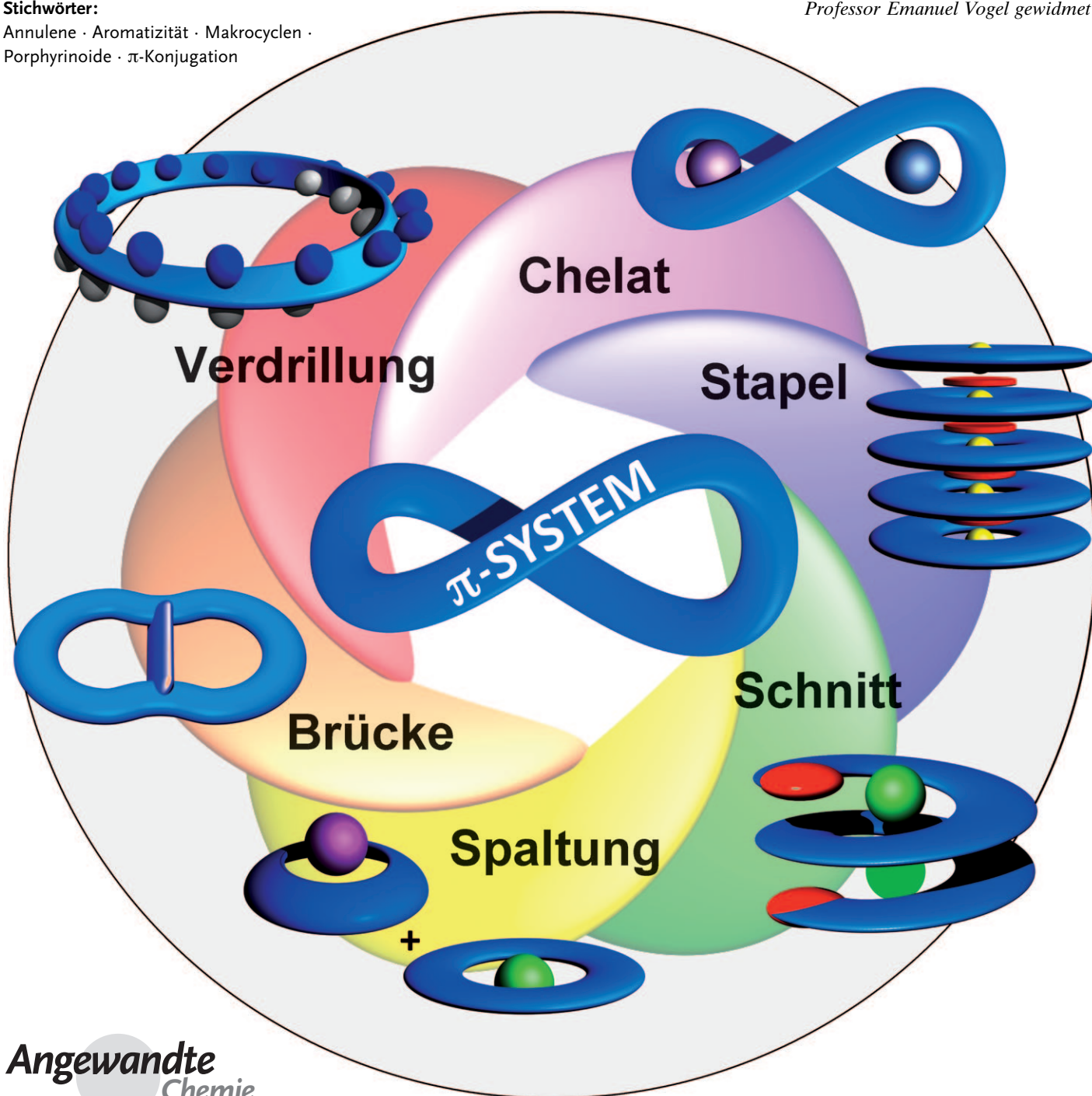
Expandierte Porphyrine: überraschende Strukturen, elektronische Eigenschaften und Reaktivitäten

Shohei Saito und Atsuhiko Osuka*

Stichwörter:

Annulene · Aromatizität · Makrocyclen · Porphyrinoide · π -Konjugation

Professor Emanuel Vogel gewidmet



Die Chemie von expandierten Porphyrinen, den höheren Homologen der Porphyrine, wurde im Laufe der letzten drei Jahrzehnte ausgiebig untersucht. Expandierte Porphyrine weisen Strukturen, elektronische Eigenschaften, Reaktivitäten und ein Koordinationsverhalten auf, die sich gänzlich von denen der Porphyrine unterscheiden. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde immer deutlicher, dass expandierte Porphyrine im Hinblick auf ihre Aromatizität und die Koordination an mehrere Metallionen oder als funktionelle Farbstoffe, nichtlinear-optische Materialien, Ionenrezeptoren, stabile organische Radikale und vieles mehr äußerst attraktiv sind. Kontinuierlich tauchen expandierte Porphyrine mit überraschenden neuen Strukturen und Eigenschaften auf. Letzteres wird durch die einfache Synthese Möbius-aromatischer und sogar antiaromatischer Systeme mit verdrillten Molekülstrukturen besonders deutlich. Hier werden Fortschritte auf dem Gebiet der expandierten Porphyrine seit dem Erscheinen des Aufsatzes von Sessler und Seidel im Jahr 2003 dargelegt.

1. Einleitung

1.1. Porphyrin

Die Porphyrine **1** spielen eine lebenswichtige Rolle in natürlichen Systemen. Sie sind in unserer Welt allgegenwärtig und werden als „Pigmente des Lebens“ bezeichnet. Tatsächlich ist das Leben in hohem Maße von biologischen Prozessen abhängig, die von porphyrinhaltigen Proteinen oder Coenzymen vollzogen oder katalysiert werden. Es ist überflüssig, auf die Schlüsselrolle von Chlorophyll in der Photosynthese einzugehen, ebenso wie auf die Tatsache, dass bei der Photosynthese produzierter Sauerstoff auf verschiedene Arten von Hämproteinen transportiert, aufbewahrt und reduziert wird. Daher ist es als selbstverständlich anzusehen, dass Porphyrine sowohl für die Grundlagenforschung als auch auf anwendungsorientierten Gebieten von großem Interesse bleiben.^[1]

Das Porphyringerüst besteht aus vier coplanaren Pyrrol-untereinheiten, die durch Methinbrücken über ihre α -Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind. In dem so erhaltenen quadratisch-planaren Gerüst sind die resultierenden Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen und Stickstoffatomen der Pyrrolringe auch strukturell wichtig (Schema 1). Diese Strukturen können über ihre vier nach innen gerichteten Stickstoffatome als effektive dianionische Liganden für verschiedene Metallionen dienen. Dadurch werden Metalloporphyrine gebildet, von denen einige katalytische Funktio-

nen in wichtigen Synthesereaktionen erfüllen. Porphyrine gehen oftmals einfache Elektronentransferreaktionen ein, die zur Erzeugung ihrer Kation- oder Anionradikale führen, was ihre relativ niedrigen LUMO- und hohen HOMO-Niveaus widerspiegelt. Die meisten Porphyrine liegen als konjugierte cyclische aromatische Systeme mit 18 π -Elektronen vor, aber es gibt einige wenige Beispiele von antiaromatischen oder nichtaromatischen 16 π - oder 20 π -Elektronen-Spezies.^[2]

1.2. Definition expandierter Porphyrine

Die einfachste Definition für expandierte Porphyrine ist „Porphyrinoide, die größer als Porphyrin sind“ (Abbildung 1).^[3,4] Hierbei handelt es sich allerdings um keine strikte Definition, da der Begriff „Porphyrinoid“ selbst nicht eindeutig definiert ist. In ihrem Aufsatz aus dem Jahr 2003

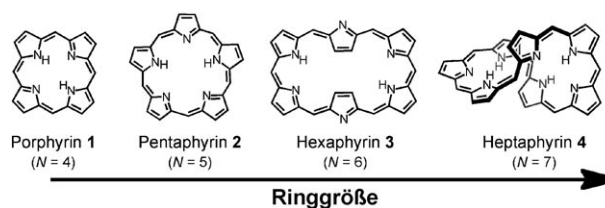
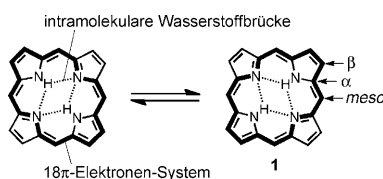


Abbildung 1. Porphyrin und expandierte Porphyrine. N steht für die Zahl an Pyrroluntereinheiten.



Schema 1. Porphyrin-Tautomerie.

[*] S. Saito, Prof. A. Osuka
Department of Chemistry
Graduate School of Science, Kyoto University (Japan)
E-Mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4433
2. Synthese und Stabilität	4438
3. Metallkomplexe	4442
4. Chemische Reaktivität	4447
5. Bindung von Ionen	4451
6. Chirale Achter-Strukturen	4452
7. Topologie und Aromatizität	4453
8. Organische Radikale	4459
9. Andere Themen	4459
10. Zusammenfassung und Ausblick	4460

schlugen Sessler und Seidel als Definition für expandierte Porphyrine vor: „*Makrocyclen, die Pyrrol-, Furan-, Thio- phen- oder andere heterocyclische Untereinheiten enthalten, die entweder direkt oder über ein oder mehrere Spaceratome so miteinander verknüpft sind, dass der innere Ring aus mindestens 17 Atomen besteht*“.^[3b] Auf der Grundlage dieser Definition diskutierten sie die Chemie expandierter Porphyrine in der Reihenfolge der Ringgröße. In diesem Aufsatz werden wir expandierte Porphyrine aus einem anderen Blickwinkel betrachten, indem wir uns mit ihrer Synthese, Struktur, Koordinationschemie, Reaktivität, Fähigkeit zur Bindung von Metallionen, Chiralität und Aromatizität sowie mit ihren photochemischen Eigenschaften auseinandersetzen. Dabei werden wir uns zum größten Teil auf vollständig auf Pyrrol beruhende expandierte Porphyrine konzentrieren. Verwandte makrocyclische Systeme wie am Grundgerüst modifizierte expandierte Porphyrine,^[5] expandierte Porphyrine mit Schiff-Base-Einheiten,^[6] Calixpyrrole^[7] und Calix[n]phyrine^[8] werden trotz ihres beachtlichen Erfolgs in den letzten Jahren nicht berücksichtigt.

1.3. Nomenklatur

Die von Franck und Nonn vorgeschlagene systematische Nomenklatur für Porphyrin-Analoga^[9] ist auch für expandierte Porphyrine geeignet. Gemäß dieser Nomenklatur besteht der Name eines expandierten Porphyrins aus drei Teilen: 1) einem Namen für das Gerüst, der die Zahl an Pyrroleinheiten bezeichnet. So werden die Bezeichnungen Pentaphyrin **2**, Hexaphyrin **3** und Heptaphyrin **4** für expandierte Porphyrine mit fünf, sechs bzw. sieben Pyrroleinheiten verwendet; 2) der Zahl an π -Elektronen der effektiven makrocyclischen Konjugation, vorangestellt in eckigen Klammern, und 3) der Zahl an verbrückenden Kohlenstoffatomen zwischen den gerüstbildenden Pyrroleinheiten, nachgestellt in runden Klammern beginnend mit der größten Ziffer. Dieser Nomenklatur entsprechend werden Porphyrin **1** und Hexaphyrin **3** als [18]Porphyrin(1.1.1.1) und [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) bezeichnet. In diesem Aufsatz werden einige expandierte Porphyrine gemäß ihrer Farbe benannt, darunter „Sapphyrin“ für [22]Pentaphyrin(1.1.1.1.0) **5**, „Amethyrin“ für [24]Hexaphyrin(1.0.0.1.0.0) **6**^[10] und „RUBYrin“ für [26]Hexaphyrin(1.1.0.1.1.0) **7** (Abbildung 2).^[11]

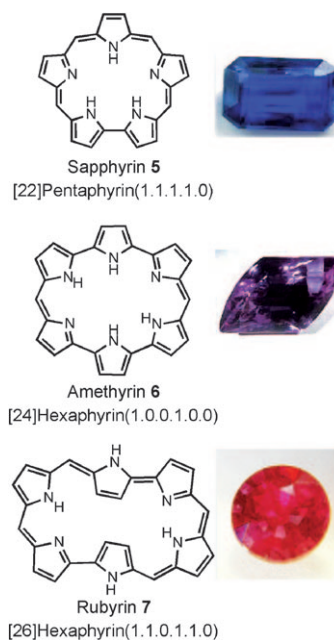


Abbildung 2. Die expandierten Porphyrine **5**, **6** und **7**: systematische und von der Farbe abgeleitete Namen.

1.4. Kurzer geschichtlicher Überblick

Der historische Hintergrund expandierter Porphyrine und verwandter Systeme wird in Abbildung 3 zusammengefasst. Anders als die Chemie der Porphyrine befindet sich die Chemie der expandierten Porphyrine noch in einem rudimentären Stadium. Sie begann mit der zufälligen Entdeckung von Sapphyrin **5** durch Woodward et al. im Jahr 1966, der erst im Jahr 1983 eine entsprechende Veröffentlichung folgte.^[12] In der frühen Entwicklungsphase (1966–1990) kamen die meisten Beiträge zu Sapphyrinen von Johnson et al.,^[13] über vinyloge Porphyrine (die auch „Platyryne“ genannt werden) wie **8**^[14] und **12** von LeGoff und Franck et al.^[18] zu Uranyl-superphthalocyanin **9** von Day und Marks et al.,^[15] über Pentaphyrine, Hexaphyrine und deren Metallkomplexe **10** von Gossauer et al.^[16] und über Porphyrinisomere wie Porphycen **11** und Corrphycen von Vogel et al.^[17] Diese Arbeiten wurden 1999 von Jasat und Dolphin in einem Aufsatz zusammengefasst.^[4a] Wir sind der Ansicht, dass die Renaissance expandierter Porphyrine im Wesentlichen Sessler zu verdanken ist, der 1988 eine Publikationen über Texaphyrin **13**^[19a]



Shohei Saito, geboren 1982 in Tokio, studierte Chemie an der Universität Kyoto unter der Anleitung von Prof. Dr. A. Osuka. Nach seiner Promotion über die Entwicklung großer expandierter Porphyrine als flexible konjugierte π -Systeme im Jahr 2010 trat er der Gruppe von Prof. S. Yamaguchi an der Universität Nagoya als Assistant Professor bei.



Atsuhiko Osuka, geboren 1954 in Aichi, promovierte 1982 an der Universität Kyoto. Seine akademische Karriere begann er 1979 als Assistant Professor an der Ehime University. Er wechselte 1984 an die Universität Kyoto, wo er 1996 Professor wurde. Im Jahr 1999 erhielt er den Japanese Photochemistry Award und 2010 den Chemical Society of Japan Award. Sein Forschungsinteresse gilt vielen Aspekten der Synthese neuer Porphyrinoide mit interessanten Strukturen, Eigenschaften und Funktionen.

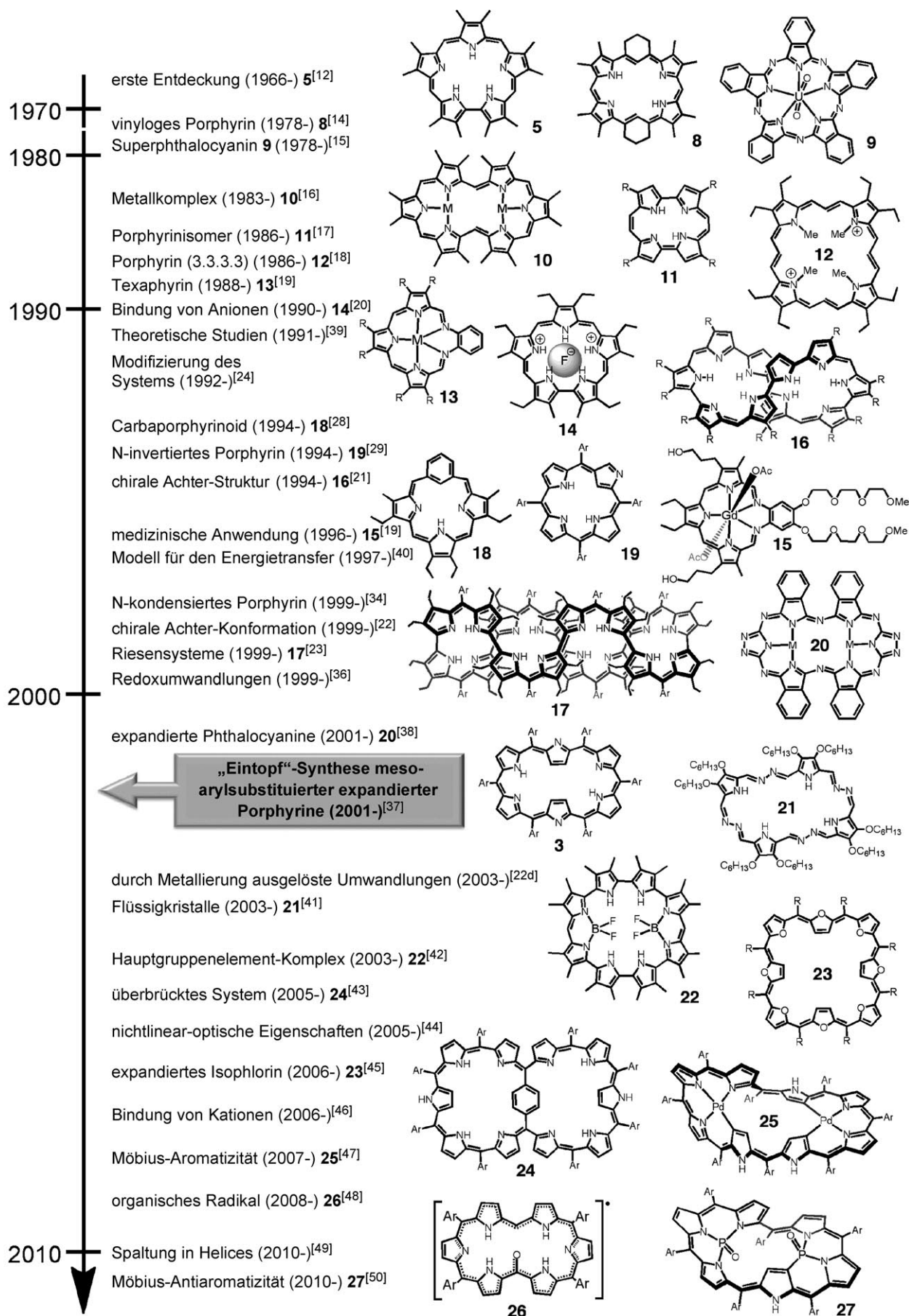


Abbildung 3. Historischer Überblick zu expandierten Porphyrinen und verwandten Porphyrinoiden.

verfasste und 1990 eine verbesserte Synthese von Sapphyrin **14** vorstellte.^[20a] Er erkannte auch das Potential dieser expandierten Porphyrine auf vielen Gebieten einschließlich der Anionenerkennung, der photodynamischen Therapie (PDT), funktionellen Farbstoffen, der Aromatizität und der Magnetresonanztomographie (magnetic resonance imaging, MRI).^[10,19,20] Im Speziellen entwickelte diese Arbeitsgruppe den wasserlöslichen Texaphyrin-Gadolinium(III)-Komplex **15**, der in der Medizin als Motexafin Gadolinium (MGd) bezeichnet wird und ein vielversprechendes Antikrebsmittel mit hohem MRI-Kontrast ist.^[19] Darüber hinaus beschrieben sie [40]Decaphyrin(1.0.1.0.0.1.0.1.0.0) **16** (Turcasarin) als den ersten Decapyrrol-Makrocyclen mit Achter-Form; **16** liegt in zwei helikalen Konformationen vor, die sich bei Raumtemperatur langsam ineinander umwandeln.^[21] Ähnliche chirale helikale Konformationen wurden von Vogel et al. für Octaphyrine gefunden. Diese Arbeiten gipfelten in neuartigen, durch Metallierungen ausgelösten Gerüstumlagerungen großer expandierter Porphyrine (Abschnitt 4).^[22] Ein bemerkenswertes Beispiel sind die von Setsune et al. durch Röntgenstrukturanalysen charakterisierten, in hohem Maße verdrehten riesigen expandierten Porphyrine [64]Hexadecaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0) **17**.^[23]

Expandierte Porphyrine mit einem modifizierten Gerüst, die andere Heterocyklen wie Thiophen, Furan, Selenophen und Tellurophen anstelle von Pyrrol enthalten, wurden seit der frühen Berichte von Ibers, Cava, Vogel und deren Mitarbeitern emsig weiterentwickelt.^[24] Neue Beiträge hierzu kommen hauptsächlich aus den Gruppen von Chandrashekar,^[5] Latos-Grażyński^[25] und Lee.^[26]

Ein anderes wichtiges Forschungsgebiet sind die Carba-porphyrinoide, in denen ein oder mehrere Pyrrolringe durch Carbocyclen^[25d,27] oder N-invertierte Pyrroleinheiten ersetzt wurden.^[4c] Diese faszinierenden Moleküle können Metallkomplexe in seltenen hohen Oxidationsstufen stabilisieren. Berlin und Breitmaier synthetisierten 1994 erstmals *meta*-Benziporphyrin **18**, das von Lash und Mitarbeitern ausführlich untersucht wurde.^[28] Im gleichen Jahr wurden die N-invertierten Porphyrine (N-confused porphyrins, NCPs) **19** unabhängig voneinander von Furuta und Latos-Grażyński und deren Mitarbeitern entdeckt.^[29] Im Anschluss daran wurde die Chemie der Carba-porphyrinoide aktiv von Furuta et al.,^[4c,30,34] Lash et al.^[31,33] und Latos-Grażyński et al.^[32] weiterentwickelt. Neue interessante Beispiele sind Azuliporphyrine,^[33] Benziporphyrin-Analoga^[32a] und N-kondensierte Porphyrine (N-fused porphyrins, NFPs).^[34] Auch expandierte Analoga von N-invertierten Porphyrinen und Carba-porphyrinen werden heutzutage aktiv erforscht.^[35]

Torres und Kobayashi und deren Mitarbeiter haben unabhängig voneinander expandierte Phthalocyanine wie **20** synthetisiert,^[38] wobei die schwierigen Synthesen dieser Klasse von Makrocyclen eine rasche Weiterentwicklung hemmten.

Cavaleiro et al. beschrieben 1999 in einer wichtigen Publikation die Isolierung und Charakterisierung des *meso*-arylsubstituierten [26]Hexaphyrins **3** und des [28]Hexaphyrins **37**.^[36] Kurz darauf gelang den Autoren eine einfache Eintopfsynthese für eine Serie *meso*-arylsubstituierter expandierter Porphyrine einschließlich **3**.^[37] Dieses Verfahren

ermöglichte uns den Beginn einer systematischen Untersuchung der Chemie *meso*-arylsubstituierter expandierter Porphyrine.

1.5. Allgemeine Eigenschaften

1.5.1. Generelle Merkmale

Die Strukturen expandierter Porphyrine haben zwei Gemeinsamkeiten: 1) ein großes und flexibles annulenartiges konjugiertes π -Elektronensystem und 2) regelmäßig angeordnete ineinander umwandelbare Amin/Imin-Pyrroleinheiten, die verschiedene Zustände des π -Elektronensystems des Makrocyclen, unterschiedliche Metallkoordinationen und intra- und/oder intermolekulare Wasserstoffbrücken ermöglichen. Das zuerst genannte Merkmal hat eine gute Löslichkeit und einen hohen Grad an Aromatizität zur Folge sowie einmalige photophysikalische Eigenschaften einschließlich intensiver Absorptionen im sichtbaren Bereich ($\epsilon \approx 50\,000$ bis $380\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ^[48a]; Abbildung 4), eines hohen Zwei-Photo-

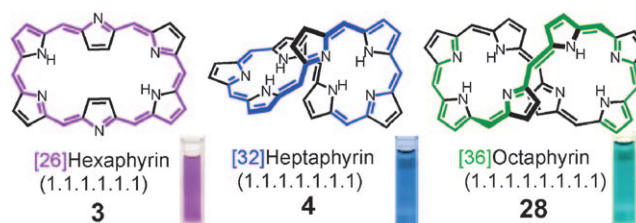
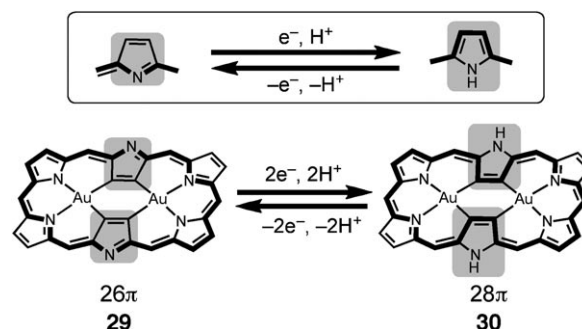


Abbildung 4. Große Makrocyclen mit π -Konjugation und die leuchtenden Farben ihrer Lösungen.

nen-Absorptionsquerschnitts ($\sigma^{(2)} \approx 1000$ bis $13\,000\text{ GM}$)^[51,52] und einer Fluoreszenz im NIR-Bereich.^[44,46,35g,54f,56b] Das zweite Merkmal ermöglicht die einfache Umwandlung von zwei verschiedenen neutralen Redoxzuständen ineinander (Schema 2), die Bildung von Metallkomplexen, die Bindung von Anionen und eine Porphyrin-artige Tautomerie (Abbildung 5).

1.5.2. Flexible Konformation

Da die elektronischen und optischen sowie die Koordinationseigenschaften expandierter Porphyrine von deren



Schema 2. Wechsel zwischen den stabilen Redoxzuständen **29** und **30**.

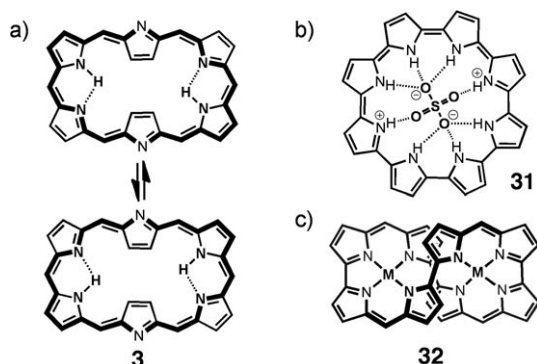


Abbildung 5. Funktionen der Pyrrol-Stickstoffatome: a) Intramolekulare Wasserstoffbrücken und Tautomerie, b) Bindung von Anionen und c) Metallkoordination.

Konformation abhängen, ist eine Kontrolle über die Konformation äußerst wichtig. Die Konformationen expandierter Porphyrine werden von den folgenden Faktoren bestimmt: 1) den intrinsischen strukturellen Einschränkungen, die durch die Notwendigkeit zur Bildung einer konjugierten cyclischen Struktur gegeben sind, 2) den peripheren Substituenten in den β - und/oder *meso*-Positionen, 3) den intra-/intermolekularen Wasserstoffbrücken, 4) der Polarität des Lösungsmittels und, noch stärker, der Fähigkeit des Lösungsmittels, als Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor zu wirken, 5) der Temperatur und 6) dem aromatischen/anti-aromatischen Charakter des π -Elektronensystems. Konformationsänderungen von flexiblen *meso*-arylsubstituierten Sapphyrinen wurden sowohl für den neutralen als auch für protonierte Zustände von Latos-Grażyński et al. herausgearbeitet.^[53] Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Konformation von dem aromatischen/antiaromatischen Charakter ist die Möbius-Aromatizität zu einem interessanten Thema geworden, da expandierte Porphyrine mit $4n\pi$ -Elektronen für gewöhnlich verdrehte Achter-Konformationen einnehmen, aber nach einer geeigneten Anregung eine verdrehte Möbius-Konformation bevorzugen (siehe Abschnitt 7).

Einflüsse auf die Konformation wurden am ausführlichsten an den [26]Hexaphyrinen (1.1.1.1.1.1) **3** untersucht,^[16,36,54] weswegen hier eine detaillierte Besprechung dieser Spezies erfolgt. Zwei Hauptkonformationen konnten identifiziert werden: eine Rechteck-Konformation (Abbildung 6a) und eine Hantel-Konformation (Abbildung 6b). Im Laufe dieser Untersuchungen wurde erkannt, dass die meisten der *meso*-arylsubstituierten [26]Hexaphyrine eine Rechteck-Konformation einnehmen, in der zwei Pyrrolringe in der Mitte der langen Kanten nach außen gekehrt vorliegen, während die restlichen vier Pyrrolringe nach innen weisen, wo sie intramolekulare Wasserstoffbrücken eingehen. Diese Struktur ist nahezu planar, was ihre stark ausgeprägte 26π -Aromatizität bedingt, wenngleich die Planarität aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den inneren β -Protonen der invertierten Pyrrolringe geringer ist als bei Porphyrin. Eine Hantel-Konformation könnte aufgrund ihrer vier Wasserstoffbrücken gegenüber einer Rechteck-Konformation bevorzugt werden, wäre aber wegen der sterischen Abstoßung zwischen den nach innen gerichteten *meso*-Substituenten unvorteilhaft.

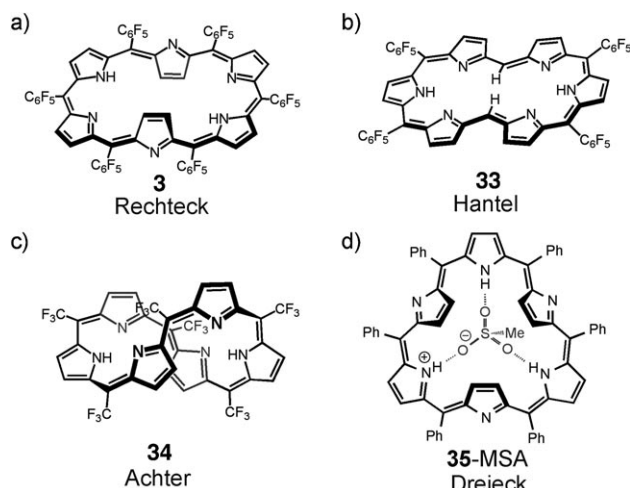
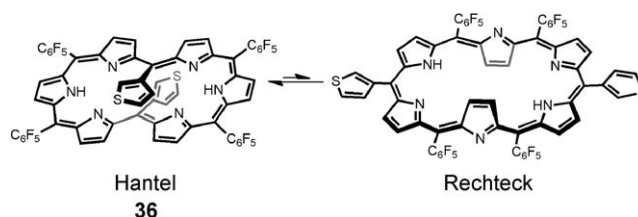


Abbildung 6. Verschiedene Konformationen von [26]Hexaphyrinen (1.1.1.1.1.1).

Unterdessen konnte für 5,20-*meso*-Thien-3-yl-10,15,25,30-*meso*-pentafluorphenyl-substituiertes [26]Hexaphyrin **36** eine Umwandlung zwischen Hantel- und Rechteck-Konformation direkt nachgewiesen werden (Schema 3). Die Konformere



Schema 3. Konformerengleichgewicht von **36**.

dieses Hexaphyrins liegen in einem Gleichgewicht vor, da die sterische Abstoßung der nach innen gerichteten *meso*-Arylgruppen in der Hantel-Konformation durch einen weniger sperrigen Thien-3-yl-Substituenten abgeschwächt wurde.^[54a] Der Extremfall, das in diesen Positionen unsubstituierte 5,10,20,25-Pentafluorphenyl-substituierte [26]Hexaphyrin **33**, liegt in einer starren, streng planaren Hantel-Konformation (Abbildung 6b) mit effektiven Wasserstoffbrücken vor. Als Konsequenz der begünstigten planaren Konformation weist dieses Hexaphyrin eine besonders scharfe und intensive Soret-Bande auf ($\epsilon = 380\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 549\text{ nm}$).^[48a] Die überwiegend planare Rechteck-Konformation von Hexakis(pentafluorphenyl)hexaphyrin kann somit größtenteils unter dem Aspekt erheblicher sterischer Wechselwirkungen zwischen den beiden gegenüberstehenden Pentafluorphenyl-Substituenten in einer Hantel-Konformation verstanden werden. Mit der gleichen Begründung kann die beobachtete Hantel-Konformation von β -alkylsubstituierten Hexaphyrinen mit der sterischen Hinderung der β -Alkylsubstituenten in der Rechteckform erklärt werden.^[16]

Achter-Konformationen (Abbildung 6c) kommen im Fall von [26]Hexaphyrinen (1.1.1.1.1.1) relativ selten vor, werden

aber beobachtet, sofern sperrige Substituenten in den *meso*-und/oder β -Positionen vorhanden sind, zum Beispiel bei dem *meso*-CF₃-substituierten [26]Hexaphyrin **34**.^[54c] In den Achter-Strukturen bleibt noch eine schwache 26 π -Aromatizität erhalten.^[55] Ein interessanter Fall ist ein *meso*-phenyl-substituiertes [26]Hexaphyrin, das nach Protonierung mit Methansulfonsäure (MSA) zu **35**-MSA die Dreieck-Konformation annimmt (Abbildung 6d und Schema 5).^[35g]

Die konformativen Eigenschaften der [28]Hexaphyrine(1.1.1.1.1.1) **37** sind komplizierter, da die Makrocyclen, die ein System mit 4n π -Elektronen aufweisen, einfach verdrehte Möbius-Konformationen gegenüber planaren Rechteck- und Hantel-Konformationen (den sogenannten Hückel-Konformationen) bevorzugen (Abbildung 7).^[47c] Dies wird nachfolgend ausführlich erörtert.

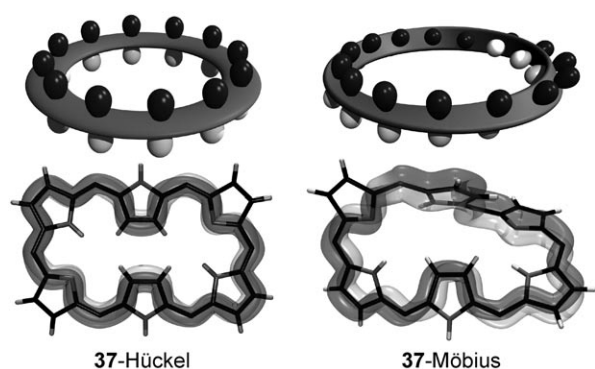


Abbildung 7. Die wichtigsten Konformere von **37**. Links: das rechteckige Hückel-Konformer **37**-Hückel. Rechts: das Möbius-Konformer **37**-Möbius.

Im Allgemeinen werden die Flexibilität und Komplexität der Konformationen für größere expandierte Porphyrine offensichtlicher. Bisher wurde eine begrenzte Zahl großer expandierter Porphyrine genau charakterisiert, zum Beispiel das helikale Turcasarin **16** von Sessler et al.,^[21] das helikale [64]Hexadecaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0.1.0) **17** von Setsune et al.,^[23] das planare und aromatische, am Gerüst modifizierte [34]Octaphyrin von Chandrashekar et al.,^[5c] das achtförmige [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) von Vogel et al.,^[22a] das halbmondförmige [44]Decaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1.1) **40** von Osuka et al.^[57f] und das intramolekular helikale [56]Dodecaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1) **47** von Osuka et al.^[57g] In diesem Aufsatz werden die Details dieser Thematik nicht behandelt.

2. Synthese und Stabilität

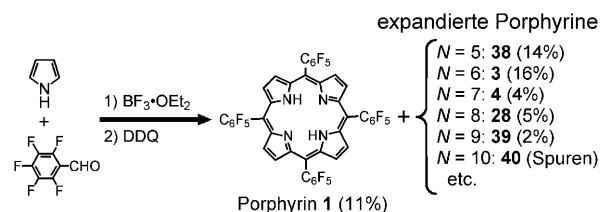
Zunächst wurden überwiegend alkylsubstituierte expandierte Porphyrine untersucht, die durch klassische säurekatalysierte Kondensationen oder oxidative Kupplungen der entsprechenden Oligopyrrolvorstufen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 3 und Abschnitt 2.1.2. und 2.1.3.). β -Alkylierte expandierte Porphyrine ohne *meso*-Substituenten sind unter Umgebungsbedingungen manchmal instabil.^[16] Dage-

gen sind *meso*-arylsubstituierte expandierte Porphyrine meist stabil, so lange elektronenziehende Substituenten gewählt werden. Diese Verbindungen wurden auf verschiedene Arten untersucht.

2.1. Allgemeine Synthesemethoden

2.1.1. Direkte Synthese aus Aldehyden und Pyrrolen

Osuka et al. beschrieben 2001 eine einfache Eintopfsynthese einer Serie von *meso*-Pentafluorphenyl-substituierten expandierten Porphyrinen (Schema 4, Abbildung 8).^[37b] In dieser Synthese wurde die Rothmund-Lindsey-Vorschrift für



Schema 4. Synthese *meso*-arylierter expandierter Porphyrine im Eintopfverfahren nach einer modifizierten Rothmund-Lindsey-Methode. N ist die Zahl an Pyrroleinheiten.

die BF₃·OEt₂-katalysierte Kondensation von Pyrrol und 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd bei einer Konzentration von 67 mM angewendet und anschließend eine Oxidation mit DDQ durchgeführt. Pentafluorbenzaldehyd führte zu den besten Ergebnissen, was hauptsächlich auf die Stabilität von sowohl den intermediär vorliegenden expandierten Porphyrinogenen gegen eine Acidolyse als auch von den Porphyrinen gegen eine Oxidation zurückzuführen ist. Diese expandierten Porphyrine haben einfache ¹H-NMR-Spektren, weil die *meso*-Arylsubstituenten keine zusätzlichen Signale ergeben. Nach ausführlichen Untersuchungen wird angenommen, dass lediglich 2,6-disubstituierte elektronenarme Arylaldehyde expandierte Porphyrine bilden können und weder 2-substituierte noch 2,6-unsubstituierte Arylaldehyde zu expandierten Porphyrinen reagieren. Diesen Überlegungen entsprechend wurde die Bildung von N-kondensiertem [22]Pentaphyrin und [26]Hexaphyrin durch eine ähnliche Reaktion mit 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin-5-carbaldehyd beschrieben (Schema 6).^[56a] Vor kurzem jedoch veröffentlichten Imahori et al. einen Beitrag zur Synthese einiger expandierter Porphyrine durch eine TFA-katalysierte Reaktion von Pyrrol mit 3,5-Bis(trifluormethyl)benzaldehyd.^[56b] Da diese Reaktion lediglich in Gegenwart von BF₃·OEt₂ als Katalysator ein Porphyrin ergab, wurde die Verwendung von Trifluoracetationen als Templat für die Bildung expandierter Porphyrine in Betracht gezogen (Schema 6).

Die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen für *meso*-arylsubstituierte expandierte Porphyrine sind in Abbildung 8 zu sehen. Größere Makrocyclen neigen dazu, verzerrte nichtplanare Konformationen einzunehmen.

In diesem Zusammenhang ist die auffällige Instabilität von *meso*-Phenylhexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **35** erwähnenswert.

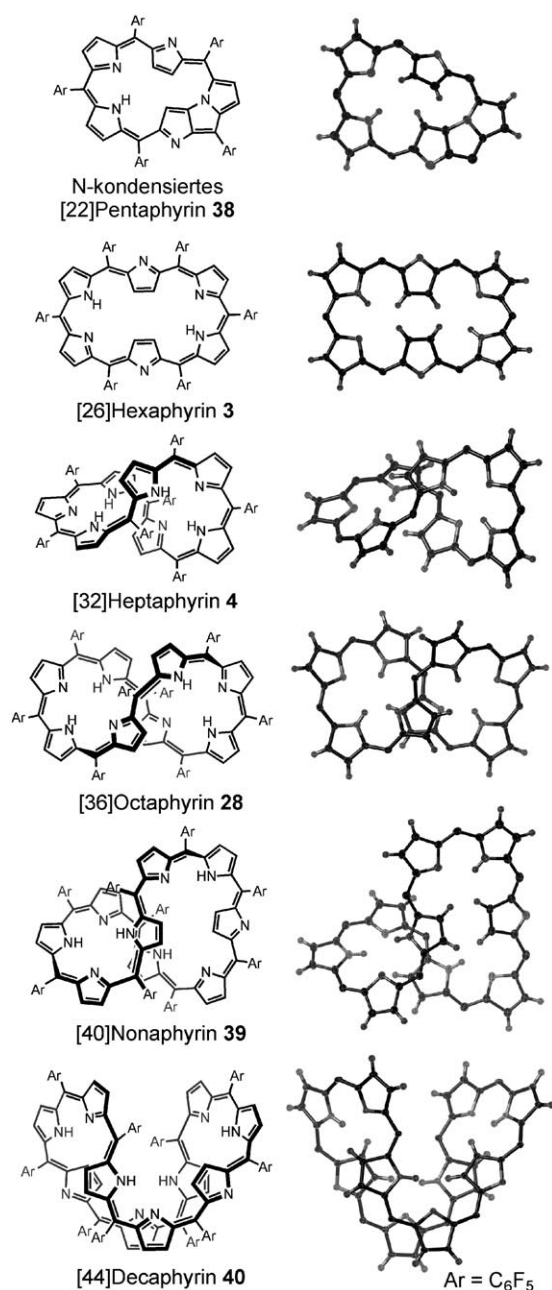
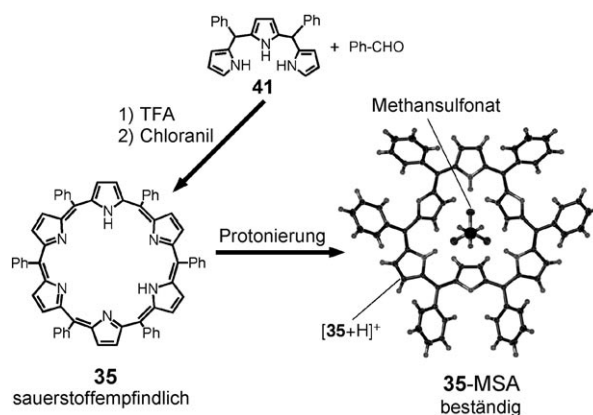


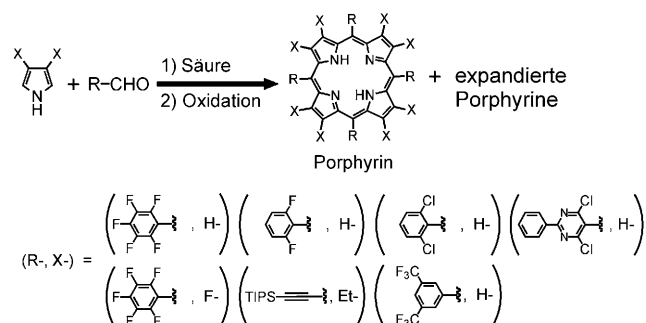
Abbildung 8. Strukturen von *meso*-C₆F₅-substituierten erweiterten Porphyrinen im Festkörper. (Die *meso*-C₆F₅-Substituenten sind nicht abgebildet.)

Dolphin et al. beschrieben 1997 die Synthese von *meso*-Phenylhexaphyrin aus *meso*-Phenyltripyrrol **41**. Die mangelnde Beständigkeit gegen Luft erschwerte jedoch eine vollständige Charakterisierung.^[58] Kürzlich untersuchten wir die Synthese dieses Hexaphyrins noch einmal und konnten diese Instabilität der neutralen Form gegen Luft bestätigen. Außerdem gelang es uns, dieses Hexaphyrin unter Inertgas aufzubewahren und seine Stabilität durch Protonierung deutlich zu verbessern, was vermutlich auf eine höhere Beständigkeit gegen Sauerstoff zurückzuführen war. Interessanterweise wurde für die protonierte Form **35**-MSA eine Dreieck-Struktur ermittelt (Schema 5).^[35g]

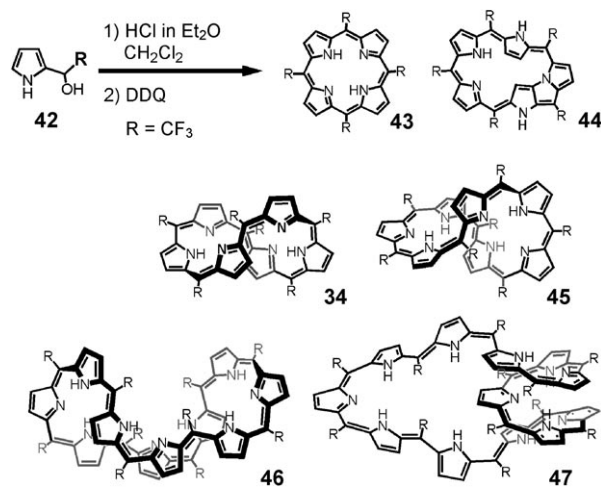


Schema 5. Synthese des *meso*-phenylierten Hexaphyrins **35** und Struktur der protonierten Form **35**-MSA im Kristall.

Perfluorierte erweiterte Porphyrine konnten auf ähnliche Weise durch eine Kondensation von 3,4-Difluorpyrrol mit Pentafluorbenzaldehyd hergestellt werden (Schema 6).^[56c] *Meso*-trifluormethylsubstituierte erweiterte Porphyrine wurden ebenfalls durch eine säurekatalysierte Kondensation aus 2-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxyethyl)pyrrol **42** synthetisiert (Schema 7).^[54c] Für Decaphyrin **46** und Dodecaphyrin **47**



Schema 6. Rothemund-Lindsey-Synthese expandierter Porphyrine.



Schema 7. Synthese von *meso*-CF₃-substituierten erweiterten Porphyrinen.

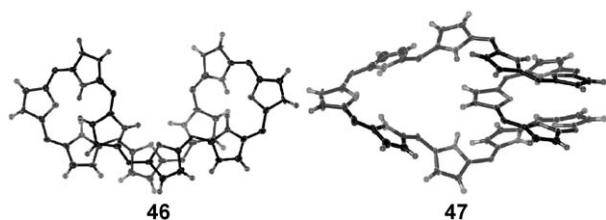
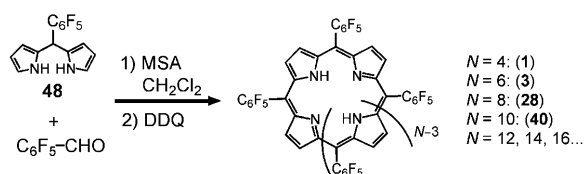


Abbildung 9. Strukturen von *meso*-CF₃-substituiertem [46]Decaphyrin **46** und [56]Dodecaphyrin **47** im Festkörper. (Die *meso*-CF₃-Substituenten sind nicht abgebildet.)

wurden stark verzerrte Strukturen nachgewiesen (Abbildung 9). Als weitere Beispiele beschrieben Anderson et al. die Bildung von *meso*-alkinylsubstituiertem Pentaphyrin und Hexaphyrin durch eine säurekatalysierte Kondensation von Triisopropylsilylpropinal und 3,4-Diethylpyrrol^[56d] und eines *meso*-5,15,25-trialkynyl-*meso*-10,20,30-trianthryl-substituierten [28]Hexaphyrins durch eine Kreuzkondensation von Triisopropylsilylpropinal und *meso*-Anthryldipyrromethan.^[57c]

2.1.2. Größenselektive Synthese aus Aldehyden und Dipyrromethanen

Durch die Verwendung eines Dipyrromethan- oder eines Tripyrran-Bausteins wird eine größenselektive Synthese expandierter Porphyrine möglich. Die säurekatalysierte Kondensation von Dipyrromethan **48** und Pentafluorbenzaldehyd ergab expandierte Porphyrine mit einer geraden Zahl an Pyrroleinheiten (Schema 8).^[57a,f] Dieses Verfahren hat die



c [mm]	T [°C]	N = 4 [%]	N = 6 [%]	N = 8 [%]	N = 10 [%]	N = 12 [%]	N = 14 [%]	N = 16 [%]	N = 18 [%]
33.3	20	9.8	15.9	7.6	2.8	0.1	0.6	Spuren	-
100	20	3.1	10.4	7.8	4.8	0.7	1.2	0.6	0.1
200	20	1.5	10.0	5.6	3.4	0.6	1.0	0.2	0.2
100	-10	0.6	4.1	6.3	3.2	0.9	0.6	0.4	0.1
100	0	1.1	8.6	10.2	5.5	1.1	1.5	1.2	0.8

Schema 8. Größenselektive Synthese von *meso*-C₆F₅-substituierten expandierten Porphyrinen.

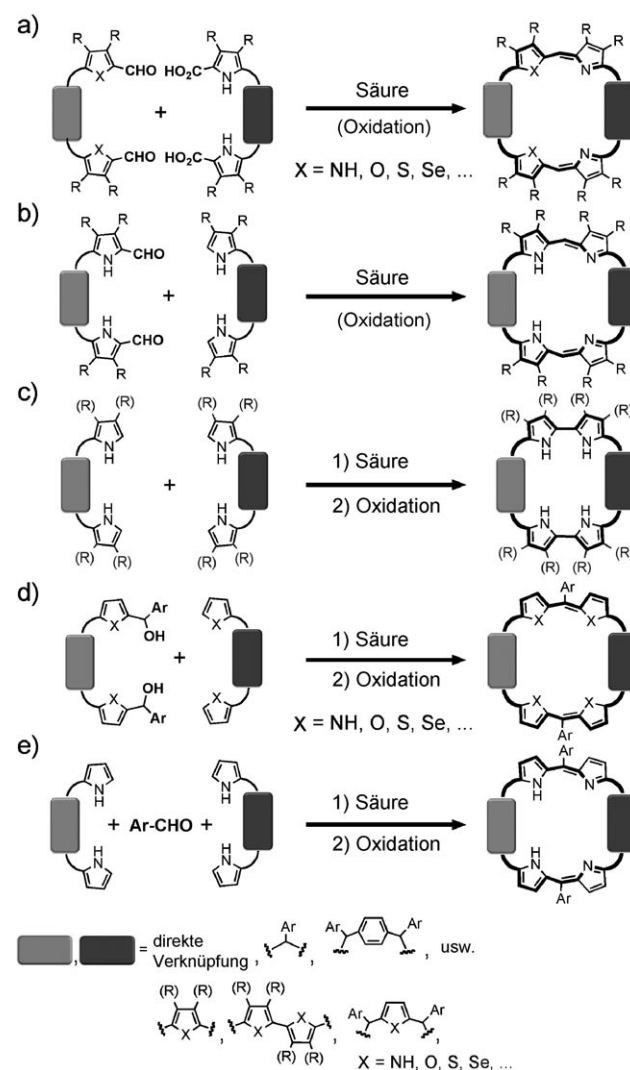
Vorteile einer besseren Ausbeute, einer größenselektiven Synthese, einer einfacheren Trennung und der Anwendbarkeit auf die Herstellung expandierter Porphyrine mit zwei verschiedenen *meso*-Arylsubstituenten.^[57] Infolgedessen wurde kontinuierlich der Entwicklung effektiver Synthesen von *meso*-arylsubstituierten Dipyrromethanen nachgegangen, die nun im Großmaßstab mit ausreichend hohen Ausbeuten (um 90 %) gelingen.^[59] Eine ähnliche größenselektive Synthese mit Tripyrranen ergab das Nonaphyrin **39** in 15 % Ausbeute.^[57e]

Für die größenselektive Synthese unter Verwendung von **48** wurden die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt,

wodurch größere expandierte Porphyrine zugänglich wurden (Abbildung 8).^[57f] Unter diesen Bedingungen ist die Synthese von Hexaphyrin und Octaphyrin im Gramm-Maßstab in einer Eintopfreaktion möglich.

2.1.3. Schrittweise Synthesen

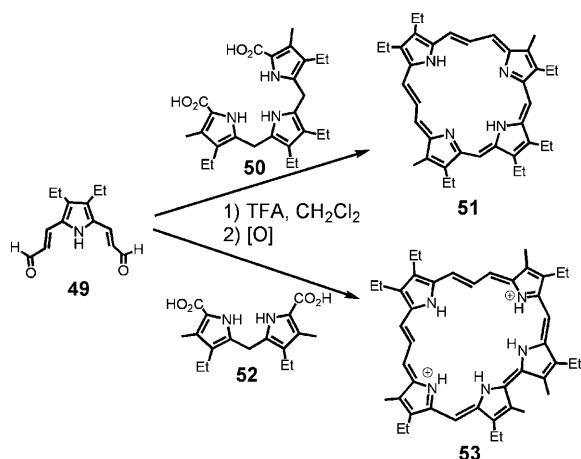
Expandierte Porphyrine mit β -Alkylsubstituenten wurden im Normalfall durch eine säurekatalysierte Kondensation von geeignet α -substituierten und α -unsubstituierten Oligopyrrolen erhalten (MacDonald-Synthese).^[3-5] Die Reaktionen umfassen Kombinationen aus folgenden Substraten (Schema 9): a) α -formyl- und α -carboxy-substituierte Oligopyrrole, b) α -formyl- und α -unsubstituierte Oligopyrrole, c) zwei α -unsubstituierte Oligopyrrole für Makrocyclen mit direkten Pyrrol-Pyrrol-Verknüpfungen, d) α -(1-Arylcbinol)-substituierte und α -unsubstituierte Oligopyrrole sowie e) Kreuzkondensationen α -unsubstituierter Oligopyrrole und Arylaldehyde. In diesen Reaktionen weisen die Substrate verschiedene Strukturmodule auf, zum Beispiel Pyrrol(e),



Schema 9. Schrittweiser Zugang zu expandierten Porphyrinen.

andere Fünfringheterocyclen, Benzol und Azulen. β -Alkyl-substituierte expandierte Porphyrine wurden überwiegend gemäß (a), (b) oder (c) hergestellt, wohingegen *meso*-aryl-substituierte Makrocyclen nach (c), (d) oder (e) synthetisiert wurden.^[1–5] In diesen Synthesen sind die Wahl der Säure, des Oxidationsmittels und des Lösungsmittels für hohe Ausbeuten an expandierten Porphyrinen äußerst wichtig. Häufig verwendete Säuren sind Trifluoressigsäure (TFA), *para*-Toluolsulfonsäure (*p*-TSA), Chlorwasserstoff in Alkohol und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, als Oxidationsmittel werden 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ), *para*-Chloranil, FeCl_3 ^[66] und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^[60] verwendet.

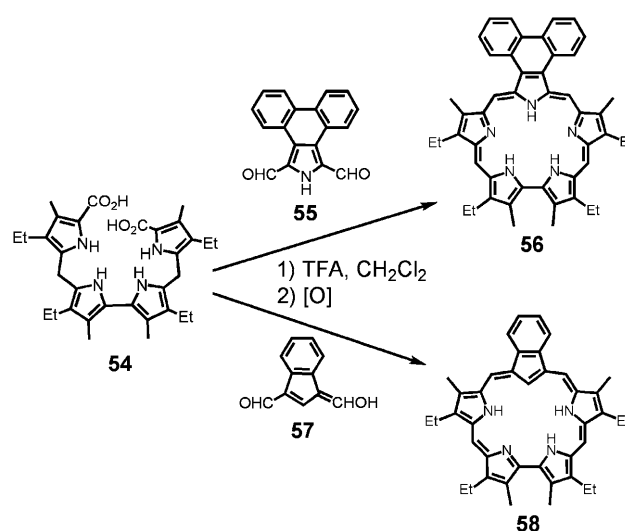
Lash et al. nutzten eine „3+1“-Strategie zur Synthese des [22]Porphyrins(3.3.1.1) **51**.^[61a] Das mit Säure behandelte Tripyrrol **50** wurde mit Pyrrol(bisacrylaldehyd) **49** kondensiert, wodurch **51** als grüne Substanz in 32 % Ausbeute entstand. Unter ähnlichen Bedingungen ergab die säurekatalysierte Reaktion von **49** mit Dipyrromethan **52** in einem Verhältnis von 1:2, gefolgt von einem oxidativen Ringschluss [26]Pentaphyrin(3.3.1.0.1) **53** in doppelt protonierter Form in 22 % Ausbeute (Schema 10).^[61b]



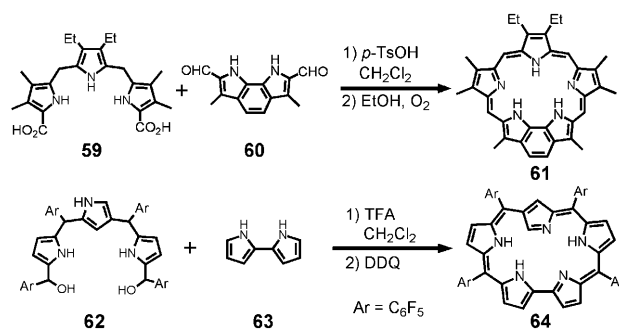
Schema 10. Synthese vinyloger Porphyrine.

Auf eine ähnliche Weise ergaben die „4+1“-Kondensationen des Tetrapyrrols **54** mit dem kondensierten Pyrroldialdehyd **55** oder 1,3-Diformylinden **57** das Phenanthren-kondensierte Sapphyrin **56** und das Benzocarbasapphyrin **58** in 33 bzw. 38 % Ausbeute (Schema 11).^[62] Das Benzosapphyrin **61** wurde ebenfalls schrittweise aus **59** und **60** aufgebaut (Schema 12).^[63] Das N-invertierte Sapphyrin **64** wurde durch den oxidativen Ringschluss einer Pentapyrrolverbindung oder durch eine „3+2“-Kondensation von **62** und **63** synthetisiert (Schema 12).^[64]

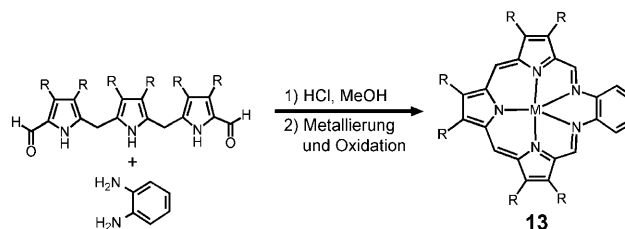
In einer anderen, ziemlich effizienten Vorschrift verwendeten Sessler et al. eine reversible Iminbildung für den abschließenden Ringschluss von Schiff-Basen-Makrocyclen wie Texaphyrin **13** (Schema 13).^[19] Wegen ihrer Iminfunktionen verfügen Texaphyrin und andere Makrocyclen mit nichtkonjugierten Systemen über interessante Koordinationseigenschaften.^[6b,65]



Schema 11. Synthese kondensierter Sapphyrine durch den „4+1“-Ansatz.



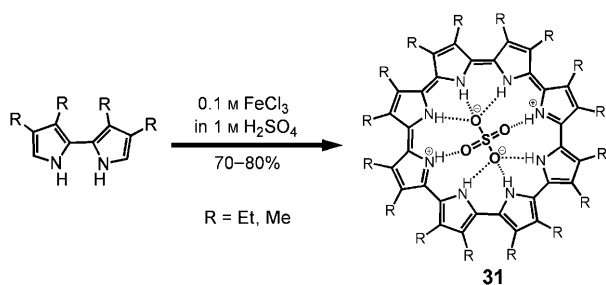
Schema 12. Synthese neuer Sapphyrine durch den „3+2“-Ansatz.



Schema 13. Synthese eines Makrocyclus mit Schiff-Base-Einheiten durch Iminbildung.

2.1.4. Templatsynthesen

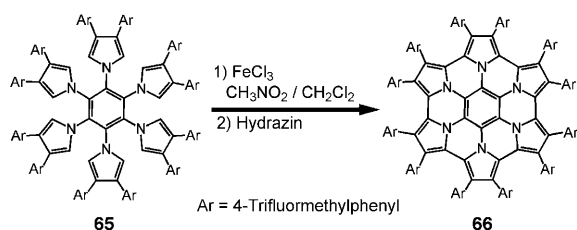
Angespornt durch die Templatsynthese von Uranyl-superphthalocyanin **9** mit Uranylkationen,^[15] wurden viele Versuche von Templatsynthesen expandierter Porphyrine unternommen, die jedoch mit der Ausnahme des Cyclo[8]pyrrols **31** fehlschlagen (Schema 14).^[66] Es konnte gezeigt werden, dass eine FeCl_3 -induzierte oxidative Kupplung von α, α' -Bipyrrrol im Zweiphasensystem in guten Ausbeuten Cyclo[*n*]pyrrole ergab. Mithilfe dieser Vorschrift konnte Cyclo[8]pyrrol selektiv in hervorragender Ausbeute (bis 79 %) in Gegenwart von Sulfationen in der wässrigen Phase erhal-



Schema 14. Synthese von Cyclo[8]pyrrol **31** unter der Verwendung von Sulfationen als Templat.

ten werden. Beim Wechsel von Schwefelsäure zu Salzsäure ging die Größenselektivität verloren: Cyclo[6]pyrrol, Cyclo[7]pyrrol und Cyclo[8]pyrrol wurden in 15, 5 bzw. 25 % Ausbeute gebildet.

In einem gänzlich unterschiedlichen Ansatz synthetisierten Müllen et al. das kreisförmig kondensierte Hexapyrrolohexaazacoron (HPHAC) **66** durch Oxidation des Hexapyrrolylbenzols **65** (Schema 15). Interessanterweise kann HPHAC als ein vollständig an einen Benzolring kondensiertes Hexaphyrin(0.0.0.0.0.0) angesehen werden, dessen Dikation scheinbar insgesamt aromatisch ist.^[67]

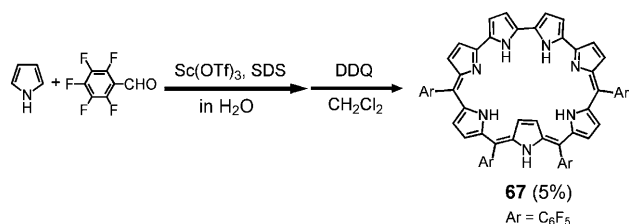


Schema 15. Synthese von Hexapyrrolohexaazacoron **66**.

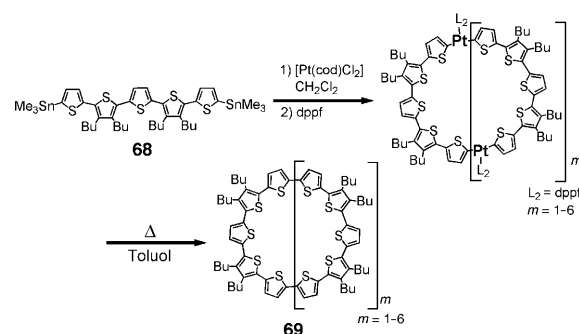
2.2. Andere Synthesemethoden

Bucher und Sessler et al. nutzten 2006 eine elektrochemische oxidative Kupplung von α, α' -Bipyrrol für eine relativ effiziente Synthese des Cyclo[8]pyrrols **31**.^[66c] Shinokubo et al. gelang eine säurekatalysierte Kondensation unter Bildung des bis dahin unbekannten Heptaphyrins **67** in einer wässrigen micellaren Umgebung, obwohl diese Synthese eine Dehydratisierung umfasste (Schema 16).^[68]

Während eine Wittig-Reaktion als abschließender Cyclisierungsschritt in der Synthese expandierter Porphyrine ineffizient ist, erwies sich eine McMurry-Kupplung manchmal als effektiv für die Cyclisierung zu expandierten Porphyrinen



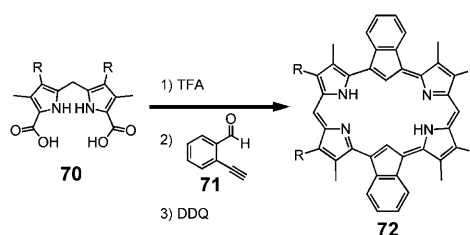
Schema 16. Synthese von Heptaphyrin **67** in der wässrigen Phase.



Schema 17. Synthese des Cyclo[n]thiophens **69** durch eine Platin(II)-vermittelte Kupplung.

und cyclischen Oligothiophenen.^[69] Bäuerle und Mitarbeiter erhielten durch Platin(II)-vermittelte Kupplung mehrerer Oligothiophene **68** eine Reihe riesiger Cyclo[n]thiophene **69** (Schema 17).^[70]

Erst kürzlich beschrieben Bamos et al. die Eintopfsynthese aromatischer Hexaphyrine **72** mit Indensystemen als Folge einer unerwarteten Anellierung, die im Verlauf einer „2+2“-Kondensation von Dipyrrromethan **70** und Aldehyd **71** auftrat (Schema 18).^[71] Der Makrocyclus **72** kann als eine [22]Dibenzodicarbahexaphyrin(1.0.0.1.0.0)-Spezies bezeichnet werden. Die Entdeckung dieser einfachen Route zur Einführung von Aryleinheiten als Kanten in expandierte Porphyrine eröffnet neue Möglichkeiten für das Design von Porphyrinoiden.



Schema 18. Synthese des indenylhaltigen Hexaphyrins **72**.

3. Metallkomplexe

Expandierte Porphyrine bilden vielfältige Metallkomplexe. Oft können sie mehr als zwei Metallionen aufnehmen, was Mehrkernkomplexe ergibt. Die Bedingungen für die Metallierung variieren in Abhängigkeit von der Struktur der Liganden und den Metallionen. Von entscheidender Bedeutung ist die Koordinationsgeometrie der Metallzentren, durch die expandierte Porphyrine dazu gezwungen sind, signifikante Strukturänderungen einzugehen. In metallierten expandierten Porphyrinen^[4d,e] sind die Metallionen gebunden an 1) Pyrrol-Stickstoffatome (oder Schiff-Base-Einheiten), 2) pyrrolische β -Kohlenstoffatome unter Aktivierung von C-H-Bindungen, 3) Gegenionen, 4) koordinierende Lösungsmittel oder 5) an Sauerstoffatome, die im Laufe der Bildung des Metallkomplexes in die makrocyclischen Liganden eingebaut wurden. In diesem Abschnitt werden die Liganden für

die Fälle 3–5 durch „L“ repräsentiert. Darüber hinaus werden schwächere Metall- π -Wechselwirkungen und agostische Wechselwirkungen zwischen C-H-Bindungen und dem Metallzentrum beobachtet.^[72] Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist das Verhalten expandierter Porphyrine bei einer Metallierung eher schwierig vorherzusagen: Solche Umsetzungen können zu Metallkomplexen mit neuen Strukturen und elektronischen Eigenschaften führen (siehe auch Abschnitt 4) oder sogar irreversible chemische Transformationen auslösen. In Abbildung 10 sind Ausschnitte der Strukturen bekannter

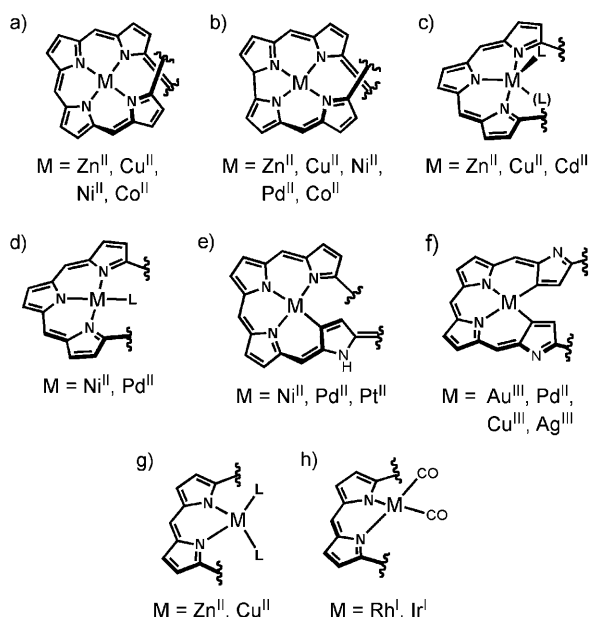


Abbildung 10. Repräsentative Koordinationsarten in Metallkomplexen expandierter Porphyrine.

Metallkomplexe gezeigt: a) das Porphyrin-artige Tetrapyrrotrimethen, b) Tetrapyrrodimethen, c) Tripyrrodimethen mit ein oder zwei zusätzlichen Liganden, d) ein Tripyrrodimethen-Ligand mit einem zusätzlichen Liganden in quadratisch-planarer Anordnung, e) ein NNCC-Tetrapyrrol-Ligand vom NCP-Typ, f) ein NNCC-Ligand mit zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen, g) Dipyrrromethen mit zwei zusätzlichen Liganden und h) ein Dipyrrromethen-Ligand mit zwei Carbonylliganden in quadratisch-planarer Anordnung.

3.1. Metalle der 12. Gruppe: Zn, Cd und Hg

Unter den Metallen der 12. Gruppe wurden Metallierungen mit Zn^{II} am besten untersucht. Im Fall von (a) und (b) in Abbildung 10 nimmt der Makrocyclus eine verdrehte Konformation an, wie bei den achtförmigen Octaphyrinen (Abbildung 11 a, **73**),^[73a,b] wohingegen Koordinationen vom Typ (c) und (g) für „giebelförmige“ oder planare Hexaphyrine beobachtet werden (Abbildung 11 b, **74**).^[73c,d] Eine metallorganische Spezies eines expandierten Porphyrins mit einer C-Zn-Bindung ist nicht bekannt.^[74] Cd^{II} - und Hg^{II} -

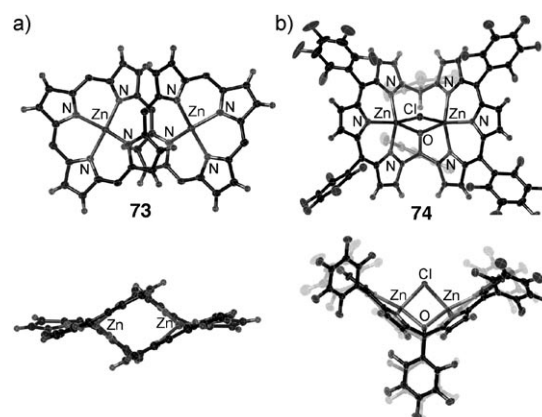


Abbildung 11. a) Achtförmiger Octaphyrin- Zn^{II} -Komplex **73** ohne *meso*- C_6F_5 -Substituenten und b) giebelförmiger Hexaphyrin- Zn^{II} -Komplex **74**.

Komplexe wurden bisher nur für *meso*-arylsubstituierte Hexaphyrine(1.1.1.1.1.1) beschrieben.^[73c]

3.2. Metalle der 11. Gruppe: Cu, Ag und Au

Mit Metallionen der 11. Gruppe wurden viele Komplexe hergestellt. Interessante Beispiele hierfür sind mehrkernige Hexaphyrin- Cu^{II} -Komplexe mit vielseitigen magnetischen Wechselwirkungen,^[75] ein Heptaphyrin-Komplex mit T-förmig dreifach koordiniertem Cu^{II} -Zentrum,^[75d] ein durch allosterische Metallierung gebildeter Di- Ag^{I} -Komplex^[76a] und ein Hexaphyrin- Au^{III} -Komplex mit C-Au-Bindungen.^[51]

3.2.1. Normale Koordinationsarten

Unter den Metallen der 11. Gruppe wurden Cu^{II} -Komplexe am besten untersucht. Im Fall von (a), (b), (c) und (g) in Abbildung 10 entsprechen die Anordnungen der Stickstoffatome im Wesentlichen denjenigen in den Zn^{II} -Komplexen.^[75] Eine besondere Rolle nehmen Au^{III} -Ionen ein, die die annähernd planaren Mono- und Di- Au^{III} -Metallkomplexe **75** und **29** bilden (Abbildung 12).^[51] Für diese vergleichsweise beständigen Komplexe konnte der aromatische/antiaromatische Charakter ermittelt werden (siehe Abschnitt 7.3). In seltenen Fällen wurden Cu^{III} - oder Ag^{III} -Ionen in die ver-

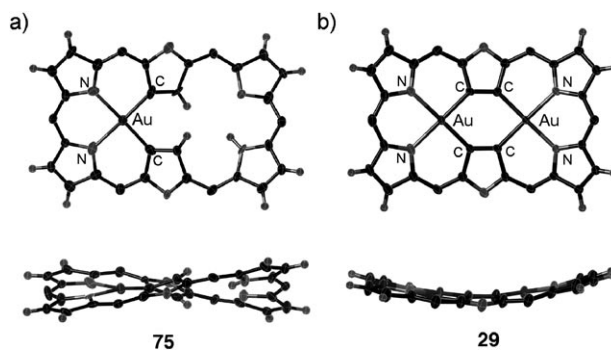


Abbildung 12. a) [26]Hexaphyrin-Mono- Au^{III} -Komplex **75** und b) Di- Au^{III} -Komplex **29**. (Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

bleibende NNCC-Tasche des Mono-Au^{III}-Hexaphyrins **75** aufgenommen (Abbildung 10 f), wodurch gemischte Au^{III}-Cu^{III}- und Au^{III}-Ag^{III}-Komplexe entstanden.^[80b]

3.2.2. Magnetische Wechselwirkungen

Da Cu^{II}-Ionen eine d⁹-Elektronenkonfiguration aufweisen, haben Cu^{II}-Komplexe ein offenschaliges Elektronensystem. Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen diesen Spins wurden für mehrere Di-Cu^{II}- und Tri-Cu^{II}-Komplexe hauptsächlich durch ESR- und SQUID-Experimente untersucht. Abbildung 13 zeigt die bekannten Di-Cu^{II}-Komplexe **77–81** und den gemischtvalenten Komplex **82** mit Werten für J , die das Ausmaß der magnetischen Wechselwirkung beschreiben.^[75] In all diesen Komplexen wird eine antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei Cu^{II}-Ionen beobachtet. Die Werte für J hängen dabei von dem verbrückenden Liganden und der Konformation des Makrocyclus ab.

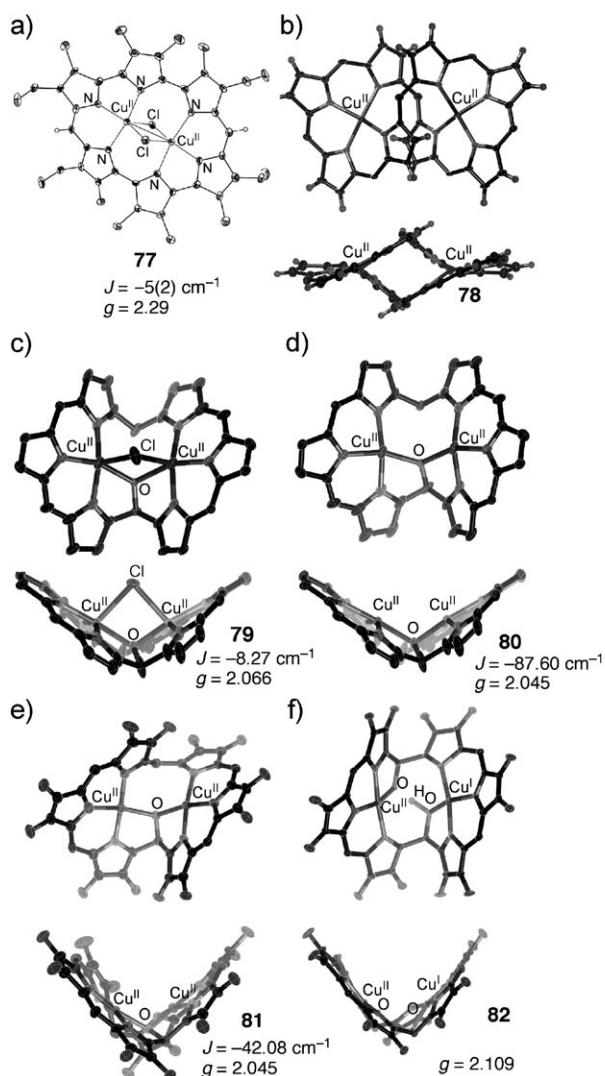


Abbildung 13. Di-Cu^{II}-Komplexe expandierter Porphyrine mit Austauschkopplungskonstanten. (Die *meso*-Arylsubstituenten in (b)–(f) sind nicht abgebildet.)

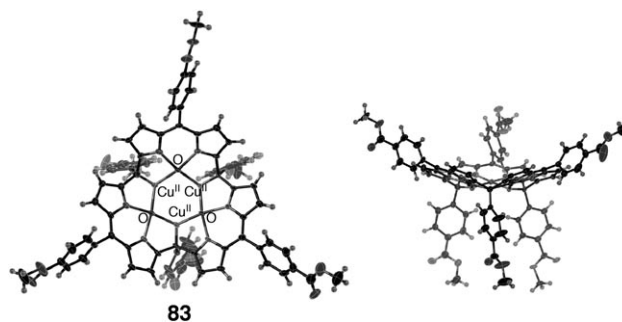


Abbildung 14. Der Calix[3]dipyrrin-Tri-Cu^{II}-Komplex **83**. Links: Sicht auf die Cu₃-Ebene; rechts: Seitenansicht.

Im Jahr 2007 wurde ein Tri-Cu^{II}-Komplex von Calix[3]dipyrrin **83** als Beispiel für ein System mit Spinfustration beschrieben (Abbildung 14), für das eine Untersuchung der Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur einen Wert für J von -44.1 cm^{-1} für intramolekulare Wechselwirkungen ergab und einen θ -Wert von -0.99 K ($\theta k_B = 0.69 \text{ cm}^{-1}$) für intermolekulare Wechselwirkungen in einem triangularen Modell.^[75e]

3.2.3. Gemischtvalente Cu^{II}-Cu^I-Komplexe

Nachdem gezeigt worden war, dass expandierte Porphyrine mit Schiff-Base-Einheiten an Ni^{II}, Zn^{II} und Cu^{II} koordinieren können, erhielten Sessler et al. durch eine Umsetzung mit dem Mesitylen-Kupfer(I)-Reagens Cu₅Mes₅ den Di-Cu^I-Komplex **84**. Die Oxidation dieser Verbindung an der Luft

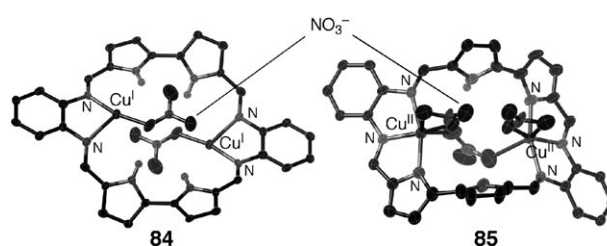


Abbildung 15. Di-Cu^I- und Di-Cu^{II}-Komplexe **84** und **85** eines expandierten Porphyrins mit Schiff-Base-Einheiten. (Die β -Alkylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

führte dann – unter Änderung der Struktur und der Koordinationsart – zu dem Di-Cu^{II}-Komplex **85** (Abbildung 15).^[75f]

Außerdem wurde der gemischtvalente Cu^{II}-Cu^I-Komplex **86** mit einer Inden-überbrückten Hexaphyrin-Ebene erhalten, in dem sowohl das Cu^I- als auch das Cu^{II}-Ion jeweils durch eine T-förmige Dreifachkoordination an den Makrocyclus binden. In der Nähe der vierten Koordinationsstelle befindet sich zusätzlich die *trans*-Vinylengruppe (Abbildung 16).^[43b]

3.2.4. Seltene Koordinationsarten

Wie in Schema 19 abgebildet, sind die beiden Cu^{II}-Ionen im Heptaphyrin-Di-Cu^{II}-Komplex **87** über eine Hemiporphyrin-artige Tetrapyrrol-Bindungsstelle und eine T-förmige

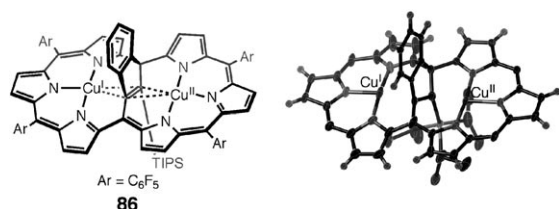
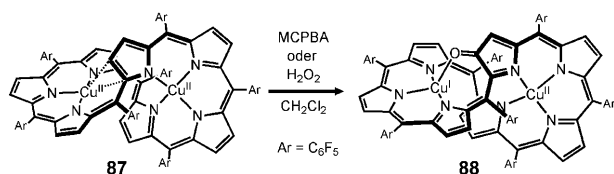


Abbildung 16. Der Inden-überbrückte Hexaphyrin-Cu^I-Cu^{II}-Komplex **86** und seine Struktur im Festkörper.



Schema 19. Oxygenierung des Heptaphyrin-Di-Cu^{II}-Komplexes **87**.

Tripyrrodimethen-Bindungsstelle koordiniert.^[75d,77a,b] Es wird angenommen, dass das koordinativ ungesättigte Kupfer(II)-Zentrum an der T-förmigen Koordinationsstelle zusätzlich eine Kupfer(II)-Aren-Wechselwirkung eingeht.^[77c,d] Interessanterweise wurde der Komplex **87** unter Einwirkung von Peroxid selektiv an der β-Position oxygeniert, die mit diesen Cu^{II}-Ionen wechselwirkt. Die dabei entstehende Keto-Carbonylgruppe in **88** dient als vierte Koordinationsstelle für das Cu^I-Ion (Schema 19). Dieses Verhalten ist demjenigen dreifach koordinierter Kupferproteine sehr ähnlich.^[77e]

Der Komplex **89** mit wahrhaftig dreifach koordiniertem Cu^{II}-Ion ohne ergänzende Wechselwirkungen wurde unter Verwendung eines starren, vierfach N-kondensierten Heptaphyrinliganden hergestellt (Abbildung 17).^[75d] Da das T-

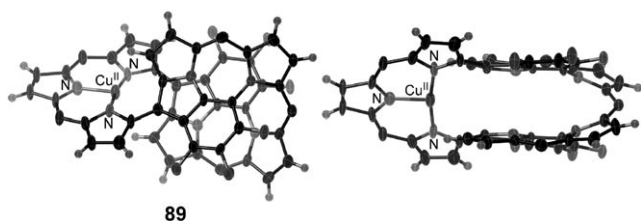


Abbildung 17. Komplex des vierfach N-kondensierten Heptaphyrins **89** mit einem T-förmig dreifach koordinierten Cu^{II}-Ion. (Die nichtkondensierten *meso*-C₆F₅-Substituenten sind nicht abgebildet.)

förmig koordinierte Cu^{II} in hohem Maße von den kondensierten pentacyclischen Abschnitten abgeschirmt wird, ist dieser Komplex erstaunlicherweise stabil genug für eine vollständige Charakterisierung. Der Komplex **89** weist hohe Reduktionspotentiale auf, was mit Untersuchungen an dreifach koordinierten Kupferproteinen übereinstimmt.^[77e]

3.2.5. Positive allosterische Effekte

Sessler et al. beschrieben eine positive allosterische Ag^I-Insertion in ein expandiertes Porphyrin mit Schiff-Base-Ein-

heiten, durch die ausgehend von dem Liganden direkt der Di-Ag^I-Komplex **90** erhalten wurde.^[76a] Eine Röntgenstrukturanalyse von **90** deutet darauf hin, dass die erste Ag^I-Komplexierung unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffbrücken eine Konformationsänderung des Liganden induziert, die für die zweite Ag^I-Koordination von Vorteil ist (Abbildung 18).

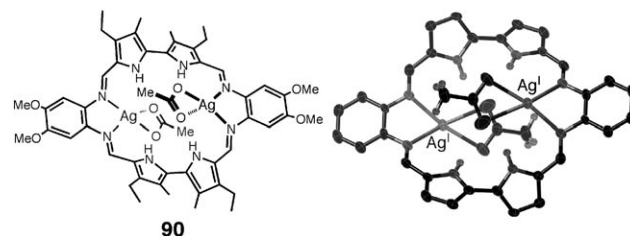


Abbildung 18. Di-Ag^I-Komplex **90** eines expandierten Porphyrins mit Schiff-Base-Einheiten; Struktur im Festkörper ohne Alkyl- und Methoxy-substituenten.

3.3. Metalle der 10. Gruppe: Ni, Pd und Pt

Für Pd^{II} sind diverse Koordinationsmöglichkeiten bekannt, einschließlich Typ (b),^[22c,73b] Typ (d),^[54c,42c] Typ (e)^[47a] und Typ (f)^[47a,57e] in Abbildung 10 (siehe Abschnitt 3). In jedem Fall bevorzugen Pd^{II}-Ionen eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.

Als erster Dreikernkomplex eines expandierten Porphyrins wurde der Cu^{II}Pd^{II}Pd^{II}-Komplex **91** von Nonaphyrin beschrieben.^[57d] Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass ein Pd^{II}-Ion gemäß dem (d)-Typ koordiniert, und dass das andere Pd^{II}-Ion eine T-förmige Koordination in der Nähe einer pyrolischen β-C-H-Bindung einnimmt (Abbildung 19). Dieses

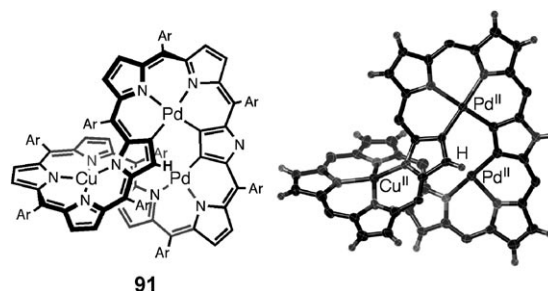


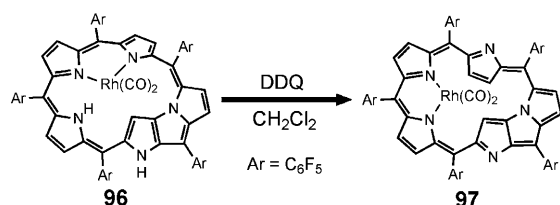
Abbildung 19. Nonaphyrin-Cu^{II}-Pd^{II}-Pd^{II}-Komplex **91**. (Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

β-Proton unterscheidet sich durch sein Signal im ¹H-NMR-Spektrum von den übrigen, und die beobachtete Nähe wurde als agostische Wechselwirkung zwischen C-H-Bindung und Pd^{II} ausgelegt.^[72]

Weitere wichtige Beispiele sind die Möbius-verdrillten Mono-Ni^{II}-, Mono-Pd^{II}- und Mono-Pt^{II}-Hexaphyrine **92–94**, das Mono-Pd^{II}-Heptaphyrin **95** und das Di-Pd^{II}-Octaphyrin **25**, die detailliert in Abschnitt 7 diskutiert werden (Abbildung 40 und 41).^[47a]

3.4. Metalle der 9. Gruppe: Co, Rh und Ir

Bei Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ oder $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$ wurden Komplexe expandierter Porphyrine gebildet, in denen eine Dipyrromethen-Einheit an ein Rhodium(I)-Dicarbonyl- oder Iridium(I)-Dicarbonyl-Fragment koordiniert (siehe Abbildung 10h).^[80] Außerdem wurden zwei weitere interessante Beispiele beschrieben; bei dem einen handelt es sich um eine durch eine Oxidation induzierte Rhodiumverschiebung entlang eines N-kondensierten Pentaphyrin-Gerüsts (**96**→**97**, Schema 20)^[80a] und bei dem anderen um die



Schema 20. Oxidationsinduzierte Wanderung eines Rh^I-Fragments im N-kondensierten Pentaphyrin **96**.

Umwandlung des Au^{III}-Rh^I(CO)₂-Hexaphyrin-Komplexes **98** in den Au^{III}-Rh^{III}-Komplex **99**, im Laufe derer sich die Koordination des Rhodiumzentrums an den Makrocyclus drastisch ändert (von η²-Rh^I zu quadratisch-planar umgebenem Rh^{III}, Abbildung 20).^[80b]

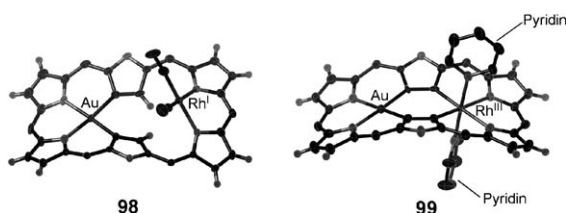


Abbildung 20. Hexaphyrin-Au^{III}-Rh^I(CO)₂-Komplex **98** und Au^{III}-Rh^{III}-Komplex **99**. (Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

3.5. Andere Metalle: Ln, Y, In, Mn, Fe, U, Np, Pu und V

Bei Studien zur Koordinationschemie der Texaphyrine erhielten Sessler et al. unter anderem die Lanthanoidkomplexe **100** (mit Gd^{III}, Lu^{III} usw.) sowie Komplexe mit Y^{III}, In^{III}, Cd^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} und Fe^{III} (Abbildung 21 a).^[19e] Außerdem synthetisierten sie Actinoidkomplexe von Hexaphyrin(1.0.1.0.0.0), zum Beispiel mit UO₂²⁺, NpO₂⁺ und PuO₂⁺-Fragmenten (**101**, Abbildung 21 b).^[81a]

Auch der VO₂⁺-Komplex des expandierten Porphyrins **102** mit einer Schiff-Base-Einheit, in dem sich das Vanadiumzentrum in einer stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung befindet, wurde hergestellt. Die Schiff-Base-Einheiten unterliegen in dieser Verbindung einer Imin-Enamin-Tautomerie, wodurch die Wechselwirkungen mit dem VO₂⁺-Zentrum durch eine bimodale Bindung über koordinative Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken maximiert werden (Abbildung 22).^[81b]

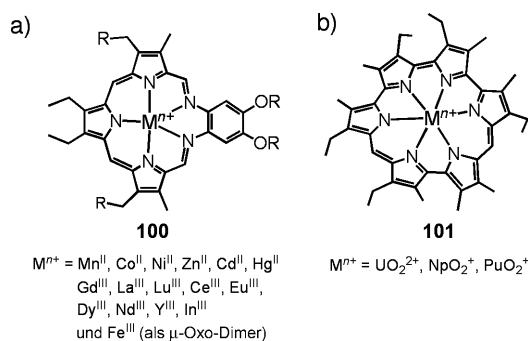


Abbildung 21. a) Texaphyrin-Metall-Komplexe **100** und b) Hexaphyrin-(1.0.1.0.0.0)-Metall-Komplexe **101**.

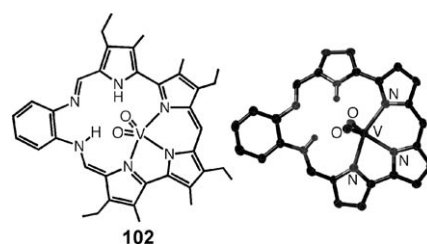


Abbildung 22. Der VO₂-Komplex **102** eines expandierten Porphyrins mit Schiff-Base-Einheiten und seine Struktur im Festkörper.

3.6. Hauptgruppenelemente: B, P und Si

Durch eine Bor(III)-Insertion in Hexaphyrin(1.0.0.1.0.0) oder Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) erzeugten Sessler et al. 1993 die Komplexe **103** bzw. **22**, in denen eine Dipyrromethen-Einheit ein BF₂-Kation wie in BODIPY-Farbstoffen bindet (Abbildung 23 a).^[42a] Später beschrieben Brothers und Mit-

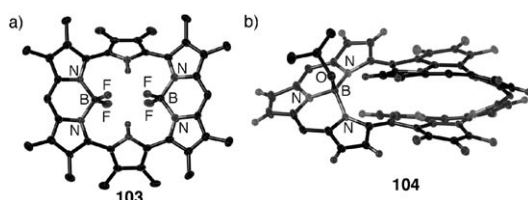
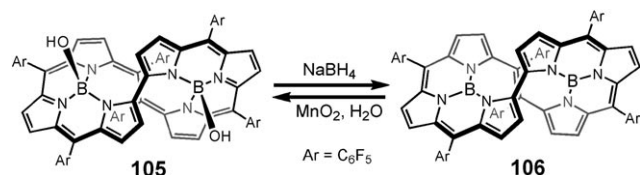


Abbildung 23. Struktur im Festkörper von a) dem Amethyrin-B^{III}-Komplex **103** und b) dem vierfach N-kondensierten Heptaphyrin-B^{III}-Komplex **104**. (Die nichtkondensierten *meso*-C₆F₅-Substituenten sind nicht abgebildet.)

arbeiter eine Vielzahl borkoordinierter Porphyrinoide.^[2e] Für ein B^{III}-Ion in einem Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) wurde eine andere Koordinationsart festgestellt. In Komplex **104** ist das Borzentrum trigonal innerhalb der Tripyrromethen-Tasche koordiniert, und es trägt zusätzlich einen axialen Hydroxy- oder Alkoxygruppen (Abbildung 23 b),^[42b] der ähnlich wie bei Subporphyrinen austauschbar ist.^[4f, 82] Ein bisher einmaliger Fall ist die reversible Umwandlung von tetragonaler Koordination (in Komplex **105**) in trigonale Koordination (in Komplex **106**) als Folge einer Zwei-Elektronen-Redoxreak-



Schema 21. Redoxgesteuerte Umwandlung der Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1)-Bor(III)-Komplexe **105** und **106**.

tion, die ein Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1) zwischen einem 28π - und einem 30π -Elektronensystem schaltet (Schema 21, siehe auch Abschnitt 7.3.2).^[42c] Durch Bor(III)-Insertionen ausgelöste Transformationen werden in Abschnitt 4.2.6. und 4.2.7. besprochen.^[83]

Vor kurzem wurden der Octaphyrin-Monophosphor(V)-Komplex und der Diphosphor(V)-Komplex **107** durch Phosphorylierung mit PCl_3 oder POCl_3 synthetisiert. Die Phosphorylierung findet zunächst unter Bildung eines trigonal-bipyramidal koordinierten Phosphor(V)-Komplexes mit zwei axialen N-Liganden an der NCC-Bindungsstelle statt, dann wird an der verbleibenden NNC-Bindungsstelle eine Phosphoramid-Gruppe eingeführt (Abbildung 24).^[45c] Bemerkenswert ist die Stabilisierung des am stärksten reduzierten konjugierten 40π -Elektronensystems von Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1), was dem „expandierten Isophlorin“ entspricht, durch die beiden koordinierten Phosphor(V)-Einheiten.^[45]

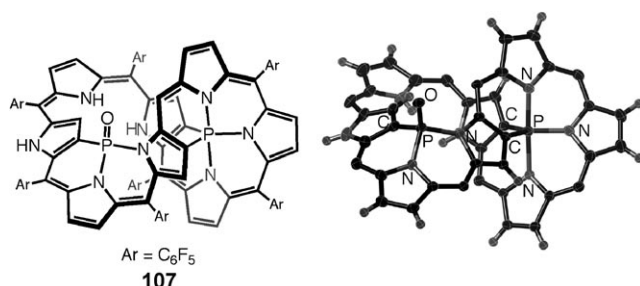


Abbildung 24. Octaphyrin-Di-P^V-Komplex **107** und dessen Struktur im Festkörper.

Bisher wurden zwar keine Siliciumkomplexe expandierter Porphyrine beschrieben, aber Vaid und Latos-Grażyński et al. gelang eine Si^{IV} -Komplexierung von Porphyrinen und N-invertierten Porphyrinen, die zur Stabilisierung Isophlorin-artiger elektronischer Zustände geeignet war.^[2a,42d]

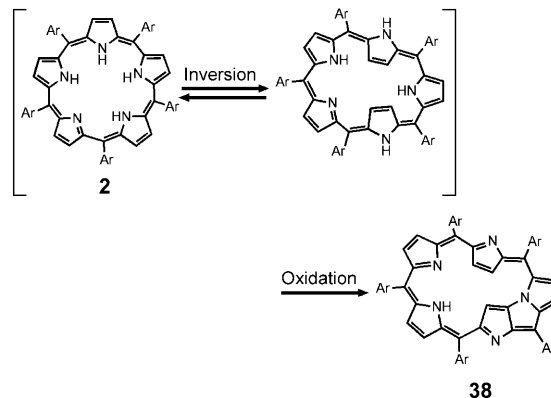
4. Chemische Reaktivität

4.1. Spontane Reaktionen

Einige erweiterte Porphyrine gehen im Lauf ihrer Synthese und der nachfolgenden Trennung irreversible chemische Transformationen ein. Diese Reaktionen bereiten oft Schwierigkeiten während der Isolierung der erweiterten Porphyrine, sind aber manchmal nützlich, weil sie neuartige Strukturen aufbauen.

4.1.1. N-Kondensation

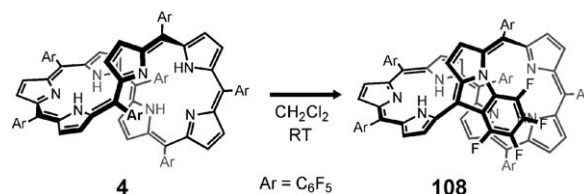
meso-Arylsubstituierte Pentaphyrine **2** werden stets in der N-kondensierten Form **38** erhalten, was wahrscheinlich auf die intrinsische Spannung einer nichtkondensierten Struktur von **2** zurückzuführen ist (Schema 22). N-Kondensierte [22]Pentaphyrine **38** beinhalten ein invertiertes Pyrrol, das in



Schema 22. N-Kondensation von *meso*-aryliertem Pentaphyrin(1.1.1.1.1) **2**.

der β -Position mit dem Stickstoffatom eines benachbarten Pyrrolrings kondensiert ist.^[37a] N-kondensierte [22]- und [24]Pentaphyrine konnten erhalten und charakterisiert werden.

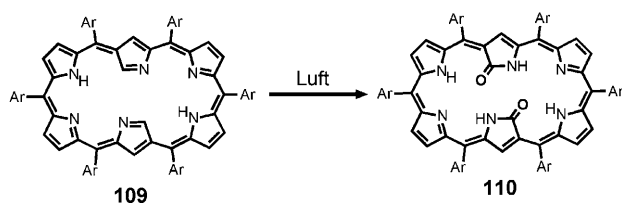
Dagegen gehen erweiterte Porphyrine mit *ortho*-halogenierten Arylsubstituenten in *meso*-Stellung manchmal eine andere Art von N-Kondensation ein, die über eine aromatische nucleophile Substitution des Halogenatoms durch den benachbarten Pyrrolring abläuft. Das *meso*-pentafluorphenylsubstituierte [32]Heptaphyrin **4** wird bei Raumtemperatur durch eine solche N-Kondensation leicht zu **108** umgewandelt (Schema 23). Durch wiederholte N-Kondensation von **4** entsteht das vierfach N-kondensierte Heptaphyrin **144** (Abbildung 30).^[42b]



Schema 23. N-Kondensation von *meso*- C_6F_5 -substituiertem Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) **4**.

4.1.2. Sauerstoffinsertionen

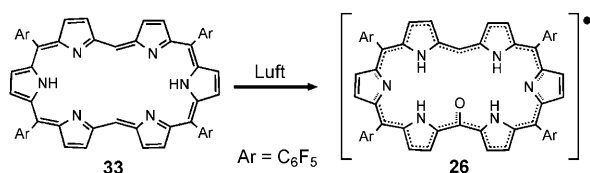
Furuta et al. fanden heraus, dass N-invertierte erweiterte Porphyrine an den α -Positionen der invertierten Pyrrolringe oxygeniert werden können; ein Beispiel ist die Umwandlung von **109** in **110** (Schema 24).^[35d] Sowohl die Carbonyl- als auch die NH-Gruppen der so erhaltenen Amid-



Schema 24. Oxygenierung des N-invertierten Hexaphyrins **109**.

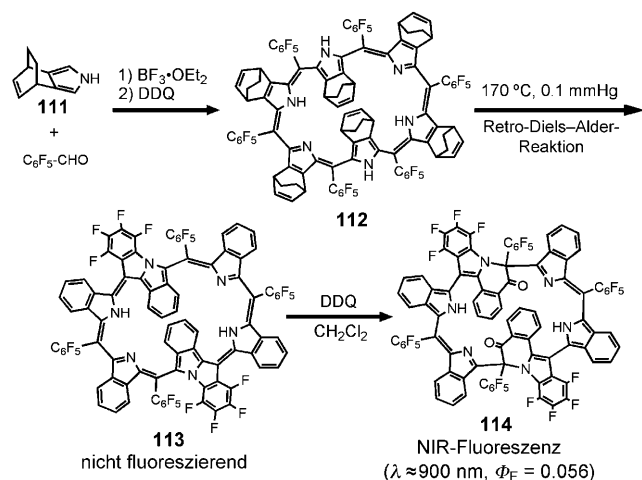
gruppen können als Liganden an Metallzentren koordinieren oder Wasserstoffbrücken bilden.^[35g] Eine ähnliche Oxygenierung wurde von Latos-Grażyński et al. für N-invertiertes Benzihexaphyrin beschrieben.^[35b]

Das Hexaphyrin **33** mit freien *meso*-Positionen, welches durch eine säurekatalysierte Kondensation von Tripyrran und Trimethylorthoformiat erhalten wurde, reagierte an der Luft glatt zu dem *meso*-oxygenierten Hexaphyrin **26** (Schema 25). Die Spindichte dieses überaus stabilen organischen Radikals ist über den gesamten Makrocyclen delokalisiert (siehe Abschnitt 8).^[48a]



Schema 25. Oxygenierung des Hexaphyrins **33** mit freien *meso*-Positionen.

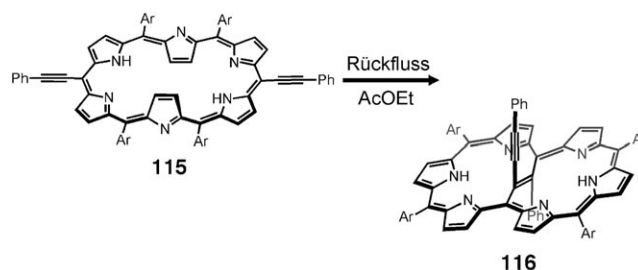
Ein weiteres interessantes Beispiel ist das zweifach N-kondensierte [28]Hexaphyrin **113**. Eine säurekatalysierte Kondensation von 4,7-Dihydro-4,7-ethano-2*H*-isoindol **111** und Pentafluorbenzaldehyd ergab das Hexaphyrin **112**, welches beim Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu **113** reagierte. Durch Behandeln von **113** mit DDQ in CH₂Cl₂ entstand langsam das fluoreszierende oxygenierte Umlagerungsprodukt **114** (Schema 26).^[54f]



Schema 26. Das doppelt N-kondensierte Hexaphyrin **113** und dessen Umlagerungsprodukt **114**.

4.1.3. Transannulare Verbrückungen

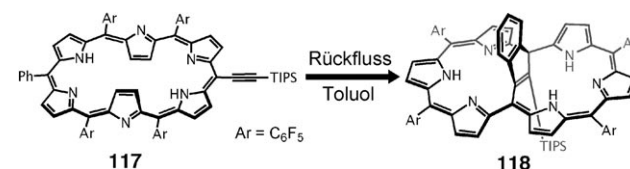
Wie in Abschnitt 1.5.2 angemerkt, liegen für einige *meso*-substituierte [26]Hexaphyrine(1.1.1.1.1.1) die Rechteck- und Hantel-Konformation im Gleichgewicht vor. Erwärmen der 5,20-diethinylsubstituierten [26]Hexaphyrin **115** ergab in guten Ausbeuten die Hexaphyrine **116** mit Vinylenbrücke (Schema 27). **115** liegt überwiegend in einer Rechteck-Konformation vor, in der sich die beiden Ethinylsubstituenten an



Schema 27. Transannulare Reaktion des 5,20-diethinylsubstituierten Hexaphyrins **115**.

den kurzen Seiten gegenüberstehen. Für die Bildung von **116** wurde eine ungünstige Hantel-Konformation angenommen, die nur bei hohen Temperaturen zugänglich ist. Das Molekülgerüst von **116** ist im Hinblick auf die strukturelle Analogie zu [4*n*]Annuleno[4*n*]annulenen interessant.^[43b]

Eine ähnliche transannulare Verbrückung wurde auch für **117** gefunden, das an den kurzen Seiten eine Ethinyl- und eine Phenylgruppe aufweist. Beim Erhitzen reagierte **117** zu dem Hexaphyrin **118** mit Indenbrücke (Schema 28).^[43c]



Schema 28. Transannulare Reaktion des 5-Ethinyl-20-phenyl-substituierten Hexaphyrins **117**.

4.2. Durch Metallierungen ausgelöste Transformationen

Die Metallierung expandierter Porphyrine löst verschiedene, auch vollkommen unerwartete Reaktionen aus. Hier werden die *meso*-Oxygenierung, die hydrolytische Öffnung von Pyrrolringen, die Pyrrolinversion, die oxidative Spaltung zu linearem Oligopyrromethen, die transannulare Reaktion, die Ringspaltung und die Transposition von *meso*-Arylgruppen beschrieben. Eine Metallierung erzwingt oftmals eine kompaktere Achter-Konformation, die zwei sich kreuzende Oligopyrrol-π-Systeme räumlich nahe zusammenführt. Somit werden die elektronischen Wechselwirkungen zwischen diesen Systemen verstärkt, was in transannularen Reaktionen resultieren kann.

4.2.1. meso-Oxygenierung

Die meso-Oxygenierung tritt verhältnismäßig häufig bei der Metallierung von [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **3** auf. Im Laufe der Metallierung mit Cu^{II}-, Zn^{II}- oder Cd^{II}-Ionen werden die giebelförmigen meso-oxygenierten Komplexe **79**, **74** bzw. **119** gebildet.^[73c,75b] Durch Experimente mit H₂¹⁸O konnte Wasser als Quelle für die Sauerstoffatome festgestellt werden. Während Metallierungen von meso-Tetraarylhexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **33** mit freien 5- und 20-meso-Positionen durch Cu oder Zn die planaren Komplexe **120** ergaben (Abbildung 25),^[73d] führte die Metallierung mit [Ni(acac)₂] unter ähnlichen Bedingungen zu dem zweifach meso-oxygenierten Komplex **121**.^[48] In all diesen Komplexen binden die Sauerstoffatome an Metallionen. Die π -Konjugation des Makrocyclus wird in **79**, **74** und **119** unterbrochen, bleibt aber in **120** und **121** erhalten.

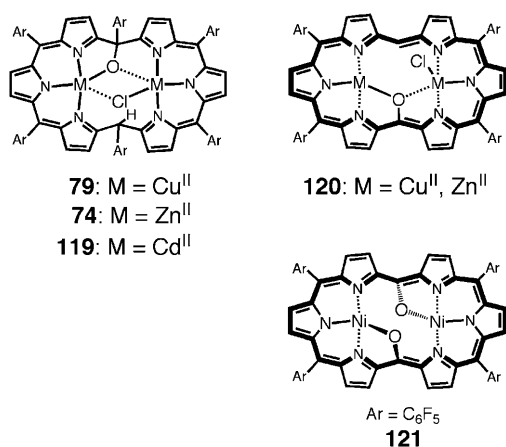
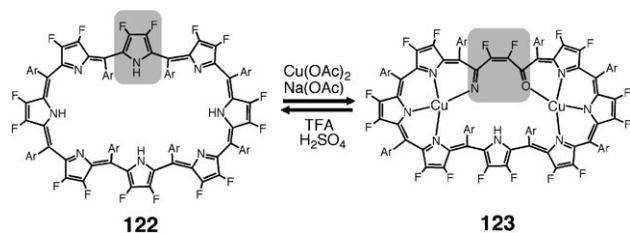


Abbildung 25. Meso-oxygenierte Hexaphyrin-Dimetallkomplexe.

4.2.2. Pyrrolspaltung und Recyclisierung

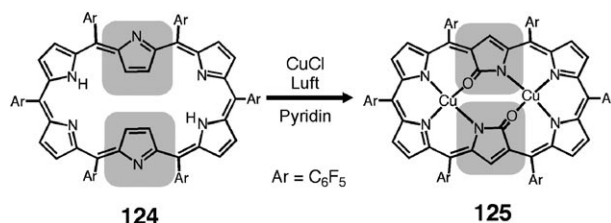
Im Lauf der Metallierung mit Cu^{II} wurde der Pyrrolring des perfluorierten Octaphyrins **122** hydrolytisch gespalten (Schema 29). Der dadurch erhaltene Di-Cu^{II}-Komplex **123** nimmt eine Sattelform an, in der die freigesetzte Imin- und Carbonylgruppe an Cu^{II}-Ionen koordinieren. Umgekehrt führte die Behandlung von **123** mit TFA und Schwefelsäure unter Cyclisierung der Keto-Imin-Einheit wieder zu einem Pyrrolring, sodass **22** quantitativ zurückgebildet wurde.^[76b]



Schema 29. Hydrolytische Pyrrolspaltung in dem perfluorierten Octaphyrin **122**. Ar = C₆F₅.

4.2.3. Pyrrolinversion

Unerwarteterweise wurde durch die Metallierung von **124** mit CuCl unter aeroben Bedingungen eine Isomerisierung von Pyrroleinheiten hervorgerufen. Nach dreistündiger Behandlung von **124** mit CuCl mit Pyridin bei Raumtemperatur konnte der zweifach N-invertierte [26]Hexaphyrin-Di-Cu^{II}-Komplex **125** in 24 % Ausbeute isoliert werden (Schema 30).^[54d] Dieser Makrocyclus, der sich als effektiver Ligand

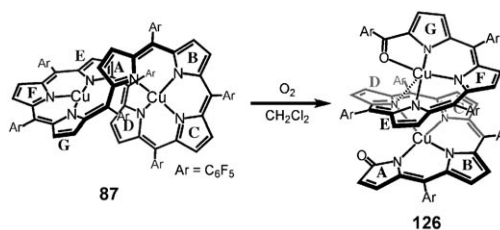


Schema 30. Durch Cu^I-Metallierung gesteuerte Pyrrolinversion in **124**.

für zahlreiche Metallionen erwies,^[54d,g] war zuvor nur durch eine mehrstufige Synthese mit niedriger Gesamtausbeute zugänglich.^[35d] Der Mechanismus ist bisher unklar, eine ähnliche Pyrrolinversion wurde aber vor kurzem von Latos-Grażyński et al. für die Synthese von Di-*para*-benzihexaphyrin **153** aus *para*-Phenylen-verknüpften Tripyrran-Analoga mit sperrigen meso-Substituenten beschrieben.^[35b]

4.2.4. Oxidative Spaltung

Die photooxidative Spaltung von Porphyrinoiden wurde im Zusammenhang mit dem Metabolismus von Chlorophyllen zu Oligoporphyrinen untersucht, die in der Natur eine wichtige Rolle spielen (z.B. als Gallenpigmente). Vor kurzem wurde die oxidative Spaltung von Heptaphyrin **4** und Octaphyrin **28** entdeckt.^[49] Unter aeroben Bedingungen wurde der Heptaphyrin-Di-Cu^{II}-Komplex **87** allmählich zu **126**, dem Cu^{II}-Komplex eines helikalen Heptapyrrols, gespalten. Interessanterweise erfolgte die Spaltung selektiv an den C-(meso)-C(α)-Bindungen neben dem Pyrrolring A, der mit dem T-förmig koordinierten Cu^{II}-Ion wechselwirkt (Schema 31).^[75d] Als Sauerstoffquelle wurde analog zur Porphyrinspaltung molekularer Sauerstoff bestätigt. Der Komplex **126** ist insofern außergewöhnlich, als er eine intensive Absorptionsbande im NIR-Bereich ($\epsilon = 11\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 1262\text{ nm}$) und eine hoch delokalisierte Spindichte aufweist, was die effektive π -Konjugation entlang des helikalen Gerüsts widerspiegelt (Abbildung 26).



Schema 31. Oxidative Spaltung des Heptaphyrin-Di-Cu^{II}-Komplexes **87**.

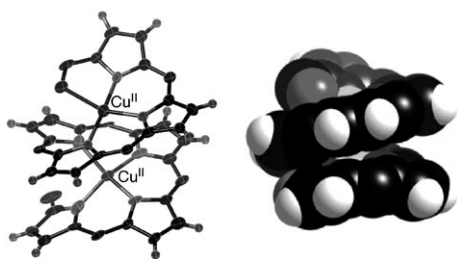
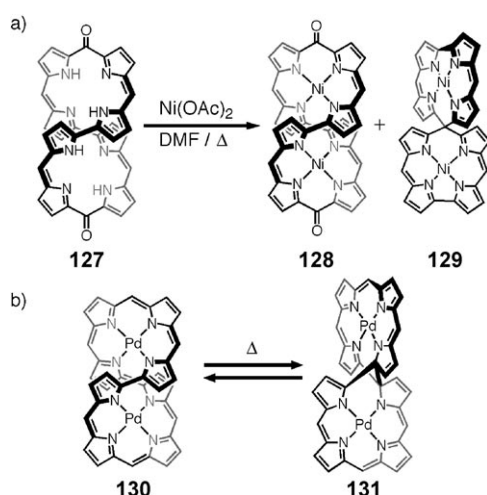


Abbildung 26. Struktur von **126** im Festkörper. (Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

4.2.5. Transannulare Reaktionen

Vogel et al. entdeckten 2003 durch Metallierungen ausgelöste Gerüstumlagerungen von achtförmigen Makrocyclen. Die Metallierung von 5,24-Dioxooctaphyrin(1.1.1.0.1.1.1.0) **127** mit $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ergab **128** und den Spirodicorrol-Di- Ni^{II} -Komplex **129** durch Extrusion eines Kohlendioxidmoleküls (Schema 32a).^[22d] Außerdem beschrieben sie ein interessantes Gleichgewicht zwischen dem Di- Pd^{II} -Komplex **130** und dem Dispirodiporphyrin-Gerüst **131** unter Bildung einer C(α)-C(α)-Bindung (Schema 32b).^[22d] Diese Umwandlungen werden offensichtlich durch transannulare elektronische Wechselwirkungen in den Gelenkpositionen hervorgerufen.

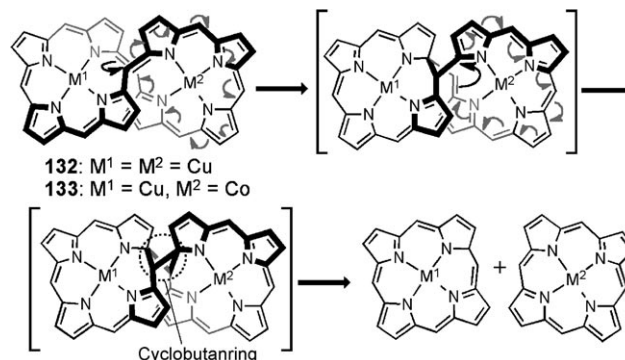


Schema 32. a) Ni^{II} -Metallierung von **127** und b) Gleichgewicht zwischen **130** und **131**. Die β -Alkylsubstituenten sind nicht abgebildet.

4.2.6. Ringspaltungen

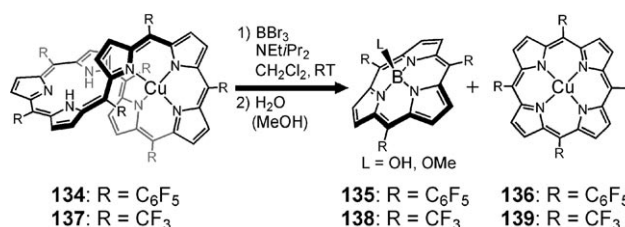
Bei [36]Octaphyrin **28** handelt es sich hinsichtlich seines 36π -Elektronensystems, der Achter-Konformation und der eindeutig alternierenden Bindungslängen um einen nicht-aromatischen Makrocyclen. Die Cu^{II} -Metallierung dieses Octaphyrins verläuft schrittweise. Überraschenderweise wurde der [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1)-Di- Cu^{II} -Komplex **132** beim Erhitzen quantitativ in zwei Cu^{II} -[18]Porphyrine gespalten.^[75c] Die gleiche Spaltung verlief quantitativ auch für den gemischten Octaphyrin- Cu^{II} Co^{II} -Komplex **133**. Auf der

Grundlage theoretischer Rechnungen wurde ein Metathese-Mechanismus vorgeschlagen, der über die Cycloreversion eines Spirocyclobutan-Intermediats verläuft (Schema 33).^[73a] Die theoretische Analyse spricht auch dafür, dass eine transannulare Wechselwirkung, verstärkt durch die Metallierung, die Spaltungsreaktion auslösen sollte.



Schema 33. Möglicher Mechanismus für die Spaltung von zweikernigen Octaphyrin-Metall-Komplexen. Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.

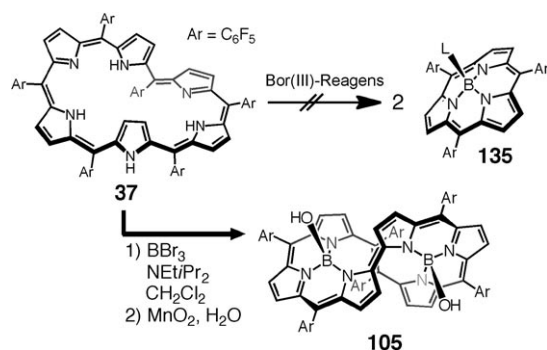
Die Behandlung des *meso*-Pentafluorphenyl-substituierten [32]Heptaphyrin-Mono- Cu^{II} -Komplexes **134** mit BBr_3 in Gegenwart von Diisopropylethylamin (NEt_2Pr_2) führte zur Extrusion des B^{III} -[14]Subporphyrins **135** in 36 % Ausbeute unter Bildung des Cu^{II} -Porphyrins **136** in 13 % Ausbeute (Schema 34).^[83a] Diese Reaktion ist nützlich, da das Subporphyrin **135** nicht mithilfe herkömmlicher Vorschriften hergestellt werden kann.^[4f,82] Die gleiche Strategie zur Ringspaltung wurde auf das *meso*-trifluormethylsubstituierte [32]Heptaphyrin **137** angewendet, wodurch das Subporphyrin **138** und das Cu^{II} -Porphyrin **139** entstanden.^[83b]



Schema 34. Spaltung eines Heptaphyrin- Cu^{II} -Komplexes.

4.2.7. Verschiebung von C(*meso*)Ar-Gruppen

Die in Abschnitt 4.2.6 beschriebenen Ergebnisse brachten uns auf den Gedanken, das [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **37** auf eine ähnliche Weise in zwei Moleküle des [14]Subporphyrins **135** zu spalten (Schema 33). Zu diesem Zweck wurde das Hexaphyrin **37** mit BBr_3 behandelt. Unerwarteterweise wurde der [28]Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1)-Dibor(III)-Komplex **105** erhalten, was dem Ergebnis einer formalen Transposition von *meso*-Arylgruppen über Pyrroleinheiten hinweg entspricht (Schema 35).^[42c] Wenngleich der Mechanismus dieser Umlagerung noch unklar ist, ist offensichtlich, dass diese



Schema 35. Verschiebung von C(*meso*)-Aryl-Gruppen in **37**.

Transposition von *meso*-Arylgruppen die Bildung von C(α)-C(α)- und C(*meso*)-C(*meso*)-Bindungen und die Spaltung von zwei C(*meso*)-C(α)-Bindungen erfordert. Das freie [26]Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1) wurde durch eine Demetallierung von **105** mit einem Überschuss an MnO₂ hergestellt.

5. Bindung von Ionen

Seit 1990 erstmals gezeigt wurde, dass Sapphyrine Anionen binden können, haben Sessler et al. den Weg für viele verwandte Funktionen gebahnt, darunter der Transport von Nucleotiden,^[84] der Energietransfer in nichtkovalenten Systemen^[40] und die Extraktion von Anionen aus wässrigen Medien.^[66h] Ein beeindruckendes Beispiel ist die effektive Bindung eines Sulfations durch das Cyclo[8]pyrrol **31** über mehrere Wasserstoffbrücken (Abbildung 27).^[55] Ergänzend beschrieben Wong et al. 2006 die Fähigkeit expandierter Porphyrine, hochselektiv Kationen zu binden, was sich von einer Metallkomplexierung unterscheidet.^[46]

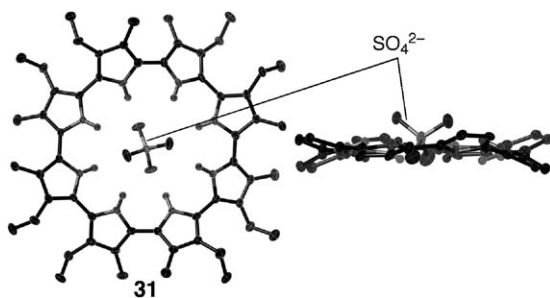
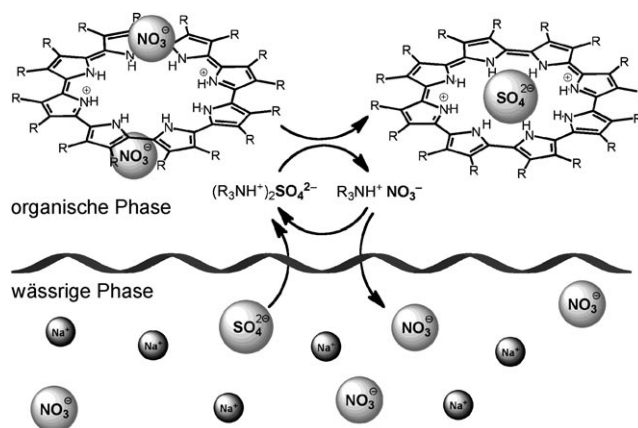


Abbildung 27. Struktur des Komplexes von **31** mit einem Sulfation im Festkörper. Links: Sicht auf die Molekülebene; rechts: Seitenansicht.

5.1. Bindung von Anionen

5.1.1. Selektive Extraktion von Anionen

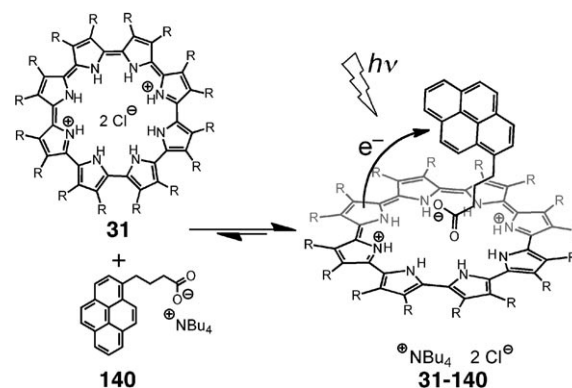
Sessler und Moyer et al. untersuchten die starke Bindung von Sulfationen in protoniertem Cyclo[8]pyrrol. Mit **31** und dem kommerziell erhältlichen Phasentransferkatalysator Aliquat-336-Nitrat (A336N), bestehend aus einem Gemisch aus Tri(C₈,C₁₀-*n*-alkyl)methylammoniumnitraten, konnten sie Sulfat hochselektiv aus einer wässrigen Phase extrahieren (Schema 36).^[66h]



Schema 36. Extraktion von Sulfationen mit Cyclo[8]pyrrol **31**.

5.1.2. Photoinduzierter Elektronentransfer in einem Anion-komplex

Sessler, Kadish und Fukuzumi et al. stellten 2008 einen supramolekularen Komplex aus Cyclo[8]pyrrol **31** und 1-Pyrenbutyrat **140** her (Schema 37). In diesem Komplex fand ein ungewöhnlicher photoinduzierter Elektronentransfer statt, der nicht zu dem ladungstrennten Zustand **31⁻-140⁺**, sondern zu dem energiereicheren Zustand **31⁺-140⁻** führte. Aufgrund des invertierten Marcus-Effekts hatte dieser ladungstrennte Zustand eine Lebensdauer von 300 μ s.^[66j]



Schema 37. Atypische photoinduzierte Ladungstrennung in dem Komplex **31-140**.

5.2. Bindung von Kationen

Wong et al. nutzten Hexaphyrin(1.1.1.1.1.0) **141** als Hg²⁺-Chemodosimeter durch Messung der NIR-Fluoreszenz. Die Fluoreszenzlöschung nach Zugabe von Hg²⁺ in Methanol ist empfindlich genug für eine Detektion von Hg²⁺-Ionen in Konzentrationen von nur 10⁻⁷ M, wobei auch in Gegenwart anderer Kationen eine hohe Selektivität erreicht wird (Abbildung 28).^[46a] Es wurde angenommen, dass diese starke Affinität auf Wechselwirkungen zwischen dem Schweratom und dem elektronenreichen aromatischen Ring zurückzuführen sei. In gleicher Weise war *meso*-C₆F₅-Hexaphyrin

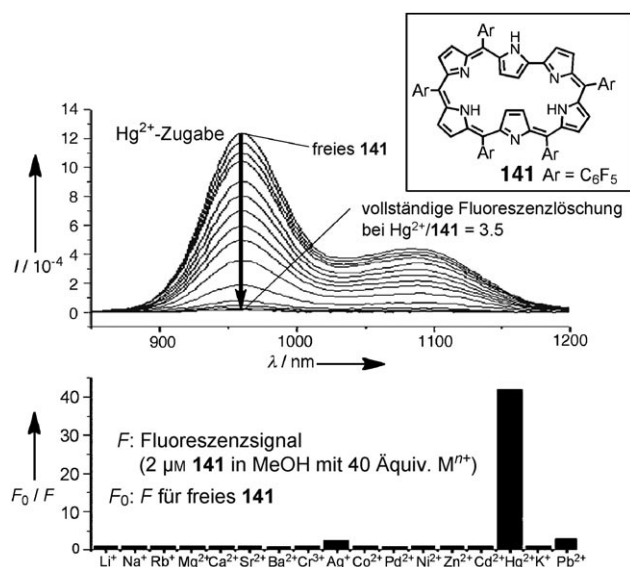


Abbildung 28. Nachweis von Quecksilberionen mithilfe des Hexaphyrins(1.1.1.1.1.0) **141** anhand der NIR-Fluoreszenz.

rin(1.1.1.1.1.1) **3** zur Erkennung von Ag^+ befähigt.^[46b] Wenig später zeigten Shen, You und Rurack et al. die Empfindlichkeit für Hg^{2+} durch ein neu synthetisiertes Phenanthren-kondensiertes, am Gerüst modifiziertes Rubyrin.^[46c]

6. Chirale Achter-Strukturen

Seit der Veröffentlichung einer Röntgenstrukturanalyse für das stark verdrehte β -alkylsubstituierte [40]Decaphyrin(1.0.1.0.0.1.0.1.0.0) (Turcasarin) **16** durch Sessler et al. im Jahr 1994^[10] haben Achter-Strukturen Beachtung gefunden. Im Allgemeinen nehmen größere expandierte Porphyrine oft Achter-Konformationen an, was wahrscheinlich auf Spannungen in der Struktur und effektive Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Diese Konformationen sind intrinsisch chiral, die beiden Enantiomere wandeln sich jedoch rasch ineinander um. Vogel et al. gelang 1999 die Racematspaltung der β -Alkyloctaphyrine **142** und des Di-Pd^{II}-Komplexes **143** mit Achter-Konformationen sowie die Zuordnung der CD-Spektren der freien Base **142** auf der Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse eines Enantiomers des Pd-Komplexes (*P,P*)-**143** (Abbildung 29),^[22c] wobei das Ergebnis beim Vergleich mit theoretischen Studien allerdings fragwürdig erscheint.^[22e] Außerdem wurde die Inversionsbarriere sogar für das freie Octaphyrin **142** auf über 85 kJ mol⁻¹ geschätzt.^[22c]

6.1. Racematspaltung

Die Achter-Struktur des vierfach N-kondensierten *meso*-arylsubstituierten [34]Heptaphyrins **144** ist stabil genug für eine Enantiomerentrennung. Die CD-Spektren zeigen einen deutlichen Cotton-Effekt bei etwa 755 nm (Abbildung 30).^[42c]

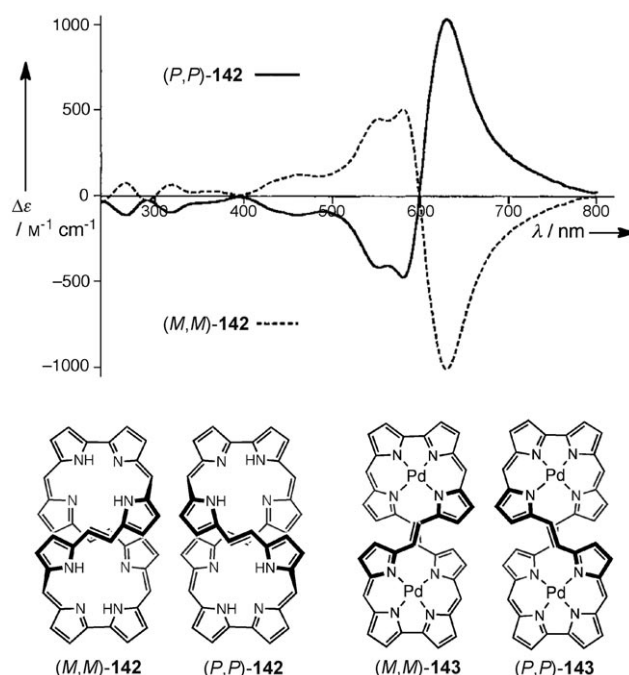


Abbildung 29. Achtförmiges Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) **142** und dessen Pd^{II}-Komplex **143**. (Die β -Ethylsubstituenten sind nicht abgebildet.) Oben: CD-Spektrum von **142** (überarbeitete Zuordnung nach Rzepa).

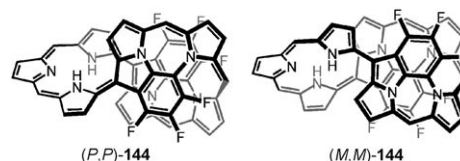
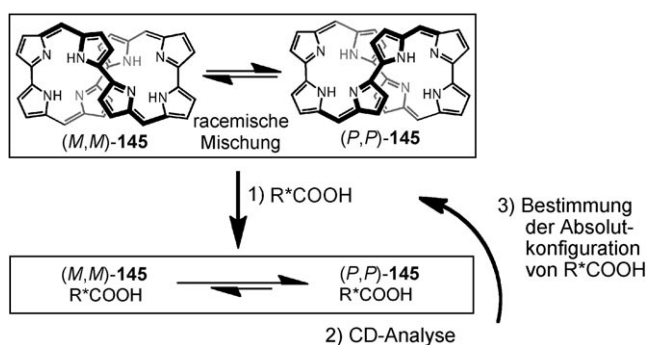


Abbildung 30. Vierfach N-kondensiertes Heptaphyrin **144**. (Die nicht-kondensierten *meso*-Pentafluorphenyl-Substituenten sind nicht abgebildet.)

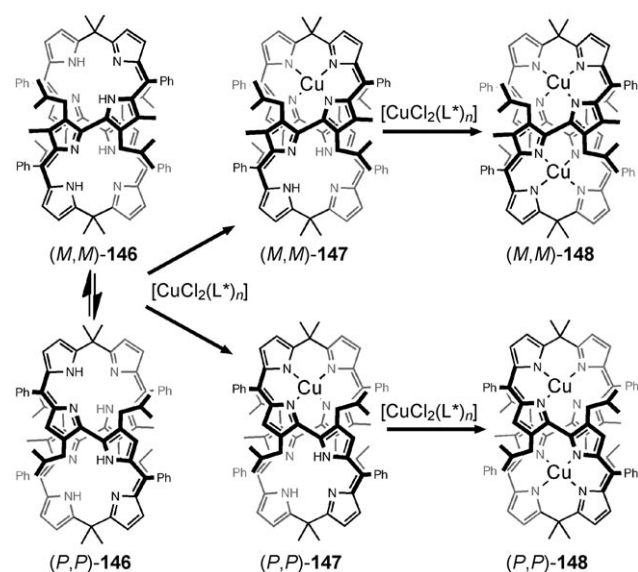
6.2. Chiralitätserkennung und -induktion mit helikalen Molekülen

Setsune et al. verwendeten Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) **145** als Sonde zur Erkennung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren bei niedrigen Konzentrationen. Die Analyse des Cotton-Effekts, der im CD-Spektrum von **145** nach Bindung einer Carbonsäure beobachtet wird, ermöglicht die Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Vergleich mit Daten für Bezugsverbindungen (Schema 38).^[85a]

Durch eine enantioselektive Metallierung des schalenförmigen Octaphyrins **146** erhielten Setsune et al. außerdem helikal-chirale Metallkomplexe, wenngleich mit niedriger Enantioselektivität. Die Koordination von Cu^{II} in **146** in Gegenwart eines optisch aktiven Amins führte mit bis zu 19 % *ee* zu dem Mono-Cu^{II}-Octaphyrin **147**, eine zweite Cu^{II}-Metallierung der enantiomeren Komplexe (*M,M*)-**147** und (*P,P*)-**147** ergab mit deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten die Di-Cu^{II}-Komplexe (*M,M*)-**148** und (*P,P*)-**148** mit bis zu 33 % *ee* (Schema 39).^[85b]



Schema 38. Chiralitätserkennung mit Octaphyrin (1.0.1.0.1.0.1.0) **145**. β -Ethyl- und *meso*-Phenyl-Substituenten sind nicht abgebildet.



Schema 39. Enantioselective Metallierung des Octaphyrins **146**. $L^* = (R)$ -(+)-1-(1-Phenyl)ethylamin.

7. Topologie und Aromatizität

In den letzten Jahren wurden mit expandierten Porphyrinen mehrere stabile Möbius-aromatische Systeme realisiert.^[47,50,86] Bei der Möbius-Aromatizität handelt es sich um ein Konzept, das den aromatischen Charakter von cyclisch konjugierten $4n\pi$ -Elektronensystemen mit einfach verdrehter Möbius-Topologie vorhersagt.^[86] Dieses Konzept, das erstmals 1964 von Heilbronner vorhergesagt wurde,^[87] ist sowohl für synthetische als auch für theoretische Untersuchungen faszinierend. Allerdings müssen dazu zwei Strukturelemente in einem einzigen Molekül vereint werden: Es muss ein cyclisches π -Elektronensystem vorliegen, das vollständig konjugiert ist und zudem eine verdrehte Topologie aufweist. Herges et al. fanden eine Lösung für dieses Problem und beschrieben ein [16]Annulen mit verdrehter Möbius-Topologie und moderat aromatischem Charakter.^[87d,e] Dass expandierte Porphyrine als aromatische Möbius-Systeme vorliegen können, wurde erstmals von Latos-Grażyński et al. erkannt, die für Di-*p*-benz[28]hexaphyrin **153** (Schema 40) lösungsmittel- und temperaturabhängige Konformationsänderungen

zwischen Hückel- und Möbius-Strukturen beschrieben.^[35a] In der Folge dieser Veröffentlichung entdeckten Osuka et al. zahlreiche stabile aromatische Möbius-Systeme mit ausgeprägtem aromatischem Charakter.^[47] In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass Herges in einem Aufsatz bereits lange vor dem tatsächlichen Erscheinen Möbius-aromatischer expandierter Porphyrine auf dieses Potenzial expandierter Porphyrine hingewiesen hatte.^[86b] Neben der Möbius-Topologie können expandierte Porphyrine viele andere Konformationen annehmen, einschließlich planaren, achtförmigen und helikalen Konformationen. Diese interessante Eigenschaft geht aus der Flexibilität expandierter Porphyrine hervor, die zur Untersuchung der aromatischen und antiaromatischen Eigenschaften in verschiedenen Konformationen nützlich ist. Eine wichtige Lektion dieser Untersuchungen ist die Erkenntnis darüber, dass die (Hückel- oder Möbius-)Topologie eines expandierten Porphyrins eine entscheidende Rolle für dessen elektronische Eigenschaften spielt (Abbildung 31).

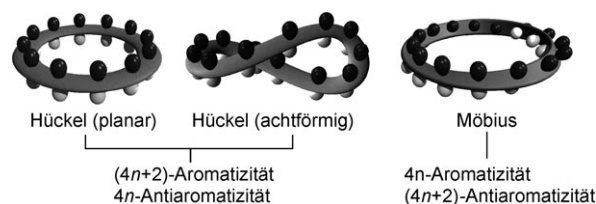


Abbildung 31. Beziehung zwischen Topologie und Aromatizität.

7.1. Aromatizität expandierter Porphyrine

Im Allgemeinen wird die Aromatizität anhand mehrerer Kriterien beurteilt: Strukturparameter wie die Angleichung der Bindungslängen, die Planarität des Moleküls, die energetische Stabilisierung (Resonanzenergie) und magnetische Eigenschaften.^[88] Gerade die chemischen Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum und berechnete kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS, vorgeschlagen 1996 von Schleyer et al.^[89]) sind ein empfindliches Maß für die Aromatizität eines Systems.^[88–90] In Abbildung 32 sind repräsentative 1H -NMR-Spektren für expandierte Porphyrine zusammen mit deren Topologie skizziert. Die chemischen Verschiebungen der äußeren pyrrolischen β -Protonen dienen als Maß für die Aromatizität. Nichtaromatische acyclische π -konjugierte Oligopyrromethene wie **149**^[91] (Abbildung 33) zeigen diese Signale in einem sehr engen Bereich zwischen 6.0–6.5 ppm (Abbildung 32a), wohingegen Hückel-aromatische und antiaromatische Spezies Signale aufweisen, die diatropen bzw. paratropen Ringströme widerspiegeln (Abbildung 32b und 32d). Die 1H -NMR-Spektren von Möbius-aromatischen Spezies (Abbildung 32f) ähneln im Wesentlichen denjenigen von Hückel-aromatischen Spezies. Da die inneren pyrrolischen β -Protonen gegenüber der magnetischen Abschirmung oder Entschirmung durch den Ringstrom empfindlich sind, sind diese Signale für die Evaluierung der aromatischen Eigenschaften expandierter Porphyrine von Nutzen.

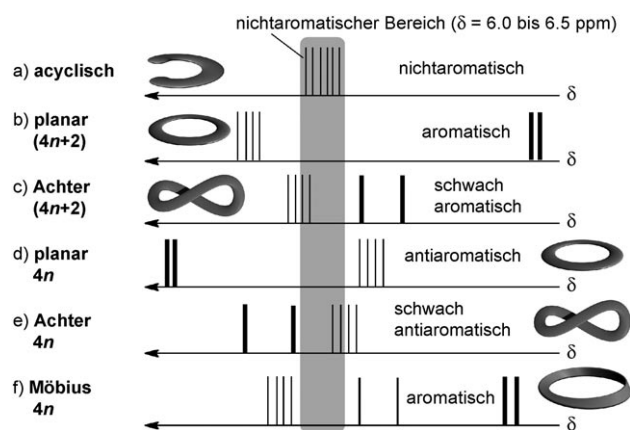


Abbildung 32. Skizzierte ^1H -NMR-Spektren von a) einem acyclischen π -konjugierten Oligopyrrol und b–f) expandierten Porphyrinen, jeweils gezeigt mit der Topologie und der Zahl der π -Elektronen. Normale Linien entsprechen den Signalen der äußeren pyrrolischen β -Protonen und fettgedruckte Linien denen der inneren.

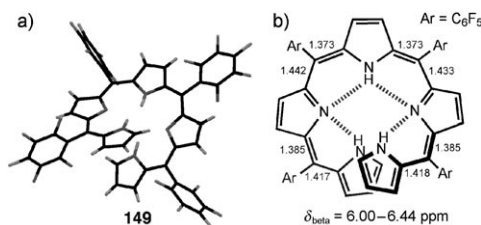


Abbildung 33. Oligopyrromethen **149**. a) Struktur im Festkörper und b) Strukturformel mit C(*meso*)-C(α)-Bindungslängen und chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3).

Die elektronischen Strukturen expandierter Porphyrine wurden ebenfalls analysiert.^[39,89] Michl und Waluk et al. untersuchten die Absorption im Grundzustand und den magnetischen Circular dichroismus (MCD).^[39] Kim und Mitarbeiter benannten die für aromatische expandierte Porphyrine gängigen photophysikalischen Charakteristika: 1) eine scharfe Soret-Absorptionbande im sichtbaren Bereich, die mit deutlichen, den Q-Banden ähnlichen Signalen im NIR-Bereich einhergeht (Abbildung 34a), 2) eine schwache, aber detektierbare Fluoreszenz im NIR-Bereich, 3) eine relativ lange Lebensdauer des angeregten Zustands und 4) einen großen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt. Antiaromatische expandierte Porphyrine haben entgegengesetzte Ei-

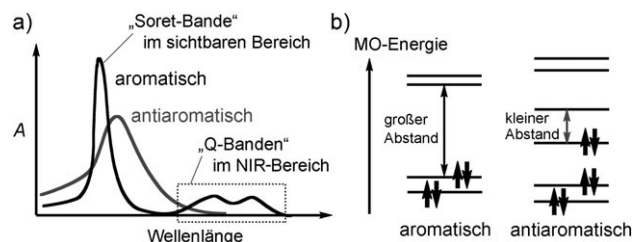


Abbildung 34. Skizzierte UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren und Molekülorbitaldiagramme von aromatischen und antiaromatischen expandierten Porphyrinen.

genschaften: 1) ein breites und nicht klar definiertes Absorptionsspektrum ohne Q-Banden im NIR-Bereich (Abbildung 34a), 2) keine Fluoreszenz, 3) eine sehr kurze Lebensdauer des angeregten Zustands und 4) einen verhältnismäßig kleinen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt. Diese Merkmale sind auf die charakteristische elektronische Struktur zurückzuführen. Aromatische expandierte Porphyrine haben einen großen HOMO-LUMO-Abstand mit nahezu entarteten HOMO/HOMO–1-Niveaus und LUMO/LUMO + 1-Niveaus, wohingegen ihre antiaromatischen Gegenstücke einen relativ kleinen HOMO-LUMO-Abstand ohne Entartung des HOMO/HOMO–1-Niveaus oder LUMO/LUMO + 1-Niveaus aufweisen (Abbildung 34b).^[44]

Fowler et al. veranschaulichten die induzierte Stromdichte expandierter Porphyrine, was sich als sehr nützlich zur Visualisierung eines diatropen oder paratropen Ringstroms herausstellte, der nicht notwendigerweise dem für das konjugierte π -System erwarteten Kreislauf folgt (Abbildung 35).^[90a] Aihara et al. berechneten die Bindungsresonanzenergien expandierter Porphyrine zur Vorhersage ihres aromatischen Charakters und bestätigten die Aromatizität beschriebener Porphyrinoide anhand eines Energiekriteriums.^[90b,c]

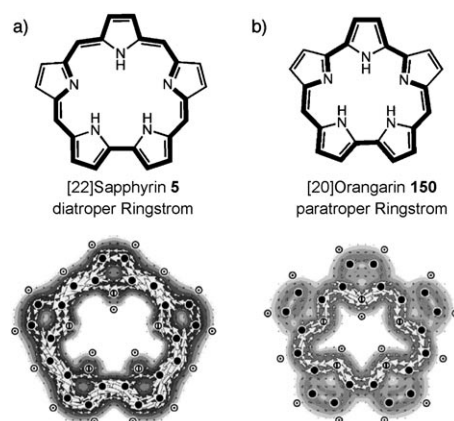


Abbildung 35. a) Diatroper Ringstrom von Sapphyrin **5** und b) paratroper Ringstrom von Orangarin **150**. Die diamagnetische Zirkulation ist entgegen dem Uhrzeigersinn, die paramagnetische im Uhrzeigersinn abgebildet.

7.2. Hückel-aromatische Systeme

7.2.1. Planare Konformation

[26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **3** nimmt eine annähernd planare Rechteck-Form mit einer geringen mittleren Abweichung von der Ebene ein (0.54 \AA),^[36,54] das [26]Hexaphyrin **33** ohne Substitution an den 5- und 20-*meso*-Positionen weist sogar eine mittlere Abweichung von nur 0.11 \AA auf.^[48a] Im Fall von **33** liegt offensichtlich eine Angleichung der Bindungslängen vor (Abbildung 36), was einen Gegensatz zu dem acyclischen nichtaromatischen Beispiel bildet (Abbildung 33). Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** sind die Signale für die inneren und äußeren β -Protonen bei -2.43 ppm bzw. bei $9.11, 9.49 \text{ ppm}$ zu finden. Die Signale für die inneren *meso*-

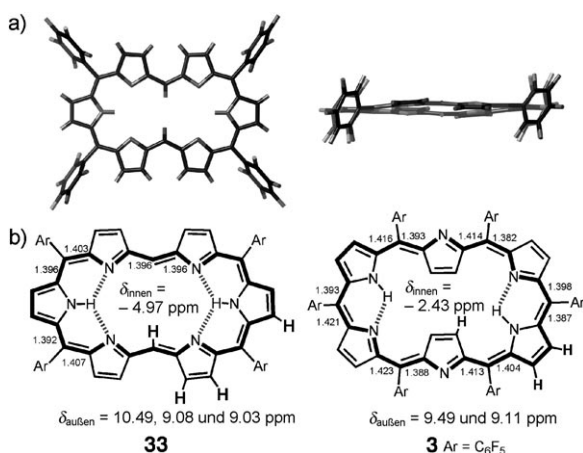


Abbildung 36. a) Struktur von **33** im Festkörper (links: Aufsicht; rechts: Seitenansicht) und b) Strukturformeln von **33** und **3** mit C(meso)-C(α)-Bindungslängen und chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum.

Protonen des Hexaphyrins **33** liegen bei -4.97 ppm und für die äußeren β -Protonen bei 10.49, 9.08, 9.03 ppm. Diese Daten sichern den stark aromatischen Charakter beider [26]Hexaphyrine ab. Das ^1H -NMR-Spektrum der freien Base von **10** mit planarer Hantel-Form zeigt die Signale der inneren und äußeren meso-Protonen bei -7.3 bzw. 12.5 ppm.^[16] Das [22]Pentaphyrin **38**,^[37a] [22]Sapphyrin **5**,^[20] [26]Rubiyrin **7**,^[11] doppelt protonierte Cyclo[n]pyrrole ($n = 6-8$)^[66d] und am Gerüst modifiziertes [34]Octaphyrin^[5c,d] sind weitere Beispiele für planare Hückel-aromatische Systeme.

7.2.2. Achter-Konformation

Expandierte Porphyrine können dann aromatisch sein, wenn sie $(4n+2)$ konjugierte π -Elektronen zusammen mit einer achtförmigen Hückel-Konformation aufweisen, was eine makrocyclische π -Konjugation gewährleistet. Das meso- C_6F_5 -substituierte [34]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) **151** ist ein repräsentatives Beispiel hierfür (Abbildung 37). Das meso- CF_3 -substituierte [26]Hexaphyrin **34**^[54c,55] und der [30]Hexaphyrin-Bor-Komplex **106**^[42d] sind weitere Beispiele für achtförmige aromatische Systeme.

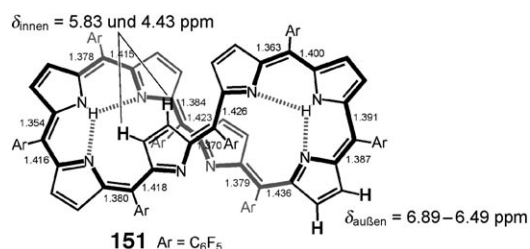


Abbildung 37. Strukturformel des achtförmigen [34]Octaphyrins **151** und C(meso)-C(α)-Bindungslängen und chemische Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum (aufgenommen in CDCl_3 bei -60°C).

7.3. Hückel-antiaromatische Systeme

7.3.1. Planare Konformation

Hexaphyrin-Mono- Au^{III} - und -Di- Au^{III} -Komplexe existieren in zwei Oxidationsstufen, und zwar als 26π - und 28π -Elektronensysteme. Diese Systeme können durch Zwei-Elektronen-Redoxreaktionen ineinander umgewandelt werden (Schema 2). Da die Komplexierung von Au^{III} eine planare Struktur erzwingt, weisen die [26]Hexaphyrin-Komplexe **29** und **75** eine ausgeprägte Aromatizität auf, die [28]Hexaphyrin-Komplexe **30** und **76** sind hingegen stark antiaromatisch (Abbildung 38).^[51] Der Wechsel vom aroma-

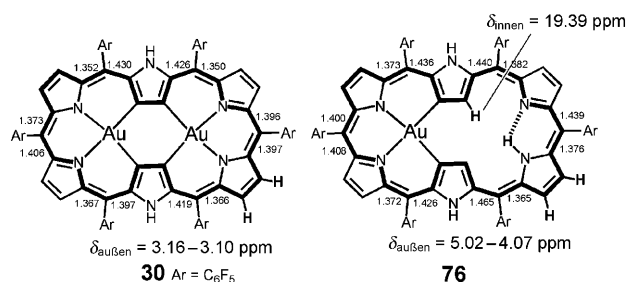


Abbildung 38. Strukturformeln von **30** und **76** und C(meso)-C(α)-Bindungslängen sowie chemische Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum.

tischen zum antiaromatischen Zustand durch die Zwei-Elektronen-Reduktion resultiert in einer deutlichen Änderung des Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts (**29**, 6100 GM; **30**, 1200 GM bei $\lambda = 1200 \text{ nm}$).^[51b] der photophysikalischen Eigenschaften, des MCD-Spektrums und des Molekülorbitaldiagramms.^[51c] [24]Amethyrin **6**^[10,89b] und [24]Rubiyrin^[57g] liegen ebenfalls als planare antiaromatische Spezies vor.

7.3.2. Achter-Konformationen

Bei dem [36]Octaphyrin-Di- Pd^{II} -Komplex **152** handelt es sich um ein antiaromatisches expandiertes Porphyrin mit achtförmiger Hückel-Struktur, in der zwei Pd^{II} -Ionen symmetrisch in eine NNNC-Tasche eingebettet sind (Abbildung 39).^[47a] Dieser Komplex weist einen paratropen Ringstrom auf, der von seinem 36π -Elektronensystem herrührt.

In einem achtförmigen Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1) ist ein Wechsel zwischen dem antiaromatischen 28π -Elektronenkomplex **105** und dem aromatischen 30π -Elektronenkomplex **106** durch eine reversible Redoxreaktion möglich (Schema 20). Heptaphyrin **4** liegt ebenfalls in einer Achter-Konformation vor und ist in unpolaren Lösungsmitteln moderat antiaromatisch.^[47e]

7.4. Möbius-aromatische Systeme

7.4.1. Metallkomplexe

Bemerkenswerterweise neigen expandierte Porphyrine mit $4n\pi$ -Elektronen dazu, ihre Molekülstruktur zur Bildung Möbius-aromatischer Systeme bei einer geeigneten Metal-

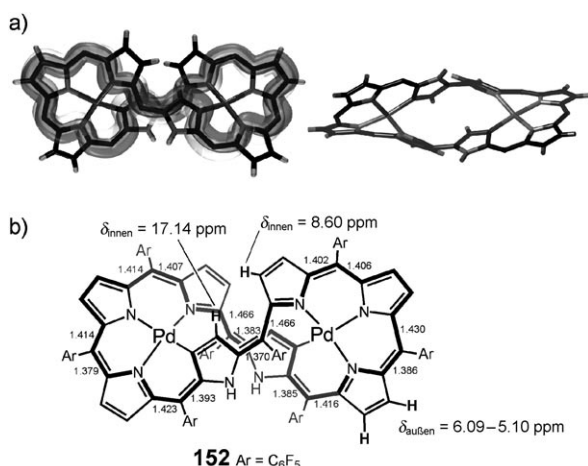


Abbildung 39. a) Struktur von **152** im Festkörper (ohne *meso*-C₆F₅-Substituenten; links: Aufsicht; rechts: Seitenansicht) und b) Strukturformel mit C(*meso*)-C(α)-Bindungslängen und chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum.

lierung nahezu spontan zu verdrehen. Dies wurde für die folgenden Beispiele beobachtet: Di-Pd^{II}-[36]Octaphyrin **25**, Mono-Pd^{II}-[32]Heptaphyrin **95**, Mono-Ni^{II}-[28]Hexaphyrin **92**, Mono-Pd^{II}-[28]Hexaphyrin **93**, Mono-Pt^{II}-[28]Hexaphyrin **94** und Mono-Rh(CO)₂-[24]Pentaphyrin **96** (Abbildung 40).^[47a,b] Die einfach verdrehten Möbius-Strukturen wurden eindeutig durch Röntgenstrukturanalysen belegt, und die diatropen Ringströme waren aus den ¹H-NMR-Spektren ersichtlich (Abbildung 41). Die scharfen Signale in den ¹H-NMR-Spektren deuteten auf starre Strukturen hin, die sich von denjenigen der freien Basen unterscheiden. Als Beispiel sind die chemischen Verschiebungen und die C(*meso*)-C(α)-Bindungslängen von **25** und **93** in Abbildung 41 verglichen. Die inneren β-Protonen der invertierten Pyrrolringe sind auf charakteristische Weise abgeschirmt, wohingegen die äußeren β-Protonen deutlich entschirmt sind. Die kaum alternie-

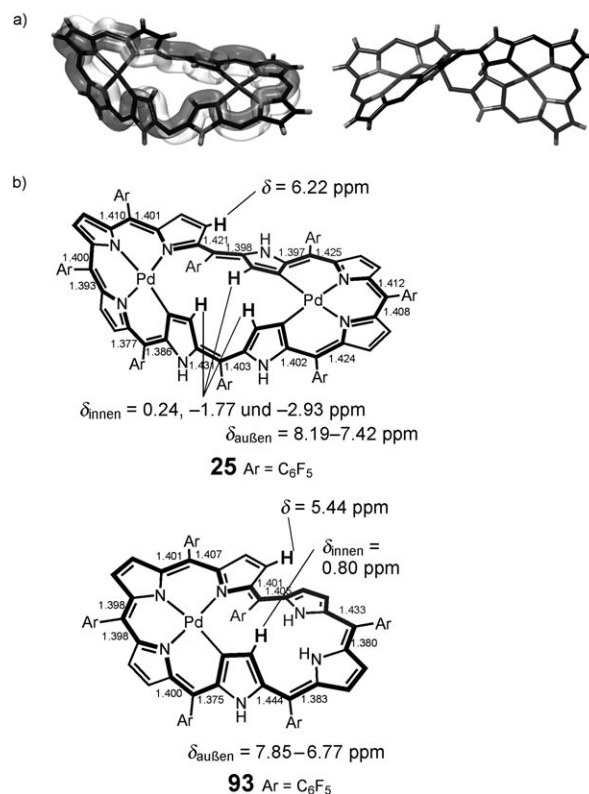


Abbildung 41. a) Struktur von **25** im Festkörper (ohne *meso*-C₆F₅-Substituenten) und b) Strukturformeln von **25** und **93** sowie C(*meso*)-C(α)-Bindungslängen und chemische Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Bindungslängen für **25** beziehen sich auf eine von drei kristallographisch unterschiedlichen Strukturen.

renden Bindungslängen sprechen ebenfalls für den aromatischen Charakter dieser Moleküle. Außerdem sind die berechneten NICS-Werte innerhalb der Makrocyclen deutlich negativ, was einen weiteren Hinweis auf ihre Aromatizität liefert.

7.4.2. Konformerengleichgewichte

Latos-Grażyński et al. beschrieben für Di-*para*-benzihe-xaphyrin **153** in Lösung eine Umwandlung zwischen Hückel- und Möbius-Topologie, die vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhing (Schema 40). Der Ringstrom im Makrocyclen war allerdings schwach, was wahrscheinlich auf die lokalisierten π-Elektronen der Benzolringe zurückzuführen ist.^[35a] Vor kurzem beobachteten sie außerdem für **153** einen Wechsel zwischen drei Topologien (planar-Hückel, Möbius

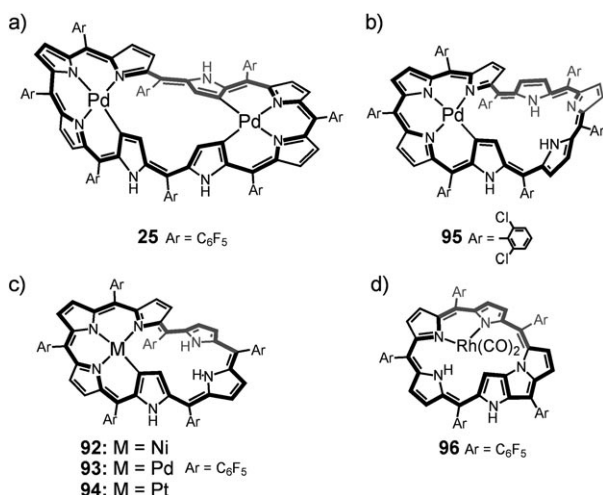
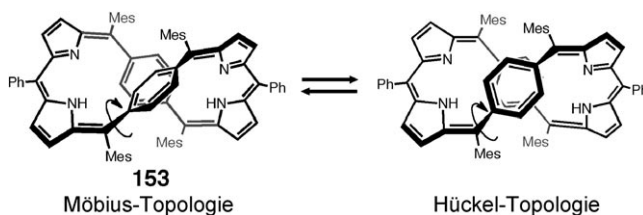


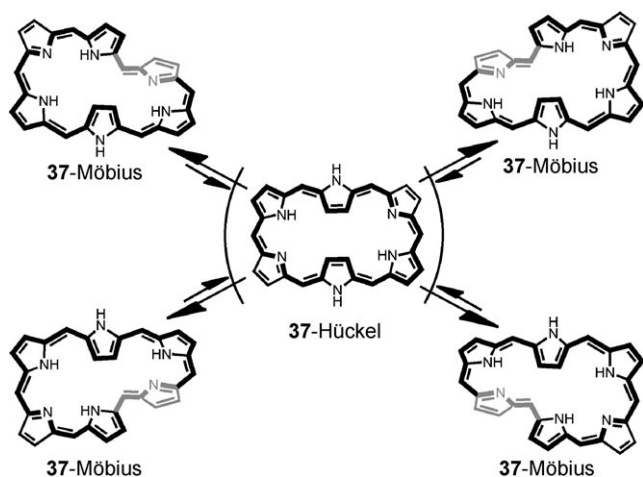
Abbildung 40. Möbius-aromatische Metallkomplexe expandierter Porphyrine. a) Di-Pd^{II}-[36]Octaphyrin-Komplex, b) Mono-Pd^{II}-[32]Heptaphyrin-Komplex, c) Mono-Ni^{II}/Pd^{II}/Pt^{II}-[28]Hexaphyrin-Komplexe, d) Mono-Rh^I-[24]Pentaphyrin-Komplex.



Schema 40. Topologie-Gleichgewicht von **153**.

und achtförmig-Hückel) durch Temperaturänderungen und Säure-/Base-Zusatz.^[35c]

Ähnliche, aber ausgeprägtere Konformationsänderungen wurden für das *meso*-arylsubstituierte [28]Hexaphyrin **37** beschrieben, das in Lösung bei Raumtemperatur in einem schnellen Gleichgewicht zwischen überwiegend Möbius-aromatischen Konformeren und einem antiaromatischen planaren Konformer vorliegt (Schema 41). Die elektronische Struktur von **37** blieb nach seiner Entdeckung im Jahr 1999



Schema 41. Gleichgewicht des *meso*-arylierten [28]Hexaphyrins **37**. Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.

lange rätselhaft.^[36] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einfachen NMR-Spektren (nur drei Signale für β -Protonen) auf eine hoch symmetrische Struktur hindeuten. In mehreren Röntgenstrukturanalysen wurde tatsächlich eine planare Rechteck-Konformation **37**-Hückel mit einem konjugierten 28π -Elektronensystem gefunden, dessen „aromatischer“ Charakter durch die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 7.71, 7.62$ und 2.63 ppm in CDCl_3) und die UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren gestützt wird.

Dieses Problem wurde durch NMR-Analysen bei niedriger Temperatur gelöst, die die eingefrorene Möbius-Konformation zeigten, welche energetisch geringfügig günstiger ist ($3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die Hückel-Konformation (Schema 41). Dieses Modell wird nachdrücklich durch die Röntgenstrukturanalysen von *meso*-2,6-Difluorphenyl-substituiertem [28]Hexaphyrin (**37**-Hückel und **37**-Möbius) gestützt, die nach Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden (Abbildung 7). Demzufolge spiegeln die bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren auf der NMR-Zeitskala eine gemittelte Struktur wider. Seltsamerweise wurden für die Möbius-aromatischen [28]Hexaphyrine **37**-Möbius Molekülorbitaldiagramme berechnet, die denen der entsprechenden Hückel-aromatischen [26]Hexaphyrine **3** ähneln.^[47c]

7.4.3. Umschalten durch Protonierung-Neutralisation

Die Protonierung ist ein bequemes Mittel, die Hückel-antiaromatische Konformation eines expandierten Porphyrins

mit $4n\pi$ -Elektronen reversibel in eine Möbius-aromatische Konformation umzuwandeln. Das *meso*-Pentafluorphenyl-substituierte [32]Heptaphyrin **4** nimmt in unpolaren Lösungsmitteln eine Achter-Konformation an und ist schwach antiaromatisch, wobei intramolekulare Wasserstoffbrücken beobachtet werden.^[47e] Bei einer Protonierung mit TFA in CD_2Cl_2 werden die intramolekularen Wasserstoffbrücken durch ein intermolekulares Netzwerk aus Wasserstoffbrücken ersetzt, was zu der verdrehten Möbius-Topologie von **4**-TFA und zu aromatischem Charakter führt (Abbildung 42). Ti-

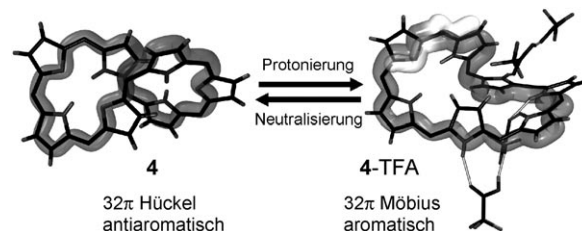


Abbildung 42. Umschalten der Topologie zwischen dem achtförmigen Hückel-antiaromatischen Konformer und dem Möbius-aromatischen Konformer von **4**. (Die *meso*-Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.)

trationsexperimenten zufolge verläuft die Protonierung schrittweise über monoprotonierte und triprotonierte Spezies, die ^1H -NMR-spektroskopisch und anhand ihres Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts unterschieden werden können.

Eine durch Protonierung induzierte Konformationsänderung findet auch für [36]Octaphyrin **28** statt, das eine Achter-Konformation einnimmt und nichtaromatisch ist (siehe Abbildung 4). Ähnlich wie bei **4** änderte sich die Konformation von **28** bei der Protonierung in CH_2Cl_2 schrittweise zu einer verdrehten Möbius-Konformation unter Bildung eines aromatischen Systems. Dagegen handelt es sich bei neutralem [38]Octaphyrin um ein mäßig aromatisches Molekül, dessen Aromatizität bei der simultan zur Protonierung ablaufenden Planarisierung zunimmt. Die protonierten [36]- und [38]Octaphyrine **154** und **155** haben im Kristall ähnliche Molekülstrukturen mit einem geringen Unterschied in den Neigungswinkeln der Pyrrolringe F und G (Abbildung 43), der ihre unterschiedlichen Topologien bedingt. Diese Daten deuten stark darauf hin, dass die Makrocyclen ihre Topologien über Rotationen der Pyrrolringe steuern, wodurch in Abhängigkeit von der Zahl an π -Elektronen eine Stabilisierung durch $4n\pi$ -Möbius- oder eine $(4n+2)\pi$ -Hückel-Aromatizität erzielt wird.^[47f]

7.4.4. Intramolekulare Kondensationen

Erhitzen von **3** ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$) in Essigsäure führte zur Bildung des Benzopyran-kondensierten [28]Hexaphyrins **156** (Schema 42a).^[47f] In einem weiteren Beispiel hatte das Erhitzen von 3-thienylsubstituiertem [26]Hexaphyrin **157** in Toluol die quantitative Bildung von thienylkondensiertem [28]Hexaphyrin **158** zur Folge (Schema 42b).^[47g] In beiden Fällen wurden die verdrehten Möbius-Strukturen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Schema 42c). Die kon-

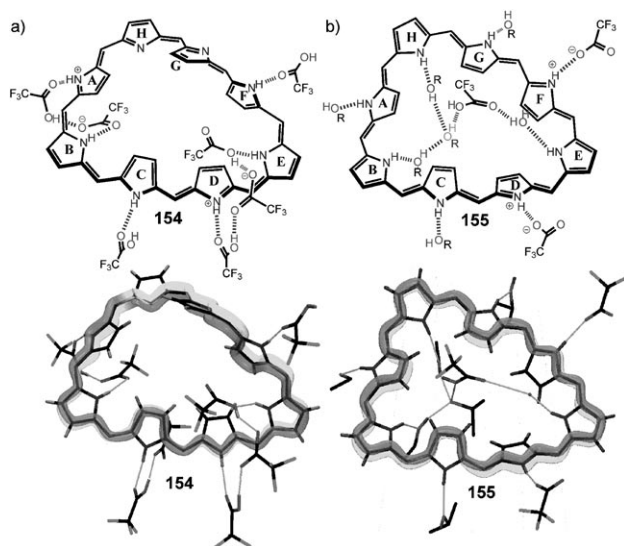
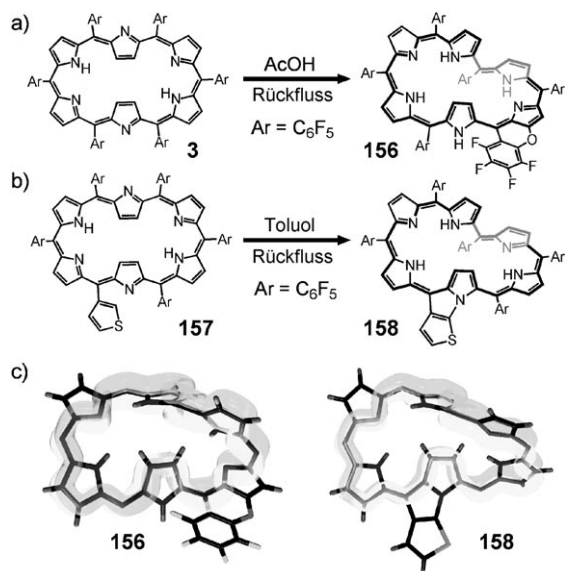


Abbildung 43. Strukturen von a) doppelt protoniertem [36]Octaphyrin **154** und b) doppelt protoniertem [38]Octaphyrin **155** im Festkörper. Zur Protonierung wurde TFA verwendet.



Schema 42. Intramolekulare Kondensation unter Bildung der Möbius-aromatischen [28]Hexaphyrine **156** und **158**.

densierten Strukturen sind weniger flexibel; folglich lassen sich Möbius-aromatische Konformationen direkt beobachten, wobei auf Metallkoordination, Temperaturkontrolle oder Protonierung verzichtet werden kann.

7.4.5. Möbius-Chiralität

Vor kurzem gelang für den Ni^{II}-Komplex **92**, den Pd^{II}-Komplex **93** und den Pt^{II}-Komplex **94** von [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) die erste Racematspaltung Möbius-aromatischer expandierter Porphyrine.^[93] Eine Röntgenstrukturanalyse für eines dieser Enantiomere ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der CD-Spektren. Die

Aktivierungsenergie der Racemisierung von **93** wurde auf 127.2 kJ mol⁻¹ geschätzt. Darüber hinaus wurde unter Verwendung von chiralen Pd^{II}-Salzen auch eine erste asymmetrische Metallierung vollbracht, die **93** mit bis zu 23% *ee* ergab.^[93]

7.5. Möbius-antiaromatische Systeme

Während die Zahl stabiler $4n\pi$ -Möbius-aromatischer Moleküle anstieg, blieben $(4n+2)\pi$ -Möbius-antiaromatische Spezies selten. Latos-Grażyński et al. beschrieben einen schwachen paratropen Ringstrom für das kationische Palladium(II)-Vacataporphyrin **159**, der, basierend auf der berechneten Möbius-Struktur, auf den antiaromatischen Charakter des 18π -Elektronensystems zurückzuführen war (Abbildung 44 a). Die Unterschiede in der chemischen Verschie-

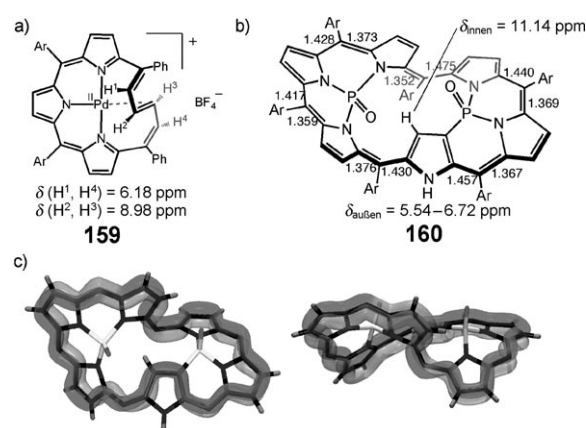


Abbildung 44. Möbius-antiaromatische Systeme: a) kationisches Pd^{II}-Vacataporphyrin **159** und b) [30]Hexaphyrin-Di-P^V-Komplex **160** und c) Aufsicht (links) und Seitenansicht der Struktur von **160** im Festkörper (ohne *meso*-C₆F₅-Substituenten).

bung waren jedoch nur klein, und eine Röntgenstrukturanalyse wurde nicht veröffentlicht.^[50a] Als erste stabile, neutrale und zweifellos starre Möbius-antiaromatische Verbindung wurde der [30]Hexaphyrin-Diphosphor-Komplex **160** strukturell charakterisiert.^[50b] Die Röntgenstrukturanalyse von **160** belegte die Konjugation des makrocyclischen 30π -Elektronensystems einer verdrehten Möbius-Topologie (Abbildung 44c). Ein stark reduziertes [30]Hexaphyrin-System ist dank der beiden elektronenziehenden Phosphoramid-Einheiten, die außerdem für eine starre Struktur sorgen, gut stabilisiert. Das innere pyrrolische β -Proton ist entschirmt (11.14 ppm), wohingegen die äußeren β -Protonen leicht abgeschirmt sind (Abbildung 44b), was stark auf einen paratropen Ringstrom trotz der mäßigen Verdrehung des cyclischen π -Elektronensystems hindeutet (Torsionswinkel bis 67°). Somit wurde eine Umkehr der Aromatizität gemäß der Hückel-Regel beim Wechsel zwischen $(4n+2)$ und $4n\pi$ -Elektronen auch für cyclische konjugierte Moleküle mit verdrehter Möbius-Topologie bestätigt (Abbildung 31).

8. Organische Radikale

Stabile organische Radikale haben erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen, was nicht nur auf ein rein wissenschaftliches Interesse an ihren Strukturen und Eigenschaften zurückzuführen ist, sondern auch auf mögliche Anwendungen in organischen Magneten, elektronischen Funktionseinheiten, organischen Batterien und optischen Materialien. Um hoch stabile organische Radikale zu erhalten, sind eine kinetische Stabilisierung durch sterische Hinderung und/oder die Delokalisierung ungepaarter Elektronen durch eine effektive Konjugation entscheidend. Expandierte Porphyrine eignen sich gut dazu, unter Umgebungsbedingungen stabile Radikale zu realisieren.

8.1. Stabile Monoradikale

Bei der Synthese des Hexaphyrins **33** ohne Substitution an der 5- und 20-*meso*-Position wurde als Nebenprodukt das oxygenierte Produkt **26** isoliert (Schema 25), das charakteristische Radikaleigenschaften aufwies: Mehrere breite, nicht zuzuordnende Signale in den NMR-Spektren, ESR-Aktivität, magnetische Suszeptibilität im Festkörper und eine breite UV/Vis/NIR-Absorptionsbande bei niedriger Energie. Demzufolge wurde **26** als stabiles Monoradikal eingestuft. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung deuteten theoretische Rechnungen auf eine Delokalisierung der Spindichte über den Hexaphyrin-Makrocyclen hin (Abbildung 45). Überraschenderweise erwies sich das Radikal **26** als bemerkenswert stabil gegen Sauerstoff, Feuchtigkeit und sogar gegen Erhitzen an der Luft.^[48a]

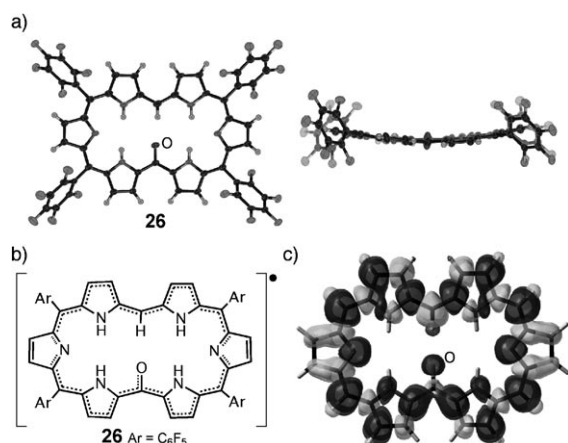


Abbildung 45. Meso-oxygeniertes Hexaphyrin **26**: a) Struktur im Festkörper, b) Strukturformel und c) berechnete Verteilung der Spindichte.

Der Hexaphyrin-Di-Pd^{II}-Komplex **161** wurde durch ESR- und NMR-Messungen sowie durch Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität ebenfalls als stabiles organisches Radikal identifiziert. Theoretische Rechnungen zeigen eine Spindelokalisation, die eher das gesamte verdrehte makrocyclische Hexaphyrin als die Palladiumzentren umfasst. Hierbei handelt es sich um eines von wenigen Beispielen für

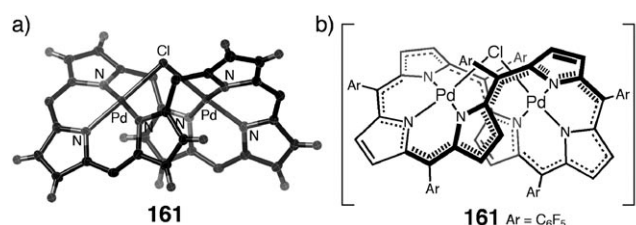
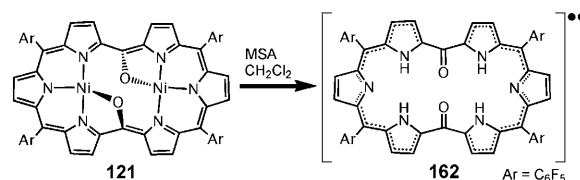


Abbildung 46. Hexaphyrin-Di-Pd^{II}-Komplex **161**: a) Struktur im Festkörper und b) Strukturformel.

stabile, über ein verzerrtes nichtplanares System delokalisierte π -Radikale (Abbildung 46).^[48b]

8.2. Stabile Diradikaloide

Das doppelt meso-oxygenierte Hexaphyrin **162** (erhalten durch Demetallierung des Ni^{II}-Komplexes **121**) wurde als ein Nicht-Kekulé-Singulett-Diradikaloid charakterisiert (Schema 43). Eine Röntgenstrukturanalyse von **162** offen-



Schema 43. Das stabile Singulett-Diradikaloid Hexaphyrin **162**, erhalten durch Demetallierung des Hexaphyrin-Nickel-Komplexes **121**.

barte eine annähernd planare Struktur. Aufgrund der berechneten SOMO-Orbitale und der Spindichteverteilung konnte auf zwei ungepaarte Elektronen geschlossen werden, die vollständig über jeweils eine Tripyrrodimethen-Einheit delocalisiert sind. Durch eine Anpassung an die ESR-Daten konnte anhand der Bleaney-Bowers-Gleichung der *J*-Wert gemäß $J/k_B = -645$ K geschätzt werden, was einer Energiedifferenz von 2.56 kcal mol⁻¹ zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem angeregten Triplett-Zustand entspricht.^[48c]

9. Andere Themen

9.1. Flüssigkristalle

Sessler et al. nutzten die planaren substituierten Cyclo[8]pyrrole **163–165** zum Aufbau von Flüssigkristallen. Cyclo[8]pyrrole selbst bilden keine Mesophase, interessanterweise entsteht aber beim Mischen mit einem kleinen elektronenarmen Aren eine hexagonal-kolumnare Phase, die durch Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Wechselwirkungen stabilisiert wird. Basierend auf der Erkenntnis, dass ein dünner Film von **165** eine flüssigkristalline Phase bilden kann, sobald dieser mit Trinitrobenzoldampf in Kontakt kommt, wurde eine Anwendung in der Erkennung von Explosivstoffen vorgeschlagen (Abbildung 47).^[66f]

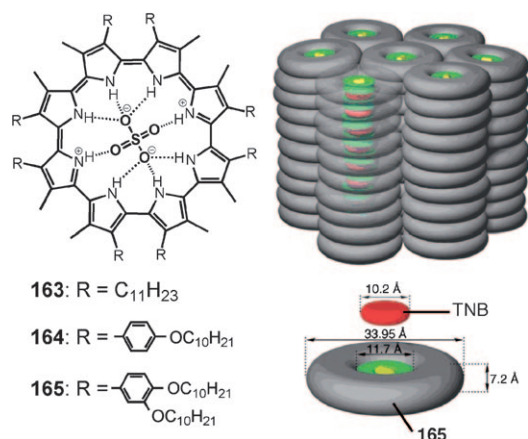


Abbildung 47. Cyclo[8]pyrrole **163–165** und Modell der hexagonal-kolumnaren flüssigkristallinen Phase (Col_h). TNB = 1,3,5-Trinitrobenzol.

9.2. Dimerisierung

Während zahlreiche kovalent verknüpfte Porphyrin-Oligomere entwickelt wurden, ist nur eine begrenzte Zahl an dimeren expandierten Porphyrinen bekannt. Interessante Beispiele sind das Anthracen-verbrückte Doppeldecker-Hexapyrin **166**, das durch eine regioselektive Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Hexapyrin **3** und Bis-*o*-Xylyl-Äquivalenten erhalten wurde,^[92a] sowie das *meso-meso*-verknüpfte Dimer **167** von gerüstmodifiziertem Smaragdyrin (Abbildung 48).^[92b]

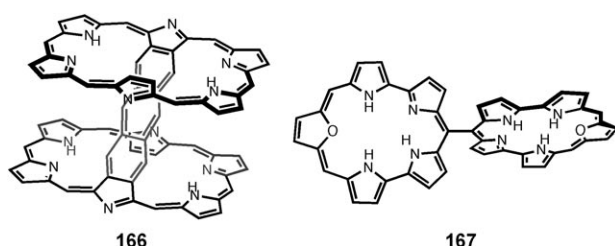


Abbildung 48. Dimere expandierter Porphyrine: **166** und **167**. (Die *meso*-Arylgruppen sind nicht abgebildet.)

9.3. Supramolekulare Assoziate

Es wurden einige expandierte Porphyrine beschrieben, die als supramolekulare Assoziate vorliegen. Hurley et al. entwarfen und synthetisierten ein gerüstmodifiziertes Sapphyrin und zeigten, dass diese Verbindung selektiver als Telomestatin oder Porphyrin-Analoga an einen intramolekularen G-Quadruplex bindet. Diese Stabilisierung des G-Quadruplexes könnte zur Inhibierung des Enzyms Telomerase führen und eine Anwendung als Antikrebsmittel zur Folge haben.^[94a,b] Sessler et al. zeigten, dass eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre stark an ein funktionalisiertes Sapphyrin-Diol bindet, wodurch ein in Wasser suspendierbarer Sapphyrin-Nanoröhren-Komplex entsteht. Ferner beschrieben sie die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes als Donor-Akzeptor-System zur Lichtsammlung.^[94c]

10. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten zehn Jahren wurden ungemeine Fortschritte in der Chemie der expandierten Porphyrine gemacht. Kontinuierlich wurden Strukturen, Eigenschaften, Metallkomplexe, Reaktionen und Anwendungen erforscht. In vielen Fällen wurden die beispiellosen Strukturen zufällig entdeckt. Expandierte Porphyrine konnten bereits ihr Anwendungspotenzial auf den Gebieten der biologisch inspirierten Katalyse, des Wirkstofftransports, der Datenspeicherung sowie in der Sensorik und der Prozessierung radioaktiver Abfälle unter Beweis stellen. Die wichtigste Thematik ist der Einsatz expandierter Porphyrine zur Verwirklichung Möbius-aromatischer und sogar antiaromatischer Systeme, was mit anderen Klassen von Makrocyclen sehr schwierig ist. Darüber hinaus wurde über die Erzeugung stabiler radikalischer Spezies aus expandierten Porphyrinen berichtet. Expandierte Porphyrine scheinen außerdem wegen ihrer großen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte vielversprechend. Da die Chemie der expandierten Porphyrine jedoch noch immer in den Kinderschuhen steckt, bleibt die Erforschung neuer Strukturen, Eigenschaften und Funktionen eine große Herausforderung. Insbesondere die Synthese neuer Systeme und eine Verbesserung der bekannten Synthesemethoden werden weiterhin von großem Interesse sein. Obwohl das Gebiet der expandierten Porphyrine sich in den letzten Jahren rasant weiterentwickelt hat, ist offensichtlich, dass noch wesentlich mehr Forschungsarbeiten zu tun bleiben.

Wir danken der Universität Kyoto für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungen. S.S. bedankt sich für ein JSPS-Fellowship for Young Scientist. A.O. bedankt sich herzlich bei den Grants-in-Aid for Scientific Research für die andauernde großzügige Unterstützung dieser Forschungsarbeiten. Ein besonderer Dank gilt Prof. D. Kim und seinen Mitarbeitern an der Universität Yonsei (Korea) für die langjährige fruchtbare Zusammenarbeit. S.S. und A.O. danken ihren Mitarbeitern für deren zahlreiche wichtige Beiträge zu den in diesem Aufsatz zitierten Arbeiten.

Eingegangen am 28. Juni 2010

Online veröffentlicht am 13. April 2011

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] a) *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**; b) *Handbook of Porphyrin Science* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), World Scientific Publishing, Singapore, **2010**.
- [2] a) J. A. Cissell, T. P. Vaid, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7841; b) Y. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Furuta, M. Horie, M. Kodama, W. Sato, K. Akiba, S. Tsuzuki, T. Uchimaru, D. Hashizume, F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14540; c) J. A. Cissell, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12212; d) C. Liu, D.-M. Shen, Q.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5814; e) A. Weiss, M. C. Hodgson, P. D. W. Boyd, W. Siebert, P. J. Brothers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5982.
- [3] a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn in *Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 15*, Pergamon Press, Oxford, **1997**; b) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134.

- [4] a) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267; b) T. D. Lash, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1763; c) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795; d) S. Shimizu, A. Osuka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1319; e) J. L. Sessler, E. Tomat, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 371; f) Y. Inokuma, A. Osuka, *Dalton Trans.* **2008**, 2517.
- [5] a) T. K. Chandrashekar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 676; b) R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 265; c) V. G. Anand, S. K. Pushpan, S. Venkatraman, A. Dey, T. K. Chandrashekar, B. S. Joshi, R. Roy, W. Teng, K. R. Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8620; d) V. G. Anand, S. Venkatraman, H. Rath, T. K. Chandrashekar, W. Teng, K. R. Senge, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2282; e) H. Rath, J. Sankar, V. Prabhu-Raja, T. K. Chandrashekar, A. Nag, D. Goswami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11608; f) R. Kumar, R. Misra, T. K. Chandrashekar, A. Nag, D. Goswami, E. Suresh, C. H. Suresh, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4552.
- [6] a) W. B. Callaway, J. M. Veauthier, J. L. Sessler, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 1; b) J. B. Love, *Chem. Commun.* **2009**, 3154.
- [7] a) P. A. Gale, P. Anzenbacher, Jr., J. L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 57; b) C. H. Lee, H. Miyaji, D. W. Yoon, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2008**, 24.
- [8] V. Král, J. L. Sessler, R. S. Zimmerman, D. Seidel, V. Lynch, B. Andrioletti, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1055.
- [9] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795.
- [10] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hisaeda, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 56.
- [11] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 977.
- [12] a) Erstmals erwähnt von R. B. Woodward in *Aromaticity: An International Symposium*, Sheffield, Großbritannien, **1966**; b) 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.
- [13] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1124.
- [14] a) R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 4225; b) E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 710.
- [15] V. W. Day, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4519.
- [16] a) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; b) R. Charrière, T. A. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, 36, 1561.
- [17] E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461, zit. Lit.
- [18] a) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100; b) G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170; c) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1148; d) B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 503.
- [19] a) J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5586; b) J. L. Sessler, G. Hemmi, T. D. Mody, T. Murai, A. Burrell, S. W. Young, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 43; c) S. W. Young, Q. Fan, A. Harriman, J. L. Sessler, W. C. Dow, T. D. Mody, G. W. Hemmi, Y. Hao, R. A. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 6610; d) J. L. Sessler, R. A. Miller, *Biochem. Pharmacol.* **2000**, 59, 733; e) S. Hannah, V. Lynch, D. M. Guldi, N. Gerasimchuk, C. L. B. MacDonald, D. Magda, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8416; f) W.-H. Wei, Z. Wang, T. Mizuno, C. Cortez, L. Fu, M. Sirisawad, L. Naumovski, D. Magda, J. L. Sessler, *Dalton Trans.* **2006**, 1934; g) J. P. Evans, F. Xu, M. Sirisawad, R. Miller, L. Naumovski, P. R. Ortiz de Montellano, *Mol. Pharmacol.* **2007**, 71, 193; h) F. Zahedi Avval, C. Berndt, A. Pramanik, A. Holmgren, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2009**, 379, 775.
- [20] a) J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2810; b) J. L. Sessler, H. Furuta, V. Král, *Supramol. Chem.* **1993**, 1, 209; c) J. L. Sessler, J. M. Davis, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 989; d) L. Naumovski, J. Ramos, M. Sirisawad, J. Chen, P. Thiemann, P. Lecane, D. Magda, Z. Wang, C. Cortez, G. Boswell, D. G. Cho, J. Sessler, R. Miller, *Mol. Cancer Ther.* **2005**, 4, 968; e) L. Naumovski, M. Sirisawad, P. Lecane, J. Chen, J. Ramos, Z. Wang, C. Cortez, D. Magda, P. Thiemann, G. Boswell, D. Miles, D. G. Cho, J. L. Sessler, R. Miller, *Mol. Cancer Ther.* **2006**, 5, 2798; f) Z. Wang, P. S. Lecane, P. Thiemann, Q. Fan, C. Cortez, X. Ma, D. Tonev, D. Miles, L. Naumovski, R. A. Miller, D. Magda, D.-G. Cho, J. L. Sessler, B. L. Pike, S. M. Yeligar, M. W. Karaman, J. G. Hacia, *Mol. Cancer* **2007**, 6, 9.
- [21] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1509.
- [22] a) E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, D. A. Plattner, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2511; b) M. Bröring, J. Jendry, 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; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2515; c) A. Werner, M. Michels, L. Zander, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3650; d) E. Vogel, M. Michels, L. Zanders, J. Lex, N. S. Tuzun, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2857; e) H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3088.
- [23] a) J. Setsune, Y. Katakami, N. Iizuna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8957; b) J. Setsune, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12405; c) M. Mori, T. Okawa, N. Iizuna, K. Nakayama, J. M. Lintuluoto, J. Setsune, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3579.
- [24] a) M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4414; b) Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8071; c) E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiss, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1520.
- [25] a) K. Rachlewicz, N. Sprutta, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 969; b) L. Szteren-berg, L. Latos-Grażyński, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3302; c) N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5099; d) L. Latos-Grażyński in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 361.
- [26] a) S.-D. Jeong, S.-J. Hong, K. J. Park, S. Ham, J. L. Sessler, V. Lynch, C.-H. Lee, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6232; b) S.-D. Jeong, J. L. Sessler, V. Lynch, C.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 390; c) S.-D. Jeong, K. J. Park, H.-J. Kim, C.-H. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 5877.
- [27] a) T. D. Lash in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 125; b) T. D. Lash, *Synlett* **2000**, 279.
- [28] a) K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1246; b) T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533; c) K. Belin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1820; d) T. D. Lash, M. J. Hayes, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 840.
- [29] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767.

- [30] A. Srinivasan, H. Furuta, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 10.
- [31] T. D. Lash, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5461.
- [32] a) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 88; b) E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2036.
- [33] a) T. D. Lash, S. T. Chaney, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 839; b) D. A. Colby, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1346.
- [34] a) H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2945; b) M. Toganoh, T. Kimura, H. Uno, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8913.
- [35] Expandierte Carbaporphyrine: a) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869; b) M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3930; c) M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3140; d) A. Srinivasan, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 878; e) A. Srinivasan, T. Ishizuka, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 876; f) A. Srinivasan, T. Ishizuka, H. Maeda, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2951; g) Y.-S. Xie, K. Yamaguchi, M. Toganoh, H. Uno, M. Suzuki, S. Mori, S. Saito, A. Osuka, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5496; h) C. Ikeda, N. Sakamoto, T. Nabeshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4601; i) J. Setsune, M. Toda, T. Yoshida, *Chem. Commun.* **2008**, 1425.
- [36] 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. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* **1999**, 385.
- [37] a) J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 619; b) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190.
- [38] a) M. S. Rodríguez-Morgade, B. Cabezon, S. Esperanza, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2407; b) M. K. Islyaikin, E. A. Danilova, L. D. Yagodarova, M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2153; c) N. Kobayashi, S. Inagaki, V. N. Nemykin, T. Nonomura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2710.
- [39] Magnetischer Circular dichroismus: a) J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729; b) J. Waluk, G. Hemmi, J. L. Sessler, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2735; c) B. Lament, J. Dobkowski, J. L. Sessler, S. J. Weghorn, J. Waluk, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3039.
- [40] Energietransfer: a) D. Magda, S. Crofts, J. L. Sessler, P. Sansom, S. L. Springs, Y. Ohya, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5759; b) J.-Y. Shin, T. Tanaka, A. Osuka, Q. Miao, D. Dolphin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12955.
- [41] Flüssigkristalle: a) J. L. Sessler, W. B. Callaway, S. P. Dudek, R. W. Date, V. Lynch, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2003**, 2422; b) M. Stępień, B. Donnio, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1431.
- [42] Borkomplexe: a) T. Köhler, M. C. Hodgson, D. Seidel, J. M. Veauthier, S. Meyer, V. Lynch, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2004**, 1060; b) S. Saito, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9095; c) K. Moriya, S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4297; d) J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7394.
- [43] a) V. G. Anand, S. Saito, S. Shimizu, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7244; b) M. Suzuki, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5171; c) M. Suzuki, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 464.
- [44] Nichtlineare Optik: a) 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; b) 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; c) K. S. Kim, S. B. Noh, T. Katsuda, S. Ito, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 2479; d) Z. S. Yoon, D.-G. Cho, K. S. Kim, J. L. Sessler, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6930; e) J. M. Lim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, D. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, 261.
- [45] a) J. S. Reddy, S. Mandal, V. G. Anand, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5541; b) J. S. Reddy, S. Mandal, V. G. Anand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15433; c) T. Miura, T. Higashino, S. Saito, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 55.
- [46] a) X.-J. Zhu, S.-T. Fu, W.-K. Wong, J.-P. Guo, W.-Y. Wong, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3150; b) X. Zhu, S. Fu, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1843; c) D. Wu, A. B. Descalzo, F. Weik, F. Emmerling, Z. Shen, X.-Z. You, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 193.
- [47] a) 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681; b) 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; c) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568; d) 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; e) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657; f) S. Tokui, J.-Y. Shin, K. S. Kim, J. M. Lim, K. Youfu, S. Saito, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7240; g) M. Inoue, K. S. Kim, M. Suzuki, J. M. Lim, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6687; h) T. Koide, K. Youfu, S. Saito, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2009**, 6047; i) J. M. Lim, J.-Y. Shin, Y. Tanaka, S. Saito, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3105.
- [48] a) T. Koide, G. Kashiwazaki, M. Suzuki, K. Furukawa, M.-C. Yoon, S. Cho, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9661; b) H. Rath, S. Tokui, N. Aratani, K. Furukawa, J. M. Lim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1; c) T. Koide, K. Furukawa, H. Shinokubo, J.-Y. Shin, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7246.
- [49] S. Saito, K. Furukawa, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2128.
- [50] a) E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenberg, Z. Ciunik, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6182; b) T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5070–5074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4950–4954.
- [51] a) S. Mori, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8030; b) S. Mori, K. S. Kim, Z. S. Yoon, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11344; c) A. Muranaka, O. Matsushita, K. Yoshida, S. Mori, M. Suzuki, T. Furuyama, M. Uchiyama, A. Osuka, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3744.
- [52] Für eine kürzlich erschienene Übersicht zur Zweiphotonenabsorption siehe: M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244.
- [53] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68; b) K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, A. Gebauer, A. Vivian, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2189.

- [54] a) M. Suzuki, R. Taniguchi, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2004**, 2682; b) M. Suzuki, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2005**, 3685; c) S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4909; d) M. Suzuki, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1754; e) M. Suzuki, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 196; f) Y. Inokuma, T. Matsunari, N. Ono, H. Uno, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1856; g) J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, D. Kim, H. Furuta, M. Suzuki, A. Osuka, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11683.
- [55] a) H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 949; b) H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4637.
- [56] a) W. Maes, J. Vanderhaeghen, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2005**, 2612; b) S. Kang, H. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 2065; c) S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 78; d) A. Krivokapic, A. R. Cowley, H. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1089.
- [57] a) R. Taniguchi, S. Shimizu, M. Suzuki, J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2505; b) M. Suzuki, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3943; c) A. Krivokapic, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3639; d) S. Shimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2225; e) Y. Kamimura, S. Shimizu, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1620; f) Y. Tanaka, J.-Y. Shin, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1341; g) S. Shimizu, W.-S. Cho, J. L. Sessler, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2668.
- [58] C. Brückner, E. D. Sternberg, R. W. Boyle, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1997**, 1689.
- [59] T. Rohand, E. Dolusic, T. H. Ngo, W. Maes, W. Dehaen, *ARKIVOC*, **2007**, 307, zit. Lit.
- [60] a) J. L. Sessler, D. Seidel, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257; b) J. L. Sessler, D. Seidel, A. E. Vivian, V. Lynch, B. L. Scott, D. W. Keogh, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 591.
- [61] a) L. Xu, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5113; b) Z. Zhang, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1249.
- [62] a) T. D. Lash, D. T. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9965; b) D. T. Richter, T. D. Lash, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6735; c) D. T. Richter, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8842; d) S. K. Pushpan, A. Srinivasan, V. G. Anand, S. Venkatraman, T. K. Chandrashekar, B. S. Joshi, R. Roy, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5138; e) J. L. Sessler, D.-G. Cho, M. Stępień, V. Lynch, J. Waluk, Z. S. Yoon, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12640.
- [63] P. K. Panda, Y.-J. Kang, C.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4053.
- [64] I. Gupta, A. Srinivasan, T. Morimoto, M. Toganoh, H. Furuta, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4563.
- [65] a) J. M. Veauthier, W.-S. Cho, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1220; b) P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8206; c) P. L. Arnold, D. Patel, C. Wilson, J. B. Love, *Nature* **2008**, *451-456*, 315; d) E. Tomat, L. Cuesta, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6224; e) J. M. Veauthier, E. Tomat, V. M. Lynch, J. L. Sessler, U. Mirsaidov, J. T. Markert, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6736; f) L. Cuesta, E. Tomat, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2008**, 3744; g) G. Givaja, M. Volpe, J. W. Leeland, M. A. Edwards, T. K. Young, S. B. Darby, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3707.
- [66] a) D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422; b) T. Köhler, D. Seidel, V. Lynch, F. O. Arp, Z. Ou, K. M. Kadish, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872; c) T. Köhler, Z. Ou, J. T. Lee, D. Seidel, V. Lynch, K. M. Kadish, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 83; d) A. Gorski, T. Köhler, D. Seidel, J. T. Lee, G. Orzanowska, J. L. Sessler, J. Waluk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4179; e) C. Bucher, C. H. Devillers, J.-C. Moutet, J. Pécaut, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2006**, 3891; f) M. Stępień, B. Donnio, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1431; g) 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; h) L. R. Eller, M. Stępień, C. J. Fowler, J. T. Lee, J. L. Sessler, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11020; i) J. L. Sessler, E. Karnas, S. K. Kim, Z. Ou, M. Zhang, K. M. Kadish, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15256.
- [67] M. Takase, V. Enkelmann, D. Sebastiani, M. Baumgarten, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524.
- [68] S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6568.
- [69] M. Williams-Harry, A. Bhaskar, G. Ramakrishna, T. Goodson III, M. Imamura, A. Mawatari, K. Nakao, H. Enozawa, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3252.
- [70] a) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481; b) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948; c) F. Zhang, G. Götz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632.
- [71] G. R. Peterson, N. Bampos, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3930.
- [72] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, J. Panek, Z. Latajka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4566.
- [73] Zinkkomplexe: a) Y. Tanaka, H. Shinokubo, Y. Yoshimura, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5674; b) J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, E. Vogel, M. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2829; c) S. Mori, S. Shimizu, J.-Y. Shin, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4374; d) T. Koide, G. Kashiwazaki, K. Furukawa, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4595.
- [74] a) M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9779; b) M. J. Chmielewski, M. Pawlicki, N. Sprutta, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8664.
- [75] a) S. J. Weghorn, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1089; b) S. Shimizu, V. G. Anand, R. Taniguchi, K. Furukawa, T. Kato, T. Yokoyama, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12280; c) Y. Tanaka, W. Hoshino, S. Shimizu, K. Youfu, N. Aratani, N. Maruyama, S. Fujita, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3046; d) S. Saito, K. Furukawa, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8086; e) M. Inoue, C. Ikeda, Y. Kawata, S. Venkatraman, K. Furukawa, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2306; f) J. L. Sessler, E. Tomat, T. D. Mody, V. M. Lynch, J. M. Veauthier, U. Mirsaidov, J. T. Markert, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2125.
- [76] a) J. L. Sessler, E. Tomat, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4184; b) S. Shimizu, Y. Tanaka, K. Youfu, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3726.
- [77] a) P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270; b) P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331; c) M. Pawlicki, I. Kańska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6575; d) R. Miyamoto, R. Santo, T. Matsushita, T. Nishioka, A. Ichimura, Y. Teki, I. Kinoshita, *Dalton Trans.* **2005**, 3179; e) E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. D. George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419.
- [78] S. Mori, S. Shimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4127.

- [79] J. Setsune, M. Mori, T. Okawa, S. Maeda, J. M. Lintuluoto, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 166.
- [80] Rhodium- und Iridiumkomplexe: a) S. Mori, J.-Y. Shin, S. Shimizu, F. Ishikawa, H. Furuta, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2417; b) S. Mori, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3937; c) H. Rath, N. Aratani, J. M. Lim, J. S. Lee, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2009**, 3762.
- [81] a) J. L. Sessler, A. E. V. Gorden, D. Seidel, S. Hannah, V. Lynch, P. L. Gordon, R. J. Donohoe, C. D. Tait, D. W. Keogh, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 341, 54; b) J. L. Sessler, E. Tomat, V. M. Lynch, *Chem. Commun.* **2006**, 4486 (V).
- [82] Subporphyrine: a) N. Kobayashi, Y. Takeuchi, A. Matsuda, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 758; b) Y. Inokuma, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4747.
- [83] a) S. Saito, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5591; b) R. Sakamoto, S. Saito, S. Shimizu, Y. Inokuma, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 439.
- [84] H. Furuta, T. Morishima, V. Král, J. L. Sessler, *Supramol. Chem.* **1993**, 3, 5.
- [85] a) J. M. Lintuluoto, K. Nakayama, J. Setsune, *Chem. Commun.* **2006**, 3492; b) J. Setsune, A. Tsukajima, N. Okazaki, J. M. Lintuluoto, M. Lintuluoto, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 771.
- [86] a) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3697; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4820; c) Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 113.
- [87] a) E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923; b) H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564; c) M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2395; d) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819; e) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209.
- [88] a) Y. Mo, P. von R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2009; b) C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4200; c) C. S. Wannere, P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, 5, 865; d) C. S. Wannere, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, 5, 605; e) C. S. Wannere, D. Moran, N. L. Allinger, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2983.
- [89] Kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS): a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317; b) P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2465.
- [90] Induktionsstromdichte: a) E. Steiner, P. W. Fowler, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 34; b) J. Aihara, M. Makino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 675; c) J. Aihara, H. Horibe, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1939.
- [91] a) Z. Gross, N. Galili, L. Simkhovich, I. Saltsman, M. Boto-shansky, D. Blaser, R. Boese, I. Goldberg, *Org. Lett.* **1999**, 1, 599; b) B. Koszarna, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3707.
- [92] a) H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 932; b) R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekar, C. H. Suresh, *Chem. Commun.* **2006**, 4584.
- [93] T. Tanaka, T. Sugita, S. Tokuji, S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6769–6771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6619–6621.
- [94] a) J. Seenisamy, S. Bashyam, V. Gokhale, H. Vankayalapati, D. Sun, A. Siddiqui-Jain, N. Streiner, K. Shin-ya, E. White, W. D. Wilson, L. H. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2944; b) E. S. Baker, J. T. Lee, J. L. Sessler, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2641; c) P. J. Boul, D.-G. Cho, G. M. A. Rahman, M. Marquez, Z. Ou, K. M. Kadish, D. M. Guldi, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5683.