
Synthese *meso*-funktionalisierter Porphyrine

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.)

Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Annamaria Seper

Bochum 2019

Referent: Prof. Dr. Gerald Dyker

Koreferent: Prof. Dr. Frank Schulz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2011 bis Juli 2019 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerald Dyker am Lehrstuhl für Organische Chemie II an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst, andere als die in ihr angegebene Literatur nicht benutzt und alle ganz oder annähernd übernommenen Textstellen sowie verwendete Grafiken, Tabellen und Auswertungsprogramme kenntlich gemacht habe. Außerdem versichere ich, dass die vorgelegte elektronische und schriftliche Version der Dissertation übereinstimmt und die Abhandlung in dieser oder ähnlicher Form noch nicht anderweitig als Promotionsleistung vorgelegt und bewertet wurde.

Annamaria Seper, Juli 2019

*„Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts
weder kurz noch unbeschwerlich ist.“*

Marie Curie (1867-1934)

DANKSAGUNG

Mein außerordentlicher Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerald Dyker für die Überlassung des interessanten Themas, die ständige Diskussionsbereitschaft zu theoretischen und praktischen Problemen sowie die gegebene Freiheit zu forschen.

Herrn Prof. Dr. Frank Schulz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie die Bereitstellung fehlender Chemikalien und Laborgeräte.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen Dominic Danielsiek, Dirk Loose und Erik Schwake für das angenehme Arbeitsklima, die chemischen und sportlichen Diskussionen sowie die zahlreichen kleineren und größeren Hilfestellungen während der gesamten Zeit.

Mein besonderer Dank gebührt den Mitgliedern der analytischen Abteilungen: Herrn Martin Gartmann, Frau Stefanie Pütz und Frau Parastoo Nasrollahzadeh Masouleg für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und deren ständige Diskussionsbereitschaft zum Thema NMR-Spektroskopie sowie zahlreiche ermunternde Gespräche.

Frau Lisa Feldhaus und Frau Dr. Susanna Kushnir danke ich für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und Elementaranalysen sowie die Unterstützung bei der Einarbeitung in neue Messmethoden.

Für die Unterstützung bei der Kristallzucht sowie für die Aufnahme und Verfeinerung der Röntgenstrukturanalysen möchte ich Herrn Elric Engelage ganz herzlich danken. Frau Catharina Fulde und Herrn Torsten Haenschke danke ich für jegliche technische Unterstützung, die mir in den frühen Morgenstunden regelmäßig zuteilwurde.

Den Lehrstühlen der Organischen Chemie I von Prof. Dr. von Kiedrowski und der Organischen Chemie II von Prof. Dr. Wolfram Sander danke ich für die Bereitstellung fehlender Chemikalien und Laborgeräte.

Für die Korrektur dieser Arbeit und ihre vielen konstruktiven Vorschläge danke ich Berit Eichler und Stephan Ritschel.

Meinen guten Freunden Saskia Neukirchen, Emmanuel Zografakis und Stephanie Lohmann danke ich dafür, dass sie jederzeit für mich da waren und mir sehr viel Geduld entgegengebracht haben. Weiterhin möchte ich einen besonderen Dank an Berit Eichler

und meiner Laborpartnerin Nadine Krimmler für die entspannten Pausen, den Labormarathon, die fortlaufende fachliche und private Unterstützung sowie ihre wundervolle Freundschaft aussprechen.

Der gesamten Familie Ritschel danke ich für die liebevolle Aufnahme in ihren Kreis sowie ihr Verständnis, dass ich bei Familienfeiern in den vergangenen Jahren meist durch Abwesenheit geblüht habe.

Abschließend möchte ich meiner Familie, meinem Freund Stephan Ritschel und seiner Mutter danken, denen ich diese Arbeit widme. Ohne ihre Unterstützung, ihre Geduld und Liebe wäre mir dieser entscheidende Schritt im Leben nicht möglich gewesen.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Porphyrine	7
2.1 Theoretischer Hintergrund	7
2.2 Diskussion und Ergebnisse	23
2.2.1 Synthese der Ausgangsverbindung	23
2.2.2 Funktionalisierung von para-Tetrahydroxyphenylporphyrin (5) mithilfe der Williamson-Ethersynthese	28
2.2.3 Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Williamson-Ethersynthese an TOHPP (5)	38
2.2.4 Optimierung der Synthese trans-substituierter Porphyrine	45
2.3 Zusammenfassung	49
3 Anthracene und die Photodimerisierung	51
3.1 Theoretischer Hintergrund	51
3.2 Diskussion und Ergebnisse	59
3.2.1 Synthese und Funktionalisierung von 9-substituierten Anthracenderivaten	59
3.2.1.1 9-Bromanthracen als Ausgangsstoff weiterer Synthesen	59
3.2.2.2 Sonogashira-Kupplung	62
3.2.2.3 Suzuki-Kupplung	70
3.2.2.4 Synthese 9-R-Methyl-substituierte Anthracene (108)	73
3.2.2.5 Ethersynthese und Anthracenderivate	74
3.2.2 Synthese neuartiger Anthracenderivate als Ausgangsverbindungen für die Photocyclisierung	86
3.2.2.1 Synthese der Amidverbindungen	90
3.2.3 Photodimerisierung von Anthracenderivaten	97
3.2.3.1 Optimierung und Validierung der Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81)	97
3.2.3.2 Orientierende Versuche zur Photocycloaddition 9-substituierter Anthracenderivate	104
3.2.3.3 Orientierende Versuche zur photochemischen Cycloaddition und sterischen Hinderung	105

3.2.3.4 Orientierende Versuche zur Cycloaddition und dem Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf die Regioselektivität	116
3.2.4 Orientierende Versuche zur Cycloaddition von Anthrylbenzaldehyden	133
3.3 Zusammenfassung	139
4 Anthryl-substituierte Porphyrine	141
4.1 Theoretischer Hintergrund	141
4.2 Diskussion und Ergebnisse	145
4.2.1 Synthese von Anthracenylmethoxyphenylporphyrinen	145
4.2.1.1 Synthesemethode nach der Methode von Adler-Longo	145
4.2.1.2 Williamson-Ethersynthese zur Herstellung von Anthracenylmethoxyphenylporphyrinen	148
4.2.1.3 Synthese von Anthracenylmethoxyphenyl-porphyrinen durch Kondensation	159
4.2.2 Orientierende Syntheseveruche zur Herstellung von Anthracenylmethylthiopropoxyphenylporphyrin	175
4.2.2.1 Synthesemethode nach Adler und Longo	175
4.2.2.2 Thiol-En-Klick-Reaktion nach einer Williamson-Ethersynthese	178
4.2.3 Orientierende Versuche zur Synthese von Anthryl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenylporphyrinen	183
4.2.3.1 Orientierende Versuche zur Synthese von Anthryl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenylporphyrinen nach Adler und Longo	183
4.2.3.2 Orientierende Versuche zur Huisgen-Cycloaddition an einem prae-funktionalisierten Porphyrin	186
4.2.3.3 Synthese von bis-Anthryl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenylporphyrinen	193
4.2.4 Orientierende Versuche zur Synthese von Anthracenyl-N-benzamid-substituierten Porphyrinen	194
4.2.4.1 Synthese nach der Adler-Longo-Methode	194
4.2.4.2 Amidsynthese nach Bedingungen aus der Festphasenchemie	197
4.2.4.3 Orientierende Versuche zur Synthese von bis-Anthracenyl-N-benzamid-substituierten Porphyrinen	202
4.2.5 Orientierende Versuche zur Synthese von Anthracenyl-N-acetamid-substituierten Porphyrinen	203
4.2.5.1 Synthese nach der Adler-Longo-Methode	203
4.2.5.2 Williamson-Ethersynthese und Amid-Funktionalisierung von Porphyrinen	205
4.2.5.3 Synthese von bis-Anthracenyl-N-acetamid-substituierten Porphyrinen	211
4.2.5.4 Orientierender Versuch zur Photocyclisierung eines Anthracenyl-substituierten Porphyrins	223

4.2.6	Ethynyl-9-anthracenylsubstituierte Porphyrine	227
4.2.6.1	Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (223-R ⁴) nach der Adler-Longo-Methode	227
4.2.6.2	Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl-)porphyrin (223-R ⁴) an praefunktionalisierten Porphyrinsystemen	231
4.3	Zusammenfassung	237
5	Zusammenfassung und Ausblick	241
5.1	Zusammenfassung	241
5.2	Ausblick	247
6	Experimenteller Teil / Experimental Part	251
6.1	Methods and Materials	251
6.1.1	Reaction control and separation methods	251
	Thin-layer chromatography:	251
	Flash chromatography:	251
	Distillation and sublimation:	251
6.1.2	Analytical chemistry: apparatus, instruments, acquisition methods and comments on analytical data	252
	Melting-point determination:	252
	Elemental analysis:	252
	Infrared spectroscopy:	252
	UV-VIS spectroscopy:	252
	H NMR spectroscopy:	252
	¹³ C NMR spectroscopy:	253
	Mass spectrometry:	253
6.1.3	Solvents and reagents	254
6.2	Syntheses	259
6.2.1	General procedure	259
	GP 1 Porphyrin synthesis	259
	GP 2 Williamson ether synthesis	259
	GP 3 Insertion of zinc in a porphyrin	259
	GP 4 Sonogashira coupling reaction	260
	GP 5 Synthesis of 5,15-substituted porphyrins	260
	GP 6 Synthesis of 1,2,3-triazole derivatives	260
	GP 7 Photochemical cycloaddition	260
6.2.2.	Syntheses of reagents and model compounds	261

Allyloxybenzene (129)	262
Benzyl azide (138)	263
Benzyl-(3-phenoxypropyl)-sulfane (132)	264
Propargyloxybenzene (137)	266
1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazole (136)	267
Ethyl phenoxyacetate (231)	268
2-Bromo-N-(phenylmethyl)acetamide (232)	269
2-Phenoxy-N-(phenylmethyl)acetamide (233)	270
N-Benzylbenzamide (141)	271
N,N-Dimesitylethanediiimine (204)	272
N,N'-Bis((2,4,6-trimethylphenyl)amino)ethane Dihydrochloride (205)	273
4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-Imidazolium chloride (206)	274
[1,3-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-imidazolidinylden]bromocuprate (207)	275
6.2.3 Syntheses Anthracene derivatives	277
9-Bromoanthracene (96)	278
9-Anthraceneboronic acid (106)	279
9-Phenylanthracen (107)	280
9-Iodoanthracene (103)	282
9-Ethynyl(trimethylsilyl)anthracene (98)	283
9-Ethynylanthracene (99)	284
9,9'-(1,2-Ethindiy)l)dianthracene (100)	285
9-(2-Phenylethynyl)anthracene (102)	286
9-Anthracenemethanol (81)	287
9-(Chloromethyl) anthracene (111)	288
9-anthraceneacetonitrile (112)	289
9-Anthraceneethanol (119)	290
9-(Bromomethyl) anthracene (110)	292
9-(Azidomethyl)-anthracene (114)	293
9,10-bis(Azidomethyl)anthracene (235)	294
1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazole (135)	295
9-Anthracenemethanamine (113)	297
9-Anthracenylmethyl ester carbamidothioic acid (123)	299
S-(9-Anthracenylmethyl) ethanthioat (117)	300
9-Mercaptomethylanthracene (118)	301
S, S'-(9,10-Anthracenylmethyl) ethanthioat (236)	303
2-Bromo-N-(anthracen-9-ylmethyl) acetamid (143)	305
2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134)	307
9,10-bis(Phenoxyethyl)anthracene (237)	309

6.2.4	Syntheses of Aldehydes	311
	4-formyl-N-(phenylmethyl) benzamide (238)	312
	N-benzyl-2-(4-formylphenoxy) acetamid (239)	314
	N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy) acetamide (170)	315
	4-Allyloxybenzaldehyde (195)	317
	4-(3-(Benzylthio)propoxy) benzaldehyde (198)	318
	Ethyl-2-(4-formylphenoxy) acetate (240)	320
	4-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyde (225)	321
	4-ethynylbenzaldehyde (226)	322
	4-(Anthracen-9-ylethynyl) benzaldehyde (166)	323
	4-propargyloxybenzaldehyde (201)	324
	4-((1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl) methoxy) benzaldehyde (241)	325
	4-((1-(anthracen-9-ylmethyl) -1H-1,2,3-triazol-4-yl) methoxy) benzaldehyde (171)	326
	4-(anthracen-9-ylmethoxy) benzaldehyde (168)	328
	4-(anthracen-9-yl) benzaldehyde (167)	330
	Synthesis of N-(anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamide (169)	332
6.2.5	Syntheses of meso-porphyrines	333
	5,10,15,20-tetrakis-(4-Bromophenyl)porphyrin (227-R ⁴)	334
	5,10,15,20-tetrakis(4-Bromophenyl)-zinkatoporphyrine (Zn-227-R ⁴)	335
	5,10,15,20-tetrakis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (56-R ⁴)	336
	5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (181-R ⁴)	337
	5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (29)	338
	5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (5)	340
	5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)-zinkatoporphyrine (Zn-5)	342
	Multi-substituted 4-Pentyloxyphenylporphyrins	343
	(58-R ⁴ , 58-R ³ , cis-58-R ² , trans-58-R ² , 58-R ¹)	343
	5,10,15,20-tetrakis(4-Pentyloxyphenyl)porphyrin (58-R ⁴)	344
	5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (58-R ³)	345
	5,10-bis(4-Hydroxyphenyl)-15,20-bis(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (cis-58-R ²)	347
	5,15-bis(4-Hydroxyphenyl)-10,20-bis(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (trans-58-R ²)	349
	5,10,15-(4-Hydroxyphenyl)-20-mono-(p-pentyloxyphenyl)porphyrin (58-R ¹)	351
	5,10,15,20-tetrakis[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (219-R ⁴)	353
	5,10,15,20-tetrakis(4-Allyloxyphenyl)porphyrin (60-R ⁴)	355
	Multi-substituted 4-Allyloxyphenylporphyrins (60-R ⁴ , 60-R ³ , cis-60-R ² , trans-60-R ² , 60-R ¹)	356
	5,10,15,20-tetrakis(4-Allyloxyphenyl)porphyrin (60-R ⁴)	357
	5,10,15-tris(4-Allyloxyphenyl)-20-(4-hydroxyphenyl)porphyrin (60-R ³)	358
	5,10-bis(4-Allyloxyphenyl)-15,20-bis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (cis-60-R ²)	360
	5,15-bis(4-Allyloxyphenyl)-10,20-bis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (trans-60-R ²)	362

5-mono-(4-Allyloxyphenyl)-10,15,20-(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (60-R ¹)	364
5,10,15,20-tetrakis(4-Propoxyphenyl)porphyrin (61-R ⁴)	366
5,10,15,20-tetrakis(4-Propoxyphenyl) zinkatoporphyrin (Zn-61-R ⁴)	367
Multi-substituted 4-Propargyloxyphenylporphyrins (61-R ⁴ , 61-R ³ , cis-61-R ² , trans-61-R ² , 61-R ¹)	368
5,10,15,20-tetrakis(4-Propargyloxyphenyl)porphyrin (61-R ⁴)	369
5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (61-R ³)	370
5,10-(4-Hydroxyphenyl)-15,20-bis-(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (cis-61-R ²)	371
5,15-bis(4-Hydroxyphenyl)-10,20-bis(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (trans-61-R ²)	373
5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris-(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (61-R ¹)	375
5,10,15-p-Hydroxyphenyl-20-mono-(p-propoxyphenyl) zinkatoporphyrin (Zn-61-R ¹)	376
5,10,15,20-tetrakis[4-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl] phenyl] porphyrine (228-R ⁴)	377
5,10,15,20-tetrakis(4-Ethynylphenyl)porphyrin (229-R ⁴)	378
5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (229-R ⁴)	379
5-Phenyldipyrromethane (22)	380
5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (183)	381
di-1H-Pyrrol-2-yl-methanethione (192)	382
di-1H-Pyrrol-2-yl-methanone (190)	383
di-1H-Pyrrol-2-yl-methane (186)	384
5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (194)	385
5,15-bis(Phenyl)-10,20-(4-propyrgyloxyphenyl)porphyrin (242)	386
5,15-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (243)	387
5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221)	388
6.2.6 Synthesis of photocyclomers	391
9,10[9',10']-Anthracenoanthracene-9,11(10H,16H)-dimethanol (ht-87) and	392
9,10[9',10']-Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethanol (hh-87)	392
9,11(10H,16H)-Dibrom-9,10[9',10']-anthracenoanthracene (ht-144)	394
9,11(10H,16H)-Dibrommethyl-9,10[9',10']-anthracenoanthracene (ht-147)	395
9,11(10H,16H)-Diaminomethyl-9,10[9',10']-Anthracenoanthracene [ht-148]	397
9,11(10H,16H)-Thiomethyl-9,10[9',10']-Anthracenoanthracene [ht-151]	398
9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10H,11H)dimethylbenzamid (hh-152)	400
9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10H,11H)di-methylphenoxyacetamide (hh-153)	401
9,10[9',10']Anthracenoantracen-9,16(10H,11H)diphenoxymethyl-1H-1,2,3-triazol (hh-154)	403
9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethyl-4-formylbenzimid (hh-172)	405
9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethyl-4-formylphenoxy-acetmid (hh-173)	406

7 Anhang

409

7.1	Herstellung einer Mikroemulsion zur photochemischen Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81)	409
7.2	Übersichtsartikel zum Thema Porpyhrine von A. Seper	410
7.3	Kreuzkupplungstabellen	437
7.1.1	Benzyl-(3-phenoxypropyl)-sulfane (132)	438
	5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221)	439
	5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (58-R ³)	441
	5,15-bis(4-Hydroxyphenyl)-10,20-bis(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (<i>trans</i> -58-R ²)	443
	5,10-bis(4-Hydroxyphenyl)-15,20-bis(4-pentyloxyphenyl)porphyrin (<i>cis</i> -58-R ²)	445
	5,10,15-(4-Hydroxyphenyl)-20- <i>mono</i> -(<i>p</i> -pentyloxyphenyl)porphyrin (58-R ¹)	447
	5,10,15-tris(4-Allyloxyphenyl)-20-(4-hydroxyphenyl)porphyrin (60-R ³)	449
	5,10-bis(4-Allyloxyphenyl)-15,20-bis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (<i>cis</i> -60-R ²)	451
	5,15-bis(4-Allyloxyphenyl)-10,20-bis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (<i>trans</i> -60-R ²)	453
	5- <i>mono</i> (4-Allyloxyphenyl)-10,15,20-(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (60-R ¹)	455
	5,10-(4-Hydroxyphenyl)-15,20-bis-(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (<i>cis</i> -61-R ²)	457
	5,15-bis(4-Hydroxyphenyl)-10,20-bis(4-propargyloxyphenyl)porphyrin (<i>trans</i> -61-R ²)	459
	2-Bromo- <i>N</i> -(anthracen-9-ylmethyl) acetamid (143)	461
	2-phenoxy- <i>N</i> -(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134)	462
	1-(anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (135)	464
	Synthesis of 9,10-bis(Phenoxyethyl)anthracen (237)	466
	<i>S</i> , <i>S'</i> -(9,10-Anthracenylmethyl) ethanthioat (236)	467
	4-(Anthracen-9-ylmethoxy)benzaldehyd (168)	468
	<i>N</i> -(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy) acetamide (170)	470
	4-Formyl- <i>N</i> -(phenylmethyl) benzamide (238)	472
	4-(3-(Benzylthio)propoxy) benzaldehyde (198)	473
	4-((1-(Anthracene-9-ylmethyl) -1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl) methoxy) benzaldehyd (171)	474
7.4	Daten zur Kristallstrukturanalyse	477
	5,15-bis(Phenyl)-10,20-(4-propyrgyloxyphenyl)porphyrin (242)	477
	5,10,15,20-tetrakis(4-Allyloxyphenyl)porphyrin (60-R ⁴)	481
	9,11(10 <i>H</i> ,16 <i>H</i>)-Dibrom-9,10[9',10']-anthraceneoanthracene (<i>ht</i> -144)	485
8	Abkürzungsverzeichnis	489
9	Abbildungsverzeichnis	491
10	Tabellenverzeichnis	503
11	Literaturverzeichnis	507

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Porphyrine (**1**) gehören zu den am besten untersuchten Tetrapyrrolsystemen.^[1,2]

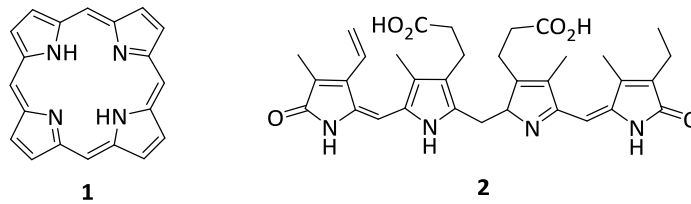


Abbildung 1.1: Beispiele für Tetrapyrrol-Systeme.

Als natürlich vorkommende Macrocyclen sind sie bedeutende molekulare Systeme in biologischer, medizinischer und chemischer Forschung. Die bekanntesten natürlichen Vertreter sind Chlorophyll (**3**) und Hämoglobin (**4**), durch welche der Einfluss von koordinierten Metallen auf die Eigenschaften des Porphyrins veranschaulicht werden kann.

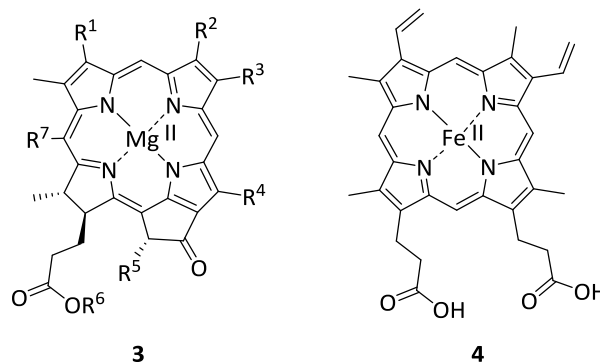


Abbildung 1.2: Grundstrukturen des Chlorophylls (**3**) und des Hämoglobins (**4**).

Es ist jedoch nicht nur durch den Einsatz geeigneter Metalle möglich, die Eigenschaften von Porphyrinen zu steuern, sondern auch durch die Funktionalisierung mithilfe geeigneter Substituenten. Wie sich bspw. die Art der Substituenten auf die Wechselwirkung mit Licht auswirken kann, ist unter anderem durch den Einsatz von Porphyrinderivaten im Bereich der Nonlinear Optics (NLO)^[3] und der elektrochemilumineszierenden organischen Materialien (ECL)^[4,5] bekannt. Durch die Verwendung von Porphyrinen lassen sich somit Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die Reaktivität gegenüber verschiedenen Substanzen oder ihr Einfluss auf Wechselwirkungen, besonders einfach steuern. Zudem weisen sie eine gute synthetische Zugänglichkeit und einen weit gefächerten Einsatzbereich auf. Hierzu gehören Kombinationen von mehreren Porphyrinen, verbrückt durch eine Vielzahl

synthetisch zugänglicher Substituenten, als Porphyrin-Arrays, welche in der Lage sind, elektronische Anregung durch Licht untereinander weiterzuleiten.^[6-11] Insbesondere Moleküle, in denen sowohl der Abstand, als auch die Ausrichtung zwischen elektronisch aktiven Donor- und Akzeptor-Funktionen genau bekannt sind, bieten einen nützlichen Ausgangspunkt zum Verständnis des Mechanismus der Elektronen- und/oder Energieübertragung.^[12-15] Schmale HOMO-LUMO-Lücken (im Vergleich zu anderen monomeren aromatischen Gerüsten) machen sie zu sehr attraktiven Modulen für den Bau großer π -konjugierter Moleküle, bei denen die elektronischen Eigenschaften durch Variation der macrocyclischen Porphyrinsubstituenten oder durch Auswahl des zentralen Metallions weitgehend abgestimmt werden können.^[16-23] Hierzu untersuchten bereits Wang *et al.*^[24] die organisch-anorganische Anordnung aus Donor-Acceptor (D-A)-Farbstoffmolekülen und Platin-Nanopartikeln zur photoinduzierten Wasserstoffentwicklung aus Wasser. Der D-A-Farbstoff bestand aus vier Anthracengruppen, welche auf einem tetra-Phenylporphyrinmolekül getragen wurden. Der Anthracenanteil fungierten hierbei als Energiedonator und das Porphyrin als Energieakzeptor. Ihre Untersuchungen eröffneten einen Weg für den Aufbau eines einfachen und effizienten Systems zur homogenen photokatalytischen Wasserstoffentwicklung. Hieraus stellten sie die grundlegenden Vorteile zum Verständnis der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung eines kompakten organisch-anorganischen Nanokomposits, das die natürliche Photosynthese nachahmt, heraus. Durch die Forschungsarbeiten von Wang *et al.*^[24] konnte unter Beweis gestellt werden, dass organisch-anorganische Nanokomposite mit angemessenen Strukturen als Photokatalysatoren wirken und sie neue Wege zur effizienten Entwicklung künstlicher photokatalytischer Systeme eröffnen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen synthetische Routen geeigneter Porphyrin-*Building-Blocks* für die Entwicklung neuartiger Nanokomposite ausgearbeitet werden. Hierzu sollen durch Photocyclisierung verbrückte Anthracenyl-Porphyrin-Arrays, bestehend aus einfach bis vierfach Anthryl-funktionalisierten Porphyrinen, untersucht werden.

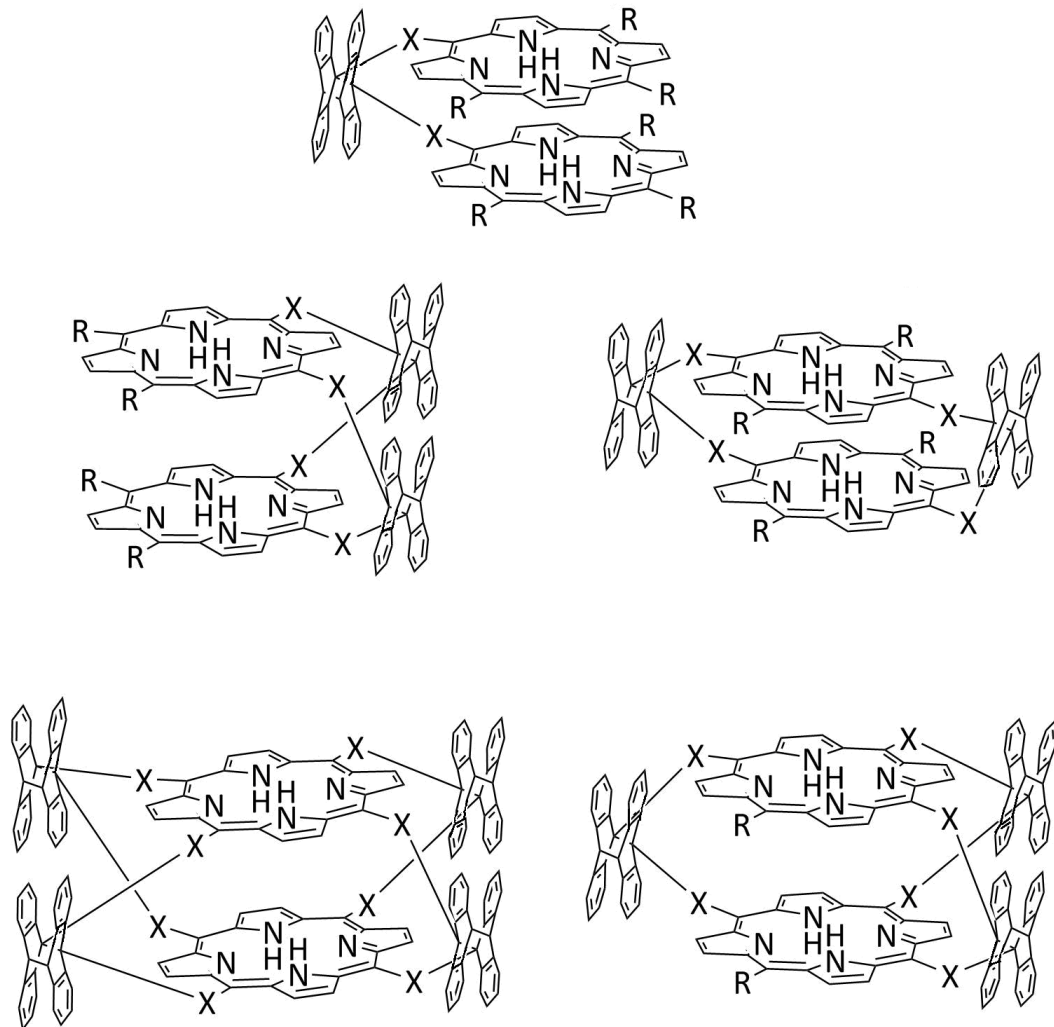


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Zielstrukturen.

Zur Ausarbeitung geeigneter Routen sollen literaturbekannte präparative Methoden als Ausgangspunkt dienen und falls möglich optimiert oder adaptiert werden.

Aufgrund der außergewöhnlichen Bedeutung freier phenolischer Hydroxylgruppen für die Bildung von Porphyrin-*Arrays* soll die Synthese dreifach-substituierter (*meso*-tris-substituierter) Porphyrine in den Fokus dieser Forschungsarbeit gerückt werden. Optimierungen der mono-Funktionalisierung von tetra-Hydroxyphenylporphyrinen wurden zwar von Senge *et al.*^[25] vorgenommen, jedoch wurden die Auswirkung von

Reaktions-parametern auf die Bildung höher substituierter Porphyrine außer Acht gelassen.

Zur Synthese der Systeme soll aufgrund der guten synthetischen Zugänglichkeit TOHPP **5** als Ausgangsverbindung dienen und eine Bibliothek mithilfe gängiger Alkylierungsreagenzien erstellt werden.

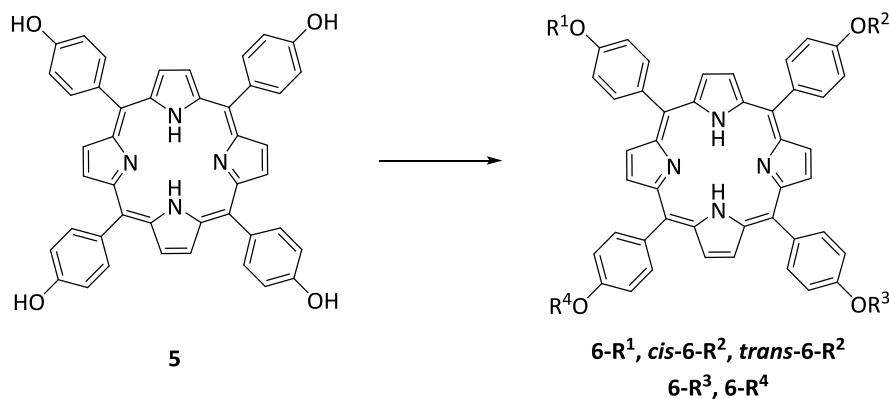


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von **5**.

Eine Betrachtung der statistischen Produktverteilung in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Ausgangsstoffe (Tabelle 1.3) sollte als Basis der synthetischen Strategie dienen. Hierbei ist zu beachten, dass entscheidende experimentelle Abweichungen von diesen statistisch erwarteten Produktverhältnissen auf einen Selektivitätseffekt oder einen Verbrauch des Substrats durch die Bildung der Derivate zurückzuführen sind.^[26]

Tabelle 1.1: Statistische Produktverteilung für eine Williamson-Ethersynthese an tetra-Hydroxyphenylporphyrin (**5**) in Abhängigkeit vom Verhältnis von **5** zu einem Alkylierungsmittel^[26]

Verhältnis	Ausbeute [%]					
	5	6-R ¹	cis-6-R ²	trans-6-R ²	6-R ³	6-R ⁴
1:1	32	42	14	7	5	<1
1:1.5	15	37	22	11	13	2
1:2	6	25	25	13	25	6
1:2.1	5	25	25	12	27	8
1:2.5	2	13	22	11	37	15
1:2.9	<1	6	16	8	42	28
1:3	<1	5	14	7	42	32
1.3.5	0	<1	5	2	34	59
1:4	0	0	0	0	0	100

Basierend auf diesen Überlegungen sollte mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 für Nukleophil zu Elektrophil theoretisch das Optimum für die Bildung von Porphyrinen der Form **6-R³** zu erwarten sein. Es sollte als Hauptprodukt mit einer erwarteten maximalen Ausbeute von 42 % vorliegen. Zur Vereinfachung der Substanztrennung sollten jedoch nur 2.9 Äquivalente Alkylierungsmittel eingesetzt werden, da so der Anteil des tris-substituierten Porphyrins **6-R³** unverändert bleiben sollte und gleichzeitig die Bildung des höher alkylierten Derivates **6-R⁴** deutlich verringert werden sollte.

Zur Ausbildung photocyclisierter Anthracen-Brücken sollen zunächst Bedingungen zur Ausbildung bereits bekannter *head-to-head*-Anthracen-Photodimere untersucht werden. Diesen sollen die Forschungen von Tung *et al.*^[27-29] zur Stereoselektivität der Dimerbildung in unterschiedlichen Medien stabiler *hh*-Dimere aus 9-substituierten Anthracenen **7** zugrunde liegen.

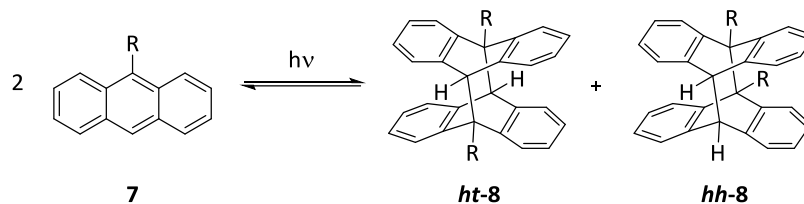


Abbildung 1.5: Photodimerisierung eines Anthracenderivats zu *ht*- und *hh*-Produkten.

Die literaturbekannten präparativen Methoden sollen als Ausgangspunkt dienen und, falls möglich, auf Anthracenyl-funktionalisierte Porphyrine übertragen werden. Die Synthese bereits bekannter Systeme soll hierbei verifiziert und gegebenenfalls optimiert werden, jedoch sollen auch bisher nicht verwendete Bindungsstrukturen (bspw. peptidartige Bindungen) genutzt werden. Erfolgreich hergestellte Anthryl-substituierte Porphyrine sollen im Anschluss photocyclisiert und die Cyclisierungseigenschaften ermittelt werden.

Weiterhin soll durch die Einführung von Anthracengruppen an Schlüsselpositionen innerhalb eines supramolekularen Systems die Bindungsstärke gegenüber einem gewünschten „Gast“ (Metallion) signifikant verändert werden können. Dies wurde bereits auf einfache Wirt-Gast-Architekturen wie den Kronenether erfolgreich angewandt^[30] und soll im Verlauf dieser Arbeit auf Porphyrin-Systeme übertragen werden.

2 PORPHYRINE

2.1 THEORETISCHER HINTERGRUND

Aufgrund ihrer Stabilität, optischen und photophysikalischen Eigenschaften, ihrer Konformationsflexibilität und chemischen Vielseitigkeit sowie ihrer biologischen Relevanz für Photosynthese, Atmung, Medizin und als allgegenwärtige Cofaktoren in der Biochemie sind Porphyrine bedeutende Forschungsobjekte. Die Anwendungsmöglichkeiten wären jedoch ohne den synthetischen Zugang zu diesen Systemen nicht möglich. Hierbei werden für die meisten praktischen Anwendungen die leicht zugänglichen *meso*-substituierten Porphyrine verwendet.

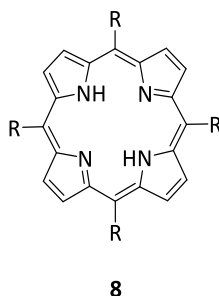


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines *meso*-substituierten Porphyrins **8**.

In dieser Substanzklasse haben sich *meso*-Arylverbindungen als besonders stabil herausgestellt. Sie lassen sich leicht in Eintopfreaktionen herstellen und können im Multi-Gramm-Maßstab synthetisiert werden. Das klassische Beispiel für ein symmetrisches, *meso*-substituiertes Porphyrin ist ein 5,10,15,20-tetra-Arylporphyrin **11**, welches erstmals 1935 von Rothmund hergestellt wurde.^[31,32]

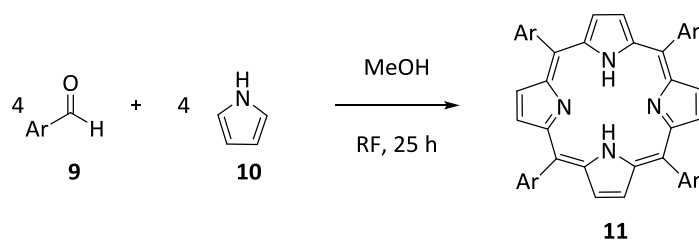


Abbildung 2.2: Rothmund-Synthese von **11**.

Seitdem haben kontinuierliche Fortschritte, insbesondere der Gruppe um Lindsey,^[33] die Relevanz symmetrischer Porphyrinsysteme erhöht. Fortschritte in den verschiedenen Anwendungsbereichen erfordern jedoch heute den Einsatz von unsymmetrischen Porphyrinen. Die meisten Anwendungen in der Optik, Materialwissenschaft und

Photomedizin erfordern unsymmetrisch substituierte Derivate, z.B. amphiphile Systeme zur Verwendung als Photosensibilisatoren,^[34,35] Donor-Akzeptor-Systeme für Anwendungen in der Solarenergie-Konversion,^[36,37] supramolekularen Chemie und nichtlinearen Optik,^[3] oder entsprechend funktionalisierte chirale Systeme als enantioselektive Katalysatoren.^[38,39] Im Verlauf der Forschungen auf diesem Gebiet konnten Verbesserungen bei der Synthese von unsymmetrischen Porphyrinen entweder durch einen Gesamtsyntheseansatz, [2+2]- oder [3+1]-Kondensationsreaktionen oder Funktionalisierungsreaktionen erzielt werden. Basierend auf den Forschungen von Fischer *et al.*^[40,41] publizierten Woodward^[42] und MacDonald *et al.*^[43], die [2+2]-Kondensation von Dipyrrylmethanen **12** und **13** zu Porphyrinen **14**.

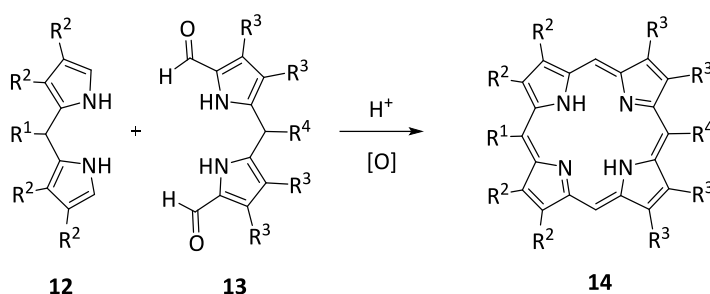


Abbildung 2.3: MacDonald-Type-Kondensation zur Synthese funktionalisierter Porphyrine **14**.

Mithilfe der MacDonald-[2+2]-Kondensation eröffnete sich die Möglichkeit eines simplen Syntheseweges für komplexe unsymmetrisch substituierte Porphyrine ($R_1 \neq R_4$ und $R_2 \neq R_3$) wie Chlorophyll (**3**). Weitere Forschungen von Rothemund^[32] führten zu der sogenannten Rothemund-Synthese, welche die Aussicht auf eine Darstellungsmethode von *meso*-substituierten Porphyrinen lieferte. Mithilfe der MacDonald-[2+2]-Kondensation eröffnete sich die Möglichkeit eines zusätzlich simplen Syntheseweges für komplexe unsymmetrisch substituierte Porphyrine ($R_1 \neq R_4$ und $R_2 \neq R_3$) wie Chlorophyll (**3**).

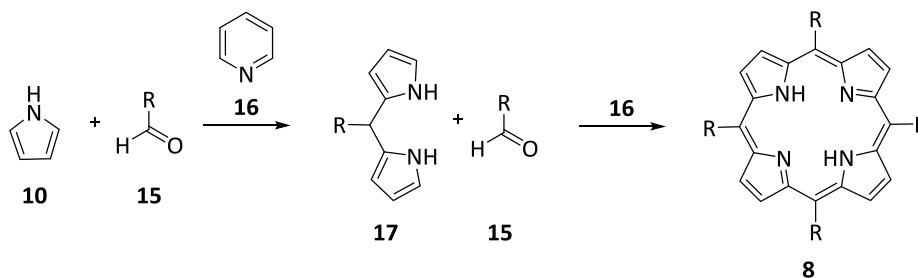


Abbildung 2.4: Rothemund-Synthese.

Bei der Rothemund-Synthese handelt sich um eine Eintopfsynthese, bei der Pyrrol (**10**) mit einem beliebigen Aldehyd **15** in Methanol/Pyridin (**16**) unter Sauerstoffausschluss umgesetzt wird. Die sehr geringen Ausbeuten dieses Synthesewegs (<1 %) veranlassten Adler und Longo^[44,45] zur Optimierung der Synthesemethode, bei der Aldehyde **15** mit Pyrrol (**10**) säurekatalytisch unter Luftsauerstoff zu symmetrischen *meso*-Aryl-Verbindungen **18** umgesetzt werden. Diese Methode erlaubt die Synthese im Multi-Gramm-Maßstab und führt zu weit höheren Ausbeuten von 30 bis 40 %.

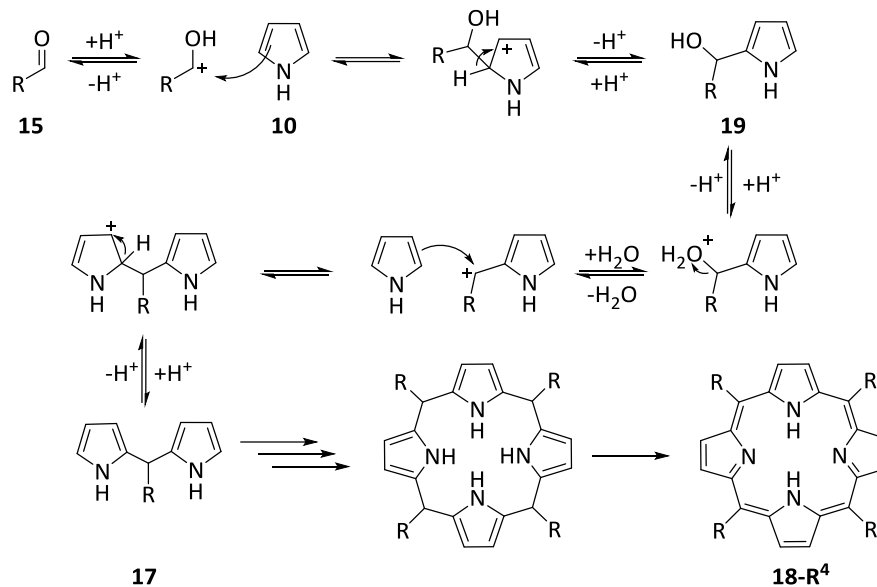


Abbildung 2.5: Mechanismus der Adler-Longo-Rothemund-Synthese für Porphyrine **18**.

Mit der Methode nach Adler-Longo-Rothemund ist die Synthese symmetrisch substituierter Porphyrine weitestgehend optimiert worden und kann somit bei der Synthese unsymmetrisch substituierter angewandt werden. Durch weitere Forschungen von Lindsey *et al.*^[33] konnte zusätzlich die MacDonald-Kondensation optimiert werden. Dies eröffnete einen Weg, *meso*-substituierte Porphyrine mithilfe der Auswahl von Dipyrromethanen zu synthetisieren.

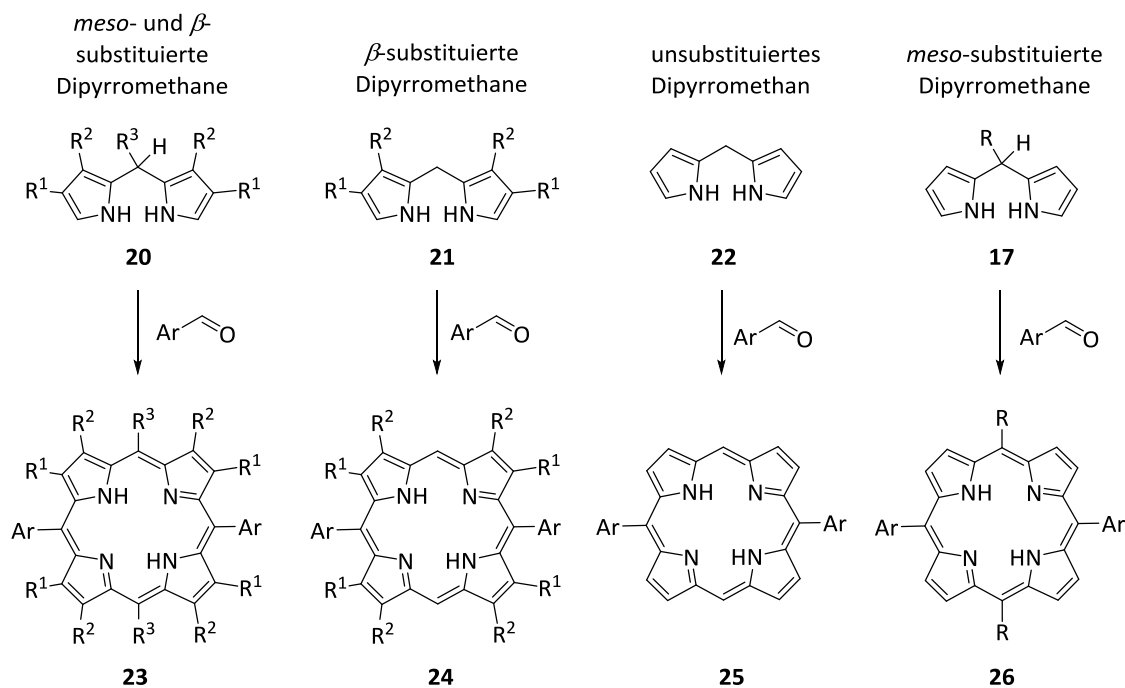


Abbildung 2.6: Schematische Übersicht der von Lindsey *et al.*^[33] ermöglichten Porphyrin-Synthesen mithilfe der MacDonald-Kondensation.

Diese Art der Porphyrin-Synthese verläuft zunächst über die Synthese eines definierten Dipyrrromethans, bei welcher ein Aldehyd mit **10** als Lösungsmittel vermischt und bei Raumtemperatur mit einer Säure (Trifluoressigsäure (TFA), Bortrifluoriddiethyletherat ($\text{BF}_3\text{-O}(\text{Et})_2$) oder Indiumtrichlorid (InCl_3)) umgesetzt wird. Anschließend kann das Dipyrrromethan durch Sublimation isoliert und mit einem weiteren Aldehyd umgesetzt werden.

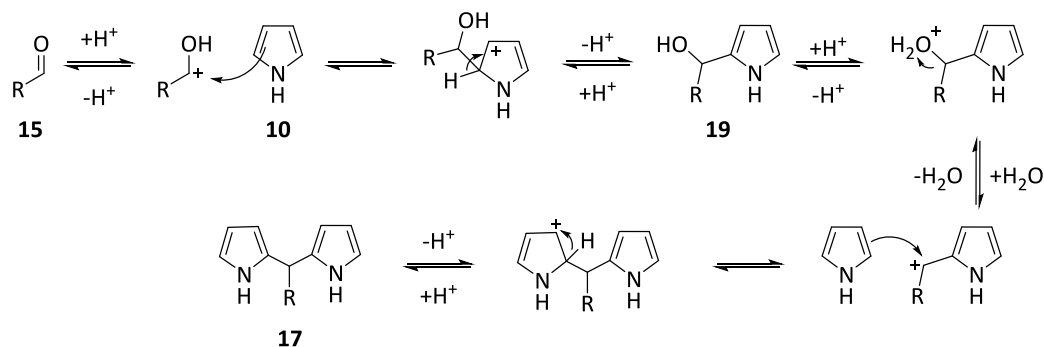


Abbildung 2.7: Synthese eines Dipyrrromethans **17**.

Ein Vorteil dieser Synthesestrategie war die Möglichkeit, *trans*-bis-substituierte Porphyrine herzustellen, jedoch war die Synthese *cis*-substituierter Porphyrine auf diesem Weg nicht möglich. Hierzu haben Senge *et al.*^[46] mithilfe der [3+1]-Kondensation eine sehr gute Methode herausgearbeitet, welche auch heute noch synthetische

Verwendung findet. In dieser Reaktion werden Tripyrromethane **39** mit Pyrrol (**21**) säurekatalysiert zu Porphyrinen umgesetzt.^[45,46]

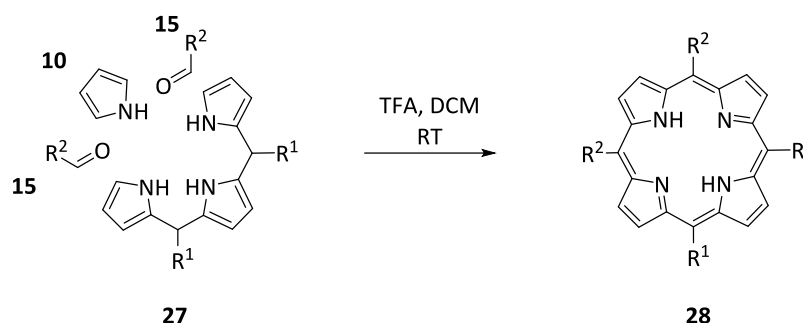


Abbildung 2.8: [3+1]-Kondensation nach Senge *et al.*^[46]

Durch diese Synthesemethode für die Darstellung von *meso-cis*-substituierten Porphyrinen **28** können die gewünschten Produkte mit Ausbeuten von 4 bis 11 % isoliert werden. Nachteile der letzten beiden Syntheserouten sind die offensichtliche Fülle von Schritten und synthetischen Manipulationen, die notwendig sind, um das gewünschte Bilan **27** zu erhalten. Allerdings ist annähernd jedes gewünschte *meso*-substituierte Porphyrin durch diese Methoden synthetisch zugänglich. Praktisch gesehen ist der am weitesten verbreitete Ansatz nach wie vor eine Pyrrolkondensation, nach Adler-Longo-Rothmund.

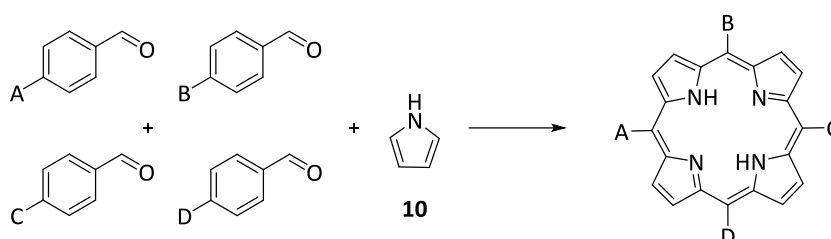


Abbildung 2.9: Syntheschema für unsymmetrisch substituiertes Porphyrine.

Ein großer Nachteil der gemischten Kondensation liegt in der Entstehung eines komplexen Produktgemisches, welches einer aufwendigen Aufreinigung bedarf. Senge^[47] bezeichnete Synthesen dieser Art sogar als „Rühren in der Porphyrin-Suppe“. Diese Methode erweist sich deswegen als recht ineffizient, da zur Isolierung gewünschter Produkte nicht nur eine aufwendige Aufreinigung vonnöten ist, sondern auch die erzielten Ausbeuten sehr gering sind. Eine effektivere Methode für die Synthese von *meso-cis*- und *meso-trans*-substituierten Porphyrinen stellt die Funktionalisierung von bereits synthetisierten Systemen dar. Hierzu kann ein Porphyrin

bereits mit gewünschter Funktionalität mithilfe der Adler-Longo-Rothemund-Methode direkt synthetisiert werden und kann anschließend in einer beliebigen Reaktion umgesetzt werden.

Meso-substituierte Porphyrine **18** mit spezifischen Substitutionsmustern sind wertvolle Komponenten bei der Synthese von Porphyrin-*Building-Blocks* für Anwendungen z.B. in der Materialchemie. Trotz der Berücksichtigung der möglichen Arten von *meso*-substituierten Porphyrinen handelt es sich bei dem am häufigsten verwendeten synthetischen Porphyrin-Systemen um die symmetrischen Verbindungen des Typs 5,10,15,20-tetra-Arylporphyrin **18-R₄**.^[47]

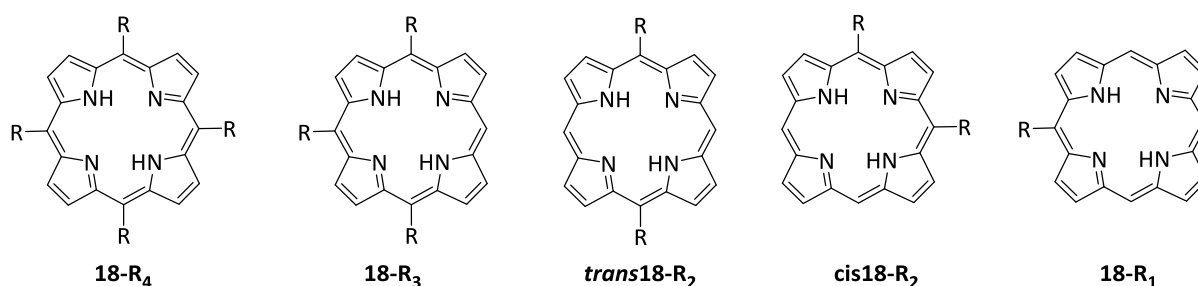


Abbildung 2.10: *meso*-Funktionalisierung an Porphyrinen mit R=Aryl.

Wie zu erkennen, existieren fünf mögliche Substitutionsmuster für *meso*-funktionalisierte Porphyrine. Tetra- oder auch 5,10,15,20-Arylporphyrine **18-R₄** können mithilfe der Adler-Longo-Rothemund-Methode^[43,44] mit ausgewählten oder präfunktionalisierten Aldehyden synthetisiert werden. Auch ist eine Funktionalisierung ausgehend von bereits synthetisierten Porphyrinen möglich, dies ist jedoch ausschließlich unter bestimmten Bedingungen (u.a. Reagenzienüberschuss) realisierbar. Der funktionalisierende Ansatz ist nicht trivial, da er stark von organometallischen Kopplungsreaktionen und der Vorbereitung der erforderlichen Kopplungspartner abhängt.^[49-55] In angemessenem Rahmen ist jedoch fast jedes gewünschte *meso*-substituierte Porphyrin durch dieses Verfahren synthetisch zugänglich. Im Rahmen dieser Forschungen konzentrierten sich Senge *et al.*^[56] auf die kontrollierte Funktionalisierung von tetra-substituierten Hydroxyporphyrinen (mTOHPP, **29**) und eine mögliche Synthese im Multi-Gramm-Maßstab.

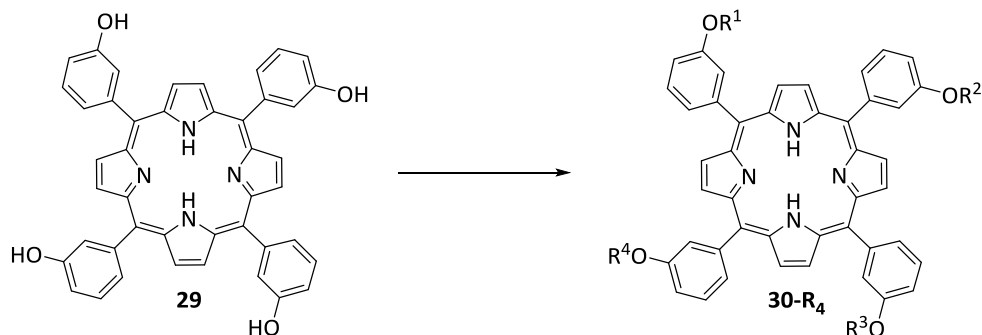


Abbildung 2.11: Funktionalisierung an *m*TOHPP (**29**) zu **30-R₄**.

Mithilfe des synthetisierten Porphyrins **30-R₄** ist es möglich, selektiv zahlreiche funktionelle Gruppen unter Verwendung kostengünstiger, simpler und zuverlässiger Methoden einzuführen. Somit können Porphyrine für eine Vielzahl von Anwendungen „maßgeschneidert“ werden. Senge *et al.*^[56] erweiterten die Methodik, indem eine Bibliothek von Reaktanden ausgewählt wurde, die für eine nukleophile Substitution geeignet sind, und chemisch-unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten, welche in nachfolgenden Funktionalisierungsreaktionen verwendet werden können. Einen klaren Ausgangspunkt zur Untersuchung der Methode stellte die Funktionalisierung durch einfache Aryl- oder Alkylketten dar.

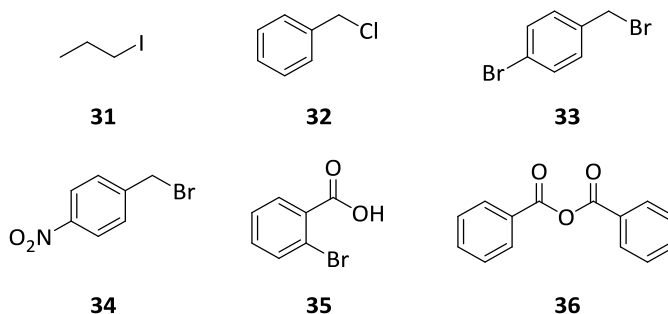


Abbildung 2.12: Von Senge *et al.*^[25] verwendeten Substrate für die nukleophile Substitution an *m*TOHPP (**29**).

Vierfach-substituierte Porphyrine konnten mithilfe einer erhöhten Äquivalenzmenge des Substrates und einer definierten Reaktionszeit in Ausbeuten >90 % synthetisiert werden.

Tabelle 2.1.: Ergebnisse der tetra-Substitution nach Senge *et al.*^[56]

Rkt.-Nr.	Reagenz	Äquivalente	Reaktionszeit	Ausbeute
1	31	10	13	95
2	32	10	13	95
3	33	12	13	96
4	34	10	15	93
5	35	12	18	59
6	36	12	5	92

Die Reaktionen wurden alle unter identischen Bedingungen durchgeführt

Mithilfe ihrer Ergebnisse hat die Gruppe um Senge^[56] eine Synthesemethode entworfen, um ein kofaciales *bis*-Porphyrin **39** herzustellen. Porphyrine dieser Art dienen als Metalloenzyme^[57] oder spezielle Ersatzstoffe für die Photosynthese^[58,59] und sind geeignete Modelle für Multielektronen-Redoxreaktionen.

Durch den Einsatz von Alkylketten kann dem Käfigsystem eine gewisse Flexibilität verliehen werden, damit das Molekül den optimalen Metall-Metall-Abstand einnehmen kann, der für die katalytische Aktivität oder Substratbindung erforderlich ist. Die nachstehende Synthese wurde nach der von Senge *et al.*^[56] ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Die Behandlung von *m*TOHPP (**29**) mit einer überschüssigen Menge 1,4-Dibrombutan (**37**) und K₂CO₃ als Base führte zu der tetra-substituierten Verbindung **38** mit nahezu quantitativer Ausbeute.

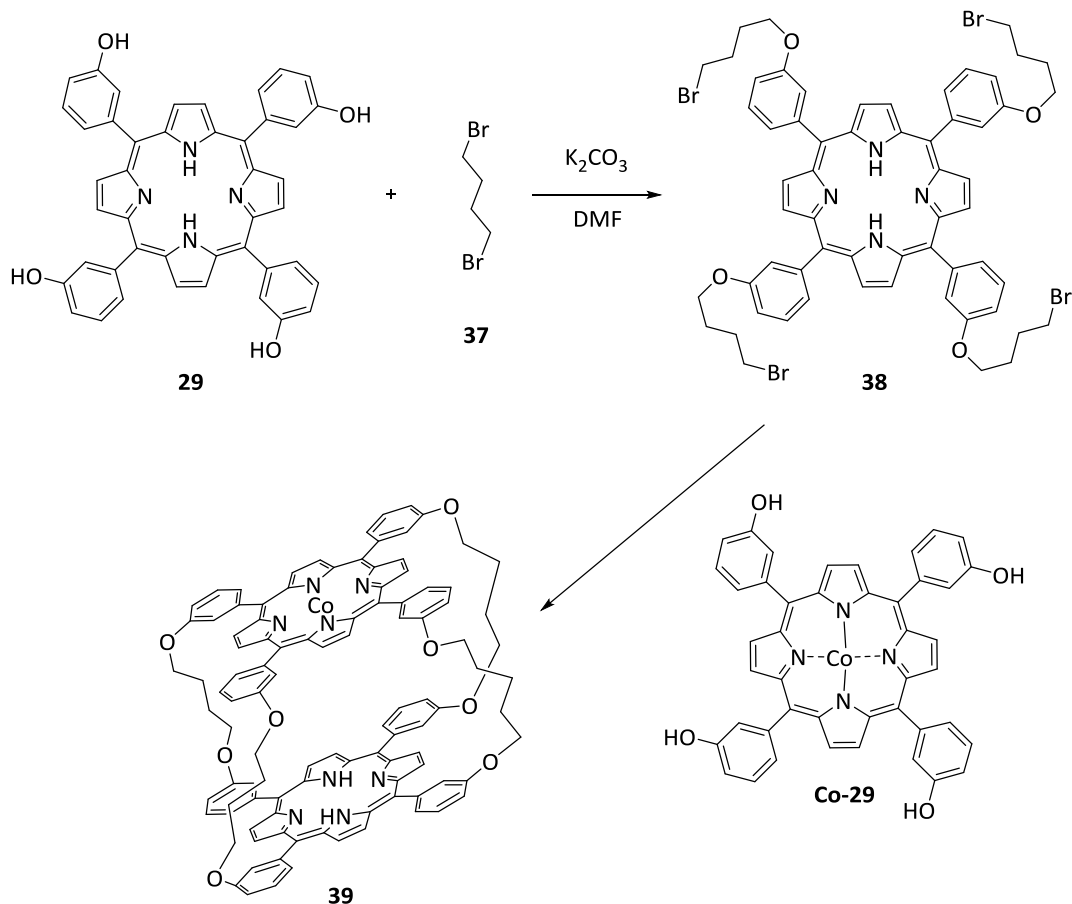


Abbildung 2.13: Synthese eines kofacialen bis(Porphyrin)-Systems **39**.

Das resultierende primäre Alkylbromid **37** kann erneut in einer einfachen nukleophilen Substitutionsreaktion mit einem Äquivalent [5,10,15,20-tetrakis-(3-Hydroxyphenyl)-porphyrinato]Cobalt(II) (**Co-29**) umgesetzt werden, um das kofaciale Bis(porphyrin) **39** mit einer freien Base und einer Cobalt(II)porphyrin-Einheit mit einer Ausbeute von 12 % zu erhalten.^[56] Diese Synthese kann einfach modifiziert werden, um Linker verschiedener Längen und Typen sowie unterschiedliche Metallsysteme zu integrieren. Die offensichtliche Stärke dieses synthetischen Pfades liegt in der Wahl fast jedes Metallzentrums für den Porphyrin-Kern, ebenso wie in der Möglichkeit, gemischte Metallzentren oder kofaciale Metalloporphyrine mit einer Vielzahl verschiedener Linker herzustellen, die alle als Beispiele für reduzierte Symmetriekäfigsysteme dienen. Komplexe Verbindungen dieser Art können nach der Funktionalisierungsrouten in zwei Schritten durch simple Synthesemethoden hergestellt werden. Yano *et al.*^[60] konzentrierten sich indes auf die Synthese biologisch anwendbarer nicht-ionischer, zelldurchlässiger Kohlenhydrate (Materialien für hydrophile Funktionalitäten), da Kohlenhydrate eine wichtige Rolle z.B. als Energiequellen für lebende Systeme,

Baustoffe und Adhäsion zwischen Zellen spielen.^[61,62] Solche Hybridmaterialien, bestehen aus Kohlenhydraten und Porphyrinen, können als photofunktionelle Moleküle mit biologischer Ähnlichkeit genutzt werden.^[63] Zusätzlich ist die *in vitro* Phototoxizität einer Reihe von glykosylierten Porphyrinen stark von der Art, Anzahl und Verknüpfung der Moleküle abhängig. Dabei spielt das Substitutionsmuster der Porphyrine für die amphiphilen Eigenschaften eine bedeutende Rolle.^[64]

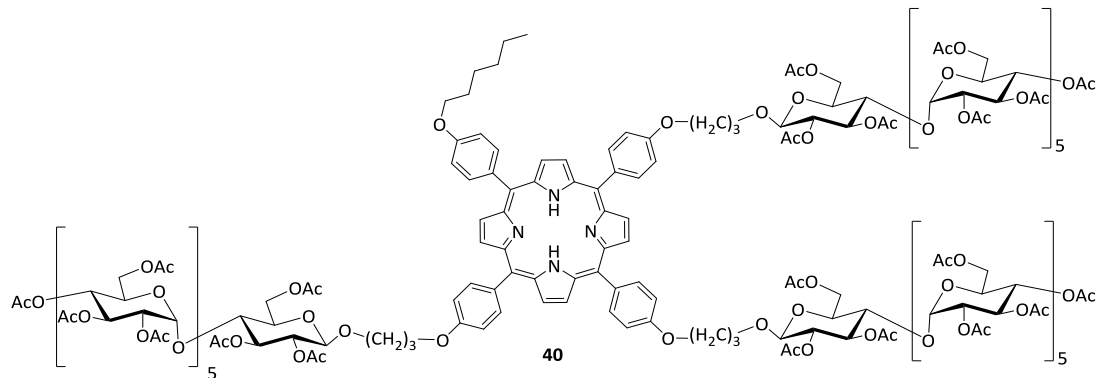


Abbildung 2.14: Beispiel für ein glykosyliertes Porphyrin.^[97]

Die Synthese des glykosylierten Porphyrins **40** erfolgte, ebenso wie die Synthese der kofacialen Porphyrin **39**, mithilfe einer nachträglichen Funktionalisierung eines *meso*-Hydroxyphenylporphyrins. Im Gegensatz zu **39** bei der Darstellung von **40** *meso*-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (TOHPP, **5**) als Edukt verwendet, als Hauptprodukt wurde das dreifach-substituierte Produkt **41-R³** erhalten, welches anschließend weiter funktionalisiert werden konnte.

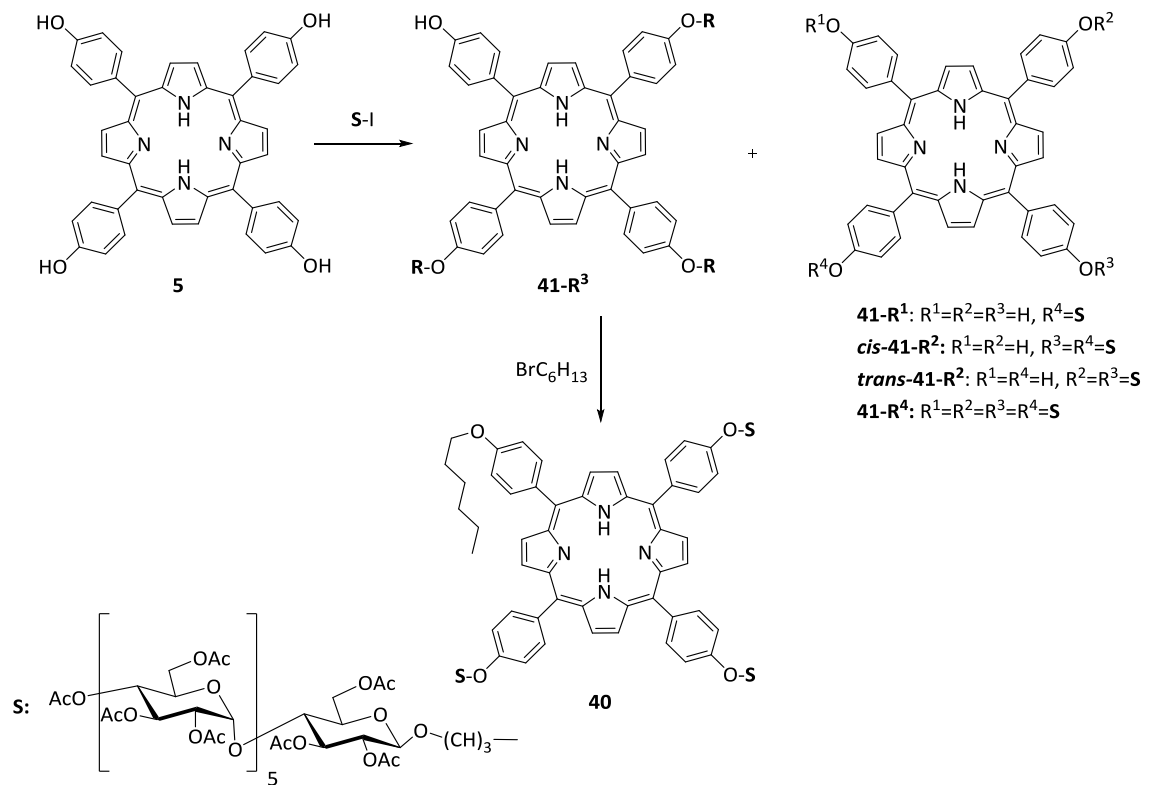


Abbildung 2.15: Synthese eines amphiphilen Porphyrinsystems.^[60]

Bei der verwendeten Syntheseroute konnten Yano *et al.*^[60] eine Ausbeute von 12 % erzielen. Diese geringe Ausbeute stellt jedoch einen Fortschritt zu der bereits erwähnten gemischten Kondensation nach Adler-Longo-Rothemund dar, bei welcher lediglich Ausbeuten von unter 10 % erzielt wurden.^[61-64]

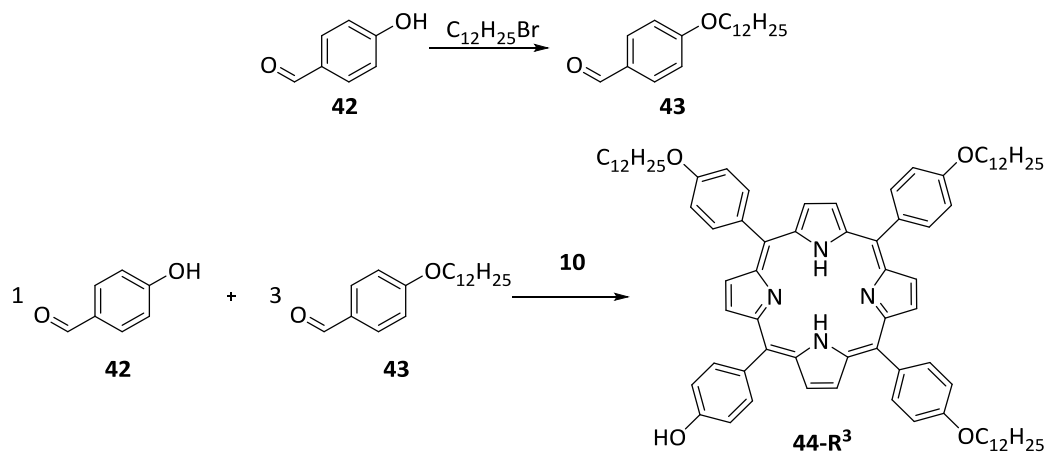


Abbildung 2.16: Synthese des tris-*meso*(4-Dodekyloxy)porphyrin (**44-R³**) von Yano *et al.*^[60]

Die von Yano *et al.*^[60] erzielte Ausbeute an **44-R³** ist in den notwendigen Auftrennungsmethoden (säulenchromatographischen Trennverfahren) begründet, da

eine gezielte Synthese mit einer quantitativen Ausbeute aufgrund niedriger substituierter Nebenprodukte nicht möglich war.

Die Synthese der bereits erwähnten niedriger substituierten Porphyrine stellt ein weiteres interessantes Forschungsthema dar, da sie ebenfalls als *Building-blocks* verwendet werden können. Im Rahmen dessen entwickelte Lindsey eine Reihe von Kondensationsmethoden, welche in großem Maßstab durchgeführt werden können und sich besonders für die Herstellung von Porphyrinen mit einem *bis*-Substitutionsmuster eignen.^[65]

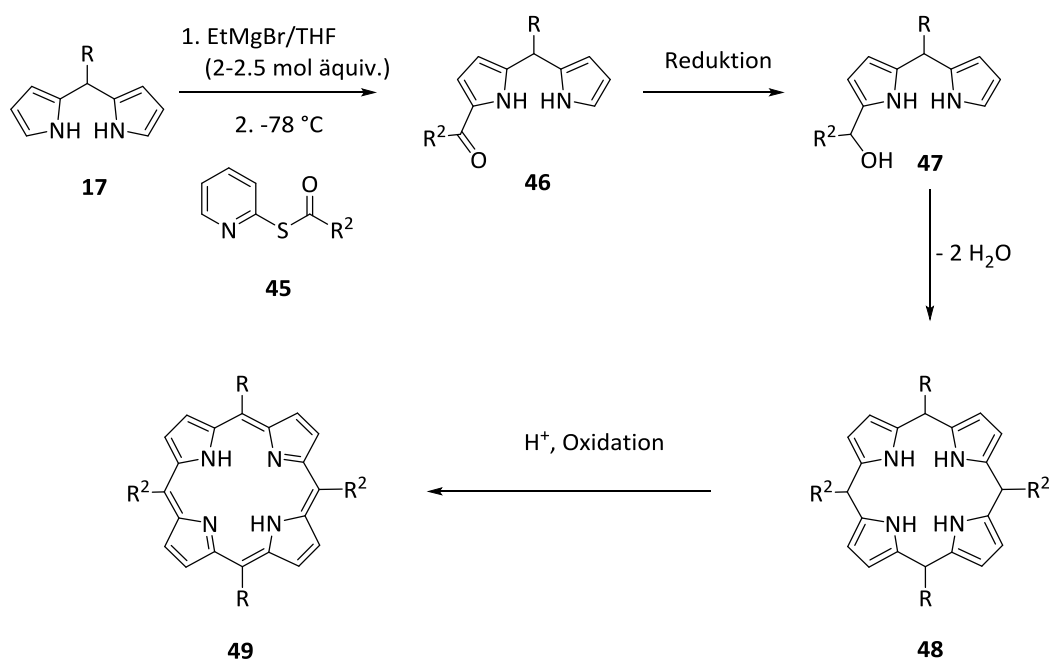


Abbildung 2.17: Kondensation von Dipyrromethane-1-Carbinol 47 zu *trans*-bis-substituierten Porphyrinen 49.

Dennoch erfordert eine solche Gesamtsynthese eines Porphyrins eine beträchtliche Anzahl von synthetischen Schritten. Ebenso stellt der säurekatalysierte Schritt ein dauerhaftes Problem bei der Synthese dar.^[67] Dieser problematische Syntheseschritt kann jedoch durch eine Funktionalisierung vorgefertigter Systeme umgangen werden. Bei *meso*-substituierten Systemen erfordert dies die schrittweise Einführung der gewünschten funktionellen Gruppen. Es stützt sich auf die intrinsische Reaktivität der Porphyrin-*meso*-Position für elektrophile Reaktionen und gegenüber starken Nucleophilen. Scamporrino *et al.*^[67] nutzten diese Eigenschaften erfolgreich zur bis-Funktionalisierung von TOHPP 5 mit 9-Methyl-triethylenoxychlorid (50) als *Building-Blocks* für *nano*-Boxen.

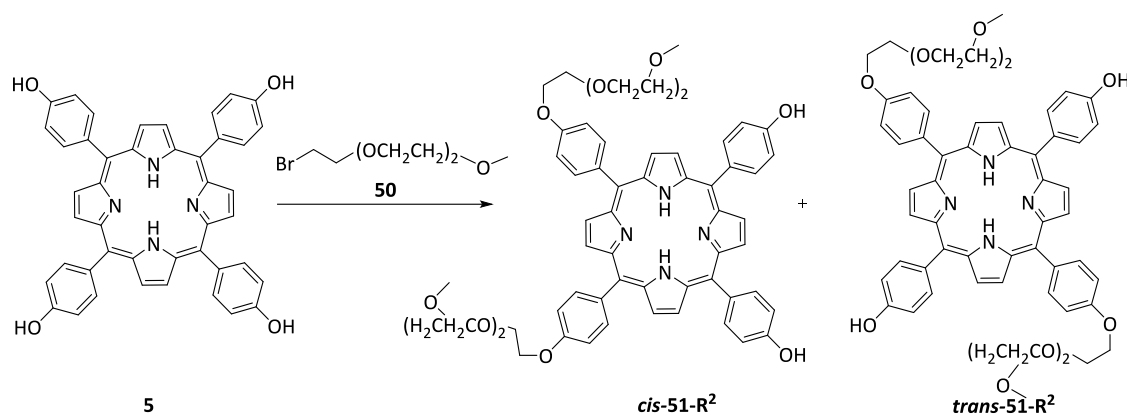


Abbildung 2.18: Bis-Funktionalisierung von TOHPP 5.

Während der Synthese der beiden bis-substituierten Porphyrine **cis-51-R²** und **trans-51-R²** konnten Ausbeuten von 14 % (**cis-51-R²**) und 26 % (**trans-51-R²**) erzielt werden. Die niedrigen Ausbeuten sind wieder begründet durch die Bildung weiterer Porphyrinderivate. Allerdings fanden die Ausbeuten dieser keine Erwähnung, obwohl deren Bildung zumindest aufgeführt wurde.^[67]

Ein grober Überblick der Funktionalisierungsmöglichkeiten an *meso*-Hydroxyphenylporphyrinen ließ bisher das Thema der mono-Funktionalisierung außer Acht. In diesem Zusammenhang stellten Senge *et al.*^[25] ein mono-Alkynyl-substituiertes Porphyrin als potenziellen Photosensibilisator (PS) dar. Anstatt eine lange Synthese zu beginnen, verwendeten sie ein bekanntes Porphyrin-Kerngerüst zur Erleichterung der synthetischen Herstellung. Ausgehen von *meso*-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (*m*TOHPP, **29**) als vorgeformtes Porphyringerüst, wurde selektiv mit einer Vielzahl von Substanzen unter Verwendung einer kostengünstigen, einfachen und zuverlässigen Chemie funktionalisiert. Erste Schwierigkeiten begegneten der Senge-Gruppe in den vier äquivalenten Phenolgruppen in **29** und der Begrenzung höher substituerter Reaktionsprodukte.

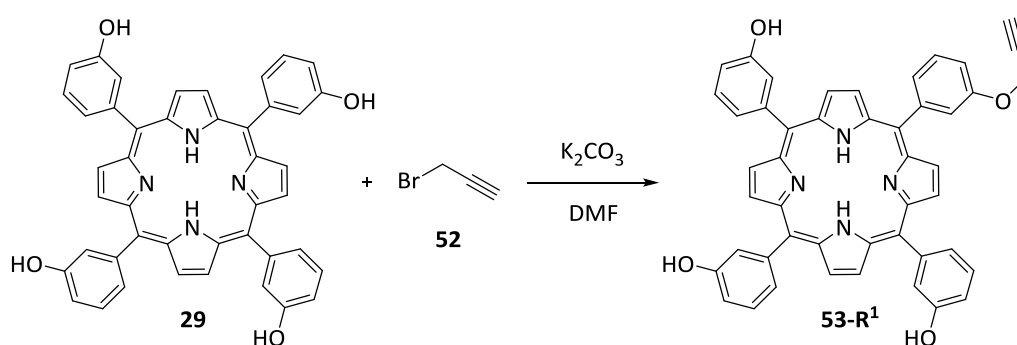


Abbildung 2.19: Monofunktionalisierung von *m*TOHPP 29.

Durch die Behandlung von **29** mit 5 Äquivalenten Propargylbromid (**52**) für 5 Stunden in Gegenwart von K_2CO_3 konnte bei der selektiven Monofunktionalisierung das Porphyrin **53-R¹** in 18 %iger Ausbeute erzielt werden. Um die Produktausbeute zu erhöhen, wurde die Möglichkeit untersucht, eine Optimierung verschiedener Reaktionsparameter durchzuführen. Durch Beibehaltung von DMF als Lösungsmittel wurde zunächst eine Reihe von Basen getestet, wobei die Verwendung von K_2CO_3 zufriedenstellende Ergebnisse lieferte. Die Optimierung des zu verwendenden Lösemittels wurde ebenfalls überprüft, doch mit Dimethylformamid (DMF) wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Die letzten zu optimierenden Faktoren waren Reaktionszeit und Temperatur. Die von Senge *et al.*^[25] untersuchten Reaktionen verwendeten sowohl optimierte Basen als auch Propargylbromid (**52**) über eine Reihe von verschiedenen Zeiträumen (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Ergebnisse der mono-Substitution (**53-R¹**) nach Senge *et al.*^[25]

Rkt.-Nr.	Base	Äquivalente	LM	Reaktionszeit [Stunden]	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute 53-R¹ [%]
1	K_2CO_3	5	DMF	5	RT ^[a]	18
2	K_3PO_4	5	DMF	5	RT	14
3	TEA ^[b]	5	DMF	5	RT	15
4	K_2CO_3	5	DCM ^[c]	5	RT	-
5	K_2CO_3	5	Dioxan	5	RT	-
6	K_2CO_3	5	EA ^[d]	5	RT	2
7	K_2CO_3	4	DMF	3	RT	35
8	K_2CO_3	2	DMF	2	RT	48
9	K_2CO_3	0.5	DMF	2	50	15
10	NaH	1	DMF	2	RT	45
11	NaOH	1	DMF	3	RT	23
12	Superbase ^[e]	1	DMF	2	RT	15

[a] RT = Raumtemperatur, [b] TEA = Triethylamin, [c] DCM = Dichlormethan, [d] EA = Essigsäureethylester, [e] Superbase = 2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan.

Die durchgeführten und ausgewerteten Reaktionen ergaben hierbei, dass eine Reaktionszeit von 2 Stunden und die Durchführung bei Raumtemperatur die höchste Ausbeute (48 %) an *meso*-mono(3-Propargyloxy)porphyrin (**53-R¹**) ergab. Mithilfe der Funktionalisierungsmethode an Porphyrinen konnten Senge *et al.*^[25] eine Bibliothek

von mono-substituierten Porphyrinderivaten durch eine Reihe von einfachen Reaktionswegen erfolgreich herstellen. Dies ermöglichte die Synthese einiger einfacher, unsymmetrischer Porphyrinsysteme und zeigte, dass mit wenigen synthetischen Schritten eine schnelle, robuste und kostengünstige Strategie für die Synthese monofunktionalisierter Porphyrine gefunden werden konnte.

2.2 DISKUSSION UND ERGEBNISSE

2.2.1 SYNTHESE DER AUSGANGSVERBINDUNG

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse und die synthetische Herstellung von substituierten Porphyrinen mithilfe der Williamson-Ethersynthese erläutert und diskutiert. Diesbezüglich wurde 10,15,20-tetrakis-(4-Methoxyphenyl)porphyrin (TOHPP, **5**) als Ausgangssystem eingesetzt. Die Funktionalisierung dieser Verbindung mithilfe der Williamson-Ethersynthese stellt eine einfache und kostengünstige Variante für die Darstellung substituierter Porphyrine dar. Eine Möglichkeit zur Herstellung von **5** ist die in Abbildung 2.20 gezeigte Adler-Longo-Synthese.^[68,69]

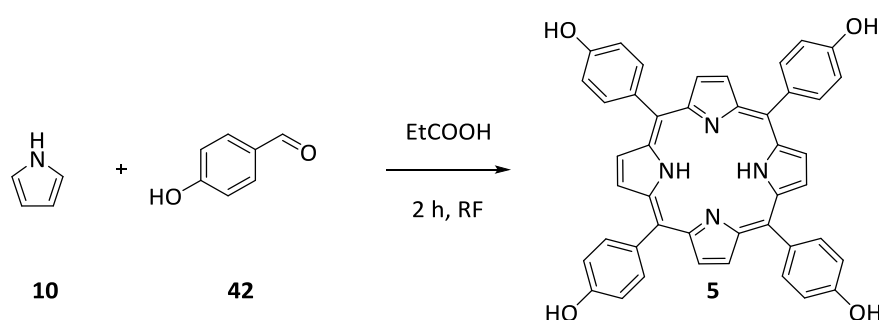


Abbildung 2.20: Synthese von TOHPP **5** Synthese nach der Adler-Longo-Route.^[68,69]

Die Synthese erfolgt über das Erhitzen einer Aldehyd-Lösung **42** in Propionsäure auf Siedetemperatur (RF) und über die anschließende Zugabe von **10**. Hierbei ist zu beachten, dass Luftsauerstoff als Oxidationsmittel für die Reaktion fungiert und das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre sogar vermieden werden muss. Nach Abschluss der Reaktionszeit sollte das Produkt **5** durch Filtration in Ausbeuten von bis zu 37 %^[68,69] isoliert werden können. Obwohl eine Reaktion nach Zugabe von Pyrrol (**10**) durch beobachtbare Farbveränderung (von gelb über braun zu schwarz) der Lösung erkennbar war, konnte das Produkt nicht erhalten werden. Stattdessen war es möglich, einen schwarzen Feststoff zu isolieren. Durch exzessives Waschen mit Methanol konnte eine gelbliche Lösung erhalten werden, welche das Aldehyd **42** in quantitativen Mengen enthielt. Der farblich unveränderte Feststoff konnte jedoch durch kein gängiges Lösungsmittel in Lösung gebracht werden, daher war davon auszugehen, dass es während der Reaktion zur Bildung eines Polypyrrol-Systems gekommen ist. Diese Verbindungen sind schwarze unlösliche Feststoffe, welche sich durch oxidative Polymerisation von Pyrrol bilden.^[70]

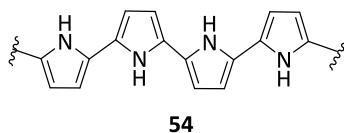


Abbildung 2.21: Beispiel eines Polypyrrol-Ausschnitts.

Eine alternative Synthese von **5** verlief über die Verwendung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)porphyrin (TOCH₃PP, **56-R⁴**) als Ausgangsverbindung und über eine anschließende Etherspaltung (Abbildung 2.22). Hierzu wurde Anisaldehyd (**55**) in einer Adler-Longo-Rothemund-Synthese mit **10** zu **56-R⁴** umgesetzt. Nach Abschluss der Synthese konnte das violette Produkt **56-R⁴**, mit einer Ausbeute von 37 %, durch Zugabe von Methanol aus der Reaktionslösung ausgefällt werden. Durch die vierfache Demethylierung zu TOHPP **5** wurden zwei aus der Literatur bekannte Methoden (Abbildung 2.22, Methode A und B) angewandt und auf ihre Effizienz analysiert.

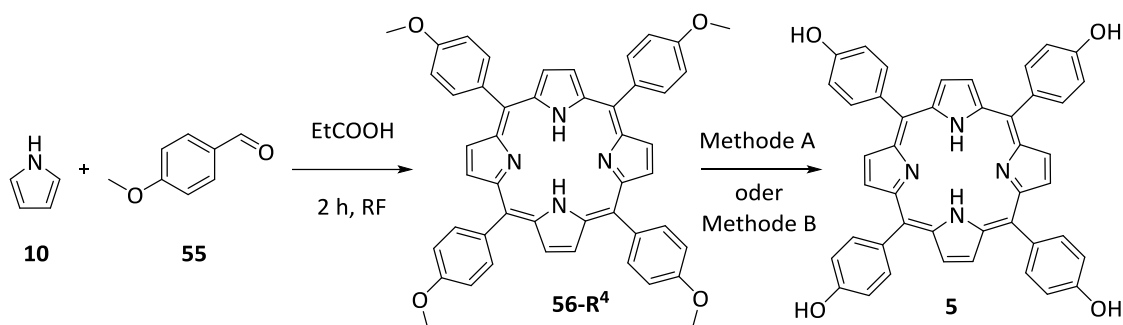


Abbildung 2.22: Syntheschema zur Bildung von **56-R⁴** und **5**-
Methode A; CHCl₃, BBr₃, 24 h, RT; Methode B: Pyridin, HCl, 72 h, 180 °C.

Mithilfe der Synthesemethode A konnte **5** mit Ausbeuten von 92 % erhalten werden. Hierbei wurde die Lewis-Säure Bromtribromid (BBr₃) zur Spaltung der Ethergruppen verwendet. BBr₃ ist jedoch eine toxische, rauchende Flüssigkeit. Ihre Toxizität zeichnet sich durch akute Lebensgefahr beim Einatmen und schwere Verätzungen durch ihre Dämpfe und Gase aus. Aufgrund dessen wurde, trotz der sehr guten Ausbeuten, welche mit diesem Reagenz erzielt werden konnten, im weiteren Verlauf der Forschungen auf Bromtribromid (BBr₃) verzichtet.

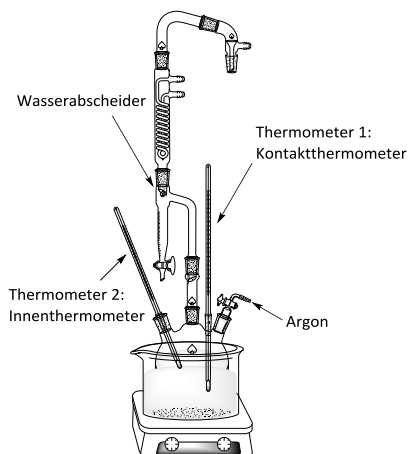


Abbildung 2.23: Reaktionsaufbau für die Methode B.

Einen alternativen Syntheseweg für die Etherspaltung an TOCH₃PP lieferten Dehaen *et al.*^[71] mit der Methode B. Hierbei erfolgte die Spaltung der Ethergruppe durch das *in situ* hergestellte Pyridiniumhydrochlorid (**57**). Hierzu wurde eine Mischung aus Pyridin (**16**) und Salzsäure unter Argon so lange erhitzt, bis sich das vorhandene Wasser vollständig im Wasserabscheider abgesetzt hatte.

Die vollständige Entfernung des Wassers konnte dabei anhand des Temperaturanstiegs (Abbildung 2.23, Thermometer 2) auf 170 °C erkannt werden. Beim Abkühlen der Pyridiniumhydrochlorid-Schmelze kristallisiert **57** zu feinen farblosen Kristallen.

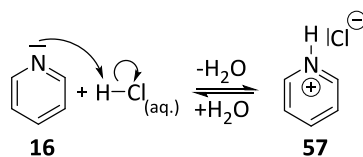


Abbildung 2.24: Bildung des Pyridiniumhydrochlorids (**57**).

Hierbei war zu beachten, dass die gesamte Synthese unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden musste, da das entstehende **57** stark hygroskopisch ist und die Rückreaktion zu Salzsäure und **16** mittels Wasserzugabe erfolgen kann (Abbildung 2.24). Nach Zugabe des violetten TOCH₃PP (**56-R⁴**) bei RT wurde das Gemisch erneut auf 180 °C erhitzt, so dass die Reaktion in der Pyridiniumhydrochlorid-Schmelze verlaufen konnte (Schmelzpunkt von **57** liegt bei 146-147 °C). In der Schmelze löste sich das violette Porphyrin **56-R⁴** und es konnte eine Verfärbung der gesamten Reaktionsmischung ins Grüne beobachtet werden. Dieser Farbumschwung ist in einer Diprotonierung des Porphyrinrings (Abbildung 2.25) begründet.^[72]

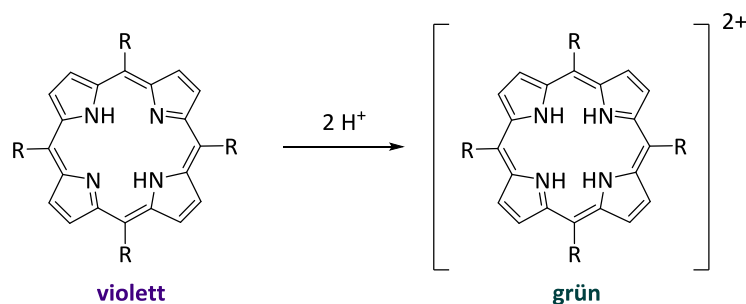


Abbildung 2.25: Verhalten von Porphyrinen in Gegenwart von Säuren.

Nach Abschluss der Reaktion konnte das Produkt u.a. durch Zugabe von Triethylamin (TEA) wieder deprotoniert werden, so dass die charakteristische violette Substanzfarbe zurückkehrte. Die Methode B liefert, nach vollständiger Aufarbeitung und Trocknung, das Produkt **5** in Ausbeuten von bis zu 98 %. Diese Methode (nach Dehaen *et al.*^[71]) lieferte demnach ein kostengünstigeres und weniger toxisches Verfahren zur Herstellung von **5** als die Methode A.

Die erfolgreiche Synthese von **5** konnte zunächst durch einen Löslichkeitsunterschied der beiden Verbindungen (**5** und **56-R⁴**) nachgewiesen werden. Die Löslichkeit alkylierter Porphyrine, wie bspw. des Porphyrins **56-R⁴** ist in unpolaren Lösungsmitteln (wie Chloroform und Dichlormethan) sehr hoch, wohingegen keine Löslichkeit von Hydroxyphenylporphyrinen, wie **5**, in diesen zu beobachten ist. TOHPP **5** wies jedoch eine sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (wie DMSO, Aceton und MeOH) auf. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Verbindungen **5** und **56-R⁴** erfolgten NMR-spektroskopische Untersuchungen in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln. Hierbei wurden zur Untersuchung der Substanzen ¹H-NMR-Spektren alkylierter Porphyrine, wie TOCH₃PP **56-R⁴**, in deuteriertem Chloroform (CDCl₃) und nicht alkylierter, wie TOHPP **5**, in deuteriertem DMSO (DMSO-d₆) aufgenommen. Ein Vergleich der beiden NMR-Spektren (Abbildung 2.26) konnte, trotz der unterschiedlichen Lösemittelwahl, dennoch anhand charakteristischer Signale durchgeführt werden.

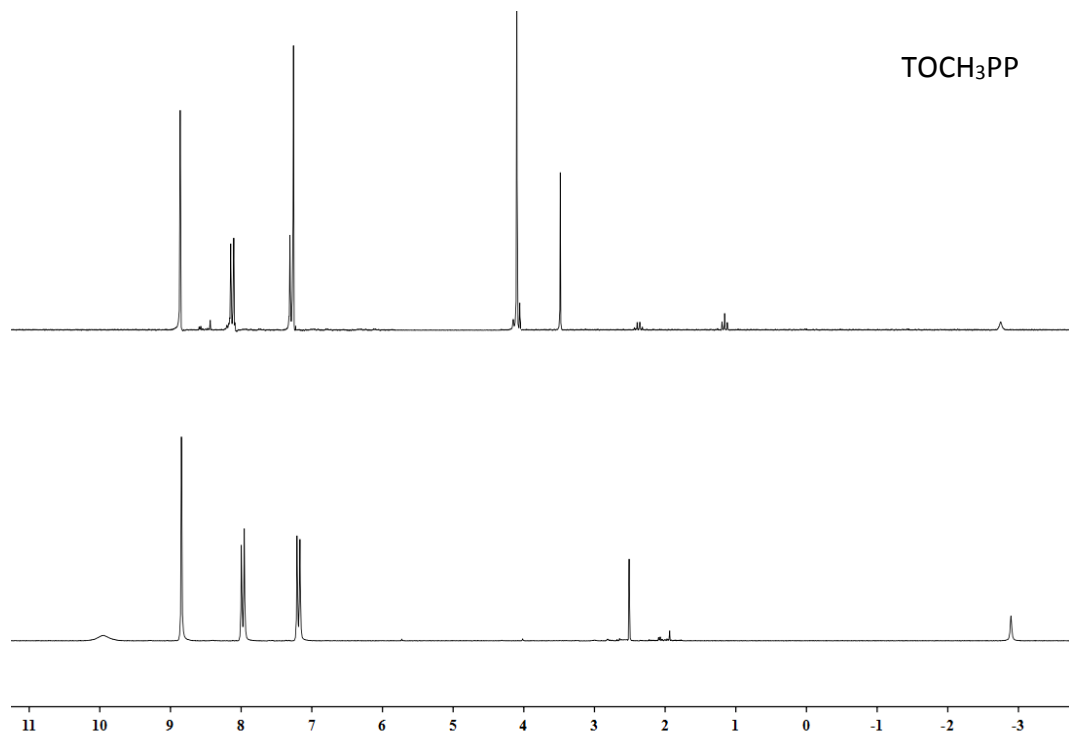


Abbildung 2.26: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $\text{TOCH}_3\text{PP } 56\text{-R}^4$ mit $\text{TOHPP } 5$.

Auffällig ist, dass beide Substanzen über ein Signal bei -3.00 ppm verfügen. Dieses stark hochfeldverschobene Signal ist den NH-Protonen innerhalb des Porphyrinskeletts, welche durch größere Abschirmung der Protonen diesen *Shift* erfahren, zuzuordnen.

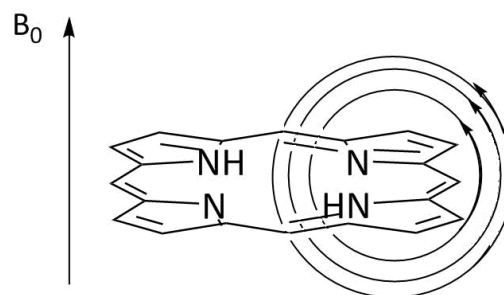


Abbildung 2.27: Induzierter Ringstrom in Porphyrinskeletten.

Der induzierte Ringstromeffekt (Abbildung 2.27) hat eine Tieffeldverschiebung der äußeren Protonen (β -Positionen des Porphyrins) zur Folge, so dass im Protonenspektrum beider Porphyrine (56-R^4 und 5) diese bei ca. 8.50 bis 9.00 ppm zu finden sind. Das Signal der Methoxygruppen (OCH_3) (Abbildung 2.26- TOCH_3PP) kann erwartungsgemäß im NMR-Spektrum des $\text{TOHPP } 5$ (Abbildung 2.26- TOHPP) nicht mehr nachgewiesen werden, stattdessen ist ein breites Protonensignal bei ca. 10 ppm zu erkennen, welches den Hydroxygruppen des Moleküls zugeordnet werden kann. Die aromatischen Signale der phenolischen Einheiten der Systeme weisen nur geringe

Verschiebungen zueinander auf und befinden sich innerhalb des Aromaten-typischen Bereichs von 7.00 bis 8.50 ppm. Zudem sind intensive Linien eines AA'BB'-Spin-Systems und Kopplungskonstanten (J) von 8.0 bis 8.8 Hz zu finden, welche charakteristische Merkmale *para*-substituierter Aromaten sind. Ein Vergleich mit den spektroskopischen Daten aus der Literatur^[73] zeigt einen eindeutigen Nachweis der beiden Verbindungen.

2.2.2 FUNKTIONALISIERUNG VON PARA-TETRAHYDROXYPHENYLPORPHYRIN (5) MITHILFE DER WILLIAMSON-ETHERSYNTHESE

Nach einer erfolgreichen Synthese von **5** wird dieses in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Zur Optimierung der synthetischen Strategie der Darstellung tris-substituierter Porphyrine wurde die statistische Produktverteilung (Tabelle 1.1) in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Verwendung der Ausgangssubstanzen herangezogen.

Tabelle 1.1: Statistische Produktverteilung für eine Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** in Abhängigkeit von dem Verhältnis von **5** zu einem Alkylierungsmittel^[26]

Verhältnis	Ausbeute [%]					
	5	6-R ¹	<i>cis</i> -6-R ²	<i>trans</i> -6-R ²	6-R ³	6-R ⁴
1:1	32	42	14	7	5	<1
1:1.5	15	37	22	11	13	2
1:2	6	25	25	13	25	6
1:2.1	5	25	25	12	27	8
1:2.5	2	13	22	11	37	15
1:2.9	<1	6	16	8	42	28
1:3	<1	5	14	7	42	32
1.3.5	0	<1	5	2	34	59
1:4	0	0	0	0	0	100

Basierend auf diesen Überlegungen ergibt sich ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:3 (**5** zu Alkylierungsreagenz) als optimale Bedingung, um ein tris-substituiertes Porphyrin **6-R³** als Hauptprodukt der Reaktion erhalten zu können. Basierend auf den Untersuchungen zur Syntheseoptimierung mono-funktionalisierter Porphyrine durch Senge *et al.*^[25] wurde die Williamson-Ethersynthese mit K₂CO₃ als Base und DMF als

Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 2.28). Als Alkylierungsmittel wurde zunächst 1-Brompentan (**57**) verwendet.

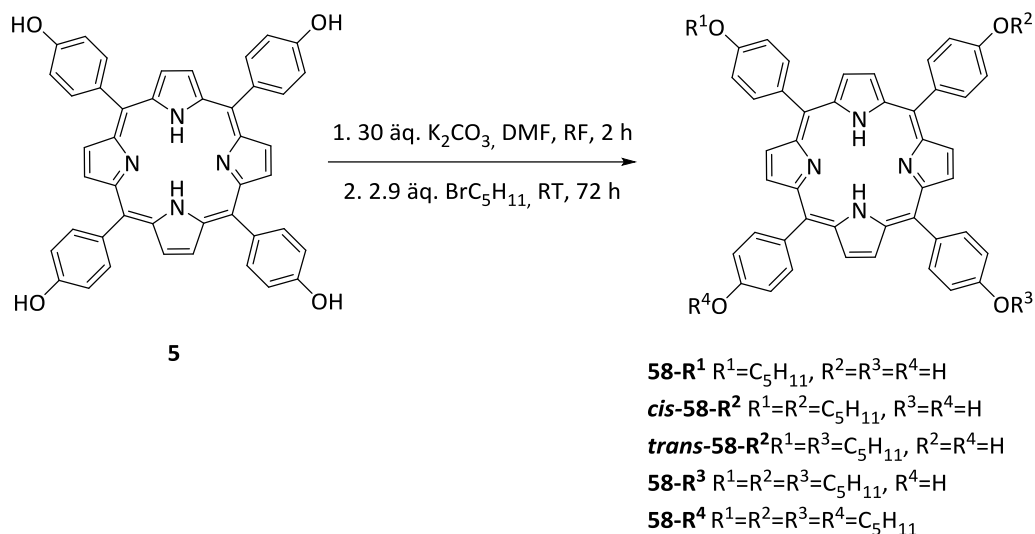


Abbildung 2.28: Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** mit 1-Brompentan (**57**).

Nach Abschluss der Reaktion (Abbildung 2.28) konnte ein violetter Feststoff erhalten werden, welcher mittels Säulenchromatographie in fünf violette Substanzen aufgetrennt werden konnte. Hierzu wurde das Rohprodukt der Reaktion auf Kieselgel aufgezogen und mit einem Gemisch aus DCM (+1 % TEA)/ MeOH (100:1 bis 100 % MeOH) chromatographiert. Dabei war die Isolierung fünf dunkelroter Fraktionen möglich, welche im Anschluss mithilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden konnten. Für die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen wurden die ersten drei Fraktionen in CDCl₃ und die beiden verbliebenen in DMSO-d₆ gelöst. Dadurch war es möglich bereits im Vorfeld der Untersuchungen Vermutungen bezüglich der Substitutionsgrade der Verbindungen anzustellen (vgl. Kapitel 2.2.1).

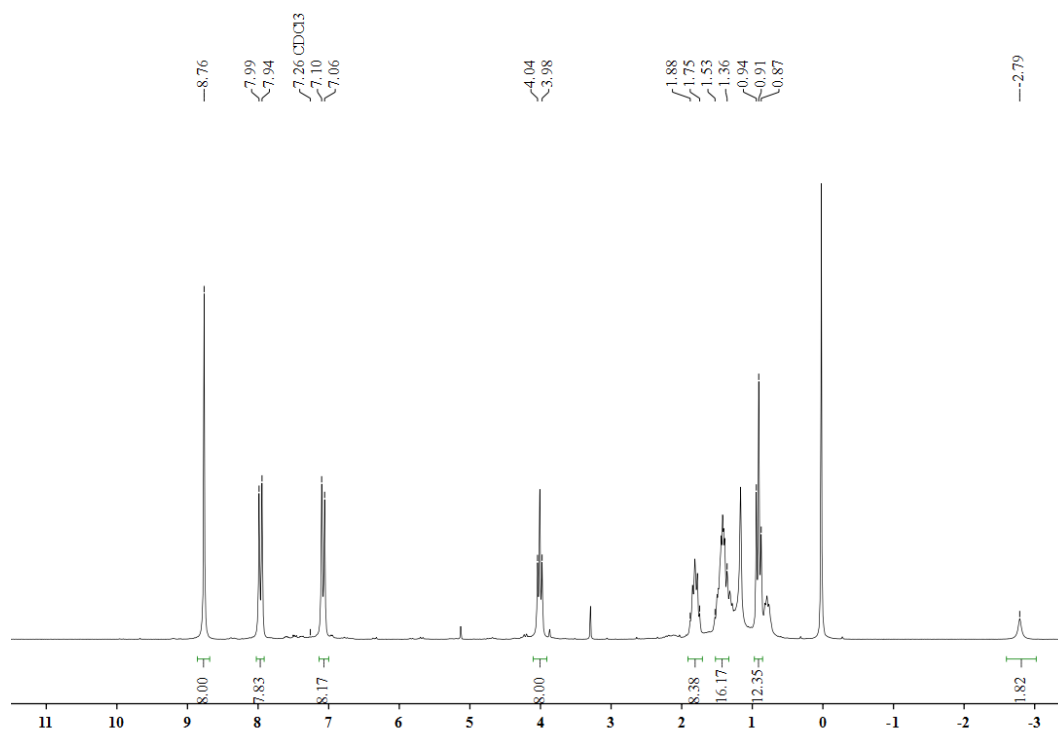


Abbildung 2.29: ^1H -NMR-Spektrum von **58-R⁴**.

Die erste Fraktion der Säulenchromatographie konnte mithilfe eines ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 2.29) als **58-R⁴** identifiziert werden, da die aus der Literatur^[74] zu erwartenden Signale eindeutig wiedergefunden werden konnten. Hierzu gehören, wie zu allen nicht-metallierten Porphyrinen, das stark hochfeldverschobene Protonensignal bei -2.79 ppm der inneren Protonen, sowie das bei 8.76 ppm vorliegende Signal der acht Protonen in β -Position. Die aromatischen Signale der Phenylgruppen liegen im üblichen AA'BB'-Muster bei 7.06 bis 7.10 ppm und 7.94 bis 7.99 ppm vor. Signale für vorhandene Hydroxylgruppen (bei ca. 10 ppm) sind nicht zu erkennen. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die Geschwindigkeit des H/D-Austausches zu groß ist und diese daher nicht im Spektrum erkennbar sind. Jedoch kann ein Triplett mit einem Integral aus acht Protonen bei 3.98 bis 4.04 ppm gefunden werden, welche aufgrund seiner chemischen Verschiebung den OCH₂-Gruppen des entstandenen Ethers zu zuordnen ist. Des Weiteren sind Signale für die Alkylketten der Verbindungen im Bereich von 0.87 bis 1.88 ppm anhand der Integration und der Kopplungsmuster ermittelbar. Somit konnte das tetra-substituierte Porphyrin **58-R⁴** mit einer Ausbeute von 34 % der ersten Säulenfraktion zugeordnet werden.

Eine Bestimmung der zweiten Fraktion erfolgte ebenfalls mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

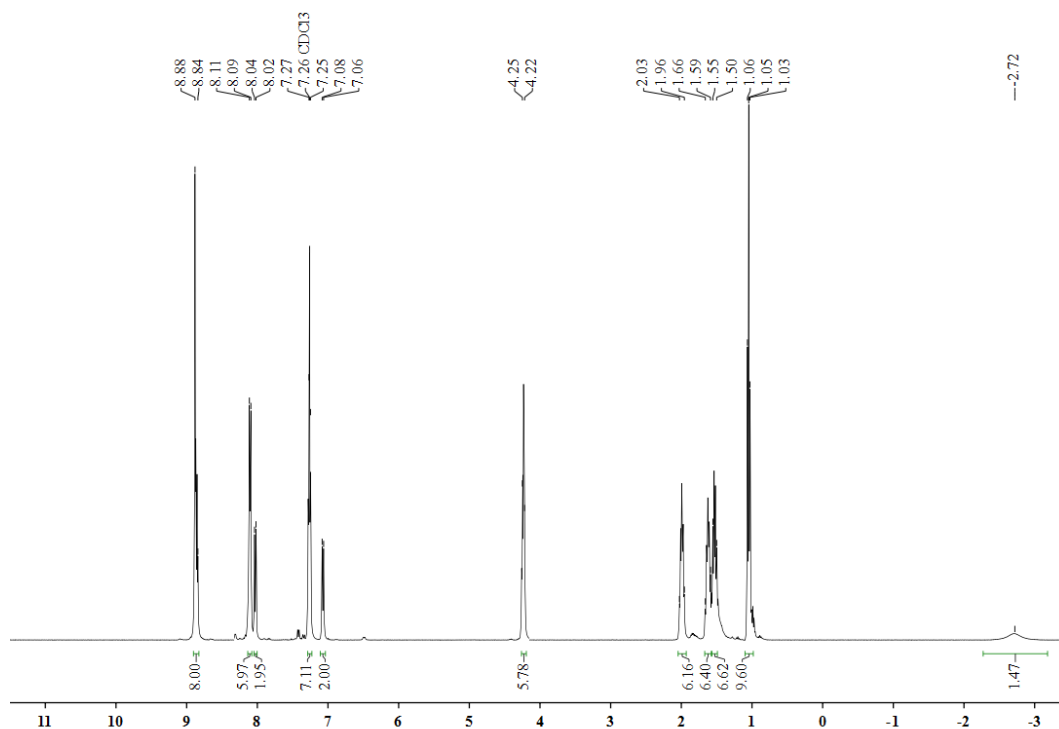


Abbildung 2.30: ¹H-NMR-Spektrum der Fraktion Nr. 2 - **58-R³**.

Hierbei sind deutliche Unterschiede zu dem NMR-Spektrum der Verbindung **58-R⁴** (Abbildung 2.30) zu erkennen. Die offensichtlichsten Unterschiede liegen im Aufspaltungsmuster der aromatischen Signale. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Substanz verschiedene phenylische Gruppen aufweist, da eine Doppelung der Anzahl der Dupletts in diesem Bereich ersichtlich ist. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass zwei AA'BB'-Systeme vorliegen. Das eine System ist bei 7.06 bis 7.08 ppm und 8.02 bis 8.04 ppm zu finden, die beiden Signale weisen ein Integral von insgesamt vier aromatischen Protonen auf. Das zweite System beinhaltet die beiden Dupletts von 7.26 bis 7.27 ppm und 8.09 bis 8.11 ppm mit einem Gesamtintegral von 12 aromatischen Protonen. Aufgrund dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Fraktion um die Verbindung **58-R³** handelt. Diese These wird durch die Integration der Alkylketten-Signale gestützt. Das Signal der CH₂-Gruppe bei 4.22 bis 4.25 ppm weist zwar eine geringe Tieffeldverschiebung (0.20 ppm) auf, die Integration dieses Signals liefert jedoch eine Anzahl von sechs Protonen (3x OCH₂). Diese Beobachtung bestärkt die Annahme, dass es sich bei Fraktion Nr. 2 um das isolierte

Produkt **58-R³** handelt. Aufgrund einer veränderten Symmetrie des Systems kommt es auch zu einer Aufspaltung des β -Porphyrin-Protonensignals, da im Falle des **58-R³** die β -Porphyrinprotonen, im Gegensatz zu denen in **58-R⁴**, nicht alle chemisch äquivalent sind (Abbildung 2.31).

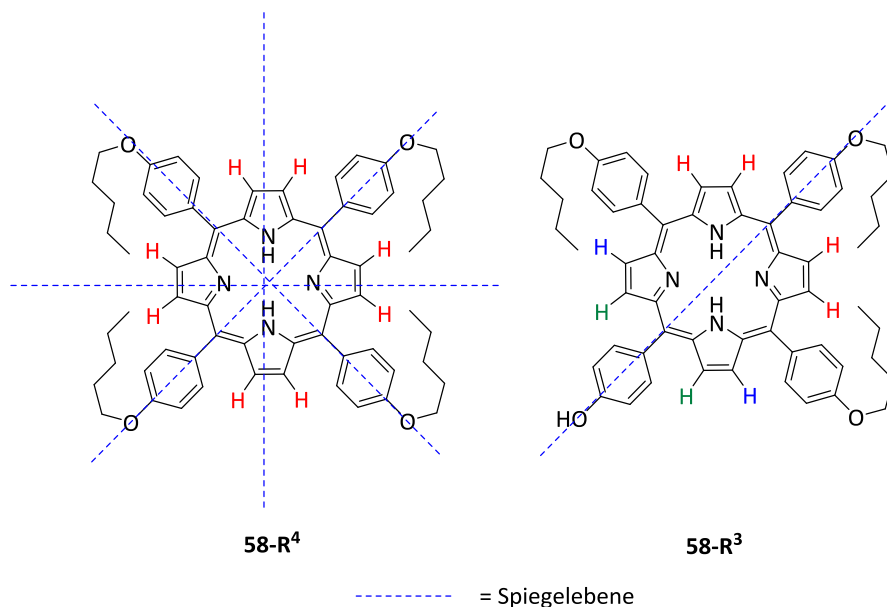


Abbildung 2.31: Strukturvergleich der Porphyrine **58-R⁴** und **58-R³**.

Das Ergebnis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **58-R³** konnte durch Zuhilfenahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums und einer hochauflösten Massenspektrometrie (HRMS) bestätigt werden. Die HRMS-Messung lieferte mit einer Masse von 888.4610 g/mol (berechnete Masse 888.4615 g/mol) und einer dadurch erhaltenen Summenformel von $\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_4$ einen eindeutigen Nachweis des tris-substituierten Porphyrins **58-R³**.

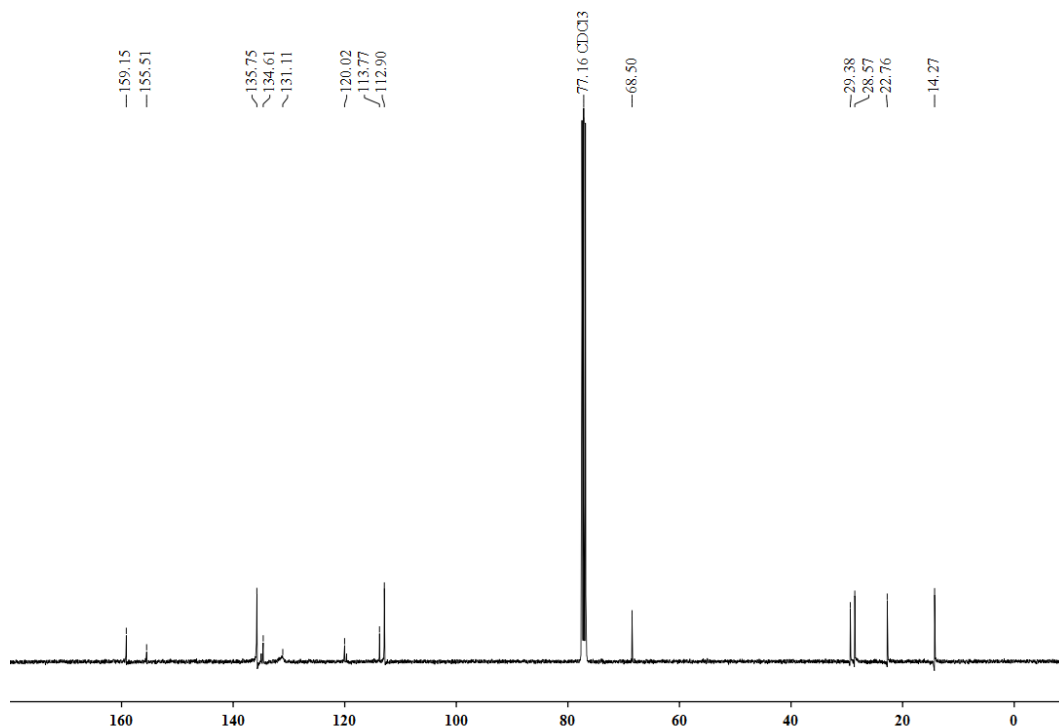


Abbildung 2.32: ^{13}C -NMR-Spektrum von **58-R³**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des tris-substituierten Porphyrins **58-R³** (Abbildung 2.32) weist ein breites Signal bei 131.11 ppm für β -Pyrrol-Kohlenstoffe auf, und es fehlen die Signale für die α -Pyrrol-Kohlenstoffe (für gewöhnlich bei ca. 150 ppm). Die Ursache dafür ist die Tautomerie der NH-Protonen, welche zwischen den vier Pyrrol-Stickstoffen ihre Position wechseln (Abbildung 2.33).

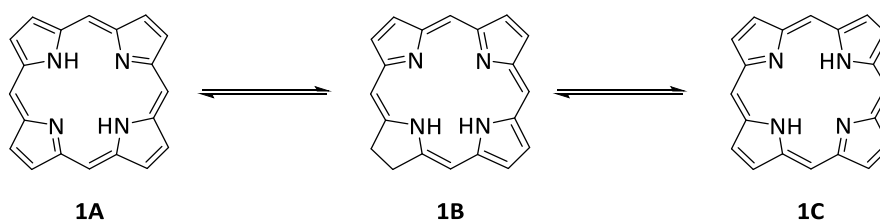


Abbildung 2.33: Tautomerie der inneren Wasserstoffatome von Porphyrinen.

Diese Veränderung in dem dynamischen Gleichgewicht wurde von Wemmer *et al.*^[75] durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Dabei wurde eine Koaleszenz-temperatur im Bereich der Raumtemperatur bestimmt. Ansonsten wird der erwartete Satz von ^{13}C -Signalen erhalten. Ebenso können zwei Signale (159.15 und 155.51 ppm) substituierter aromatische Kohlenstoffe im ^{13}C -Spektrum von **58-R³** beobachtet werden. Diese unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Hierbei befindet sich der

Kohlenstoff, welcher mit einem Ether funktionalisiert ist, weiter tieffeldverschoben als der Hydroxylgruppen-funktionalisierte Kohlenstoff. Nach abgeschlossener Identifizierung der zweiten Fraktion als **58-R³** konnte eine Ausbeute von 37 % ausgemacht werden. Diese entspricht, mit einer geringen Abweichung von 5 %, der erwarteten statistisch ermittelten Ausbeute von 42 %. Somit ist zunächst davon auszugehen, dass die Williamson-Ethersynthese mit 2.9 Äquivalenten Alkylierungsmittel in DMF ein sehr gutes Verfahren für die Synthese tris-substituierter Porphyrinen darstellt.

Die weiteren Fraktionen der Säulen wurden, trotz der Isolierung des gewünschten Produktes **58-R³**, ebenfalls für eine detaillierte Auswertung der Reaktion identifiziert.

Anhand des Elutionsverhaltens der beiden höchstsubstituierten Verbindungen **58-R³** und **58-R⁴** wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der dritten Fraktion der Säulenchromatographie um eine der beiden bis-substituierten Verbindungen **58-R²** handelte. Basierend auf dieser Annahme wurde die Fraktion Nr. 3 NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2.34).

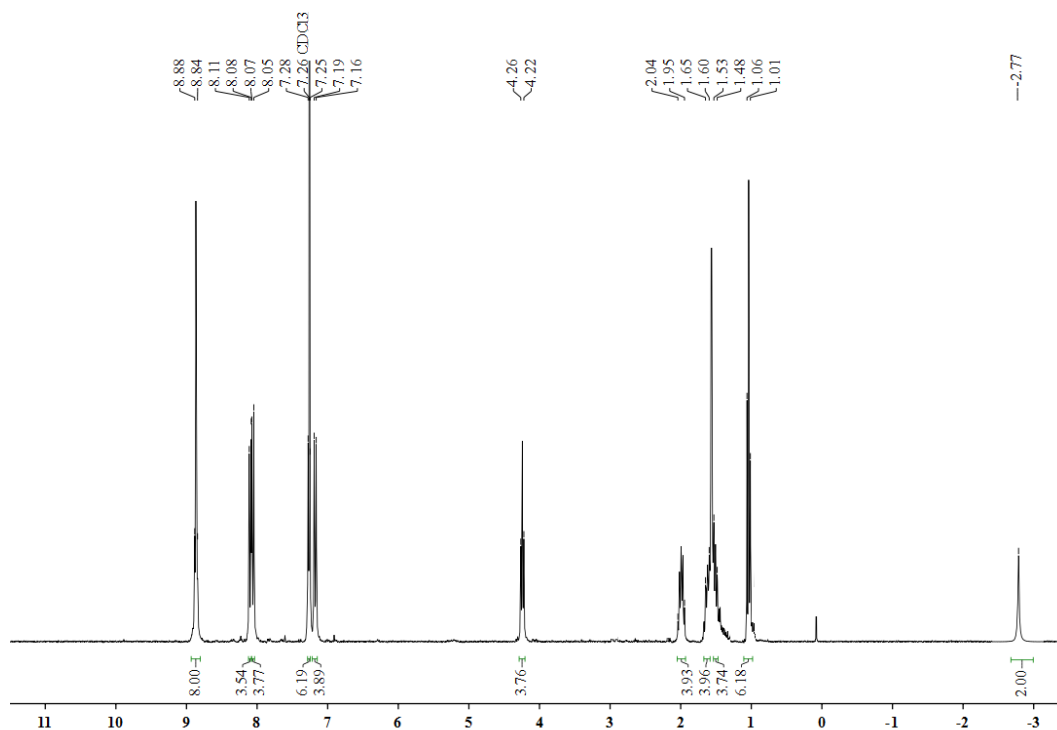


Abbildung 2.34: ¹H-NMR-Spektrum der dritten Fraktion- *trans*-**58-R²**.

Die für diese Verbindungsklasse und funktionelle Gruppen charakteristischen Signale sind der Abbildung 2.34 zu entnehmen. Die Integration der Alkyl-Signale, im Bereich 1.01 bis 2.04 ppm, deckt sich mit der zu erwartenden Protonenzahl für ein bis-alkyliertes System. Das Signal für die OCH₂-Gruppen im Bereich von 4.22 bis 4.26 ppm ist, im Vergleich zu **58-R³**, nicht verschoben, weist jedoch ein Integral von ca. vier Protonen auf. Dies deckt sich mit der Annahme, dass es sich bei dieser Fraktion um ein zweifach-funktionalisiertes Porphyrin handelt. Trotz Veränderungen der Signale im aromatischen Bereich sind AA'BB'-Systeme noch immer deutlich zu erkennen. Es handelt sich jedoch um zweimal zwei Dupletts mit einer gleichverteilten Integration von zwei mal vier Protonen. Dieses Kopplungsmuster ist ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Annahme. Eine Unterscheidung zwischen den beiden bis-funktionalisierten Porphyrinen **trans-58-R²** und **cis-58-R²** konnte jedoch erst bei genauer Betrachtung (Abbildung 2.34) der Signale der in β -Position befindlichen Protonen erfolgen. Sie sollten im Protonenspektrum unterschiedliche Aufspaltungsmuster aufweisen, da in **cis-58-R²** vier und in **trans-58-R²** zwei chemisch unterschiedliche Protonen in β -Position zu finden sind. Hierdurch sollten in NMR-Spektren *trans*-substituierter Porphyrine zwei Dupletts durch die Kopplung von H zu H bzw. von H zu H (Abbildung 2.34) vorliegen, wohingegen die Kopplungen *cis*-substituierter Porphyrine (H zu H, H zu H, H zu H) mehrere Signale (Singulett, Duplett, Duplett) ergeben sollten. Bei genauer Betrachtung des Protonenspektrums (Abbildung 2.34) der dritten Fraktion ist zu erkennen, dass das Protonensignal (8.84 bis 8.88 ppm) der β -Positionen zwei Dupletts zeigt.

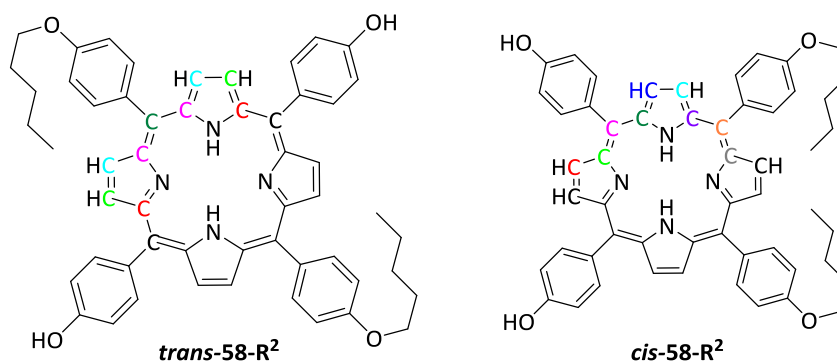


Abbildung 2.35: Vergleich der beiden bis-funktionalisierten Porphyrine **cis-58-R²** und **trans-58-R²**.

Die Signale der β -Protonen im ¹H-NMR-Spektrum stellen einen eindeutigen Beweis für die Zuordnung *trans*-substituierter Porphyrine dar,^[74] da das Aufspaltungsmuster charakteristisch für *trans*-substituierte Porphyrine ist. Für gewöhnlich sollte jedoch eine

zuverlässige Aussage über die Stereochemie der Substanz mithilfe einer ^{13}C -Spektroskopie getroffen werden können, da sich die Symmetrie der beiden bis-funktionalisierten Porphyrine unterscheidet. Das *trans*-Produkt ***trans-58-R²*** weist mit seiner D_{2h} -Symmetrie eine höhere Symmetrie auf als das *cis*-Produkt ***cis-58-R²*** mit C_{2h} . Durch diesen Symmetrieunterschied sind sechs unterscheidbare Kohlenstoffe im Porphyrinskelett von ***trans-58-R²*** und neun im ***cis-58-R²***-Skelett zu erwarten. Bei der Betrachtung des Aromatenbereichs des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abbildung 2.36) der Fraktion Nr. 2 sind jedoch lediglich elf Signale von eigentlich 14 Signalen wiederzufinden. Eine detaillierte Unterscheidung ist somit mithilfe eines ^{13}C -NMRs-Spektrums nicht mehr möglich, da die Signale der aussagekräftigen α - und β -Pyrrol-Kohlenstoffe, wie bereits bei ***58-R³*** erwähnt, extrem verbreitert sind (β -Pyrrol-Kohlenstoffe) bzw. ganz fehlen (α -Pyrrol-Kohlenstoffe).

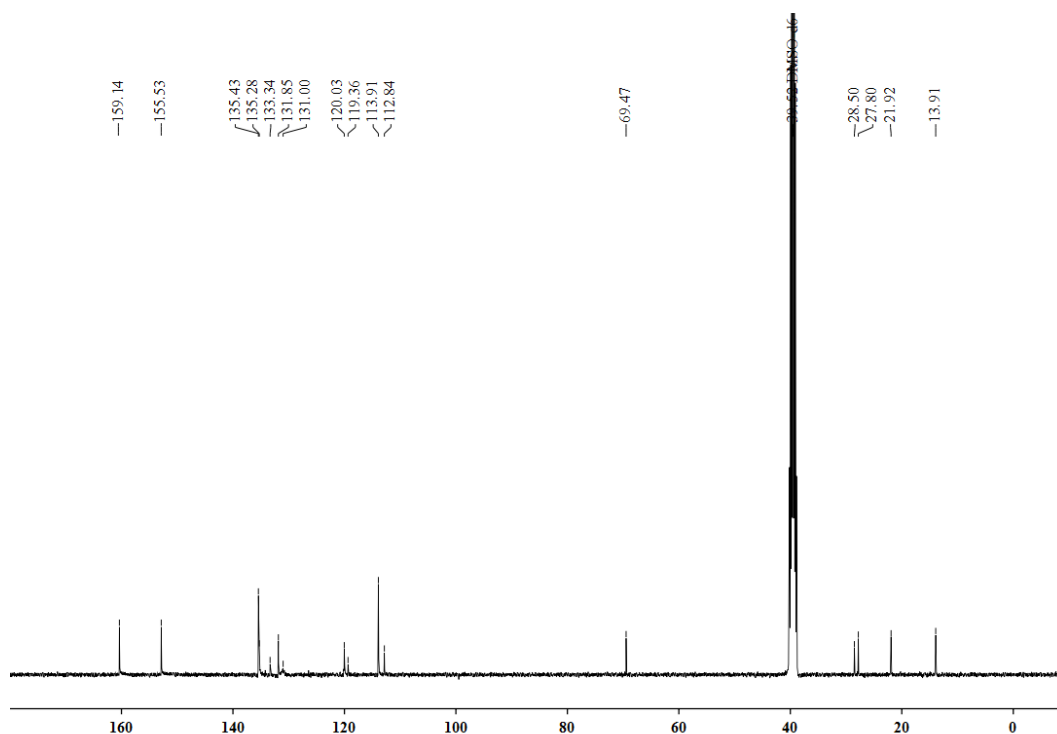


Abbildung 2.36: ^{13}C -NMR-Spektrum der Fraktion Nr. 2- ***trans-58-R²***.

Mithilfe der NMR-Spektren konnte somit nachgewiesen werden, dass es sich bei der dritten Fraktion der Chromatographie um die Verbindung ***trans-58-R²*** handelt. Sie konnte mit einer Ausbeute von 13 % isoliert werden, dies entspricht mit geringen Abweichungen der statistisch zu erwartenden Ausbeute (8 %). Die Verbindung wurde mithilfe weiterer spektroskopischer Methoden genauer charakterisiert.

Die letzten beiden Fraktionen der Chromatographie waren unlöslich in CDCl_3 , deswegen wurden die NMR-Spektren in DMSO-d_6 aufgenommen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es sich bei den beiden Verbindungen um niedriger- bzw. unsubstituierte Porphyrine (**58-R¹** und **5**) handelt.

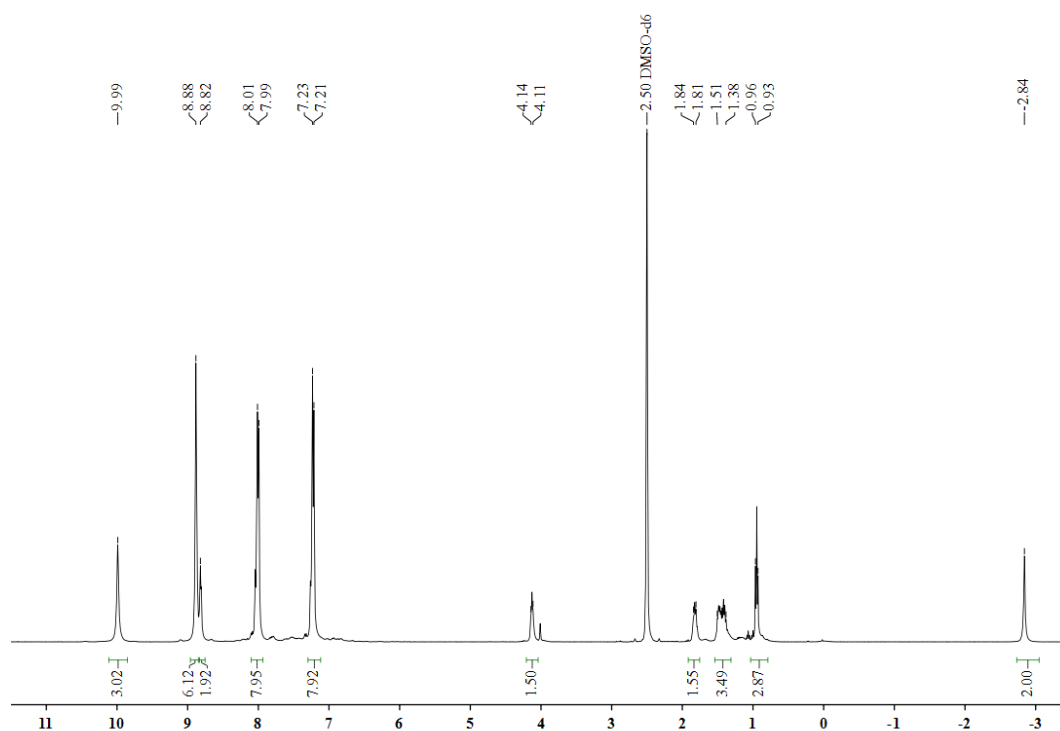


Abbildung 2.37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Fraktion Nr. 4- **58-R¹**.

Das Spektrum der vierten Fraktion (Abbildung 2.37 in DMSO-d_6) zeigt, zusätzlich zu den charakteristischen Signalen alkylierter Porphyrine, ein eindeutiges Signal der Hydroxylgruppen (9.99 ppm). Eine Integration des Signals lieferte ein Ergebnis von drei vorhandenen Protonen für die Hydroxylgruppen, demzufolge handelt es sich offensichtlich um das mono-pentylierte Produkt **58-R¹**. Durch die Integration der Signale der Alkylketten wird diese Annahme bestätigt. Die letzte Fraktion der Synthese kann eindeutig als die Ausgangs-verbinding TOHPP **5** identifiziert werden.

Wie bereits erwähnt, konnte das tris-substituierte Porphyrin **58-R³** als Hauptprodukt der Reaktion isoliert werden. Bemerkenswert ist jedoch, dass kein Indiz für die Bildung von **cis-58-R²** gefunden werden konnte. Dementsprechend wurde die Reaktion einige Zeit später nochmals unter (scheinbar) identischen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der zweiten Reaktion lieferten Produkte mit denselben Substitutionsmustern, jedoch lagen die Produkte in einem anderen Verhältnis vor. So

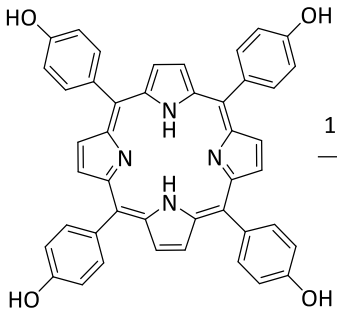
sank die Ausbeute an **58-R³** um annähernd 50 % von 37 % auf 19 %, wohingegen die Ausbeute an **trans-58-R²** sich mehr als verdoppelt hat (von 13 % auf 28 %). Die Wiederholung der Reaktion lieferte somit das *bis*-funktionalisierte Porphyrin **trans-58-R²** als das Hauptprodukt der Williamson-Ethersynthese. Überlegungen bezüglich der Abweichungen ergaben, dass die beiden Reaktionen nicht unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden. Es konnte festgestellt werden, dass sich aufgrund der Jahreszeiten (Sommer gegenüber Winter) Unterschiede in der Raumtemperatur und somit in der Reaktionstemperatur ergeben haben mussten. Davon ausgehend kann gefolgert werden, dass die Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Reaktionstemperatur aufweist.

2.2.3 UNTERSUCHUNGEN DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER WILLIAMSON-ETHERSYNTHES AN TOHPP (5)

Zur Untersuchung der hohen Empfindlichkeit gegenüber der Reaktionstemperatur wurde die Williamson-Ethersynthese bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Alle Reaktionen wurden dabei mit dem identischen stöchiometrischen Verhältnis von 2.9 Äquivalenten Alkylierungsmittel durchgeführt. Die Reaktionen wurden hierbei weiterhin in DMF als Reaktionsmedium und mit K₂CO₃ als verwendete Base durchgeführt.

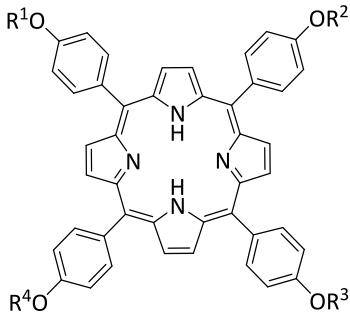
Die Ergebnisse der Williamson-Ethersynthese und die Produktverhältnisse sind der Tabelle 2.3 zu entnehmen. Hierbei wird deutlich, dass bei niedrigeren Temperaturen (Tabelle 2.3, Rkt.-Nr. 1 und 2) von bis zu 25 °C, **trans-58-R²** als Hauptprodukt der Reaktion isoliert werden konnte. Mit steigender Reaktionstemperatur verlagerte sich hingegen die Bildung zu Gunsten höher substituierter Porphyrine. Hierbei ist anzumerken, dass eine Steigerung der Temperatur von nur 5 °C (von 25 °C auf 30 °C) eine erhöhte Ausbeute an **58-R³** lieferte.

Tabelle 2.3: Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** mit 1-Brompentan (**57**) als Alkylierungsmittel



5

1. 30 äq. K₂CO₃, DMF, RF, 2 h
→
2. 2.9 äq. BrC₅H₁₁, 72 h



58-R¹ R¹=C₅H₁₁, R²=R³=R⁴=H
cis-58-R² R¹=R²=C₅H₁₁, R³=R⁴=H
trans-58-R² R¹=R³=C₅H₁₁, R²=R⁴=H
58-R³ R¹=R²=R³=C₅H₁₁, R⁴=H
58-R⁴ R¹=R²=R³=R⁴=C₅H₁₁

Rkt.-Nr.	T [°C]	Ausbeute [%]						Ausb. Ges.
		5	58-R¹	<i>cis</i> - 58-R²	<i>trans</i> - 58-R²	58-R³	58-R⁴	
1	20	32	30	0	21	10	5	98
2	25	20	17	0	28	19	12	96
3	30	9	2	0	13	37	34	95
4	35	10	1	0	12	37	36	96
5	40	14	0	0	10	34	39	97
6	RF	12	0	0	10	29	46	97

Eine Steigerung um weitere 5 °C (Tabelle 2.3; Rkt.-Nr. 4) hingegen zeigte keine Auswirkung auf die Produktverhältnisse. Weitere Erhöhungen der Reaktionstemperatur (Tabelle 2.3; Rkt.-Nr. 5 und 6) führten zum Abfallen der *trans*-**58-R²**- und **58-R³**-Bildung und zu der Isolierung von **58-R⁴** als Hauptprodukt der Reaktion. Bei allen Reaktionen ist somit ein starker Temperatureinfluss auf die Produktverhältnisse zu beobachten, wobei die stärkste Ausprägung bei einem Vergleich der Reaktionstemperaturen von 25 und 30 °C vorlag. Um eine allgemeingültige Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** treffen zu können, wurde die Reaktion unter der Verwendung weiterer Alkylierungsmittel (Allylbromid (**59**) und Propargylbromid (**52**)) unter identischen Bedingungen durchgeführt (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln

5

1. 30 äq. K₂CO₃, DMF, RT, 2 h

2. 2.9 äq. R-Br 72 h

57: R=Pentyl
59: R=Allyl
52: R=Propargyl

X-R¹ R¹=R, R²=R³=R⁴=H
cis-X-R² R¹=R²=R, R³=R⁴=H
trans-X-R² R¹=R³=R, R²=R⁴=H
X-R³ R¹=R²=R³=R, R⁴=H
X-R⁴ R¹=R²=R³=R⁴=R

Rkt.-Nr.	R-Br	X	T [°C]	5	Ausbeute [%]					Ges.
					X-R ¹	cis-X-R ²	trans-X-R ²	X-R ³	X-R ⁴	
1^a	57	58	25	20	17	0	28	19	12	96
2^a	57	58	30	9	2	0	13	37	34	95
3	59	60	25	25	19	0	21	16	16	97
4	59	60	30	18	1	0	13	32	33	97
5	52	61	25	8	27	0	25	18	17	95
6	52	61	30	12	15	0	9	30	33	99

a=Ergebnisse aus vorangegangenen Reaktionen (siehe Tabelle 2.3)

Der starke Einfluss der Temperatur auf die Produktverhältnisse der Reaktionen (Tabelle 2.4) ist in allen Fällen gleichermaßen gegeben und unabhängig vom eingesetzten Alkylierungsmittel. Somit ist es möglich, das Produktverhältnis der Williamson-Ethersynthese anhand genauer Einstellung der Reaktionstemperatur so zu steuern, dass Porphyrine mit präferierten Substitutionsmustern als Hauptprodukte einer Reaktion erhalten werden können. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Bildung *cis*-substituierter Porphyrine in keiner Reaktion (Tabelle 2.3 und 2.4) beobachtet werden konnte. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bildung der Produkte durch weitere Reaktionsparameter stark beeinflusst wird. Aufgrund dieser Überlegung wurden Untersuchungen der Produktverteilung in Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Reaktionsmedien durchgeführt (Tabelle 2.5). Hierbei konnte bei allen durchgeführten Reaktionen, unabhängig vom dem verwendeten Lösungsmitteln ein Temperatureinfluss auf die Produktverhältnisse beobachtet werden. Erstaunlicherweise nahmen die

Reaktionen in DMSO eine Sonderstellung ein, da bei 25 °C mehr als die Hälfte des Ausgangsmaterials unregiert zurückblieb und die mono-substituierten Porphyrine in allen Fällen als Hauptprodukt der Reaktion ausgemacht werden konnten. Im Gegensatz dazu wurden bei 30 °C die vollständig alkylierten Produkte als Hauptprodukte der Reaktion in DMSO identifiziert. Diese Ergebnisse veranschaulichen die Empfindlichkeit auf die Reaktionstemperatur und deuten darauf hin, dass die Löslichkeit von Ausgangsstoffen und verschiedenen Produkten ein entscheidender Faktor für die beobachteten Effekte ist. Eine sorgfältige Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur sollte die selektive Synthese von *meso*-Porphyrinen mit einem bestimmten Substitutionsmuster dennoch ermöglichen.

Tabelle 2.5: Williamson-Ethersynthese an TOHPP **5** mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln in DMF, MeOH und DMSO bei 25 und 30 °C

Rkt.- Nr.	Alkylierungs- mittel	χ	T [°C]	LM	5	X- R ¹	Ausbeute [%]				Ges.
							<i>cis</i> -X- R ²	<i>trans</i> -X- R ²	X-R ³	X-R ⁴	
1 ^a	57	58	25	DMF	20	17	0	28	19	12	96
2 ^a	57	58	30	DMF	9	2	0	13	37	34	95
3	57	58	25	DMSO	52	16	6	8	6	8	96
4	57	58	30	DMSO	15	12	12	11	19	27	96
5	57	58	25	MeOH	19	15	13	19	16	14	96
6	57	58	30	MeOH	18	7	12	10	25	23	95
7 ^a	59	60	25	DMF	25	19	0	21	16	16	97
8 ^a	59	60	30	DMF	18	1	0	13	32	33	97
9	59	60	25	DMSO	31	25	13	17	4	7	97
10	59	60	30	DMSO	6	7	10	14	35	26	98
11	59	60	25	MeOH	30	14	16	24	6	7	97
12	59	60	30	MeOH	96	5	11	14	29	24	13
13 ^a	52	61	25	DMF	8	27	0	25	18	17	95
14 ^a	52	61	30	DMF	12	15	0	9	30	33	99
15	52	61	25	DMSO	40	15	14	14	8	7	98
16	52	61	30	DMSO	19	3	12	8	29	28	99
17	52	61	25	MeOH	16	20	19	21	12	8	96
18	52	61	30	MeOH	10	10	12	12	30	20	98

a=Ergebnisse aus vorangegangenen Reaktionen (siehe Tabelle 2.4)

Zusätzlich ist zu beachten, dass *cis*-substituierte Porphyrine aus den in MeOH und DMSO durchgeführten Reaktionen isoliert werden konnten. Jedoch waren in fast allen Reaktionen, unabhängig von der Reaktionstemperatur, die isolierten Ausbeuten der *cis*-substituierten Porphyrine niedriger als die der *trans*-Substituierten, obwohl diese statistisch (2:1) bevorzugt werden sollten. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine höhere Löslichkeit der *cis*-substituierten Porphyrine, wodurch die Weiterreaktion zu höher alkylierten Produkten schneller verlaufen sollte. Auf der Grundlage dieser These wurde die Löslichkeit der Substanzen sowie der Ausgangssubstanz in MeOH, DMSO und DMF bei 25 und 30 °C untersucht. Hierzu wurde eine simple, kostengünstige Methode zur Bestimmung der Löslichkeiten ausgearbeitet.

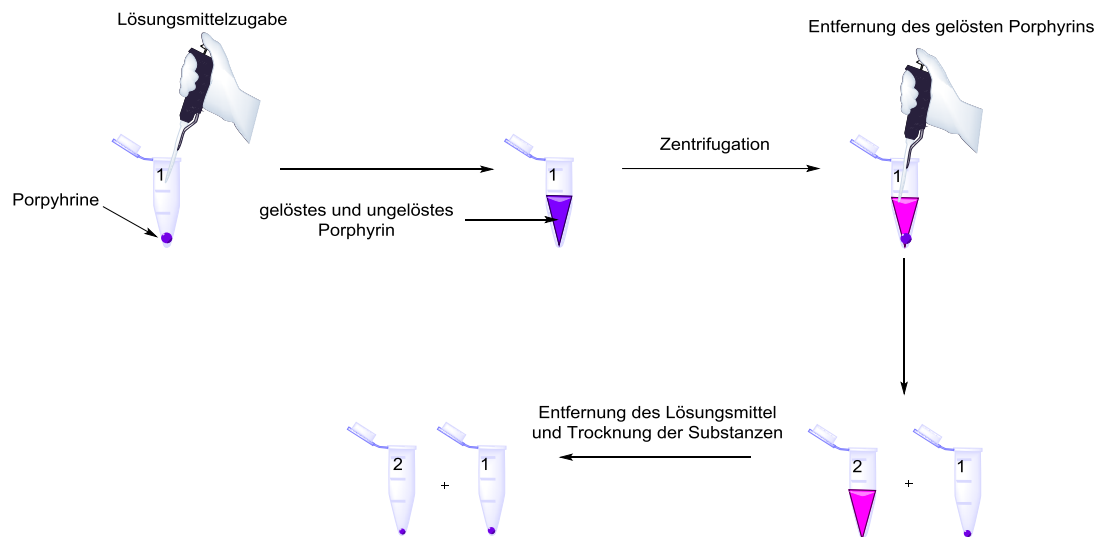


Abbildung 2.38: Schematische Darstellung der Lösemitteltests.

Für die Untersuchungen der Löslichkeiten wurde eine definierte Substanzmenge in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst, so dass im Falle einer vollständigen Lösung eine Konzentration von 75 mmol/ml vorliegt. Um die Löslichkeit des Porphyrins zu maximieren, wird die Probe für fünf Minuten in einem temperierten Ultraschallbad (25 °C und 30 °C) behandelt und anschließend zentrifugiert (25 °C und 30 °C, 60 min). Durch das Absetzen der ungelösten Porphyrinreste in einem Mikroreaktionsgefäß (Abbildung 2.39 - Eppendorf Tube, 1) ist es dann möglich, die überstehende Lösung mithilfe einer Eppendorf-Pipette in ein weiteres Gefäß (2) zu überführen. Sowohl die gelöste (1) als auch die ungelöste Substanz (2) werden in einer *SpeedVac* (Vakuumpkonzentrator) von Lösemittelresten befreit und getrocknet. Die zuvor gelöste

Substanz liegt anschließend wieder als wägbarer Feststoff vor. Die Ergebnisse der durchgeführten Löslichkeitstests sind der Tabelle 2.6 zu entnehmen.

Tabelle 2.6: Löslichkeiten der Porphyrine

Subst.	Löslichkeit [$\mu\text{mol/ml}$]					
	DMF		DMSO		MeOH	
	25 °C	30 °C	25 °C	30 °C	25 °C	30 °C
5	69	74	71	74	50	55
58-R¹	58	59	50	66	53	54
<i>cis</i>-58-R²	19	34	17	42	11	14
<i>trans</i>-58-R²	5	15	6	7	12	14
58-R³	5	8	5	5	4	6
58-R⁴	4	7	5	5	4	6
60-R¹	66	73	70	73	47	53
<i>cis</i>-60-R²	65	72	65	70	41	45
<i>trans</i>-60-R²	49	71	55	69	40	42
60-R³	9	13	8	12	4	4
60-R⁴	3	6	2	6	2	6
61-R¹	72	73	70	72	36	43
<i>cis</i>-61-R²	71	72	64	68	25	35
<i>trans</i>-61-R²	70	72	62	65	22	22
61-R³	66	66	60	61	7	9
61-R⁴	63	63	59	60	4	7

Die Messungen der Löslichkeiten, aller resultierenden Reaktionsprodukte in DMF, DMSO und Methanol, zeigen bemerkenswerte Unterschiede in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und -muster. Das bis-pentylierte Porphyrin ***cis*-58-R²** weist dabei eine deutlich höhere Löslichkeit (19 $\mu\text{mol/ml}$) in DMF auf als sein *trans*-Isomer ***trans*-58-R²** mit nur 5 $\mu\text{mol/ml}$. Aus der geringeren Löslichkeit ergibt sich eine höhere Tendenz zur Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch. Es ist davon auszugehen, dass ***cis*-58-R²** aufgrund der höheren Löslichkeit in Lösung verbleibt und in nachfolgenden Reaktionen zu höher substituierten Verbindungen verbraucht werden kann. Diese simple Betrachtungsweise der Selektivität ist jedoch nicht auf die *trans*-Produkte ***trans*-60-R²** und ***trans*-61-R²** übertragbar, da die Löslichkeiten der Verbindungen höher sind als die

des **trans-58-R²** (vgl. Tabelle 2.6). Es ist allerdings zu beachten, dass die durchgeführten Löslichkeitstests der Substanzen die reaktionsbedingte Bildung von Kaliumphenolaten außer Acht lassen.

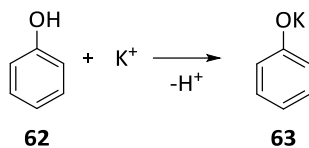


Abbildung 2.39: Bildung eines Kaliumphenolats (63).

Exemplarisch durchgeführte Löslichkeitstests in DMSO bei 25 °C, mit einem Überschuss an K₂CO₃, bestätigten diesbezüglich eine signifikante Verringerung der Löslichkeit. So sinkt die Löslichkeit der Ausgangsverbindung **5** von 71 auf 28 µmol/ml und die der mono-pentylierten Verbindung **58-R¹** von 50 auf 13 µmol/ml. Wie im allgemeinen Verfahren beschrieben, lag die Ausgangskonzentration von TOHPP **5** bei 75 µmol/ml, welche bei 30 °C annähernd vollständig und bei 25 °C zu mehr als 90 % löslich in DMSO ist. Während der Reaktion wird nach Zugabe eines Überschusses an K₂CO₃ die Suspension für zwei Stunden refluxiert und dann auf die vorgesehene Reaktionstemperatur abgekühlt, um sicherzustellen, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Im Falle von DMSO bei 25 °C sollten, anhand der durchgeführten Löslichkeitstests, etwa 62% der Kaliumphenolate von TOHPP **5** ausfallen. Somit müssten 38 % des Phenolats weiterhin in Lösung verbleiben, zu welchem dann 2.9 Äquivalente des Alkylierungsmittels hinzugesetzt werden. Nach Abschluss der Reaktionszeit konnten jedoch 52 % der Ausgangsverbindung **5** zurückgewonnen werden. Dies deutet daraufhin, dass die Alkylierung des bereits ausgefallenen Phenolats stark gehemmt ist und dieses bei 25 °C sehr langsam wieder in Lösung gebracht werden kann. Eine Passivierung der Reaktionsoberfläche durch die Bildung der deutlich weniger löslichen monoalkylierten Phenolate kann einen Einfluss auf die verlangsamte Löslichkeit haben.

Die relativ geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur von 25 auf 30 °C weist einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit der Kaliumphenolate hin, was die Selektivität der Reaktionen in DMSO erklärt. Bei dieser Temperatur wird die Löslichkeit der Phenolate von TOHPP **5** (33 µmol/ml) sowie von **58-R¹** (21 µmol/ml) deutlich erhöht. Gleichzeitig sollten die Resolubilisierung und die nachfolgenden Alkylierungsschritte beschleunigt

werden, da durch eine erhöhte Löslichkeit des Phenolat **58-R¹** ein möglicher Passivierungseffekt verringert wird. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen führte die Verdopplung der Lösungsmittelmenge (exemplarisch für den Vergleich mit Eintrag 2-Tabelle 3.3) zu einem erhöhten Verbrauch (es konnten 13 % nach der Reaktion zurückgewonnen werden) von Ausgangsmaterial **5** und dem mono-Alkylierungsprodukt **58-R¹** (5 %). Andererseits führte dies zu einer höheren Menge von drei- und vierfach alkylierten Produkten (**58-R³** 29 %; **58-R⁴** 36 %), ähnlich dem Ergebnis bei einer 5°C höheren Temperatur. Sowohl eine höhere Verdünnung als auch eine Temperaturerhöhung haben ähnliche Auswirkungen auf das Ergebnis, da mehr Ausgangsmaterial in Lösung gebracht wird. Durch die sorgfältige Auswahl von Lösungsmittel, Temperatur und der Anfangskonzentration können somit überproportionale Anteile bestimmter Produkte erhalten werden.

2.2.4 OPTIMIERUNG DER SYNTHESE *TRANS*-SUBSTITUIERTER PORPHYRINE

Aufgrund der Löslichkeitstests eröffnete sich die Möglichkeit, die Williamson-Ethersynthese nicht nur im Hinblick auf die Optimierung tris-substituierter Produkte durchzuführen, sondern auch auf die der bis-*trans*-substituierten Porphyrine. Hierzu wurde der Alkylierungsprozess für die Isolierung des bis-pentylierten Porphyrins *trans*-**58-R²** unter der Verwendung von 2.1 Äquivalenten des Alkylierungsreagenzes (**57**) durchgeführt. Bei einer Reaktion mit dieser Äquivalenzmenge konnte das bis-substituierte Produkt *trans*-**58-R²** mit einer Ausbeute von 33% isoliert werden. Dieses Ergebnis liegt deutlich über dem statistisch erwarteten Wert von 12%. Dies deutete darauf hin, dass bei der Alkylierung ein zusätzlicher Selektivitätseffekt vorhanden sein könnte. Das theoretische Verhältnis der beiden möglichen bis-substituierten Verbindungen (*trans*-**58-R²** und *cis*-**58-R²**) von 2:1 Zugunsten des *cis*-Isomers liegt nicht vor, daher ist davon auszugehen, dass an der Fest-Flüssig-Grenzfläche das *trans*-Phenolat weiter in die Lösung hineinragt und somit besser zugänglich ist als die beiden *cis*-Positionen.

Die Unterscheidung der beiden Isomere erfolgte mithilfe der Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren.

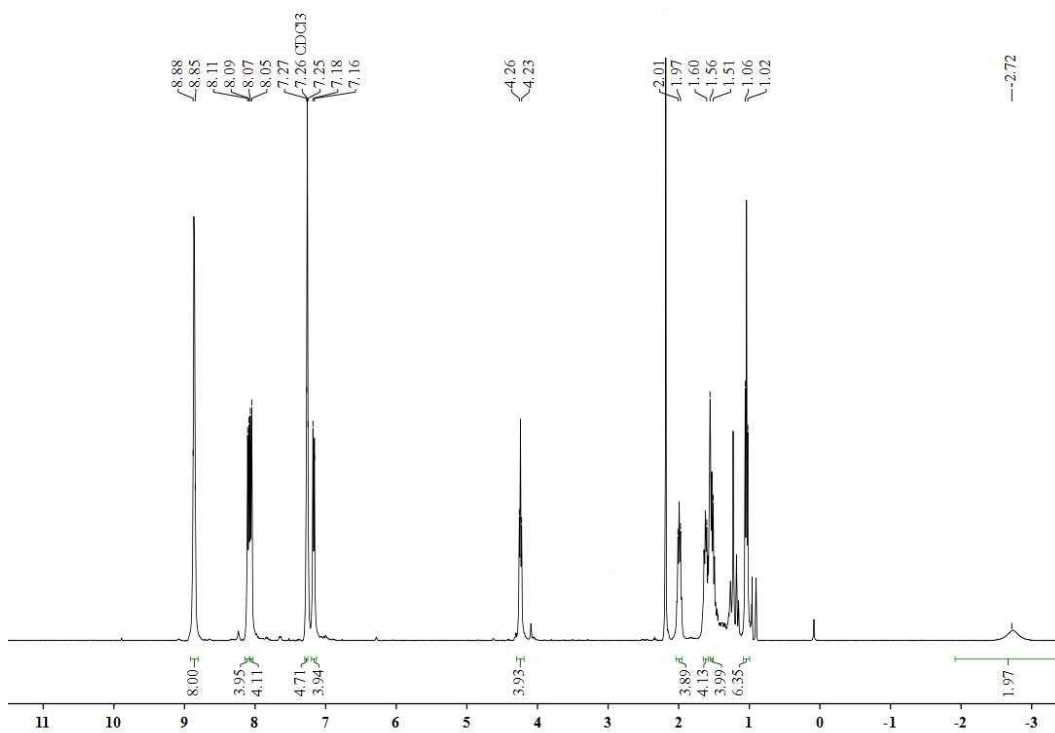


Abbildung 2.40: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung *cis*-58-R².

Ein Vergleich der NMR-Spektren von *trans*-58-R² (Abbildung 2.36) und *cis*-58-R² (Abbildung 2.40) weist auf den ersten Blick keinen Unterschied bezüglich der Protonensignale auf. Bei genauerer Betrachtung (Abbildung 2.41) hingegen ist ein deutlicher Unterschied des Kopplungsmusters der β -Porphyrinprotonen bei 8.85 bis 8.88 ppm zu sehen.

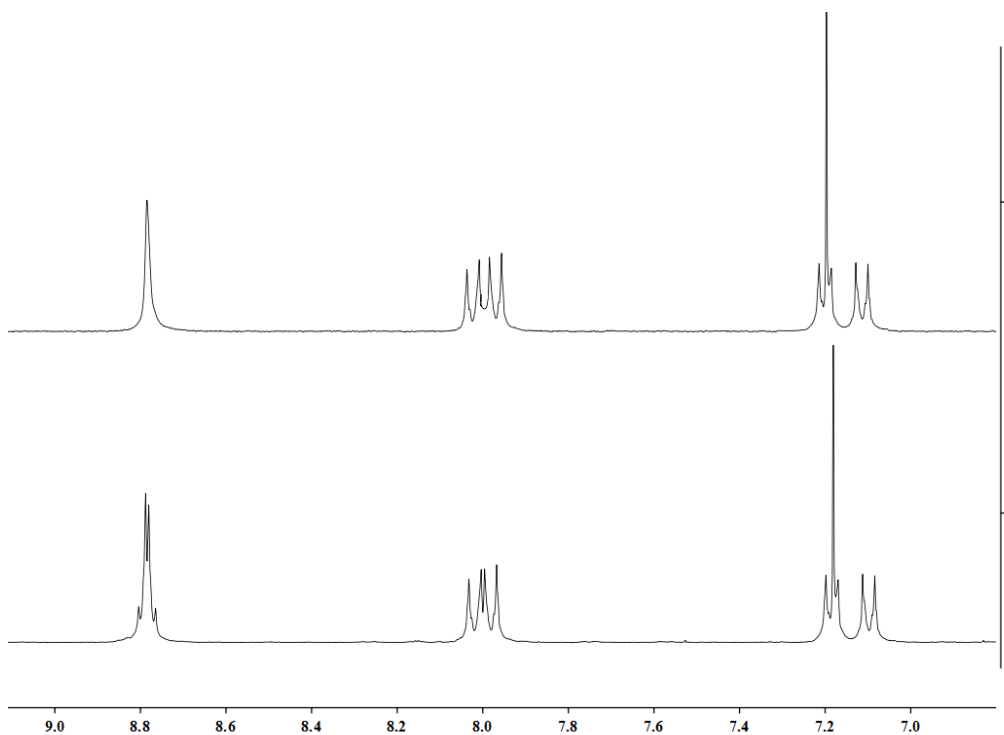
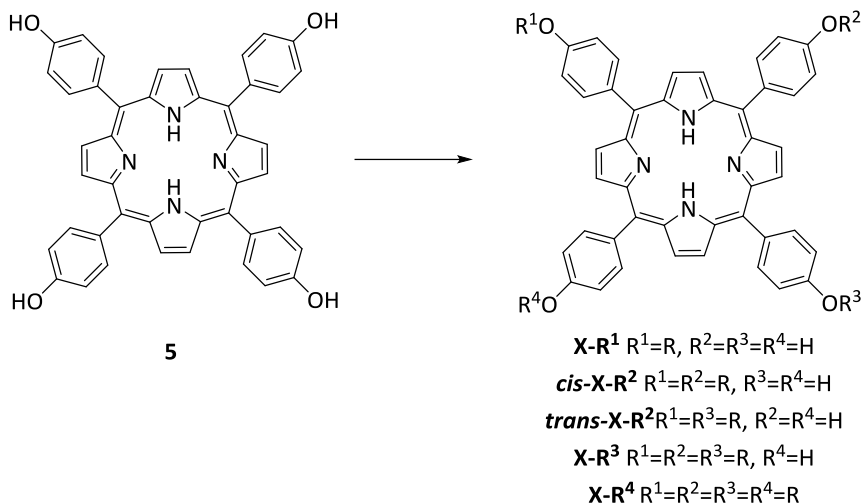


Abbildung 2.41: Vergleich des aromatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektren von *trans*-58-R² (1) und *cis*-58-R² (2).

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 begründet, sind für die β -Protonen des *trans*-Isomers zwei Dubletts zu erwarten, für *cis*-58-R² hingegen ist ein komplexeres Muster aus einem Singulett und Dublett zu beobachten. Aufgrund der sehr nah beieinanderliegenden Signale im Spektrum kann dieses jedoch nur als ein Multiplett aus acht Protonen identifiziert werden. Die Zuordnung der Protonen stimmt mit den Ergebnissen für *cis*-substituierte Porphyrine überein^[75] und kann somit als eindeutiger Nachweis gewertet werden.

2.3 ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand dieses Kapitels war die Synthese *meso*-funktionalisierter Porphyrine und die Optimierung der Synthese von tris-alkylierten phenolischen Arylporphyrinen. Dabei zeigte sich ein starker Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverhältnisse der durchgeführten Williamson-Ethersynthesen.



Zur Untersuchung dieser Temperaturabhängigkeit wurden Alkylierungsreaktionen bei zwei eng beieinanderliegenden Temperaturen (25 und 30 °C) durchgeführt. Hierbei ergaben die Untersuchungen der Reaktionen, unabhängig vom eingesetzten Alkylierungs- sowie Lösungsmittel, einen deutlichen Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverhältnisse. So war es möglich, bei niedrigeren Temperaturen (25 °C) bis-substituierte Porphyrine (***trans-X-R²***) als Hauptprodukte der Williamson-Ethersynthese zu isolieren. Mit steigender Reaktionstemperatur verlagerte sich hingegen die Bildung zu Gunsten höher substituierter Porphyrine (***X-R³***, ***X-R⁴***). Hierbei konnte durch eine erhöhte Temperatur von 30 °C eine vermehrte Ausbeute an tris-substituiertem Porphyrin ***X-R³*** beobachtet werden. Somit konnte gezeigt werden, dass das Produktverhältnis der Williamson-Ethersynthese anhand genauer Einstellung der Reaktionstemperatur so gesteuert werden kann, dass Porphyrine mit präferierten Substitutionsmustern als Hauptprodukte einer Reaktion erhalten werden können.

Bemerkenswert jedoch war, dass die Bildung *cis*-substituierter Porphyrine in DMF-geführten Reaktionen nicht beobachtet werden konnte. Untersuchungen der Williamson-Ethersynthese in Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Reaktionsmedien wiesen hingegen die Bildung *cis*-substituierter Porphyrine auf. Diese

Ergebnisse deuteten darauf hin, dass nicht bloß eine hohe Temperaturempfindlichkeit der Reaktion sondern auch die Löslichkeit von Ausgangsstoffen und verschiedenen Produkten ein entscheidender Faktor für die beobachteten Effekte ist. Zur Überprüfung des Löslichkeitsverhaltens der synthetisierten Substanzen wurde eine Methode ausgearbeitet, durch welche die Löslichkeit in den verwendeten Reaktionsmedien untersucht werden konnte. Dabei zeigten alle Reaktionsprodukte in DMF, DMSO und Methanol bemerkenswerte Unterschiede in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und -muster. Hierbei konnte beobachtet werden, dass *cis*-substituierte Porphyrine (***cis-X-R²***) eine höhere Löslichkeit in DMF aufweisen als *trans*-Substituierte (***trans-X-R²***). Aufgrund der geringeren Löslichkeit *trans*-substituierter Porphyrine ergibt sich eine höhere Tendenz zur Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch. Daher war davon auszugehen, dass *cis*-substituierte Porphyrine aufgrund der höheren Löslichkeit in Lösung verbleiben und während nachfolgender Reaktionen zu höher funktionalisierten Verbindungen umgesetzt werden können.

Daraus konnte geschlossen werden, dass sowohl eine höhere Verdünnung als auch eine Temperaturerhöhung eine ähnliche Auswirkung auf das Ergebnis der Williamson-Ethersynthese an phenolischen Arylporphyrinen haben, da mehr Ausgangsmaterial in Lösung gebracht wird. Durch die sorgfältige Auswahl von Lösungsmittel, Temperatur und Anfangskonzentration können somit überproportionale Anteile bestimmter Produkte erhalten werden.

3 ANTHRACENE UND DIE PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITION

3.1 THEORETISCHER HINTERGRUND

Anthracen (**64**) ist ein kondensierter, fester aromatischer Kohlenwasserstoff und somit ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK). PAK bestehen aus mindestens zwei miteinander verbundenen aromatischen Ringsystemen, welche in einer Ebene liegen.

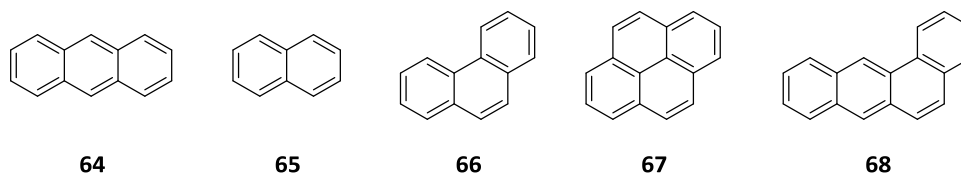


Abbildung 3.1: Beispiele für PAK.

Neben Anthracen (**64**) gehören zu den bekanntesten Vertretern der PAK Naphthalin (**65**), Phenanthren (**66**), Pyren (**67**) und Benzo[a]anthracen (**68**). Alle Vertreter der PAK sind natürliche Bestandteile von Kohle und Erdöl und können durch Pyrolyse gewonnen werden. Unter den PAK wurden **64** und seine Derivate umfassend untersucht, besonders die photochemische Reaktivität und die bimolekularen photochemischen Reaktionen stießen auf Interesse. Vor allem, da Anthracen (**64**) photochrome Eigenschaften besitzt, die beim Design optischer, elektronischer oder magnetischer Schalter in Mesophasen, Polymeren, Filmen oder Kristallen verwendet werden können. Diese Eigenschaften basieren auf einer der ältesten bekannten photochemischen Reaktionen, der reversiblen Photodimerisierung von Anthracen (**64**), welche erstmals von Fritzsche 1867^[76-78] beobachtet wurde. Durch die Sonneneinstrahlung konnte aus einer gesättigten Lösungen von **64** eine farblose kristalline Substanz **69** ausgefällt werden, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich war und beim Schmelzen wieder zu der Ausgangsverbindung **64** wurde.^[76]

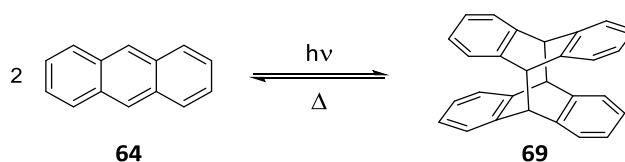


Abbildung 3.2: Photodimerisierung von **64**.

Von Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts wurde die Photodimerisierung von mono-substituierten Anthracenderivaten (1-,2- und 9- Position) durchgeführt.

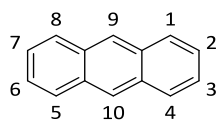


Abbildung 3.3: IUPAC-Nummerierung von Anthracen (**64**).

Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von 9-substituierten Monomeren **7** die beiden Monomere theoretisch mit einer gegenseitigen (*head-to-head*, *hh*,) oder einer entgegengesetzten (*head-to-tail*, *ht*) Orientierung assoziiert werden, welches zu den Photodimeren *ht-8* und *hh-8* führt.

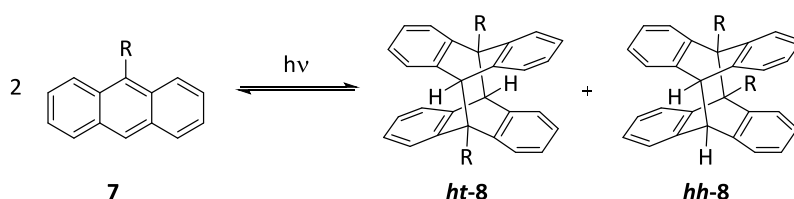


Abbildung 3.4: Photodimerisierung von **7** zu *ht*- (*ht-8*) und *hh*-Produkten (*hh-8*).

Die photochemische [4+4]-Cycloaddition stellt eine der wichtigsten photochemischen Reaktion dar, da die Bildung von symmetrischen Cyclooctanen zu den schwierigsten Arbeitsschritten der Cycloadditionsreaktionen gehört. Hierbei teilt nur die [4+4]-Cycloaddition das Molekülskelett in gleichgroße Fragmente.

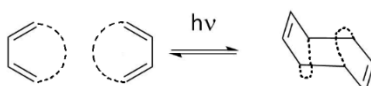


Abbildung 3.5: Formale Reaktionsgleichung zur [4+4]-Cycloaddition.

Laut den Woodward-Hoffmann-Regeln,^[79] welche auf der Erhaltung der Orbitalsymmetrie entlang des Reaktionsweges basieren, ist die [4+4]-Cycloaddition auf photochemischem Wege erlaubt und thermisch verboten. Anthracene dimerisieren in einer photochemisch oder thermisch umkehrbaren^[80-83] [4+4]-Photocycloaddition unter Verlust des konjugierten π -Elektronensystems (Abbildung 3.5). Durch die umkehrbare „Unterbrechung“ des π -Systems^[84] können die physikalischen Eigenschaften des Systems reversibel verändert werden. Dadurch stellt diese photochrome Reaktion eine vielversprechende Basis zum Bau von optischen Schaltern dar, mit denen die Speicherung und Verarbeitung von Informationen auf molekularer Ebene möglich ist.^[85-87] Diese Eigenschaft von Anthracen (**64**) hat sich im Bereich der supramolekularen

Chemie bewährt und ermöglicht eine schnelle und bequeme Kontrolle über supramolekulare Architekturen. Durch die Einführung von zwei Anthracengruppen an Schlüsselpositionen innerhalb eines supramolekularen Rezeptors kann die Dimerisierungsreaktion genutzt werden, um die Struktur so weit zu verändern, dass die Bindungsstärke gegenüber dem gewünschten „Gast“ signifikant verändert wird. Dies wurde bereits auf einfache Wirt-Gast-Architekturen wie den Kronenether angewandt, hierbei wird das System mithilfe der photochemischen Cycloaddition zu einem Kryptanden **71** umgewandelt, und die Bindung von Metallionen wird somit kontrollierbar.^[88]

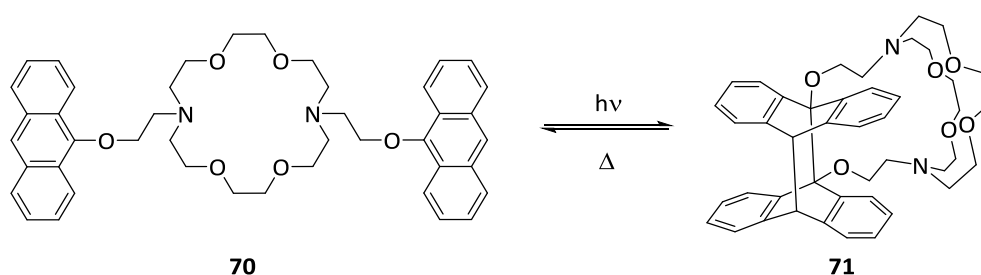


Abbildung 3.6: Modifizierter Kronenether **70** zur Bildung der photogesteuerten Kryptandenform **71**.

Der durch Light *et al.*^[91] hergestellte Kryptand **71** verhindert eine effektive Bindung von Metallkationen, wohingegen die Ausgangsverbindung **70**, ebenfalls ein Kryptand, durch die offene Kronenether-Struktur eine sehr hohe Bindungsaffinität aufweist. Dieses Beispiel wurde auch verwendet, um verschiedene Größen von Metallkationen mittels Excimer-Fluoreszenzdetektion zu erfassen.

Excimere (excited dimer bzw. angeregtes Dimer) sind die Voraussetzung für die Photodimerisierung und entstehen bei der Kollision eines angeregten Zustandes und eines Grundzustandes des Anthracens, aber anstatt die pericyclische Cycloadditionsreaktion durchzuführen, kann die Energie in Form von Fluoreszenz freigesetzt werden.

Die Anthracendimerisierung wurde von Tucker *et al.*^[89] zur Steuerung komplexer Rezeptoren genutzt, welche organische Spezies wie den Hamilton-Rezeptor **73** binden.

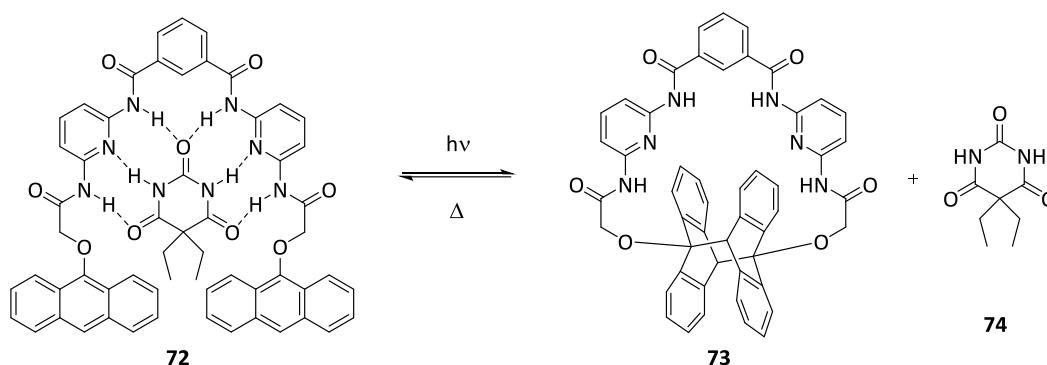


Abbildung 3.7: Lichtgesteuerte Verwendung eines Hamilton-Rezeptors **72**.

In diesem Beispiel (Abbildung 3.7) blockiert das Anthracendimer **73** das interne Wasserstoffbindungsmotiv, welches die Bindung an den Barbiturat-Gast **74** verhindert. Aufgrund der Grundlage dieser Reaktion untersuchten Tucker *et al.*^[89], ob der Ringschluss innerhalb der Synthese ineinandergreifender Strukturen wie Rotaxanen und Catenanen, die typischerweise auf chemischen Ringschlussmechanismen beruhen, reversibel gesteuert werden kann. Rotaxane und Catenane sind zwei Hauptklassen von MIMs (mechanisch-ineinandergreifende Moleküle) und weisen, je nach Struktur, stimulationsgetriebene Prozesse auf, einschließlich der Bewegung von Unterkomponenten,^[90] photoinduziertem Elektronentransfer^[91-93] und elektronischem Energietransfer.^[94-96]

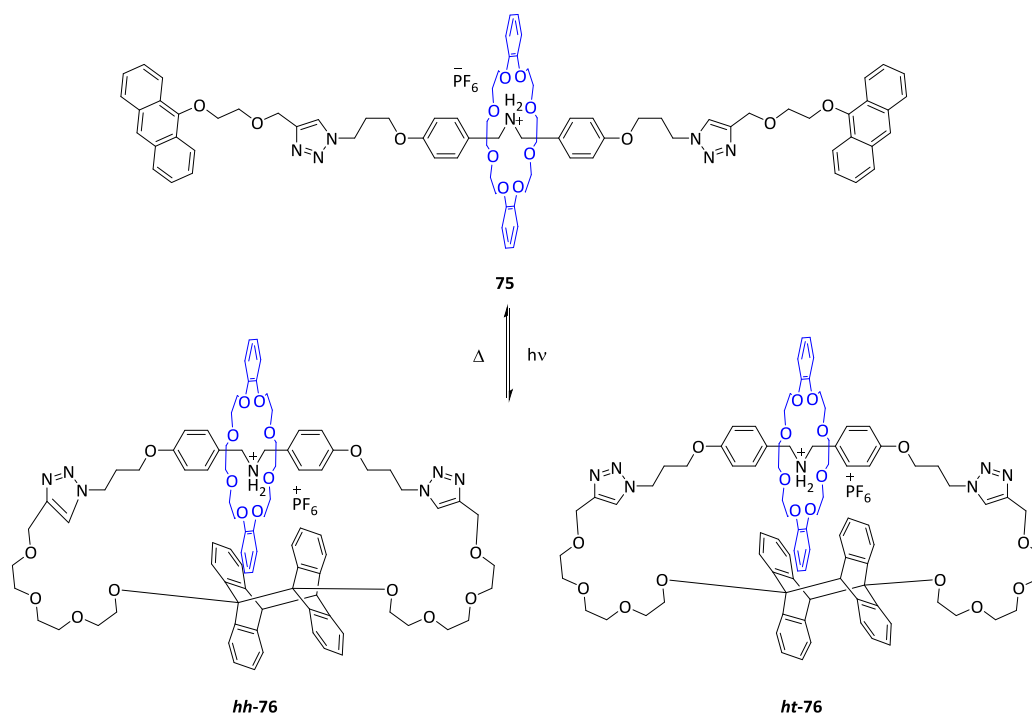


Abbildung 3.8: Struktur des Rotaxans **75** und der beiden möglichen Photocyclisierungsprodukte **ht-76** und **hh-76**.

Die genannten Verwendungsmöglichkeiten von Anthracenderivaten erfordern zunächst die Gewissheit, dass eine Photodimerisierung stattfindet. Von den 1950ern bis heute wurde deswegen eine Reihe von Anthracenderivaten photodimerisiert, um den Umfang der Reaktion zu untersuchen und die noch unbekanntenen Strukturen zu etablieren. Obwohl die meisten Derivate in einer Vielzahl von anorganischen Lösungsmitteln photodimerisieren können, wurde gezeigt, dass einige Lösungsmittel die Photoreaktion beeinflussen können: So photodimerisiert bspw. 9-Formylantracene in Benzol und auch in Toluol, nicht aber in Ethanol, wo es reduziert wird.^[89] Bowen *et al.*^[97] stellten fest, dass Lösungsmittel wie Tetrachlormethan (CCl₄), Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und Pentylbromid (C₆H₅Br) nicht zu Photodimeren führen. Diverse Untersuchungen der Photodimerisierungen von **64** und seiner Derivate in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigten nicht bloß einen Einfluss auf die Dimerisierung an sich, sondern auch auf das Verhältnis der *hh*- und *ht*-Produkte. Diese Regioselektivität der Reaktion wurde durch elektrostatische und sterische Effekte der Substituenten rationalisiert, d.h. sterische und/oder elektrostatische Abstoßungen zwischen den beiden 9-Substituenten sind in der Übergangszone, die zum *hh*-Cyclomer **hh-8** führt, schwerer als die zum *ht*-Cyclomer **ht-8**.^[98] Das ausschlaggebende Merkmal ist hierbei die Länge der C9-C10' Bindung.

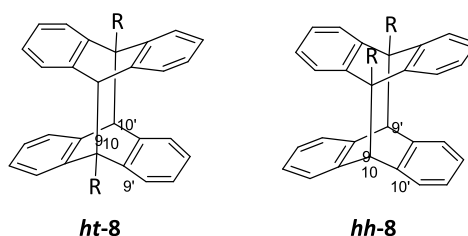


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der *ht*- und *hh*-Photodimere.

Dipolmoment- und NMR-Messungen, sowie Untersuchungen der chemischen Korrelation^[99,100] zeigten, dass eine Reihe von 9-substituierten Anthracenen **7** präferiert *head-to-tail* (*ht*) Photodimere bilden. Die Allgemeingültigkeit dieser gegenseitigen Orientierung wurde durch elektronische, elektrostatische und sterische Effekte der Substituenten belegt. Es existieren jedoch Methoden, um den Trend zur *ht*-Dimerisierung zu reduzieren, soweit die sterische Hinderung nicht allzu groß ist, und einige attraktive nichtbindende Kräfte zwischen den Substituenten bestehen. Dieser Effekt wurde bei 9-Acetoxyanthracen (R= CH₂-O-C(O)CH₃) und 9-(Methylaminomethyl)anthracen (R=CH₂-NH-C(O)-CH₃) festgestellt, wobei die Be-

strahlung in CH_2Cl_2 eine Mischung aus *hh*- und *ht*-Photodimeren im Verhältnis 1:4 ergab.^[94] Die *hh*-Produkte erwiesen sich jedoch als thermisch labil und konnten zu diesem Zeitpunkt nicht isoliert werden. Bouas-Laurent *et al.*^[98] gingen davon aus, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen dafür verantwortlich sind, dass die *hh*-Orientierung mit der *ht*-Orientierung konkurrieren kann. Um die synthetischen Ausbeuten der *hh*-Photocyclomere zu erhöhen, wurde eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt. Hierzu gehörten auch weitere Untersuchungen von Bouas-Laurent *et al.*^[101] über die gekreuzte Photocycloaddition zwischen 9-Methoxyanthracen (**77**) und 9-Cyanoanthracen (**78**). Die Bestrahlung ihrer 1:1-Mischung in einem unpolaren Lösungsmittel (Diethylether) führte zur Bildung des *hh*-Photocyclomers **hh-79** in hoher Ausbeute ohne Spuren des *ht*-Isomers **ht-79** durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Substituenten.

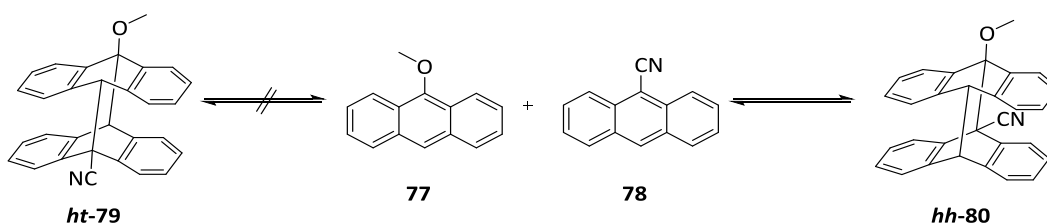


Abbildung 3.10: Steuerung der Photodimerisierung in Richtung eines *head-to-head*-Produktes **hh-80**.

Tung *et al.*^[102-104] untersuchten ebenfalls die Stereoselektivität der Dimerbildung in unterschiedlichen Medien und entwickelten effiziente und hochselektive Methoden zur Synthese stabiler *hh*-Dimere aus 9-substituierten Anthracenen **7**. Auf der Basis der Untersuchungen von Wolff *et al.*^[105-108] und Melo *et al.*^[109] konnte festgestellt werden, dass 9-substituierte Anthracene **7** in Mizellen und Vesikeln von Tensiden sich in *hh*-Orientierung auslegen, wodurch die Ausbeute der *hh*-Photodimere (**hh-7**) erhöht wird. Durch eine Vororientierung des Anthracens auf eine hydrophobe Phase und ionischer oder polarer Substituenten in Richtung der wässrigen Phasengrenze wird die Bildung des *hh*-Produktes begünstigt.^[96] Darüber hinaus konnten Tung *et al.*^[102] feststellen, dass die in eine Nafion[®]-Membran eingebauten Cyclomere eine wesentlich höhere Stabilität als in homogener Lösung aufweisen. Die hohe Bildungsaffinität des *hh*-Cyclomers ist auf die Vororientierung der Substratmoleküle an der Wasseroberfläche zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wird 9-Methylantracen (**81**) in der organischen Phase gelöst und weist

eine Verbesserung der lokalen Konzentration und der Vororientierung in der Mikroemulsion auf. Dadurch wird die Bildung des *head-to-tail*-Dimers begünstigt.

Tabelle 3.1: Übersicht der *hh*- und *ht*-Verhältnisse nach den Ergebnissen von Tung *et al.* [102-104]

77 R=COCH ₃ 81 R=CH ₂ OH 82 R=CH ₃ 83 R=CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻ 84 R=CH ₂ COO ⁻ Na ⁺ 85 R=CH ₂ COOH	hh-86 R=COCH ₃ hh-87 R=CH ₂ OH hh-88 R=CH ₃ hh-89 R=CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻ hh-90 R=CH ₂ COO ⁻ Na ⁺ hh-91 R=CH ₂ COOH	ht-86 R=COCH ₃ ht-87 R=CH ₂ OH ht-88 R=CH ₃ ht-89 R=CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻ ht-90 R=CH ₂ COO ⁻ Na ⁺ ht-91 R=CH ₂ COOH
--	--	--

<i>ht/hh</i> - Verhältnisse								
Rkt.-Nr.	Subst.	Et ₂ O	CDCl ₃	DCM	MeOH	Nafion ^{®a}	Suspension ^b	Micro-emulsion ^c
1	77	100:0	94:6	74:26	-	6:94	-	38:62
2	81	84:16	90:10	68:32	86:14	6:94	33:67	10:90
3	82	93:7	99:1	58:42	66:34	92:8	64:36	57:43
4	83	90:10	92:8	65:35	83:17	0:100	8:92	0:100
5	84	83:17	100:0	-	80:20	7:93	0:100	8:92
6	85	-	-	-	42:58	-	2:98	-

a= Eingetragenes Warenzeichen der Firma DuPont; sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE);
 b= Nanoskalige Siliziumdioxidpartikel suspendiert in MeOH;
 c= Wasser-in-Öl Mikroemulsion aus Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT) in Dichlormethan(DCM) und Wasser

Weitere Untersuchungen in Bezug auf die Wirkung von Micellen-bildenden Substanzen auf die Regioselektivität der [4+4]-Cycloaddition konnten Tung *et al.* [102-104] durch die Verwendung einer Silizium-basierten Suspension und einer Mikroemulsion aus AOT bestätigen (Tabelle 3.1). Alternative Möglichkeiten der regioselektiven Synthese von Anthracenphotodimeren konnten die Arbeitsgruppen um Bouas-Laurent^[98] und De Schryver^[110,111] durch die Verwendung aliphatischer Ketten zur Verbindung zweier Anthracene erzwingen.

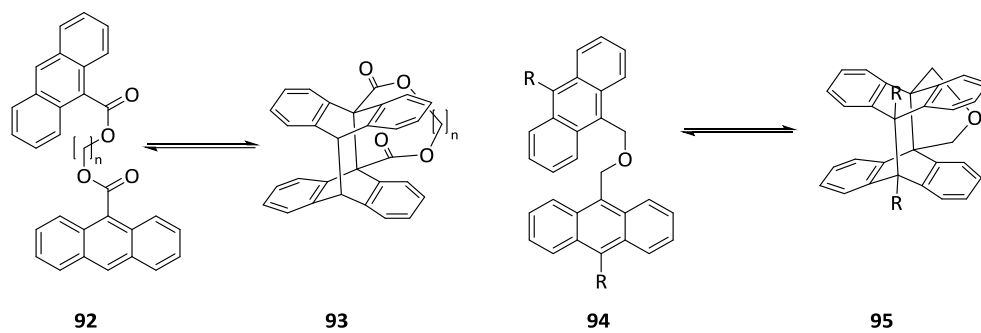


Abbildung 3.11: Photocyclisierung mit verketteten Anthracenen **92** und **94**.

Die Photocyclisierung der Verbindungen **92** und **94** in ihre Photoisomere und die thermische Dissoziation dieser Verbindungen **93** und **95** imitiert das Schließen und Öffnen eines Kiefers; aus diesem Grund werden diese Verbindungen auch „Jaws“ (*Kiefer*) genannt.

3.2 DISKUSSION UND ERGEBNISSE

3.2.1 SYNTHESE UND FUNKTIONALISIERUNG VON 9-SUBSTITUIERTEN ANTHRACENDERIVATEN

Die Photocycloaddition von Anthracen (**64**) und seinen Derivaten wurde ausführlich untersucht und ist nach wie vor ein bedeutendes Forschungsthema.^[112-120] Die Bestrahlung von 9-substituierten Anthracenen **7** in organischer Lösung führt typischerweise zu einer Cycloaddition der aromatischen Ringe an den 9,10-Positionen, um eine *head-to-tail*-Bildung zu erzielen, obwohl in einigen Fällen Beweise für die gleichzeitige Bildung thermisch labilerer *head-to-head*-Cyclomere (*hh*) gefunden wurden.^[115] Während der Photocyclisierung von Anthracenderivaten wird das entsprechende *ht*-Isomer meist bevorzugt, wenn nicht gar ausschließlich gebildet. Dies ist von Nachteil, sobald es um eine Zielsetzung geht, bei welcher alle funktionellen Gruppen in gleicher Weise ausgerichtet sein sollen. Diese Regioselektivität der Cycloaddition von Anthracenderivaten wurde in Bezug auf die elektrostatische und sterische Wirkung der Substituenten untersucht.^[112] Basierend auf diesen Untersuchungen wurden sowohl literaturbekannte als auch unbekannte Anthracenderivate synthetisiert und im Anschluss photodimerisiert, um eine Erhöhung der synthetischen Ausbeuten der *hh*-Isomere erzielen zu können. Zur Untersuchung der Photodimerisierungseigenschaften verschiedener Anthracenderivate konzentrierten sich die ersten Versuchsdurchführungen auf die Optimierung und Validierung der synthetischen Vorschriften zur Bildung 9-substituierter Anthracene **7**. Hierzu werden in den folgenden Kapiteln die Synthesewege sowie die spektroskopischen Untersuchungen der zu photodimerisierenden Substanzen diskutiert.

3.2.1.1 9-BROMANTHRACEN ALS AUSGANGSSTOFF WEITERER SYNTHESEN

Bromierte Alkyl- und Arylverbindungen sind bekannte Schlüsselreagenzien zur Durchführung klassischer metallorganischer Reaktionen (bspw. der Grignard-Reaktion) sowie Palladium-katalysierter Metathesereaktionen. Durch eine Vielzahl durchführbarer Funktionalisierungsreaktionen bieten sie einen guten Zugang zur Synthese komplexer Verbindungen. Ein Hauptteil der gängigen Bromderivate ist kommerziell erhältlich, andere hingegen können über klassische Halogenierungsmethoden synthetisiert werden. Kondensierte Aromaten (bspw.

Naphthalin (**65**) und Phenanthren (**66**) und so auch Anthracen (**64**) nehmen hierbei jedoch eine Sonderstellung ein. **64** ist zwar nach klassischen Gesichtspunkten^[121-124] als Aromat anzusehen, das Reaktionsverhalten entspricht jedoch dem eines Alkens. So wird elementares Brom an Anthracen (**64**) unter Bildung des 9,10-Dibrom-9,10-dihydroanthracens (**90**) addiert (Abbildung 3.12).

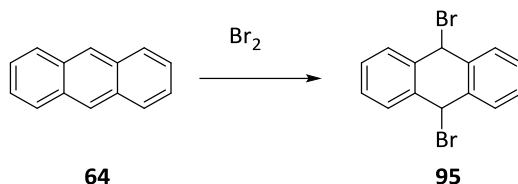


Abbildung 3.12: Bildung von 9,10-Dibrom-9,10-dihydroanthracen (**95**) bei der Reaktion mit elementarem Brom.

Der elektrophile Angriff erfolgt hierbei selektiv unter dem Verlust der Aromatizität des mittleren Rings an den Positionen 9 und 10. Dieses für Aromaten untypische Reaktionsverhalten beruht auf der Resonanzstabilisierungsenergie von Anthracen (**64**) und den drei während eines elektrophilen Angriffs gebildeten σ -Komplexen. Der durch den Angriff an den Positionen 9 und 10 gebildete σ -Komplex mit zwei intakten aromatischen Ringen weist eine größere Stabilisierung auf als der durch einen Angriff an den Positionen 1 und 4 oder an 2 und 3 gebildete σ -Komplex.

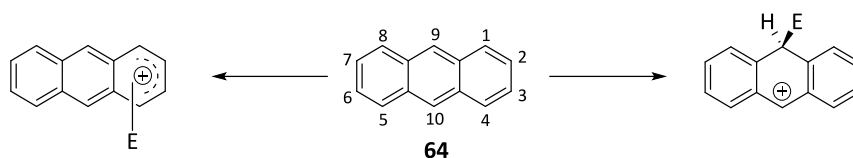


Abbildung 3.13: Bildung der σ -Komplexe während eines elektrophilen Angriffs an Anthracen (**64**).

Die Synthese mono-bromierter Anthracenderivate verläuft analog zu der bereits beschriebenen Halogenierung in 9,10-Position. Hierbei erfolgt eine Rearomatisierung des mittleren Rings durch Abspaltung von HBr (Abbildung 3.14).

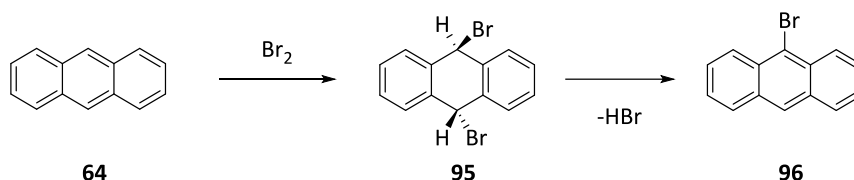


Abbildung 3.14: Selektive Bromierung zur Bildung von 9-Bromanthracen (**96**) mit elementarem Brom.

Eine auf diese Art und Weise durchgeführte Synthese mit dem Ziel, 9-Bromanthracen (**96**) als Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen zu erhalten, lieferte eine Ausbeute

von 65 %. Die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten von bis zu 77 %^[125] konnten nicht reproduziert werden. Aufgrund der hohen Toxizität von elementarem Brom wurde diese Reaktion nicht nochmals wiederholt. Stattdessen wurde die mono-Halogenierung mit Kupfer(II)bromid durchgeführt (Abbildung 3.15).

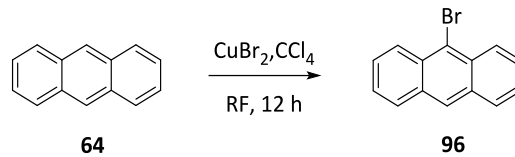


Abbildung 3.15: Selektive Bromierung von Anthracen (**64**) mit Cu(II)Br.

Mithilfe dieser deutlich verminderten Toxizität der Synthese konnte **96** mit sehr guten Ausbeuten von 85 % isoliert werden.

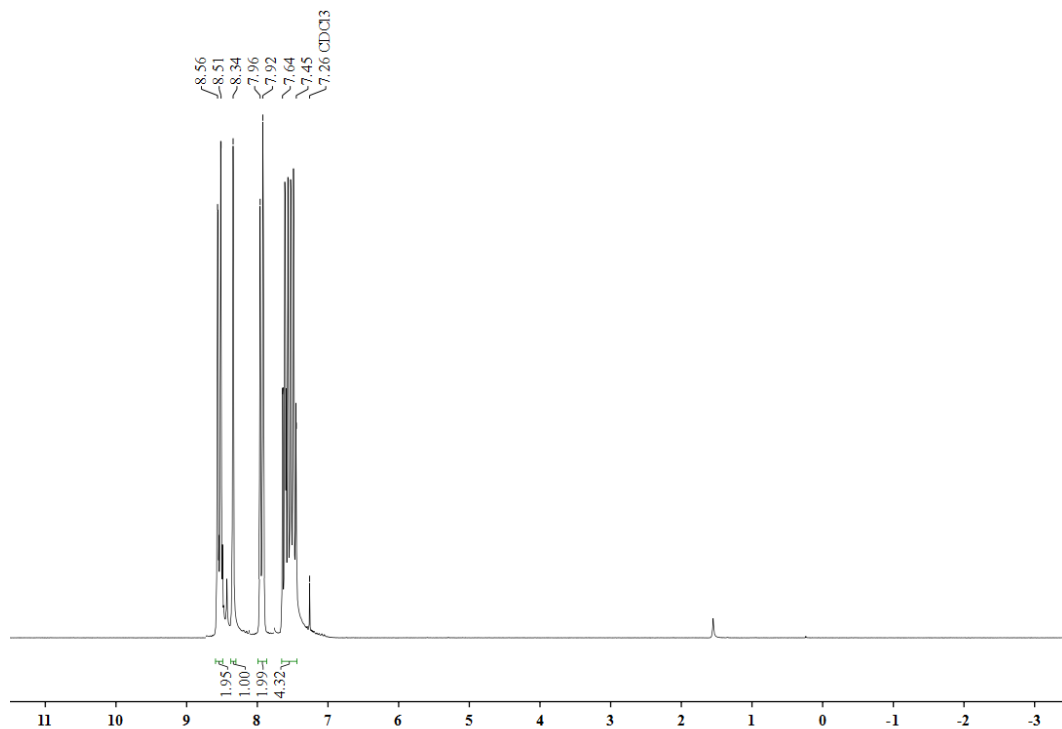


Abbildung 3.16: ¹H-NMR-Spektrum von 9-Bromanthracen (**96**).

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **96** (Abbildung 3.16) weist typische Signale 9-substituierter Anthracene **7** auf. Die Protonen der Positionen 2, 3, 6 und 7 führen zu Triplet-Signalen, welche zu einem Multiplett bei 7.45 bis 7.64 ppm überlagern. Die vorhandenen Dubletts (7.92 bis 7.96 ppm) sind den Positionen 4 und 5 zuzuordnen. Die Protonen, welche an den Positionen 1 und 8 zu finden sind, sind weiter tieffeldverschoben und dem Dublett bei 8.51 bis 8.56 ppm zuzuordnen. Die leuchtend

gelben Nadeln wurden in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen (Sonogashira- und Suzuki-Kupplung) umgesetzt.

3.2.2.2 SONOGASHIRA-KUPPLUNG

Bei der Sonogashira-Kupplung handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (Abbildung 3.17) zwischen Arylhalogeniden und endständigen Alkinen.^[126,127] Hierbei ist der Einsatz von zwei Katalysatoren notwendig - eines nullwertigen Palladium-Komplexes (Pd^0L_n) und eines Kupferhalogenids (CuX). Während des Katalysezyklus wird durch eine oxidative Addition des Palladiums die Aryl-Halogen-Bindung aktiviert, gleichzeitig reagieren das Kupfersalz und das Alkin über eine Zwischenstufe zu einer Organokupferverbindung. Anschließend wird durch eine Transmetallierung das Kupfer gegen Palladium ausgetauscht.

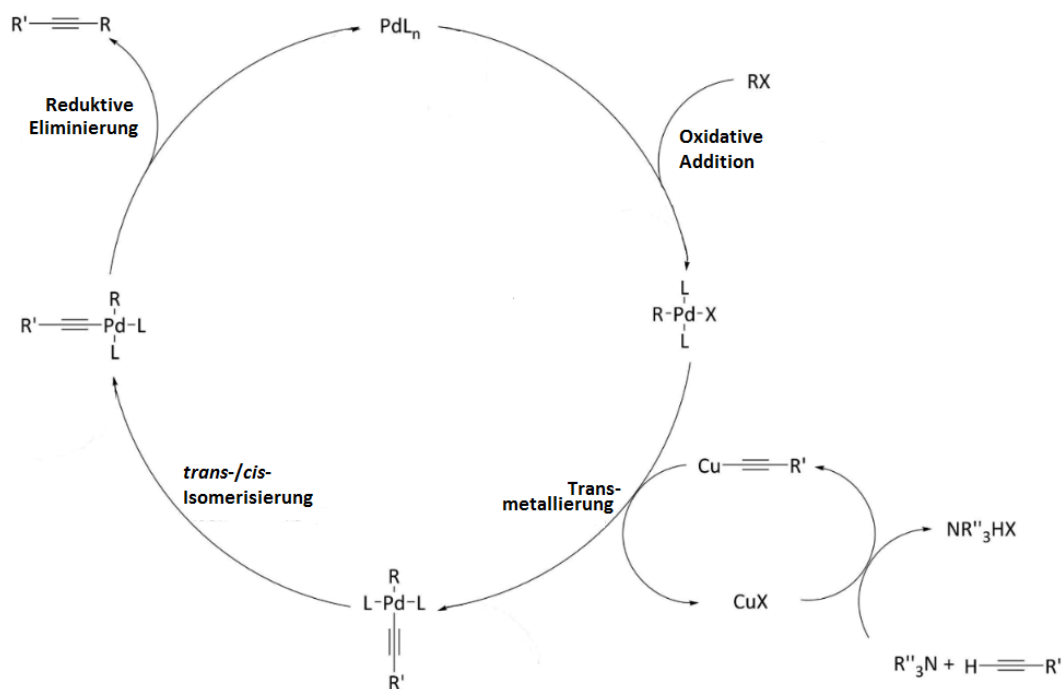


Abbildung 3.17: Katalysezyklus der Sonogashira-Kreuzkupplung.

Mithilfe der Sonogashira-Reaktion sollte zunächst 9-Bromanthracen (**96**) zu 9-Ethynylanthracen (**98**) umgesetzt werden. Unter Einsatz des Kupplungsproduktes **99** sollten die Verbindungen 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (**100**) und 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) durch wiederholte Sonogashira-Kupplungen erhalten werden (Abbildung 3.18).

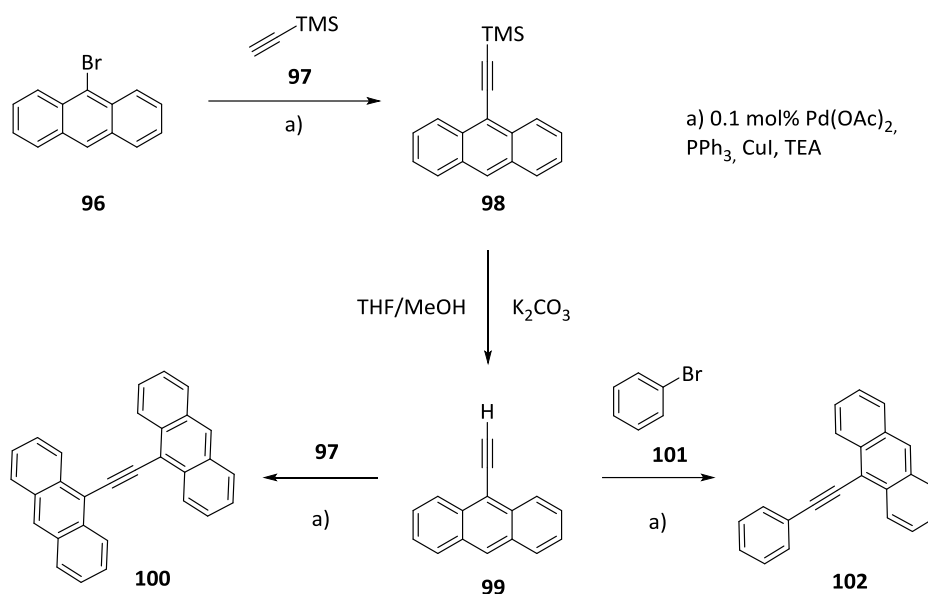


Abbildung 3.18: Syntheschema zur Bildung 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (**100**) und 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Durch eine Sonogashira-Kupplung von **96** mit Trimethylsilylacetylen (TMSA, **97**) sollte es laut Literatur möglich sein, Ausbeuten von mindestens 32 % und maximal 90 % zu erhalten.^[128] Nach Abschluss der durchgeführten Reaktion konnte eine zufriedenstellende Ausbeute von 60 % erhalten werden. Aufgrund der höheren Reaktivität von Jodderivaten in Sonogashira-Reaktionen sollte die Verwendung von 9-Iodanthracen (**103**) für diese Reaktion untersucht werden. Hierzu wurden Umhalogenierungsmethoden von 9-Bromanthracen (**96**) zu **103** auf ihre Effizienz untersucht (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Literaturbekannte Umhalogenierungsmethoden

Rkt.-Nr.	Reaktionsbedingungen	Ausbeuten nach
1	1. <i>n</i> BuLi, Et ₂ O, 30 min, RT	80 ^[129]
2	NaI, DACH ^a , Dioxan, 24 h, 110 °C	22 ^[130]
3	CuI, KI, HMPT ^b , 6 h, 160 °C	70-80 ^[131]

[a] DACH= 1,2-Diaminocyclohexan; [b] HMPT= Hexamethylphosphorsäuretriamid

Die durchgeführten Synthesen nach Zhao *et al.*^[129] (Tabelle 3.2; Rkt.-Nr. 1) und Hapke *et al.*^[130] (Tabelle 3.2; Rkt.-Nr.2) konnten nicht reproduziert werden und führten nicht zur Isolierung der iodierten Verbindung **103**. Mögliche Fehlerquellen während der Versuchsdurchführung, wie mangelhafte Trocknung der Substanzen oder auch unzureichend absolutierte Lösungsmittel, konnten durch mehrmalige Wiederholung der Synthese ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der beiden Gruppen konnten jedoch nicht bestätigt und eine Isolierung des Produktes **103** nicht realisiert werden. Ein alternativer Syntheseweg nach Ogawa *et al.*^[131] (Tabelle 3.2; Rkt.-Nr. 3) basiert auf der Verwendung der stark cancerogenen Substanz Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), auf deren Verwendung verzichtet werden sollte. Deswegen wurde 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI), ein bekannter Ersatzstoff für HMPT, als Lösungsmittel für die Synthese von **103** verwendet. Die postulierten Ausbeuten von 70-80 % konnten durch die Verwendung von DMI sogar gesteigert werden, und 9-Iodanthracen (**103**) konnte mit einer Ausbeute von 88% isoliert werden. Die spektroskopische Untersuchung der Verbindung **103** weist kaum Unterschiede im ¹H-NMR-Spektrum zum Edukt 9-Bromanthracen (**96**) auf, da die Strukturen sich nur im Halogensubstituenten und nicht in ihrer Protonenstruktur unterscheiden. Es sind lediglich geringe Tieffeldverschiebungen der aromatischen Signale durch den veränderten Halogensubstituenten zu erkennen.

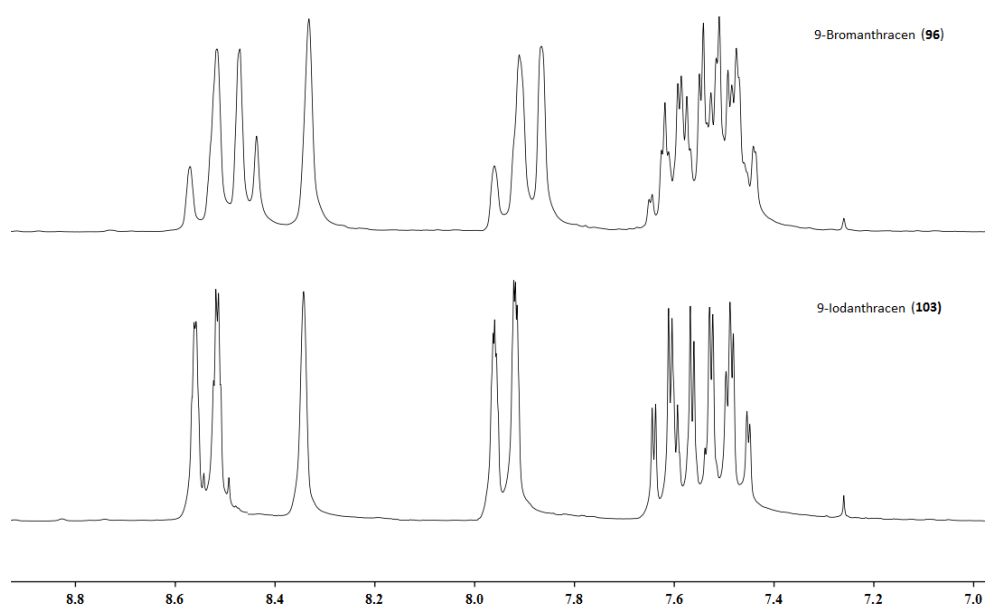


Abbildung 3.19: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 9-Bromanthracen (**96**) und 9-Iodanthracen (**103**).

Die detaillierte Unterscheidung der beiden Derivate (**96** und **103**) kann zum einen durch eine ^{13}C -NMR-Spektroskopie erfolgen. Der Kohlenstoff der 9-Position in Verbindung **103** sollte hierbei erwartungsgemäß bei höherer chemischer Verschiebung als der entsprechende Kohlenstoff des bromierten Derivats **96** identifiziert werden. Zum anderen ist eine simple Unterscheidung anhand der Schmelzpunkte der beiden Verbindungen möglich. Die gemessenen Schmelzpunkte der beiden Substanzen (**96** 100 °C und **103** 79 °C)^[131,125] stimmen mit den in der Literatur postulierten Schmelzpunkten in vollem Umfang überein und wurden als zusätzliches Charakterisierungsmerkmal sowie als Unterscheidungskriterium der Verbindungen herangezogen. Nach der erfolgreichen Synthese von 9-Iodanthracen (**103**) wurde dieses in einer Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen (**97**) umgesetzt. Die Einführung der Ethinylgruppe am C₉-Atom des Anthracens und die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung ergab (9-Anthrylethynyl)(trimethyl)silan (**98**) mit einer Ausbeute von 82 %.

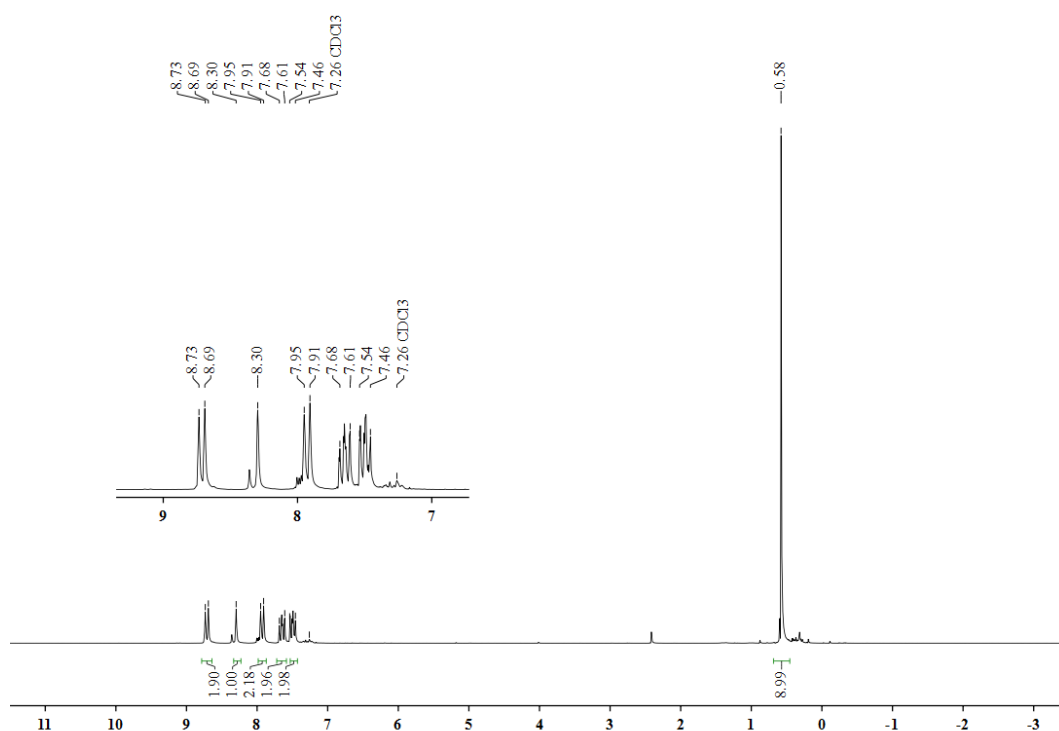


Abbildung 3.20: ^1H -NMR-Spektrum von (9-Anthrylethynyl)(trimethyl)silan (**98**).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **98** (Abbildung 3.20) sind die neun aromatischen Signale 9-substituierter Anthracene **7** in einem Bereich von 7.46 bis 8.73 ppm zu finden. Chemische Verschiebung sowie Aufspaltungsmuster sind charakteristisch für diese

Anthracenderivate. Die Signale in diesem Bereich können analog den aromatischen Signalen der bereits diskutierten Verbindungen **96** und **103** zugeordnet werden. Ein ausschlaggebendes Indiz für die erfolgreiche Durchführung der Sonogashira-Kupplung ist das für die TMS-Gruppe maßgebende Singulett bei 0.58 ppm, welches mit einem Integral von neun Protonen die drei vorhandenen CH₃-Gruppen widerspiegelt. Um nun mit einer erneuten Sonogashira-Kupplung des 9-Ethynlanthracens (**99**) die Verbindungen 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (**100**) und 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) zu synthetisieren, wurde die TMS-Schutzgruppe unter basischen Bedingungen (K₂CO₃) abgespalten. In einem ersten Ansatz betrug die Reaktionszeit 60 Stunden, wobei lediglich eine Ausbeute von 18 % an **99** erzielt werden konnte. Trotz der Handhabung und Lagerung unter Schutzgasatmosphäre, Lichtausschluss und niedrigen Temperaturen (-18 °C) konnte über Nacht eine Zersetzung des Produktes **99** beobachtet werden. Das Produkt hatte sich über Nacht sichtbar von roten Nadeln zu einem grauen Pulver verändert. Als Zersetzungsprodukt konnte ausschließlich Anthracen (**64**) isoliert und identifiziert werden (Abbildung 3.23). Hierbei wurden zwei Multipletts (7.46 bis 7.51 ppm, 8.00 bis 8.95 ppm) für die beiden terminalen Ringe von **64** und ein Singulett bei 8.44 ppm für die beiden nicht-koppelnden Protonen in 9- und 10-Position beobachtet. Dieses NMR-Spektrum deckt sich mit den in der Literatur dargestellten spektroskopischen Daten.

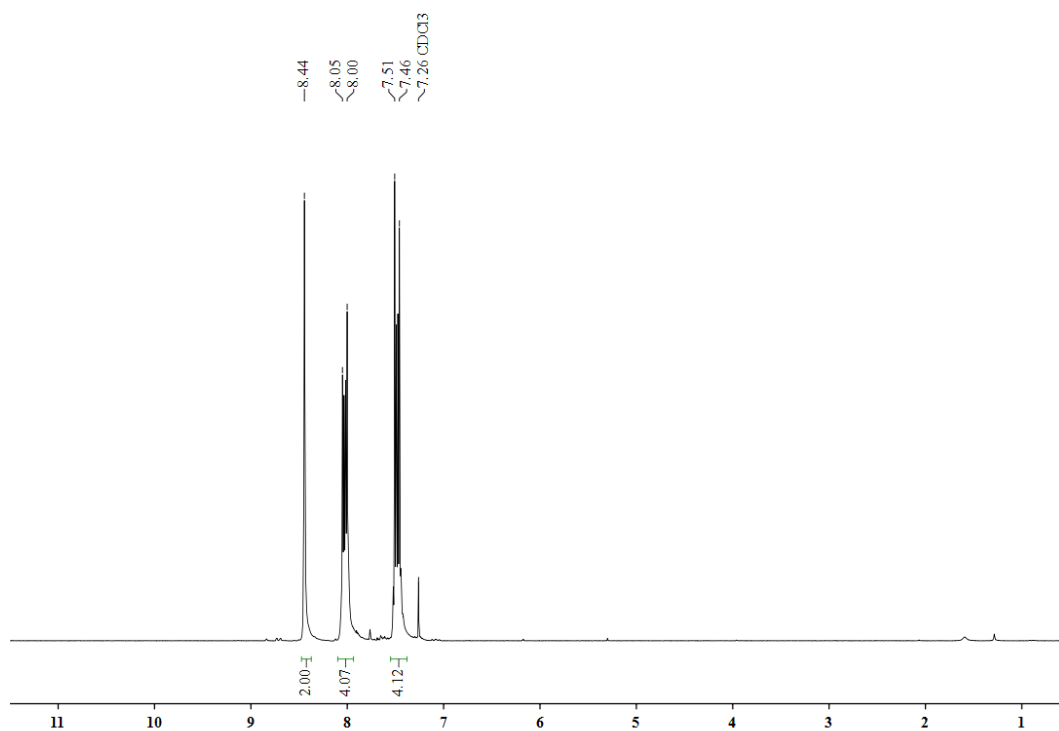


Abbildung 3.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Zersetzungsproduktes (**64**) der Sonogashira-Kupplung von 9-Ethynylanthracen (**99**).

Ein neuerlicher Ansatz mit einer verringerten Reaktionszeit von 22 Stunden sowie einer säulenchromatographischen Aufreinigung unter Lichtausschluss ergab eine Ausbeute von 56 %. Um keinen Produktverlust durch eine Zersetzung zu erhalten, wurde die Substanz unmittelbar im nächsten Syntheseschritt umgesetzt. Eine geringe Menge der Verbindung **99** wurde jedoch für eine NMR-Analyse genutzt.

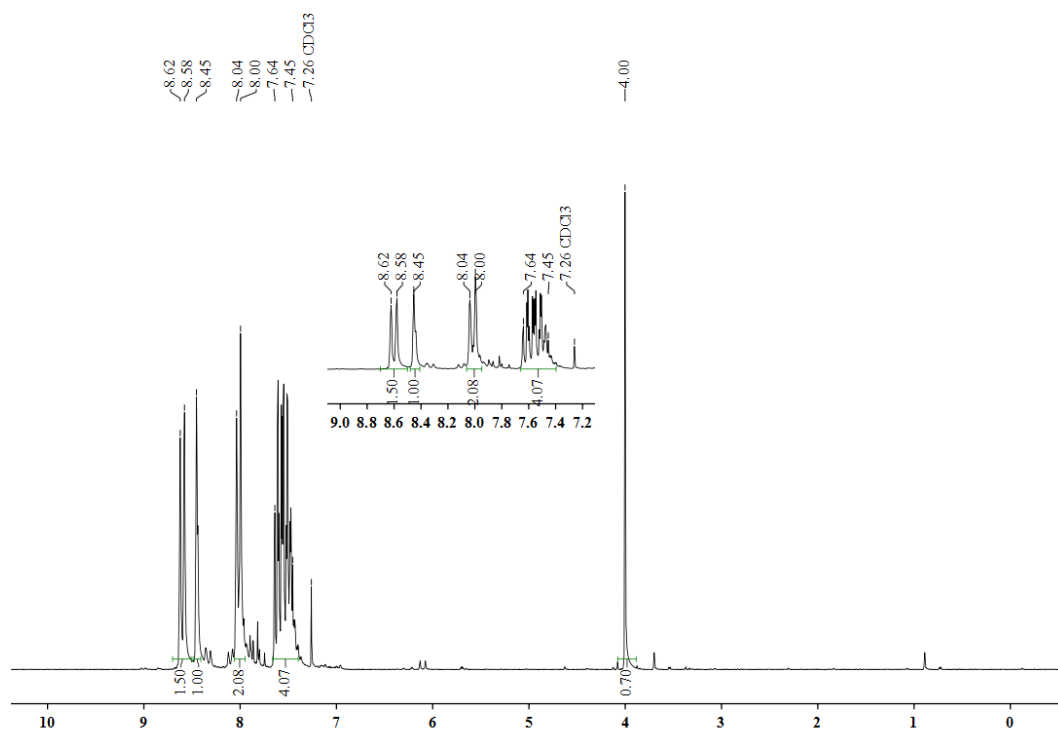


Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Ethynylanthracen (**99**).

Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen (Abbildung 3.22) der Anthracensignale des 9-Ethynylanthracens (**99**) haben sich im Vergleich zum 9-Anthrylethynyl(trimethyl)silan (**98**) nicht signifikant verändert. Allerdings ist eine scheinbare Verunreinigung im Bereich der aromatischen Signale (7.45 bis 8.62 ppm) zu erkennen. Dies lässt Rückschlüsse auf eine bereits beginnende Zersetzung der Substanz zu. Außerdem weist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 ppm eine Integration von 0.7 Protonen auf, welche dem Acetylenproton zugeordnet werden kann. Für die weitere Umsetzung zum 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (**100**) wurde das zuvor beschriebene Derivat **99** mit 9-Iodanthracen (**103**) in einer weiteren Sonogashira-Kupplung umgesetzt (3.23).

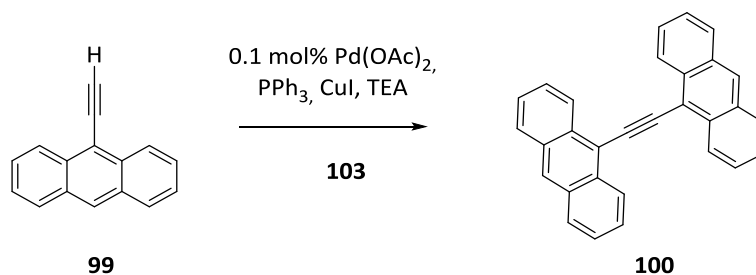


Abbildung 3.23: Sonogashira-Kupplung zum 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (**100**).

Die von Wiczak *et al.*^[132] beschriebenen Ausbeuten von 33 % an **100** konnten nicht bestätigt werden. Es konnte weder das Produkt **100** noch das Edukt **99** isoliert werden. Das stabile 9-Iodanthracen (**103**) hingegen konnte in quantitativen Mengen zurückgewonnen werden. Es ist davon auszugehen, dass eine Zersetzung des Edukts **99** während der Reaktionsdauer erfolgte.

Durch Variation der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und der Base wurde erfolglos versucht, die Zersetzung zu unterbinden. Die Synthese von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) unter identischen Bedingungen (Abbildung 3.24) führte hingegen zu dem Produkt **102**, jedoch mit Ausbeuten von lediglich 12 %.

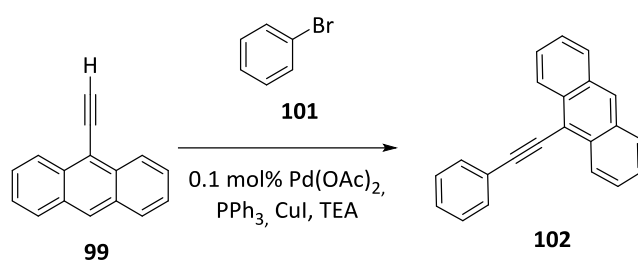


Abbildung 3.24: Sonogashira-Kupplung zum 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Aufgrund der geringen Ausbeuten der Reaktion (Abbildung 3.24) mit 9-Ethynylanthracen (**99**) wurde als alternative Synthesemöglichkeit 9-Iodanthracen (**103**) mit Phenylacetylen (**104**) zu **100** umgesetzt (Abbildung 3.25).

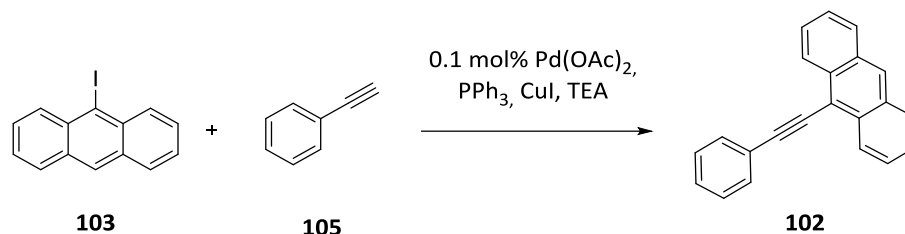


Abbildung 3.25: Alternative Sonogashira-Kupplung zum 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Diese alternative Synthesemöglichkeit führte zu einer sehr guten Ausbeute von 98 %. Das Produkt der Sonogashira-Kupplung **102** konnte mit spektroskopischen Methoden und einem Vergleich der gemessenen substanzspezifischen Schmelzpunkte eindeutig identifiziert werden.

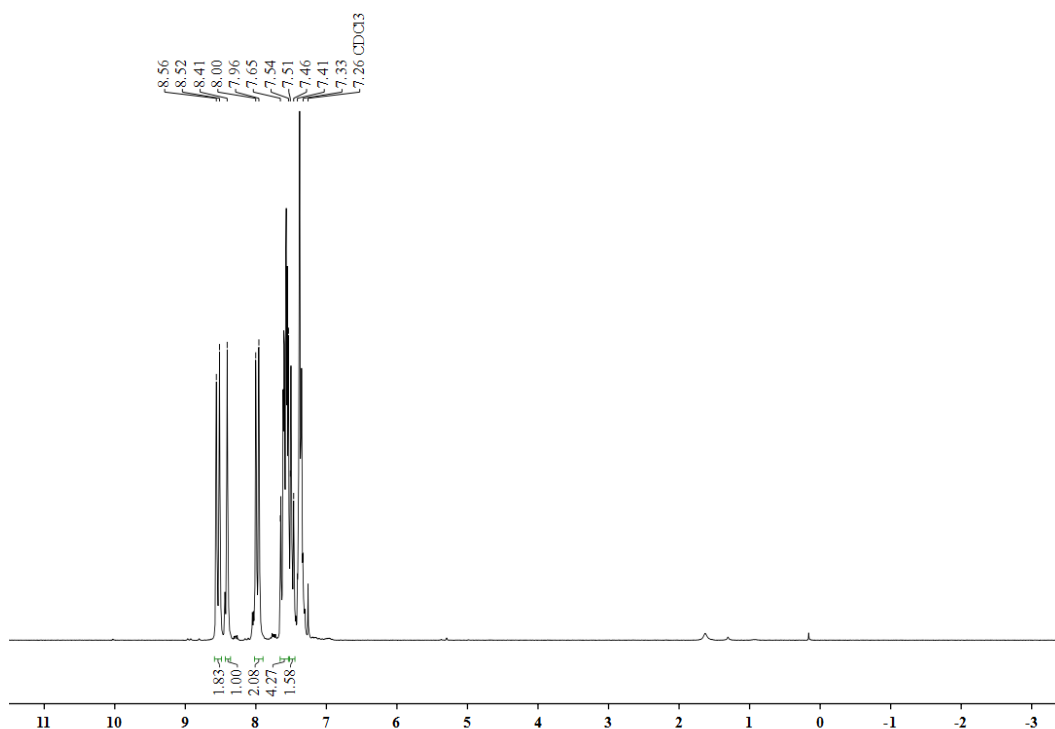


Abbildung 3.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**97**).

Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.26) sind neben den für 9-substituierte Anthracene **7** charakteristischen Protonensignalen (7.54 bis 8.56 ppm) zwei weitere Multipletts im aromatischen Bereich zu erkennen. Hierbei entspricht das hochfeldverschobene Multiplett (7.33 bis 7.41 ppm) den *para*- und *meta*-Protonen (im Hinblick auf die Position des Anthracenyls). Die in *ortho*-Position gelegenen Protonen sind in direkter Nachbarschaft (7.54 bis 7.68 ppm) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu finden. Das Produkt **102** der Sonogashira-Kupplung konnte eindeutig identifiziert werden. Nach der erfolgreichen Synthese wurde **102** in einer photochemischen [4+4]-Cyclisierung umgesetzt (Kapitel 3.2.3).

3.2.2.3 SUZUKI-KUPPLUNG

Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Organoboronsäuren und Arylhalogeniden wird als Suzuki-Kupplung bezeichnet.^[133-135] Der Katalysezyklus (Abbildung 3.27) beinhaltet eine oxidative Addition eines Aryl-Halogenids an den Palladium-Katalysator. Durch eine nachfolgende Transmetallierung entsteht ein Diorganopalladium-Komplex, welcher durch eine reduktive Eliminierung zum Kreuzkupplungsprodukt und zur Regeneration des Katalysators führt.

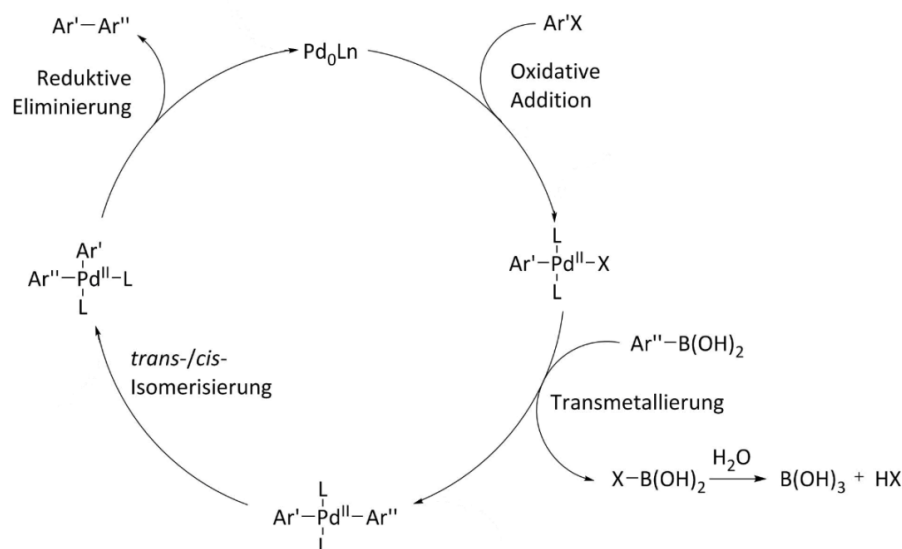


Abbildung 3.27: Katalysezyklus zur Suzuki-Kreuzkupplung.

Die Synthese von 9-Phenylanthracen (**107**) verlief, wie von Sun *et al.*^[136] beschrieben, über die Bildung von 9-Anthracenboronsäure (**106**) und eine anschließende Kupplung mit Brombenzol (**101**).

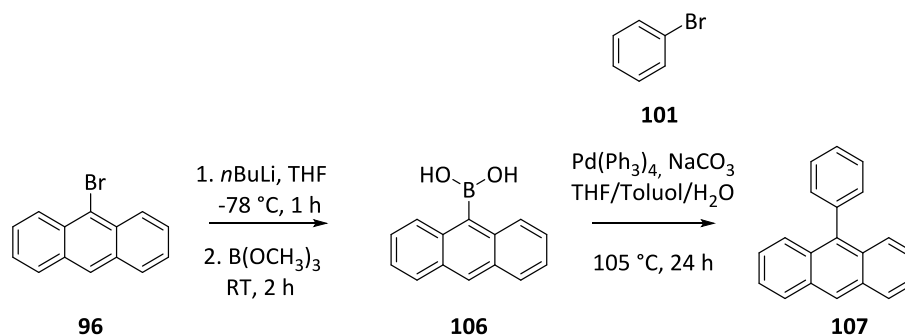


Abbildung 3.28: Syntheschema zur Bildung von 9-Phenylanthracen (**107**).

Die zweistufige Synthese (Abbildung 3.28) verlief in allen Schritten mit vergleichbaren Ausbeuten, wie in der Literatur^[136] beschrieben (**106** mit 63 %, **107** mit 92 %). Die spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 3.29 und 3.30) entsprachen ebenfalls den in der Literatur beschriebenen Werten. Hierzu gehören die für 9-substituierte Anthracene **7** charakteristischen Signale und Kopplungsmuster, sowie ein breites Singulett bei 8.55 ppm (Abbildung 3.29) für die Boronsäurefunktion in **106**.

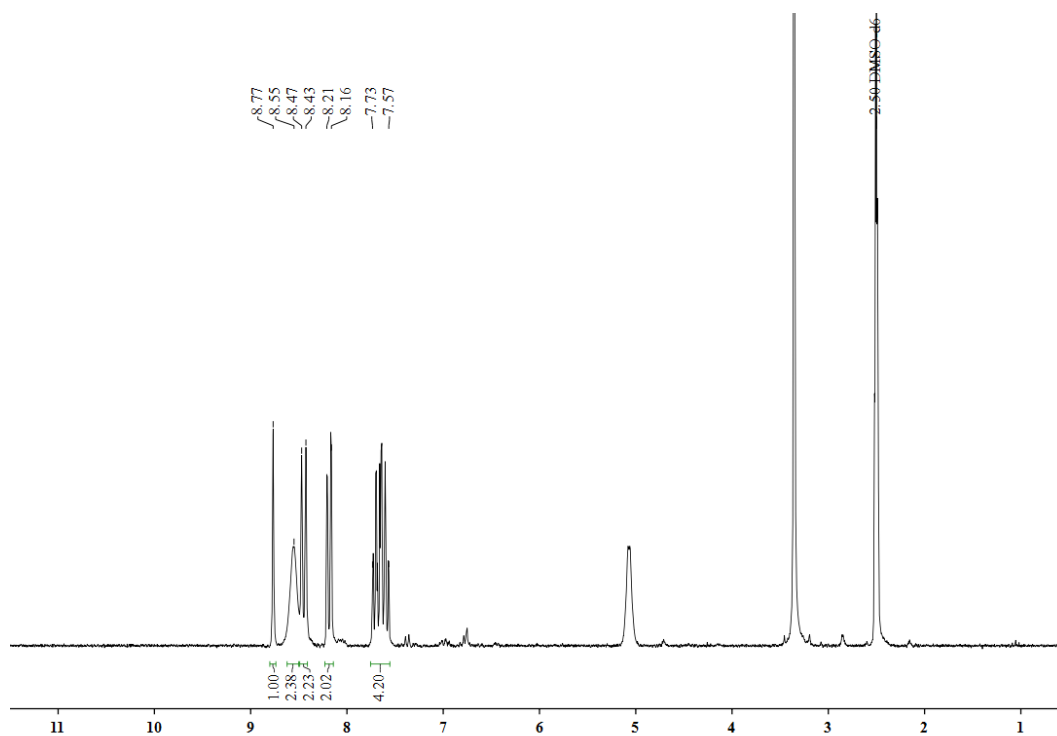


Abbildung 3.29: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Anthracenboronsäure (**106**).

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.30) von **107** ist hingegen ein Multiplett im aromatischen Bereich für die phenylische Funktion zu erkennen, welche sich in unmittelbarer Nähe der charakteristischen Anthracensignale befindet.

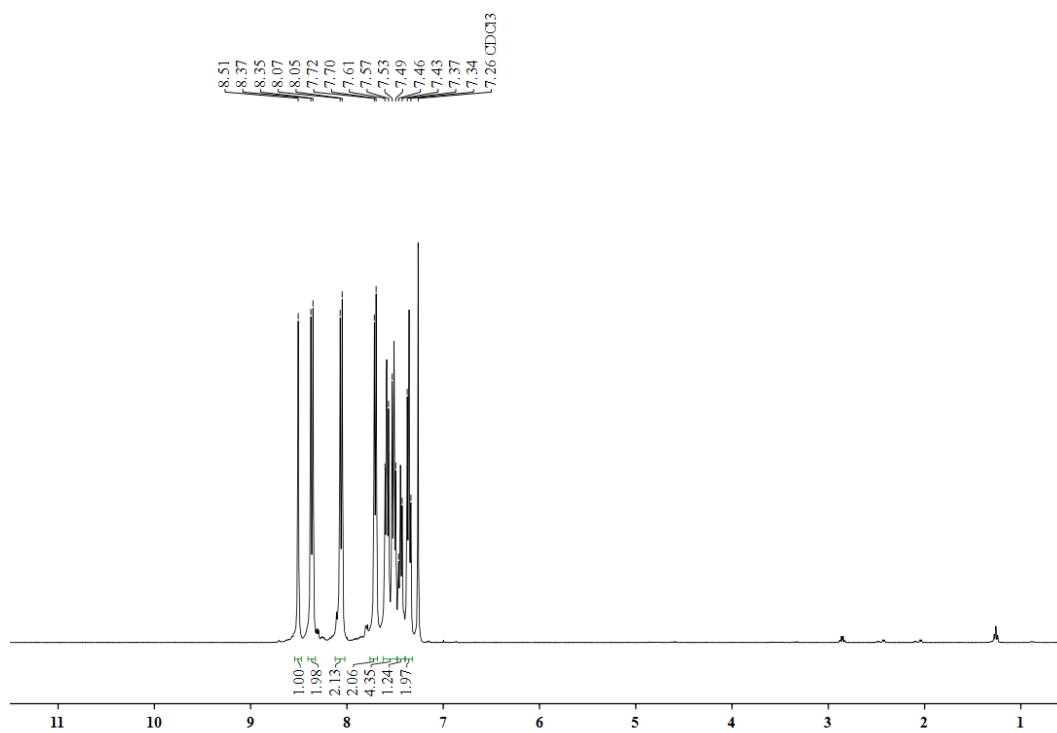
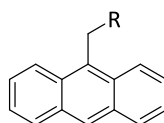


Abbildung 3.30: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Phenylanthracen (**107**).

3.2.2.4 SYNTHESE 9-R-METHYL-SUBSTITUIERTE ANTHRACENE (108)

Anthracenderivate der Form **108** stellen weitere auf Anthracen (**64**) basierende Systeme für die geplanten Photodimerisierungsreaktionen dar (Abbildung 3.31).



108

Abbildung 3.31: Darstellung der derivatisierten Anthracenform **108**.

Diese Systeme wurden basierend auf Reaktionen an 9-Anthraldehyd (**109**) hergestellt. Hierzu wurde **109** zunächst zu 9-Hydroxymethylanthracen (**81**) nach einer literaturbekannten^[137] Methode (Abbildung 3.32) reduziert.

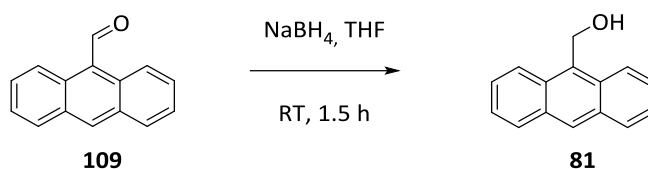


Abbildung 3.32: Schematische Darstellung der Reduktion von 9-Anthraldehyd (**109**) zu 9-Hydroxymethylanthracen (**81**).

Die Synthese (Abbildung 3.32) verlief, wie in der Literatur^[138] beschrieben, mit Ausbeuten von 98 %. Im Anschluss wurde **81** zu den beiden Verbindungen 9-Bromomethyl- (**110**) und 9-Chloromethylanthracen (**111**) umgesetzt, welche als Ausgangsverbindungen für weitere Funktionalisierungen dienen sollten (Abbildung 3.33).

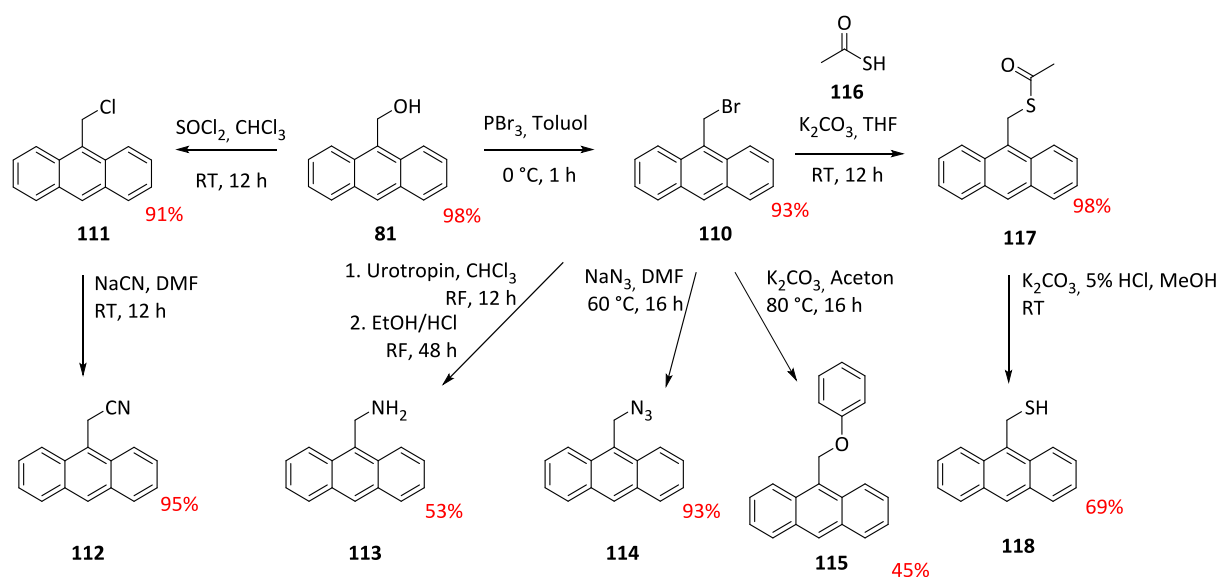


Abbildung 3.33: Übersicht der hergestellten Anthracenderivate für die Photocycloaddition.

Die in Abbildung 3.33 dargestellten Substanzen, ausgehend von **81**, wurden mithilfe von nukleophilen Substitutionen des Typs S_N2 nach literaturbekannten Synthesevorschriften^[139-146] hergestellt. Die Substanzen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Schmelzpunktbestimmung untersucht und identifiziert (siehe Tabelle 3.3). Eine Unterscheidung innerhalb der spektroskopischen Untersuchungen ist anhand der chemischen Verschiebung der anthrylischen Protonen möglich (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Übersichtstabelle zur Charakterisierung einiger Anthracenderivate

Subst.	Smp _{exp} [°C]	Smp _{lit} [°C]	δ (CH ₂) [ppm]	Multiplizität
81	159	158-160 ^[139]	5.66-5.69	d
110	141	141-142.5 ^[140]	5.63	s
111	142	141 ^[141]	5.54	s
112	158	158-159 ^[142]	4.61	s
113	40	38-40 ^[143]	4.67	s
114	83	80-83 ^[144]	5.53	s
115	144	144-145 ^[145]	5.95	s
118	130-131	130-131 ^[146]	4.75-4.79	d

9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**) weist zusätzlich zu den typischen Signalen für die Anthracenstruktur ein Multipllett und ein Dublett im Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums auf, welches der phenolischen Einheit des Moleküls zugeordnet werden kann.

Alle synthetisierten Anthracenderivate wurden im weiteren Verlauf der Forschungen zur Photocyclisierung verwendet (Kapitel 3.2.3).

3.2.2.5 ETHERSYNTHESE UND ANTHRACENDERIVATE

Eine geeignete Möglichkeit zur Ausbildung einer Etherbindung zwischen zwei Molekülen stellt die bereits beschriebene Williamson-Ethersynthese (vgl. Kapitel 2.1) dar. Hierbei reagieren Alkohole mit Aryl- oder Alkylhalogeniden in einer S_N -Reaktion zu dem gewünschten Ether. Dieses Verfahren konnte bei der Synthese von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**) erfolgreich angewandt werden.

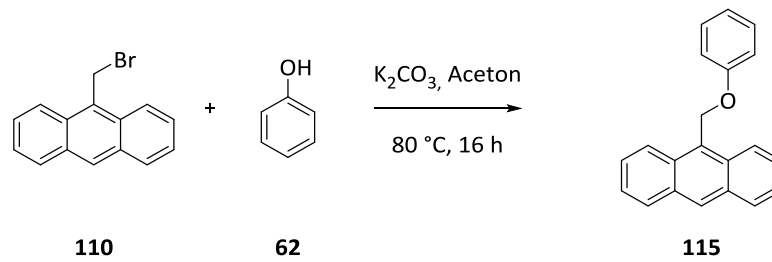


Abbildung 3.34: Syntheschema zur Herstellung von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**).

Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 45 % synthetisiert werden und wurde mit spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 3.35) analysiert.

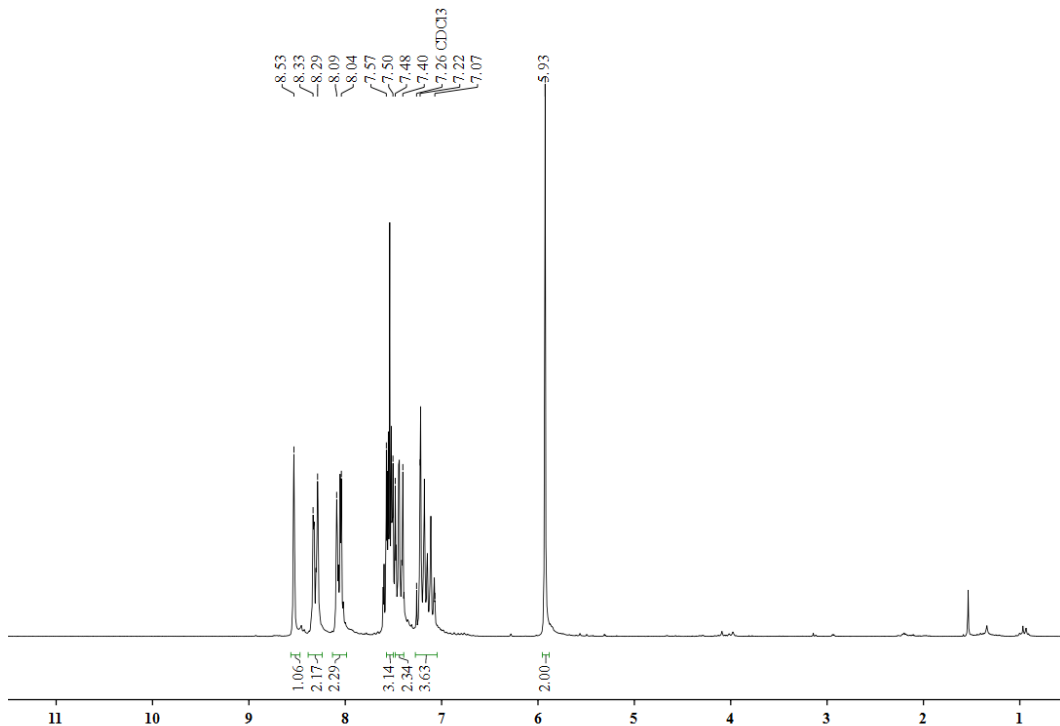


Abbildung 3.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**).

Zusätzlich zu den typischen Signalen 9-substituierter Anthracene **7** weist das Protonenspektrum (Abbildung 3.35) von **115** zwei Multipletts in einem ppm-Bereich von 7.40 bis 7.57 auf, welche den Protonen der phenolischen Funktion zugeordnet werden können. Ebenso ist ein Singulett bei 5.93 ppm zu finden, welches den anthrylischen CH_2 -Protonen zugeordnet werden kann.

Eine Erweiterung der zur Photodimerisierung verwendbarer Anthracenderivate sollte durch die Synthese eines um einen Kohlenstoff erweiterten Systems, dem 9-(Phenoxyethyl)anthracen (**120**), erfolgen. Hierzu sollte, ausgehend von 9-

Cyanomethylantracen (**112**), **120** in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden (Abbildung 3.36).

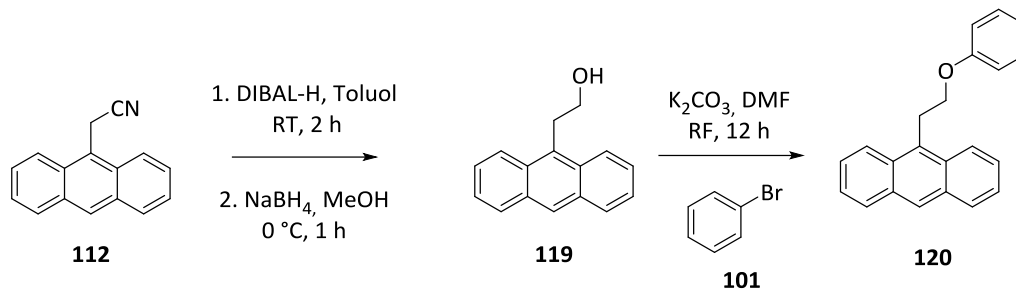


Abbildung 3.36: Syntheschema zur Herstellung von 9-(Phenoxyethyl)anthracen (**120**).

Im ersten Syntheseschritt wurde 9-Hydroxyethylanthracen (**119**) ausgehend von 9-Cyanomethylantracen (**112**) synthetisiert.

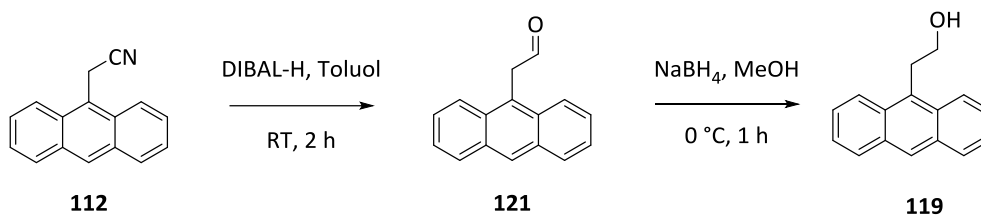


Abbildung 3.37: Syntheschema zur Herstellung von 9-Hydroxyethylanthracen (**119**).

Die Reduktion des 9-Cyanomethylantracens (**112**) verlief nach einer literaturbekannten Methode unter der Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H)^[147] zu 9-Acetaldehydanthracen (**121**), welches nicht isoliert wurde, und einer anschließenden Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) zu dem Alkohol **119** mit einer Ausbeute von 45 %.

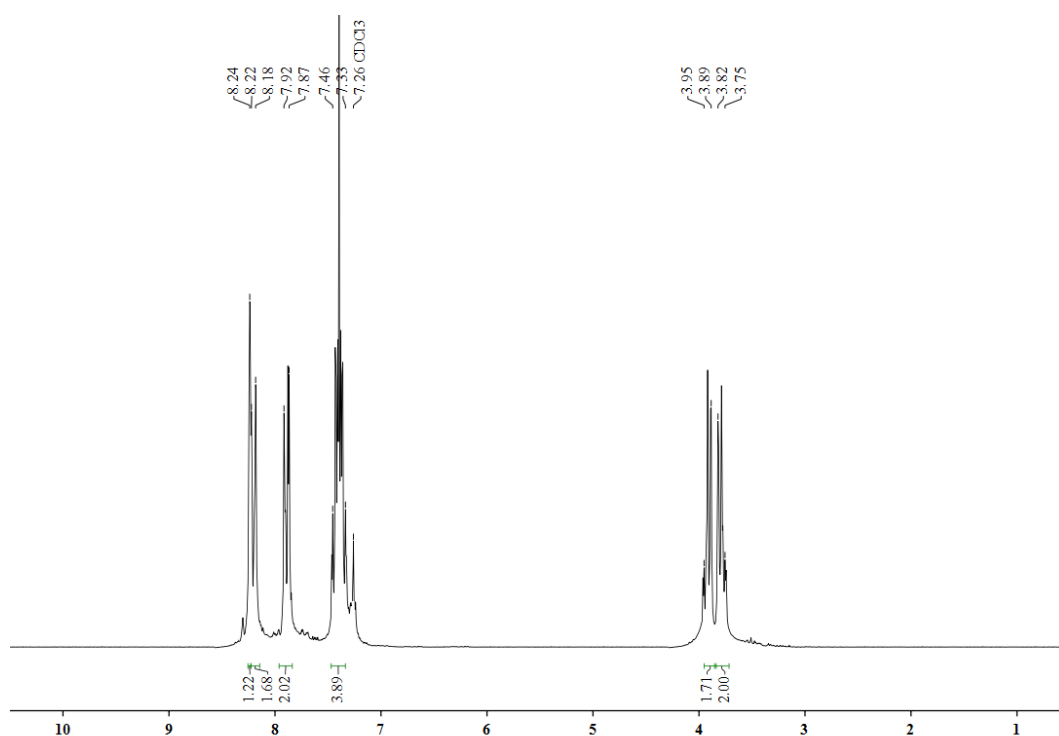


Abbildung 3.38: ¹H-NMR-Spektrum von 9-Hydroxyethylanthracen (**119**).

Dem ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.38) sind zunächst die Signale der Alkylkette im Bereich von 3.75 bis 3.95 ppm zu entnehmen. Hierbei ist ersichtlich, dass vicinale und geminale Kopplungen der CH₂-Protonen zu zwei Multipletts führen. Die markanten Signale für 9-substituierte Anthracene **7** sind deutlich zu erkennen, liegen jedoch näher beieinander als in den Protonenspektren der zuvor beschriebenen Anthracenderivate. Die im Anschluss durchgeführte nukleophile Substitution zu 9-(Phenoxyethyl)anthracen (**120**) mit 9-Anthracenethanol (**119**) und Brombenzol (**101**) nach konventionellen Synthesevorschriften (Abbildung 3.35) verlief jedoch erfolglos. Optimierungen der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Verwendung der Base) führten ebenso wenig zu einer Isolierung des Produktes **120**. Anlässlich dieser Ergebnisse wurden die Funktionalitäten umgekehrt und ein alternativer Syntheseweg über die Verwendung von 9-(2-Bromoethyl)anthracen (**121**) versucht (Abbildung 3.38).

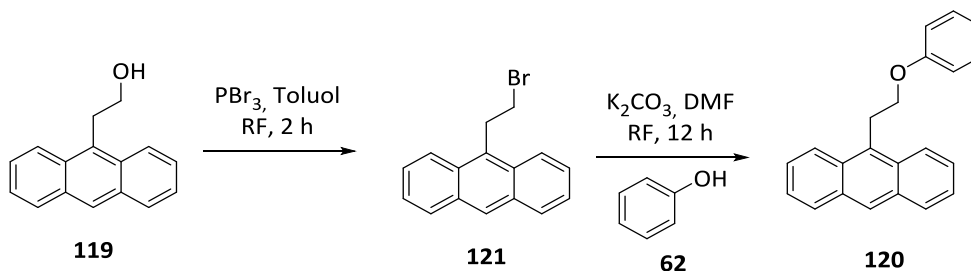


Abbildung 3.39: Alternative Synthesemethode für die Herstellung von 9-(Phenoxyethyl)anthracen (**120**).

Zur Synthese von 9-(2-Bromoethyl)anthracen (**121**) wurde die einzig bekannte Synthesemethode von Palmieri *et al.*^[148] verwendet. Die mit Phosphortribromid (PBr₃) durchgeführte Substitutionsreaktion verlief entsprechend der Literatur mit Ausbeuten von 75 %. Die spektroskopischen Daten sowie die Schmelzpunktanalyse entsprachen allen durch Palmieri *et al.*^[148] beschriebenen Daten in vollem Umfang. Somit wurde das Anthracenderivat **121** in einer weiteren Substitutionsreaktion mit Phenol (**62**) umgesetzt. Dieser alternative Syntheseweg führte jedoch nicht zu dem Produkt **120**, sondern lieferte das Edukt **121** in quantitativen Ausbeuten. Optimierungsversuche scheiterten auch in diesem Fall.

Anlässlich dieser ineffizienten Syntheseveruche sollte im weiteren Verlauf die Synthese mit Substanzen durchgeführt werden, die eine höhere Reaktivität für die Ausbildung eines Ethers aufweisen. Deswegen wurde die Synthese einiger Thioether, für die Verwendung in der photochemischen Cyclisierung, untersucht werden. Aufgrund der geringeren Elektronegativität bzw. der hohen Nukleophilie von Schwefel sind Thiole leichter zugänglich für S_N2-Reaktionen (wie bspw. die Williamson-Ethersynthese) als Alkohole. Konventionelle Verfahren zur Synthese organischer Sulfide beinhalten die Reaktion eines Thiols (oder Disulfids) mit einem Halogenid in Gegenwart einer starken Base.^[147] Diese Methode erfordert allerdings den Umgang mit übelriechenden Thiolen und reaktiven Halogeniden, die schwer zu handhaben sind. Gopalakrishnan *et al.*^[150] entwickelten deshalb ein Syntheseverfahren, bei welchem u.a. die Darstellung von 9-(Phenylthiomethyl)anthracen (**119**) in einer sogenannten Eintopfsynthese erfolgte. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deswegen die Herstellung von 9-(Phenylthiomethyl)anthracen (**125**) nach Gopalakrishnan *et al.*^[151], welche in Abbildung 3.39 gezeigt wird, verwendet werden.

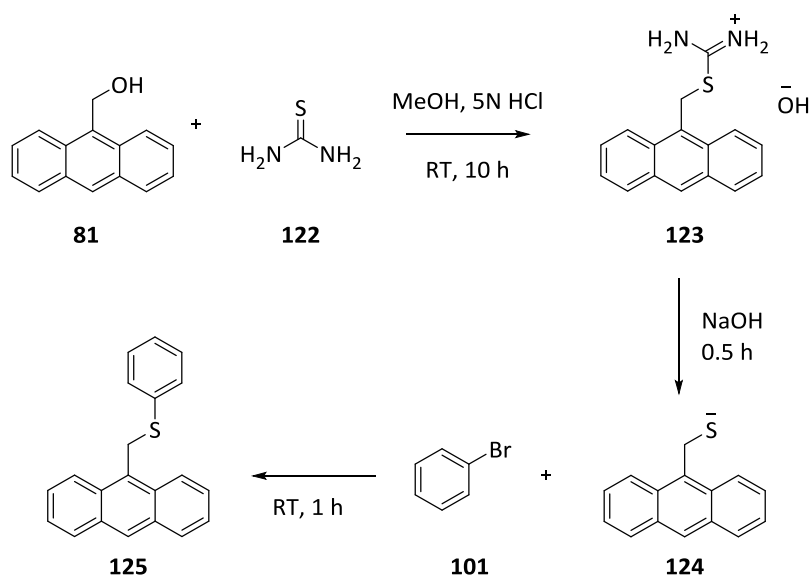


Abbildung 3.40: Thioethersynthese von 9-(Phenylthiomethyl)anthracen (**125**).

Unter Anwendung dieser Strategie wurde 9-(Phenylthiomethyl)anthracen (**125**) ausgehend von 9-Hydroxymethylanthracen (**81**), Thioharnstoff (**122**) und dem entsprechenden Alkylhalogenid **101** synthetisiert. Die Reaktion von **81** mit **122**, unter sauren Bedingungen, führte zur Bildung des Isothiouroniumsalz **123**. Eine Verseifung von **123** sollte das Thiolat **124** liefern. Dieses Zwischenprodukt wurde ferner *in situ* mit Brombenzol (**101**) umgesetzt. Die Reaktion führte laut Gopalakrishnan *et al.*^[151] zu dem Produkt **125** mit einer Ausbeute von 61 %. Die Durchführung dieser Reaktion unter identischen Bedingungen konnte dieses Ergebnis nicht bestätigen. Es war weder möglich, das Produkt **125**, noch das Edukt **81** zu isolieren. Stattdessen konnte das Isothiouroniumsalz **123** mit einer 81 %igen Ausbeute isoliert werden.

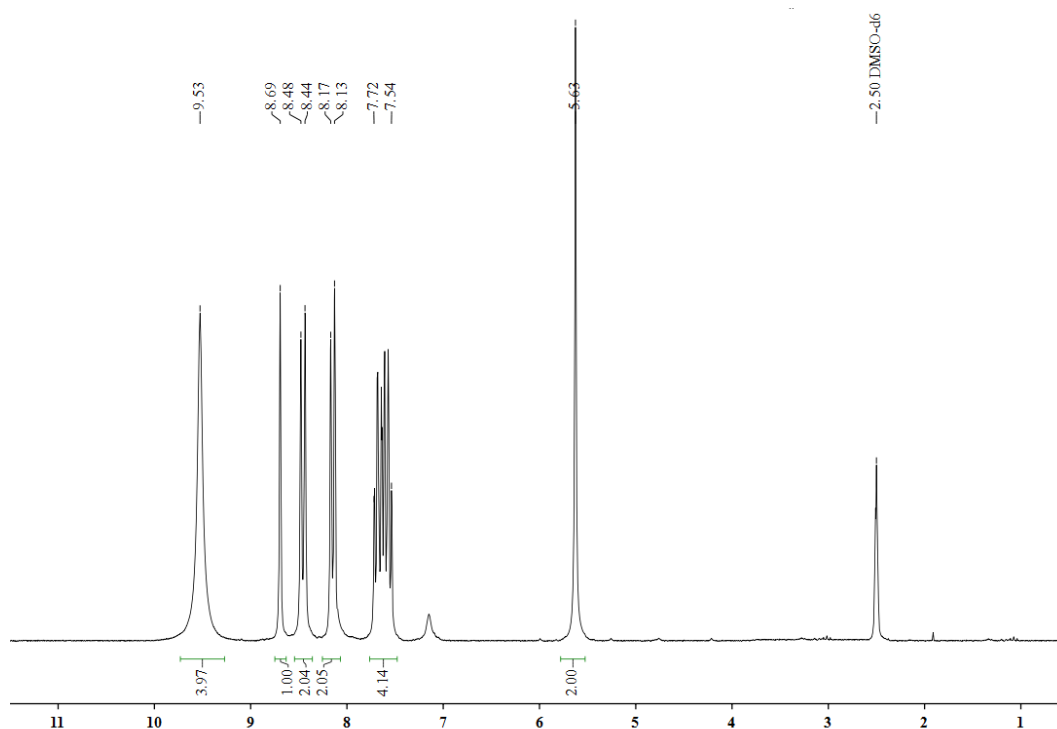


Abbildung 3.41: ^1H -NMR-Spektrum des Isothiuroniumsalzes **123**.

Durch eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 3.41) konnten wieder die zu erwartenden Kopplungsmuster und Verschiebungen 9-substituierter Anthracene **7** beobachtet werden. Zusätzlich war es möglich, die vier Protonen des Thioharnstoffrests mit einer chemischen Verschiebung von 9.53 ppm und einem Integral von vier auszumachen. Die NMR-Daten entsprachen den Werten aus der Literatur.^[150,151]

Berichte über eine Synthese von **125** nach der Williamson-Ethersynthese existieren zum aktuellen Zeitpunkt nicht. Aufgrund der größeren Nucleophilie von Thiolen sollten sie jedoch eine erhöhte Reaktivität in der Williamson-Ethersynthese aufzeigen, weswegen versucht wurde, bereits bekannte synthetische Strategien auf die Reaktion von 9-Mercaptomethylantracen (**118**) mit **101** zu übertragen. Hierzu wurde zunächst **118** über eine zweistufige Synthese dargestellt (Abbildung 3.42).

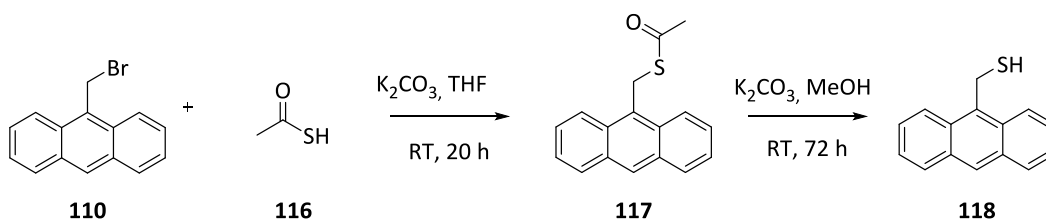


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Synthese von 9-Mercaptomethylantracen (**118**).

Dabei wurde **110** mit Thioessigsäure (**116**) verestert und anschließend basisch zum Thiol **118** verseift. Das Thioacetat **117** konnte mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht den literaturbekannten Daten.^[138] Die nachfolgende Verseifung zum Thiol **118** wurde zunächst mit K_2CO_3 unter basischen Bedingungen in Methanol durchgeführt. Die Base und **117** wurden äquimolar eingesetzt und die Reaktion unter Luftsauerstoff durchgeführt. Allerdings konnte das gewünschte Reaktionsprodukt **118** nicht erhalten werden. Ursache hierfür könnte die Tendenz der Oxidation von Thiolen **126** zu Disulfiden **127** sein (Abbildung 3.43).

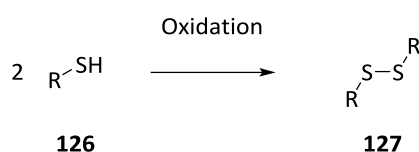


Abbildung 3.43: Oxidation von Thiolen **126** zu Disulfiden **127**.

Ein Beleg für die Bildung eines Disulfids **127** konnte jedoch nicht gefunden werden, da ein spektroskopischer Nachweis aufgrund eines komplexen Aufreinigungsprozesses nicht möglich war. Die Durchführung der Reaktion unter Sauerstoffausschluss (Schutzgasatmosphäre) lieferte zwar das gewünschte Produkt **118**, allerdings wies das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch deutliche Verunreinigungen auf (Abbildung 3.44-A). Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnte das Produkt zwar in einer angemessenen Reinheit isoliert, jedoch lediglich eine Ausbeute von 14 % erzielt werden.

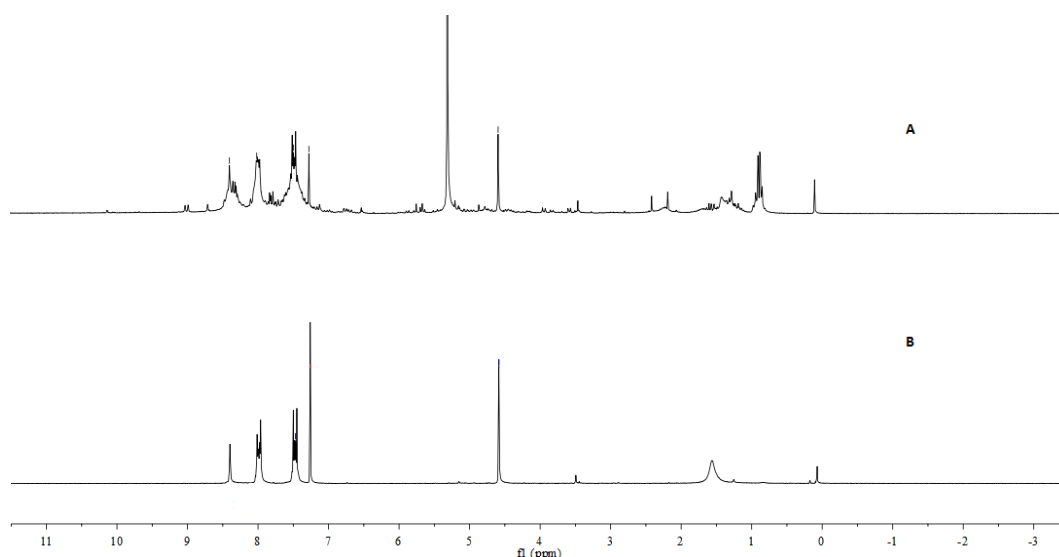


Abbildung 3.44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-Mercaptomethylantracen (**118**) - A= stark verunreinigtes NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden; B= NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden.

Durch die Verlängerung der Reaktionszeit von zwei Stunden auf 16 Stunden konnte jedoch ein deutlich reineres Produktspektrum ohne säulenchromatographische Aufreinigung erhalten werden (Abbildung 3.40-B). Eine Erhöhung der verwendeten Menge an Base auf zwei Äquivalente führte zu einer weiteren Verbesserung des Syntheseergebnisses und lieferte eine Ausbeute von 30 % an **118**. Trotz der durchgeführten Optimierungen konnte ein Großteil des Edukts 9-[(Acetylsulfanyl)methyl]anthracen (**117**) wiedergewonnen werden. Zur Erhöhung des Reaktionsumsatzes wurde deswegen die Reaktionszeit ein weiteres Mal auf 72 Stunden verlängert und durch Zugabe 5 %iger Salzsäure eine Fällung des Produktes **118** erreicht. Mithilfe dieser Veränderungen konnte **118** mit Ausbeuten von 81 % ohne durchzuführende Aufreinigungsprozesse erhalten werden. Im Anschluss wurde **118** entsprechend des letzten Schrittes der Eintopfsynthese (Abbildung 3.42) nach Gopalakrishnan *et al.*^[150] in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Als Hauptprodukt der Reaktion konnte das Edukt **118** in quantitativen Mengen erhalten werden. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit, die Erhöhung der Reaktionstemperatur, noch die Verwendung starker Basen (NaH, Na) führten zu einer erfolgreichen Isolierung des gewünschten Produktes 9-Phenylthiomethylantracen (**125**). Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Reaktion mit dem stark toxischen Thiophenol (**128**) und 9-Bromomethylantracen (**110**) durchgeführt (Abbildung 3.45).

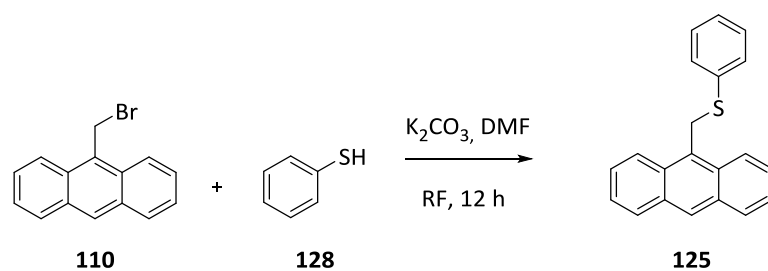


Abbildung 3.45: Alternative Synthese von 9-Phenylthiomethylantracen (**125**).

Auch diese alternative Strategie führte ausschließlich zur Isolierung der Edukte.

Bedingt durch diese Ergebnisse der Thioethersynthese wurde dieser Weg nicht weiterverfolgt. Stattdessen wurde eine formal einfache Synthesestrategie für die Herstellung alternativer photodimerisierbarer Anthracenderivate gewählt. Hierzu sollte die Methode der Thiol-En-Klick-Chemie nach Posner^[151] für die Synthese längerer

Thioether-verbrückter Anthracenderivate (insbesondere 1-Phenoxy-3-[(anthrylmethyl)thio]-2-propan (**130**)) verwendet werden.

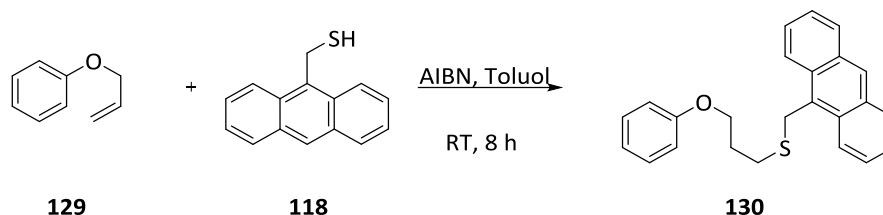


Abbildung 3.46: Thiol-En-Klick-Reaktion zur Synthese von 1-Phenoxy-3-[(anthrylmethyl)thio]-2-propyn (**130**).

Die Reaktion von Thiolen (bspw. **118**) mit Alkenen (bspw. **129**), über einen radikalischen Kettentransfer verlaufend, zeichnet sich durch viele der für Klick-Reaktionen charakteristischen Kriterien aus:

- liefert quantitative Ausbeuten
- benötigt nur geringe Konzentrationen unproblematischer Katalysatoren
- verläuft mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten
- kann entweder in substanz- oder umweltschonenden Lösungsmitteln ausgeführt werden
- erfordert praktisch keine Aufbereitung
- ist unempfindlich gegenüber Luft und Wasser
- liefert ein einzelnes, regioselektives Produkt
- kann auf ein breites Substratspektrum von Thiolen und Alkenen zurückgreifen.

Diese Eigenschaften machen die Thiol-En-Klick-Chemie zu der Reaktion, welche die höchste Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Thioethers der Form **130** liefert. Zur Überprüfung der Effizienz der Thiol-En-Reaktion wurde die Synthese von 1-Phenoxy-3-[(phenylmethyl)thio]-2-propan (**132**) durchgeführt (Abbildung 3.47).

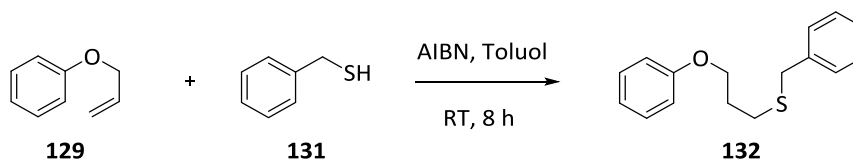


Abbildung 3.47: Syntheschema zur Herstellung von 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (**132**).

Die radikalische Thiol-En-Reaktion (Abbildung 3.47) lieferte das Produkt **132** mit einer Ausbeute von 17 %. Das so erhaltene 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (**132**) konnte mithilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.

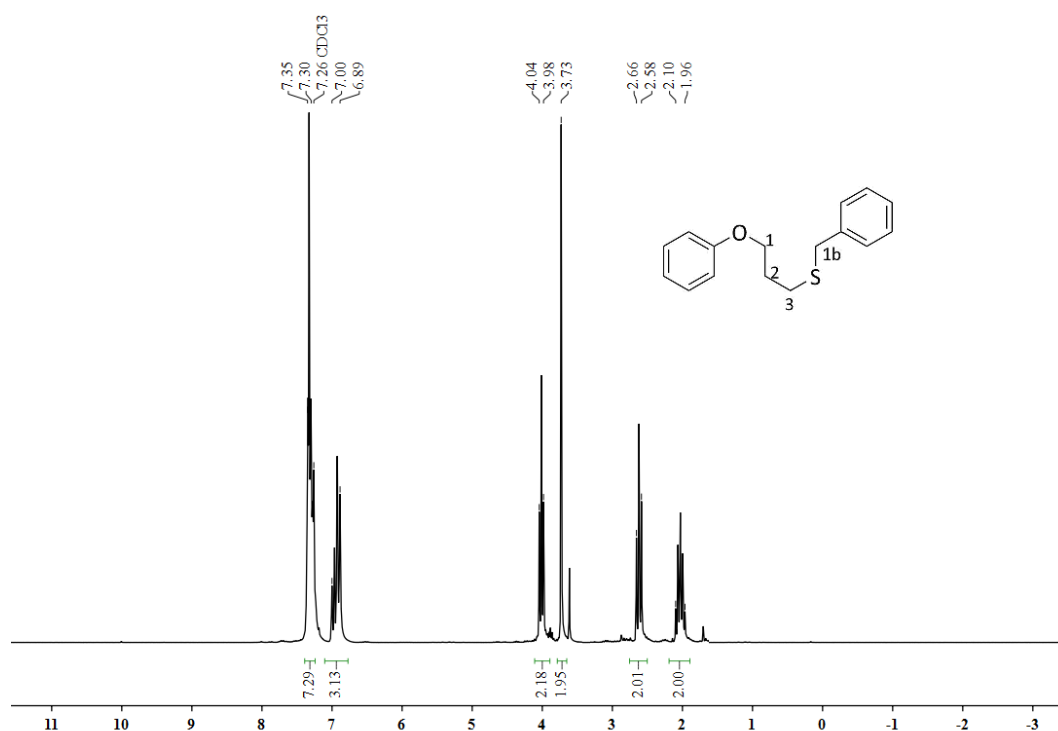


Abbildung 3.48: ¹H-NMR-Spektrum von 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (**132**).

Die erfolgreiche Synthese von 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (**132**) konnte anhand des NMR-Spektrums (Abbildung 3.48) eindeutig nachgewiesen werden. Typische Signale der im Edukt **129** existierenden Allyl-Funktion (diese äußern sich für gewöhnlich in Multipletts bei 5.29 bis 5.51 ppm, 6.01 bis 6.20 ppm und 6.94 bis 7.03 ppm) konnten im dargestellten Spektrum des Produktes **132** nicht wiedergefunden werden. Stattdessen sind dem NMR-Spektrum zwei Etherfunktionen (1 und 3) zu entnehmen. Hierbei ist das Tripletts bei 2.58 bis 2.66 ppm der CH₂-Gruppe (Position 3) in direkter Nachbarschaft zu der Thiofunktion zuzuordnen. Aufgrund des abschirmenden Effekts durch den Sauerstoff befinden sich die CH₂-Protonen der Position 1 weiter hochfeldverschoben bei 3.98 bis 4.04 ppm. Beide Signale sind zu Triplettsstrukturen aufgespalten, welche aus der vicinalen Kopplung zu den mittelständigen CH₂-Protonen (Position 2) resultieren. Diese Protonen hingegen sind als hochfeld-verschobenes Multiplett bei 1.96 bis 2.10 ppm zu finden. Das einzige Singulett des ¹H-NMR-Spektrums kann aufgrund seiner fehlenden Kopplung zu weiteren Protonen und der chemischen Verschiebung von 3.73 ppm dem benzylicischen Proton (1b) zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen beider Phenyleinheiten überlagern sich aufgrund ihrer hohen chemischen Äquivalenz, dadurch

ist kein sauberes Aufspaltungsmuster erkennbar. Trotz alledem konnte das Produkt eindeutig als **132** identifiziert werden.

Aufgrund der recht geringen Ausbeute von 17 % wurden Optimierungen bezüglich der Reaktionsparameter durchgeführt (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Optimierung der Thiol-En-Klick-Reaktion von Benzylmercaptan (**131**) mit Allyloxybenzol (**129**).

Rkt.-Nr.	Rkt.-Temperatur	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	RT ^[a]	8	17
2	RT	16	35
3	RT	32	37
4	RF ^[b]	8	25
5	RF	16	40
6	RF	32	42
7	RF	8 + 8	51
8	RF	8 + 8 + 8	52

[a] RT = Raumtemperatur; [b] RF = Refluxtemperatur

Eine Verdopplung der Reaktionszeit auf 16 Stunden (Tabelle 3.4; Rkt.-Nr. 1 zu Rkt.-Nr.2) führte zu einer Verdopplung der Ausbeute (35 %). Eine neuerliche Verdopplung der Reaktionszeit auf 32 Stunden (Tabelle 3.4; Rkt.-Nr. 3) lieferte jedoch keine nennenswerte Erhöhung der Ausbeute, so dass die Reaktion bei einer Siedetemperatur (RF) von 111 °C durchgeführt wurde (Tabelle 3.4; Rkt.-Nr. 4 bis 6). Hierbei konnten nur geringe Unterschiede zu den bei RT durchgeführten Reaktionen beobachtet werden. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 111 °C konnte davon ausgegangen werden, dass es zu einer Zersetzung des Radikalstarters (AIBN) gekommen ist.^[152] Eine Lösung dieses Problems konnte in einer erneuten AIBN-Zugabe nach einer achtstündigen Reaktionszeit gefunden werden (Tabelle 3.4-Rkt.-Nr. 7). Nach dieser neuerlichen Zugabe einer identischen Menge AIBN (10 mol%) wurde die Reaktion für weitere acht Stunden refluxiert und lieferte eine Ausbeute von 51 %. Eine erneute Zugabe nach acht Stunden (Tabelle 3.4-Rkt.-Nr. 8) lieferte jedoch keine nennenswerte Erhöhung der Ausbeuten, so dass an dieser Stelle keine weiteren Optimierungsversuche unternommen wurden.

Die optimierten Reaktionsbedingungen für die Thiol-En-Chemie zweier Aromaten wurden im Anschluss auf die Synthese von 1-Phenoxy-3-[(anthrylmethyl)thio]-2-propan (**130**) (Abbildung 3.45) übertragen.

Diese Reaktion führte jedoch nicht zu dem Produkt **130**, sondern lieferte ausschließlich die Edukte **129** und **118** in quantitativen Ausbeuten. Weder eine Erhöhung der AIBN-Menge, noch eine Verlängerung der Reaktionszeit vermochte eine Veränderung des Reaktionsergebnisses zu bewirken.

3.2.2 SYNTHESE NEUARTIGER ANTHRACENDERIVATE ALS AUSGANGSVERBINDUNGEN FÜR DIE PHOTOCYCLISIERUNG

Zur Synthese neuartiger Anthracenderivate mit unterschiedlichen Bindungsmotiven wurden einige der in Abbildung 3.32 dargestellten Derivate als Ausgangsverbindungen genutzt. Bei den zu synthetisierenden Verbindungen sollten Amid-Strukturen sowie Triazol als *Spacer* (Abstandhalter) zwischen Anthracen (**64**) und einer Phenylgruppe dienen (Abbildung 3.49).

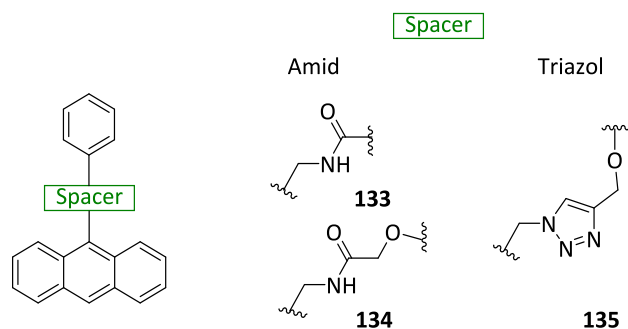


Abbildung 3.49: Vorstellung der *Spacer* zwischen den Anthracen- und Phenyleinheiten neuartiger Anthracenderivate (**133** bis **135**) zur Verwendung in der Photocycloaddition.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit von Triazolverbindungen mithilfe der sogenannten Klick-Chemie konzentrierten sich die ersten Versuche zur Darstellung neuartiger Anthracenderivate auf die synthetische Darstellung von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazole (**135**). Zur Untersuchung optimaler Reaktionsbedingungen sollte zunächst die Synthese von 1-(Phenylmethyl)-4-(phoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**136**) (Abbildung 3.50) durchgeführt werden. Die sich daraus ergebenden Bedingungen sollten auf die Synthese von **135** übertragen werden. Der Begriff Klick-Chemie bezeichnet in diesem Fall die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (Abbildung 3.50) nach Huisgen.^[153,154]

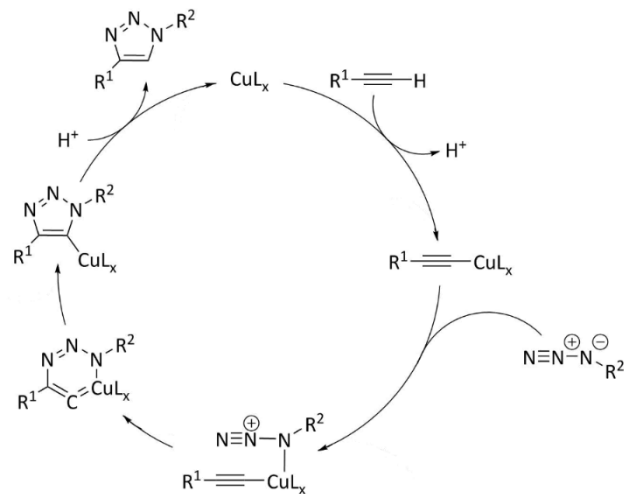


Abbildung 3.50: Katalyse Mechanismus der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition.

Der Reaktionsmechanismus für die kupferkatalysierte Reaktion ist in Abbildung 3.50 dargestellt. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass sie mit einer Vielzahl von Kupferkatalysatoren, Alkinen und Aziden durchführbar sowie lösemittelunabhängig ist und von einer Vielzahl von funktionellen Gruppen nicht gestört wird.^[155] Aufgrund einfacher Produktisolierungen wird die Reaktion häufig in Wasser durchgeführt. Da weder das Testreagenz (Azidomethyl)benzol (**138**), noch 9-Azidomethylantracen (**1414**) eine Löslichkeit in Wasser aufweist, wurden die Reaktionen (Abbildung 3.51) in einem Gemisch aus Chloroform, Ethanol und Wasser (10:1:1) durchgeführt.

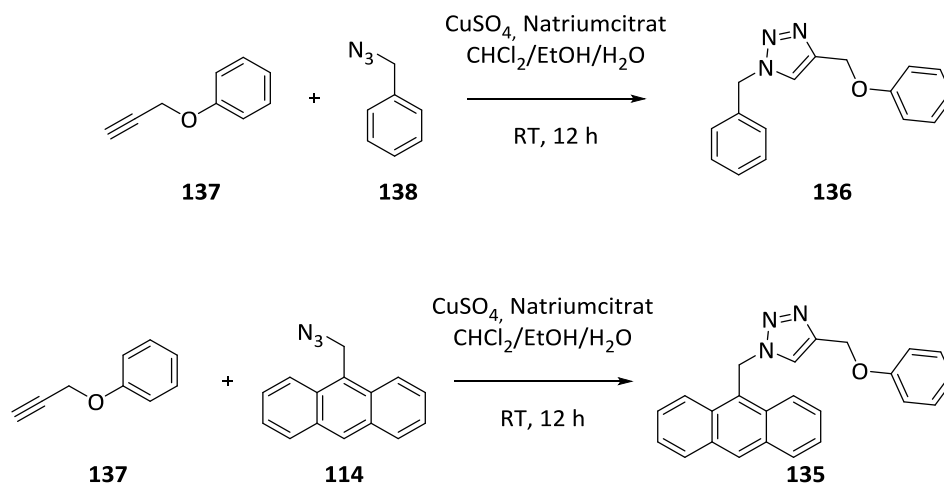


Abbildung 3.51: Durchgeführte 1,3-dipolare Cycloaddition.

Die in Abbildung 3.51 dargestellte Testreaktion zu **136** lieferte alle für eine Klick-Chemie erforderlichen Kriterien. Hierzu gehören (unter anderem):

- eine hohe Ausbeute (86 %)
- einfach Reaktionsbedingungen (niedrige Reaktionstemperatur)
- leicht verfügbare Reagenzien
- Lösungsmittel, die einfache Produktisolierung ermöglichen
- Einfache Aufarbeitung und Isolierung des Produkts (destillative Entfernung der Lösungsmittel und anschließende Trocknung des Produkts **136**)

Mithilfe NMR-spektroskopischer Methoden (Abbildung 3.52) konnte das Produkt **136** eindeutig nachgewiesen werden.

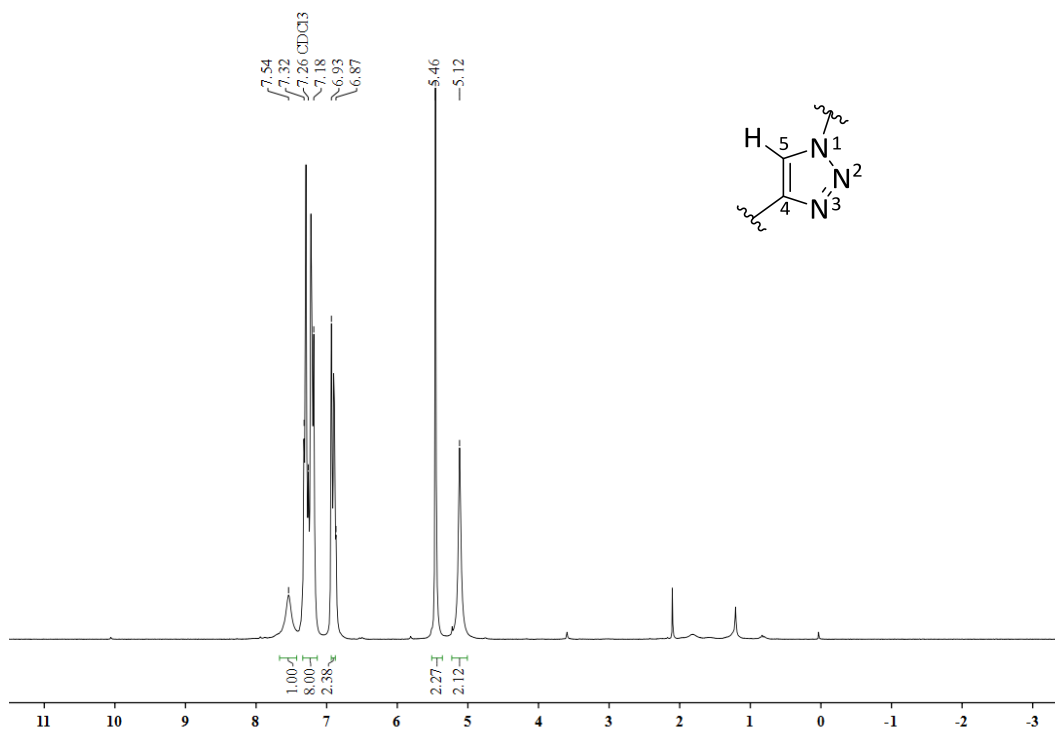


Abbildung 3.52: ¹H-NMR-Spektrum von 1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (**136**).

Das Protonenspektrum (Abbildung 3.52) weist zwei Multipletts im aromatischen Bereich auf (6.87 bis 6.93 ppm und 7.18 bis 7.32 ppm), welche den aromatischen Protonen der Verbindung **136** zuzuordnen sind. Aufgrund der Überlagerung der Signale ist eine Unterscheidung der phenylischen Ringsysteme anhand der NMR-Analyse nicht mehr möglich, jedoch entspricht die Signalintegration der Summe der vorhandenen Protonen. Eine Unterscheidung der beiden CH₂-Gruppen (OCH₂ und die benzylicischen Protonen (Ar-CH₂)) ist anhand des Protonenspektrums möglich. Aufgrund der schwächeren

Abschirmung durch Stickstofffunktionen (im Gegensatz zu Sauerstoff) ist das tieffeldverschobene Signal (5.46 ppm) den benzylichen Protonen zuzuordnen. Dem Protonenspektrum ist weiterhin ein charakteristisches Signal des *Spacers* zu entnehmen. Bei 7.54 ppm findet sich ein verbreitertes Singulett, welches das isolierte Proton in Position 5 zeigt. Aufgrund der erfolgreichen Synthese von **136** wurde versucht, die Strategie auf die Herstellung für 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazole (**135**) zu übertragen (Abbildung 3.53).

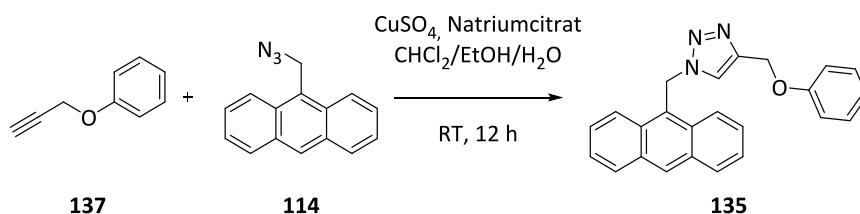


Abbildung 3.53: Schematische Darstellung der Synthese von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**135**).

Die erfolgreiche Synthese von **135** konnte mithilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.

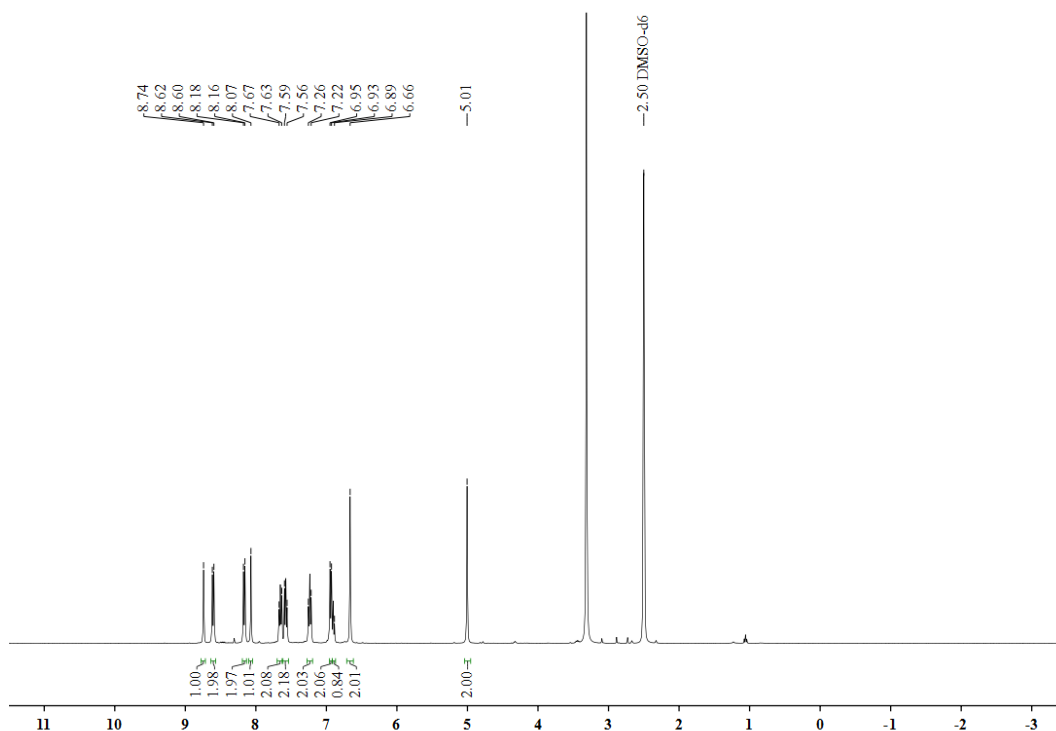


Abbildung 3.54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**135**).

Hierzu gehören die erwarteten Signale für in 9-Position substituierte Anthracene **7** zwischen 7.56 und 7.65 ppm, sowie zwischen 8.16 und 8.75 ppm. Aufgrund der

niedrigen Ausbeute der Verbindung **135** (35 %) wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hierbei sollte die Synthese nur soweit verändert werden, dass sie weiterhin den Kriterien einer Klick-Reaktion entspricht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit reichte bereits zu einer Erhöhung der Produktausbeute aus, deswegen wurde darauf verzichtet, weiterer Optimierungen durchzuführen (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Produktausbeuten der Synthese von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (**135**) nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Rkt.-Nr.	Rkt.-Zeit	Ausbeute
		[%]
1	12 h	35
2	24 h	65
3	48 h	70
4	72 h	73
5	7 d	96

Bei den Untersuchungen ergab eine Reaktionsdauer von sieben Tagen (Tabelle 3.5; Rkt.-Nr. 5) die höchste Ausbeute von 96 %. Dieses Ergebnis konnte in weiteren Reaktionen reproduziert werden.

3.2.2.1 SYNTHESE DER AMIDVERBINDUNGEN

Zur Darstellung der amidverbrückten Anthracene **133** und **134** wurde zunächst ein Standardverfahren der Festphasenpeptidsynthese^[154] verwendet. Hierzu wurden HOBt (Hydroxybenzotriazol) als Aktivierungsreagenz, HBTU (2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexa-fluorophosphat) als Kupplungsreagenz und DIPEA (Diisopropylethylamin) als Base genutzt. Dieses Verfahren wurde zunächst zur Bildung von *N*-Benzylbenzamid (**141**) verwendet, wobei eine Ausbeute von 88 % erzielt werden konnte (Abbildung 3.55).

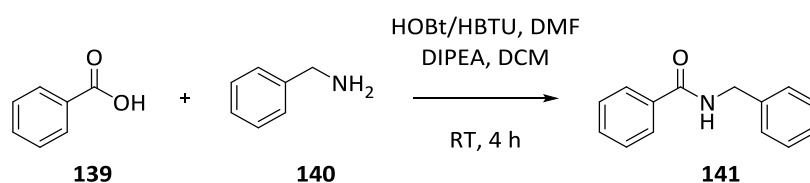


Abbildung 3.55: Syntheschema für die Herstellung von *N*-Benzylbenzamid (**141**).

Diese Strategie wurde anschließend auf die Synthese von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**) übertragen (Abbildung 3.56).

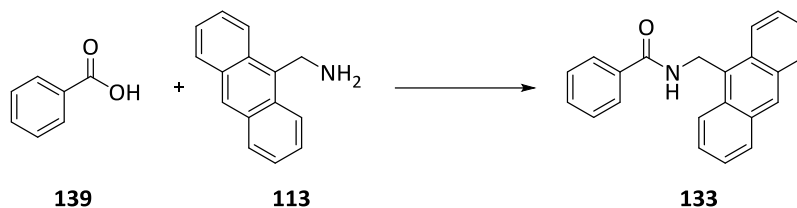


Abbildung 3.56: Syntheschema zur Herstellung von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**128**).

Der gelbe Feststoff **133** konnte durch die Zugabe von Petrolether (PE) 40/60 aus der Reaktionslösung ausgefällt und mithilfe spektroskopischer Methoden untersucht werden.

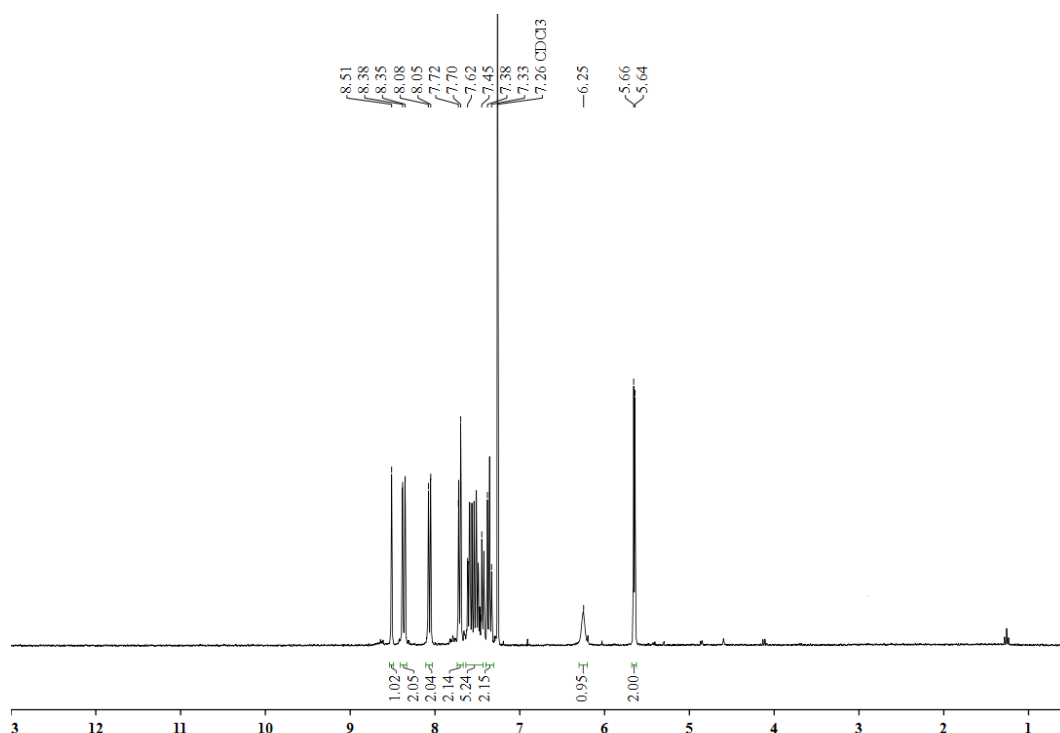


Abbildung 3.57: ¹H-NMR-Spektrum von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.57) weist ein Dublett bei 5.64 bis 5.66 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 4.7$ Hz auf, dies ist begründet in der vicinalen Kopplung von CH₂ zu dem Amid-Proton (NH). Obwohl die Kopplung HN-CH wegen des raschen D-H-Austausches der NH-Protonen normalerweise nicht beobachtbar ist, ist im NMR-Spektrum (Abbildung 3.57) von **133** ein breites Singulett bei 6.25 ppm zu finden und dem Amid-Proton zuzuordnen. Des Weiteren konnte das Singulett bei 8.51 ppm der Position 10 des Anthracengerüsts zugeordnet werden, da dieses Proton keine Kopplungspartner

und als einziges aromatisches Proton keine Signalaufspaltung aufweist. Eine weitere Zuordnung der Protonensignale im Aromatenbereich des Spektrums erwies sich als ein äußerst komplexes Unterfangen, weswegen weitere spektroskopische Methoden genutzt wurden.

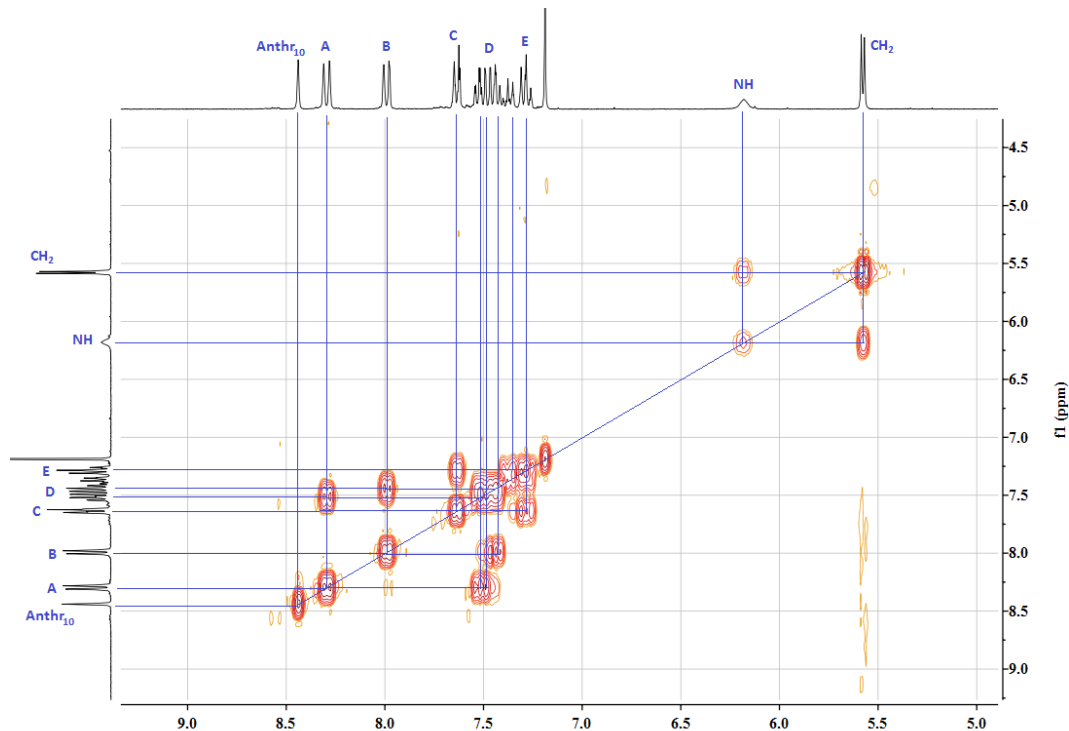


Abbildung 3.58: H,H-COSY-Spektrum von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**).

Anhand des Korrelationsspektrums (Abbildung 3.58) ist die Kopplung der bereits zugeordneten Signale bei 5.64 bis 5.66 ppm (CH_2) und 6.25 ppm (NH) deutlich zu sehen. Das zugeordnete Signal der 10-Position (Anthr_{10} , 8.51 ppm) weist erwartungsgemäß keinerlei Kopplung zu weiteren Protonen des Systems auf. Kopplungen der übrigen aromatischen Signale können mithilfe des H,H-COSY-Spektrums (*correlation spectroscopy*) identifiziert werden. Hierbei finden sich Kopplungen zwischen den Doublets A und B, sowie den Multipletts C und E wieder. Hierin begründet wurde die Annahme geschlossen, dass es sich bei den Protonensignalen A, B, C und E um Protonen der Anthraceneinheit handelt. Durch die Kopplungen des Multipletts D, ausschließlich mit sich selbst, wurde diese Annahme weiterhin bestärkt. Eine genauere Zuordnung war durch die H,H-COSY-Messung jedoch nicht möglich, weswegen ein HSQC-Spektrum (*Heteronuclear single quantum coherence*) zur genaueren Bestimmung genutzt wurde. Hierbei erscheinen nur Signale direkt aneinander gebundener Atome (H-C-Korrelation)

im Spektrum, weshalb in diesem Fall ausschließlich der hier relevante aromatische Bereich in Abbildung 3.59 dargestellt ist.

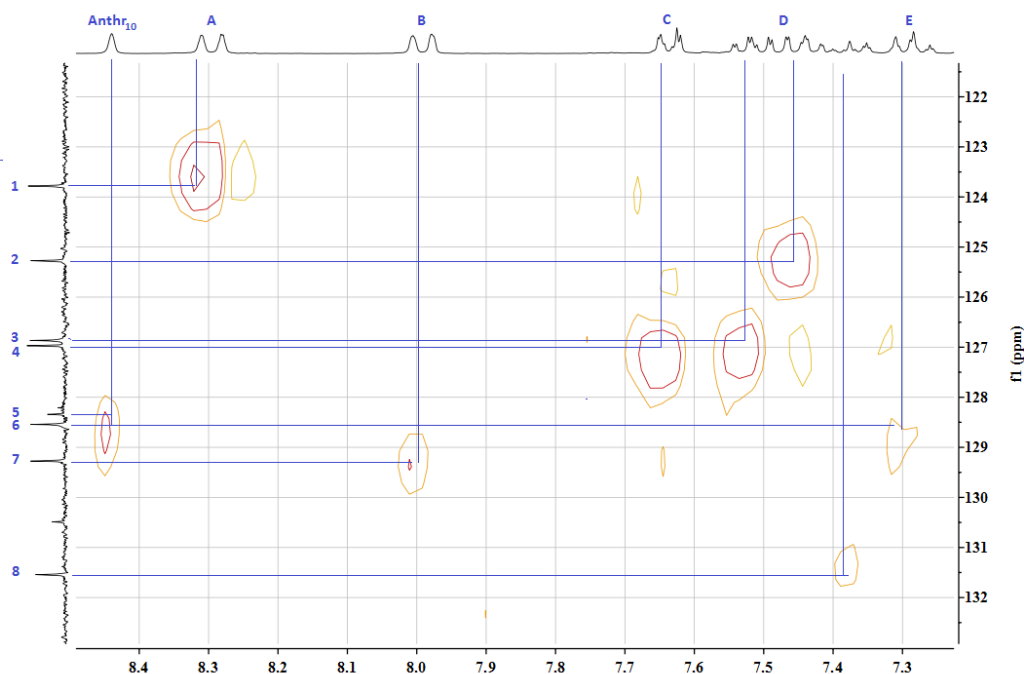


Abbildung 3.59: Ausschnitt des HSQC-Spektrums von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**).

Anhand der Abbildung 3.59 konnten die Protonen ihren zugehörigen Kohlenstoffen zugeordnet werden, wobei eine Zuordnung der einzelnen Signale innerhalb des Moleküls nicht möglich war. Dem HSQC-Spektrum ist jedoch zu entnehmen, dass das Multipllett **D** mit drei voneinander unterscheidbaren Kohlenstoffen (**2**, **3** und **8**) korreliert. Daraus kann geschlossen werden, dass dieses Signal auch drei nicht chemisch-äquivalente Protonen der Verbindung **133** beinhaltet. Dies bestärkt die Vermutung, dass das Multipllett **D** die fünf Protonen der phenylischen Einheit beinhaltet.

Durch massenspektrometrische Untersuchungen (HRMS) konnte ein Massenverhältnis (m/z) von 311.1298 g/mol (berechnet 311.1310 g/mol) und eine Summenformel von $C_{22}H_{17}NO$ gefunden und das Produkt **133** identifiziert werden.

Die Übertragung eines Standardverfahrens aus der Peptidsynthese-Festphasenchemie konnte erfolgreich zur Darstellung von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**) genutzt werden und lieferte eine Ausbeute von 93 %.

Zur Synthese von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**) wurde ein weiterer Syntheseweg (Abbildung 3.60) mit vergleichbaren Ausbeuten (88 % zu 95 %) gewählt. Die Alternativroute verlief über die vorangestellte Synthese von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**).

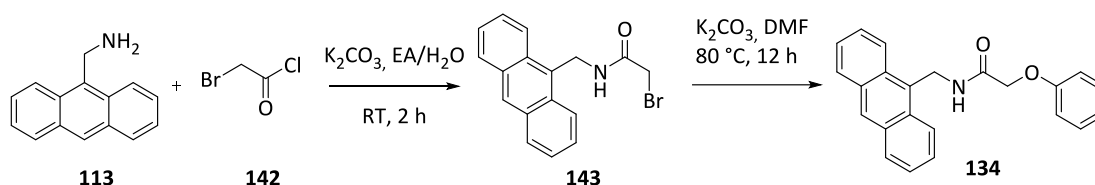


Abbildung 3.60: Syntheseroute zur Herstellung von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**).

Die S_N2 -Reaktion von 9-Aminomethylanthracen (**113**) mit Bromoacetylchlorid (**142**) zu 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) wurde bei Raumtemperatur in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethylacetat (EA) durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktion konnte das Produkt **143** durch die Trennung der organischen und wässrigen Phase sowie die Entfernung des organischen Lösungsmittels in reinem Zustand mit einer sehr guten Ausbeute von 92 % isoliert werden. Eine spektroskopische Untersuchung der Substanz **143** (Abbildung 3.60) ergab das bekannte Aufspaltungsmuster 9-substituierter Anthracene **7**, sowie ein Singulett bei 3.90 ppm für das α -ständige Proton. Das anthrylische Proton liefert, aufgrund der vicinalen Kopplung zum Amid Proton (breites Signal bei 6.59 ppm), ein Dublett bei 5.45 bis 5.48 ppm. Die eindeutige Identifizierung von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) mithilfe des 1H -NMR-Spektrums wurde durch weitere spektroskopische und spektrometrische Methoden bestärkt (Anhang).

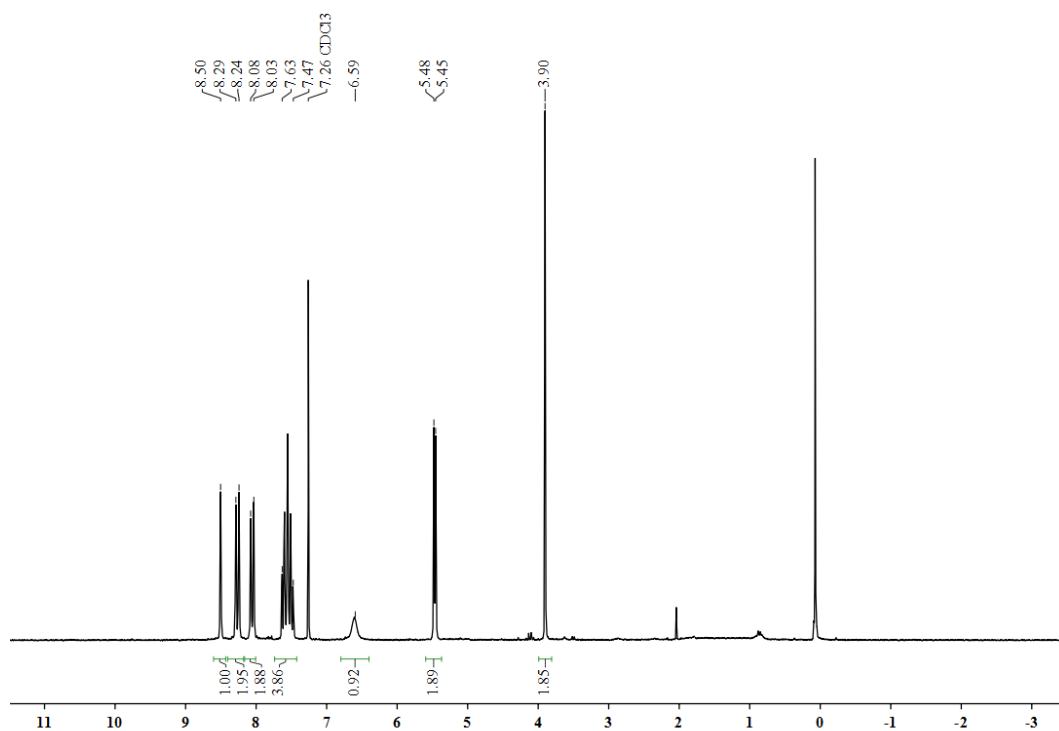


Abbildung 3.61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**).

Durch die hohe Ausbeute, einfache Reaktionsbedingungen, die leichte Verfügbarkeit der Reagenzien sowie keiner Nebenproduktbildung besitzt diese $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zum Zwischenprodukt **143** alle Charakteristika einer Klick-Reaktion.

Im Anschluss wurde 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) in einer Williamson-Ethersynthese mit Phenol (**62**) zu *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**134**) umgesetzt. Diese Synthese lieferte mit einer Ausbeute von 95 % vergleichbare Ausbeuten zur Syntheseroute mithilfe des Festphasenverfahrens (88 %). Sowohl das Produkt **134** als auch seine Reinheit konnte mithilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.

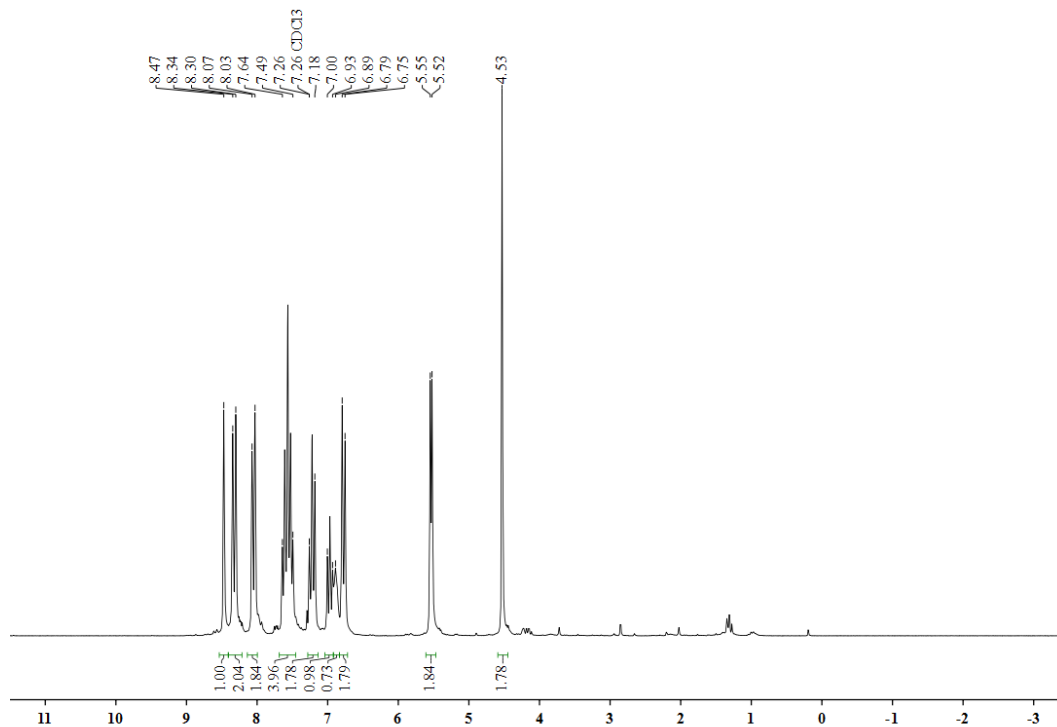


Abbildung 3.62: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**134**).

Aus dem Protonenspektrum von **134** (Abbildung 3.62) können die für 9-substituierte Anthracene **7** charakteristischen Signale entnommen werden. Zusätzlich sind deutliche Signale der phenolischen Gruppe zu finden. Hierzu gehören die zwei Triplets und ein Dublett. Das Dublett bei 6.75 bis 6.79 ppm weist mit einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz und einem Integral von zwei Protonen auf die *ortho*-Positionen des Phenolrings hin. Die Protonen in *meta*-Position hingegen bilden aufgrund der vicinalen Kopplungen zu den *ortho*- sowie der *para*-Protonen ein Triplet mit einem Integral von zwei. Dieses Triplet konnte im NMR-Spektrum mit einer Verschiebung von 7.19 bis 7.26 ppm wiedergefunden werden. Das bei 6.93 bis 7.00 ppm befindliche Protonensignal wird durch das Proton in *para*-Stellung zur Etherfunktion hervorgerufen. Bei genauerer Betrachtung des aromatischen Bereichs konnte das Signal des Amid-Protons (NH) mit einer Tieffeldverschiebung bei 6.79 ppm ausgemacht werden. Der Einfluss dieses NH-Protons sowie der Elektronendichte des Anthracens üben einen abschirmenden Effekt auf die Anthracenyl-Protonen (Anthr-CH₂) aus und führen somit zu einer starken Tieffeldverschiebung. Somit konnte das Signal dieser Protonen als Dublett bei 5.52-5.55 ppm im Spektrum wiedergefunden werden. Das Signal der α -aciden Protonen konnte, wie zu erwarten, als Singulett bei 4.53 ppm ausgemacht werden.

3.2.3 PHOTODIMERISIERUNG VON ANTHRACENDERIVATEN

Die in den vorigen Kapiteln beschriebenen Anthracenderivate sowie die äquivalenten Benzaldehyde wurden im weiteren Verlauf für Photocycloadditionsreaktionen eingesetzt.

Die Bestrahlung 9-substituierter Anthracene in organischen Lösungsmitteln führte typischerweise zur Cycloaddition der aromatischen Ringe an den 9,10-Positionen und dem Erhalt von *head-to-tail*-Cyclomeren. Hierbei konnte auch unter bestimmten Umständen die gleichzeitige Bildung thermisch labilerer *head-to-head*-Cyclomere (*hh*-Cyclomere) nachgewiesen werden.^[115]

In diesem Kapitel werden Cycloadditionen nach literaturbekannten Methoden auf ihre Effizienz bezüglich der Bildung von *hh*-Cyclomeren und ihrer Reproduzierbarkeit untersucht. Weiterhin wurden die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen neuartigen Anthracenderivate und ihre äquivalenten Benzaldehyde auf ihre Cyclisierungseigenschaften hin untersucht. Hierbei sollte vor allem auch der Effekt möglicher Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen auf die Dimerbildung überprüft werden.

3.2.3.1 OPTIMIERUNG UND VALIDIERUNG DER CYCLOADDITION VON 9-HYDROXYMETHYLANTHRACEN (81)

Eines der am häufigsten untersuchten Anthracenderivate ist das 9-Hydroxymethylantracen (**81**). Seine Photocycloaddition wurde nicht nur in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in perfluorierten Copolymeren (bspw. Nafion[®])^[27] sowie Silica-Mikro-reaktoren^[29] durchgeführt.

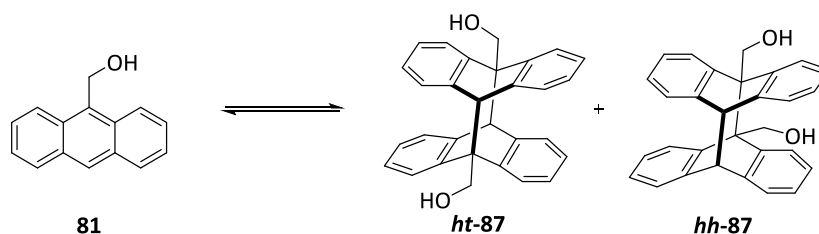


Abbildung 3.63: Photochemische Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (**81**).

Arbeitsgruppen, welche sich mit der Cycloaddition von **81** und anderer Anthracenderivate befasst hatten, verwendeten eine Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (500 W),^[27-29] welche für die im Folgenden beschriebenen Versuche

jedoch nicht zur Verfügung stand. Für die im weiteren Verlauf beschriebenen Photocycloadditionsreaktionen fand eine Apparatur mit einer Quecksilber-Mitteldruckdampfampe (180 W) Verwendung. Die Quecksilberdampfampe wurde dabei über einen Transformator (Trafo) betrieben und befand sich in einem Rohr aus Quarzglas, welches als Lichtfilter diente. Zwischen diesem und einem größeren Quarzglasrohr wurde die Wasserkühlung angeschlossen, um eine Überhitzung zu vermeiden. In unmittelbarer Nähe der Lampe, innerhalb eines Pyrex-Reaktors, wurden die in einem entsprechenden Lösungsmittel gelösten Proben hinzugefügt. Zur externen Kühlung des Systems wurde die gesamte Apparatur in einen mit Eis gefüllten Eimer gesetzt.

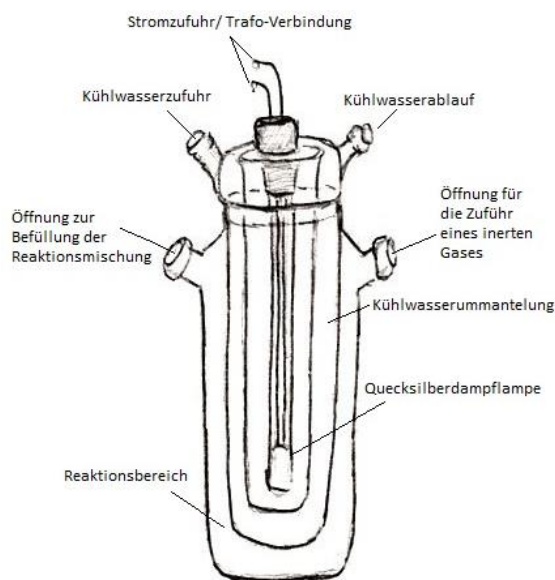


Abbildung 3.64: Photolyse-Apparatur.

Die Emissionswellenlängen der Quecksilber-Mitteldruckdampfampen liegen bei ca. 320 und 365 nm. Aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Hg-Dampfampen wurden zunächst die durch Tung *et al.*^[104] beschriebenen Photocycloadditionsreaktionen mithilfe der zur Verfügung stehenden Quecksilber-Mitteldruckdampfampe (180 W) auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Hierzu wurde 9-Hydroxymethylantracen (**81**) in diversen Lösungsmitteln sowie einer von Tung *et al.*^[103] beschriebenen Mikroemulsion gelöst und nach literaturbekannten Methoden bestrahlt.

Nach Abschluss der Reaktion (Reaktionszeit von zwei Stunden) in Methanol konnte ein farbloser Feststoff an der Wand des Reaktionsgefäßes beobachtet werden. Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnten das Edukt **81** mit einer Ausbeute von

50% und die beiden Produkte (**ht-87** mit einer Ausbeute von 40 % und **hh-87** mit einer Ausbeute von 10 %) isoliert werden. Die Produkte wurden mithilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen identifiziert.

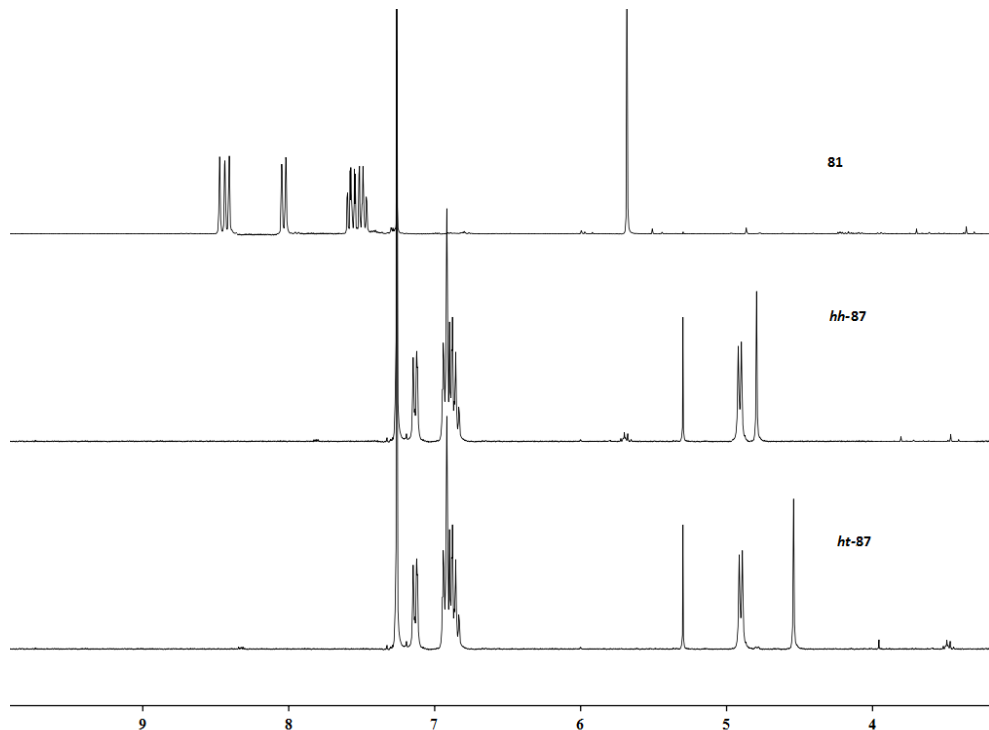


Abbildung 3.65: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Monomers 9-Hydroxymethylantracens (**81**) und der beiden Photocyclomere (9,10[9',10']-Anthracenoanthracen-9,16(10*H*,11*H*)dimethanol (**hh-87**) und 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)dimethanol (**ht-87**).

Ein Vergleich der Protonenspektren (Abbildung 3.65) der Cyclomere (**ht-87** und **hh-87**) und des Monomers **81** zeigte offensichtliche Unterschiede. Die charakteristischen Protonensignale 9-substituierter Anthracene, welche bei 7.45 bis 8.47 ppm zu finden sind, sind in den Spektren der beiden Photodimere (Abbildung 3.63-**hh-105** und **ht-105**) nicht mehr zu erkennen. Dieser Befund ist begründet durch eine veränderte Molekülstruktur, bei welcher das in **104** vorliegende delokalisierte 14 π -Elektronensystem durch die photochemische Verknüpfung in den Dimeren unterbrochen ist und sich zwei isolierte Benzolringe ausbilden. Die chemische Verschiebung des aromatischen Bereichs entspricht in den Spektren beider Cyclomeren (**hh-87**, **ht-87**) der eines 1,2-substituierten Benzols und ist somit, im Vergleich zu **81**, hochfeldverschoben (Multipletts bei 6.95 und 7.14 ppm) vorzufinden. Eine weitere Veränderung ist in der chemischen Verschiebung der Methylenfunktion (CH₂) zu erkennen. Diese konnte einem Signal bei ca. 5.67 ppm zugeordnet werden und erfährt

nun im Produkt eine stärkere Abschirmung, was zu einem Hochfeldshift bis 4.90 ppm führt.

Eine Unterscheidung der beiden Photodimere (**hh-87** und **ht-87**) kann weder durch die Analyse der chemischen Verschiebung aromatischer, noch der CH₂-Protonen erfolgen. Jedoch ist eine Unterscheidung mithilfe der Positionen der Brückenprotonen möglich. Hierbei bewirkt im Falle des *head-to-tail*-Produktes (**ht-87**) die Entschirmung eines der Brückenprotonen durch die Hydroxymethylgruppe (CH₂OH) eine Tieffeldverschiebung, so dass ein Singulett bei 4.54 ppm aufgefunden werden kann. Auf die Brückenprotonen des *head-to-head*-Produktes (**hh-87**) hingegen zeigt die Hydroxymethylgruppe keinerlei Auswirkung, so dass lediglich ein geringerer entschirmender Effekt durch die Aromaten des Systems beobachtet wird. Durch die daraus resultierende Entschirmung der Brückenprotonen rücken diese zu höheren Wellenzahlen (4.80 ppm) als das **ht-87**. Die ermittelten NMR-Daten stimmten mit den Daten aus der Literatur^[102-104] überein, so dass auf weitere spektroskopische Untersuchungen verzichtet wurde.

Eingangs wurde die Photocycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (**81**) in Methanol überprüft. Tung *et al.*^[104] berichteten hierbei von einem *ht/hh*-Verhältnis von 86/14, eine Erwähnung über das Ausmaß der Umsetzung des Eduktes **81** während der Reaktionszeit blieb jedoch aus. Aufgrund des erhaltenen Substanzumsatzes (50%iger Umsatz) wurden Veränderungen bezüglich der Substanzkonzentration und Reaktionsdauer zur Optimierung der Reaktion vorgenommen (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (**81**) in Methanol

Rkt.-Nr.	LM	c [mol/L]	Rkt.-Zeit [h]	<i>ht/hh</i> -Verhältnis (Literatur)	<i>ht/hh</i> -Verhältnis (erzielt)
1	MeOH	2.4×10^{-3}	0.5	86/14 ^[104]	80/20
2	MeOH	2.4×10^{-3}	1	-	81/19
3	MeOH	2.4×10^{-3}	2	-	85/15
4	MeOH	2.4×10^{-3}	4	-	85/15
5	MeOH	2.4×10^{-3}	8	-	86/14
6	MeOH	4.8×10^{-3}	2	-	85/15
7	MeOH	4.8×10^{-3}	4	-	86/14
8	MeOH	4.8×10^{-3}	6	-	88/12
9	MeOH	4.8×10^{-3}	8	-	90/10

Bei einer Durchführung der Reaktion unter den angegebenen Bedingungen mit einer Hg-Mitteldruckdampflampe (180 W) konnte ein *ht/hh*-Verhältnis von 80/20 (Tabelle 3.6; Rkt.-Nr. 1) beobachtet werden, jedoch lediglich mit einem Substanzumsatz von 50 %. Ausgehend von einem quantitativen Umsatz bei der Reaktion der Arbeitsgruppe Tung wäre eine mögliche Erklärung für den erzielten Umsatz (50 %), dass die Reaktionslösung trotz Wasserkühlung so stark erhitzt wurde, dass eine Rückreaktion der Photodimere stattgefunden hat. Durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der photochemischen Cycloaddition von 9-Hydroxymethyl-anthracen (**81**) so weit herabgesetzt wird, dass die gewählte Reaktionszeit für eine vollständige Dimerisierung nicht ausreichend ist. Aufgrund dieser Vermutungen wurde die Reaktionszeit zunächst verdoppelt und die Reaktion unter regelmäßiger Erneuerung der äußeren Eiskühlung durchgeführt (Tabelle 3.6; Rkt.-Nr.2). Diese Maßnahmen führten zu einem *ht/hh*-Verhältnis von 81/19 und einem Umsatz von 85 %. Durch eine neuerliche Verdoppelung der Reaktionszeit auf zwei Stunden (Tabelle 3.6; Rkt.-Nr. 3) konnte der Umsatz nicht weiter erhöht werden, das Verhältnis der beiden Photodimere hingegen entsprach weitestgehend dem durch Tung beschriebenen Verhältnis (Tabelle 3.6; Rkt.-Nr.1). Weitere Verlängerungen der Reaktionszeit führten weder zu einer Veränderung des Reaktionsumsatzes, noch der Produktverhältnisse.

Im weiteren Verlauf wurde die Konzentration der Reaktionslösung verdoppelt. Die Erhöhung der Konzentration führte nicht zu einem Anstieg der umgesetzten Substanzmenge, jedoch ab Reaktionszeiten von sechs Stunden (Tabelle 3.6; Rkt.-Nr. 8) zu einer deutlichen Verschiebung des Gleichgewichts auf die Bildung des *ht*-Cyclomers **ht-87**. Eine Reaktionszeit von acht Stunden lieferte hierbei ein *ht/hh*-Verhältnis von 90/10.

Im weiteren Verlauf wurde die Photocyclisierung von **81** in verschiedenen Reaktionsmedien durchgeführt und das Verhältnis der Cyclomere **ht-87** und **hh-87** mit den in der Literatur beschriebenen Werten verglichen.

Tabelle 3.7: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (**81**) in weiteren Lösungsmitteln

Rkt.-Nr.	LM	c [mol/L]	Rkt.-Zeit [h]	<i>ht/hh</i> - Verhältnis (Literatur)	<i>ht/hh</i> - Verhältnis (erzielt)
1	Mikroemulsion	2.4×10^{-3}	0.5	10/90 ^[103]	-
2	DCM	2.4×10^{-3}	2	58/42 ^[104]	55/45
3	DCM	2.4×10^{-3}	4	-	57/43
4	DCM	2.4×10^{-3}	8	-	57/43
5	Et ₂ O	2×10^{-3}	2	93/7 ^[102]	>98/2
6	Et ₂ O	2×10^{-3}	4	-	>98/2
7	Et ₂ O	2×10^{-3}	8	-	>98/2
8	Et ₂ O	2.4×10^{-3}	8	-	>98/2

Die erzielte Regioselektivität des *hh*-Produktes **hh-87** unter Verwendung einer Mikroemulsion (eine detaillierte Vorschrift zur Herstellung dieser Mikroemulsion kann dem Anhang 7.1 entnommen werden) ist in elektrostatischen und sterischen Effekten der funktionellen Gruppe (Hydroxylgruppe) begründet.

Bei der Mikroemulsion handelt es sich um ein Dreikomponentengemisch (Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT), Wasser und DCM). Wird **81**, welches einen polaren Substituenten trägt, in die Wasser-Öl-Mikroemulsion (W/O-Mikroemulsionen) eingebaut, konzentriert sich das Substrat an der Grenzfläche der Tenside in der wässrigen Phase. Die Moleküle werden so angeordnet, dass sich der Anthracenanteil in

der hydrophoben organischen Phase (DCM), der polare Substituent jedoch zur wässrigen Phase hin orientiert. Diese Vororientierung sollte die Bildung des *hh*-Photocyclomers **hh-87** begünstigen und die Erhöhung der lokalen Konzentration bewirken.

Aufgrund des Verhältnisses von **ht-87** zu **hh-87** (10/90) unter der Verwendung der Mikroemulsion (Tabelle 3.7; Rkt-Nr. 1) wurde diese Reaktion ebenfalls einer Überprüfung unterzogen. Tung *et al.*^[103] beschrieben, dass **81** leicht in die Mikroemulsion integriert werden konnte und so eine optische transparente Lösung erhalten wurde. Diese Beobachtung konnte jedoch bei der Vorbereitung der Reaktionslösung nicht bestätigt werden. Stattdessen wies die Lösung eine milchige Trübung auf, welche trotz mehrfacher Ultraschallbehandlung keine Klärung aufzeigte. Die Reaktionsmischung wurde dennoch bestrahlt, mit dem Ergebnis einer schlecht löslichen klebrigen Substanz, welche aufgrund ihrer Beschaffenheit nicht weiter untersucht werden konnte.

Die durchgeführten Cycloadditionen in DCM und Et₂O bestätigten jedoch in vollem Umfang die Ergebnisse von Tung *et al.*^[103] Bemerkenswerte, jedoch bisher nicht beschriebene Ergebnisse konnten bei Reaktionen in Et₂O (Tabelle 3.7; Rkt.-Nr. 5-8) erhalten werden, da in allen Reaktionen **ht-87** aus der Reaktionslösung ausfiel. Hierbei konnte die Ausbeute von

ht-87 durch Veränderungen der durch Tung *et al.*^[102] beschriebenen Reaktionsbedingungen erhöht werden. So war es möglich das *ht*-Produkt in Ausbeuten von bis zu 40 % zu isolieren.

Tabelle 3.8: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (**81**) unter veränderten Reaktionsbedingungen

Rkt.-Nr.	Lösungsmittel	Konzentration c [mol/L]	Rkt.-Zeit [h]	Ausbeute <i>ht</i> -105 [%]
14	Et ₂ O	2x10 ⁻³	2	10
15	Et ₂ O	2x10 ⁻³	4	15
16	Et ₂ O	2x10 ⁻³	8	30
17	Et ₂ O	2.4x10 ⁻³	8	40
18	Et ₂ O	2.4x10 ⁻³	12	40

Durch die Verlängerung der Reaktionszeit und einer Erhöhung der Substanzkonzentration (Tabelle 3.8) konnte eine Erhöhung der Ausbeute erzielt werden. Hierbei führte eine Reaktionszeit von acht Stunden zu einer maximalen Produktausbeute von 40 % des *ht*-Cyclomers **ht-87**. Die Reinheit des auf diese Weise erhaltenen Produktes **ht-87** konnte mithilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Die noch in Lösung befindliche Substanz wurde ebenfalls eingedampft und spektroskopisch untersucht. Das dabei erhaltene ¹H-NMR-Spektrum lieferte trotz der sehr geringen Substanzmenge (ca. 12 mg) ein komplexes Aufspaltungsmuster, welches nicht weiter untersucht wurde, da kein eindeutiger Nachweis über das Vorhandensein des Eduktes **81** erbracht werden konnte. Weder chromatographische Aufreinigungsmethoden, noch eine Kristallisation des durch das Eindampfen der Reaktionslösung isolierten Feststoffs lieferten ein auswertbares Protonenspektrum, weshalb auf weitere Aufarbeitungsmethoden verzichtet wurde.

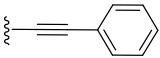
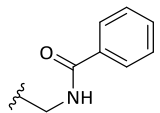
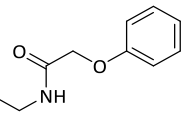
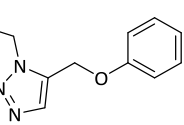
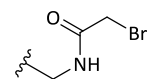
Aufgrund des 80 %igen Substanzumsatzes der Cycloaddition in Et₂O bei einer Reaktionszeit von acht Stunden und der einfachen Isolierung eines Regioisomers wurden weitere Photoadditionsreaktionen nach den so ermittelten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

3.2.3.2 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR PHOTOCYCLOADDITION 9-SUBSTITUIERTER ANTHRACENDERIVATE

Aufgrund der beobachteten Regioselektivität der Cycloaddition von Anthracenderivaten konnte ein großer Einfluss elektrostatischer und sterische Effekte auf die Vororientierung der Moleküle beobachtet werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden orientierende Versuche bezüglich der regioselektiven Synthese isolierbarer Cyclomere durchgeführt. Hierzu sollten Cycloadditionsreaktionen derivatisierter Anthracene durchgeführt und daraus der Einfluss abstoßender und anziehender Wechselwirkungen funktioneller Gruppen auf regioselektive Synthesen übertragen werden.

Hierzu wurden die in Tabelle 3.9 dargestellten Anthracenderivate zunächst synthetisiert und die Erfolgchancen einer regioselektiven Cycloaddition überprüft.

Tabelle 3.9: Übersicht der durchgeführten Photodimerisierungsreaktionen der Anthracenderivate

Rkt-Nr.	R	X	ht-X	hh-X
1*	-CH ₂ OH	81	ht-87	hh-87
2*	-Br	96	ht-144	hh-144
3*		102	ht-145	hh-145
4*	-C ₆ H ₅	107	ht-146	hh-146
5	-CH ₂ Br	110	ht-147	hh-147
6*	-CH ₂ NH ₂	113	ht-148	hh-148
7	-CH ₂ N ₃	114	ht-149	hh-149
8*	-CH ₂ O(C ₆ H ₅)	115	ht-150	hh-150
9	-CH ₂ SH	118	ht-151	hh-151
10		133	ht-152	hh-152
11		134	ht-129	hh-129
12		130	ht-153	hh-153
13		143	ht-155	hh-155

*literaturbekannte Photodimerisierungsreaktion

3.2.3.3 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR PHOTOCHEMISCHEN CYCLOADDITION UND STERISCHEN HINDERUNG

Der Begriff der sterischen Hinderung wurde erstmals 1894 von Meyer^[156] geprägt, welcher beobachtete, dass manche Reaktionen deutlich langsamer abliefen, sobald sich das reaktive Zentrum in der Nähe raumfordernder Gruppen befand. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden die ersten orientierenden Versuche an Anthracenderivaten mit sich räumlich hindernden sperrigen Substituenten durchgeführt. Hierzu wurden orientierende Versuche zur Cycloaddition der in Tabelle

3.10 aufgeführten Derivate durchgeführt. Hierbei wurden die bereits im Vorfeld ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen verwendet.

Tabelle 3.10: Übersicht der durchgeführten Cycloadditionsreaktionen zur Prüfung des Einflusses auf die Regioselektivität sterisch hindernder Substituenten

Rkt.-Nr.	R	X	Isoliertes Cyclomer	Ausbeute [%]
1*	-CH ₂ OH	81	<i>ht-87</i>	40
2*	-Br	96	<i>ht-144</i>	22
3	-CH ₂ Br	110	<i>ht-147</i>	35
4*	-CH ₂ NH ₂	113	<i>ht-148</i>	25
5	-CH ₂ N ₃	114	<i>ht-149</i>	-
6	-CH ₂ SH	118	<i>ht-151</i>	34

*literaturbekannte Photodimerisierungsreaktion

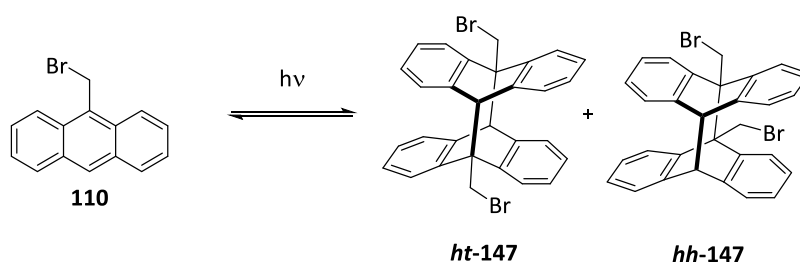
Die erfolgreichen isolierten *ht*-Cyclomere konnten in allen Fällen durch Kristallisation aus der jeweiligen Reaktionslösung erhalten werden. Dabei konnte in allen Fällen bloß das *ht*-Cyclomer isoliert und die Edukte durch Eindampfen der Reaktionslösungen zurückgewonnen werden. Die Identifizierung der Cycloadditionsprodukte erfolgte durch spektroskopische Methoden und lieferte durch die charakteristische Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonensignale einen eindeutigen Nachweis für die Bildung eines Photodimers.

Tabelle 3.11: Charakteristika einiger Cyclomere und die erzielten Ausbeuten der Cycloadditionen

Rkt.-Nr.	R	Regioisomer	Chem. Verschiebung der	Ausbeute [%]
1*	-CH ₂ OH	<i>ht-87</i>	4.54	40
2*	-Br	<i>ht-144</i>	5.34	22
3	-CH ₂ O(C ₅ H ₆)	<i>ht-146</i>	-	-
4	-CH ₂ Br	<i>ht-147</i>	4.52	35
5*	-CH ₂ NH ₂	<i>ht-148</i>	4.53	25
6	-CH ₂ N ₃	<i>ht-149</i>	-	
7	-CH ₂ SH	<i>ht-151</i>	4.54	34

*literaturbekannte Photodimerisierungsreaktion

Die NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 3.11) der Cyclomere *ht-87*, *ht-144* und *ht-148* entsprachen den Literaturdaten und dienten daher als eindeutiger Nachweis für die Bildung der Produkte. Der Nachweis der literaturunbekannten Cyclomere *ht-147* und *ht-151* konnte durch die Verwendung weiterer spektroskopischer Methoden erbracht werden. Hierbei wurde zunächst das Protonenspektrum des Cycloadditionsproduktes der Reaktion von 9-Bromo-methylantracen (**110**) analysiert.


Abbildung 3.66: Reaktionsschema der Photocyclisierung von 9-Bromomethylantracen (**110**).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.67) wies dabei die erwähnten charakteristischen hochfeldverschobenen aromatischen Protonensignale (6.84-7.13 ppm) photodimerisierter Anthracene auf. Gleichzeitig konnte ein Singulett (3.01 ppm) mit einer Signalintegration von vier Protonen beobachtet werden. Trotz der vermeintlich starken Hochfeldverschiebung im aliphatischen ppm-Bereich konnte aufgrund der

Signalintegration davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Signal um die anthrylischen CH₂-Protonen handelte. Die Brückenprotonen der beiden Cyclomere stellten bei einer spektrometrischen Analyse die einzig verbliebenen aliphatischen Protonen dar. Die Analyse des Protonenspektrums wies dabei ein Singulett mit einer Signalintegration von zwei Protonen bei 4.52 ppm auf, welches den Brückenprotonen zugeordnet wurde.

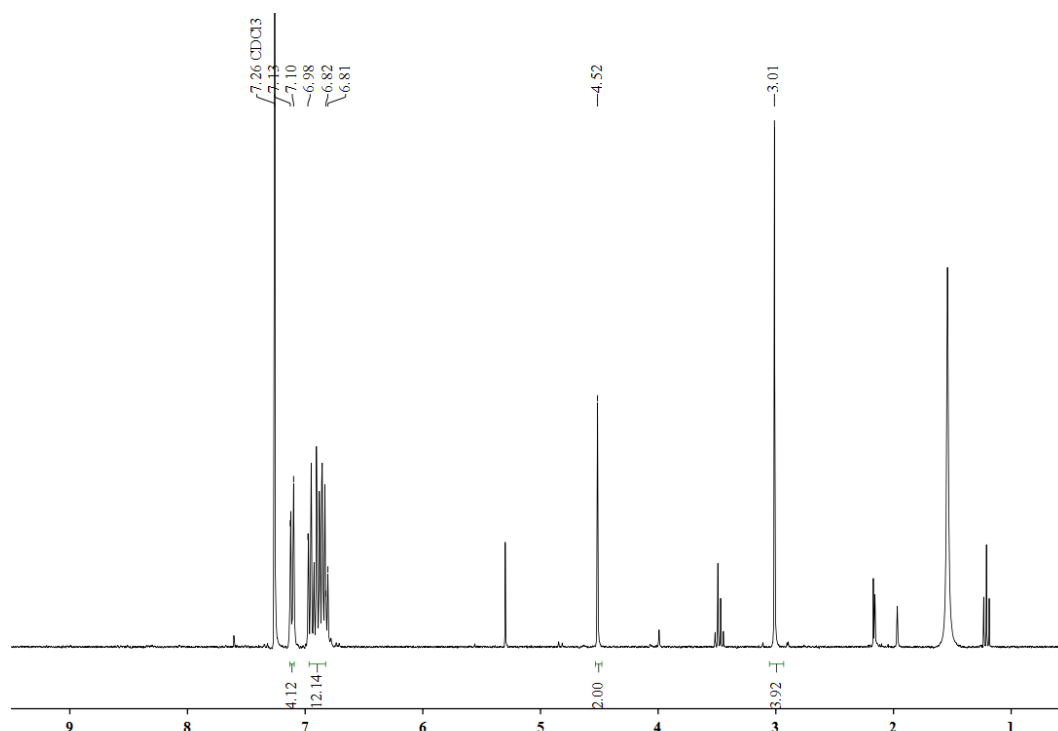


Abbildung 3.67: ¹H-NMR-Spektrum der Cycloaddition von 9-Bromomethylanthracen (110).

Trotz der Identifikation eines Cycloadditionsproduktes war an dieser Stelle der Analyse keine eindeutige Zuordnung des Regioisomers möglich. Die Verwendung eines selektiven NOE-Experiments (Kern-Overhauser-Effekt; engl. *nuclear Overhauser effect*) konnte jedoch zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Diese Art der spektroskopischen Untersuchung verläuft über die selektive Anregung eines ausgewählten Protons, die in einer Signalerhöhung der räumlich benachbarten Protonen resultiert (NOE-Effekt).

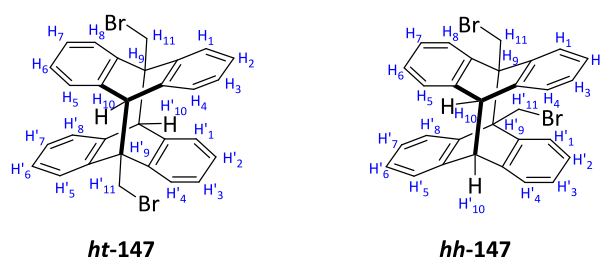


Abbildung 3.68: Nummerierung der Protonen der Photocyclomere **ht-147** und **hh-147**.

Die Stellung der Methylenprotonen (H_{11} und H'_{11}) zueinander bzw. zu den Brückenprotonen (H_{10} und H'_{10}) konnte durch das durchgeführte NOE-Experiment belegt werden. Durch die selektive Anregung der Brückenprotonen (H_{10} und H'_{10}) mit einer chemischen Verschiebung von 4.52 ppm konnte im selektiven NOE-Experiment (Abbildung 3.69) eine Resonanz der Protonen H_{11} und H'_{11} sowie einiger aromatischer Protonen (ca. 6.98 ppm) detektiert werden. Diese Beobachtungen sind ein Beleg für die räumliche Nähe sowohl der Brückenprotonen zu den Methylenprotonen als auch der Brückenprotonen zu Protonen des aromatischen Systems. Bei Letzteren ist davon auszugehen, dass diese Resonanz aufgrund der räumlichen Nähe der Brückenprotonen (H_{10} und H'_{10}) zu den aromatischen Protonen H_4 und H_5 bzw. H'_1 und H'_8 zu beobachten ist.

Weiterhin konnte durch die selektive Anregung der Methylenprotonen (H_{11} und H'_{11}) eine Resonanz zu den Brückenprotonen (H_{10} und H'_{10}) und zu einigen aromatischen Protonen des Systems beobachtet werden.

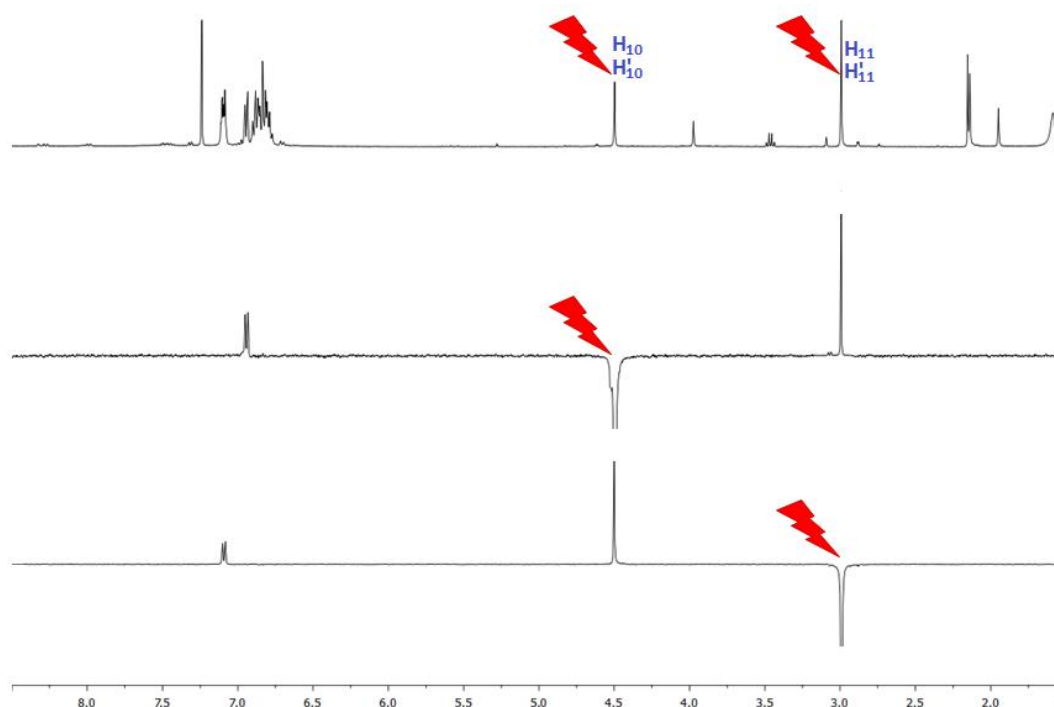


Abbildung 3.69: Selektives NOE-Spektrum von 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)dibrommethan (**ht-147**).

Aufgrund NOE-Analyse konnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei dem isolierten Cyclomer um das entstandene 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)dibrommethan (**ht-147**) handelte. Im Falle des 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10*H*,11*H*)-dibrommethan (**hh-147**) wäre aufgrund der räumlichen Entfernung keine Resonanz der Brückenprotonen (H₁₀ bzw. H'₁₀) zu den Methylenprotonen (H₁₁ bzw. H'₁₁) zu beobachten.

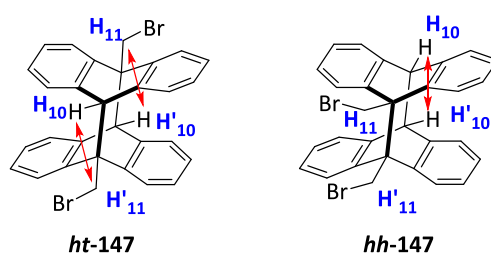


Abbildung 3.70: Darstellung der Wechselwirkung räumlich benachbarter Protonen in **ht-147** und **hh-147**.

Durch die verwendeten spektroskopischen Untersuchungen konnte eindeutig das hat-Produkt mit einer Ausbeute von 35 % nachgewiesen werden.

Das Cycloadditionsprodukt der Reaktion von **118** bildete, ebenso wie die bereits erwähnten Anthracenderivate, einen kristallinen Feststoff, welcher nach Abschluss der Reaktionszeit durch Filtration isoliert werden konnte.

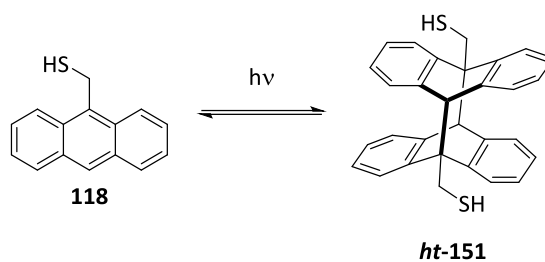


Abbildung 3.71: Schematische Darstellung der Cycloaddition von 9-Mercaptomethylantracen (**118**).

Der farblose Feststoff wurde, trotz seines schlechten Löslichkeitsverhaltens spektroskopisch untersucht und lieferte ebenfalls stark hochfeldverschobene aromatische Signale bei 6.84-7.12 ppm. Basierend auf der Zuordnung der Methylenprotonen (4.90 ppm) wurden die beiden Brückenprotonen dem Singulett bei 4.54 ppm zugeordnet.

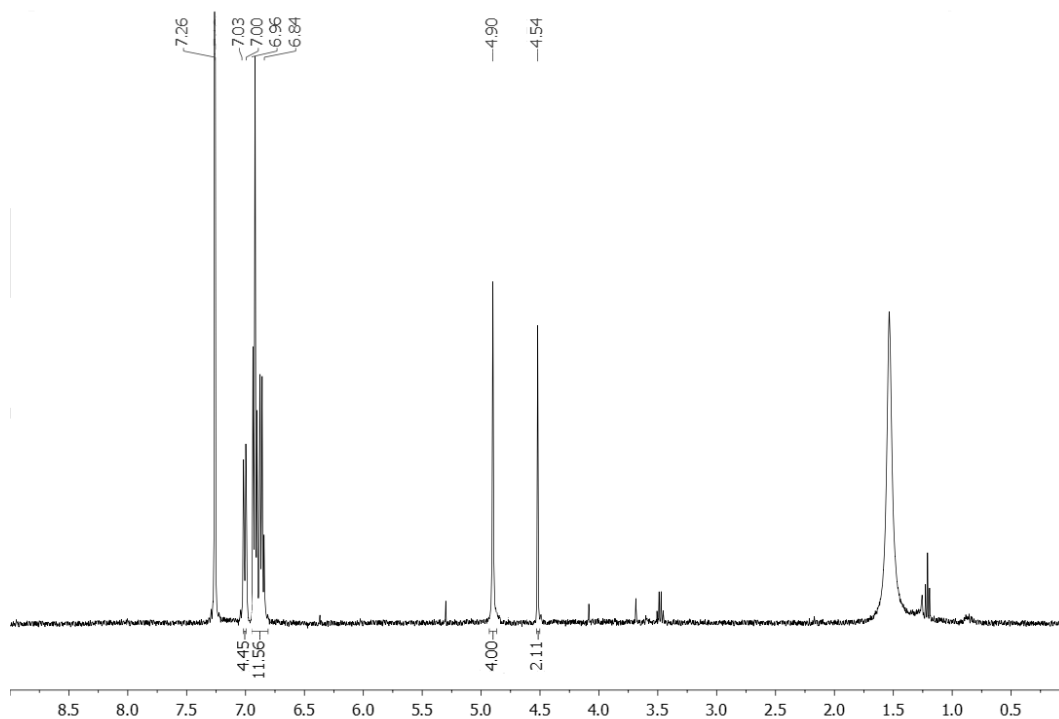


Abbildung 3.72: ^1H -NMR-Spektrum von der Cycloaddition von 9-Mercaptomethylantracen (**118**).

Die Analyse des Protonenspektrums (Abbildung 3.72) lieferte zwar einen Beleg für eine erfolgreiche Photocycloaddition von 9-Mercaptomethylantracen (**118**), es konnte jedoch keine Aussage über die Regioselektivität der Reaktion getroffen werden. Ein Vergleich mit literaturbekannten Messdaten konnte nicht herangezogen werden, da zum aktuellen Zeitpunkt keine Berichte über die Cycloaddition der Verbindung **118**

publiziert wurden. Zur Bestimmung des vorliegenden Regioisomers wurde auch hier eine selektive NOE-Untersuchung durchgeführt.

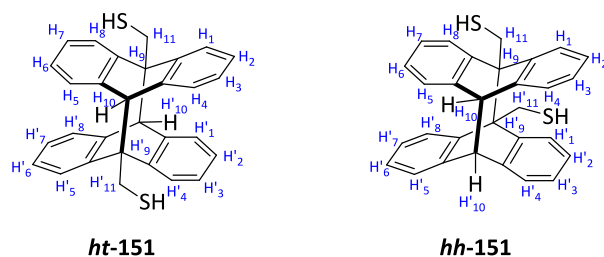


Abbildung 3.73: Nummerierung der Protonen der Photocyclomere.

Zunächst konnte durch die selektive Anregung der beiden aliphatischen Signale (4.54 ppm und 4.90 ppm) eine Resonanz zu den aromatischen Protonen festgestellt werden (Abbildung 3.74), so dass davon ausgegangen werden konnte, dass die Protonensignale korrekt zu geordnet wurden. Die selektive Anregung der beiden Singulettis in diesem Experiment sollte im Falle der Bildung des *ht*-Cyclomere (**ht-151**) eine Resonanz der Methylenprotonen H₁₁ und H'₁₁ zu den Brückenprotonen H₁₀ und H'₁₀ aufweisen. Diese Resonanz konnte im selektiven NOE-Experiment beobachtet werden, so dass von einer räumlichen Nähe dieser Protonen ausgegangen werden konnte.

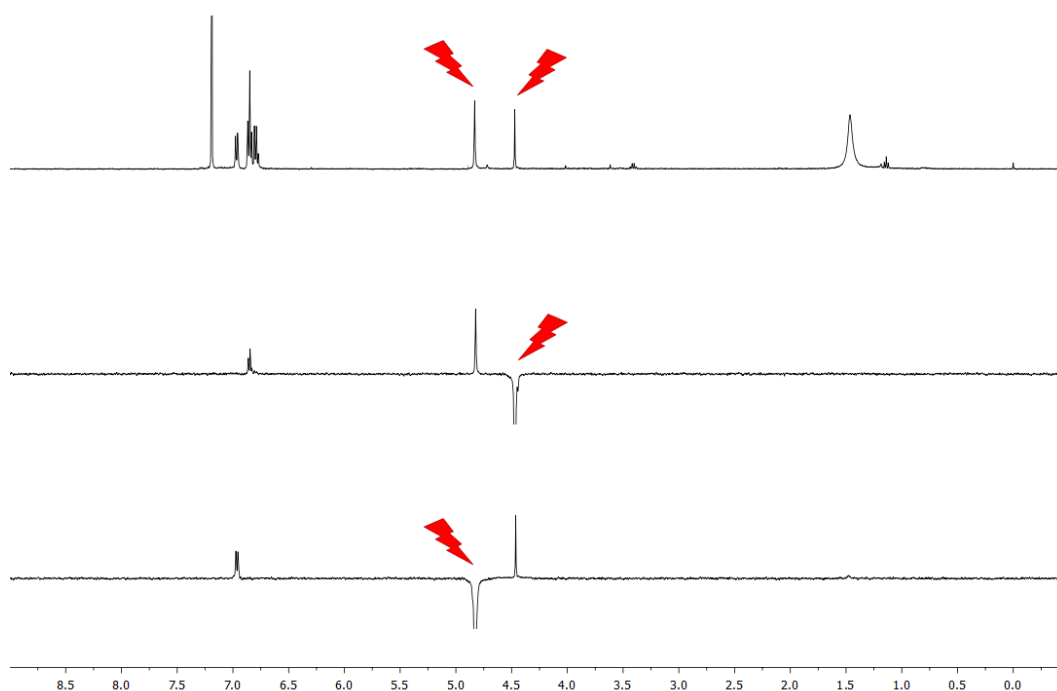


Abbildung 3.74: Selektives NOE-Spektrum 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)dimethanthiol (**ht-151**).

Daraus resultierend konnte eine erfolgreiche Synthese des *ht*-Regioisomers **ht-151** mit einer Ausbeute von 34% nachgewiesen werden.

Zu den sterisch anspruchsvollen Substituenten gehören ebenfalls Azide, weswegen orientierende Versuche zur Photocycloaddition von 9-Azidomethylantracen (**114**) durchgeführt wurden. Dabei sollte nicht bloß der sterische Einfluss auf die Isomerenbildung, sondern auch die Erfolgchance einer Produktbildung untersucht werden.

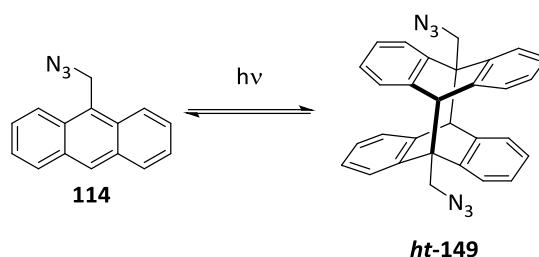


Abbildung 3.75: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Azidomethylantracen (**114**).

Die Cycloaddition von 9-Azidomethylantracen (**114**) konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht in purem Et₂O nach den üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, weshalb die Cycloaddition in einem orientierenden Experiment im NMR-Maßstab untersucht wurde. Hierzu wurde das Anthracen **114** in CDCl₃ gelöst und für einen Zeitraum von acht Stunden photochemisch bestrahlt. Nach Abschluss der Reaktionszeit konnte keine Kristallisation eines Feststoffs beobachtet werden. Die spektroskopische Analyse des Experiments ergab keine Bildung eines Cycloadditionsproduktes (**ht-149** oder **hh-149**), was auf eine mögliche Photolyse des Azids zurückzuführen ist. Im Falle einer Photolyse des Anthracenazids **114** sollte es zur Bildung eines Nitrenzwischenproduktes **156** und einer dadurch vermittelten Umorientierung zu Aldiminen **157** und Imin **158** (Abbildung 2.75) kommen.^[157]

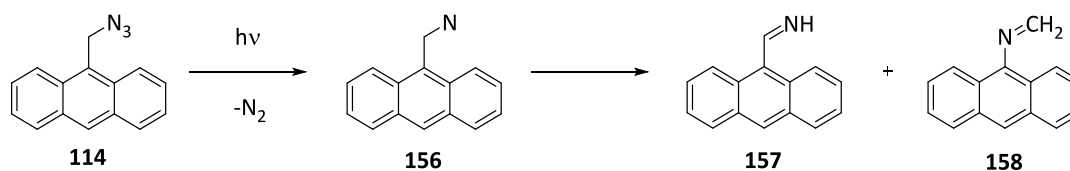


Abbildung 3.76: Schematische Darstellung der Imin-Bildung während der Photolyse von Arylaziden **114**.

Da kein Nachweis für die Bildung eines Cycloadditionproduktes erbracht werden konnte, war auch eine Aussage über den Einfluss des Substituenten (N_3) auf die Regioselektivität der Reaktion nicht möglich.

Zur Untersuchung des Einflusses sterisch anspruchsvoller Substituenten wurden im Weiteren orientierende Experimente an 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**) vorgenommen.

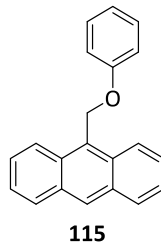


Abbildung 3.77: 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**).

Basierend auf den Untersuchungen von Koseki *et al.*^[160] wird durch die lange und flexible Verknüpfung eine sterische Abstoßung zwischen zwei Aromaten, welche über eine funktionelle Verknüpfung miteinander verbunden sind (hier CH_2O), beobachtet. Basierend auf ihren Ergebnissen wurde prognostiziert, dass sich bei der Cycloaddition von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**) bevorzugt das *head-to-tail*-Produkt 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)diphenoxymethan (**ht-150**) ausbilden sollte. Zur Überprüfung wurde die photochemische Cycloaddition von **115** nach der bereits ausgearbeiteten Methode durchgeführt, wobei auch in dieser Reaktion ein farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

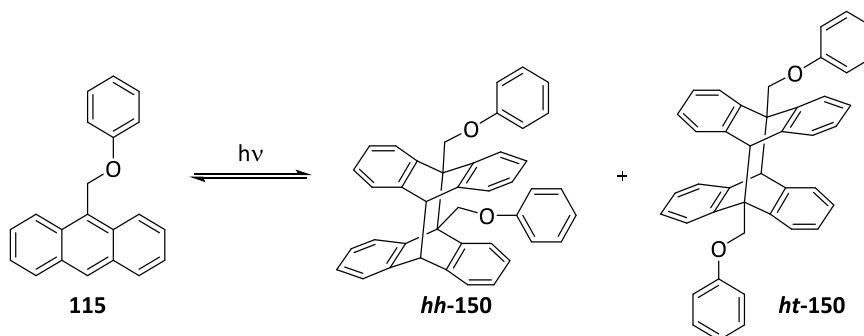


Abbildung 3.78: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**).

Die Löslichkeit der Substanz erwies sich als sehr gering, dennoch wurde versucht, eine spektroskopische Analyse durchzuführen. Das Protonenspektrum der isolierten Substanz konnte aufgrund einer sehr geringen Konzentration nicht ausgewertet werden.

Daher wurde versucht, die Substanz durch chromatographische Methoden aufzureinigen. Nach der Chromatographie konnte eine Fraktion isoliert werden, dabei betrug der Substanzverlust 80%. Trotz der sehr geringen Menge an isolierter Substanz konnte eine orientierende Protonenspektroskopie zur Analyse durchgeführt werden.

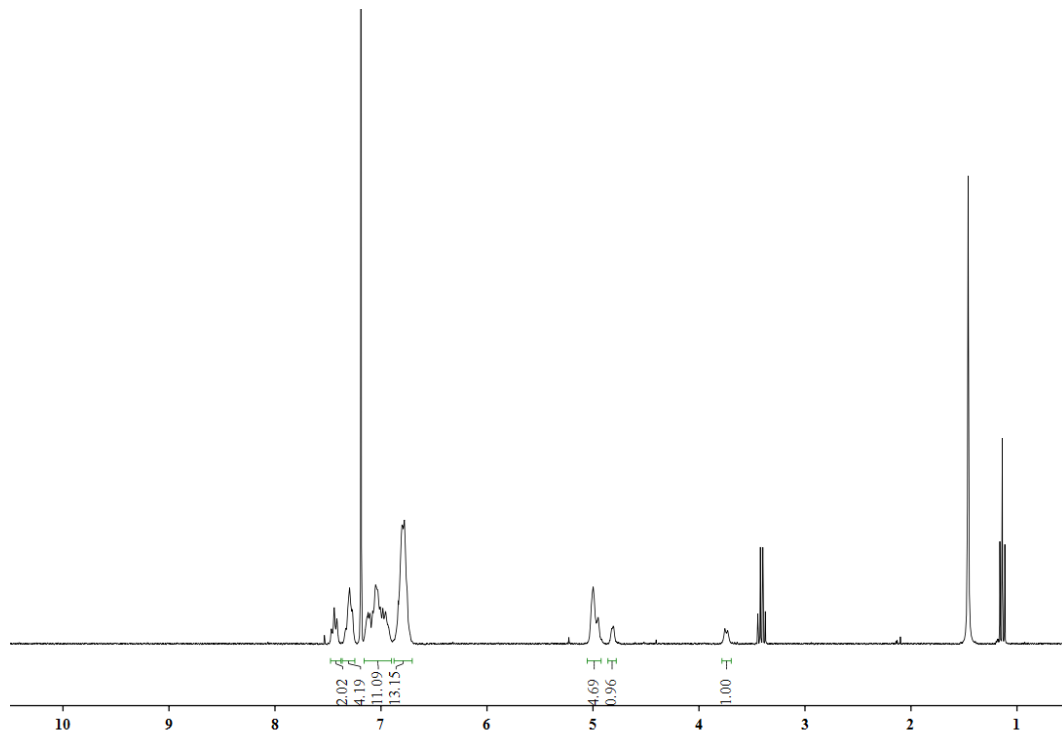


Abbildung 3.79: ^1H -NMR-Spektrum der durch Säulenchromatographie isolierten Substanz.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.79) wies dabei eindeutige Signale eines Photodimers auf. Hierbei ist bei ca. 3.70 ppm ein Signal zu erkennen, bei welchem es sich wahrscheinlich nicht um ein Dublett, sondern um zwei nah beieinanderliegende Singulets handelt. Diese wurden den Brückenprotonen der beiden Cyclomere zugeordnet. Da das Auftreten beider möglichen Produkte einen starken Einfluss auf die Signalintegration hatte, konnte jedoch keine Zuordnung durchgeführt werden.

Ein weiterer Versuch, die beiden Substanzen chromatographisch zu trennen, konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanzmenge nicht ausreichend war. Eine Reproduktion des Syntheseergebnisses war jedoch auch nicht möglich, da eine Isolierung des Feststoffs fehlschlug. Bei einer Reaktionszeit von acht Stunden konnte ausschließlich das Edukt 9-(Phenoxymethyl)anthracen (**115**) isoliert werden, daher wurde die Reaktionszeit auf zwölf Stunden verlängert. Diese Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte jedoch auch keine Produktbildung, so dass eine Veränderung des

Reaktionsmediums durchgeführt wurde. Dies führte aber ausschließlich zur Isolierung des Monomers **115**, weshalb in der Folge auf die externe Kühlung während der Reaktion verzichtet wurde. Diese Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkte im Falle niedrig siedender Lösungsmittel (bspw. Et₂O, DCM) die Fällung des Eduktes **115**, so dass keine Reaktion mehr möglich war. Im Falle höher siedender Lösungsmittel (wie Toluol) konnte die Ausgangssubstanz **110** mit Ausbeuten von 75% und ein roter Feststoff isoliert werden. Eine Analyse des unbekanntes Feststoffs war nicht möglich, da die Substanz in keinem bekannten Lösungsmittel in Lösung gebracht werden konnte.

3.2.3.4 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR CYCLOADDITION UND DEM EINFLUSS ATTRAKTIVER WECHSELWIRKUNGEN AUF DIE REGIOSELEKTIVITÄT

Falls eine sterische Hinderung jedoch nicht übermäßig groß ist und einige attraktive Wechselwirkungen zwischen den Substituenten bestehen, sollte der übliche Trend zur *ht*-Dimerisierung vermieden werden können. Intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindung oder auch π - π -Wechselwirkungen, sollten die Struktur und Reaktivität in einer Vielzahl von Phänomenen beeinflussen können.

Unter den genannten intermolekularen Wechselwirkungen ist die zwischen den π -Elektronendichten zweier Moleküle, auch bekannt als das π -Stacking (π -Stapelung), eine der am seltensten auftretenden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene. Diese Wechselwirkung weist eine relativ niedrige Stabilisierungsenergie (ca. 10 kJ/mol¹) und eine geringe Größe der potentiellen Energieoberflächen auf, die zu π -Stacking-Strukturen führen können. Es existieren zahlreiche theoretische Berichte über das Benzoldimer,^[161-175] welche zu den wichtigsten strukturellen Anordnungen (Abbildung 3.80) dieser geführt haben.

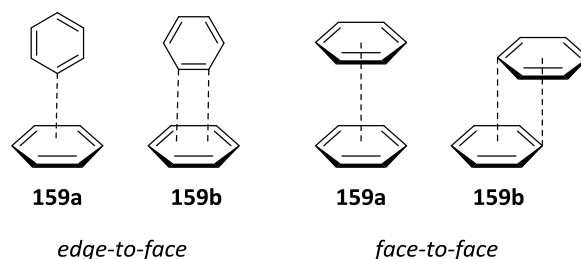


Abbildung 3.80: Geometrische Anordnung im π -Stacking.

Die beiden Phenylringe der Anthracenderivate 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) und 9-Phenylanthracen (**107**) ähneln in gewisser Weise einem Benzoldimer. Gleichzeitig ist die

relative Ausrichtung dieser Ringe im Gegensatz zum Benzoldimer durch das starre Anthracenskelett eingeschränkt. Aufgrund der aromatischen Funktionalisierung in 9-Position wurde bei der Cycloaddition von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) und 9-Phenylanthracen (**107**) davon ausgegangen, dass die Ausbildung der *head-to-head*-Produkte (**hh-145** und **hh-146**) durch attraktiver π - π -Wechselwirkungen zu erwarten ist.

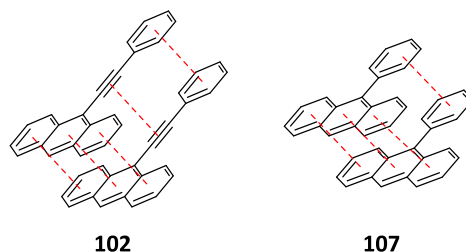
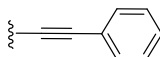
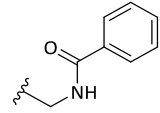
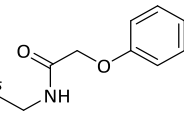
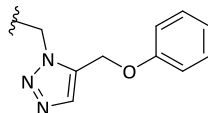
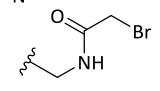


Abbildung 3.81: Zu erwartende π -Wechselwirkungen zwischen gleichnamigen Anthracenderivaten **102** und **107**.

Untersuchungen von Girichev *et al.*^[176] bezüglich der π - π -Wechselwirkungen von Bis(phenylethynyl)anthracen führten zu einer messbaren Kristallstruktur. Diese wurde aufgrund einer im Wechsel ausgerichteten trimeren und dimeren Molekülstapelung als fischgrätenmusterartig bezeichnet. Die intermolekularen Kräfte konnten als σ - π - und π - π -Wechselwirkungen klassifiziert werden, und die π - π -Bindungen wurden für aromatische Ringe mit Abständen zwischen ihren Zentren kleiner als 4 Å definiert.

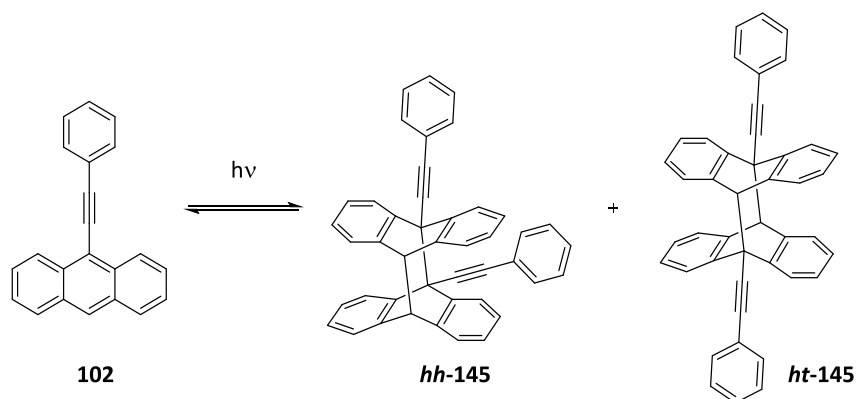
Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden orientierende Experimente zur Auswirkung attraktiver Wechselwirkungen auf die Regioselektivität der Photocycloaddition der in Tabelle 3.12 aufgeführten Anthracenderivate durchgeführt.

Tabelle 3.12: Übersicht der orientierenden Experimente zur Cycloaddition von Anthracenderivaten mit wechselwirkenden Substituenten

Rkt-Nr.	R	X	ht-X	hh-X
1*		102	ht-145	hh-145
2*	-C ₆ H ₅	107	ht-146	hh-146
3		133	ht-152	hh-152
4		134	ht-153	hh-153
5		135	ht-154	hh-154
6		143	ht-155	hh-155

*literaturbekannte Photodimerisierungsreaktion

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen von Girichev *et al.*^[176] war zu erwarten, dass sich bei der Photocycloaddition von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**) bevorzugt das energetisch ungünstige^[177-179] *head-to-head*-Cyclomer **hh-145** bilden sollte. Zur Überprüfung dieser These wurde eine Cycloaddition des Anthracens **102** unter den hier ausgearbeiteten Methoden (Kapitel 3.2.3.1) durchgeführt. Hierzu wurde eine 2.4×10^{-3} M Lösung in Et₂O für 8 Stunden photochemisch bestrahlt.


Abbildung 3.82: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Die durchgeführte Reaktion führte zur Bildung eines Feststoffs, der durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte und soweit in einem deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3) gelöst wurde, dass eine spektroskopische Analyse möglich war.

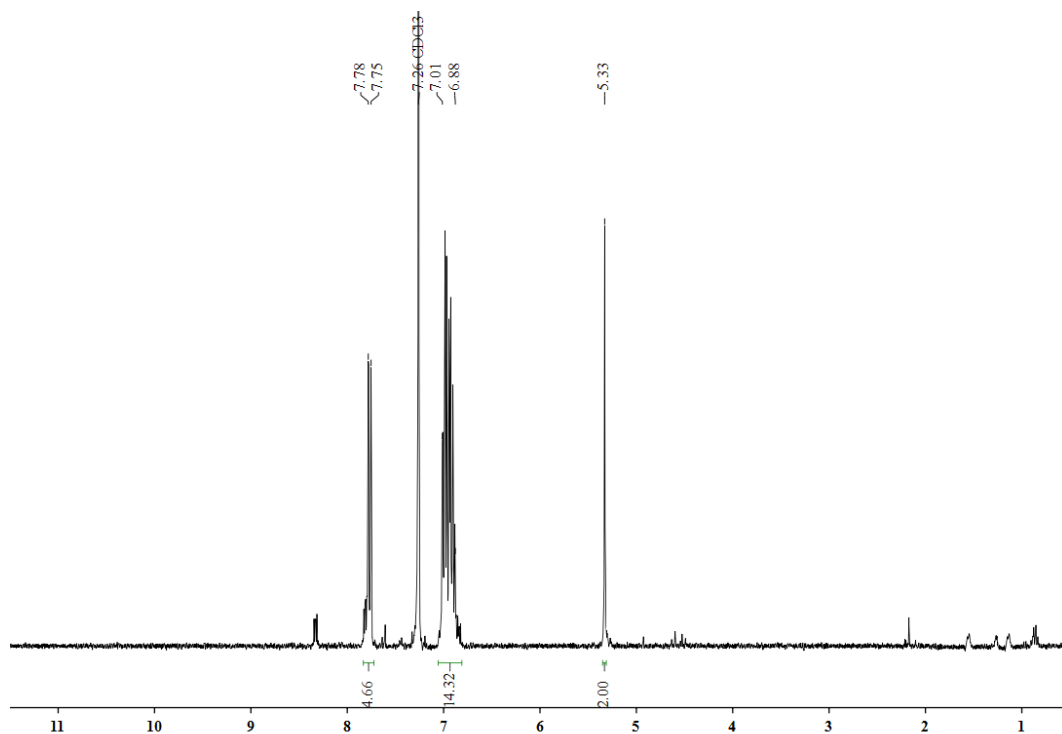


Abbildung 3.83: ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs aus der Cycloaddition von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Das NMR-Spektrum (Abbildung 3.83) des isolierten Feststoffs weist im ppm-Bereich von 6.88 bis 7.01 ein Multiplet auf, was für die Bildung eines Photodimers spricht. Ebenso lässt das Singulett bei 5.33 ppm auf die Existenz eines Brückenprotons schließen. Gegen die Bildung eines der möglichen Cyclomere **hh-145** und **ht-145** spricht jedoch die Integration der Protonensignale. Theoretisch wäre eine Gesamtprotonenzahl von 26 Protonen innerhalb des NMR-Spektrums zu erwarten gewesen, gefunden werden konnten jedoch nur 19 Protonen. Die chemische Verschiebung der vermuteten Brückenprotonen (5.33 ppm) entspricht weder den zu erwartenden chemischen Verschiebungen des *ht*-Cyclomers **ht-145** (4.90 ppm),^[179] noch denen des *hh*-Cyclomers **hh-145** (5.10 ppm).^[179] Über weitere mögliche Reaktionsprodukte, die während der Photolyse von **102** entstehen können (Abbildung 3.84), berichteten Becker und Andersson,^[180] dass die Bildung von 12-(9-Anthracenyl)-9,10-dihydro-11-phenyl-9-(2-phenylethyl)-9,10-ethenoanthracen (**160**) durch eine intermolekulare Diels-Alder-Reaktion mit Ausbeuten von 70 % möglich sei.

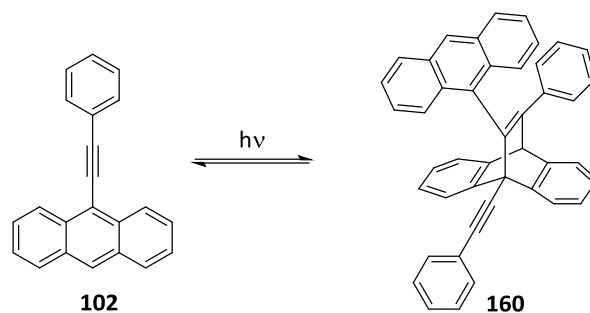


Abbildung 3.84: Diels-Alder-Reaktion während der Photolyse von 9-(Phenylethynyl)anthracen (**102**).

Hierbei konnten sie zeigen, dass die Bildung des zentrosymmetrischen Orientierungskomplexes **102a** (in diesem besitzen die Phenylfunktionen eine entgegengesetzte Ausrichtung) gegenüber **102b** (identische Ausrichtung der Substituenten) bevorzugt vorliegt.

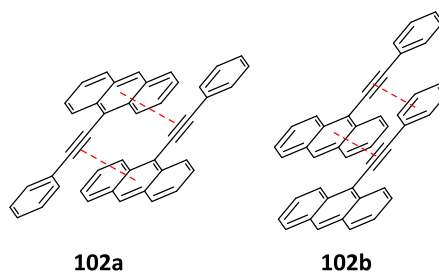


Abbildung 3.85: Orientierungskomplexe zweier 9-(Phenylethynyl)anthracene (**102**).

Die π - π -Wechselwirkung von **102** liegt hierbei in der *edge-to-edge* Form **159b** vor und nicht, wie erwartet, in der *Sandwich*-Form (*edge-to-face* **159c**). Laut Becker und Andersson^[180] führen diese Orientierung und die dadurch ermöglichte elektronische Anregung des Systems zur Bildung von 12-(9-Anthracenyl)-9,10-dihydro-11-phenyl-9-(2-phenylethyl)-9,10-ethenoanthracen (**160**) als Hauptprodukt der Reaktion.

Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit den spektroskopischen Daten^[180] lieferte jedoch ein stark abweichendes Ergebnis. Weder die Signalintegration, noch die ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den durch Becker und Andersson ermittelten Ergebnissen. Auch die Schmelzpunktmessung (285 °C) ergab eine deutliche Abweichung vom in der Literatur beschriebenen Wert (315 °C). Es konnte somit davon ausgegangen werden, dass es sich bei der isolierten Substanz weder um eines der beiden Cyclomere **hh-145** und **ht-145**, noch um das Diels-Alder-Produkt (12-(9-Anthracenyl)-9,10-dihydro-11-phenyl-9-(2-phenylethyl)-9,10-ethenoanthracen (**160**)) handelte.

Die mehrmalige Wiederholung der Photolyse von **102** führte in allen Fällen zum gleichen Ergebnis. Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Substanz war nicht möglich, da es zu massiven Substanzverlusten (85 %) während der Aufreinigungsversuche kam. Daher wurden keine weiteren Untersuchungen dieser Reaktion durchgeführt.

Auch die Photolyse von 9-Phenylantracen (**107**) lieferte, wie bereits in der Literatur beschrieben,^[181] keines der beiden möglichen Photodimere (**hh-146**, **ht-146**).

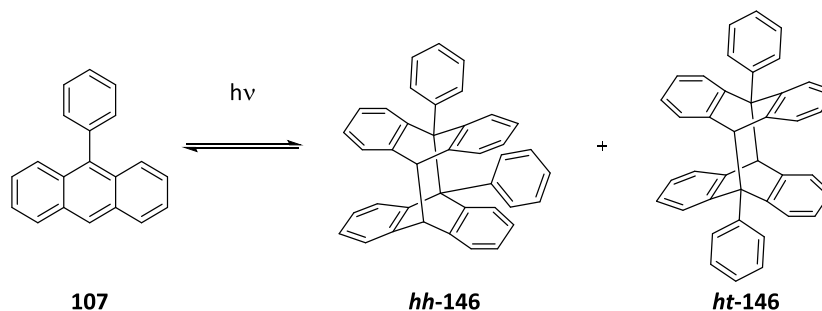


Abbildung 3.86: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Phenylantracen (**107**).

Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden konnte keine Feststoffbildung beobachtet werden. Das Eindampfen der Reaktionslösung lieferte das unreaktierte Edukt **107** in quantitativen Mengen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit lieferte ebenfalls ausschließlich 9-Phenyl-anthracen (**107**). Diese Beobachtungen bestätigten die Ergebnisse von Campbell und Liu,^[181] so dass auch hier auf weitere Untersuchungen der Reaktion verzichtet wurde.

Ein weiteres System, welches im Rahmen der Regioselektivitätsuntersuchungen betrachtet wurde, stellte 1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (**135**) dar. Hierzu wurde **135** unter den bereits ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen photochemisch bestrahlt.

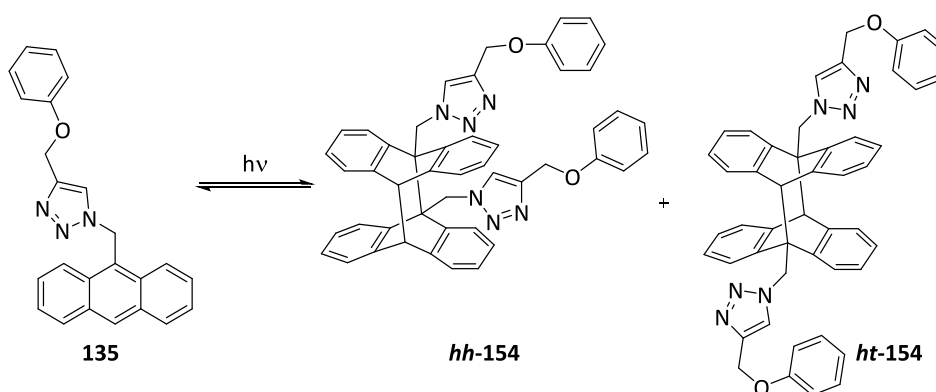


Abbildung 3.87: Schematische Darstellung der photochemischen Cycloaddition von 1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (**135**).

Aufgrund der Recherchen und Untersuchungen von Tron *et al.*^[182] konnte davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen zwei Triazolen zur bevorzugten Bildung von *hh*-Cyclomeren beitragen. Sie stellten hierbei heraus, dass disubstituierte Triazole (Abbildung 3.88, **161a** und **161b**) ein hohes Dipolmoment (4.18 D und 5.06 D)^[183] aufweisen und somit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie π - π -Wechselwirkungen begünstigt sein sollte.

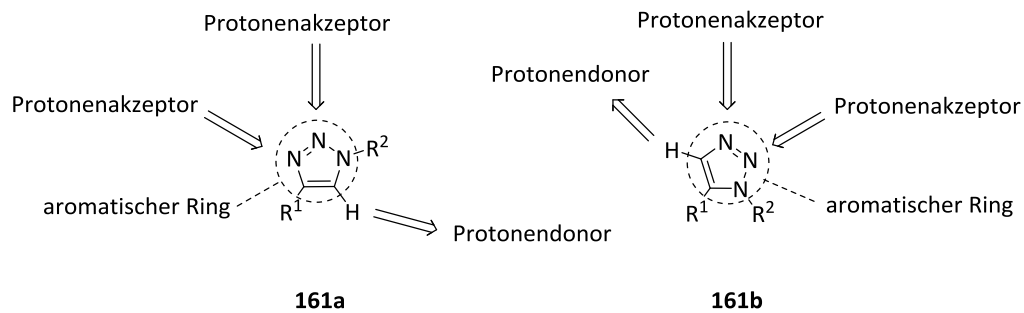


Abbildung 3.88: Zusammenfassung der wechselwirkenden Bindungspositionen in 1,2,3-Triazolen (**161a**, **161b**).

Die genannten Wechselwirkungen von Triazolen untereinander und zu anderen Funktionalitäten (bspw. aromatischen Seitenketten von Aminosäuren) konnten nachgewiesen und in der medizinischen Forschung eingesetzt werden.^[184,185] Dadurch konnte davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen der Triazole untereinander einen Einfluss auf die Regioselektivität der Photodimerisierung von **135** haben und als Hauptprodukt der Reaktion das *hh*-Photodimer isoliert wird.

Die Durchführung der Cycloaddition (Abbildung 3.87) nach den ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen lieferte einen farblosen, schwerlöslichen Feststoff, welcher mithilfe eines Protonenspektrums analysiert wurde.

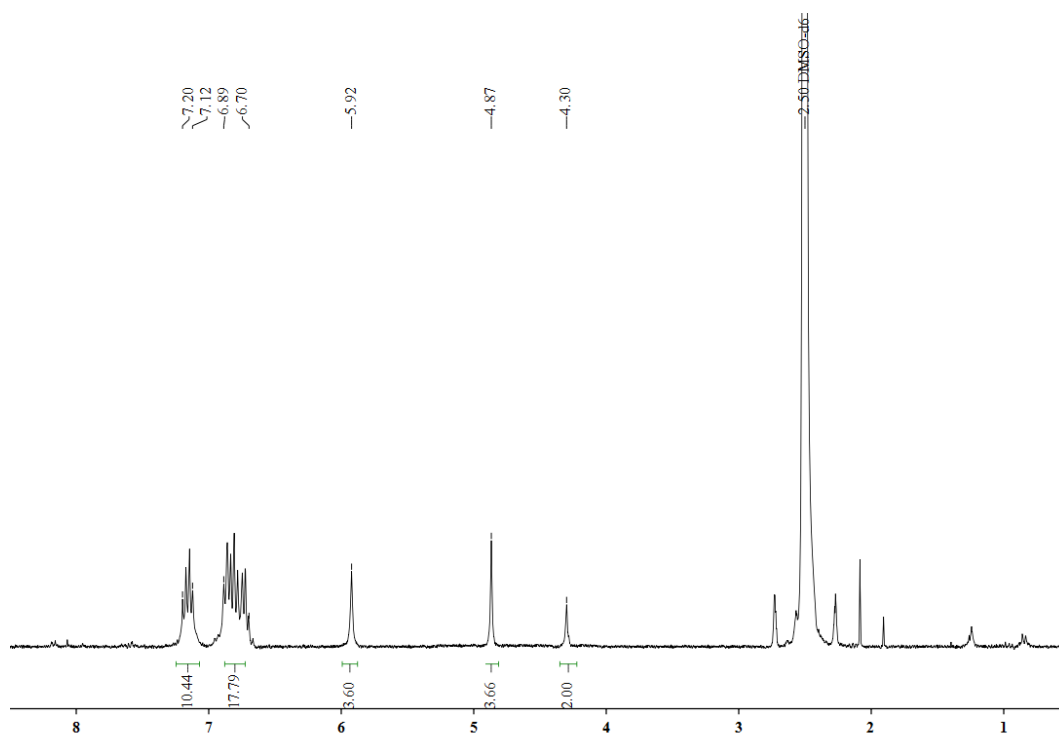


Abbildung 3.89: ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs nach der Photolyse von 1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxymethyl)-1H-1,2,3-Triazol (**135**).

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.89) zeigte dabei nicht mehr die typischen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster 9-substituierter Anthracene **7**, stattdessen konnten zwei Dubletts in den Bereichen von 6.70 bis 6.89 ppm und 7.12 bis 7.20 ppm beobachtet werden. Diese aromatischen Signale beinhalten die 16 Protonen der aus der Cycloaddition resultierenden Aromaten, die zehn phenylischen Protonen sowie die beiden triazolischen Protonen. Die CH_2 -Protonen können ebenfalls dem Protonenspektrum (4.57 und 5.92 ppm) entnommen werden, wobei eine Unterscheidung der beiden CH_2 -Gruppen (OCH_2 und die benzylichen Protonen (Ar-CH_2)) aufgrund der schwächeren Abschirmung durch die Triazolfunktionen (im Gegensatz zu Sauerstoff) möglich war. Hierbei sind die Protonen in unmittelbarer Nähe zu den Triazolen weiter tieffeldverschoben (5.92 ppm) als die benzylichen Protonen. Sogar das Protonensignal der Brückenprotonen konnte mit einer chemischen Verschiebung von 4.30 ppm ausgemacht werden. Welches Regioisomer sich gebildet hatte, konnte jedoch mithilfe des ^1H -NMR-Spektrums nicht festgestellt werden. Trotz der geringen Löslichkeit der Substanz war es möglich, ein selektives NOE-Spektrum (Abbildung 3.90) aufzunehmen.

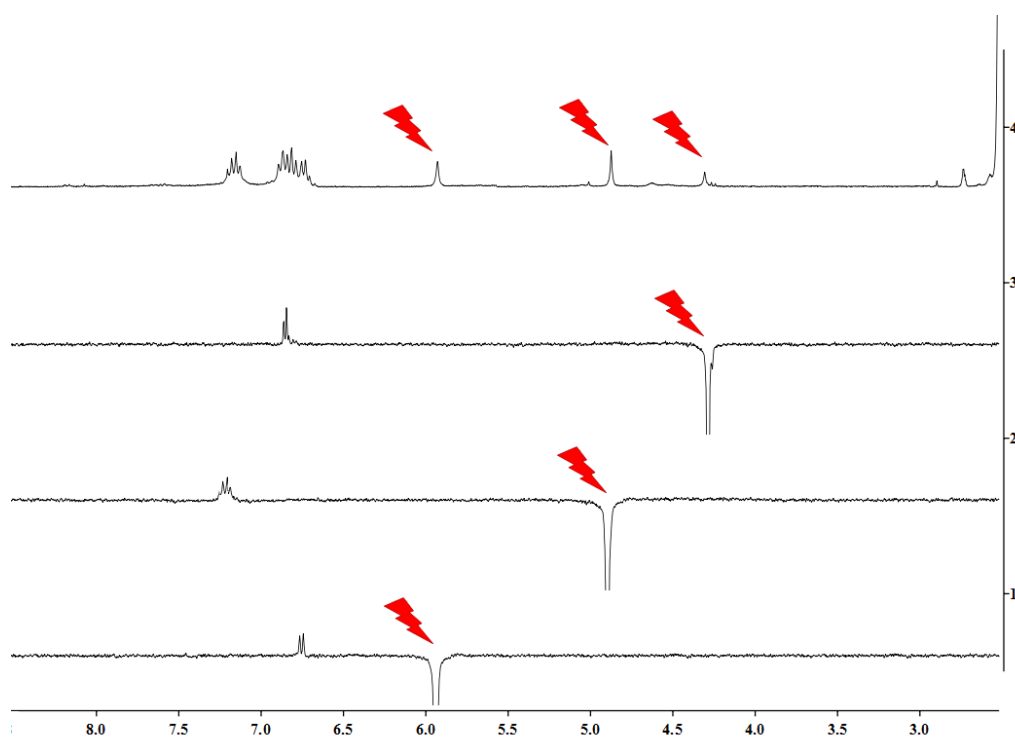


Abbildung 3.90: Selektives NOE-Spektrum von 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)diphenoxymethyl-1H-1,2,3-triazol (**hh-154**).

Mithilfe des NOE-Spektrums (Abbildung 3.90) sollte eine Entscheidung über das vorliegende Regioisomer getroffen werden. So wurde durch die selektive Anregung der aliphatischen Signale (4.30, 4.87 und 5.92 ppm) eine Resonanz zu den aromatischen Protonen festgestellt. Dadurch wurde gefolgert, dass eine Zuordnung der Signale zu einem Cycloadditionsprodukt korrekt gewesen ist. Die selektive Anregung des Signals, welches als Brückenprotonensignal bestimmt wurde, weist ausschließlich eine Resonanz zu aromatischen Signalen des NOE-Spektrums auf. Die beiden anderen angeregten aliphatischen Protonen zeigen ebenfalls ausschließlich Resonanz zu Signalen des aromatischen Bereichs. Aufgrund des NOE-Experiments konnte gezeigt werden, dass die aliphatischen Protonen zwar in unmittelbarer Nachbarschaft zu den aromatischen Wasserstoffen stehen, jedoch nicht zueinander. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass das *head-to-head*-Cyclomer 9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10H,11H)diphenoxymethyl-1H-1,2,3-triazol (**hh-154**) durch simple Titration erfolgreich in Ausbeuten von 20 % isoliert werden konnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes **hh-154** war es jedoch nicht möglich, weitere spektroskopische Untersuchungen durchzuführen.

Wie bereits erwähnt, gehören zu den attraktiven Wechselwirkungen auch die Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Wechselwirkungen wurden durch Untersuchungen der Cycloaddition von 9-((Anthryl)methylacetat)anthracen (**162**) und *N*-(9-Anthryl)methylacetamidanthracen (**163**) von De Schryver *et al.*^[186] überprüft.

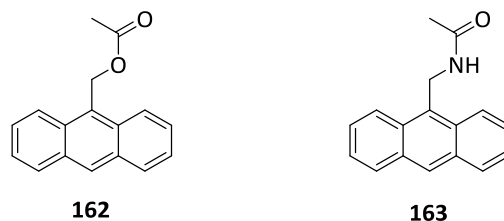


Abbildung 3.91: Von De Schryver *et al.*^[186] untersuchte Anthracenderivate **162** und **163**.

Sie stellten dabei heraus, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, aber auch Wasserstoffbrückenbindungen für die präferierte Ausbildung von *head-to-head* Cyclomeren bei der Photolyse von **162** und **163** verantwortlich sind.

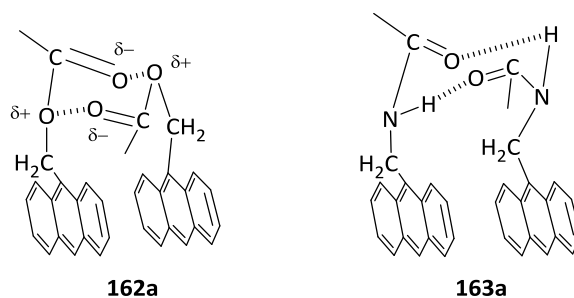


Abbildung 3.92: Vororientierung zur Ausbildung von *head-to-head*-Strukturen; **162a** = Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen 9-((Anthryl)methylacetat)anthracenen (**162**); **163a** = Wasserstoffbrückenbindung zwischen *N*-(9-Anthryl)methylacetamidanthracenen (**163**).

Basierend auf diesen Ergebnissen war davon auszugehen, dass die Regioselektivität Amid-funktionalisierter Anthracenderivate auf Seiten der *head-to-head*-Cyclisierung liegt. Zur Validierung dieser Vermutung wurden die in Abbildung 3.93 dargestellten Derivate in orientierenden Versuchen photocyclisiert.

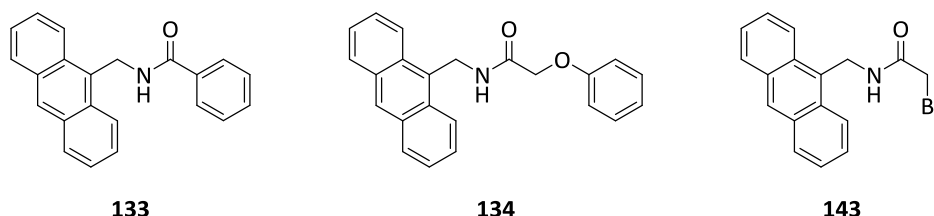


Abbildung 3.93: Darstellung der Amid-funktionalisierten Anthracenderivate **133**, **134** und **143**.

Hierzu wurde zu Beginn *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**) nach den ausgearbeiteten Methoden (Kap. 3.2.3.1) photolytisch bestrahlt.

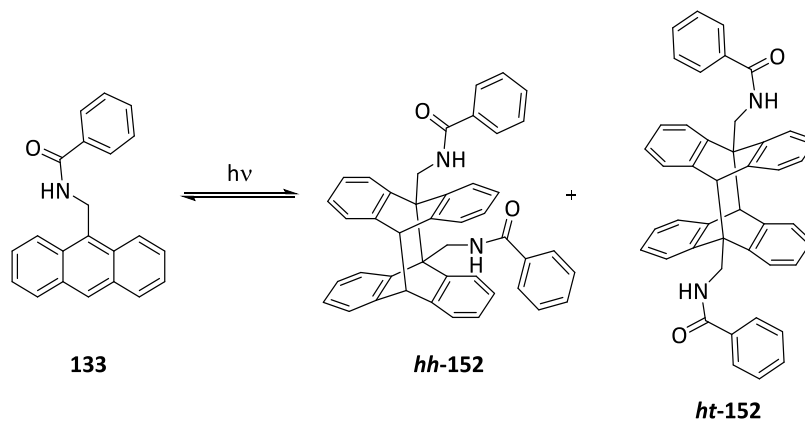


Abbildung 3.94: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**).

Nach Abschluss der Reaktion konnte die Bildung eines farblosen schwerlöslichen Feststoffs beobachtet werden, welcher mit spektroskopischen Methoden analysiert wurde.

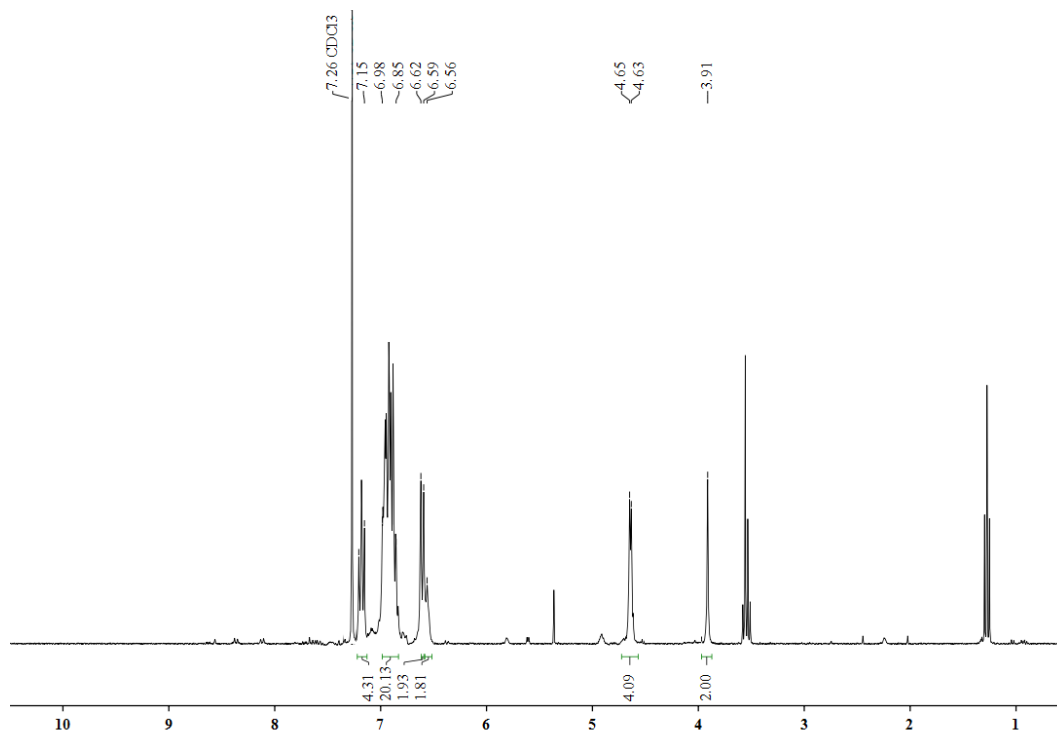


Abbildung 3.95: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Substanz aus der Cycloaddition von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**).

Das NMR-Spektrum (Abbildung 3.95) des isolierten Feststoffs enthält Multipletts in einem ppm-Bereich von 6.56 bis 7.21, dies ist typisch für photodimerisierte 9-substituierte Anthracene. Auffällig jedoch ist, dass die phenylischen Einheiten der potentiellen Cyclomere ebenfalls in diesem Bereich zu finden sind. Allerdings entspricht die Integration der aromatischen Signale den zu erwartenden 26 aromatischen

Protonen. Hierbei stellte sich die Integration der hochfeldverschobenen aromatischen Signale (6.59 bis 6.62 ppm) schwierig dar. Dies ist begründet in der unmittelbaren Nähe zu dem Signal der Amidprotonen (6.56 ppm), welche als ein breites Singulett im Protonenspektrum vorliegen. Eine genaue Analyse war aufgrund der überlagerten Signale daher nicht möglich. Die vicinale Kopplung des Amidprotons (NH) zu CH₂ konnte jedoch als Dublett bei 4.63 bis 4.65 ppm ausgemacht werden. Dieses Protonensignal liegt im Vergleich zum Monomer **133** (5.64 bis 5.66 ppm) weiter hochfeldverschoben vor. Ein weiteres Indiz für die Bildung eines Anthracenphotodimers ist das Singulett bei 3.91 ppm, welches als Brückenproton bestimmt werden konnte. Durch die Protonenspektroskopie konnte keine Aussage über das vorliegende Regioisomer getroffen werden, so dass weitere spektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden.

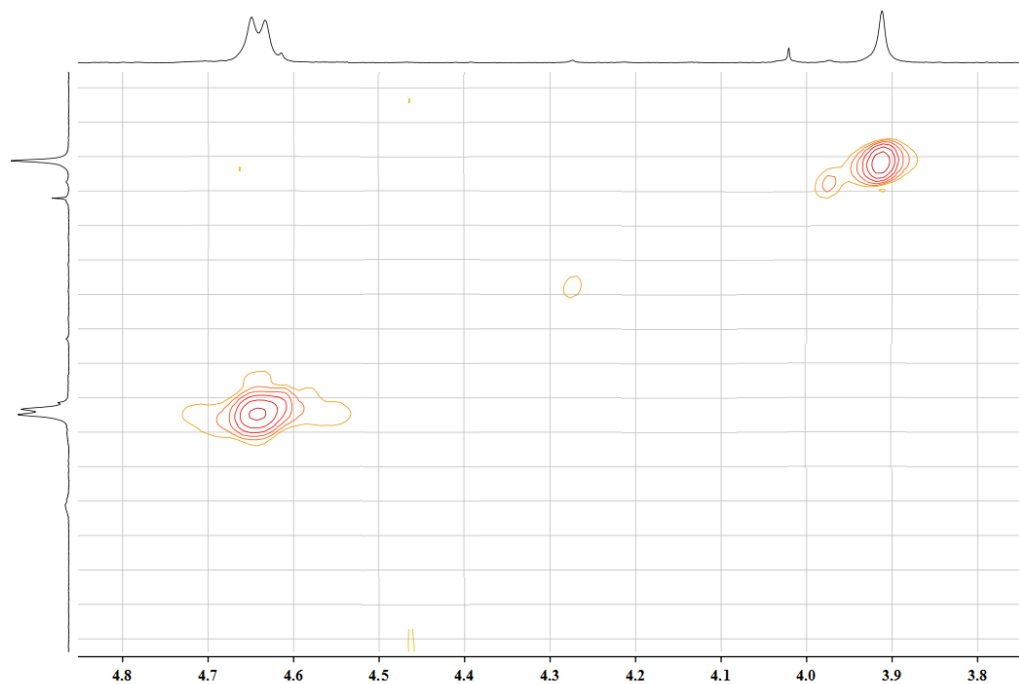


Abbildung 3.96: Ausschnitt des H,H-NOESY-Spektrums von 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethylbenzamid (*hh-152*).

Das H,H-korrelierte *Nuclear-Overhauser Spektrum* (NOESY) in Abbildung 3.96 sollte dabei die Wechselwirkung von Protonen zeigen, die in einen NOE-Kontakt aufweisen. Es konnte jedoch keine Wechselwirkung zwischen den CH₂-Protonen (4.63 bis 4.65 ppm) und dem Brückenproton (3.91 ppm) nachgewiesen werden. Daraus ist davon auszugehen, dass es sich bei der vorliegenden Substanz um das *head-to-head*-Cyclomer

9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10*H*,11*H*)dimethylbenzamid (**hh-152**) handelte, das mit einer Ausbeute von 43 % isoliert werden konnte. Auch durch das Eindampfen der Reaktionslösung konnte kein *ht*-Cyclomer isoliert werden, da diese ausschließlich das Edukt **133** enthielt.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse konnte davon ausgegangen werden, dass durch Wasserstoffbrückenbindungen die Regioselektivität stark beeinflusst und das *head-to-head*-Dimer bevorzugt gebildet wird. Einen weiteren Beleg für den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Regioselektivität der Photodimerisierung sollte die Cyclisierung von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**) liefern.

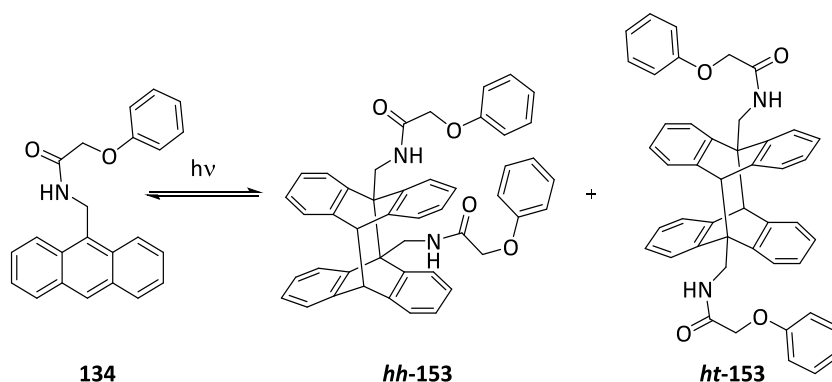


Abbildung 3.97: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**).

Durch die Verlängerung des *Linkers* um eine OCH_2 -Funktion weist das System **134** eine deutlich höhere Flexibilität als *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**) auf. Ob eine Beeinflussung der Regioselektivität durch Wasserstoffbrückenbindungen dann noch vorliegt, sollte durch das orientierende Experiment der Cycloaddition von **134** überprüft werden. Die Photodimerisierung von **134** führte zur Isolierung eines farblosen Feststoffs, welcher mit spektroskopischen Methoden analysiert wurde.

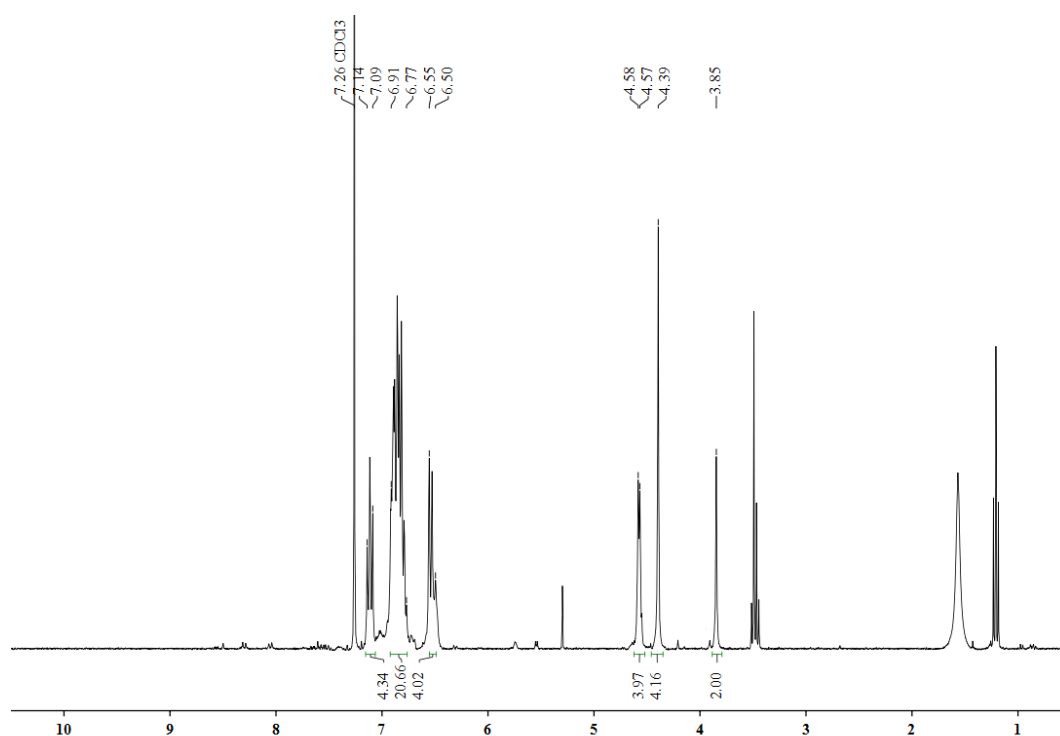


Abbildung 3.98: ^1H -NMR-Spektrum der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134).

Die erfolgreiche Photodimerisierung konnte anhand der ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 3.98) nachgewiesen werden. Hierbei konnten die Brückenprotonen mit einer chemischen Verschiebung von 3.85 ppm beobachtet werden. Das Protonenspektrum lieferte zwar den Beweis für die Bildung eines Photodimers, jedoch war weder eine eindeutige Zuordnung des Dimers, noch eine detaillierte Signalzuordnung möglich. Zur Entzerrung des beobachteten Kopplungsmusters wurde daher eine H,H-COSY- Analyse herangezogen. Zur Vereinfachung der Signalzuordnung wurden die Protonen der beiden möglichen Produkte 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10*H*,11*H*)dimethylphenoxy-acetamid (**hh-153**) und 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)dimethylphenoxy-acetamid (**ht-153**) nummeriert.

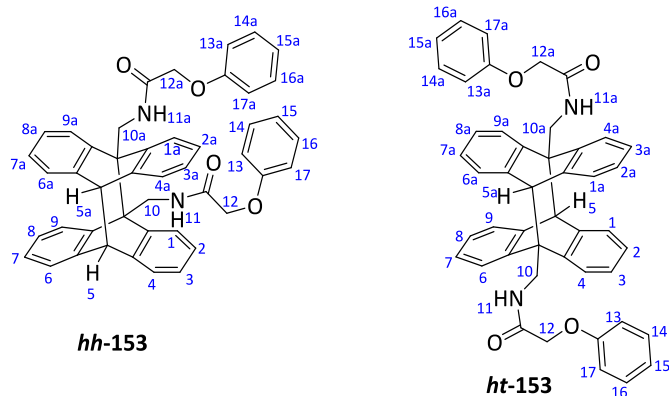


Abbildung 3.99: Nummerierung der Protonen der beiden Produkte der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**) - Nummerierung nicht nach IUPAC.

Die Nummerierung der Protonen (Abbildung 3.99) erfolgte nicht nach IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), sondern willkürlich. Hierbei ist ersichtlich, dass die Nummerierungen von **hh-153** und **ht-153** identisch sind. Dies ist darin begründet, dass keine Unterscheidung der Protonensignale getroffen werden kann. Eine Ausnahme besteht in der chemischen Verschiebung der Brückenprotonen (**5** und **5a**) in **hh-153** und **ht-153**. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.87) jedoch nur ein Brückenproton (4.39 ppm) zu finden war, wurde bei der Nummerierung keine Unterscheidung vorgenommen. Soweit es im Vorfeld möglich war, wurde die Nummerierung (Abbildung 2.98) für die Auswertung der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen genutzt.

Das Korrelationsspektrum (Abbildung 3.100) weist eine Kopplung der Protonen **10** und **10a** mit **11** und **11a** auf, was die Vermutung bestätigt, dass das Amidproton (**11** und **11a**) im aromatischen ppm-Bereich zu finden ist. Weitere Kopplungen vom Alkylbereich zum aromatischen Bereich des NMR-Spektrums konnten nicht gefunden werden, dies deutete zusätzlich auf die Bildung eines Photocyclomers (**hh-153** oder **ht-153**) hin. Korrelationen des Aromatenbereichs finden sich ausschließlich untereinander.

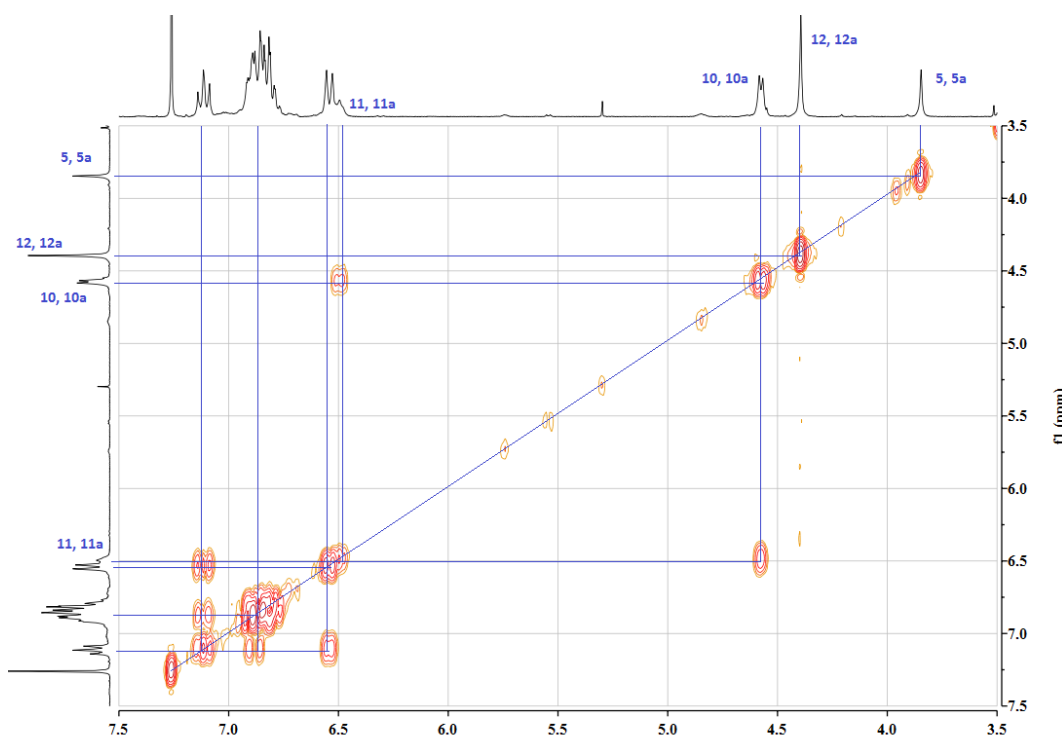


Abbildung 3.100: H,H-COSY-Spektrum der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**).

Aufgrund der H,H-COSY-Analyse (Abbildung 3.100) konnte die Bildung eines Photodimers beobachtet werden. Zur Festlegung, welches Regioisomer isoliert werden konnte, diente ein H,H-NOESY-Spektrum (Abbildung 2.99). Aufgrund fehlender Kreuzkopplungssignale zwischen den Brückenprotonen (**5**, **5a**) und den Protonen der CH₂-Gruppe (**12**, **12a**) konnte gezeigt werden, dass die Protonen nicht in räumlicher Nähe zueinander vorliegen. Daraus ergibt sich, dass die Brückenprotonen **5** und **5a** nur zueinander in räumlicher Nähe stehen. Diese fehlende Korrelation wies auf die Isolierung des *head-to-head*-Produkts 9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10*H*,11*H*)di-methylphenoxyacetamid (**hh-153**) mit einer Ausbeute von 22 % hin. Aufgrund der niedrigen Produktausbeute von **hh-153** wurde die Reaktionslösung eingedampft. Dabei konnte ausschließlich das Edukt **134** aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden.

Somit bekräftigte auch dieses orientierende Experiment zur Cycloaddition von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**), dass funktionelle Gruppen mit einem Potential, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, bevorzugt das *head-to-head*-Cyclomer **hh-153** ausbildet.

Der Einfluss möglicher Wasserstoffbrückenbindungen auf die Regioselektivität der Photodimerisierung von Anthracenderivaten, die Amidbindungen enthalten, sollte durch die Cycloaddition von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) getestet werden. Hierbei sollte die Verbindung **hh-155** synthetisiert werden, was das Potential für nachträgliche Funktionalisierungen am Photodimer eröffnen sollte.

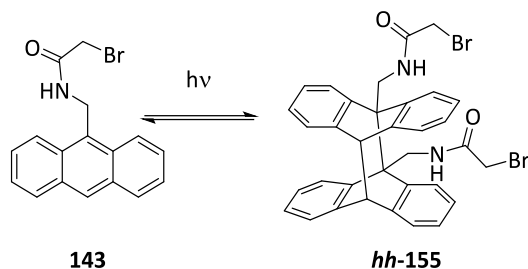


Abbildung 3.101: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) zu 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethyl-2-bromoacetamid (**hh-155**).

Obwohl die Photodimerisierung von **143** nach der ausgearbeiteten Reaktionsvorschrift erfolgte, konnte keine Bildung eines Feststoffs beobachtet werden. Durch das Eindampfen der Reaktionslösung war es jedoch möglich, einen hellgelben Feststoff zu isolieren. Im Gegensatz zu den im Vorfeld synthetisierten Photodimeren zeigte der isolierte Feststoff jedoch eine sehr gute Löslichkeit in deuteriertem Chloroform. Dieses Verhalten entsprach nicht den beobachteten Eigenschaften der bis zu diesem Zeitpunkt synthetisierten Cycloadditionsprodukte. Aufgrund dieser Beobachtung konnte durch eine Dünnschicht-chromatographie (DC) ein geeignetes Elutionsmittel für eine säulenchromatographische Aufreinigung gefunden werden. Hierbei konnten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Ethylacetat (10:1 → 0:100) acht Fraktionen isoliert werden. Jede Fraktion konnte in CDCl₃ gelöst werden und NMR-spektroskopisch Untersuchungen werden. Die Säulenfraktionen führten nicht zur Isolierung eines Photodimers, jedoch war es möglich, 63 % des Edukts **143** zurückzugewinnen. Der Verbleib der übrigen 37 % konnte nicht geklärt werden. Die Photocyclisierung von 2-Bromo-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**143**) lieferte auch bei mehrmaliger Wiederholung sowie unter Verwendung anderer Lösungsmittel das gleiche Ergebnis.

3.2.4 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR CYCLOADDITION VON ANTHRILBENZALDEHYDEN

Die photochemische Cycloaddition von Anthraldehyd (**164**) führte laut der Literatur^[183,184] in allen Fällen zur Bildung von 9,10[9',10']-Anthracenoanthracen-9,11(10*H*,16*H*)-dicarbox-aldehyd (**ht-165**). Somit kann vermutet werden, dass repulsive Wechselwirkungen für die Bildung des Produkts **ht-165** verantwortlich sind.

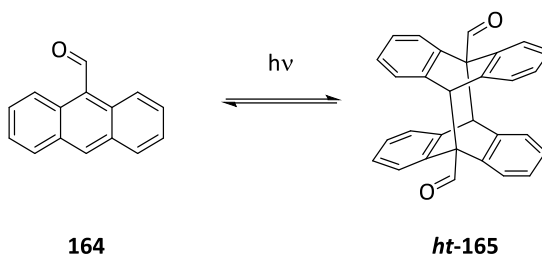


Abbildung 3.102: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Anthraldehyd (**164**).

Greene *et al.*^[187] begründeten die Bildung des *ht*-Dimers **ht-165** mit der Polarisierbarkeit der Verbindung **164** und der dadurch verbundener Van-der-Waals-Wechselwirkung (Abbildung 2.102).

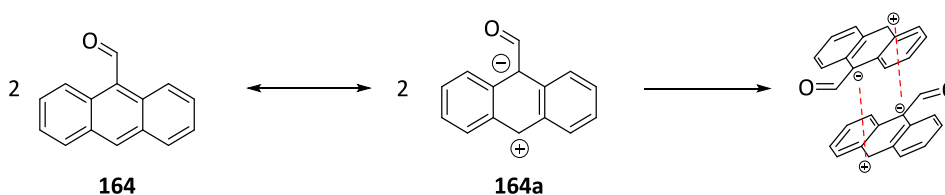
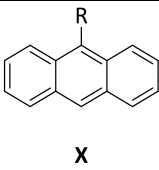
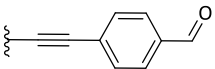
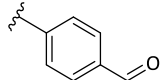
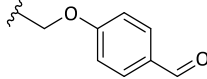
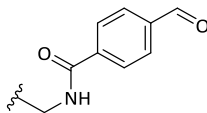
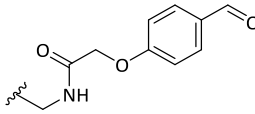
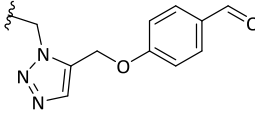


Abbildung 3.103: Darstellung der Polarisierung in 9-Anthraldehyd (**164**).

Die Photodimerisierung von **164** stellte die bisher einzig berichtete photochemische Cycloaddition eines Aldehyds dar. Daher wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit orientierende Versuche zur Cycloaddition von Anthrylbenzaldehyd-Systemen durchgeführt. Dabei sollten nicht nur die Erfolgchancen der Synthese eines Photocyclomers, sondern auch der Einfluss des Substituenten auf die Regioselektivität untersucht werden.

Zur Untersuchung der Reaktivität und der Regioselektivität der Reaktion wurden Cycloadditionsreaktionen der Verbindungen **166** bis **171** (Tabelle 3.13) basierend auf den orientierenden Voruntersuchungen der Cycloadditionsreaktionen von Anthracenderivaten (Kapitel 3.2.3) durchgeführt.

Tabelle 3.13: Übersicht der Anthrylbenzaldehyde, dessen photochemische Cycloaddition untersucht werden sollte

		
Rkt.-Nr.	R	X
1		166
2		167
3		168
4		169
5		170
6		171

Dabei wurden die 4.8×10^{-3} M Lösungen (in Et₂O) unter Wasser- und Eiskühlung für acht Stunden photochemisch bestrahlt. Es wurde damit gerechnet, dass attraktive und repulsive Wechselwirkungen der Substituenten sich gleichermaßen auf die Regioselektivität auswirken wie die äquivalenten Anthracenderivate.

Im Rahmen der photochemischen Cycloaddition von Aldehyden müssen jedoch die Ergebnisse von Leuschner und Pfordte^[185] beachtet werden. Sie berichteten über die photochemische Bestrahlung von Aldehyden und fanden dabei heraus, dass eine Bestrahlung von Aldehyden zu nebeneinander stattfindender Photolyse, Polymerisation und Kondensation führen kann.

Die Cycloaddition der Verbindungen 4-(9-Anthracenylethynyl)benzaldehyd (**166**), 4-(9-Anthracenyl)-benzaldehyd (**167**) sowie 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**) bestätigten die Ergebnisse von Leuschner und Pfordte^[189] und führten auch unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen nicht zur Isolierung eines Cyclomers.

Stattdessen konnte in allen Fällen sowohl ein Teil des Eduktes (55-60 %) als auch ein roter schwerlöslicher Feststoff isoliert werden. Die spektroskopischen Analysen der isolierten Substanzen führten nicht zu einer Identifizierung der Verbindung, da die NMR-Spektren sehr komplexe Signalmuster aufwiesen und Aufreinigungsversuche erfolglos verliefen.

Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen sowie der Ergebnisse von Leuschner und Pfordte blieb die Frage offen, ob eine Photocycloaddition von Anthrylbenzaldehyden überhaupt zur Ausbildung von Photodimeren führen kann und ob mögliche attraktive Wechselwirkungen (bspw. Wasserstoffbrückenbindungen) die von Leuschner und Pfordte^[189] beschriebenen Reaktionen unterdrücken können. Hierzu wurde zunächst die Cycloaddition von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) durchgeführt, da die Photolyse des äquivalenten Anthracenderivats (*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**); vgl. Kapitel 3.2.3.4) zu einer erfolgreichen Synthese eines Photodimers (**hh-152**) geführt hatte.

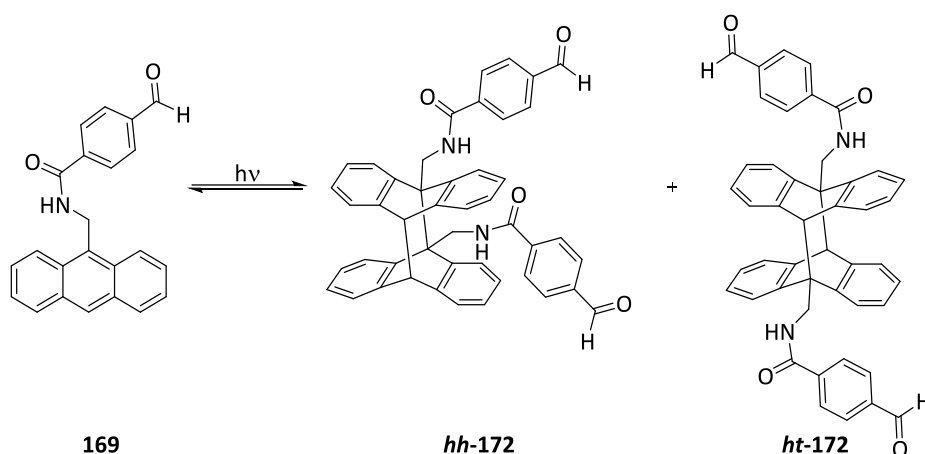


Abbildung 3.104: Schematische Darstellung der Cycloaddition von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Die Durchführung der Reaktion in Et_2O (mit einer Reaktionsdauer von acht Stunden) führte zur Isolierung eines farblosen Feststoffs, welcher trotz seines schwer löslichen Verhaltens spektroskopisch untersucht wurde. Das Protonenspektrum der Substanz (Abbildung 3.105) weist spezifische Signale für Anthracen-Photodimere auf, welche auch bei der Cycloaddition der Anthracenderivate beobachtet werden konnten (6.52 bis 7.15 ppm). Anhand des Aldehydsignals (9.77 ppm) war deutlich zu erkennen, dass keine der durch Leuschner und Pfordte^[189] postulierten Reaktionen stattgefunden hatte. Die

übrigen Protonensignale entsprachen, unter anderem aufgrund der Signalintegration, den Erwartungen, so dass das Singulett (3.85 ppm) den Brückenprotonen zugeordnet wurde.

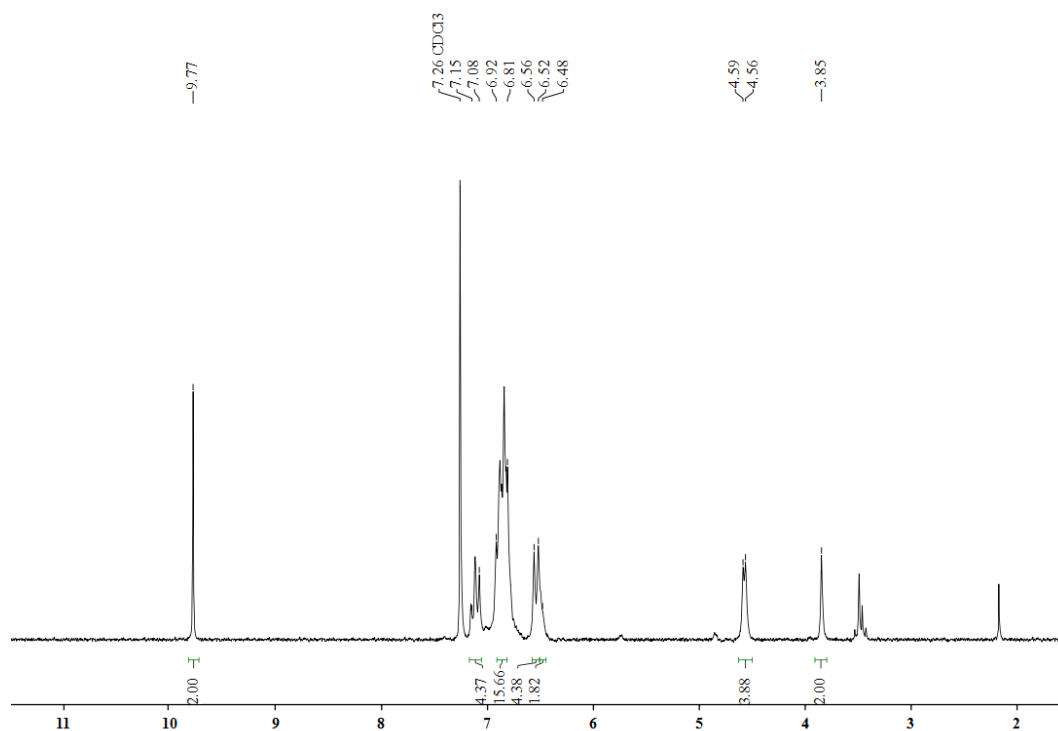


Abbildung 3.105: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten Feststoffs aus der Cycloaddition von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Die durchgeführte $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abbildung 3.105) lieferte somit einen Hinweis auf die photochemische Cyclisierbarkeit von Anthrylbenzaldehyden. Ausgehend von den Ergebnissen der Cycloaddition von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (**133**) (vgl. Kapitel 3.2.3.3) war zu erwarten, dass die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auch im Falle der Cyclisierung von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) die Bildung des *head-to-head*-Cyclomers (**hh-172**) bevorzugt. Eine Analyse bezüglich der Konstitution des Moleküls konnte mithilfe des Protonenspektrums nicht durchgeführt werden.

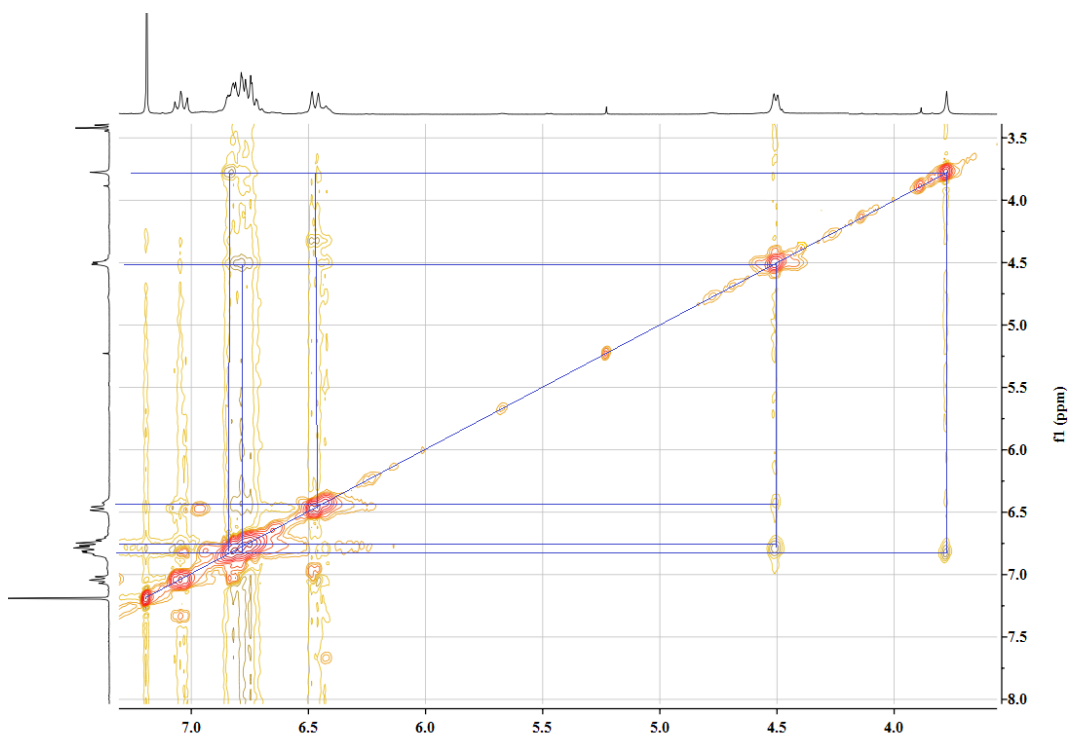
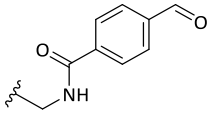
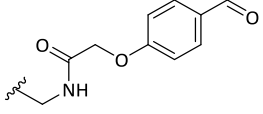
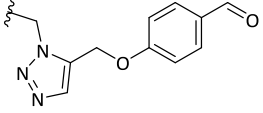


Abbildung 3.106: Ausschnitt des H,H-NOESY-Spektrums der isolierten Substanz aus der Photodimerisierung von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Durch ein H,H-NOESY-Experiment sollte eine Aussage über das vorliegende Regioisomer getroffen werden können. Das Spektrum (Abbildung 3.106) zeigte keine Korrelation zwischen den Brückenprotonen (3.90 ppm) und den anthrylischen Protonen (4.65 ppm), wodurch keine räumliche Nähe der Protonen beobachtet werden konnte. Beide Signale weisen jedoch eine Korrelation zum aromatischen Bereich des Spektrums auf. Hierdurch ist davon auszugehen, dass die Zuordnung der Signale zu einem Cyclomer wahrscheinlich ist. Anhand der Analyse des H,H-NOESY-Spektrums konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei der hergestellten Substanz um 9,10[9',10']Anthraceno-anthracen-9,16(10*H*,11*H*)diemethyl-4-formylbenzimid (**hh-172**) handelte, welches mit einer Ausbeute von 20 % isoliert wurde.

Durch diese und die Cycloaddition der Aldehyde *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (**170**) sowie 4-((1-(Anthracen-9-ylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-methoxy)benzaldehyd (**171**) war es möglich nachzuweisen, dass eine Cycloaddition von Anthrylbenzaldehyden zumindest unter den hier überprüften Bedingungen zur Bildung von Photocyclomeren führt.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der Cycloaddition von Anthracenyl-substituierten Benzaldehyden

Rkt.- Nr.	R	X	isoliertes Regioisomer	Chem. Verschiebung des Brückenprotons [ppm]	Ausbeute [%]
1		169	<i>hh</i> -172	3.85	20
2		170	<i>hh</i> -173	3.80	19
3		171	<i>hh</i> -174	4.01	22

Die *hh*-Cyclomere *hh*-172 bis *hh*-173 konnten in vergleichbaren Ausbeuten durch Filtration des kristallisierten Feststoffs isoliert werden. Dabei konnte die Bildung eines *ht*-Cyclomers nicht beobachtet werden und verbliebenes, unreactiertes Edukt durch Eindampfen der Reaktionslösung zurückgewonnen werden.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die photochemische Cycloaddition von Aldehyden möglich ist. Hierbei ist es bemerkenswert, dass ausschließlich Derivate mit attraktiv wechselwirkenden Spacern ein Cyclomer ausgebildet haben. Diese Ergebnisse bestätigten damit die von Leuschner und Pfordte^[189] aufgestellte These, dass attraktive Wechselwirkungen der Systeme untereinander zur Unterdrückung von Polymerisations- und Kondensationsreaktionen sowie der Photolyse führen

3.3 ZUSAMMENFASSUNG

In dem vorliegenden Kapitel wurde die Synthese funktionalisierter Anthracene erläutert und ihre Cycloadditionseigenschaften sowie ihr Einfluss auf die Regioselektivität in orientierenden photochemischen Reaktionen untersucht. Hierzu wurden zunächst die literaturbekannten Synthesestrategien der Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracenen (**81**) untersucht und im Anschluss optimiert. Durch diese Untersuchungen konnten Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden, die durch einfache Methoden zur Isolierung des *ht*-Cyclomers geführt haben. Dabei konnte nach mehrstündiger photochemischer Bestrahlung die Kristallisation des Cyclomers beobachtet und durch Filtration ein Regioisomer isoliert werden. Daraus resultierend wurde davon ausgegangen, dass eine Methode zur regioselektiven Cycloaddition von Anthracenderivaten ausgearbeitet werden konnte. Zur Überprüfung der Regioselektivität der Reaktionsbedingungen wurden orientierende Versuche zur Cycloaddition von Anthracenderivaten mit wechselwirkenden Substituenten durchgeführt. Hierzu wurden Reaktionen mit repulsiv und attraktiv wechselwirkenden Substituenten untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen führte zu der Möglichkeit, gezielt *ht*-Cyclomere durch die Verwendung sich abstoßender oder sterisch hindernder Substituenten als Hauptprodukt der Reaktion zu synthetisieren. Gleichen wurde für das *hh*-Cyclomer bei der Verwendung von sich anziehenden bzw. Wasserstoffbrückenbildenden Substituenten beobachtet.

Weiterhin wurden orientierende Experimente zur regioselektiven Cycloaddition von Benzaldehyd-funktionalisierten Anthracenderivaten durchgeführt. Dabei konnten durch Amid- und Triazolverlinkung vom Anthracen zur Benzaldehydfunktion potentielle Wasserstoffbrückenbildner hergestellt werden. Durch die Verwendung von Aldehyden, die befähigt sind attraktive Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, konnten Photolyse, Polymerisation und Kondensation der Aldehyde unterdrückt werden. Dadurch war auch hier die regioselektive Synthese von *hh*-Cyclomeren durch die Verwendung von attraktiv wechselwirkenden Substituenten nachgewiesen und die ersten existierenden Berichte zur photochemischen Cycloaddition von Aldehyden erstellt worden.

4 ANTHRYL-SUBSTITUIERTE PORPHYRINE

4.1 THEORETISCHER HINTERGRUND

Zahlreiche Studien^[190-199] berichten über neuartige photokatalytische Systeme zur Wasserspaltung und Wasserstofferzeugung. Eine hohe und effiziente Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie zu erreichen, ist jedoch immer noch eine große Herausforderung. Es ist bekannt, dass grüne Pflanzen die Sonnenenergie in der natürlichen Photosynthese durch Moleküle (Chlorophyll a (**3**), eine Art Porphyrin) einfangen. Die Anregungsenergie wird dann an weitere Moleküle übertragen, wodurch die Ladungstrennung für die nachfolgenden Elektronentransferprozesse erfolgt.^[200-202] Die Nachahmung der photoinduzierten Elektronentransferprozesse der natürlichen Photosynthese hat zu zahlreichen Forschungen an vernetzten Elektronendonora-Akzeptor-(D-A)-Systemen geführt,^[203-209] welche zu organischen und anorganischen Hybrid-Nanomaterialien als neue Bausteine für den Bau lichtemittierender Verbindungen führte.^[210-218] Darin hat sich die Anpassung der optoelektronischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Hybrid-Nanomaterialien durch die Organisation von Chromophoren mit spezifischen optischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften als eine der bedeutendsten Methoden zur Gestaltung von Molekülen mit der Fähigkeit, einen Energietransfer durchzuführen, herausgestellt.^[219-221]

Allgemein besteht ein homogenes photokatalytisches System aus einem Photosensibilisator, einem Reduktionsmittel, einem Elektronenmediator und einem Metallkatalysator.^[199,200,222-227] Da dieses Mehrkomponentensystem jedoch kompliziert ist, und die Effizienz der Elektronentransfer- und Ladungsabscheidung zwischen Photosensibilisator und Katalysator relativ gering ist, haben viele Forschungsgruppen ihre Bemühungen auf die Vereinfachung dieser Mehrkomponentensysteme konzentriert.^[206,207] Okura *et al.*^[206] berichteten von einem wasserlöslichen System mit hoher Energieübertragungseffizienz, das aus einem Porphyrin bestand, welches durch kovalent Viologene (quartäre 4,4'-Bipyridium-Salze) an Hydrogenasen gebunden war (Abbildung 4.1).

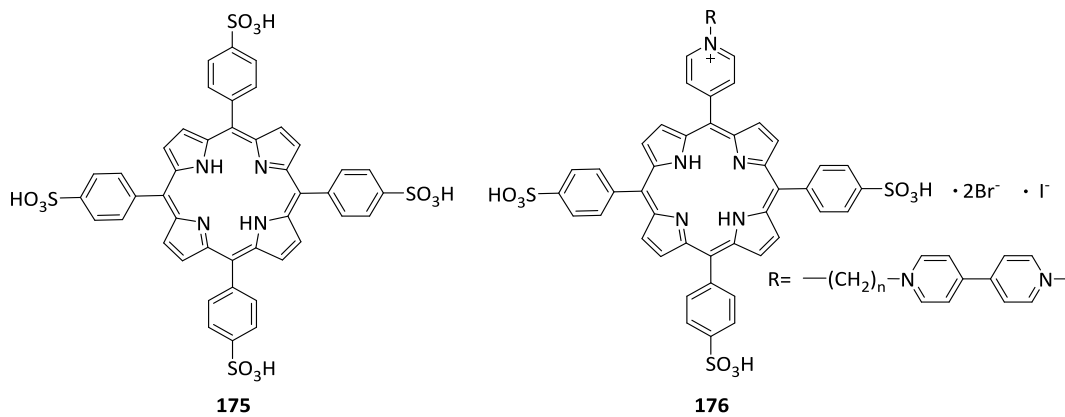


Abbildung 4.1: Strukturen der wasserlöslichen Systeme nach Okura *et al.*^[206,207]

Untersuchungen von Wang *et al.*^[229] ergaben jedoch effizientere Systeme zur photoinduzierten Wasserstoffentwicklung aus Wasser ohne Elektronenmediator. Sie berichteten diesbezüglich über neue und kompaktere organisch-anorganische Anordnungen aus Donor-Acceptor (D-A)-Farbstoffmolekülen und Platin-Nanopartikeln. Der D-A-Farbstoff besteht aus vier Anthracengruppen welche auf einem Tetraphenylporphyrinmolekül (**177-R⁴**) getragen werden. Der Anthracenanteil fungiert als Energiedonator, und das Porphyrin als Energieakzeptor. Darüber hinaus wurde ein Porphyrin-funktionalisierter Pt-Nanoverbund (Abbildung 4.2) hergestellt, bei dem **177-R⁴** als Stabilisator zur Verhinderung der Agglomeration von Pt-Nanopartikeln sowie als Sensibilisator diente. Die kolloidale Pt-TPPAN-Lösung wurde ohne Zugabe weiterer Additive direkt mit UV/Vis-Licht bestrahlt, aus dem stabiler und reproduzierbarer Wasserstoff erzeugt werden konnte.

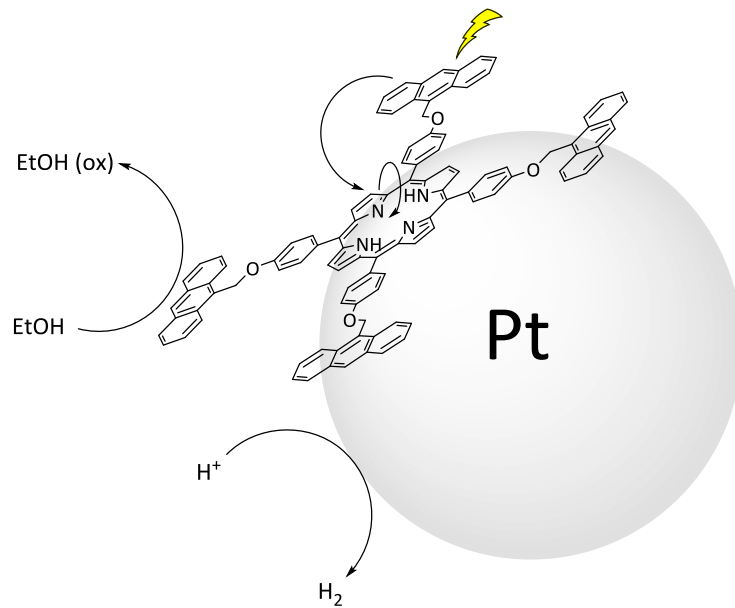


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Elektronentransfers und der der photosensibilisierten Wasserstoffentwicklung in einem Anthryl-Porphyrin-funktionalisierten (**177-R⁴**) Pt-Nanokomposits in einer wässrigen Ethanolösung.

Darin wirkte der Pt-TPPAN-Hybrid in der Reaktion als Nano-Photokatalysator. Wang *et al.*^[229] eröffneten einen Weg für den Aufbau eines einfachen und effizienten Systems zur homogenen photokatalytischen Wasserstoffentwicklung und stellten die grundlegenden Vorteile zum Verständnis der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung eines kompakten organisch-anorganischen Nanokomposits, welches die natürliche Photosynthese nachahmt, heraus.

4.2 DISKUSSION UND ERGEBNISSE

In diesem Kapitel sollen zunächst die Synthesestrategien zur Herstellung unterschiedlicher Anthryl-substituierter Porphyrine untersucht und ausgearbeitet werden. Die daraus resultierenden Porphyrin-*Building-Blocks* sollen anschließend durch eine photochemische Cycloaddition der Anthracenfunktionen neuartige Nanokomposite bilden.

4.2.1 SYNTHESE VON ANTHRACENYLMETHOXYPHENYLPORPHYRINEN

Im vorliegenden Kapitel sollen die synthetische Herstellung von Anthracenylmethoxyphenyl-substituierten Porphyrinen erläutert und diskutiert werden.

4.2.1.1 SYNTHESEMETHODE NACH DER METHODE VON ADLER-LONGO

Hierzu wurde zunächst die literaturbekannte^[229] Verbindung 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) synthetisiert werden. Wang *et al.*^[229] nutzten, ausgehend von TOHPP **5**, den Weg der Williamson Ethersynthese zur Herstellung von **178-R⁴**.

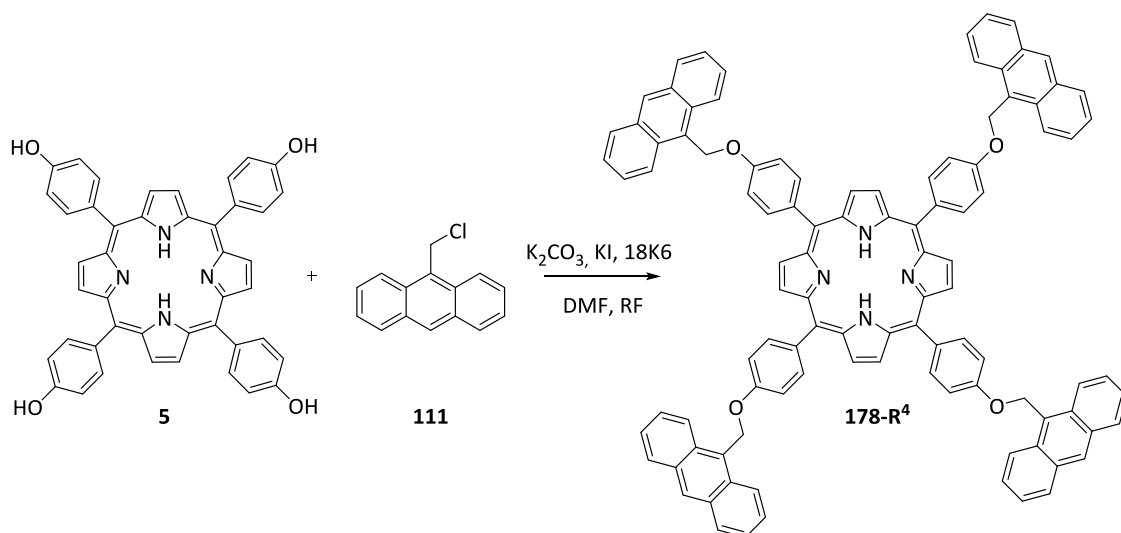


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) nach einem Bericht von Wang *et al.*^[229]

Wang *et al.*^[229] konnten durch diese Methode **178-R⁴** mit einer Ausbeute von 5 % herstellen. Um diese Syntheseroute nutzen zu können, war es zunächst erforderlich, die Ausgangsverbindung 5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (**5**) aus 5,10,15,20-tetrakis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**56-R⁴**) zu synthetisieren (vgl. Kapitel

2.2.1). Die Verwendung dieser Synthesestrategie würde eine dreistufige Synthese (1. Herstellung von **56-R⁴** → 2. Etherspaltung zur Herstellung von **5** → 3. Williamson-Ethersynthese zur Herstellung von **163-R⁴**) bedingen, welche mit geringen Ausbeuten in der ersten (ca. 30%) und letzten Stufe (5%) keinen effizienten Weg darstellte. Daher wurde, um eine dreistufige Synthese zu umgehen, für die Herstellung des Porphyrins **163-R⁴** zunächst eine direkte Syntheseroute nach Adler und Longo^[73,74] gewählt. Hierdurch sollte die Produktausbeute erhöht und die Notwendigkeit einer Substanzaufreinigung vermieden werden.

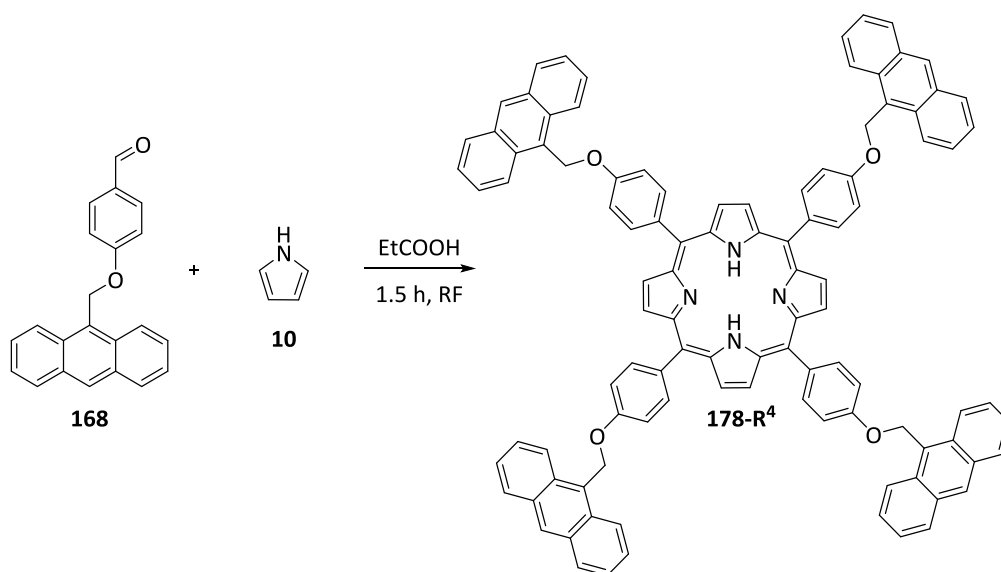


Abbildung 4.4: Synthesestrategie für die Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) nach der Adler-Longo-Methode.

Für die einstufige Synthese (Abbildung 4.4) der Verbindung **163-R⁴** wurde 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**) als Ausgangsverbindung synthetisiert. Hierfür wurde *p*-Hydroxybenzaldehyd (**42**) in einer Williamson-Ethersynthese mit 9-Bromomethylantracen (**110**) (Kapitel 3.2.1) umgesetzt.

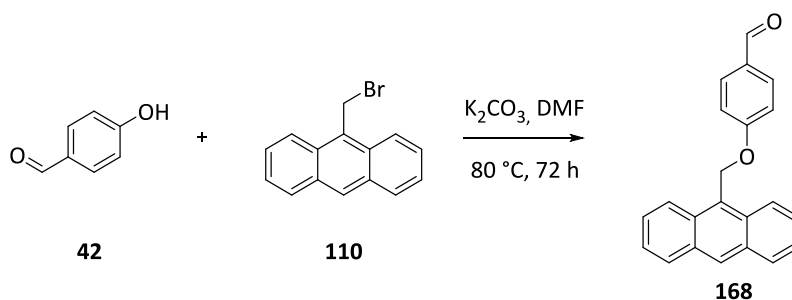


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Synthese von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**).

Das Aldehyd **168** konnte mit guten Ausbeuten von 87 % dargestellt werden und mithilfe gängiger spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.

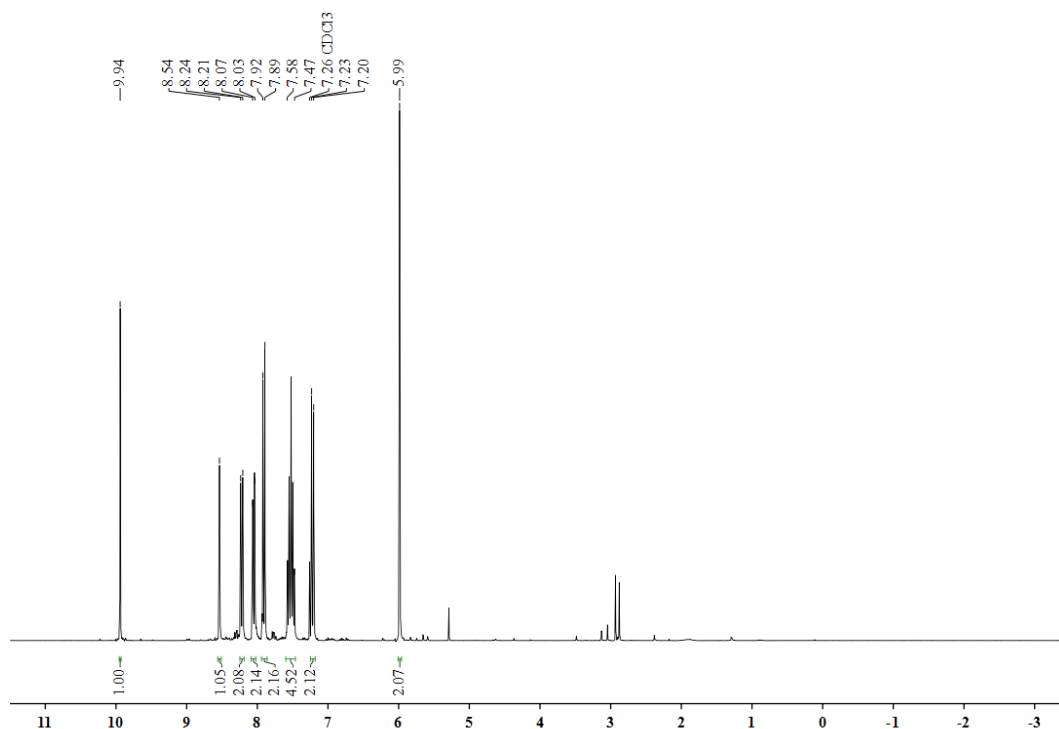


Abbildung 4.6: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**).

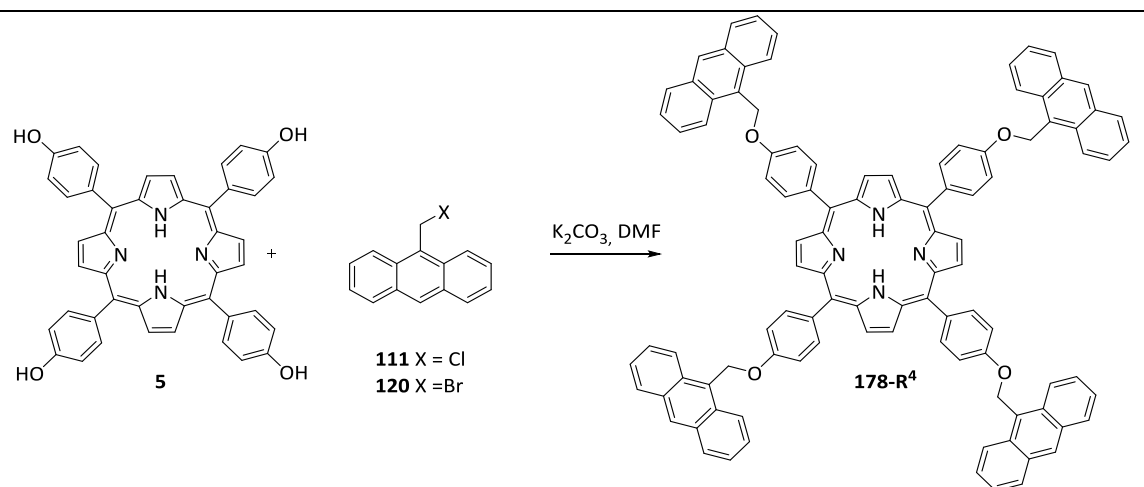
Die NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 4.6) zeigte dabei einige charakteristische Signale, welche dem eindeutigen Nachweis der Substanz **168** dienen. Hierbei fällt zunächst das charakteristische Signal (9.94 ppm) des Aldehydprotons auf, welches auch als Referenzsignal für die Auswertung des NMR-Spektrums verwendet wurde. Ebenso eindeutig ist bei der Auswertung das Signal der OCH₂-Gruppe, welches mit einem Integral von zwei Protonen bei 5.99 ppm zu finden ist. Im aromatischen Signalbereich (7.20 bis 8.54 ppm) konnten weiterhin typische Kopplungsmuster von *para*-substituierten Benzaldehyden beobachtet werden. Das Signalmuster *para*-substituierter Benzaldehyde weist für gewöhnlich intensive Linien eines AA'BB'-Spin-Systems und charakteristische Kopplungskonstanten (*J*) von 8.0 bis 8.8 Hz auf, welche sich auch in hier wiederfinden. Die charakteristischen Signale des Anthracens konnten zunächst dem Singulett bei 8.54 ppm zugeordnet werden. Dabei handelte es sich um das Proton in 10-Position (nach IUPAC), das als einziges Proton im Anthracen dieser Verbindung keinerlei Kopplungsverhalten zeigt. Ebenfalls charakteristisch sind die Signale der Positionen 2, 3, 6 und 7, da es zu einer Kopplung der Signale untereinander

und mit den vicinalen Protonen (Protonen der Positionen 1, 4, 5 und 8) kommt, welche als Multiplett zu beobachten sind.

Nach der erfolgreichen Synthese von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**) wurde die Porphyrinsynthese nach Adler-Longo (Abbildung 4.4) durchgeführt. Hierbei wurde zunächst eine bereits in der Literatur beschriebene Synthesevorschrift verwendet.^[32,44] Das Ergebnis dieser Synthese war jedoch kein typisch violetter Feststoff, sondern ein für Porphyrinsysteme ungewöhnlicher schwarzer Niederschlag, welcher trotz seiner geringen Löslichkeit spektroskopisch untersucht wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum wies jedoch keinerlei Indizien für die Bildung eines Porphyrins auf. Eine nachfolgende chromatographische Aufreinigung des Reaktionsgemisches lieferte das Edukt **168** und eine schwarze Substanz, welche aufgrund ihrer Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht weiter identifiziert werden konnte.

4.2.1.2 WILLIAMSON-ETHERSYNTHESE ZUR HERSTELLUNG VON ANTHRACENYLMETHOXY-PHENYLPORPHYRINEN

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) nach der Vorschrift von Wang *et al.*^[229] durchgeführt (Abbildung 4.3). Trotz der exakten Einhaltung der Synthesevorschrift konnte das Produkt **178-R⁴** nicht isoliert werden. Die Isolierung der Edukte TOHPP **5** und 9-Chloromethylantracen (**111**) hingegen erfolgte mit quantitativen Ausbeuten. Da keine Umsetzung der Substanzen zu beobachten war, wurde eine Reihe von Testreaktionen, basierend auf der Vorschrift von Wang *et al.*,^[229] durchgeführt. Dabei wurde die Synthese nicht nur mit 9-Chloromethylantracen (**111**), sondern auch mit dem einfach zugänglichen 9-Bromomethylantracen (**110**) durchgeführt.

Tabelle 4.1: Optimierung der Williamson Ethersynthese zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (**178-R⁴**)

Rkt.-Nr.	Elektrophil	Äq.	LM	Base	Rkt.-Zeit	Temperatur [°C]
1	111	7	DMF	K ₂ CO ₃	10 h	130
2	111	7	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	130
3	111	7	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
4	111	7	DMF	K ₂ CO ₃	7 d	130
5	111	10	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
6	111	40	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
7	111	40	DMF	Cs ₂ CO ₃ +TBAI	72 h	130
8	111	40	DMF	Cs ₂ CO ₃	72 h	130
9	111	40	Aceton	Cs ₂ CO ₃	72 h	60
10	111	40	THF	NaH	72 h	70
11	111	40	THF	Na	72 h	70
12	110	7	DMF	K ₂ CO ₃	10 h	130
13	110	7	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	130
14	110	7	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
15	110	7	DMF	K ₂ CO ₃	7 d	130
16	110	10	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
17	110	40	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
18	110	40	DMF	Cs ₂ CO ₃ +TBAI	72 h	130
19	110	40	DMF	Cs ₂ CO ₃	72 h	130
20	110	40	Aceton	Cs ₂ CO ₃	72 h	60
21	110	40	THF	NaH	72 h	70
22	110	40	THF	Na	72 h	70

Die Reaktionen (Tabelle 4.1) zeigten weder durch Verlängerung der Reaktionszeiten, noch durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Erhöhung der Äquivalenzmenge eine Bildung des angestrebten Produktes **178-R⁴**. Die Edukte **110** und **111** konnten in quantitativen Mengen aus den Reaktionsgemischen zurückgewonnen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Veränderungen bezüglich der eingesetzten Base durchgeführt. Hierzu wurde eine Cäsiumbase (Cs_2CO_3) für die Bildung des entstehenden Alkoholats gewählt, da sie in vorangegangenen Untersuchungen^[225] mehrere Vorzüge bei der Alkylierung gezeigt hatte. Aufgrund der schwachen Solvatisierung gelten die *in situ* erzeugten Cäsiumalkoxide als nukleophiler als die entsprechenden Alkoxide anderer Alkalimetalle. Hierdurch sollten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen erleichtert werden.^[226,227] Darüber hinaus stellten Jung *et al.*^[225] fest, dass der Einsatz von Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) und Molekularsieb (4 Å) die Umsetzung beschleunigte und die Ausbeuten verbesserte. Doch weder die Reaktionen mit Cs_2CO_3 , noch die Reaktionsbedingungen von Jung *et al.*^[225] (Tabelle 4.1, Rkt.-Nr. 7 und 18) führten zu einer erfolgreichen Synthese und lieferten erneut nur die Edukte in quantitativen Mengen.

Aufgrund ihrer erweiterten Reaktivität zur Bildung von Alkoxyverbindungen wurden Natrium (Na) und Natriumhydrid (NaH) ebenfalls für den Einsatz in der Williamson-Ethersynthese an **5** geprüft. Trotz der Verwendung elementaren Natriums und seines Hydrids konnte das gewünschte Produkt **178-R⁴** weder isoliert, noch aufgefunden werden. Stattdessen konnten die Edukte durch säulenchromatographische Auftrennung vollständig zurückgewonnen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) mithilfe der Williamson-Ethersynthese nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeiten, als auch die Veränderung der eingesetzten Basen führte ausschließlich zu einer vollständigen Rückgewinnung der Edukte.

Aufgrund der niedrigen Ausbeuten und lückenhafter Analysedaten ist eine erfolgreich durchgeführte Synthese von Wang *et al.*^[226] nicht nachvollziehbar. Sie publizierten als Charakteristikum für die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-

phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) die spektroskopischen Daten einer ¹H-NMR-Analyse (Tabelle 4.2), jedoch ohne eine Abbildung der spektroskopischen Untersuchung anzugeben.

Tabelle 4.2: Spektroskopische Daten der Ausgangssubstanzen für die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) sowie die publizierten Daten der ¹H-NMR-Spektroskopie von **163-R⁴** nach Wang *et al.*^[226]

Signale in ¹ H-NMRs [ppm]		
111^a	TOHPP^b(5)	178-R^{4c}
	-2.98 (s, 2H, NH)	-2.86 (br s, 2H, NH)
5.63 (s, 2H, CH ₂ Cl)		6.3 (s, 2 H, CH ₂ O)
	7.21-7.27 (m, 4H, Ar-H)	
7.47-7.66 (m, 4 H, Anthr-H _{2,3,6,7})		7.2 - 8.6 (m, 52H, Anthr-H und Ar-H)
8.02-8.06 (d, 2 H, Anthr-H _{1,8})	7.55-7.62 (m, 12H, Ar-H)	
8.30-8.35 (d, 2 H, Anthr-H _{4,5})		
	8.90 (s, 8H, H _β -Porphyrin)	8.95 (s, 8H, H _β -Porphyrin)
8.50 (s, 1 H, Anthr-H ₁₀)		
	9.88 (s, 4H, OH)	

a: NMR in CDCl₃ bei einer Messfrequenz von 200 MHz; b: NMR in DMSO-d₆ bei einer Messfrequenz von 200 MHz;
c: NMR in CDCl₃ bei einer Messfrequenz von 400 MHz^[226]

¹H-NMR-Spektren von 5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (**5**) wurden aufgrund der guten Löslichkeit in DMSO-d₆ und 9-Chloromethylantracen (**111**) in CDCl₃ aufgenommen. Letztgenanntes Lösungsmittel wurde von Wang *et al.*^[226] für das Spektrum des Porphyrins **178-R⁴** verwendet. Die Verwendung von CDCl₃ als NMR-Lösungsmittel deutet darauf hin, dass eine Reaktion stattgefunden hat und die Löslichkeit in DMSO-d₆ nicht mehr gegeben ist.

Die NMR-Signale von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) weisen laut Literatur^[226] ein für Porphyrine typisches Signal bei -2.76 ppm (NH) und das Protonensignal (8.96 ppm) der β-Positionen auf. Über die im Edukt befindlichen Signale für die Hydroxylprotonen bei 9.88 ppm wurden von Wang *et al.*^[226] nicht

berichtet. Auch über einen Shift der Anthracenprotonen sowie der phenolischen Protonen des Porphyrins konnte keine Nachweise in der Literatur^[186] gefunden werden. Durch die höhere Entschirmung der CH₂-Gruppe im Porphyrin **178-R⁴** ist zu erwarten, dass das Signal der CH₂-Gruppe weiter Tieffeldverschoben vorliegt als das der CH₂-Gruppe des 9-Chloromethylantracens (**111**). Die publizierten Daten weisen auf die Bildung eines anthracenylsubstituierten Porphyrins **178-R⁴** hin, jedoch stellen die NMR-Daten den einzigen Beleg für eine erfolgreiche Synthese dar.

Anlässlich der Ergebnisse bezüglich der Umsetzung von 5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (**5**) zu **178-R⁴** wurden Tests an dem von Maiya *et al.*^[228] verwendeten System (5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (**29**)) zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**) durchgeführt.

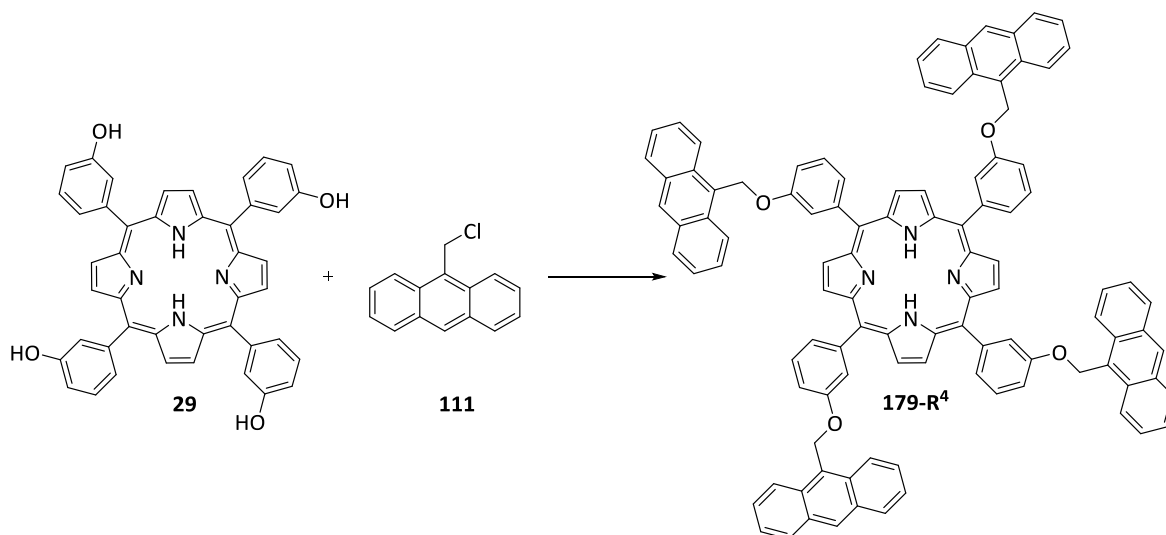


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**) nach der Methode von Maiya *et al.*^[228]

Zur Synthese der Ausgangsverbindung der Ausgangsverbindung 5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (*m*TOHPP, **29**) nach Maiya *et al.*^[228] war es nötig, diese über eine zweistufige Syntheseroute herzustellen. Hierzu wurde 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (**181-R⁴**, *m*TOCH₃PP) nach der literaturbekannten Adler-Longo-Rothemund-Methode mit Ausbeuten von 24 % hergestellt.

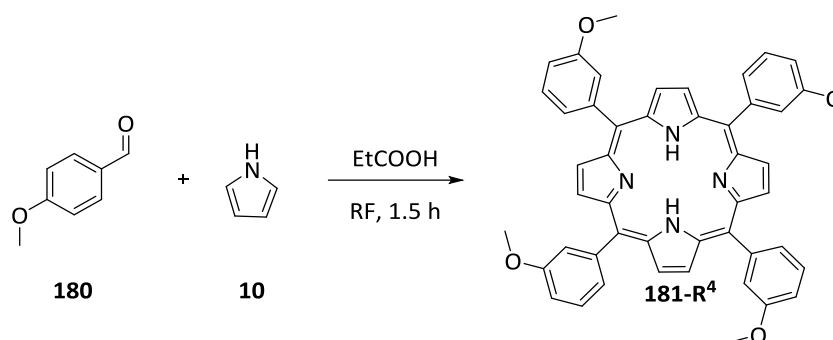


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (**181-R⁴**).

Die spektroskopische Untersuchung des Zwischenproduktes 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (**181-R⁴**) lieferte für die Bildung eines Porphyrins charakteristische Protonensignale.

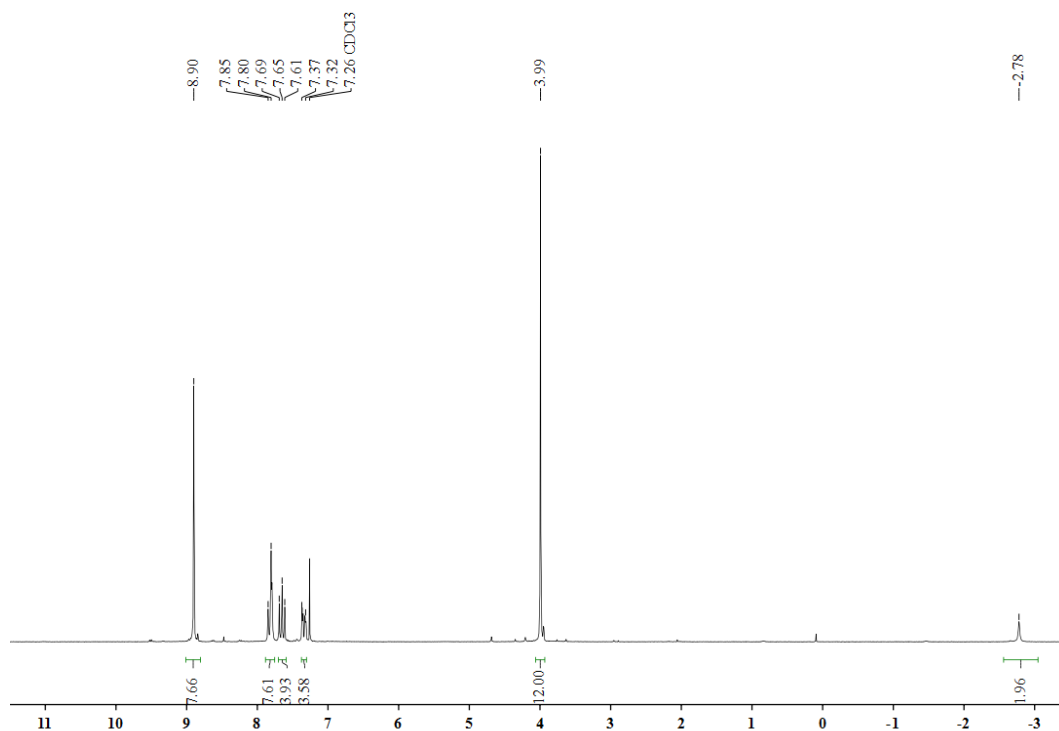


Abbildung 4.9: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (**181-R⁴**).

Hierbei sind dem ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 4.10) zwei signifikant Signale zu entnehmen:

Das Signal der β-Protonen (8.90 ppm) sowie die beiden hochfeldverschobenen pyrrolischen Protonen (2.78 ppm). Das substanzspezifische Protonensignal der Methoxygruppen (3.99 ppm) wurde bei der Auswertung der Analyse als Signalreferenz mit einem Integral von zwölf Protonen referenziert. Die Protonen der Phenylgruppen

konnten ebenfalls in dem zu erwartenden ppm-Bereich beobachtet werden und entsprachen somit den Daten aus der Literatur.^[229]

Eine Umsetzung von **181-R⁴** zu 5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (**29**, *m*TOHPP) wurde mit BBr₃ mit einer 66 %igen Ausbeute durchgeführt. Die Methode nach Dehaen *et al.*^[90] (vgl. Kapitel 2.2.1) führte nicht zum gewünschten Produkt **29**, stattdessen lieferte die Reaktion einen schwarzen unlöslichen Feststoff, welcher nicht weiter untersucht werden konnte.

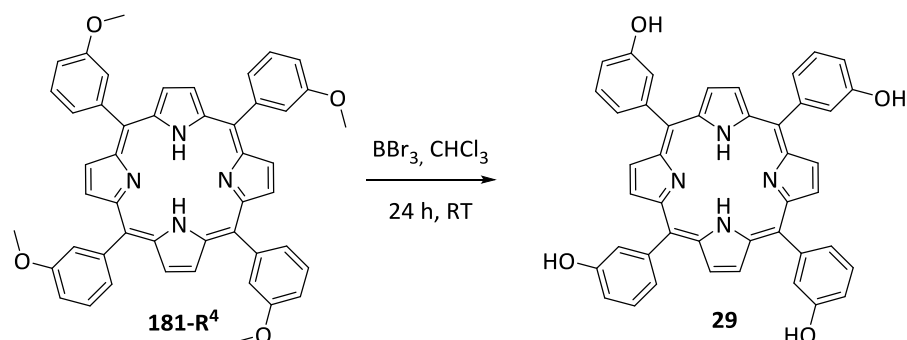


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung von *m*TOHPP (**29**).

Ein erstes Indiz für die erfolgreiche Durchführung der Synthese bestand in der veränderten Löslichkeit der isolierten, violetten Substanz. Diese zeigte im Gegensatz zu dem Edukt, 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (**181-R⁴**), eine hohe Löslichkeit in DMSO-d₆.

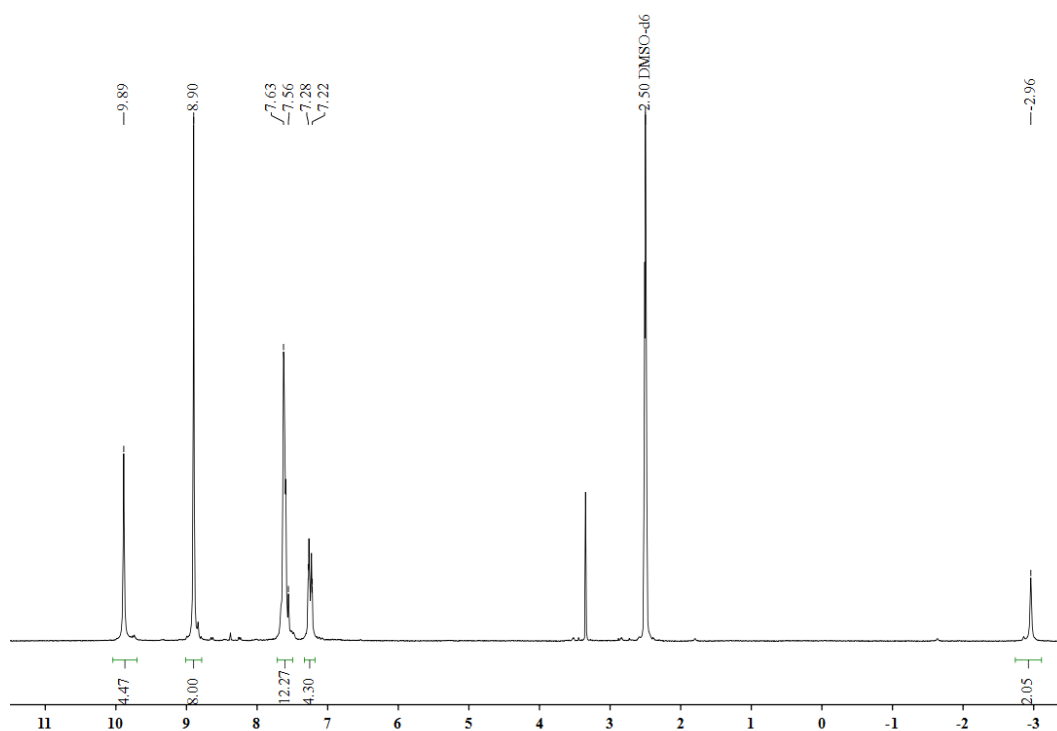
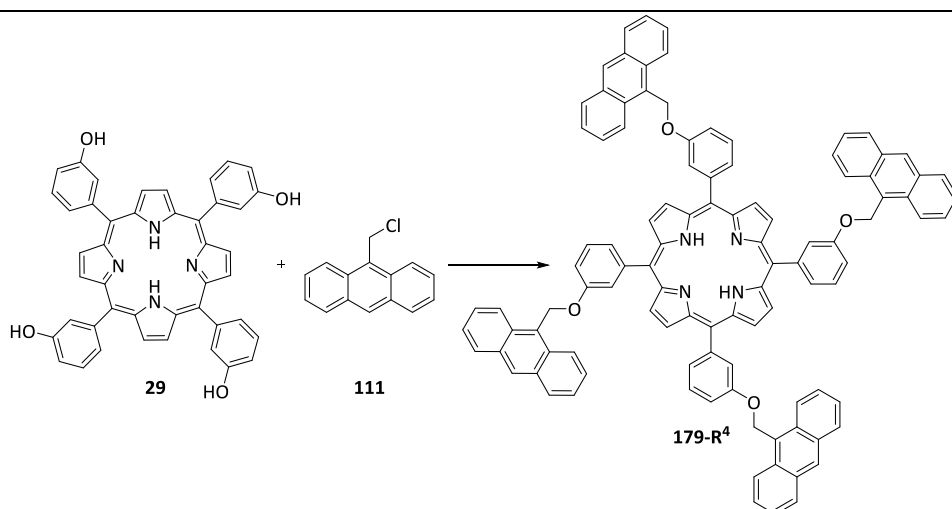


Abbildung 4.11: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (**29**).

Das Protonenspektrum (Abbildung 4.11) von 5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (**29**) weist zusätzlich zu den charakteristischen Signalen (pyrrolische Protonen bei 2.96 ppm, β -Protonen bei 8.90 ppm) die tieffeldverschobenen Hydroxyprotonen der phenolischen Einheiten mit einer chemischen Verschiebung von 9.89 ppm und einer Signalintegration von ca. vier Protonen auf. Die ermittelten NMR-Daten entsprachen in vollem Umfang den Literaturwerten.^[230]

5,10,15,20-tetrakis-(3-(Anthracenylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**) (Abbildung 4.8) wurde durch Kondensation von **29** mit einem Überschuss an 9-Chloromethylantracen (**111**) in DMF unter Verwendung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) als Base synthetisiert. Maiya *et al.*^[228] berichteten von einer guten Ausbeute von 60 % und charakterisierten das Produkt mittels 1H -NMR-, UV/VIS-Spektroskopie und einer Elementaranalyse. Eine detaillierte Synthesevorschrift für die Herstellung von **179-R⁴** wurde jedoch nicht angegeben. Daher wurde versucht, die Synthesevorschrift durch bereits etablierte Methoden der Funktionalisierung an Aromaten anzupassen. Hierzu wurden Testreaktionen zunächst mit einem Überschuss (10 Äquivalente) 9-Chloromethylantracen (**111**) in DMF mit K_2CO_3 als Base bei 80 und 130 °C mit unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt.

Tabelle 4.3: Testreaktionen zur Ermittlung der Synthesevorschrift für die Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**)


Rkt.-Nr.	Elektrophil	Äq.	LM	Base	Rkt.-Zeit	Temp. [°C]
1	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	12 h	80
2	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	80
3	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	80
4	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	7 d	80
5	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	12 h	130
6	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	130
7	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
8	105	10	DMF	K ₂ CO ₃	7 d	130
9	105	40	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	80
10	105	40	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	80
11	105	40	DMF	K ₂ CO ₃	24 h	130
12	105	40	DMF	K ₂ CO ₃	72 h	130
13	105	40	DMF	Cs ₂ CO ₃ +TB	72 h	80
14	105	40	DMF	Cs ₂ CO ₃	72 h	80
15	105	40	DMF	Cs ₂ CO ₃	72 h	130
16	105	40	Aceton	Cs ₂ CO ₃	72 h	RF
17	105	40	THF	NaH	72 h	RF
18	105	40	THF	Na	72 h	RF

Die Ergebnisse der Testreaktionen (Tabelle 4.3) stimmten nicht mit den publizierten Ergebnissen von Maiya *et al.*^[228] überein. Die beschriebene Ausbeute von 60 % konnte nicht nur nicht erzielt werden, es konnte sogar keinerlei Umsatz für die Reaktion

erhalten werden, da auch in diesem Fall alle eingesetzten Substanzen vollständig zurückgewonnen wurden. Bei der Betrachtung der publizierten $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 4.4) fallen keine erheblichen Abweichungen von den zu erwartenden Signalen auf, eine Abbildung des NMR-Spektrums wurde jedoch nicht publiziert.

Tabelle 4.4: NMR-spektroskopische Daten der Edukt **111** und **29**, sowie der publizierten Daten von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**)

Signale in $^1\text{H-NMRs}$ [ppm]		
111^a	mTOHPP^b(29)	179-R^{4c}
	-2.98 (s, 2H, NH)	-2.76 (br s, 2H, NH)
5.63 (s, 2H, CH ₂ Cl)		6.15 (s, 2 H, CH ₂ O)
	7.21-7.27 (m, 4H, Ar-H)	7.98 (m, 14 H, Anthr-H _{4,5} ; Ar-H)
7.47-7.66 (m, 4 H, Anthr-H _{2,3,6,7})		8.45 (m, 10 H, Anthr-H _{1,8} ; Ar-H)
8.02-8.06 (d, 2 H, Anthr-H _{1,8})	7.55-7.62 (m, 12H, Ar-H)	7.98 (m, 14 H, Anthr-H _{4,5} ; Ar-H)
8.30-8.35 (d, 2 H, Anthr-H _{4,5})		8.45 (m, 10 H, Anthr-H _{1,8} ; Ar-H)
	8.90 (s, 8H, H β -Porphyrin)	8.96 (s, 8H, H β -Porphyrin)
8.50 (s, 1 H, Anthr-H ₁₀)		
	9.88 (s, 4H, OH)	

a: NMR in CDCl₃ bei einer Messfrequenz von 200 MHz; b: NMR in DMSO-d₆ bei einer Messfrequenz von 200 MHz;

Ein Vergleich der NMR-Daten wurde trotz fehlender Angaben der Messparameter und der Verwendung unterschiedlicher deuterierter Lösungsmittel durchgeführt. NMR-Spektren von mTOHPP **29** wurden aufgrund der guten Löslichkeit in DMSO-d₆ und 9-Chloromethylantracen (**111**) in CDCl₃ aufgenommen, letzteres Lösungsmittel wurde von Maiya *et al.*^[228] für das Spektrum des Porphyrins **179-R⁴** verwendet.

Die NMR-Signale der Verbindung **179-R⁴** weisen laut Literatur ein für Porphyrine typisches Signal bei -2.76 ppm (NH) und das Protonensignal (8.96 ppm) der β -Positionen auf. Die Hydroxylprotonen bei 9.88 ppm wurden von Maiya *et al.*^[228] nicht gesichtet, was jedoch nicht zwangsläufig auf ein Fehlen dieser Protonen zurück zu führen ist, sondern in einem raschen H-D-Austausch begründet sein kann. Ein Shift der Anthracenprotonen

sowie der phenolischen Protonen des Porphyrins konnte von ihnen beobachtet werden. Durch die höhere Entschirmung der CH₂-Gruppe im Porphyrin **179-R⁴** ist zu erwarten, dass das Signal der CH₂-Gruppe weiter tieffeldverschoben vorliegt als die entsprechenden anthrylischen Protonen (CH₂-Gruppe) des Anthracenderivats **111**. Diese Hypothese wurde durch die publizierten Daten ebenfalls gestützt.

Die Betrachtung der Elementaranalyse für die Verbindung **179-R⁴** (C₁₀₄H₇₀N₄O₄, M_{exakt}= 1438.5397 g mol⁻¹) lieferte nach Maiya *et al.*^[228] die in Tabelle 4.5 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 4.5: Theoretische und praktische Werte der Elementaranalyse von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**164-R⁴**)

Atom	Berechnet ^a	Berechnet ^b [%]	Gemessen ^b [%]
C	86.76	86.60	84.68
H	4.90	4.87	4.84
N	3.89	3.88	3.76

a: ChemDraw berechnete theoretische Werte; b: Werte von Maiya *et al.*

Eine Abweichung der Werte für die Elementaranalyse ist bereits in den theoretisch ermittelten Werten zu erkennen. Dennoch liegen die Abweichungen innerhalb der Angaben von Maiya *et al.*^[228] Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse von Wasserstoff und Stickstoff weisen eine geringe Abweichung von <0.1% auf, die der Kohlenstoffbestimmung liegt jedoch bei 1.92 %. Somit konnten die publizierten Daten keinen eindeutigen Nachweis einer erfolgreichen Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-porphyrin (**179-R⁴**) liefern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass weder die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) noch von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**179-R⁴**) mithilfe der Williamson-Ethersynthese im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt werden konnte. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeiten als auch die Veränderung der eingesetzten Basen führte ausschließlich zu einer vollständigen Rückgewinnung der Edukte. Selbst die Synthese von **179-R⁴** nach den Angaben der Arbeitsgruppe um Maiya^[228] war nicht reproduzierbar.

4.2.1.3 SYNTHESE VON ANTHRACENYLMETHOXYPHENYL-PORPHYRINEN DURCH KONDENSATION

Aufgrund der Ergebnisse während der Synthesetests zur Bildung von **178-R⁴** wurde die Synthese nach Lindsey *et al.*^[231] als alternative Methode verwendet.

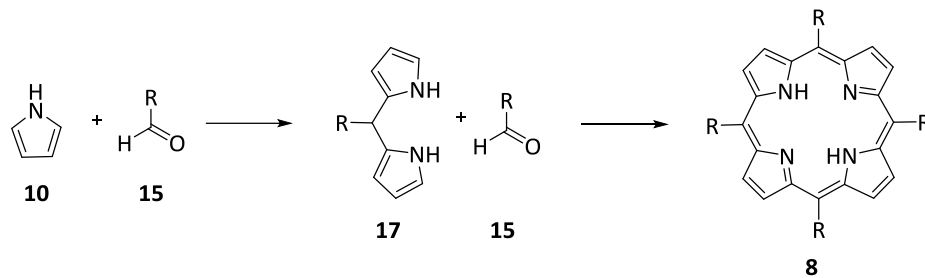


Abbildung 4.12: Synthesemethode nach Lindsey *et al.*^[231]

Hierbei sollte überprüft werden, ob diese Synthesemethode zur Herstellung von Anthracenylmethoxyphenylporphyrinen grundsätzlich Erfolgchancen aufweist. Hierzu war es erforderlich, ein Dipyrromethan als Ausgangsverbindung zur Synthese des Porphyrins **178-R⁴** herzustellen. Diesbezüglich wurden im Vorfeld einige Testreaktionen durchgeführt, um die effizienteste Methode der literaturbekannten Darstellungsmöglichkeiten von Dipyrromethanen zu finden. Als Testsubstanzen wurden die literaturbekannten Substanzen (Abbildung 4.14) 5-Phenyldipyrromethan (**166**) und 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**167**) gewählt.^[193]

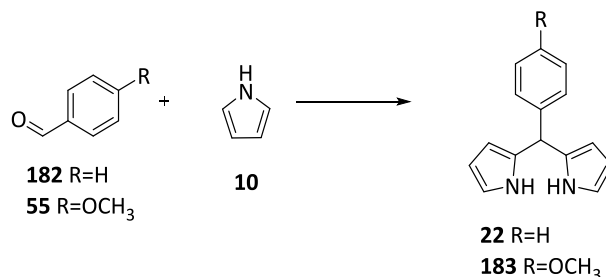


Abbildung 4.13: Reaktionsschema für die Testreaktionen der Dipyrromethan-Synthese.

Für die Synthese der Dipyrromethane **22** und **183** wurden verschiedene Strategien unter Verwendung unterschiedlicher Kombinationen von Säuren und Lösungsmitteln beschrieben.^[232-235] Die vielversprechendsten Methoden wurden für die Herstellung der Testsubstanzen **22** und **183** verwendet.

Tabelle 4.6: Aus der Literatur erhaltene Synthesestrategien

Methode	Aldehyd Äq.	Pyrrrol Äq.	Säure	LM	Rkt.-Zeit
1 ^[a]	1	25	TFA	Pyrrrol	5 min
2 ^[b]	1	45	TFA	Pyrrrol	25 min
3 ^[c]	1	59	TFA	Pyrrrol	5 min
4 ^[d]	1	3	0.18 M	0.18 M	4 h bis

a= Lindsey *et al.*^[232]; b= Silber *et al.*^[233]; c = Dolphin *et al.*^[235]; d= Dehaen *et al.*^[234]

Bei den Synthesestrategien 1-3 (Tabelle 4.6) wird das Pyrrrol (**10**) selbst als Lösungsmittel verwendet; überschüssiges Pyrrrol kann nach Abschluss der Reaktion destillativ zurückgewonnen werden. In der Strategie Nr.4 nach Dehaen *et al.*^[234] wurde hingegen eine wässrige Salzsäurelösung als Lösemittel verwendet.

Tabelle 4.7: Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (**22**) und 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**183**) unter der Verwendung verschiedener Synthesemethoden und die bei der Synthese erhaltenen Ausbeuten

Rkt.-Nr.	Methode	Aldehyd	Produkt	Ausbeute [%]
1	1	182	22	53 ^[a]
2	1	55	183	68 ^[a]
3	1	182	22	40
4	1	55	183	35
5	2	182	22	81 ^[b]
6	2	182	22	35
7	2	55	183	30
8	3	182	22	67 ^[c]
9	3	182	22	53
10	3	55	183	72
11	4	182	22	86 ^[d]
12	4	55	183	69 ^[d]
13	4	182	22	20
14	4	55	183	21

a= Lindsey *et al.*^[232]; b= Silber *et al.*^[233]; c = Dolphin *et al.*^[235]; d= Dehaen *et al.*^[234]

Die verwendeten Synthesemethoden führten alle zu den gewünschten Produkten, jedoch lieferte Methode 3 die besten Ausbeuten an 5-Phenyldipyrromethan (**22**) (53 %) und 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**183**) (72 %). Die Ausbeute von 67 % **22** von Dolphin *et al.*^[234] konnte sogar übertroffen werden. Durch die Verwendung dieser Methode (Methode 3; Tabelle 4.7; Rkt.-Nr. 9 und 10) konnte eine einfache und zeitsparende Aufarbeitungsmethode genutzt werden. Zu dieser gehört die absorptive Filtration des Reaktionsgemisches über Silicagel und, nach der destillativen Entfernung des überschüssigen Pyrrols (**10**), die Sublimation des Produktes.

Die Produkte konnten in allen Fällen mittels ¹H-NMR eindeutig nachgewiesen werden. Abbildung 4.15 zeigt das Protonenspektrum von 5-Phenyldipyrromethan (**22**). In diesem ist, mit einer chemischen Verschiebung von 5.48 ppm, ein für Dipyrromethane signifikantes Protonensignal zu beobachten. Dieses Protonensignal kann aufgrund der chemischen Verschiebung und des Kopplungsmusters dem Methylproton (HC-(R'₂R)) zugeordnet werden. Aufgrund des entschirmenden Effekts durch die Aromaten (Phenyl und Pyrrol) kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des Methylprotons, welches durch fehlende Kopplungspartner das Singulett bei 5.48 ppm ausbildet. Sowohl das Vorliegen des Methylprotons als auch das der pyrrolischen Protonen (7.93 ppm) weist auf die Bildung eines Dipyrromethans hin. Das ¹H-NMR-Spektrum weist ansonsten ausschließlich Protonensignale auf, welche den pyrrolischen (5.91 bis 6.72 ppm) und phenylischen Einheiten (7.20 bis 7.34 ppm) zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der vorliegenden spektroskopischen Untersuchung entsprachen im vollen Umfang den Daten aus der Literatur.^[235]

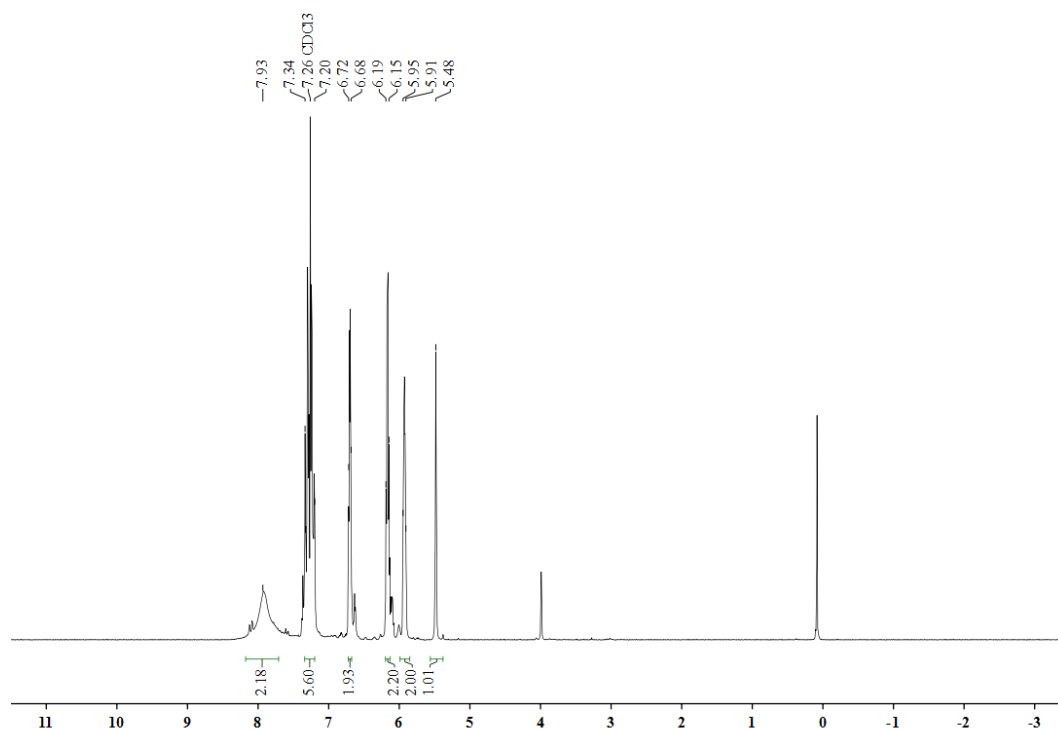


Abbildung 4.14: ^1H -NMR-Spektrum von 5-Phenyldipyrromethan (**22**).

Die spektroskopische Untersuchung der zweiten Testsubstanz 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**183**) (Abbildung 4.16) entsprach ebenfalls den Literaturdaten.^[235] Eine Unterscheidung der beiden Dipyrromethane **22** und **183** ist durch das offensichtliche AA'BB'-Kopplungsmuster in einem ppm-Bereich von 7.26 bis 7.30 ppm möglich. Die in *para*-Position befindliche Methoxygruppe ist mit einer chemischen Verschiebung von 3.91 ppm als ein Singulett mit einer Signalintegration von drei Protonen auszumachen.

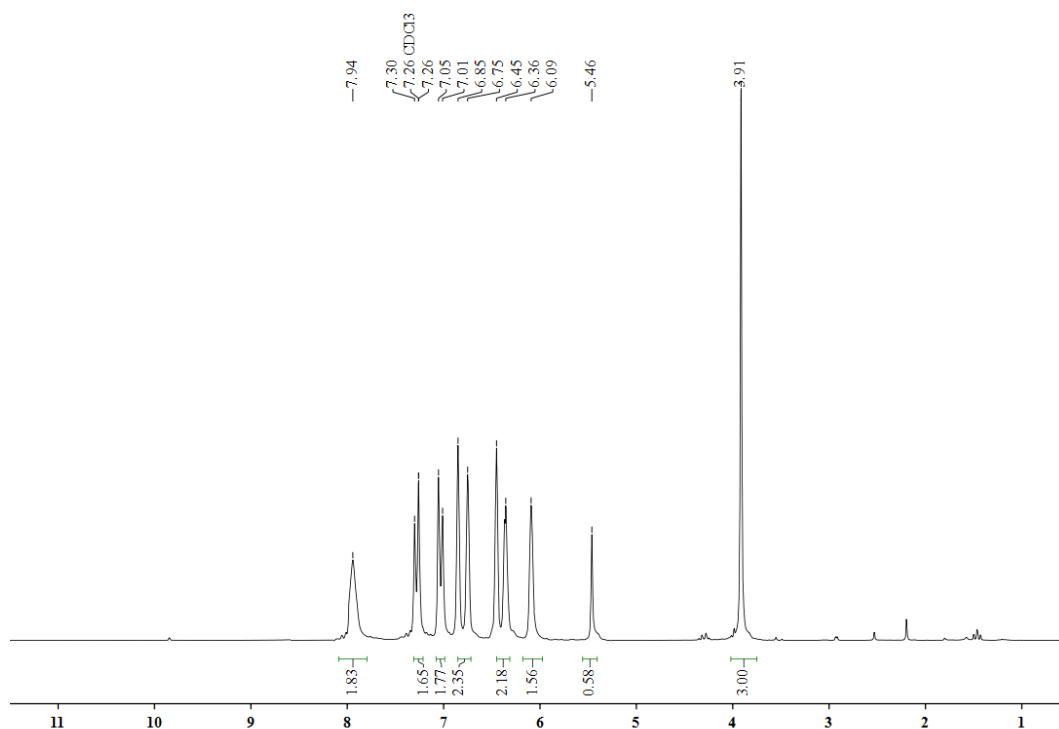


Abbildung 4.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**183**).

Da die Synthesestrategie nach Dolphin *et al.*^[235] zu guten Ergebnissen bei der Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (**22**) und 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (**183**) führte, wurde diese auch bei der Synthese von 5-((4-Anthracenylmethoxy)phenyl)dipyrromethan (**184**) angewandt.

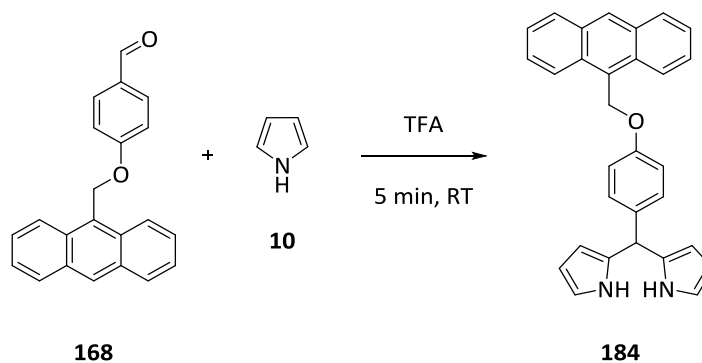


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Dipyrromethansynthese von 5-((4-Anthracenylmethoxy)phenyl)dipyrromethan (**184**).

Die durchgeführte Synthese führte nicht zur Isolierung des Dipyrromethans **184**. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung schwarz und wurde zu einer zähen, klebrigen, unlöslichen Substanz, welche nicht weiter identifiziert werden konnte. Andere Methoden zur Synthese (vgl. Tabelle 4.6) von Dipyrromethanen führten in allen Fällen zum selben Ergebnis.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, einen alternativen Syntheseweg zu nutzen und 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (**185**) über eine Williamson-Ethersynthese funktionalisieren. Zunächst war es hierfür nötig, das Dipyrromethan **185** aus 4-Hydroxybenzaldehyd (**42**) herzustellen.

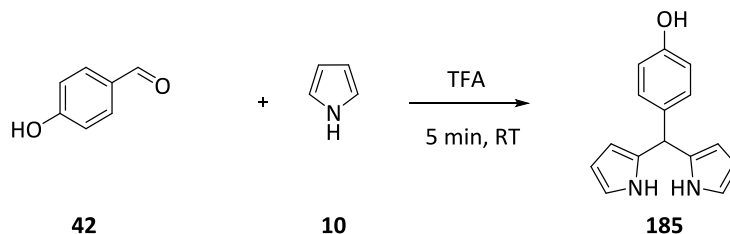


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Synthese von 5-(4-Hydroxyphenyl)dipyrromethan (**185**).

Die Synthese von **185** erfolgte nach derselben Synthesevorschrift wie bereits die der beiden vorangegangenen Dipyrromethane, 5-Phenyldipyrromethan (**22**) und 5-(4-Methoxy-phenyl)dipyrromethan (**183**).

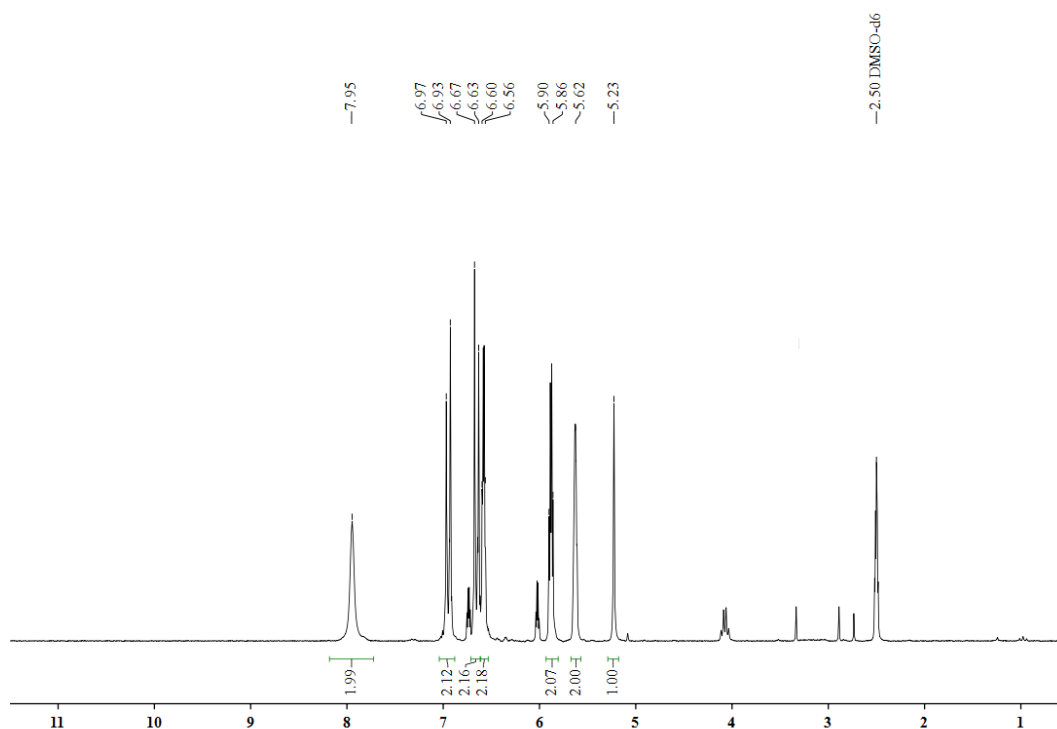


Abbildung 4.18: ¹H-NMR-Spektrum von 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (**185**).

Das Protonenspektrum (Abbildung 4.18) entsprach den literaturbekannten Daten und wies alle charakteristischen Protonensignale eines Dipyrromethans auf. Das mit einer Ausbeute von 75 % hergestellte Produkt **185** wurde daraufhin in einer Williamson-Ethersynthese mit 9-Bromomethylantracen (**110**) umgesetzt.

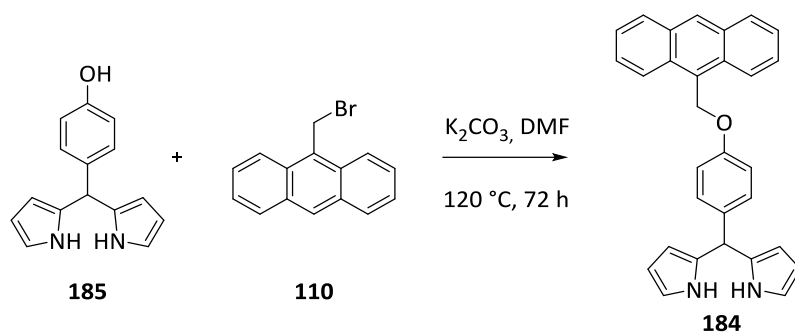


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der Williamson Ethersynthese an 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (**185**) zur Herstellung von 5-((4-Anthracenylmethoxy)phenyl)dipyrromethan (**184**).

Trotz mehrmaliger Wiederholung der Williamson-Ethersynthese an 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (**185**) konnte das Produkt 5-((4-Anthracenylmethoxy)phenyl)dipyrromethan (**184**) nicht isoliert werden. Es wurde in allen Fällen eine Säulenchromatographie durchgeführt, bei der jedoch nur das Edukt **110** zurückzugewonnen werden konnte. Der Verbleib des Dipyrromethans **185** konnte nicht erklärt werden. Da jedoch ein schwarzer Feststoff auf der Silicaoberfläche, der festen Phase der Säulenchromatographie, zurückgeblieben ist, wurde vermutet, dass das Dipyrromethan polymerisiert ist, und daher weder eine Lösung, noch eine Elution der Substanz möglich war.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) wurde die Strategie zur Herstellung von Anthracenylmethoxyphenylporphyrinen geändert. So sollte im weiteren Verlauf nicht mehr das tetra-funktionalisierte Porphyrin **178-R⁴**, sondern die bis-funktionalisierten Porphyrine **187**, **188** und **189** synthetisiert werden.

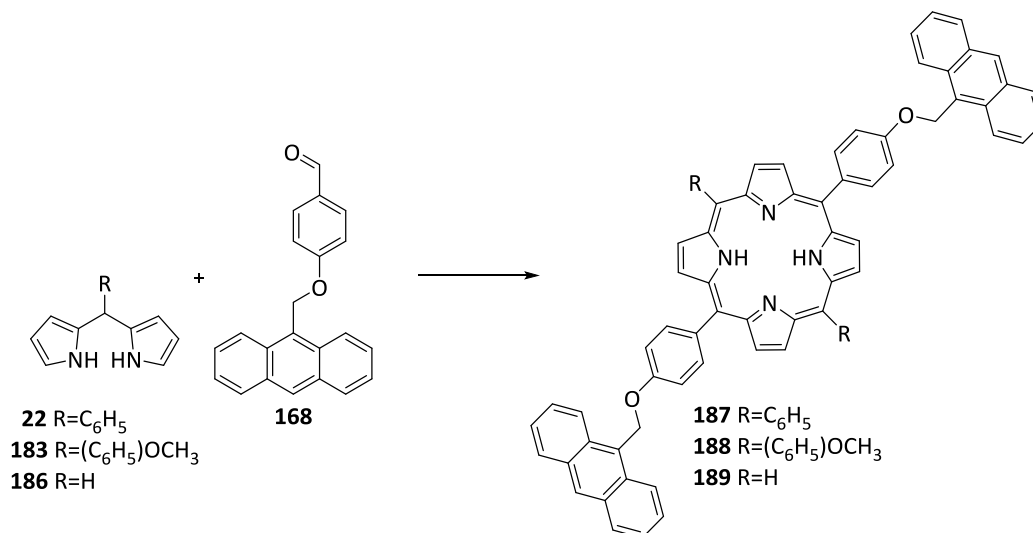


Abbildung 4.20: Synthese Schema zur Herstellung von 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (**187**), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**188**) und 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**189**).

5,15-substituierte Porphyrine sind über eine Kondensationsreaktion mit Dipyrromethan und einem geeigneten Aldehyd leicht zugänglich.^[236] Für die Kondensationsreaktion zur Synthese der bis-substituierten Porphyrine **187** bis **189** wurde eine durch Senge *et al.*^[236] entwickelte Methode verwendet. Da zwei der drei Dipyrromethane (**22**, **183** und **186**) bereits erfolgreich synthetisiert werden konnten, musste nur noch die Synthese von Dipyrromethan (**186**) durchgeführt werden. Die Synthese von **186** erfolgte nach der Methode von Plater *et al.*^[237] Hierbei wurde **186** durch Reduktion von Dipyrrolylketon **190** mit einer Ausbeute von 81 % hergestellt. Zur Synthese von **190** konnte durch eine unkatalysierte Reaktion von Pyrrol (**10**) und Thiophosgen (**191**) Di-1*H*-pyrrol-2-ylmethanthion (**192**) erhalten werden.

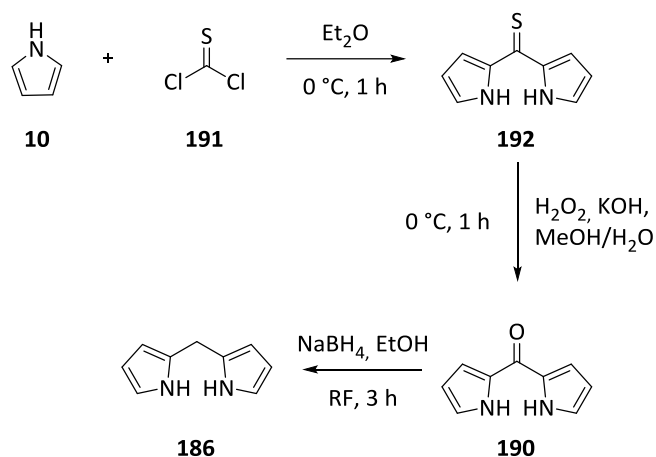


Abbildung 4.21: Syntheschema zur Herstellung von Dipyrromethan (**186**).

Während der Synthese von Di-1*H*-pyrrol-2-ylmethanthion (**192**) bildete sich eine rote zähflüssige Substanz, welche vor dem nächsten präparativen Schritt weder aufgereinigt, noch analysiert werden konnte. Durch die Umsetzung von **192** mit Wasserstoffperoxid konnte das Dipyrrolylketon (**190**) synthetisiert und durch Filtration isoliert werden. Die spektroskopische Untersuchung stimmte mit den Werten aus der Literatur^[237] überein.

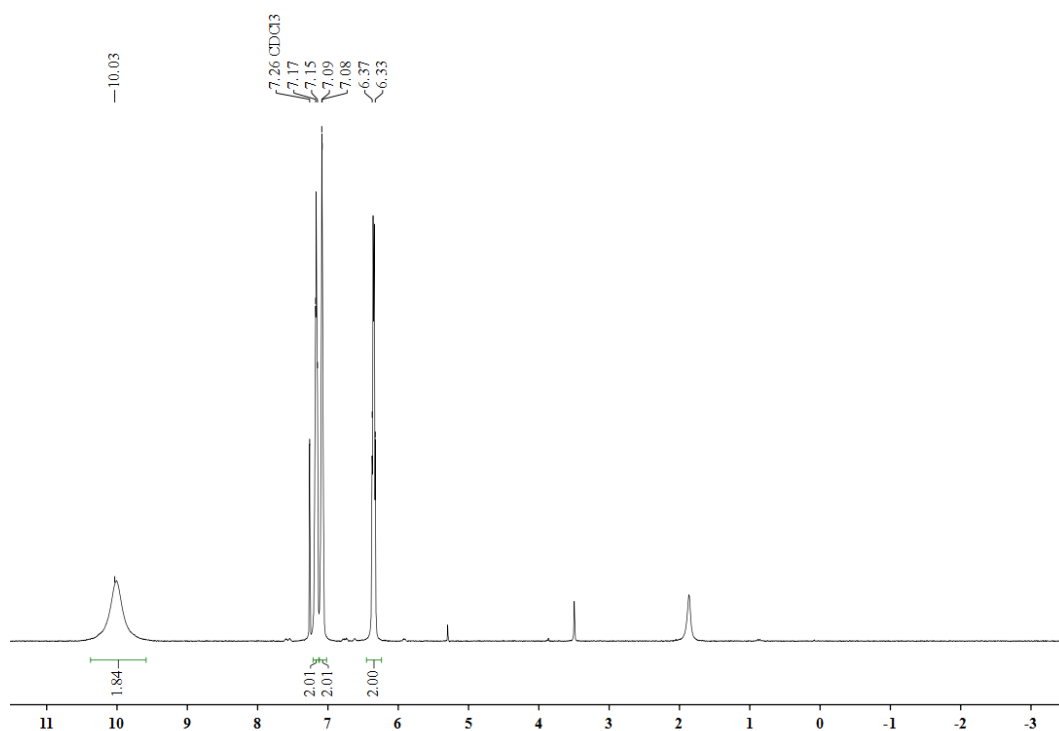


Abbildung 4.22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dipyrrolylketon (**190**).

Das Protonenspektrum von **190** (Abbildung 4.23) wies drei Multipletts in einem Bereich von 6.33 bis 7.17 ppm auf, die den Protonen der pyrrolischen Funktionen zugeordnet werden konnten. Die weitere Umsetzung zu dem erforderlichen Dipyrromethan (**186**)

erfolgte durch eine Reduktion mit NaBH₄. Die durchgeführte spektroskopische Analyse entsprach den Literaturdaten. Dabei konnten charakteristische Signale für Dipyrromethane im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Hierzu gehörten das für das Methylproton charakteristische Singulett bei 3.96 ppm sowie ein breites Singulett für die Aminprotonen bei 7.79 ppm.

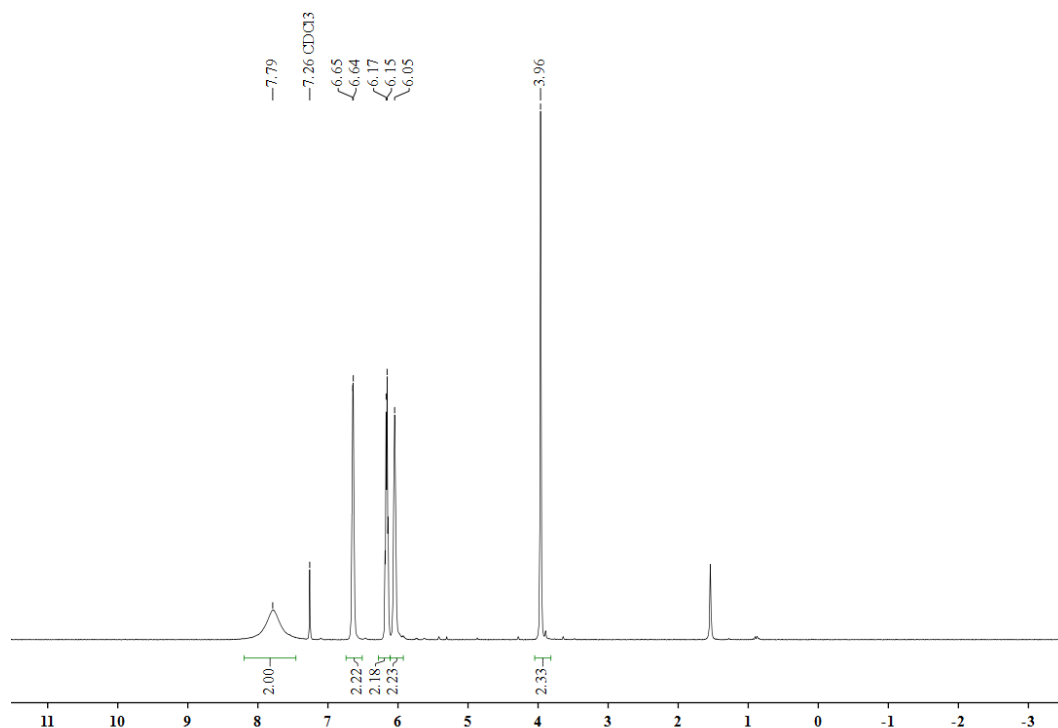


Abbildung 4.23: ¹H-NMR-Spektrum von Dipyrromethan (**186**).

Im Anschluss konnten die drei Dipyrromethane (**22**, **183** und **186**) in einer Kondensationsreaktion umgesetzt werden. Die Synthese der bis-substituierten Porphyrine **187-189** wurde nach den Methoden von Adler *et al.* [238] und Senge *et al.* [236] durchgeführt.

Tabelle 4.8: Durchgeführte Porphyrinsynthese zur Synthese von 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (**187**), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**188**) und 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**189**).

Rkt.-Nr.	Dipyrromethan	Reaktionsbedingungen	Methode nach
1	22	C ₂ H ₅ COOH, 1.5 h, RT	Adler <i>et al.</i> ^[238]
2	22	1. TFA, abs. DCM, 18 h, RT 2. Chloranil, 1 h, RT	Senge <i>et al.</i> ^[236]
3	183	C ₂ H ₅ COOH, 1.5 h, RT	Adler <i>et al.</i> ^[238]
4	183	1. TFA, abs. DCM, 18 h, RT 2. Chloranil, 1 h, RT	Senge <i>et al.</i> ^[236]
5	186	C ₂ H ₅ COOH, 1.5 h, RT	Adler <i>et al.</i> ^[238]
6	186	1. TFA, abs. DCM, 18 h, RT 2. Chloranil, 1 h, RT	Senge <i>et al.</i> ^[236]

Die durchgeführten Synthesen (Tabelle 4.8) führten in allen Fällen zur Bildung eines roten Feststoffs, welcher nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung zur Isolierung von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (**168**) führte. Die Strategien zur Herstellung der bis-substituierten Porphyrine 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (**187**), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**188**) und 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**189**) führten nicht zu erfolgreichen Synthesen, daher wurden die beschriebenen Methoden auf ihre Effizienz überprüft. Hierzu wurden die in der Literatur beschriebenen Herstellungsmethoden von 5,15-Bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**193**) sowie 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**) überprüft.

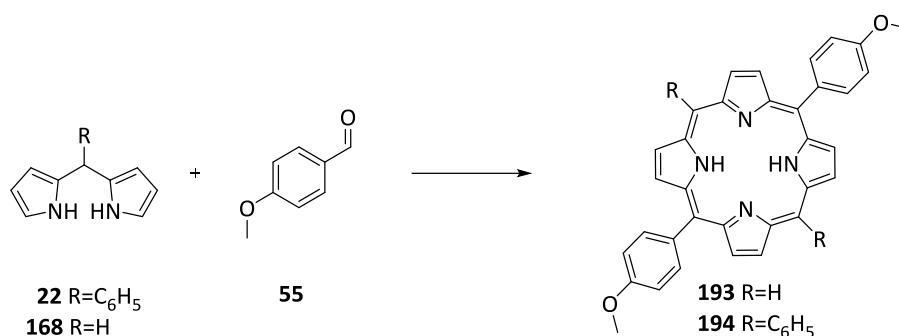


Abbildung 4.24: Syntheschema zur Herstellung von 5,15-Bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**193**) sowie 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**).

Die Synthesen der beiden Porphyrine **193** und **194** wurden nach den beschriebenen Methoden von Senge *et al.*^[236] und Adler *et al.*^[238] durchgeführt. Dabei führte die Synthesemethode nach Adler *et al.*^[238] unter der Verwendung von Propionsäure ausschließlich zur Rückgewinnung des Aldehyds **55**. Die Synthesemethode nach Senge *et al.*^[136] hingegen führte zu der erfolgreichen Synthese der beiden Porphyrine **193** (38 %) und **194** (18 %), welche mit spektroskopischen Methoden analysiert werden konnten. Dabei konnten in beiden Protonenspektren charakteristische Signale für *meso*-substituierte Porphyrine beobachtet werden. Zu diesen gehört ein stark hochfeldverschobenes Singulett (ca. -3.00 ppm) für die im Porphyrininneren befindlichen Aminprotonen sowie ein tieffeldverschobenes aromatisches Signal für die β -Porphyrinprotonen (ca. 8.85 ppm). Ebenso sind, mit identischer chemischer Verschiebung, die Methoxyprotonen bei ca. 4.00 ppm zu beobachten.

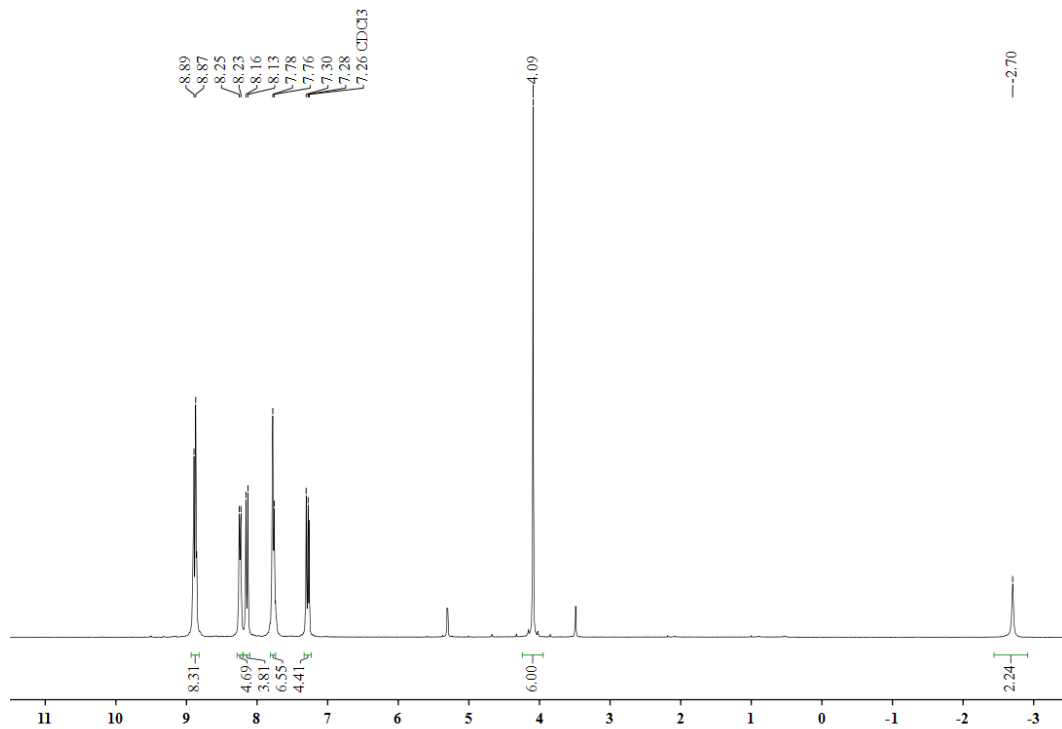


Abbildung 4.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**).

Erwähnenswert ist, dass Protonenspektren von 5,15-bis-substituierten Porphyrinen ein charakteristisches Signal von zwei Protonen mit einer zu Aldehyden ähnlichen chemischen Verschiebung aufweisen. Dieses Singulett zeigt die meso-Protonen des Porphyrinsystems und ist im Falle von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**193**) bei 10.32 ppm zu finden.

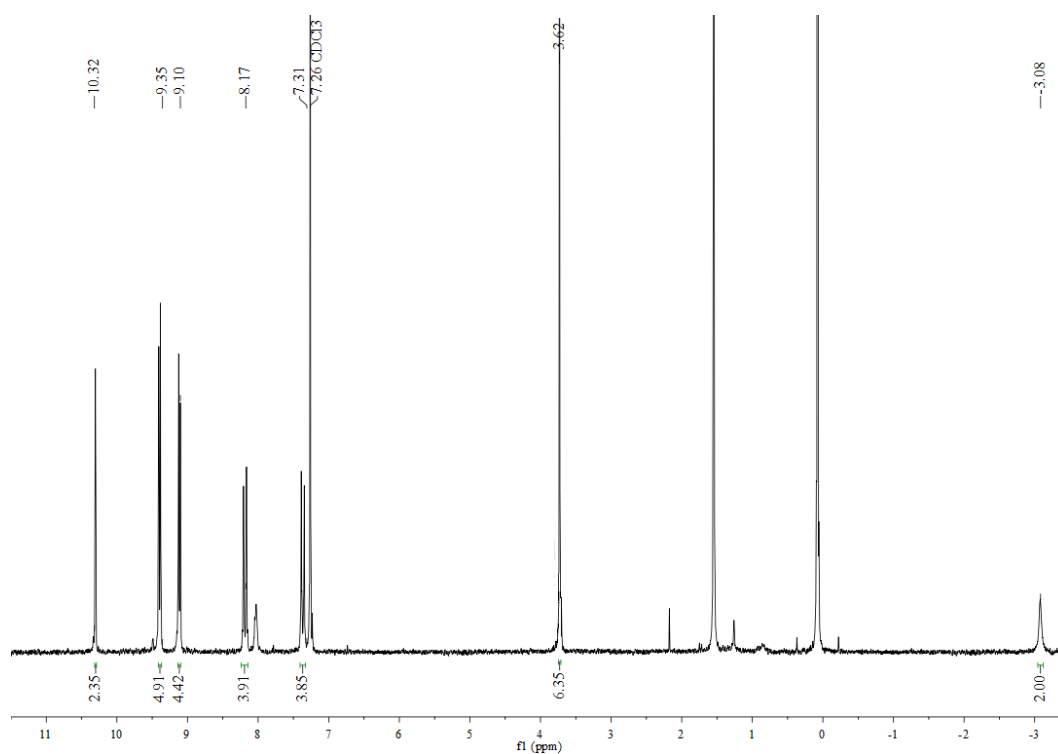


Abbildung 4.26: ^1H -NMR-Spektrum von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**193**).

Da die erzielten Ausbeuten unter den in der Literatur beschriebenen Ausbeuten (**193** mit 66 % und **194** mit 56 %) lagen, wurde versucht, die Synthese zu optimieren. Hierzu wurden unter anderem Veränderungen bezüglich der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur für die Herstellung von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**) durchgeführt. Während der ersten Versuchsreihe (Tabelle 4.9, Rkt.-Nr.1) wurde das Oxidationsmittel Chloranil verbraucht, so dass als alternatives Oxidationsmittel DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-Benzochinon) eingesetzt wurde. Die Änderung des Oxidationsmittels zeigte dabei keine Auswirkung auf die Ausbeuten der Reaktion (Tabelle 4.9, Rkt.-Nr.2).

Tabelle 4.9: Versuche zur Optimierung der Synthese von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**) durch Veränderung der Reaktionszeit.

Rkt.- Nr.	Reaktionszeit [Stunden]	Reaktionstemperatur [°C]	Oxidationsmittel	Ausbeute [%]
1 ^[a]	18	RT	Chloranil	18
2	18	RT	DDQ	18
3	6	RT	DDQ	17
4	8	RT	DDQ	25
5	12	RT	DDQ	17
6	24	RT	DDQ	19
7	72	RT	DDQ	18

a= Reaktionsbedingungen nach Senge *et al.*^[236]

Die Veränderung der Reaktionszeit führte nur zu geringen, vernachlässigbaren Auswirkungen auf die Reaktionsausbeuten. Dennoch führte eine Reaktionszeit von acht Stunden zu der höchsten reproduzierbaren Ausbeute von 25 %. Demzufolge wurden alle weiteren Optimierungsversuche mit einer Reaktionszeit von acht Stunden durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurde durch Änderung der Reaktionstemperatur versucht, die Ausbeute an 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**194**) zu erhöhen. Hierzu wurde die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0 und 40 °C (Siedetemperatur des Lösungsmittels - DCM) durchgeführt.

Tabelle 4.10: Versuche zur Optimierung der Synthese von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin (**176**) durch Veränderung der Reaktionstemperatur.

Rkt.- Nr.	Reaktionstemperatur [°C]	Oxidationsmittel	Ausbeute [%]
1	RT	DDQ	25
2	0	DDQ	15
3	10	DDQ	17
4	20	DDQ	25
5	30	DDQ	23
6	40	DDQ	17

Die Versuche zur Optimierung der Reaktionstemperatur zeigten, dass bei einer Temperatur von 20 °C bzw. RT mit 25 % die höchste Produktausbeute erzielt werden konnte. Durch weitere Optimierungsversuche konnte gezeigt werden, dass ein Lichtausschluss für die Porphyrinbildung nicht notwendig war. Die Durchführung der Reaktion bei Umgebungslicht führte zu den gleichen Ergebnissen wie die Reaktionsführung unter Lichtausschluss. Weitere Versuche ergaben, dass sogar die Verwendung absolutierter Lösungsmittel keine Notwendigkeit darstellte, da auch bei der Verwendung ungetrockneter Lösungsmittel identische Ergebnisse erzielt wurden.

Trotz aller Optimierungsversuche konnte die aus der Literatur beschriebene Produktausbeute von 56% nicht erreicht werden. Durch die Verkürzung der Reaktionszeit konnte jedoch eine Erhöhung der Ausbeute um 7 % von 18 % auf 25 % erzielt werden. Die ermittelte Reaktionszeit von acht Stunden wurde im Anschluss an die Optimierungsversuche auch auf die Synthese von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (**193**) übertragen.

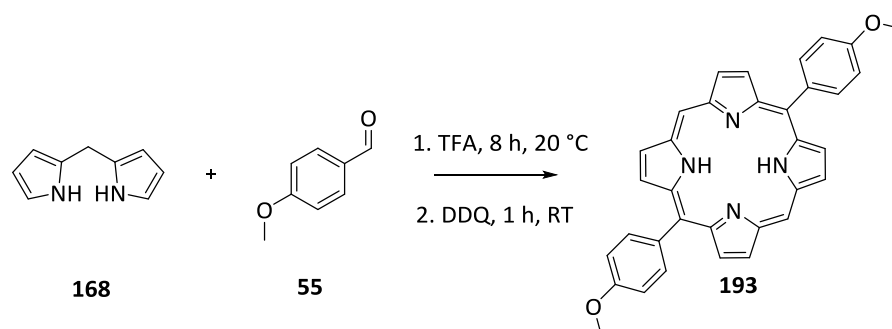


Abbildung 4.27: Syntheschema zur optimierten Herstellung von 5,15-Bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**193**).

Die Durchführung der Synthese von **175** mit der verkürzten Reaktionszeit führte zu einer Verdoppelung der Produktausbeute (von 38 % auf 75 %) und übertraf somit die Literaturausbeute^[238] von 66 %.

Trotz der Möglichkeit, die Produktausbeute durch eine Verkürzung der Reaktionszeit zu erhöhen, führte auch diese Optimierung nicht zur Bildung von 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (**187**), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**188**) oder 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-porphyrin (**189**).

4.2.2 ORIENTIERENDE SYNTHESERVERSUCHE ZUR HERSTELLUNG VON ANTHRACENYLMETHYLTHIOPROPOXYPHENYLPORPHYRIN

In diesem Kapitel sollen unterschiedliche Synthesestrategien zur Herstellung von Thiopropoxyphenyl-funktionalisierten Porphyrinen untersucht werden.

4.2.2.1 SYNTHSEMETHODE NACH ADLER UND LONGO

Die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**) nach Adler und Longo^[73,74] sollte über eine Thiol-En-Klick-Reaktion (vgl. Kapitel 3.2.1) des Edukts 4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)propoxy)benzaldehyd (**196**) erfolgen.

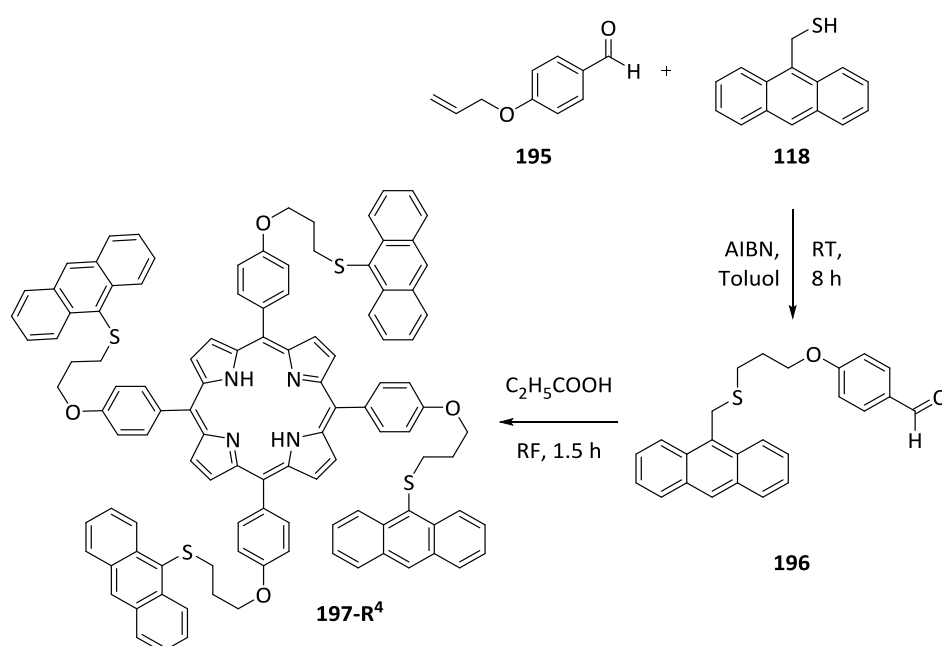


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**).

Die Klick-Reaktion von 4-Allyloxybenzaldehyd (**195**) mit 9-Mercaptomethylantracen (**118**) führte jedoch nicht zur erfolgreichen Synthese des Aldehyds **196**. Dieses Ergebnis stimmte mit der bereits im Vorfeld durchgeführten radikalischen Thiol-En-Klick-Reaktion (vgl. Kapitel 3.2.1) von 9-Mercaptomethylantracen (**118**) mit 1-Propen-1-ylbenzol (**129**) überein. Während der durchgeführten Synthese konnten, wie bereits bei der Synthese von 1-Phenoxy-3-[(anthrylmethyl)thio]-2-propan (**130**), ausschließlich die Edukte zurückgewonnen werden.

Da jedoch bei der Thiol-En-Klick-Reaktion im Vorfeld ausschließlich Reaktionen mit Benzylmercaptan (**131**), statt dem Anthracenderivat **118**, zu einem Kupplungsprodukt

geführt hatten, wurde die Synthese von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**198**) mit 4-Allyloxybenzaldehyd (**195**) durchgeführt.

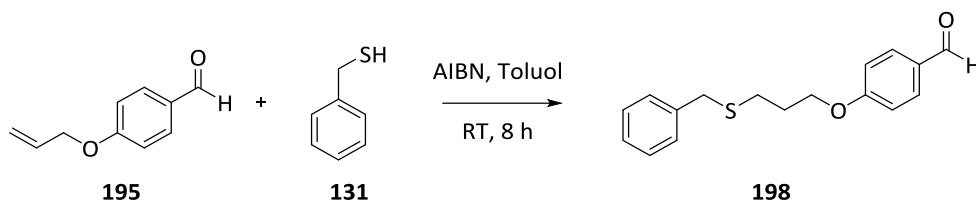


Abbildung 4.29: Syntheschema zur Herstellung von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**198**).

Die Synthese von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**198**) verlief mit einer akzeptablen Ausbeute von 57 % und konnte mit spektroskopischen und spektrometrischen Analysemethoden untersucht werden. Hierbei zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 4.31) ein aldehydspezifisches Protonensignal bei 9.84 ppm, welches als Referenz für die weitere Auswertung der Analyse diente. Das Spektrum weist ein Multiplett (7.22-7.28 ppm) mit einer Signalintegration von fünf aromatischen Protonen der phenylischen Funktion sowie das AA'BB'-Kopplungsmuster der Benzaldehydeinheit (6.90-6.94 ppm und 7.76-7.80 ppm) auf. Ebenso zeigt sich durch die Betrachtung des aliphatischen Bereichs die erfolgreiche Synthese von **198**. Hierbei konnten ein Singulett für die beiden benzylichen Protonen (3.69 ppm) und Dublett- bzw. Triplettssignale für die verbrückenden aliphatischen Protonen der Verbindung beobachtet werden.

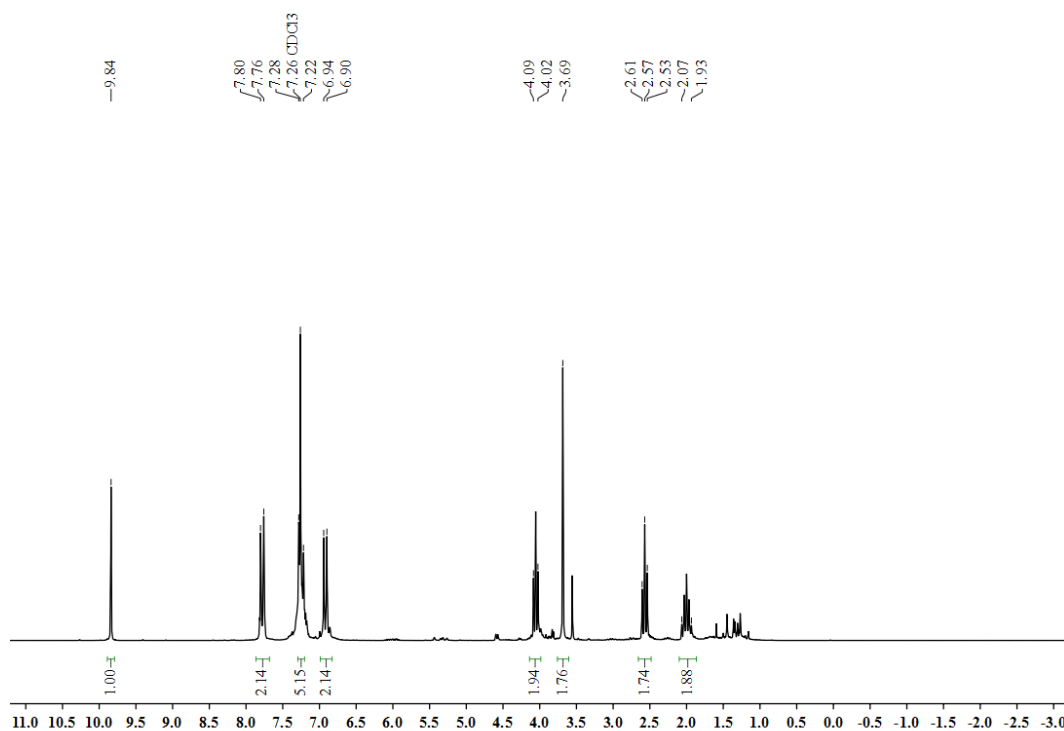


Abbildung 4.30: ^1H -NMR-Spektrum von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**198**).

4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**198**) wurde anschließend in einer Adler-Longo-Rothemund-Synthese mit Pyrrol (**10**) zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (**199-R⁴**) umgesetzt.

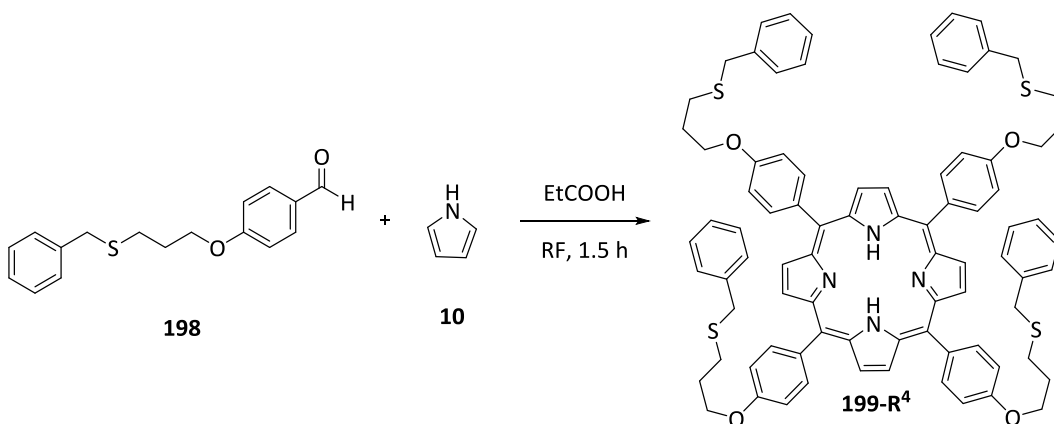


Abbildung 4.31: Schematische der Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (**199-R⁴**).

Die Porphyrinsynthese von **199-R⁴** führte zu der Isolierung einer schwarzen, unlöslichen Substanz, welche nicht weiter identifiziert werden konnte.

4.2.2.2 THIOL-EN-KLICK-REAKTION NACH EINER WILLIAMSON-ETHERSYNTHESE

Angesichts der Ergebnisse der Adler-Longo-Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**) und 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenylporphyrin (**199-R⁴**) sowie der erfolglosen Synthese des Aldehyds **196** sollte eine alternative Strategie über die Funktionalisierung von *meso*-Allyloxyphenylporphyrinen (**60-R¹⁻⁴**) gefunden werden.

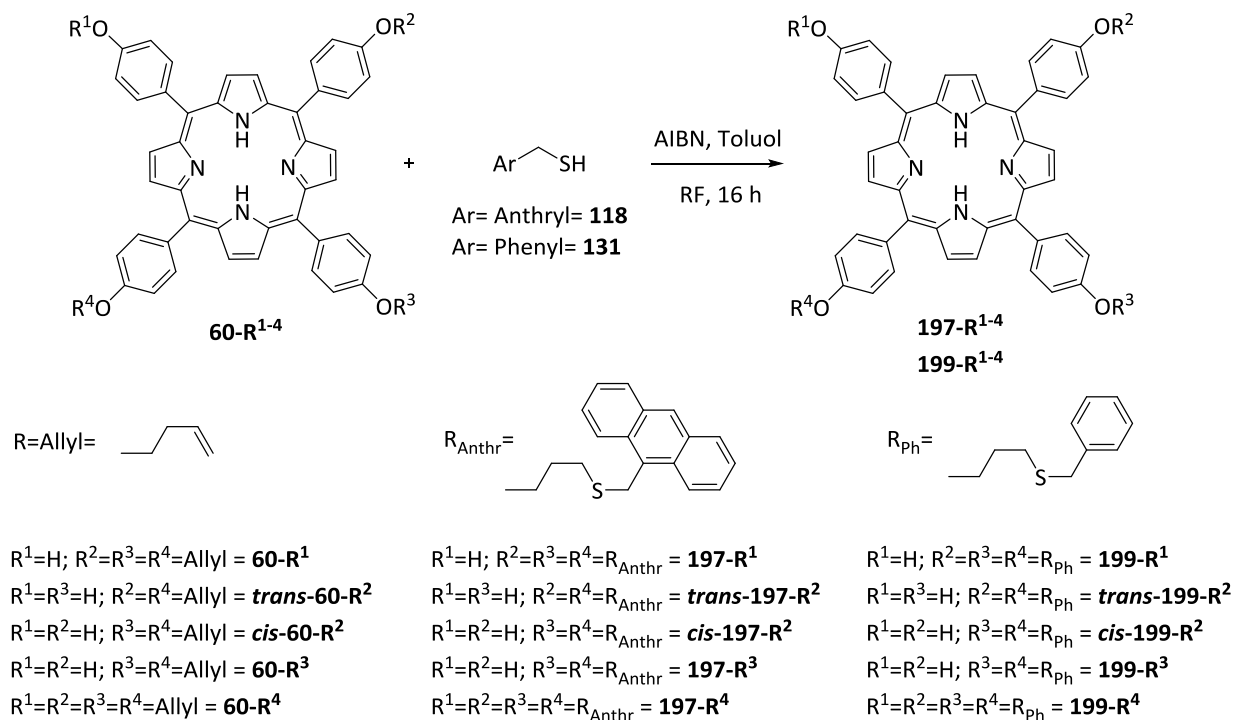


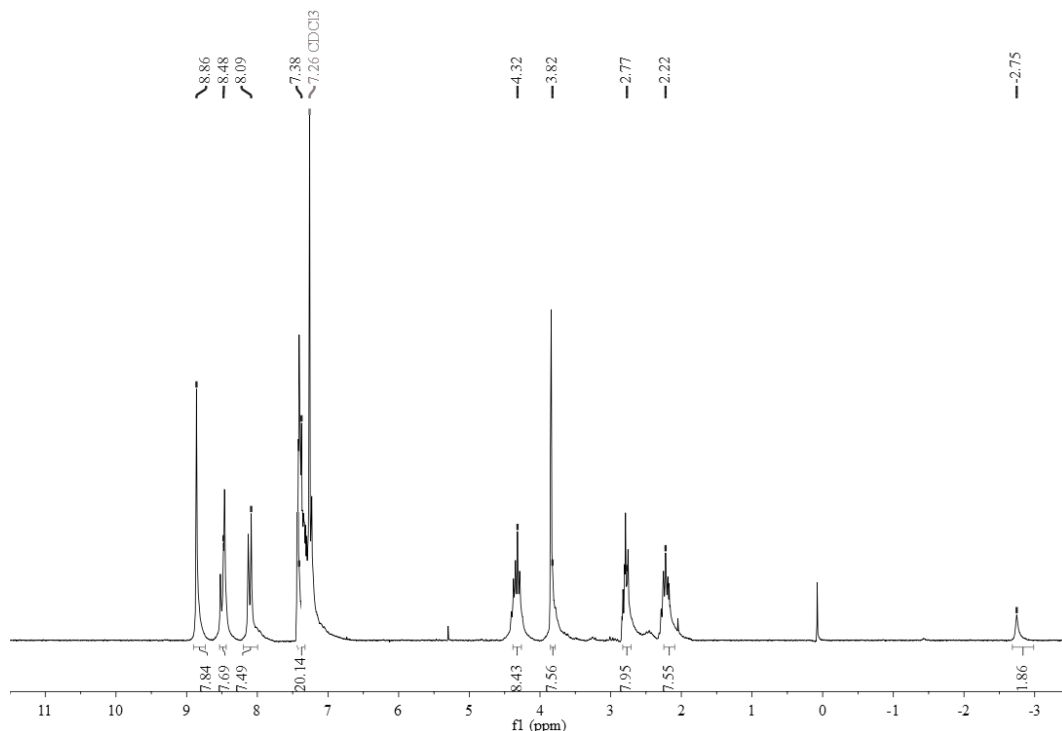
Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Synthesestrategien zur Herstellung funktionalisierter Thiopropoxyphenylporphyrine **197-R¹⁻⁴** und **199-R¹⁻⁴**.

Zu Testzwecken wurde zunächst die Reaktion von *meso*-Allyloxyphenylporphyrinen (**60-R¹⁻⁴**) mit Benzylmercaptan (**131**) nach bereits ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen (Kapitel 3.2.1.5) durchgeführt. Hierbei wurde das Thiol **131** mit einem Überschuss von zehn Äquivalenten pro Allylposition hinzugefügt.

Tabelle 4.11: Thiol-En-Klick-Reaktion an *meso*-Allyloxyporphyrinen (**60-R¹⁻⁴**)

Rkt.- Nr.	Edukt	Isoliertes Produkt	Produktausbeute [%]
1	60-R¹	-	-
2	<i>trans</i> - 60-R²	-	-
3	<i>cis</i> - 60-R²	-	-
4	60-R³	-	-
5	60-R⁴	181-R⁴	15

Die durchgeführten Reaktionen führten ausschließlich im Falle des tetra-substituierten Porphyrins **60-R⁴** mit **131** zur Ausbildung des Produktes **199-R⁴**. Dabei konnte das Porphyrinderivat **199-R⁴** als violetter Feststoff mit einer Ausbeute von 15 % isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **199-R⁴** lieferte die charakteristischen Signale eines *meso*-Phenyl-substituierten Porphyringerüsts im Bereich von 8.09 bis 8.86 ppm sowie ein Multiplett der phenolischen Protonen bei 7.26-7.38 ppm.

Abbildung 4.33: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (**199-R⁴**).

Die aliphatischen Signale im ppm-Bereich von 2.22 bis 4.32 wiesen auf die erfolgreich durchgeführte Thiol-En-Klick-Reaktion hin. Die Signale in diesem Bereich konnten dabei aufgrund ihrer Kopplungsmuster und der Integration den Protonen des *Spacers* (S-

CH₂CH₂CH₂-O) zugeordnet werden. Ebenfalls in diesem Bereich sind die benzylichen Protonen bei 3.82 ppm mit einem Integral von acht zu beobachten.

Aufgrund der geringen Ausbeute (17 %) der Synthese wurden Testreaktionen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hierbei wurden die Reaktionen, welche nicht zur Ausbildung eines Produktes geführt haben, ebenfalls hinzugezogen.

Tabelle 4.12: Optimierungsversuche für die Thiol-En-Klick-Reaktion von *meso*-Allyloxyphenylporphyrinen

Rkt.- Nr.	Edukt	LM	Reaktionszeit [Stunden]	Produkt	Ausbeute [%]
1 ^[a]	60-R ¹	Toluol	16	-	-
2 ^[a]	<i>trans</i> -60-R ²	Toluol	16	-	-
3 ^[a]	<i>cis</i> -60-R ²	Toluol	16	-	-
4 ^[a]	60-R ³	Toluol	16	-	-
5 ^[a]	60-R ⁴	Toluol	16	181-R ⁴	15
6	60-R ¹	Toluol	24	-	-
7	<i>trans</i> -60-R ²	Toluol	24	-	-
8	<i>cis</i> -60-R ²	Toluol	24	-	-
9	60-R ³	Toluol	24	-	-
10	60-R ⁴	Toluol	24	181-R ⁴	20
11	60-R ¹	Toluol	72	-	-
12	<i>trans</i> -60-R ²	Toluol	72	-	-
13	<i>cis</i> -60-R ²	Toluol	72	-	-
14	60-R ³	Toluol	72	-	-
15	60-R ⁴	Toluol	72	181-R ⁴	31
16	60-R ¹	Toluol	120	-	-
17	<i>trans</i> -60-R ²	Toluol	120	-	-
18	<i>cis</i> -60-R ²	Toluol	120	-	-
19	60-R ³	Toluol	120	-	-
20	60-R ⁴	Toluol	120	181-R ⁴	56
21	<i>trans</i> -60-R ²	DCM	120	-	-
22	<i>cis</i> -60-R ²	DCM	120	-	-
23	60-R ³	DCM	120	-	-
24	60-R ⁴	DCM	120	181-R ⁴	69

a = Ergebnisse aus vorangegangener Synthese (vgl. Tabelle 4.11)

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Reaktionszeit verlängert. Dennoch konnte bei nicht vollständig substituierten Porphyrinen (**60-R¹**, *cis*- und *trans*-**60-R²**, **60-R³**) kein Produkt isoliert werden (Tabelle 4.12), stattdessen konnten in allen Fällen die jeweiligen Edukte in quantitativen Mengen zurückgewonnen werden. Die Ausbeute der bereits während der ersten Testphase (Tabelle 4.11) erfolgreich verlaufenen Reaktion des tetra-substituierten Porphyrins **60-R⁴** konnte hingegen durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf fünf Tage (120 Stunden) sogar verdoppelt werden (Tabelle 4.12, Rkt.-Nr. 24). Eine Erklärung für die Reaktivität des vollständig substituierten Porphyrins **60-R⁴** ist begründet im Löslichkeitsverhalten der Porphyrine. Hierbei konnte eine höhere Löslichkeit von **60-R⁴** durch eine vollständige Klärung der Reaktionslösung bei 110 °C beobachtet werden. Während der Reaktionen der niedriger substituierten Porphyrine (**60-R¹**, *cis*- und *trans*-**60-R²**, **60-R³**) konnte jedoch, auch nach 120 Stunden, keine Lösung der Porphyrine beobachtet werden.

Die vergleichsweise geringen Ausbeuten der durchgeführten Reaktionen in Toluol (Tabelle 4.12; Rkt.-Nr. 5,10,15,20) sind auf die hohe Reaktionstemperatur zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass es, trotz wiederholter AIBN-Zugabe (alle acht Stunden), zu einer schnellen Zersetzung des Radikalstarters (AIBN) gekommen ist (Zersetzungstemperatur 97-102 °C)^[239] Durch die wiederholte Zugabe war es jedoch möglich die Reaktion immer wieder aufs Neue zu starten. Eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte daher durch die Wahl des Lösungsmittels erzielt werden. Hierbei wurde aufgrund des verbesserten Löslichkeitsverhaltens substituierter Porphyrine und der niedrigeren Siedetemperatur Toluol (110 °C)^[240] durch DCM (40 °C)^[241] ersetzt. Da das mono-substituierte Porphyrin **60-R¹** eine sehr geringe Löslichkeit in DCM aufzeigte (vgl. Kapitel 2.2.4), wurde bei der Reaktion in DCM auf diese Substanz verzichtet.

Auch die Reaktion in DCM führte nur bei der Verwendung des tetra-substituierten Porphyrins **60-R⁴** (Tabelle 4.12; Rkt.-Nr. 24) zur Bildung von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenylporphyrin (**199-R⁴**). Hierbei konnte die Produktausbeute sogar noch weiter auf 68 % erhöht werden.

Mit den durchgeführten Testreaktionen bezüglich der Thiol-En-Klick-Reaktion an *meso*-Allyloxyphenylporphyrinen (**60-R¹⁻⁴**) konnte gezeigt werden, dass die Reaktion auch an

Porphyrinsystemen möglich ist. Dieses Ergebnis sowie die optimierten Reaktionsbedingungen wurden in weiteren Versuchen zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**) eingesetzt.

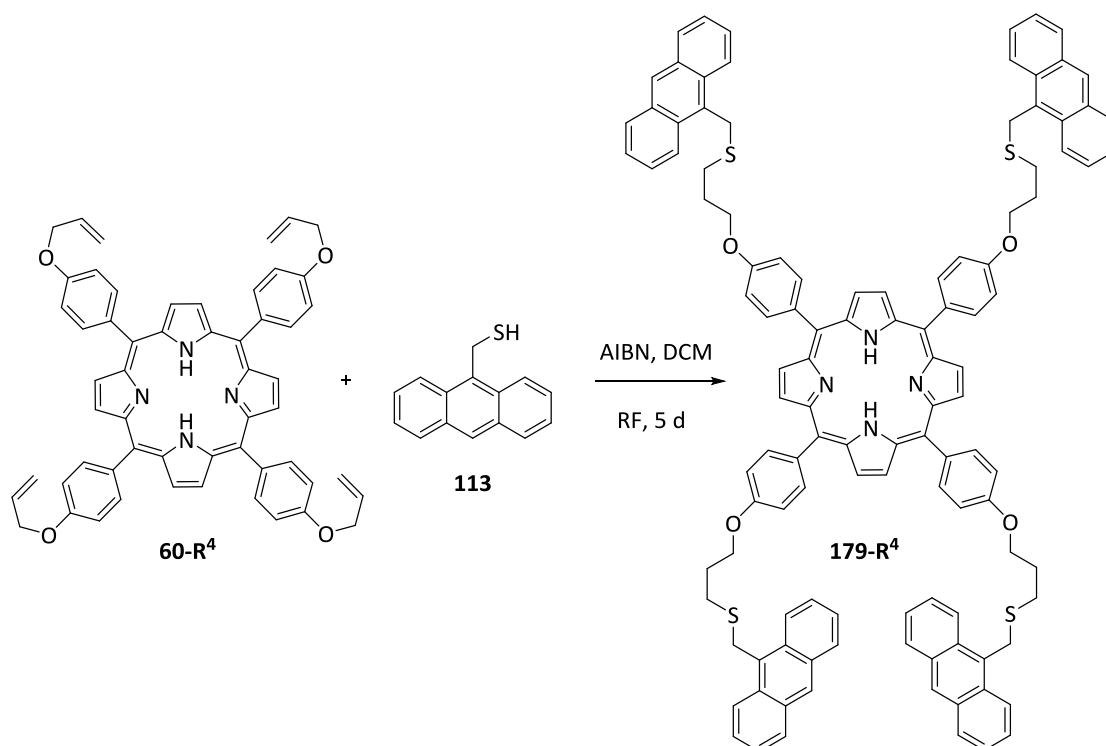


Abbildung 4.34: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**).

Die Thiol-En-Klick-Reaktion von 5,10,15,20-tetrakis-Allyloxyphenylporphyrin (**60-R⁴**) mit 9-Mercaptomethylanthracen (**118**) unter den ausgearbeiteten Bedingungen führte nicht zum angestrebten Produkt 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Anthracen-9-ylmethyl)thio)propoxy)phenylporphyrin (**197-R⁴**). Stattdessen konnten die Edukte in quantitativen Mengen zurückgewonnen werden. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit von fünf Tagen (120 Stunden) auf sieben Tage (168 Stunden) führte ebenfalls nur zur Rückgewinnung der Edukte.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte davon ausgegangen werden, dass eine Thiol-En-Klick-Reaktion mit 9-Mercaptomethylanthracen (**118**) nicht möglich ist.

4.2.3 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON ANTHRYL-1,2,3-TRIAZOL-4-METHOXYPHENYLPORPHYRINEN

In diesem Kapitel sollten Synthesestrategien zur Herstellung von Benzyl-1,2,3-triazol-methoxyphenyl-substituierten Porphyrinen auf ihre Erfolgchancen untersucht werden. Die bereits in Kapitel 3.2.2 ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen fanden bei den hier beschriebenen Synthesen Verwendung.

4.2.3.1 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON ANTHRYL-1,2,3-TRIAZOL-4-METHOXYPHENYLPORPHYRINEN NACH ADLER UND LONGO

Für die Bildung von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**200-R⁴**) mittels der Adler-Longo-Methode war es notwendig das bereits funktionalisierte Aldehyd **202** nach einer Huisgen-Cycloaddition herzustellen.

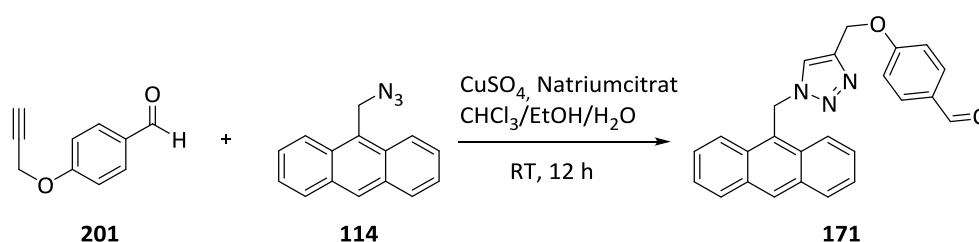


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Synthese von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (**171**).

Die Synthese von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (**171**) erfolgte mit einer sehr guten Ausbeute von 92 %. Die Verbindung konnte mit spektroskopischen und spektrometrischen Methoden analysiert werden, wobei alle Analyseergebnisse den Erwartungen entsprachen.

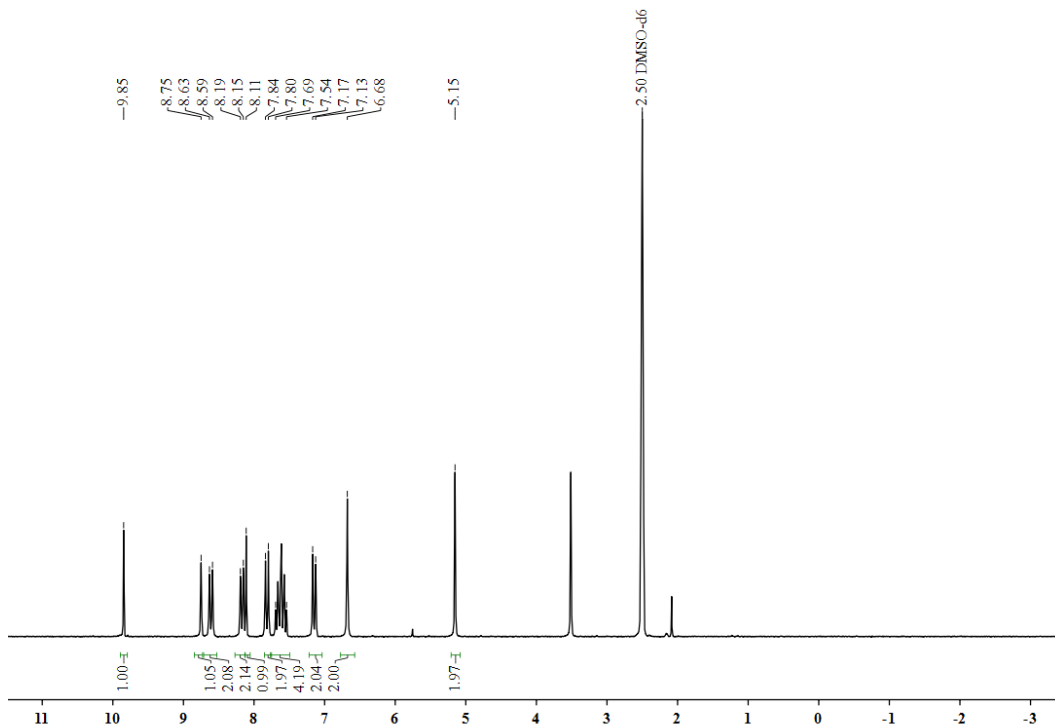


Abbildung 4.36: ^1H -NMR-Spektrum von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (171).

Die NMR-spektroskopische Analyse (Abbildung 4.37) lieferte ein Aldehyd-typisches Protonensignal bei 9.85 ppm, welches im weiteren Verlauf der Analyse als Referenzsignal verwendet wurde. Ebenso konnten Signale für ein 9-substituiertes Anthracen sowie ein AA'BB'-Kopplungsmuster (8.15 bis 8.63 ppm) für ein in para-Position funktionalisiertes Benzaldehyd beobachtet werden. Zusätzlich konnte im aromatischen NMR-Bereich ein Signal des Triazolprotons bei 8.11 ppm gefunden werden. Dieses Signal und auch das Fehlen von Protonensignalen, die charakteristisch für Propargyloxygruppen sind (Triplet bei 2.50 bis 3.00 ppm und Dublett bei ca. 5.00 ppm), dienen als erstes Indiz für die Bildung einer Triazolstruktur. Die erfolgreiche Synthese konnte weiterhin durch charakteristische Signale für Triazolstrukturen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 4.38) nachgewiesen werden.

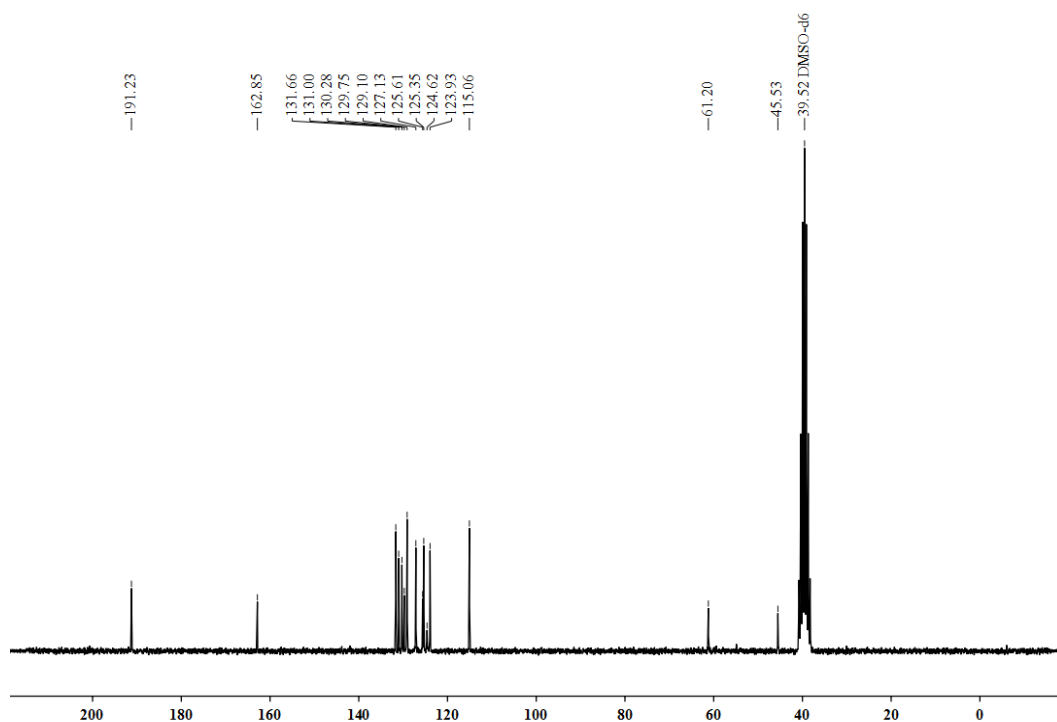


Abbildung 4.37: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (**171**).

Hierzu gehört das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 123.9 ppm, welches dem tertiären Kohlenstoff des Triazolrings zugeordnet werden konnte. Ebenso ist der quartäre Kohlenstoff des Rings mit einer chemischen Verschiebung von 131.7 ppm dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 4.38) zu entnehmen.

Das erfolgreich synthetisierte Aldehyd (**202**) wurde im weiteren Verlauf mit Pyrrol (**10**) in einer Adler-Longo-Synthese umgesetzt.

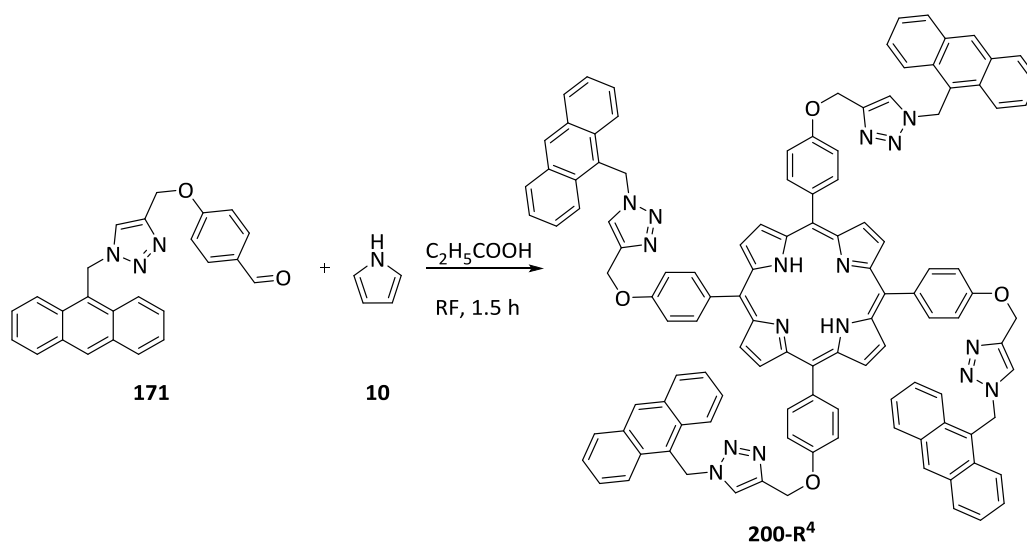


Abbildung 4.38: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**200-R⁴**).

Die Synthese des Porphyrins **200-R⁴** nach der Methode von Adler, Longo und Rothemund führte zur Isolierung eines schwerlöslichen Feststoffs. Dieser Feststoff wurde mit Dichlormethan gewaschen, wodurch die Reisolierung des Eduktes **202** beobachtet werden konnte. Ein Teil des zurückgebliebenen schwarzen Rückstands konnte kurzzeitig in deuteriertem Chloroform aufgenommen werden, so dass eine spektroskopische Analyse durchgeführt werden konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum der Substanz wies kein charakteristisches Signal eines Porphyrins auf, wie ein hochfeldverschobenes Signal bei ca. -3.00 ppm. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass es nicht zur Ausbildung des Porphyrins **200-R⁴** gekommen ist und stattdessen eine Polymerisation des Pyrrols (**10**) zur Bildung des schwarzen Feststoffs (vgl. Kapitel 2.2.1) geführt hat. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz war es nicht möglich, weitere Untersuchungen durchzuführen.

4.2.3.2 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR HUISGEN-CYCLOADDITION AN EINEM PRAEFUNKTIONALISIERTEN PORPHYRIN

Eine alternative Synthesemöglichkeit zur Herstellung von Anthryl-1,2,3-triazol-4-methylphenyloxyporphyrinen stellt die Huisgen-Cycloaddition an einem Propargyloxyfunktionalisierten Porphyrin (**61-R¹⁻⁴**) dar.

Im Rahmen orientierender Experimente wurde die Reaktion zunächst an 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrin (**61-R⁴**) mit einem Überschuss (40 Äquivalente) an 9-Azidomethylantracen (**114**) durchgeführt.

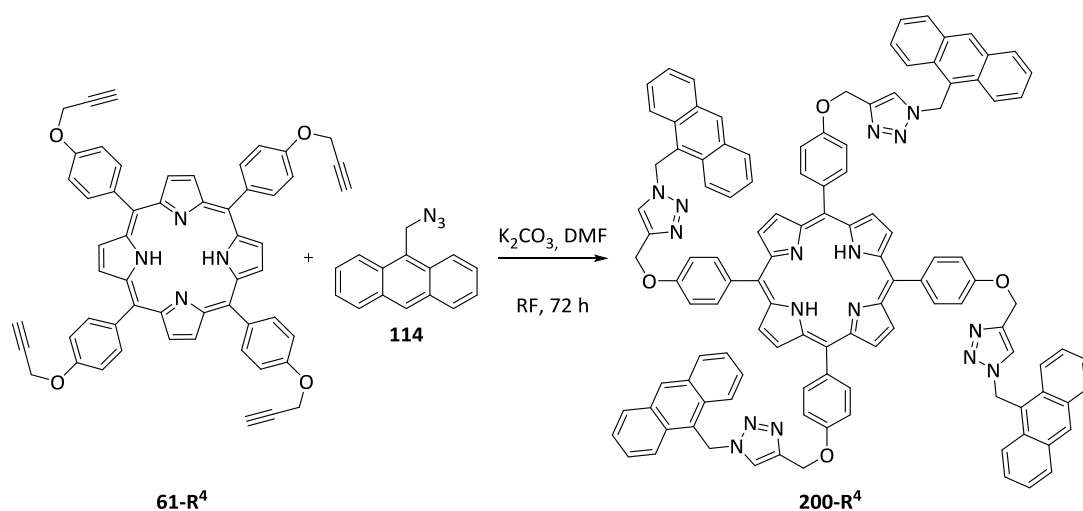


Abbildung 4.39: Huisgen-Cycloaddition an 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrin (**61-R⁴**) zur Bildung von 5,10,15,20-tetrakis(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**200-R⁴**).

Die Cycloaddition an dem tetra-substituierten Porphyrin **61-R⁴** führte nicht zu dem gewünschten Produkt **200-R⁴**, sondern lieferte nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung das Edukt **114** in quantitativen Mengen. Eine mögliche Erklärung für die vollständige Rückgewinnung des Anthracenderivats **114** ergibt sich aus der Tatsache, dass Porphyrine mit Cu(II) sehr stabile Komplexe bilden und dazu neigen, während der kupferkatalysierten Cycloaddition metalliert zu werden. Dieser Prozess ist praktisch irreversibel, so dass Kupfer von der Reaktion ausgeschlossen ist und den katalytischen Zyklus beendet. Sicherlich können Kupferporphyrine demetalliert werden, hierzu sind jedoch saure Bedingungen (bspw. Rühren in siedender Salzsäure) erforderlich. Durch die Durchführung einer Säulenchromatographie konnte das metallierte Porphyrin 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Kupfer (**Cu-61-R⁴**) isoliert werden.

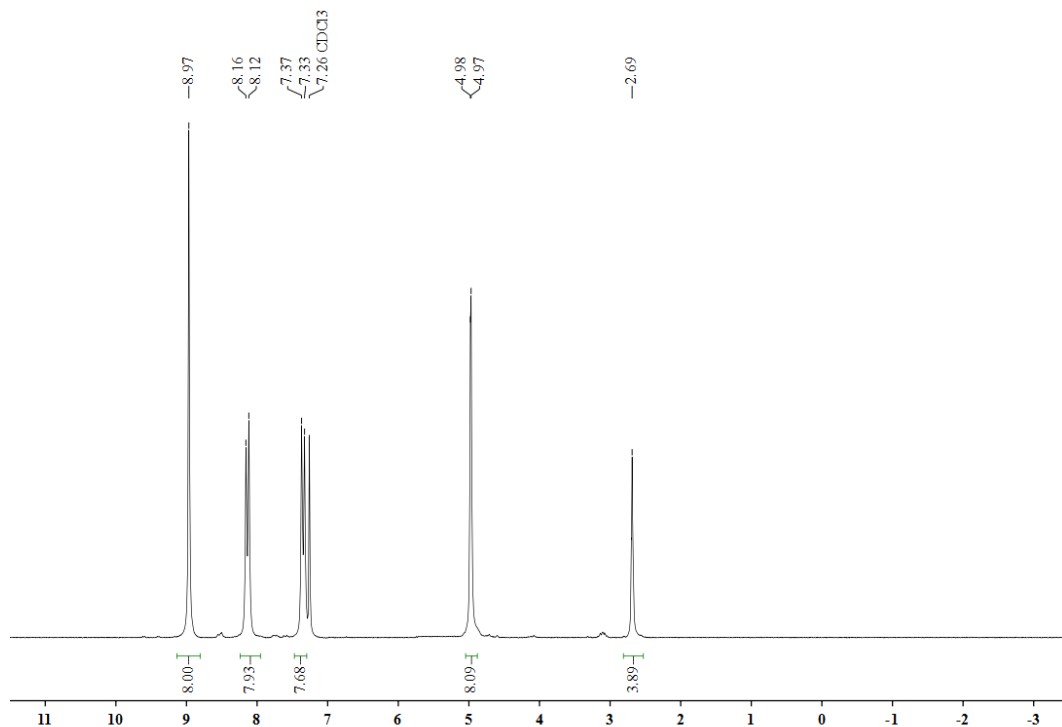


Abbildung 4.40: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Kupfer (**Cu-61-R⁴**).

Das Protonenspektrum (Abbildung 4.42) des isolierten Porphyrins wies, außer den hochfeldverschobenen NH-Protonen aus dem Inneren des Porphyringerüsts (ca. 3.00 ppm), alle Signale des tetra-substituierten **61-R⁴** auf. Das Fehlen des NH-Signals ist zurückzuführen auf die bereits erwähnte Kupfereinlagerung. Somit konnte bestätigt werden, dass nicht das eingesetzte 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrin (**61-R⁴**) sondern das Kupfer komplexierte 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Kupfer (**Cu-61-R⁴**) isoliert werden konnte.

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde für weitere Syntheseveruche die Möglichkeit der Kupfereinlagerung verhindert, indem zuvor Zink ins Porphyrin **61-R⁴** eingelagert wurde. Hierzu wurde 5,10,15,20-tetrakis(4-Propoxyphenyl)porphyrin (**61-R⁴**) mit Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) umgesetzt.

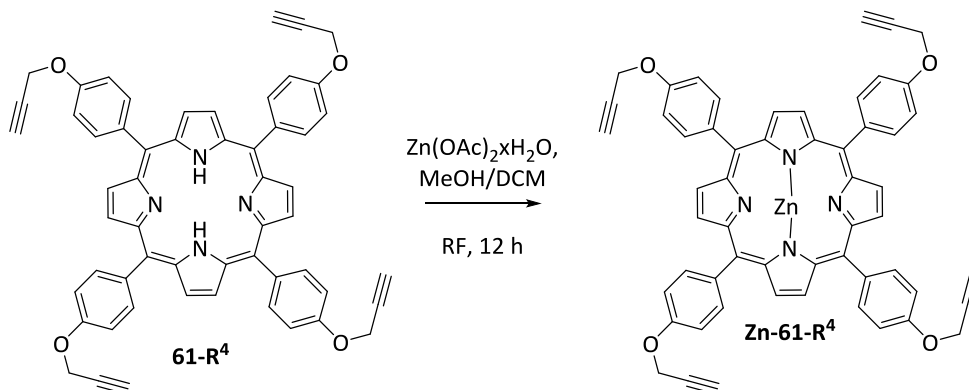


Abbildung 4.41: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Zink (**Zn-61-R⁴**).

Die Protonenspektren der Zink und Kupfer komplexierten Porphyrine **Zn-61-R⁴** und **Cu-61-R⁴** wiesen keine unterscheidbaren Signale auf, da eine Komplexierung der Metalle ausschließlich einen Einfluss auf die NH-Protonen des Systems ausübt.

Im weiteren Verlauf wurde 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Zink (**Zn-61-R⁴**), wie bereits das Porphyrin **61-R⁴** zuvor, in einer Huisgen-Cycloaddition mit 9-Azidomethylantracen (**114**) umgesetzt.

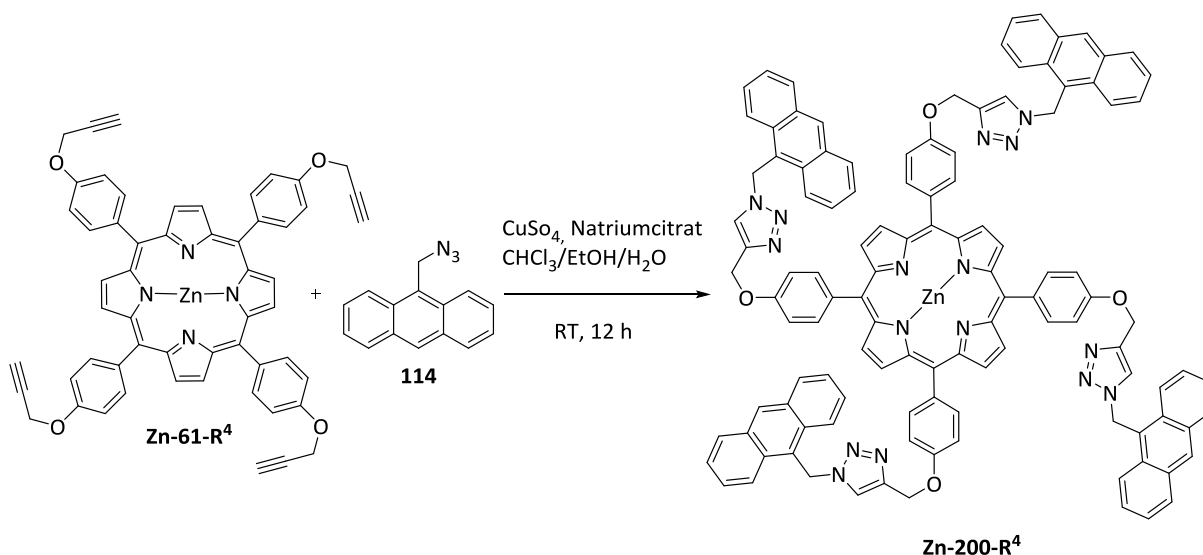


Abbildung 4.42: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrinato-Zink (**Zn-200-R⁴**).

Die Reaktion an **Zn-61-R⁴** führte jedoch ebenso wenig zur Bildung von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**Zn-200-R⁴**) wie bereits die Syntheseveruche an dem nicht metallierten Porphyrin **61-R⁴**.

Nolan *et al.*^[242] berichteten über die Verwendung von NHC-Kupfer(I)-Katalysatoren (*N*-heterocyclische Carbene), welche eine hohe Effizienz u.a. bei der Produktbildung von 1,2,3-Triazolen in der Huisgen-Cycloaddition aufwiesen. Basierend auf ihren Untersuchungen sollte ein NHC-Kupfer(I)-Katalysator **208** für die synthetische Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**Zn-200-R⁴**) verwendet werden.

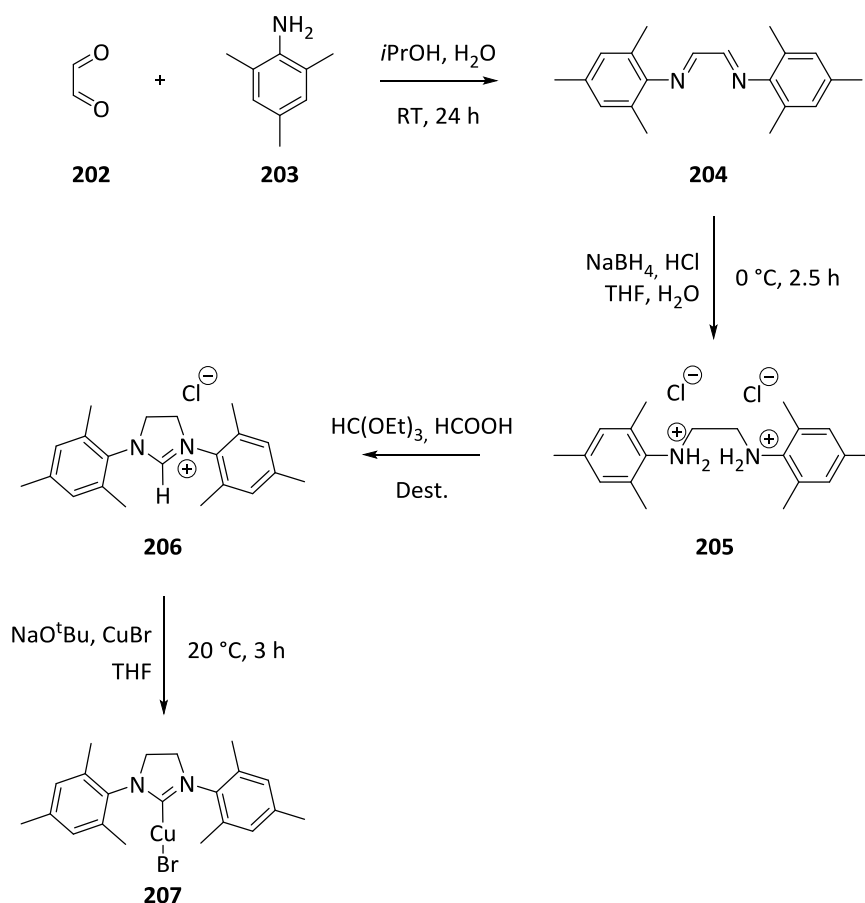


Abbildung 4.43: Synthesepfad zur Herstellung eines NHC-Kupferkatalysators **207**.

Für die Synthese des NHCs **207** zur Herstellung des NHC-Kupferkatalysators wurde die Synthesemethode von Hans und Delaude^[243] verwendet. Hierzu wurde im ersten Syntheseschritt *N,N'*-Dimesitylethandiimin (**204**) hergestellt. Mithilfe der beschriebenen Reaktionsvorschrift sollte die Reaktion mit einer Ausbeute von 90 % erfolgen. Es konnten jedoch trotz mehrmaliger Wiederholung der Reaktion lediglich Ausbeuten von

39 % erzielt werden. Dabei entsprachen sowohl die Schmelzpunktanalyse (156 °C, Literaturwert: 157 °C^[243]) als auch die spektroskopische Analyse den aus der Literatur^[244] bekannten Werten und bestätigten die Isolierung der Verbindung **204**. Daher wurde *N,N'*-Dimesitylethandiimin (**204**) im nächsten Syntheseschritt zur Bildung des Ethan-1,2-diammoniumsalzes **205** eingesetzt. Die Bildung des Diammoniumsalzes **205** erfolgte mit einer Ausbeute von 81 %. Hierbei entsprach nicht nur die Produktausbeute, sondern auch die spektroskopische Analyse der Verbindung den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.^[243] Die Herstellung des Imidazoliniumsalzes **206** erfolgte durch Kondensation von **205** mit *ortho*-Ameisensäuretriethylester (HC(OEt)₃). Der *ortho*-Ester diente hierbei sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz. Die Reaktion erfordert jedoch eine lange Reaktionszeit,^[244-247] um eine zufriedenstellende Umwandlung zu erreichen. So existieren Publikationen von Reaktionszeiten zwischen einigen Stunden und einigen Tagen.^[244-247] Alternativ konnte das sich bildende Ethanol jedoch destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt und die Cyclisierung zu dem Produkt **206** beschleunigt werden, so dass die Reaktionszeit auf unter 60 Minuten reduziert werden konnte.^[247]

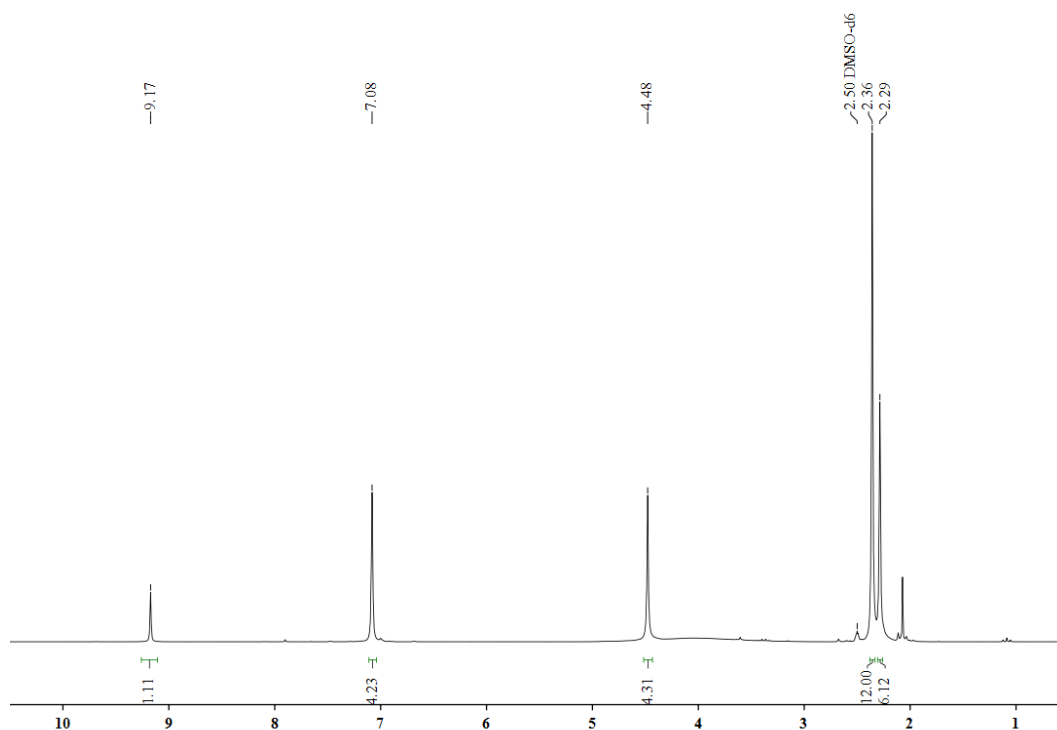


Abbildung 4.44: ¹H-NMR-Spektrum 4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-imidazol (**206**).

Auch die spektroskopische Analyse (Abbildung 4.47) der Verbindung **206** entsprach in allen Belangen den in der Literatur beschriebenen Werten und wies ein charakteristisches Protonensignal für das Imidazolproton bei 9.17 ppm auf.

Die Synthese von [1,3-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]bromocuprat (**207**) konnte nach einer Synthesevorschrift von Nolan *et al.*^[248] erfolgreich durchgeführt werden. Hierbei wurde das zuvor beschriebene Imidazolsalz **206** unter Luftausschluss in Gegenwart von Natrium-*tert*-butylat (NaO^tBu) in THF mit Kupferbromid (CuBr) umgesetzt. Der durch diese Methode erhaltene Kupferkatalysator **208** konnte mit Ausbeuten von 34 % synthetisiert werden. Diese Ausbeute stellt ein deutlich niedrigeres Ergebnis als das durch Nolan *et al.*^[248] erzielte (71 %) dar, konnte jedoch trotz mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht erhöht werden.

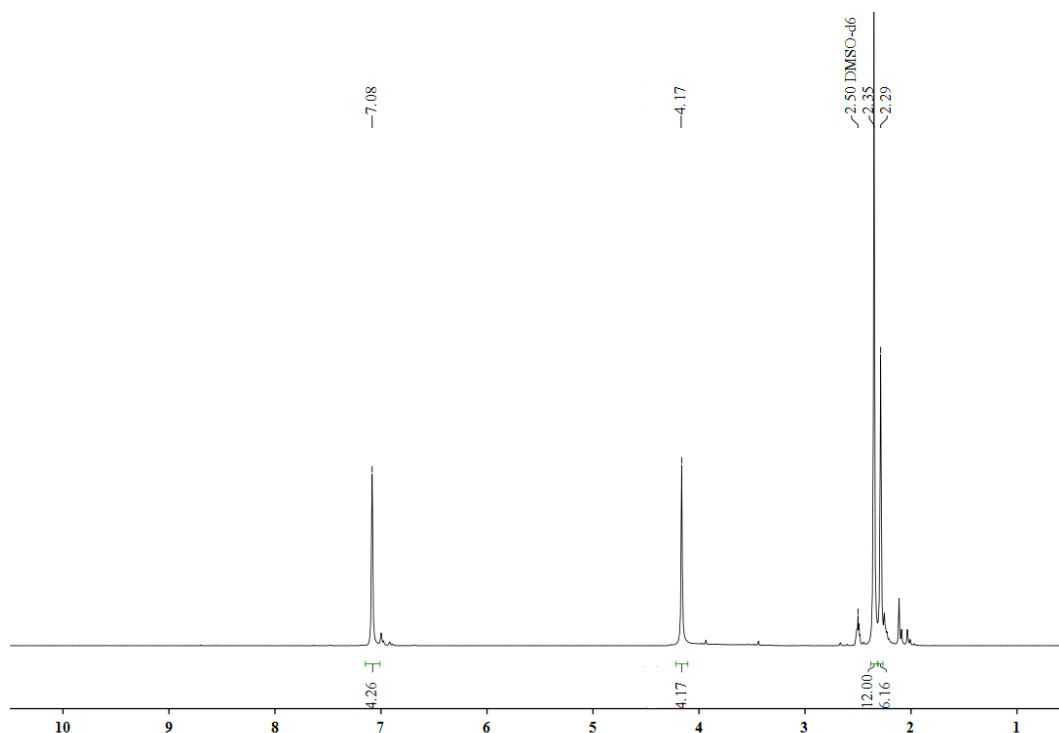


Abbildung 4.45: ¹H-NMR-Spektrum von [1,3-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]bromocuprat (**207**).

Die NMR-Spektroskopie (Abbildung 4.46) des Kupferkatalysators **207** weist kein Signal für das Imidazolproton (9.17 ppm) auf. Daraus kann gefolgert werden, dass die Deprotonierung von **206** erfolgreich durchgeführt werden konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum entsprach den literaturbekannten Messdaten von Nolan *et al.*^[246], so dass der Katalysator **207** für die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)-porphyrinato-Zink (**Zn-200-R⁴**) eingesetzt wurde.

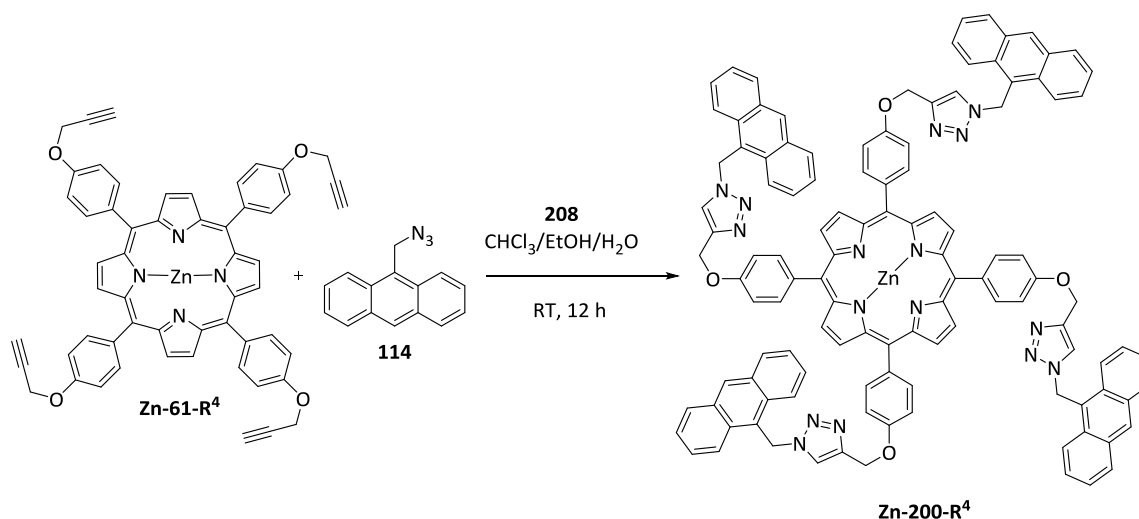


Abbildung 4.46: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrinato-Zink (**Zn-200-R⁴**) durch die Verwendung von [1,3-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene]bromocuprat (**208**) als Katalysator der Huisgen-Cycloaddition.

Nolan *et al.*^[248] beschrieben, dass durch die Verwendung dieses Katalysators Reaktionsausbeuten von bis zu 70 % bei der Huisgen-Cycloaddition erzielt werden konnten. Die durchgeführte Reaktion mit dem Katalysator **207** an 5,10,15,20-tetrakis-Propargyloxy-4-methoxyphenylporphyrin (**Zn-61-R⁴**) führte jedoch nicht zur erfolgreichen Synthese des Cycloadditionsproduktes **Zn-200-R⁴**. Eine Bildung von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrinato-Zink (**Zn-200-R⁴**) war, wie bereits mit vorangegangenen Methoden, nicht nachweisbar, und die Edukte (**Zn-61-R⁴** und **114**) konnten in quantitativen Mengen zurückgewonnen werden.

Da die Huisgen-Cycloaddition an 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**Zn-200-R⁴**) mehrfach in der Literatur beschrieben wurde, und sogar die Cycloaddition von (Azidomethyl)benzol (**138**) zur Bildung eines Benzyl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenylporphyrin geführt hatte, war davon auszugehen, dass aufgrund der beträchtlichen Größe des Anthracensystems **114** eine sterische Hinderung vorliegt, welche zu einer Hinderung der Reaktion führte.

4.2.3.3 SYNTHESE VON BIS-ANTHRYL-1,2,3-TRIAZOL-4-METHOXYPHENYLPORPHYRINEN

Um diese auftretenden sterischen Einflüsse während der tetra-Triazol-Bildung zu vermeiden, konzentrierten sich weitere Forschungen auf die Ausbildung eines bis-Anthryl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenylporphyrins. Hierzu sollten drei verschiedene Porphyrinsysteme **208-210** aus den Dipyrrromethanen **22**, **183** und **186** synthetisiert werden.

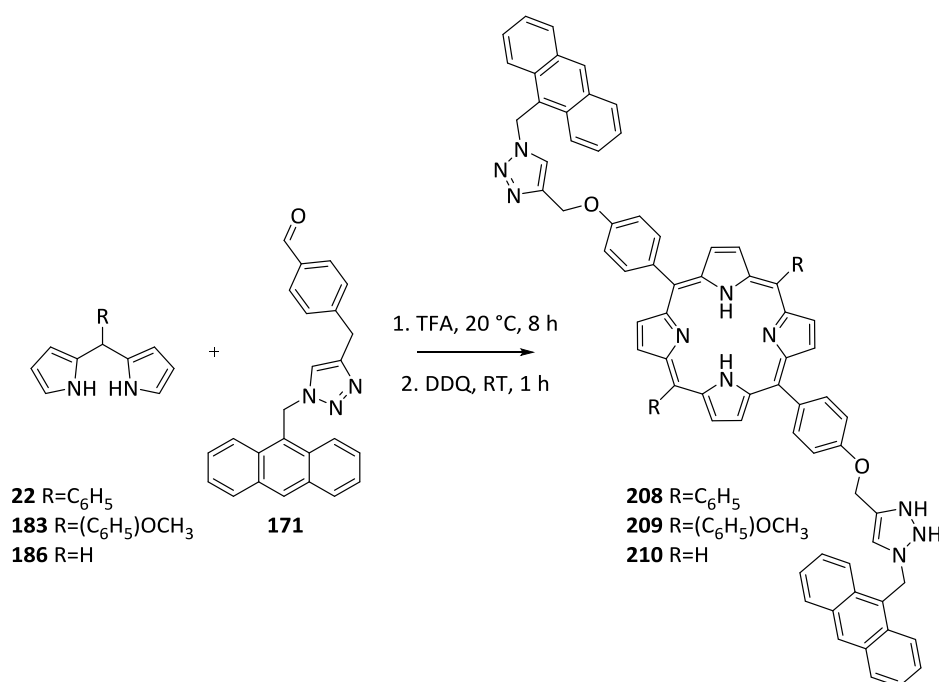


Abbildung 4.47: Schematische Darstellung der Porphyrinsynthesen von 5,15-bis(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (**208**), 5,15-bis(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (**209**), 5,15-bis(1-(9-Anthracenylmethoxyphenyl)porphyrin (**210**).

Die synthetische Herstellung der Porphyrine **208-210** sollte nach der bereits im Vorfeld ausgearbeiteten Methode (vgl. Kapitel 4.2.1) erfolgen. Die durchgeführten Reaktionen führten jedoch nicht zur Bildung der Porphyrine **208-210**. In allen Fällen konnte ein schwarzer, unlöslicher Feststoff und das Aldehyd **171** in quantitativen Mengen zurückgewonnen werden. Eine Analyse der schwarzen Substanzen war aufgrund der fehlenden Löslichkeit nicht möglich.

4.2.4 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON ANTHRACENYL-*N*-BENZAMID-SUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN

In diesem Abschnitt der Arbeit wurden orientierende Versuche zur Synthese Amid-funktionalisierter Porphyrine durchgeführt. Hierbei sollten zunächst die Erfolgchancen unterschiedlicher Synthesestrategien zur Bildung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (**211-R⁴**) untersucht werden.

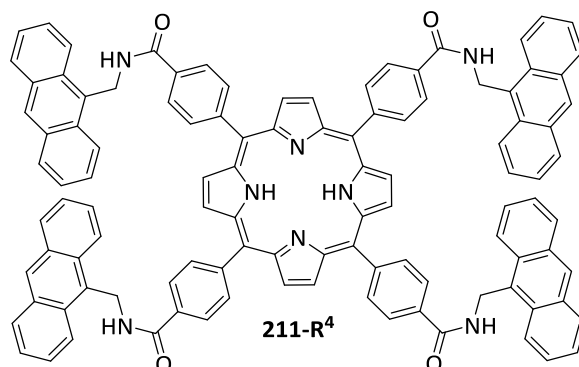


Abbildung 4.48: 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (**211-R⁴**).

4.2.4.1 SYNTHESE NACH DER ADLER-LONGO-METHODE

Die simpelste Methode zur Herstellung von Porphyrinen stellt die Methode nach Adler und Longo dar. Hierzu war es zunächst nötig, das entsprechende Aldehyd *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) zu synthetisieren.

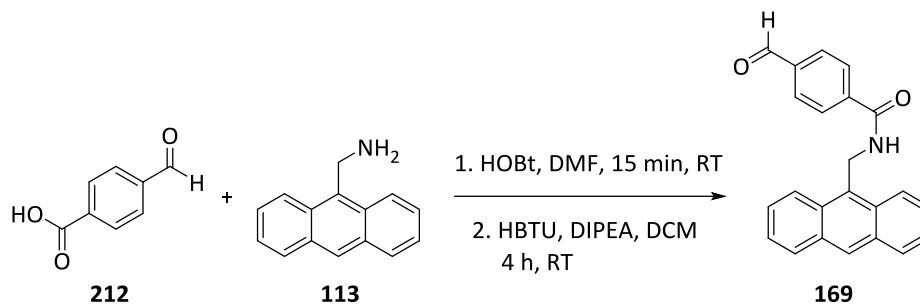


Abbildung 4.49: Schematische Darstellung der Synthese von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Die Synthese des Aldehyds **169** erfolgte nach einer bereits diskutierten Methode (Kapitel 3.2.2) zur Herstellung von Peptiden aus der Festphasenchemie. Die verwendete Methode führte zur Isolierung eines gelben Feststoffs, welcher mit spektroskopischen Methoden untersucht werden konnte.

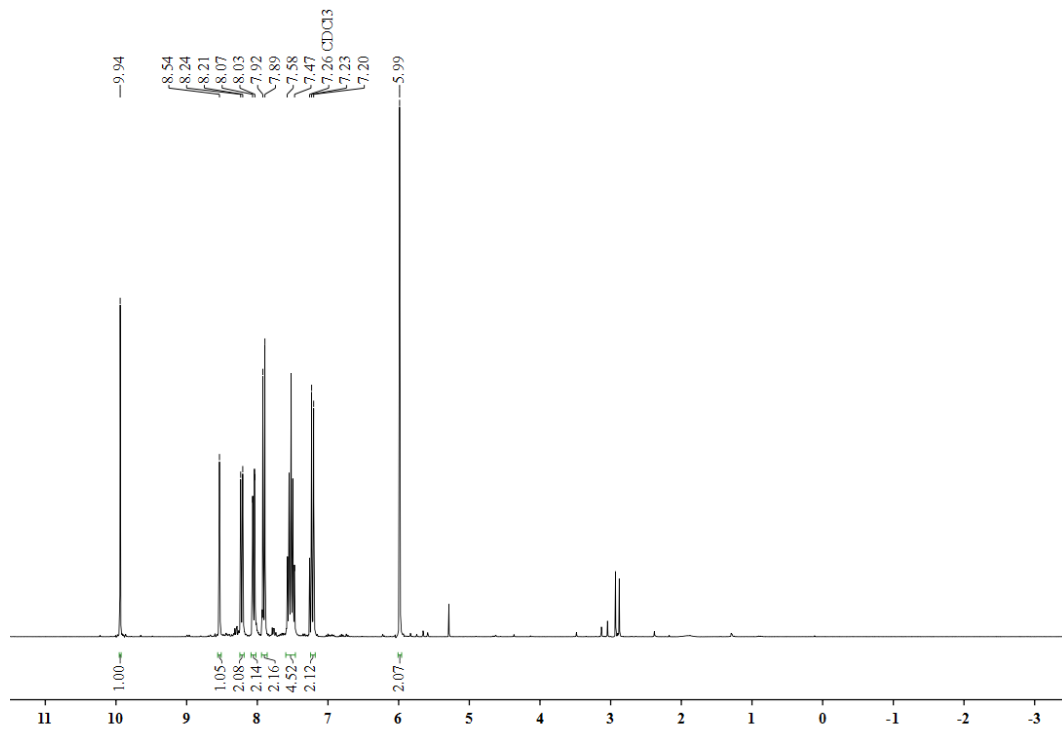


Abbildung 4.50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Die NMR-Analyse (Abbildung 4.51) des Aldehyds **169** beinhaltet ein charakteristisches Protonensignal mit einer chemischen Verschiebung von 9.94 ppm und einem Integral von eins. Weiterhin konnte ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 5.99 ppm und einem Integral von zwei beobachtet werden, welches den anthrylischen Protonen zugeordnet werden konnte. Der aromatische Bereich wies anhand der Signalintegration die erforderliche Anzahl aromatischer Protonen (13 Protonen) auf, eine genaue Zuordnung der Protonensignale ist anhand des Protonenspektrums jedoch nur spekulativ möglich. Durch die Zuhilfenahme eines H,H-COSY-Experiments (Abbildung 4.52) war es möglich, Korrelationen der Protonen zueinander zu beobachten und eine detaillierte Analyse der spektroskopischen Untersuchung des Aldehyds **169** vorzunehmen.

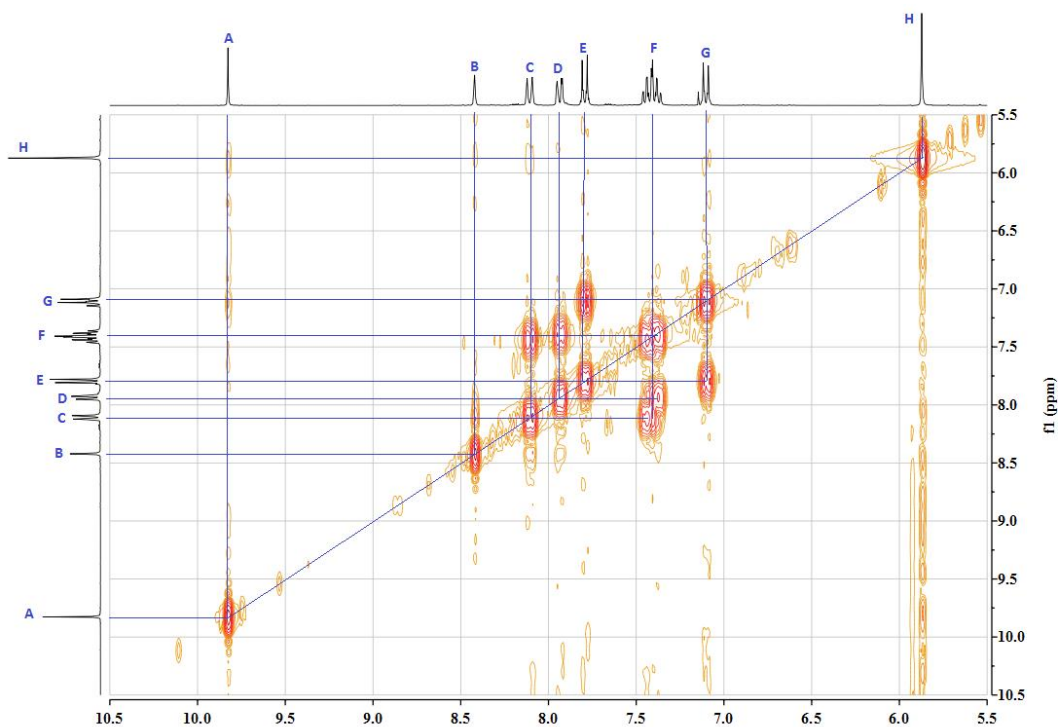


Abbildung 4.51: Ausschnitt des H,H-COSY-NMR-Spektrums von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**).

Zur Vereinfachung der Zuordnung wurde die in Abbildung 4.53 gezeigte Nummerierung der Protonen verwendet.

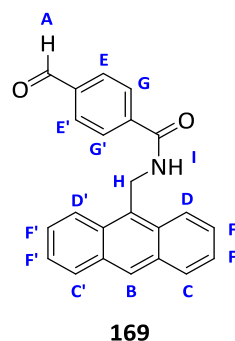


Abbildung 4.52: Nummerierung der Protonen von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**)
-nicht nach IUPAC-Regeln- zur Vereinfachung der Signalzuordnung.

Aufgrund der Signalintegration des Multipletts **F** (7.47 bis 7.58 ppm) konnte dieses den Anthracenprotonen der Positionen 2,4,7 und 8 (**F**, **F**, **F'** und **F'**) zugeordnet werden. Durch die Analyse des Korrelationsspektrums war es möglich, die Zugehörigkeit der Protonensignale **C**(**C'**) und **D**(**D'**) mit einer chemischen Verschiebung von 8.03 bis 8.07 ppm und 8.21 bis 8.24 ppm zum Anthracenrest festzustellen. Dies konnte im Weiteren durch die Korrelation Signale mit dem Multiplet **F** bestätigt werden. Die übrigen aromatischen Signale **E**(**E'**) und **G**(**G'**), die ausschließlich eine Korrelation

untereinander aufweisen, sind daher dem phenylischen Rest der Verbindung zuzuordnen. Der spektroskopische Nachweis von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) führte zur Identifizierung der Verbindung, so dass das Aldehyd **169** mit einer guten Ausbeute von 85 % nachgewiesen werden konnte.

169 wurde im weiteren Verlauf zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (**211-R⁴**) nach der Adler-Longo-Methode eingesetzt.

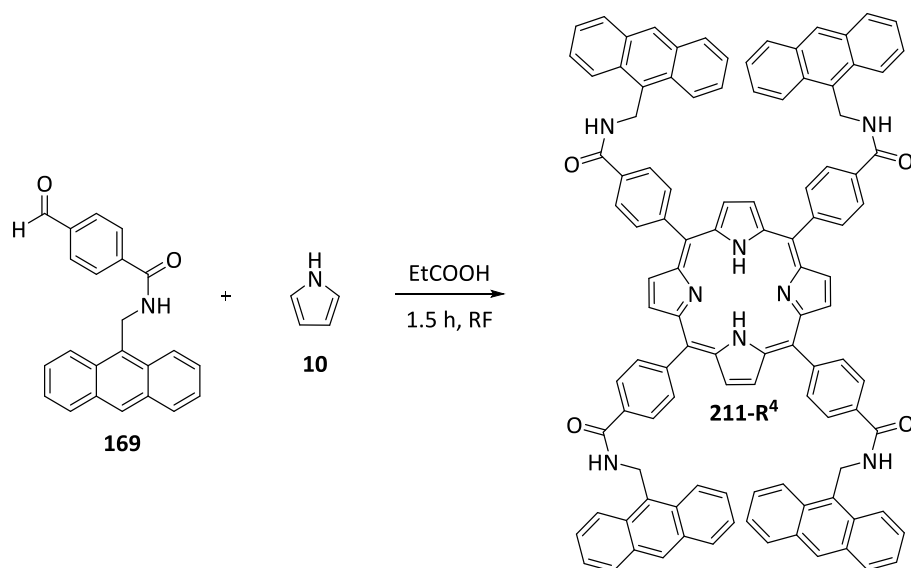


Abbildung 4.53: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (**211-R⁴**) nach der Adler-Longo-Methode.

Die Adler-Longo-Rothemund-Methode führte nicht zur Bildung des Porphyrins **211-R⁴**. Es konnte, so wie bereits bei anderen Syntheseversuchen mit Anthracenderivaten, keine Porphyrinbildung ausgemacht werden. Stattdessen konnte erneut sowohl ein schwarzer, unlöslicher Feststoff als auch das Aldehyd (in diesem Falle **169**) nach Abschluss der Reaktion isoliert werden. Bei dem schwarzen Feststoff handelte es sich vermutlich um ein Polymer des Pyrrols (**10**) (vgl. Kapitel 4.2.2).

4.2.4.2 AMIDSYNTHESE NACH BEDINGUNGEN AUS DER FESTPHASENCHEMIE

Da die Synthese nach der Adler-Longo-Methode nicht zur Bildung des Porphyrins **211-R⁴** führte, wurde ein alternativer Syntheseweg, ausgehend von 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (**213-R⁴**), verwendet. Die Ausgangsverbindung **213-R⁴** wurde aus 4-Carboxybenzaldehyd (**212**) nach der Methode von Adler und Longo hergestellt.

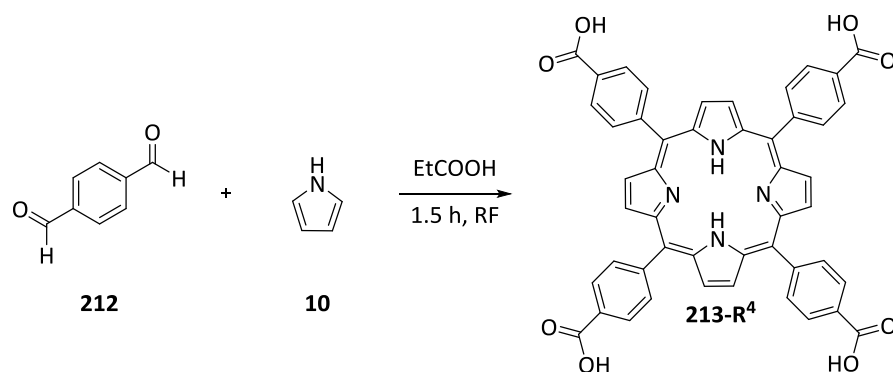


Abbildung 4.54: Schematische Darstellung der Adler-Longo-Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (**213-R⁴**).

Die Porphyrinsynthese (Abbildung 4.56) lieferte **213-R⁴**, einen charakteristischen violetten, kristallinen Feststoff, mit einer Ausbeute von 25 %.

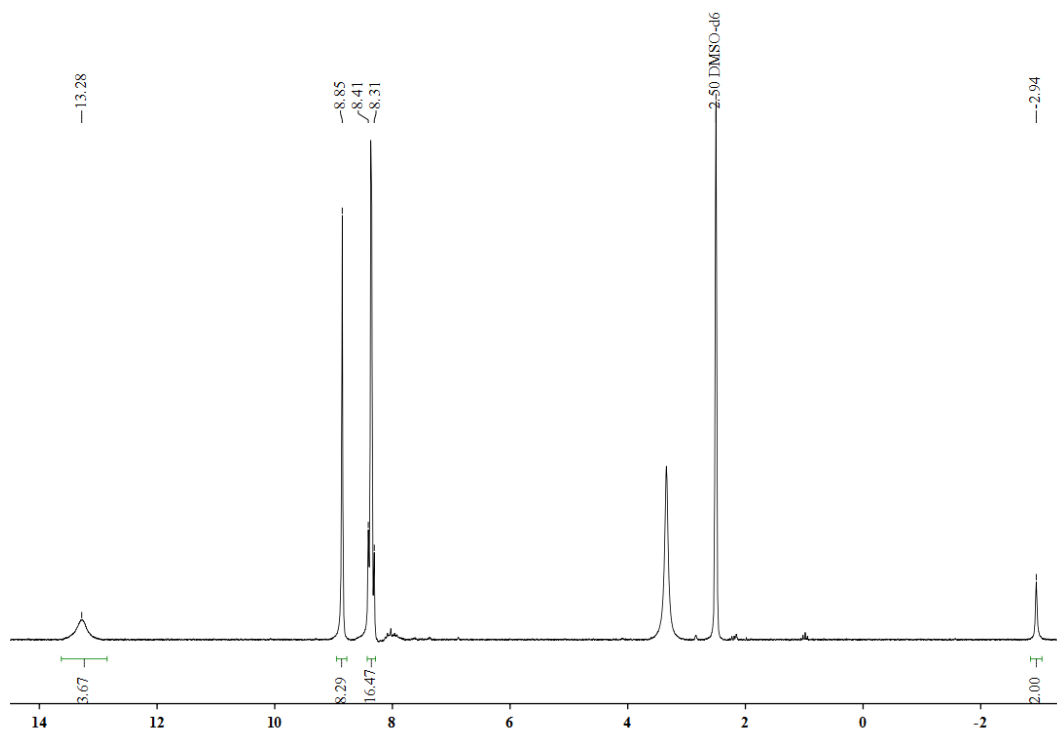


Abbildung 4.55: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (**213-R⁴**).

Die NMR-Analyse (Abbildung 4.56) der Ausgangsverbindung **213-R⁴** wies dabei ein charakteristisches säuretypisches Signal bei 13.28 ppm auf. Dieses Signal sollte im Falle einer vollständigen Amid-Funktionalisierung des Porphyrin Systems (Abbildung 4.57) nicht mehr aufzufinden sein.

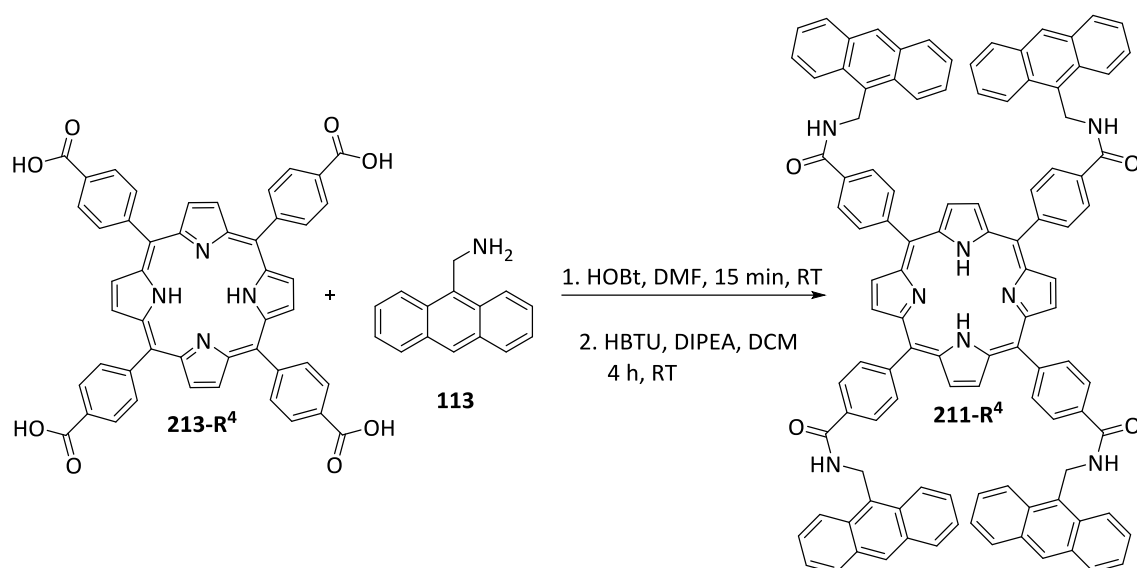


Abbildung 4.56: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamidyl)]porphyrin (**211-R⁴**).

Versuche zur Synthese des Porphyrins **211-R⁴** erfolgten nach einer standardisierten Methode aus der Festphasenchemie. Dabei wurde die Reaktion mit einem Überschuss von 40 Äquivalenten 9-Aminomethylantracens (**113**) durchgeführt. Dadurch sollte die Bildung des tetra-funktionalisierten Porphyrins **211-R⁴** nach statistischer Berechnung (vgl. Kapitel 2.2.1) begünstigt werden. Nach einer Durchführung der Reaktion wurde eine chromatographische Aufreinigung der violetten Rohsubstanz durchgeführt, welche zur Isolierung von 50% der eingesetzten Menge des 9-Aminomethylantracens (**113**) und einer geringen Menge einer violetten Substanz führte.

Die isolierte Substanz konnte ausschließlich in DMSO-d₆ zur NMR-Analyse (Abbildung 4.58) gelöst werden und lieferte keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein einer Carbonsäurefunktion, welche im ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes **213-R⁴** (Abbildung 4.56) mit einer chemischen Verschiebung von 13.28 ppm zu finden war.

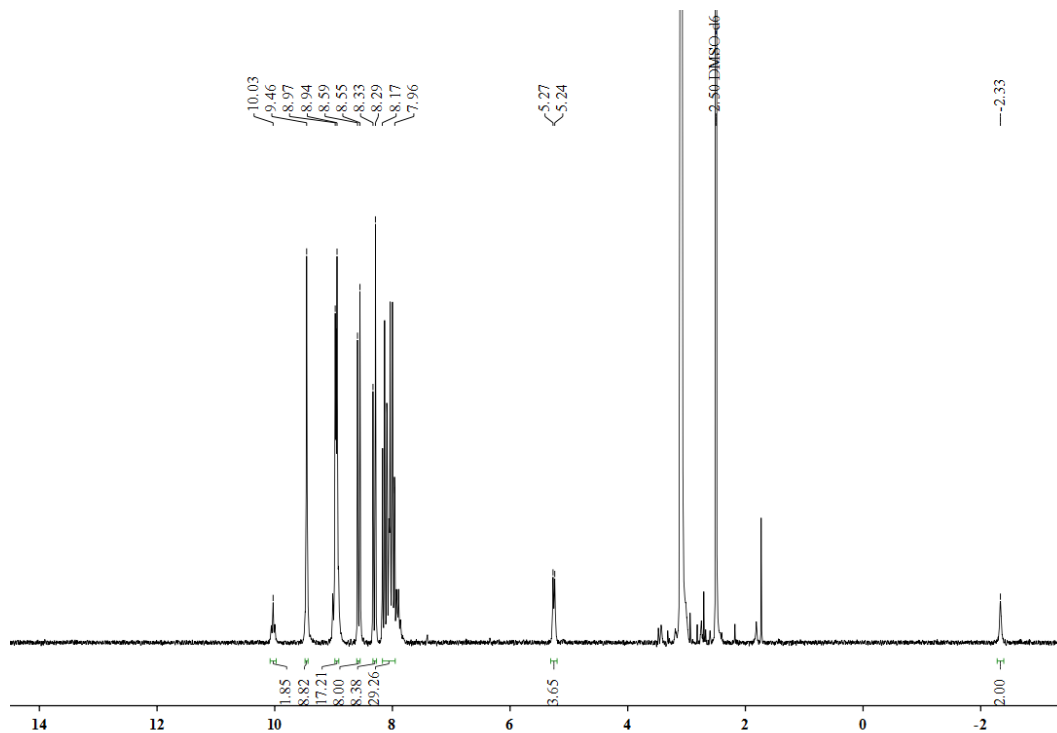


Abbildung 4.57: ^1H -NMR-Spektroskopie des isolierten Feststoffs aus der Reaktion von 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (**213-R⁴**) mit 9-Aminomethylantracen (**113**).

Ebenso konnten weitere Indizien für die Bildung eines Amid-funktionalisierten Porphyrins gefunden werden. Hierzu gehörte das Signal des Amidprotons mit einer chemischen Verschiebung von 10.03 ppm. Die Integration dieses Signals ließ jedoch den Schluss zu, dass nicht das tetra-funktionalisierte Porphyrin **211-R⁴**, sondern ein bis-funktionalisiertes Porphyrin isoliert wurde. Die Integration der anthrylischen Protonen (5.24 bis 5.27 ppm) bestätigte diese Vermutung, da diese lediglich vier aliphatische Protonen aufwies. Die Signalintegration des aromatischen Bereichs bekräftigte diese Vermutung. Das Multiplett, mit einer chemischen Verschiebung von 7.96 bis 8.17 ppm, entsprach dabei nicht den Erwartungen an ein bis-funktionalisiertes Porphyrin, da im Falle einer bis-Funktionalisierung 42 Protonen im aromatischen Bereich zu erwarten wären. Hier konnten dem ^1H -NMR-Spektrum jedoch 73 Protonen entnommen werden. Zusätzlich wäre für das Protonensignal der β -Protonen (farblich markierte Protonen in Abbildung 4.59) weder für das *cis*-substituierte Porphyrin **cis-211-R²**, noch für das *trans*-substituierte **trans-211-R²** ein Singulett (9.46 ppm) zu erwarten (vgl. Kapitel 2.2.1).

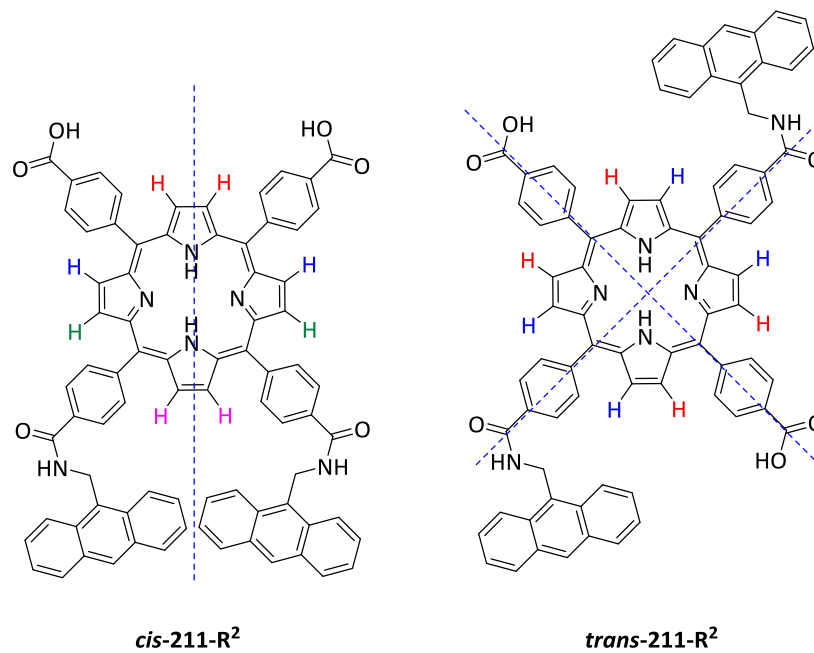


Abbildung 4.58: Darstellung der unterschiedlichen β -Protonen an *cis*-5,10-bis [4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]-15,20-(4-carboxyphenyl)porphyrin (***cis-211-R²***) und *trans*-5,15-bis [4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]-10,20-(4-carboxyphenyl)porphyrin (***trans-211-R²***).

Bei *cis*-substituierten Porphyrinen wie ***cis-211-R²*** wäre ein Multiplett, im Falle eines *trans*-substituierten Porphyrins wie ***trans-211-R²*** ein Dublett-vom-Dublett als Signal im ¹H-NMR-Spektrum zu erwarten. Aufgrund der genannten Abweichungen von zu erwartenden Analysendaten für eines der beiden bis-substituierten Porphyrine ***cis-211-R²*** und ***trans-211-R²*** wurden weitere Versuche unternommen, die Substanz chromatographisch aufzureinigen. Trotz der Überprüfung des Laufverhaltens der Substanz in einer auf Dünnschichtchromatographie (DC) konnte kein adäquates Elutionsmittel gefunden werden. Dies äußerte sich darin, dass die Substanz ein schmierendes Laufverhalten vom Startpunkt der Silicaplatte (für die Dünnschichtchromatographie) bis hin zur oberen Grenze aufzeigte.

Weitere Untersuchungen der Substanz waren ebenfalls nicht möglich, da das erzielte Ergebnis nicht reproduziert werden konnte. Erneute Durchführungen der Reaktion führten zur Rückgewinnung der Edukte (**213-R⁴** und **113**). Die Erhöhung der eingesetzten Menge an **113** auf 80 Äquivalente führte, ebenso wie die Verlängerung der Reaktionsdauer auf bis zu 72 Stunden, ebenfalls zur Rückgewinnung der Edukte.

Das Ergebnis der ersten Durchführung der Reaktion konnte daher weder reproduziert noch optimiert werden.

4.2.4.3 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON BIS-ANTHRACENYL-*N*-BENZAMID-SUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN

Zur gezielten Synthese bis-substituierter Porphyrinderivate wurden Kondensationsreaktionen von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) mit unterschiedlichen Dipyrromethanen untersucht. Die eingesetzten Dipyrromethane sind in Abbildung 4.60 dargestellt und wurden nach den in Kapitel 4.2.1.3 beschriebenen Methoden hergestellt.

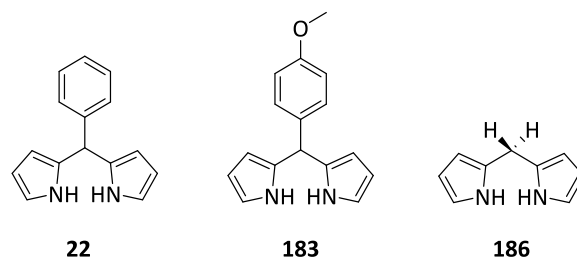


Abbildung 4.59: Darstellung der eingesetzten Dipyrromethane.

Die Kondensationsreaktionen mit den Dipyrromethanen **22**, **183** und **186** wurden parallel unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

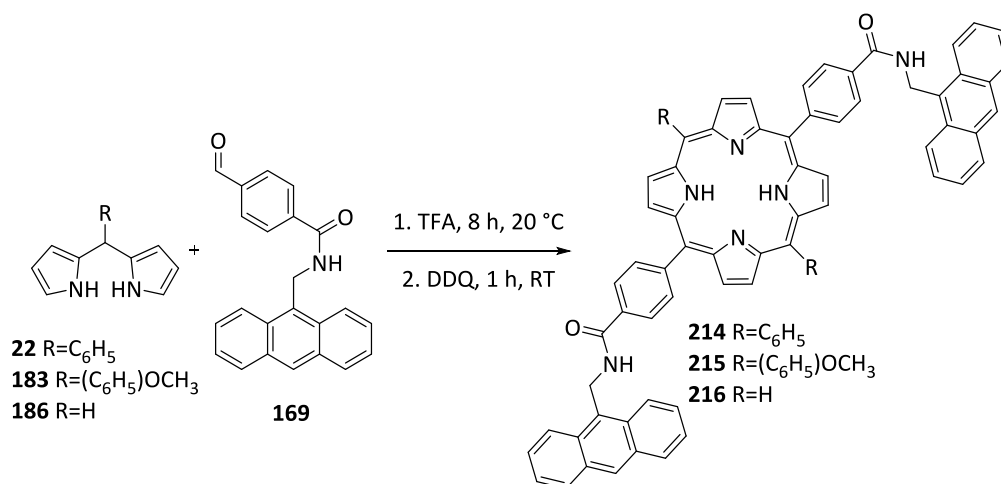


Abbildung 4.60: Syntheschema zur Herstellung der bis-substituierten Porphyrine *trans*-5,15-bis [4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]-10,20-phenylporphyrin (**214**), *trans*-5,15-bis [4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]-10,20-(4-merhoxyphenyl)porphyrin (**215**) und *trans*-5,15--bis [4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (**216**).

Die durchgeführten Synthesen verliefen ohne die Bildung der Porphyrine **214-216**, stattdessen konnte in allen Fällen das Aldehyd **169** vollständig zurückgewonnen werden. Auch bei mehrmaliger Wiederholung der Reaktionen wurde kein anderes Ergebnis erzielt.

4.2.5 ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON ANTHRACENYL-*N*-ACETAMID-SUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN

Porphyrine mit einem Anthracenyl-*N*-acetamid-Substituenten sollten eine höhere Flexibilität aufweisen als die zuvor berichteten *Amid-Linker*. Im folgenden Kapitel soll die Synthese sowie die Auswirkung dieses flexiblen *Linkers* auf eine Photodimerisierung des Porphyrinsystems untersucht werden.

4.2.5.1 SYNTHESE NACH DER ADLER-LONGO-METHODE

Die Synthese des tetra-substituierten Porphyrins 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**) wurde zunächst nach der Adler-Longo-Synthese durchgeführt. Hierbei war es nötig, das entsprechende Aldehyd *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (**170**) im Vorfeld zu synthetisieren.

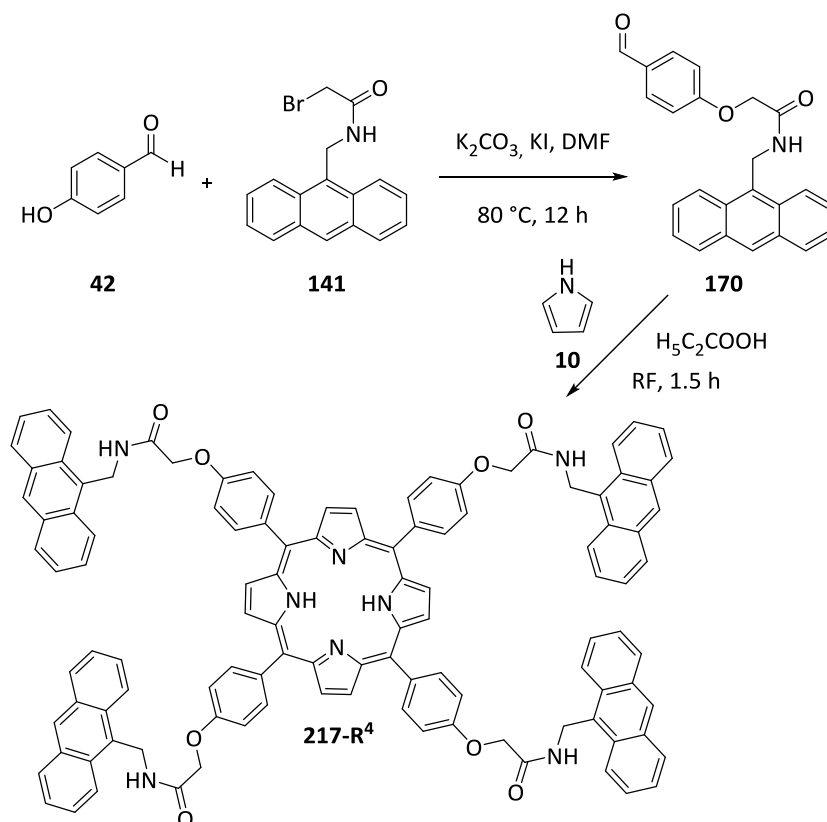


Abbildung 4.61: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**).

Das Aldehyd **170** wurde erfolgreich nach einer klassischen Williamson-Ethersynthese mit Ausbeuten von 84 % synthetisiert und durch NMR-spektroskopische Methoden analysiert.

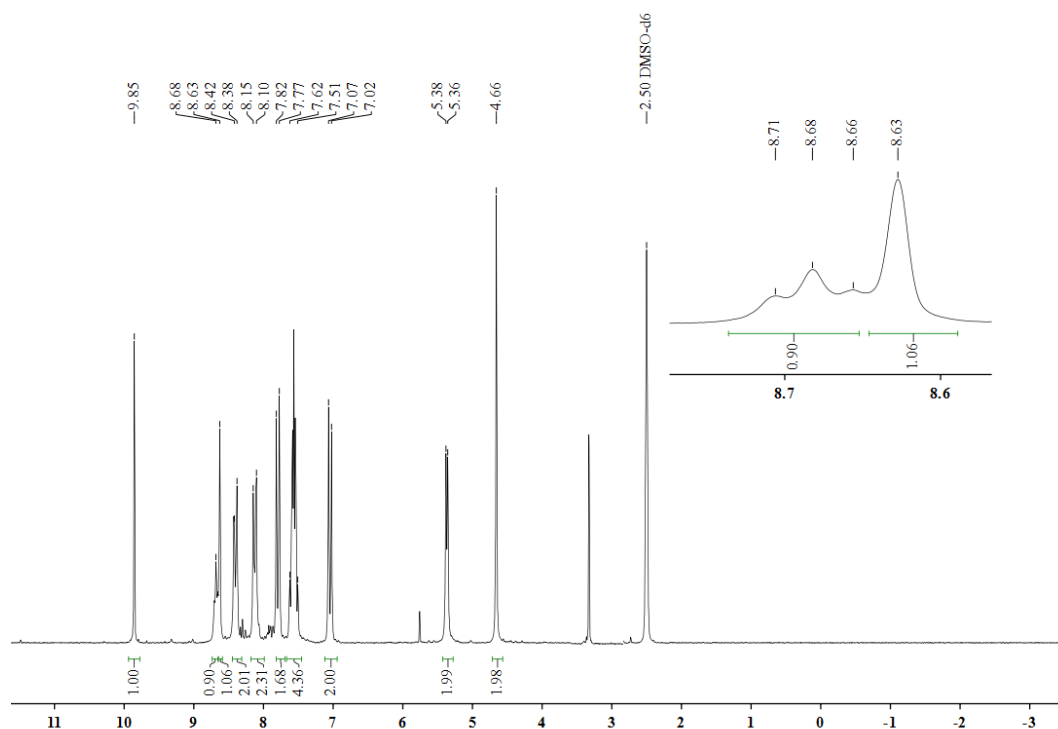


Abbildung 4.62: ^1H -NMR-Spektrum von Aldehyd *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (**170**).

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein für Aldehyde charakteristisches Signal bei 9.85 ppm auf, welches zunächst als Beweis für die Bildung des Produktes **170** galt und für die weitere Zuordnung der Signale als Referenzsignal verwendet wurde. Weitere charakteristische Signale sind in dem Singulett bei 4.66 ppm, den Protonen in α -Stellung zur Carbonylgruppe, und dem Dublett der anthrylischen Protonen bei 5.36-5.38 ppm zu finden. Letztere bilden aufgrund der vicinalen Kopplung von CH_2 zu dem Amidproton NH ein Dublett. Folglich sollte das Kopplungsmuster des Amidprotons als Triplet im Protonenspektrum zu finden sein. Aufgrund der Verwendung von DMSO-d_6 konnte der H/D-Austausch des Amidprotons verlangsamt und ein Triplet bei 8.66-8.71 ppm für das NH-Signal gefunden werden. Die weitere Zuordnung der Signale des ^1H -NMR-Spektrums erfolgte auf Grundlage der bereits im Vorfeld geklärten charakteristischen Signale von *para*-substituierten Benzaldehyden und in 9-Position substituierten Anthracenderivaten. Hierbei konnte ein charakteristisches AA'BB'-Kopplungsmuster für die aromatischen Protonen der Benzaldehydfunktion mit einer chemischen Verschiebung von 7.02-7.07 ppm und 7.77-7.82 ppm ausgemacht werden. Die Protonensignale des Anthracensubstituenten wiesen ein Singulett für die 10-Position bei 8.63 ppm auf. Das Multiplet mit einer chemischen Verschiebung von 7.51 bis

7.62 ppm wurde aufgrund des Kopplungsmusters und der Signalintegration von vier Protonen den Anthracenpositionen 2, 3, 6 und 7 zugeordnet. Die übrigen Protonensignale entsprachen ebenfalls den erwarteten Aufspaltungsmustern und chemischen Verschiebungen.

N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (**170**) wurde im zweiten Syntheseschritt in der Adler-Longo-Synthese mit Pyrrol (**10**) umgesetzt. Dabei konnte das Porphyrin **217-R⁴** jedoch nicht hergestellt werden. Die mehrmalige Wiederholung der Synthese lieferte das Aldehyd **170** in quantitativen Ausbeuten und einen unlöslichen schwarzen Feststoff als einzige Reaktionsprodukte. Aufgrund des fehlenden Löslichkeitsverhaltens des isolierten schwarzen Feststoffs konnte davon ausgegangen werden, dass es zu einer Polymerisation des Pyrrols (**10**) gekommen war (vgl. Kapitel 2.3.3).

4.2.5.2 WILLIAMSON-ETHERSYNTHESE UND AMID-FUNKTIONALISIERUNG VON PORPHYRINEN

Aufgrund der erfolglosen Adler-Longo-Synthese von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**219-R⁴**) wurde die Synthese ausgehend von 5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (**5**) durchgeführt.

Hierzu wurde zunächst **5** in einer Williamson-Ethersynthese mit Bromessigsäureethylester (**218**) zu 5,10,15,20-tetrakis[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (**219-R⁴**) umgesetzt.

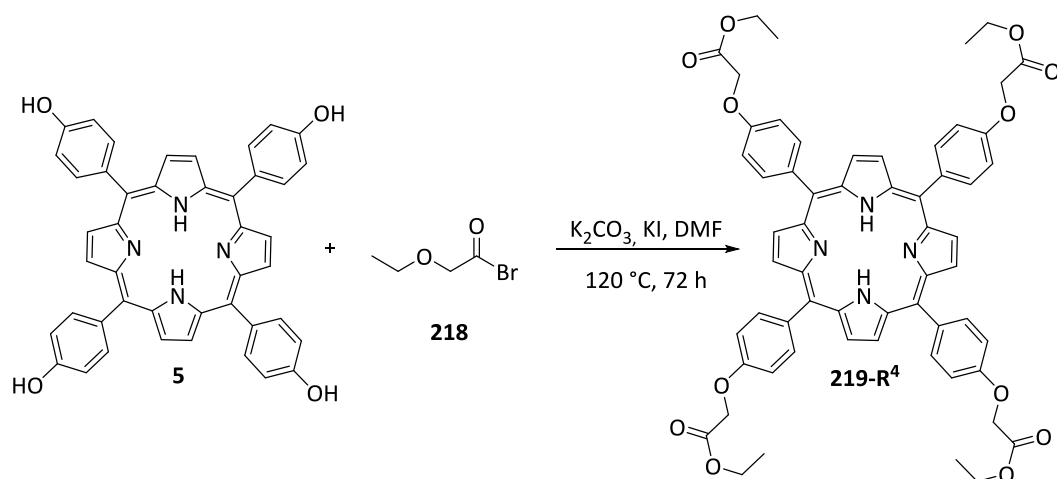


Abbildung 4.63: Schematische Darstellung der Williamson-Ethersynthese zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (**219-R⁴**).

Die Synthese des Porphyrins **219-R⁴** erfolgte nach einer in der Literatur^[249] beschriebenen Vorgehensweise. Chen *et al.*^[249] beschrieben, dass nach Abschluss der Aufarbeitungsschritte eine säulenchromatographische Aufreinigung der erhaltenen Rohsubstanz notwendig gewesen sei. Trotz der exakten Einhaltung der Reaktionsvorschrift konnte das Produkt **219-R⁴** ohne diese Aufreinigungsschritte mit einer zur Literatur identischen Ausbeute von 87 % erhalten werden. Zur Identifizierung von 5,10,15,20-tetrakis-[4-((Ethoxycarbonyl)-methoxy)phenyl]porphyrin (**219-R⁴**) wurde eine NMR-Analyse durchgeführt, deren Ergebnis mit den in der Literatur beschriebenen Daten im Einklang stand.^[249]

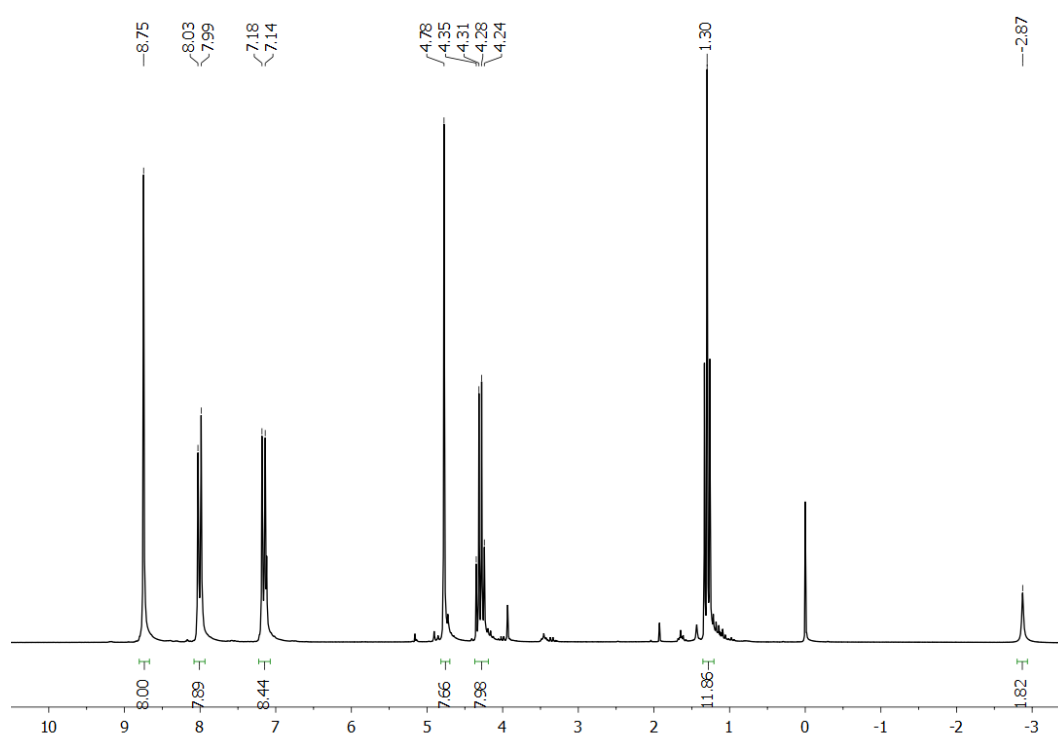


Abbildung 4.64: ¹H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (**219-R⁴**).

Die NMR-Analyse (Abbildung 4.65) von **219-R⁴** weist nicht nur die charakteristischen Signale für tetra-substituierte Porphyrine, sondern auch die für den Substituenten charakteristischen Signale auf. Hierzu zählen die Signale des Ethylesters, welche als Tripletts bei 1.30 ppm und als Multipletts bei 4.24 bis 4.35 ppm ausgemacht werden konnte.

Zur Synthese der Amidverbindung 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**) wurde **219-R⁴** zunächst verseift.

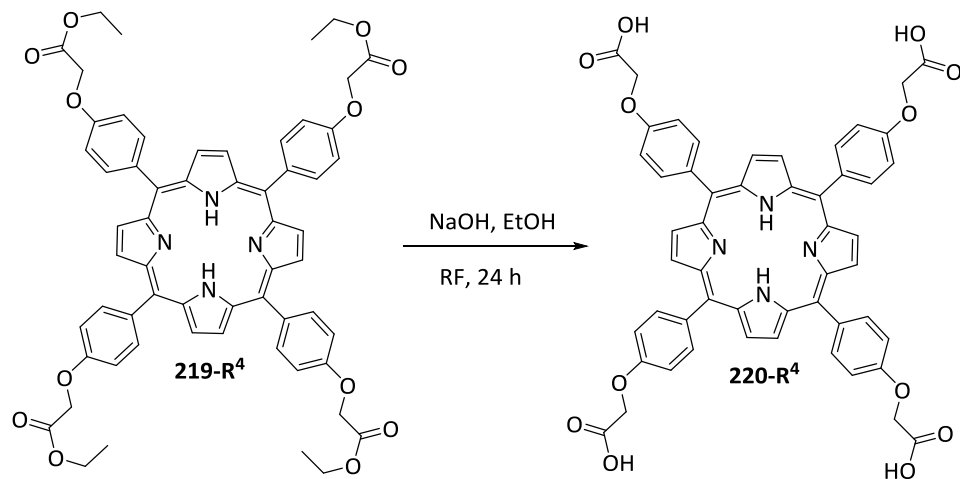


Abbildung 4.65: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(2-Phenoxyessigsäure)]porphyrin (**220-R⁴**).

Nach Abschluss der Reaktionszeit wurde das Volumen der violetten Reaktionslösung auf 50 % eingengt und durch Zugabe einer 1 M Salzsäurelösung auf pH 2 eingestellt. Durch diese Zugabe konnte die Bildung eines grünen Niederschlags beobachtet werden. Nach der Isolierung wurde dieser ohne weitere Aufreinigung oder Analyse im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

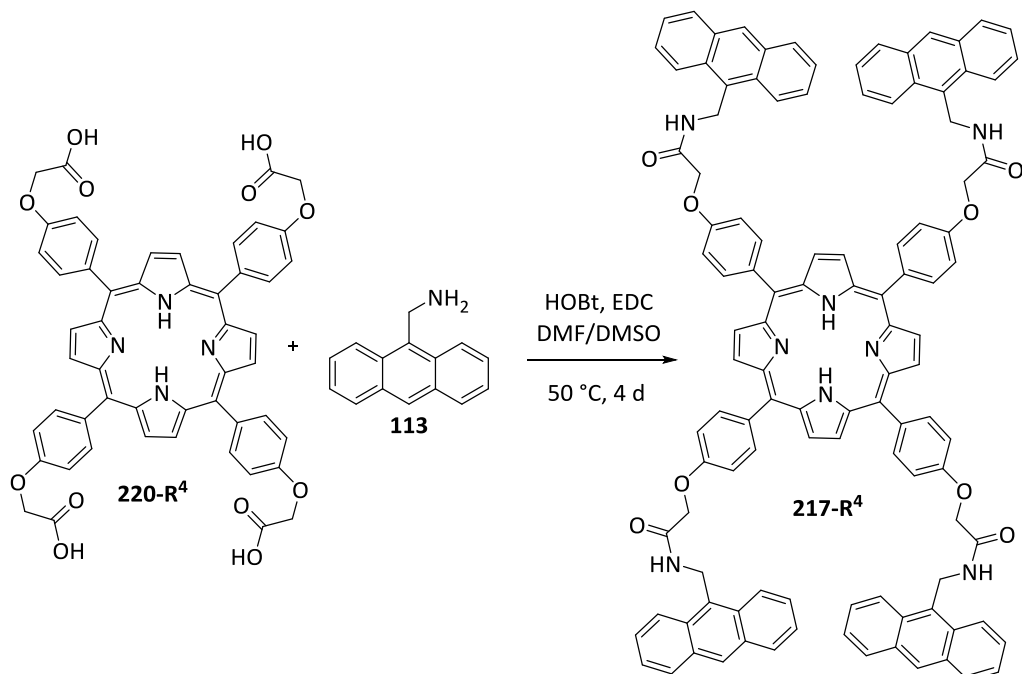


Abbildung 4.66: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**).

Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch durch eine Säulenchromatographie (Silica; PE/DCM 2:1) aufgereinigt, wodurch ein Großteil des Anthracenderivats **113** und ein violetter Feststoff erhalten werden konnten.

Durch eine genauere Betrachtung der spektroskopischen Untersuchung des farbigen Feststoffs konnte jedoch kein eindeutiger Nachweis über die Bildung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**) erbracht werden.

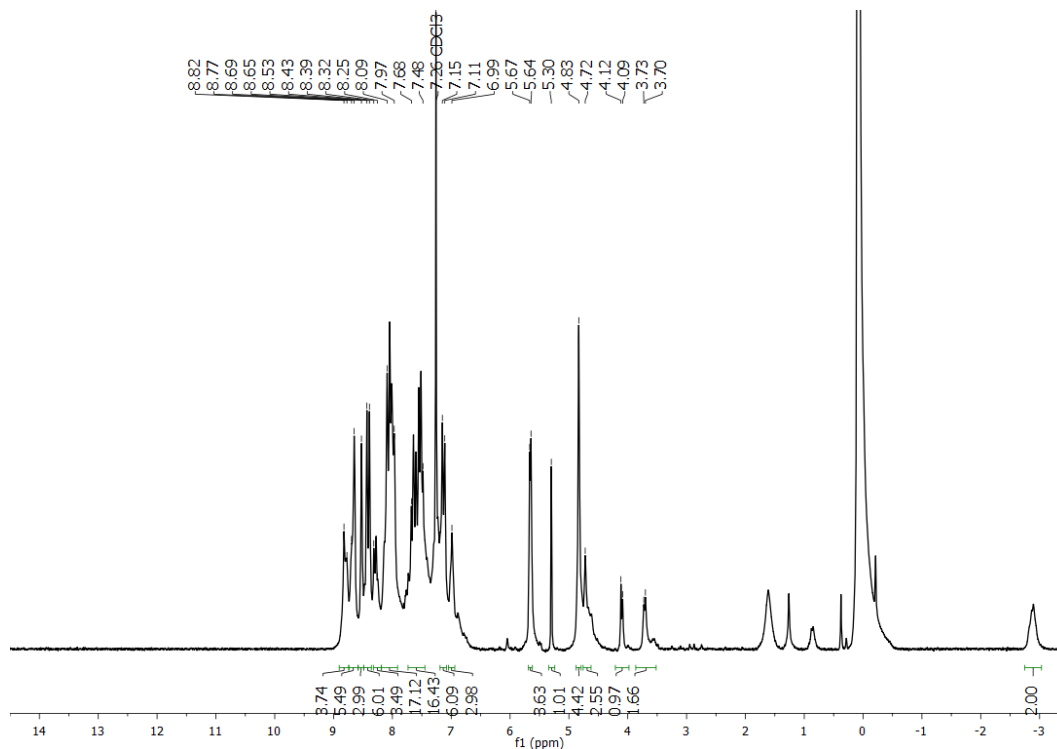


Abbildung 4.71: ¹H-NMR-Spektrum der aus der Amidsynthese isolierten Substanz.

Als Referenzsignal wurde bei der Diskussion des Protonenspektrums das Signal für die im Porphyrinkern liegenden NH-Protonen (-2.90 ppm) verwendet. Dieses Signal sollte keine Veränderung aufweisen, da die Protonen keinerlei Beeinflussungen im Falle einer Reaktion in *meso*-Position erfahren. Trotz fehlender Protonensignale mit einer chemischen Verschiebung von >13.00 ppm kann keine sichere Aussage über eine vollständige Verseifung von 5,10,15,20-tetrakis[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]-porphyrin (**220-R⁴**) getroffen werden. Ein rascher H/D-Austausch des Carbonsäureprotons ist vorstellbar, so dass kein Nachweis über die Existenz einer Carbonsäurefunktion erfolgen konnte. Dieser könnte durch die Verwendung von DMSO-d₆ unterdrückt werden. Dies konnte jedoch nicht umgesetzt werden, da der isolierte

Feststoff nicht in Lösung gebracht werden konnte. Dennoch war zunächst davon auszugehen, dass eine vollständige Substitution zu dem Produkt **217-R⁴** geführt hatte.

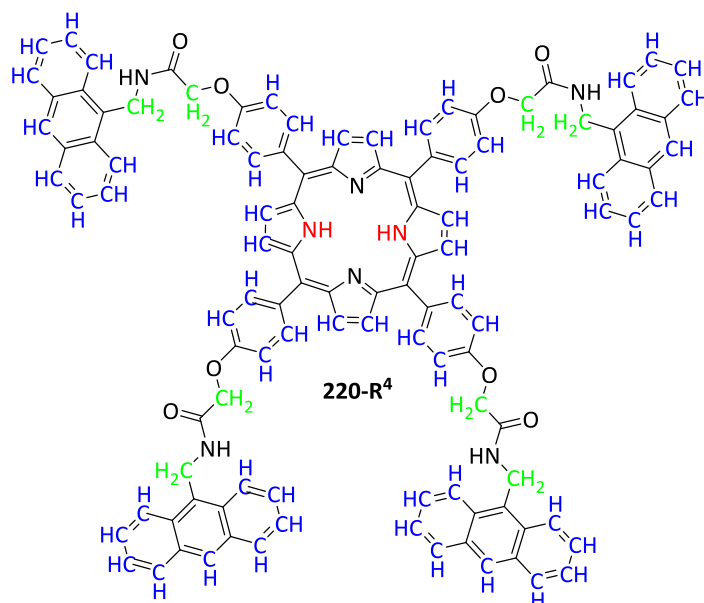


Abbildung 4.72: Darstellung der unterschiedlichen Protonen innerhalb des Porphyrins 5,10,15,20-tetrakis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**217-R⁴**); blau = aromatische Protonen; grün = nicht-aromatische Protonen an sek. Kohlenstoffen; schwarz = Amidprotonen; rot = Aminprotonen.

Dabei wäre zu erwarten gewesen, dass **60** aromatische Protonen, **16** nicht-aromatische Protonen sowie **zwei** Amidprotonen (Abbildung 4.72) im ¹H-NMR-Spektrum aufzufinden sein sollten (Abbildung 4.71). Eine Analyse der spektroskopischen Untersuchung wies jedoch **63** Protonen im aromatischen Bereich und insgesamt **15** im aliphatischen Bereich auf. Im letztgenannten Fall wären zwei Protonensignale (Singulett und Dublett) mit einer Gesamtintegration von 16 Protonen zu erwarten gewesen. Das vorliegende Protonenspektrum weist jedoch sechs Signale auf. Dies deutet auf eine Verunreinigung der Substanz bzw. eine unvollständige Substitution des Porphyrins **220-R⁴** hin. Trotz einer möglichen Verunreinigung der Substanz wurden das Singulett bei 4.83 ppm und das Dublett bei 5.64-5.67 ppm zur Analyse der isolierten Substanz herangezogen. Im Einklang mit der Integration der Aminprotonen (-2.80 ppm) konnten die beiden genannten Protonensignale mit einer Integration von jeweils vier Protonen ausgemacht werden. Davon ausgehend wäre die Bildung eines bis-Phenoxyacetamid-substituierten Porphyrins (*cis*-**217-R²**, *trans*-**217-R²**) möglich.

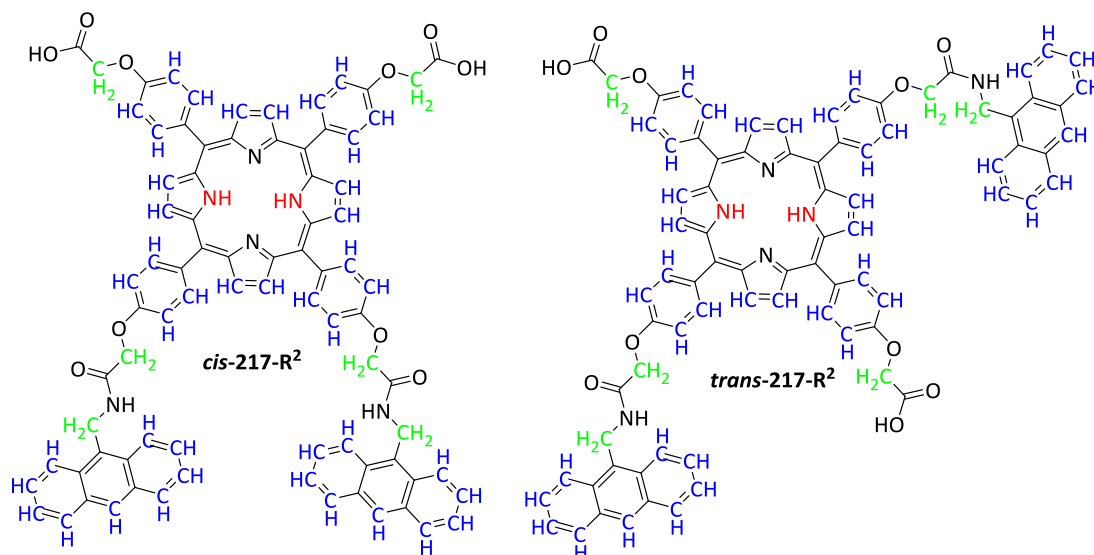


Abbildung 4.73: Darstellung der unterschiedlichen Protonen in den beiden bis-substituierten Porphyrinen 5,10-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-15,20-bis-[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (*cis*-217-R²) und 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-bis-[4-((Ethoxy-carbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (*trans*-217-R²); blau = aromatische Protonen; grün = nicht-aromatische Protonen an sek. Kohlenstoffen; schwarz = Amidprotonen; rot = Aminprotonen.

Bei einer Isolierung von *cis*-217-R² oder *trans*-217-R² wäre davon auszugehen, dass 52 aromatische Protonen zu finden sein sollten. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Gesamtintegration der Protonensignale des aromatischen Bereichs 63 Protonen beinhaltet. Aufgrund der Ergebnisse der spektroskopischen Analyse wurde davon ausgegangen, dass ein Substanzgemisch oder zumindest ein stark verunreinigtes Porphyrin isoliert werden konnte. Zur Durchführung weiterer Analysen wäre es nötig gewesen, den isolierten Feststoff durch chromatographische Methoden weiter aufzureinigen. Aufgrund der geringen Substanzmenge waren weitere chromatographische Verfahren jedoch nicht möglich.

Eine Reproduktion der erhaltenen Ergebnisse war trotz mehrmaliger Wiederholung der Reaktion nicht möglich. In weiteren Reaktionen konnte ausschließlich das Edukt 9-Aminomethylantracen (**113**) isoliert werden. Während der Säulenchromatographie konnte jedoch ein unlöslicher Feststoff auf der Silica-Oberfläche beobachtet werden. Eine Analyse war aufgrund der schweren Löslichkeit nicht möglich.

4.2.5.3 SYNTHESE VON BIS-ANTHRACENYL-*N*-ACETAMID-SUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN

Eine gezielte Synthese bis-substituierter Porphyrinderivate wurde durch die Kondensationsreaktionen von *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (**170**) mit 5-Phenyldipyrromethan (**22**) untersucht.

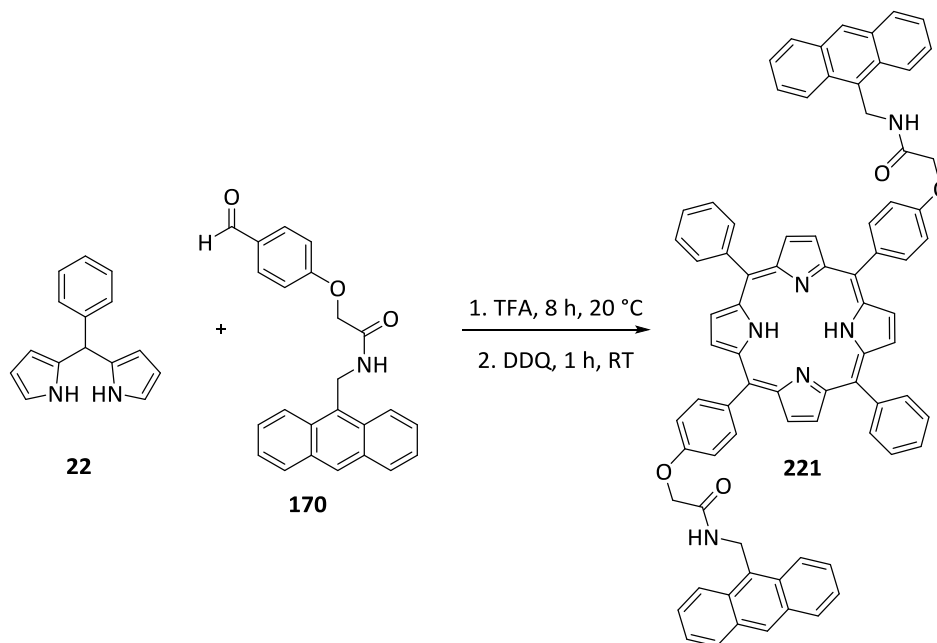


Abbildung 4.74: Syntheschema zur Herstellung von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Die Reaktion wurde nach den bereits im Vorfeld ausgearbeiteten Bedingungen durchgeführt, dabei konnte ein violetter Feststoff isoliert werden. Der violette Feststoff konnte nach einer absorptiven Filtration (Silica; DCM) durch eine spektroskopische Analyse als 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) identifiziert werden. Dabei war ein wichtiges Indiz das für Porphyrine charakteristische Signal der im Inneren des Systems liegenden Protonen bei -2.92 ppm sowie das Fehlen eines tieffeldverschobenen Signals für Aldehyde bei >9.50 ppm. Daraus resultierend konnte von der Bildung eines Porphyrins ausgegangen werden. Weitere Hinweise für die Bildung des Produktes **221** konnten durch die aliphatischen Protonensignale bei 4.82 ppm und 5.47 bis 5.48 ppm beobachtet werden.

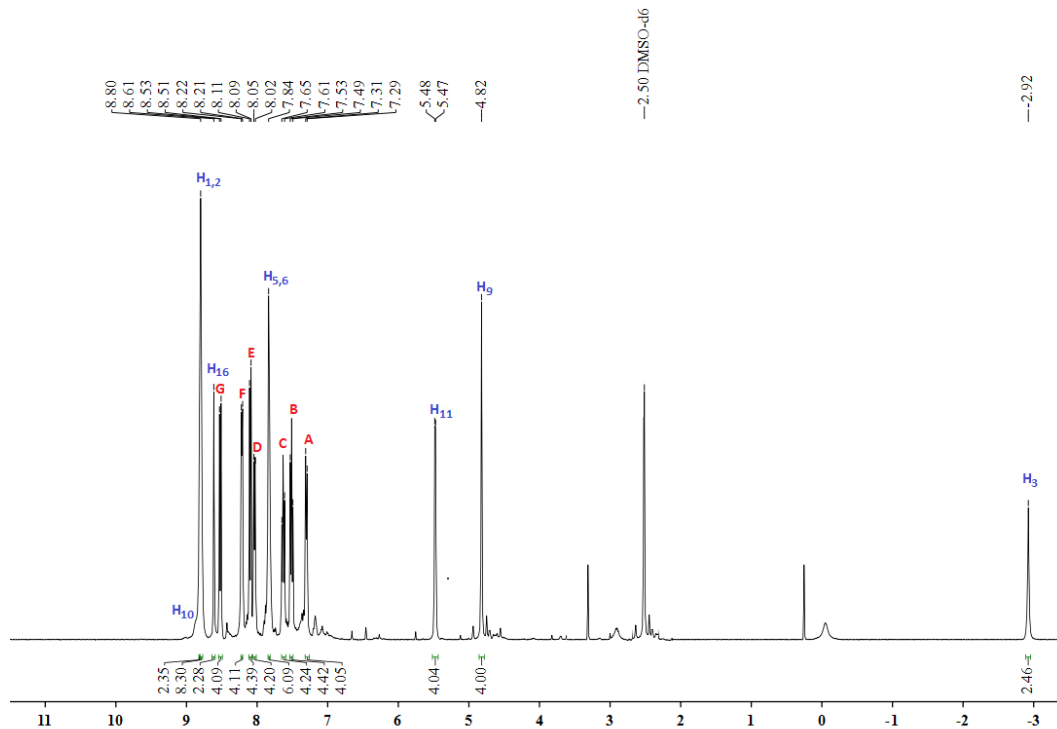


Abbildung 4.75: ^1H -NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Die genauere Betrachtung des Protonensignals mit einer chemischen Verschiebung von 4.82 ppm zeigte dabei ein Singulett. Dieses konnte aufgrund der chemischen Verschiebung und des Kopplungsmusters den Protonen **H₉** (α -ständig zur Carbonylgruppe) zugeordnet werden.

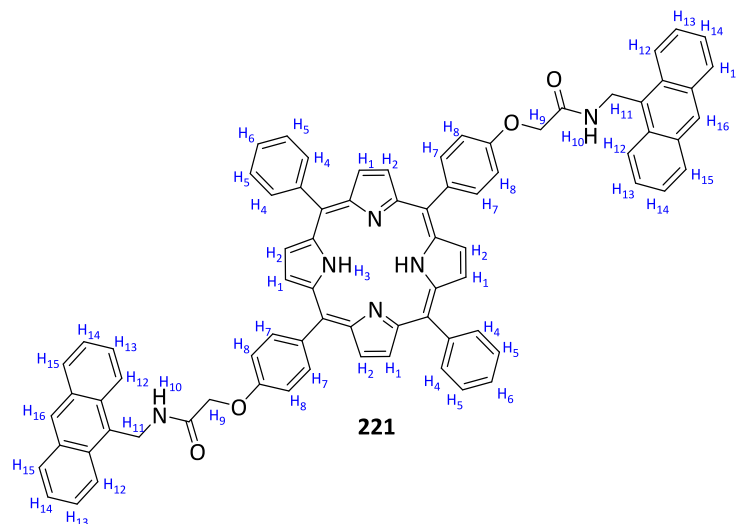


Abbildung 4.76: Nummerierung der Protonen des Porphyrins 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) - hierbei ist die Nummerierung willkürlich und die Nummerierungsregeln nach IUPAC wurden nicht berücksichtigt.

Im weiteren Verlauf der spektroskopischen Analyse des Porphyrins **221** wurde für eine vereinfachte Übersicht die in Abbildung 4.76 dargestellte Nummerierung verwendet.

Tabelle 4.13: Daten aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 5,15 -bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) einschließlich einer möglichen Zuordnung.

Signalbez. [Buchstaben]	Chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung*
H ₃	-2.92	s	2H	H ₃
H ₉	4.82	s	4H	H ₉
H ₁₁	5.47-5.48	d, $J = 5.0$ Hz	4H	H ₁₁
A ^a	7.29-7.31	d, $J = 8.5$ Hz	4H	
B ^a	7.49-7.53	t, $J = 11.3$ Hz	4H	
C ^a	7.61-7.65	d, $J = 11.3$ Hz	4H	
H ₅ , H ₆	7.84	m	6H	H ₅ , H ₆
D ^a	8.02-8.05	d, $J = 8.4$ Hz	4H	
E ^a	8.09-8.11	d, $J = 8.4$ Hz	4H	
F ^a	8.21-8.22	d, $J = 7.3$ Hz	4H	
G ^a	8.51-8.53	d, $J = 8.9$ Hz	4H	
H ₁₆	8.61	s	2H	H ₁₆
H _{1,2}	8.80	m	8H	H ₁ , H ₂
H ₁₀	8.81	br s	2H	H ₁₀

*= Zuordnung erfolgte soweit es zu dem Stand der Analyse möglich war

Eine genauere Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 4.75) führte zu der in Tabelle 4.13 aufgeführten Zuordnung der Protonensignale. Dabei wurden die aromatischen Protonen H₅ und H₆ aufgrund der Signalintegration von sechs Protonen dem Multipllett bei ca. 7.84 ppm zugeordnet. Die Protonen H₅ sollten aufgrund der Kopplung zu H₆ als Triplet mit einem Integral von zwei im NMR-Spektrum beobachten werden können. Dabei sollen die Protonen H₆ durch die Kopplung mit H₅ und H₄ ebenfalls ein Triplet, jedoch mit einer Signalintegration von vier Protonen ergeben. Durch eine Überlagerung der beiden Protonensignale ergibt sich ein Multipllett mit einer Gesamtprotonenzahl von sechs. Die Zuordnung der Protonen H₁₆ erfolgte durch vergleichbare Überlegungen. Dabei konnte im aromatischen Bereich des Spektrums lediglich ein klares Singulett (8.61 ppm) mit einer Protonenintegration von zwei aufgefunden werden. Basierend auf der Molekülstruktur weisen die Protonen H₁₆ als einzige aromatische Protonen keine benachbarten Wasserstoffe auf, so dass sie nach der (n+1)-Regel ($M=n+1$; M=Kopplungsmuster, n=Anzahl benachbarter äquivalenten

Wasserstoff, mit denen der betrachtete Wasserstoff in Wechselwirkung steht) als Singulett im ^1H -NMR-Spektrum vorliegen. Die β -Protonen H_1 und H_2 wurden ebenfalls aufgrund der Signalintegration (acht Protonen) des Multipletts bei 8.80 ppm zugeordnet. Das direkt angrenzende breite Singulett (8.81 ppm) stellt die Aminprotonen H_{10} dar. Dabei konnte eine Protonenanzahl von zwei Protonen festgestellt werden, was der Anzahl der Amidprotonen des Porphyrins **221** entspricht. Der Tabelle 4.13 kann entnommen werden, dass nur ein Teil der Protonen den Signalen des ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 4.75) zugeordnet werden konnte. Zur vollständigen Zuordnung wurde zunächst die chemische Umgebung der Protonen mithilfe eines H,H-COSY-NMR-Spektrums (Abbildung 4.77) untersucht. Dabei sollten die in räumlicher Nachbarschaft liegenden Protonen miteinander korrelieren und die bereits durchgeführten Signalzuordnungen bestätigt werden und bei der Strukturaufklärung der Substanz helfen.

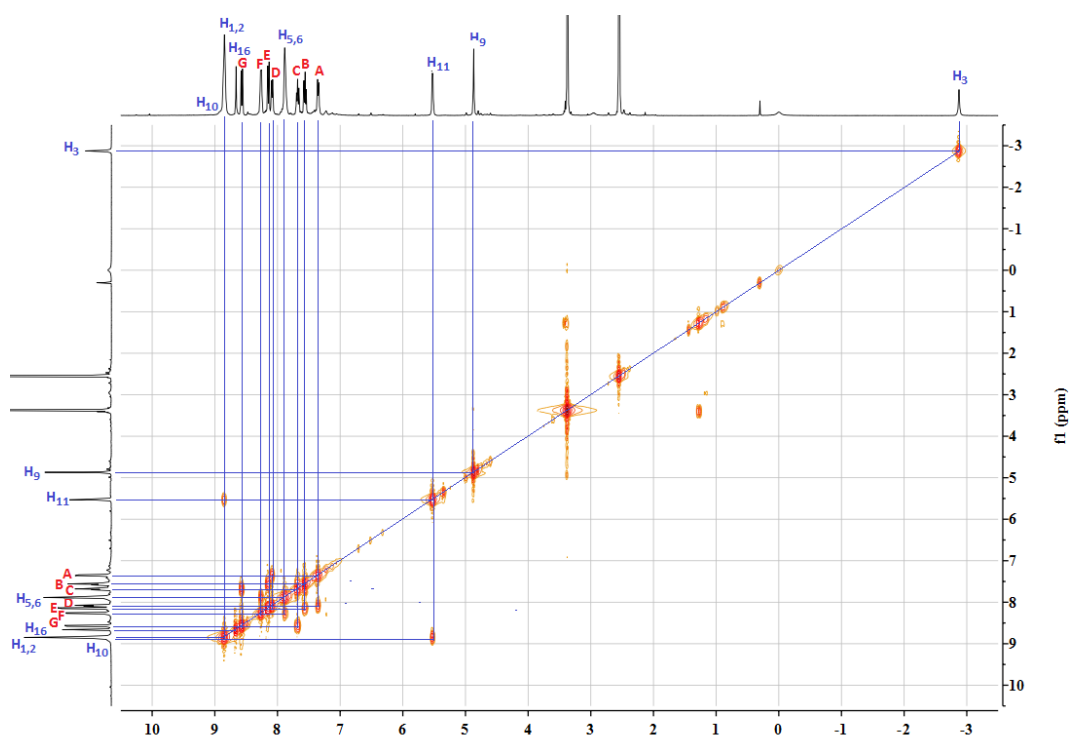


Abbildung 4.77: H,H-COSY-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Das Korrelationspektrum (Abbildung 4.77) weist eine Vielzahl korrelierender Signale auf, weshalb diese in einer Kreuzkupplungstabelle (Tabelle 4.14) zusammengefasst wurden.

Tabelle 4.14: Kreuzkupplungstabelle für das H,H-COSY-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**)

Signalbez. [Buchstaben]	Chem. Verschiebung	Multiplizität	Integration	Korrelation	Zuordnung*
H₃	-2.92	s	2H	-	H₃
H₉	4.82	s	4H	-	H₉
H₁₁	5.47-5.48	d, <i>J</i> = 5.0 Hz	4H	H₁₀ (8.81 ppm)	H₁₁
A	7.29-7.31	d, <i>J</i> = 8.5 Hz	4H	D (8.02-8.05 ppm)	
B	7.49-7.53	t, <i>J</i> = 11.3 Hz	4H	E (8.09-8.11 ppm)	
C	7.61-7.65	d, <i>J</i> = 11.3 Hz	4H	G (8.51-8.53 ppm)	
H_{5,6}	7.84	m	6H	H_{5,6} (7.84 ppm);	H_{5,6}
D	8.02-8.05	d, <i>J</i> = 8.4 Hz	4H	A (7.29-7.31 ppm)	
E	8.09-8.11	d, <i>J</i> = 8.4 Hz	4H	B (8.09-8.11 ppm)	
F	8.21-8.22	d, <i>J</i> = 7.3 Hz	4H	H_{5,6} (7.84 ppm)	H₄
G	8.51-8.53	d, <i>J</i> = 8.9 Hz	4H	C (8.51-8.53 ppm)	
H₁₆	8.61	s	2H	-	H₁₆
H_{1,2}	8.80	m	8H	-	H_{1,2}
H₁₀	8.81	br s	2H	H₁₁ (5.47-	H₁₀

*Zuordnung erfolgte anhand der Protonennummerierung aus Abbildung 4.66 und wurde, soweit es an dieser Stelle der Analyse möglich war, durchgeführt

Mithilfe des Korrelationspektrums konnte die bereits im Vorfeld durchgeführte Signalzuordnung bestätigt werden. Das Protonensignal **F** konnte durch die Korrelation mit dem Signal **H_{5,6}** als die Protonen **H₄** identifiziert werden. Dabei liegt das Signal **F** als Dublett vor, da es in direkter Nachbarschaft zu den Protonen **H₅** steht. Im weiteren Verlauf wird das Signal **F** daher nur noch als **H₄** bezeichnet.

Aufgrund der Komplexität des aromatischen Bereiches des Korrelationspektrums wurde dieser Bereich für eine genauere Analyse vergrößert.

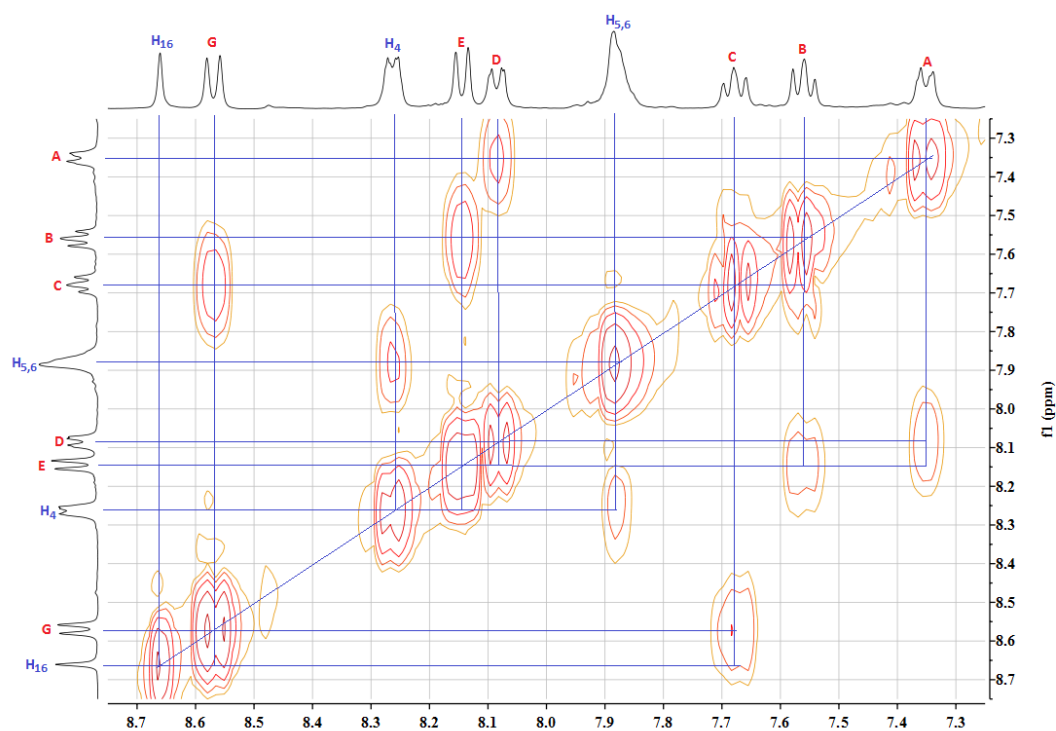


Abbildung 4.78: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des H,H-COSY-NMR-Spektrums von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Die Vergrößerung des aromatischen H,H-COSY-NMR-Bereichs (Abbildung 4.78) zeigt, dass eine Korrelation zwischen den Signalen **A** und **D** vorliegt. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Signalen um die aromatischen Protonen **H₇** und **H₈** handelt. Durch ihre Wechselwirkung zueinander erscheinen die Signale der Protonen als Dubletts eines AA'BB'-Systems im ¹H-NMR-Spektrum. Hierbei konnte zum aktuellen Stand der Analyse keine genaue Aussage darüber getroffen werden, welche Protonen durch welches Signal wiedergespiegelt werden. Zusätzlich konnten die Protonensignale **B** bis **E** den Protonen **H₁₂** bis **H₁₅** zugeordnet werden. Hierbei konnte aufgrund des Kopplungsmusters der Signale eine grobe Einteilung der Protonen vorgenommen werden. Aufgrund der Tripletts-Signalstruktur der Signale **B** und **C** ist davon auszugehen, dass diese den Protonen **H₁₃** und **H₁₄** zugehörig sind. Die beiden Protonen befinden sich in direkter Nachbarschaft zueinander und zu den daneben liegenden Protonen (**H₁₃** in direkter Nachbarschaft zu **H₁₂**, **H₁₄** in direkter Nachbarschaft zu **H₁₅**), daher bilden sie nach der (n+1)-Regel ein Tripletts im ¹H-NMR-Spektrum. Die beiden Protonen **H₁₂** und **H₁₅** sollten aufgrund ihrer direkten Nachbarschaft zu den Protonen **H₁₃** bzw. **H₁₄** als Dubletts im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden können. Die theoretischen Überlegungen sowie die Berücksichtigung der (n+1)-Regel lassen

darauf schließen, dass die Signale **E** und **G** die letztgenannten Protonen **H₁₂** und **H₁₅** widerspiegeln. Aufgrund der ungenauen Zuordnung der Protonen **H₇**, **H₈** sowie **H₁₂** bis **H₁₅** wurden weitere spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden mögliche Wechselwirkungen der vorhandenen Kohlenstoffe zu den Protonen und die räumliche Nähe der Atome berücksichtigt. Dabei war es zunächst erforderlich, eine ¹³C-NMR-Analyse durchzuführen.

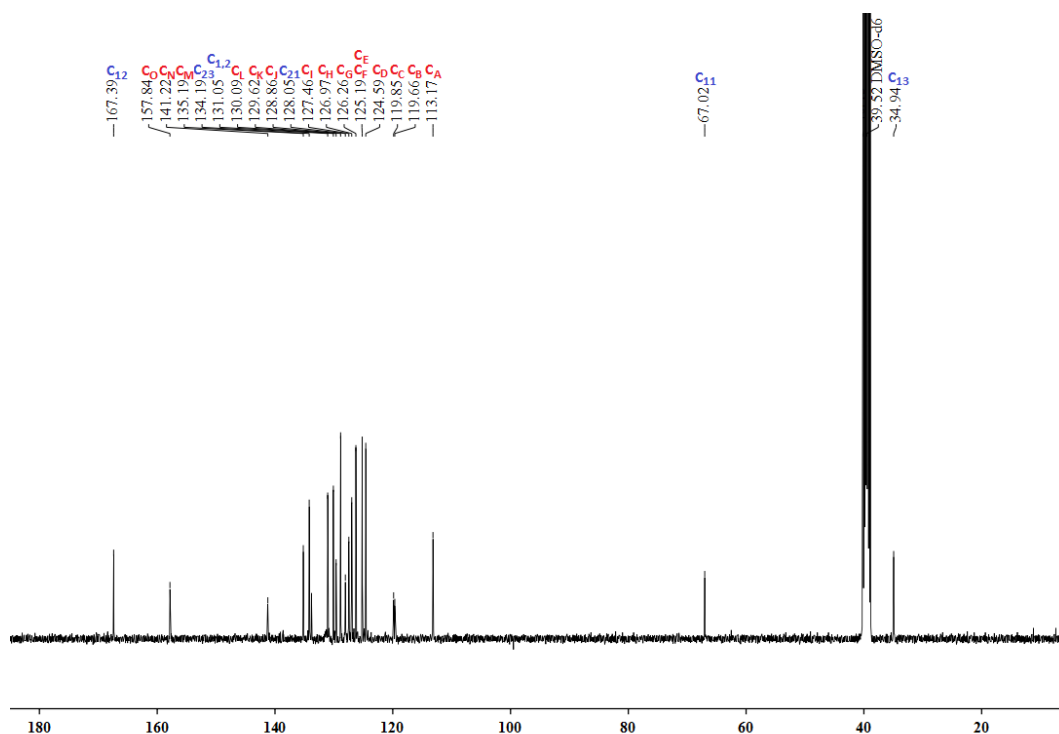


Abbildung 4.79: ¹³C-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 4.79) von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) weist einige Signale auf, welche bedingt durch ihre chemische Verschiebung eindeutig zugeordnet werden konnten. Zu diesen gehört unter anderem das Kohlenstoffsignal mit einer chemischen Verschiebung von 167.4 ppm. Die chemische Verschiebung stellt ein charakteristisches Carbonyl-Kohlenstoffsignal im ¹³C-NMR-Spektrum dar und konnte daher den Kohlenstoffen **C₁₂** (vgl. Abbildung 4.80) zugeordnet werden. Des Weiteren konnten im Kohlenstoffspektrum zwei nicht-aromatische Signale (34.9 ppm und 67.0 ppm) beobachtet werden. Die Betrachtung der Molekülstruktur weist auf insgesamt drei nicht-aromatische Kohlenstoffatome (**C₁₁**-**C₁₃**) hin. Durch die unmittelbare Nähe von **C₁₁** (in α -Position zur Carbonylgruppe) zu dem Sauerstoff des Ethers kommt es zu einer

Entschirmung und einer höheren chemischen Verschiebung (67.0 ppm) als beim anthrylischen Kohlenstoff **C₁₃** (34.9 ppm). Eine weiterreichende Zuordnung der Kohlenstoffsignale war auf der Grundlage des ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. Daher wurden aufgrund der komplexen Molekülstruktur von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) weitere spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurde zur Vereinfachung der Zuordnung eine nicht-IUPAC-konforme Nummerierung der Kohlenstoffatome vorgenommen (Abbildung 4.80).

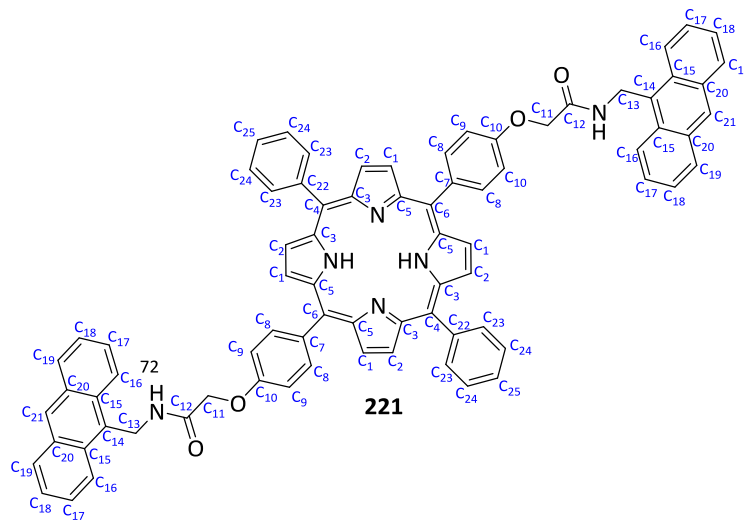


Abbildung 4.80: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Porphyrins 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) - hierbei ist die Nummerierung willkürlich und die Nummerierungsregeln nach IUPAC wurden nicht berücksichtigt.

Basierend auf der im Vorfeld durchgeführten Zuordnung der Protonensignale wurde zunächst ein HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 4.81) zur Analyse der Kohlenstoffsignale des ¹³C-NMR-Spektrums durchgeführt. Durch die Verwendung dieser spektroskopischen Methode konnten primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Kohlenstoffatome identifiziert und zum Teil zugeordnet werden.

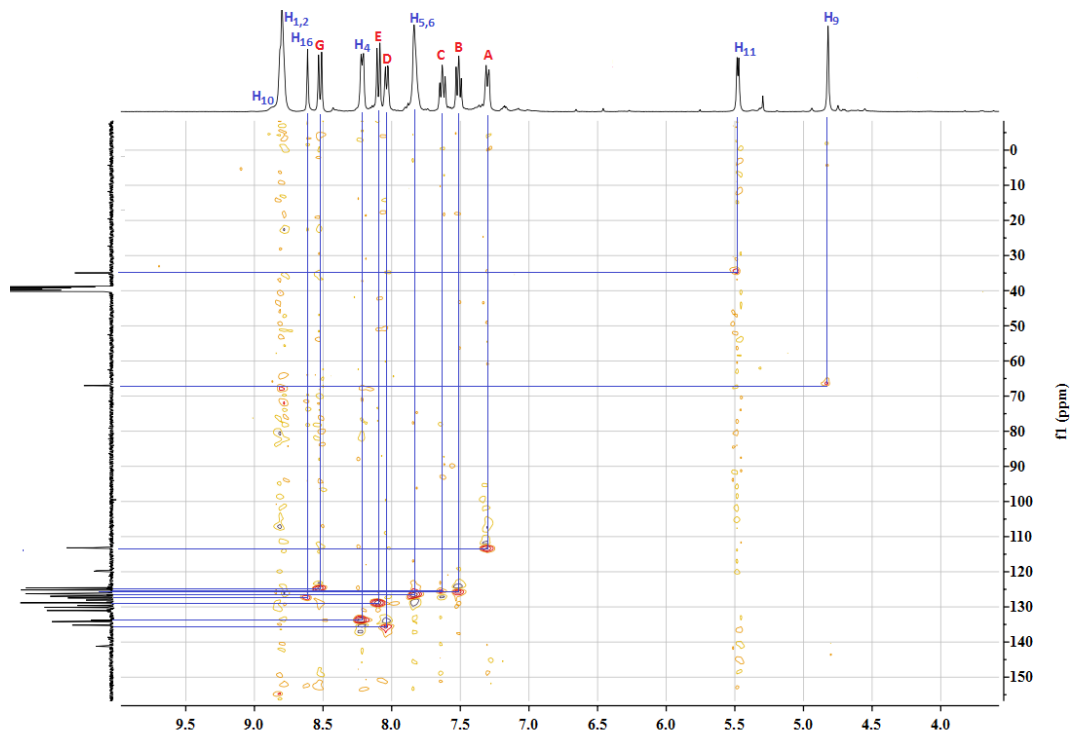


Abbildung 4.81: HSQC-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Das HSQC-Korrelationsspektrum (Abbildung 4.81) weist eine Vielzahl korrelierender Signale auf, zur Übersicht wurden diese in einer Kreuzkupplungstabelle (Tabelle 4.15) zusammengefasst. Durch die Verwendung der HSQC-Analyse konnte einigen Protonensignalen das entsprechende Kohlenstoffsignal aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Darstellung der spektroskopischen Untersuchung im Falle des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abbildung 4.81) aufgrund des begrenzten Messbereichs von HSQC-Experimenten nur in dem abgebildeten Bereich (0 bis 150 ppm) möglich war.

Tabelle 4.15: Kreuzkupplungstabelle zum HSQC-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**)

Signalbez. [Buchstaben]	Chem. Verschiebung [ppm]	Korrelation	Zuordnung*
C₁₃	34.94	H₁₁ (5.47-5.48 ppm)	C₁₃
C₁₁	67.02	H₉ (4.82 ppm)	C₁₁
C_A	113.17	A (7.27-7.31 ppm)	
C_B	119.66	-	
C_C	119.85	-	
C_D	124.59	-	
C_E	125.19	G (8.51-8.53 ppm)	
C_F	126.26	C (7.61-7.65 ppm)	
C_G	126.26	B (7.49-7.53 ppm)	
C_H	126.97	H_{5,6} (7.84 ppm)	C₂₄ oder C₂₅
C_I	127.46	H_{5,6} (7.84 ppm)	C₂₄ oder C₂₅
C₂₁	128.05	H₁₆ (8.61 ppm)	C₂₁
C_J	128.86	-	
C_K	129.62	E (8.09-8.11 ppm)	
C_L	130.09		
C_{1,2}	131.05	H_{1,2} (8.86 ppm)	C₁, C₂
C₂₃	134.19	H₄ (8.21-8.22 ppm)	C₂₃
C_M	135.19	D (8.02-8.05 ppm)	
C_N	141.22		

*Zuordnung erfolgte anhand der Protonennummerierung aus Abbildung 4.80 und wurde, soweit es an dieser Stelle der Analyse möglich war, durchgeführt

Die Analyse des HSQC-NMR-Spektrums (Abbildung 4.81) bestätigte die bereits im Vorfeld durchgeführte Zuordnung der Protonen **C₁₁** und **C₁₃**. Weiterhin konnte durch die Korrelation der Signale **C_I**, **C_J** sowie **C₂₃** zu den entsprechenden Protonen (**H₄-H₆**) eine Zuordnung der phenylischen Kohlenstoffe erfolgen. Dabei konnte auch hier keine genaue Unterscheidung der Kohlenstoffe **C_I** und **C_J** bzw. **H₅** und **H₆** gemacht werden. Weiterhin konnten die Kohlenstoffsignale **C_A**, **C_E**, **C_F**, **C_G** und **C_Q** durch die Korrelation zu den entsprechenden Protonensignalen (**B**, **C**, **E** und **G**) den primären Kohlenstoffen der Anthracenfunktionen zugeordnet werden.

Des Weiteren konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 4.79) zwei nicht-aromatische Signale (34.9 ppm und 67.0 ppm) beobachtet werden. Die Betrachtung der Molekülstruktur weist auf insgesamt drei nicht-aromatische Kohlenstoffatome (C_{11} - C_{13}) hin. Durch die unmittelbare Nähe von C_{11} (in α -Position zur Carbonylgruppe) zu dem Sauerstoff des Ethers kommt es zu einer Entschirmung und einer höheren chemischen Verschiebung (67.0 ppm) als beim anthrylischen Kohlenstoff C_{13} (34.9 ppm). Eine weiterreichende Zuordnung der Kohlenstoffsignale war auf der Grundlage des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich. Zur Aufklärung der komplexen Struktur und der spektroskopischen Untersuchungen wurde eine HMBC-NMR-Analyse (Abbildung 4.82) herangezogen.

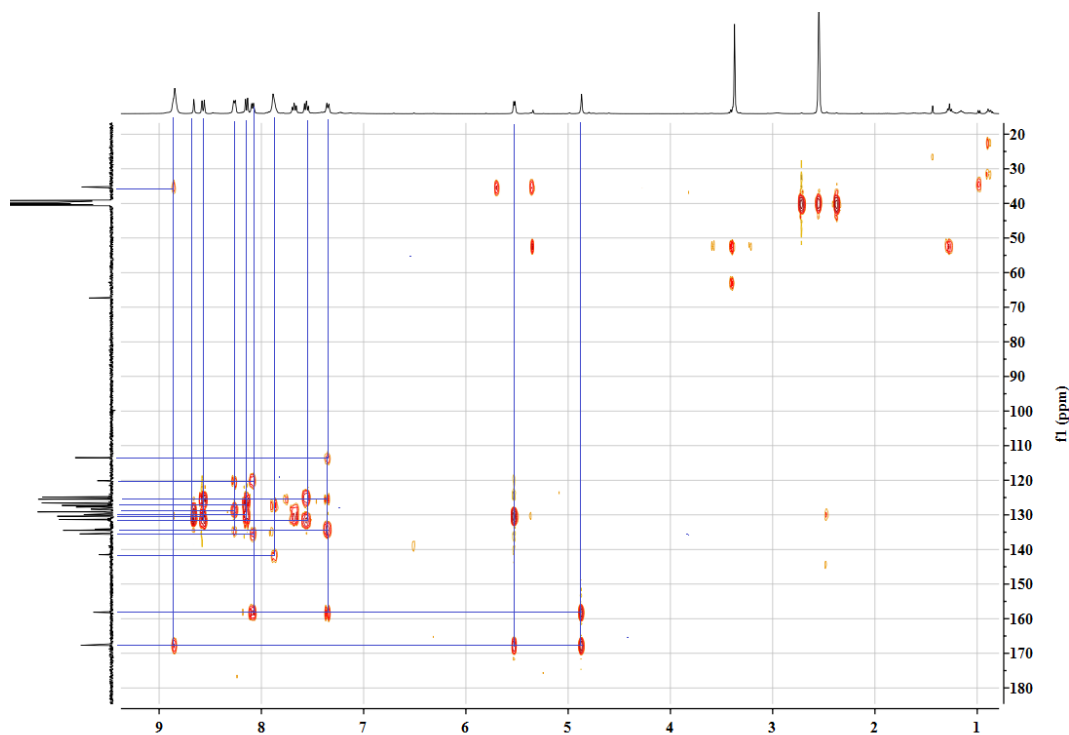


Abbildung 4.82: HMBC-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).

Diese Methode liefert Korrelationen zwischen Kohlenstoffen und Protonen, die durch zwei, drei und, manchmal in konjugierten Systemen, vier Bindungen getrennt sind.

Tabelle 4.16: Kreuzkupplungstabelle zur Analyse des HMBC- und HSQC-Spektrums von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**)

Signalbez. [Buchstaben]	Chem. Verschiebung [ppm]	Korrelation (HSQC)	Korrelation (HMBC)	Zuordnung
C ₁₃	34.94	H ₁₁ (5.47-5.48 ppm)	H ₁₁ (5.47-5.48 ppm)	C ₁₃
C ₁₁	67.02	H ₉ (4.82 ppm)	-	C ₁₁
C _A	113.17	A (7.27-7.31 ppm)	D (8.02-8.05 ppm)	C ₈
C _B	119.66	-	D (8.02-8.05 ppm)	C ₆
C _C	119.85	-	H ₄ (8.21-8.22 ppm)	C ₄
C _D	124.59	-	G (8.51-8.53 ppm); B (7.49-7.53 ppm)	C ₁₅
C _E	125.19	G (8.51-8.53 ppm)	E (8.09-8.11 ppm); B (7.49-7.53 ppm)	C ₁₆
C _F	126.25	C (7.61-7.65 ppm)	E (8.09-8.11 ppm)	C ₁₈
C _G	126.26	B (7.49-7.53 ppm)	E (8.09-8.11 ppm); G (8.51-8.53 ppm)	C ₁₇
C _H	126.97	H _{5,6} (7.84 ppm)	H ₄ (8.21-8.22 ppm); H _{5,6} (7.84 ppm)	C ₂₄
C _I	127.46	H _{5,6} (7.84 ppm)	H _{5,6} (7.84 ppm)	C ₂₅
C ₂₁	128.05	H ₁₆ (8.61 ppm)	E (8.09-8.11 ppm)	C ₂₁
C _J	128.86	-	H ₁₆ (8.61 ppm); E (8.09-8.11 ppm)	
C _K	129.62	E (8.09-8.11 ppm)	H ₁₆ (8.61 ppm); C (7.61-7.65 ppm)	C ₁₉
C _L	130.09		H ₁₁ (5.47-5.48 ppm); G (8.51-8.53 ppm); H ₁₆ (8.61 ppm)	C ₁₄
C ₁ , C ₂	131.05	H _{1,2} (8.86 ppm)	-	C ₁ , C ₂
C ₂₃	134.19	H ₄ (8.21-8.22 ppm)	H _{5,6} (7.84 ppm)	C ₂₃
C _M	135.19	D (8.02-8.05 ppm)	A (7.27-7.31 ppm)	C ₉
C _N	141.25	-	H ₄ (8.21-8.22 ppm); H _{5,6} (7.84 ppm)	C ₂₂
C _O	157.84	-	H ₉ (4.82 ppm); A (7.29-7.31 ppm); D (8.02-8.05 ppm)	C ₁₀
C ₁₂	167.39	-	H ₉ (4.82 ppm); H ₁₁ (5.47-5.48 ppm); H ₁₀ (8.81 ppm)	C ₁₂

Durch die spektroskopischen Untersuchungen war es möglich, alle NMR-Signale des Porphyrins dem 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) zuzuordnen. Ebenso konnte das Produkt der Reaktion (Seite 212; Abbildung 4.81), das mit einer Ausbeute von 35 % isoliert wurde, mithilfe einer hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) eindeutig nachgewiesen werden ($C_{78}H_{56}N_6O_4$ ($M_{\text{gem.}}=1141.3440$ g/mol)).

4.2.5.4 ORIENTIERENDER VERSUCH ZUR PHOTOCYCLISIERUNG EINES ANTHRACENYL-SUBSTITUIERTEN PORPHYRINS

Hierbei sollte geprüft werden, ob eine Photocyclisierung Anthracenyl-substituierter Porphyrine prinzipiell Erfolgchancen hat. So wurde die erfolgreich synthetisierte Verbindung 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**), basierend auf den Voruntersuchungen zur Photocyclisierung Amid-substituierter Anthracenderivate (vgl. Kapitel 3.2.3), in einer photochemischen Reaktion umgesetzt.

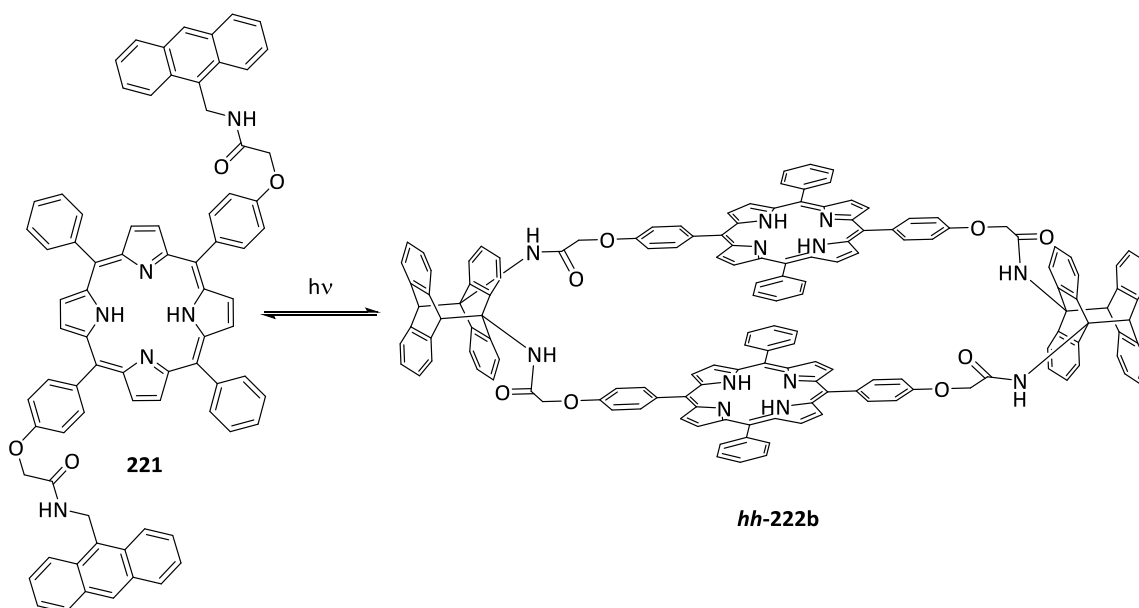


Abbildung 4.83: Schematische Darstellung der Cycloaddition von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) zum präferierten Cyclooligomer **hh-222b**.

Die Photolyse des Porphyrins **221** sollte zunächst, analog zu den orientierenden Versuchen zur Photocyclisierung unterschiedlicher Anthracenderivate (Kapitel 3.2.3), in Et₂O durchgeführt werden. Während der Vorbereitung der Probe wurde jedoch eine schlechte Löslichkeit des Porphyrins **221** in dem Lösungsmittel festgestellt. Daher

wurden zwei Probenlösungen mit identischer Konzentration präpariert. Eine Probe wurde daraufhin eine Stunde lang bei RT und die andere bei 30 °C in einem Ultraschallbad behandelt. In beiden Proben konnte die Bildung einer Suspension beobachtet werden. Durch Filtration wurde das ungelöste Porphyrin **221** abgetrennt und der Rückstand in beiden Fällen (Ultraschallbehandlung bei RT und 30 °C) spektroskopisch untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass in beiden Fällen lediglich 25% der eingesetzten Substanzmenge in Lösung verblieben waren.

Ein weiterer Reaktionsansatz beinhaltete die Probenpräparation in einem nur gering unpolaren Lösungsmittel (Toluol). Dabei konnte eine vollständige Lösung des Porphyrins **221** beobachtet werden. Sowohl der Reaktionsansatz in Toluol als auch der niedrig konzentrierte Ansatz in Et₂O wurde einer ersten Photolyse unterzogen.

Eine achtstündige Reaktionsdauer ergab dabei für die Reaktion in Et₂O eine klare, farblose Lösung und die Bildung eines dunkelroten Feststoffs. Der Feststoff konnte durch Filtration isoliert werden. Eine Untersuchung dessen war jedoch aufgrund fehlender Löslichkeit nicht möglich. Weder eine Ultraschallbehandlung, noch das Erhitzen einer Probenlösung führte zur Lösung der Substanz und einer verwertbaren Probe. Zur Überprüfung der Löslichkeit wurden dabei protische (u.a. MeOH, DMSO), aprotisch-polare (DMF) sowie aprotisch-unpolare Lösungsmittel (Et₂O, Toluol, DCM) eingesetzt. Dabei konnte jedoch in keinem der aufgeführten Lösungsmittel eine Löslichkeit beobachtet werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrates wies jedoch weder Spuren des Edukts 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**), noch eines möglichen Photocyclisierungsproduktes auf, sondern nur die literaturbekannten Werte des Lösungsmittels.^[250]

Aufgrund der guten Löslichkeit des Porphyrins **221** in gängigen NMR-Lösungsmitteln (bspw. CDCl₃ und DMSO-d₆) und der fehlenden Löslichkeit der isolierten Substanz wurde davon ausgegangen, dass eine Reaktion unter photochemischen Bedingungen stattgefunden hatte.

Die Reaktion in Toluol, unter identischen Bedingungen, führte dabei ebenfalls zur Isolierung eines roten Feststoffs. Dieser wies auch in diesem Fall keine Löslichkeit auf.

Hierbei konnte jedoch das Edukt **221** durch die destillative Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat zurückgewonnen werden. Dadurch konnte festgestellt werden, dass gerade einmal 34% der eingesetzten Menge des Porphyrins **221** photochemisch reagiert hatten. Die übrigen 66% des eingesetzten **221** verblieben unregiert in Lösung.

Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung des roten Feststoffs könnte in einer Polymerisierungsreaktion, begründet in der Photocyclisierung des Anthracenrestes, liegen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass während der Photolyse nicht bloß eine *head-to-head*-Orientierung der Anthracensubstituenten möglich ist, sondern auch die Bildung eines weiteren *head-to-tail*-Isomers.

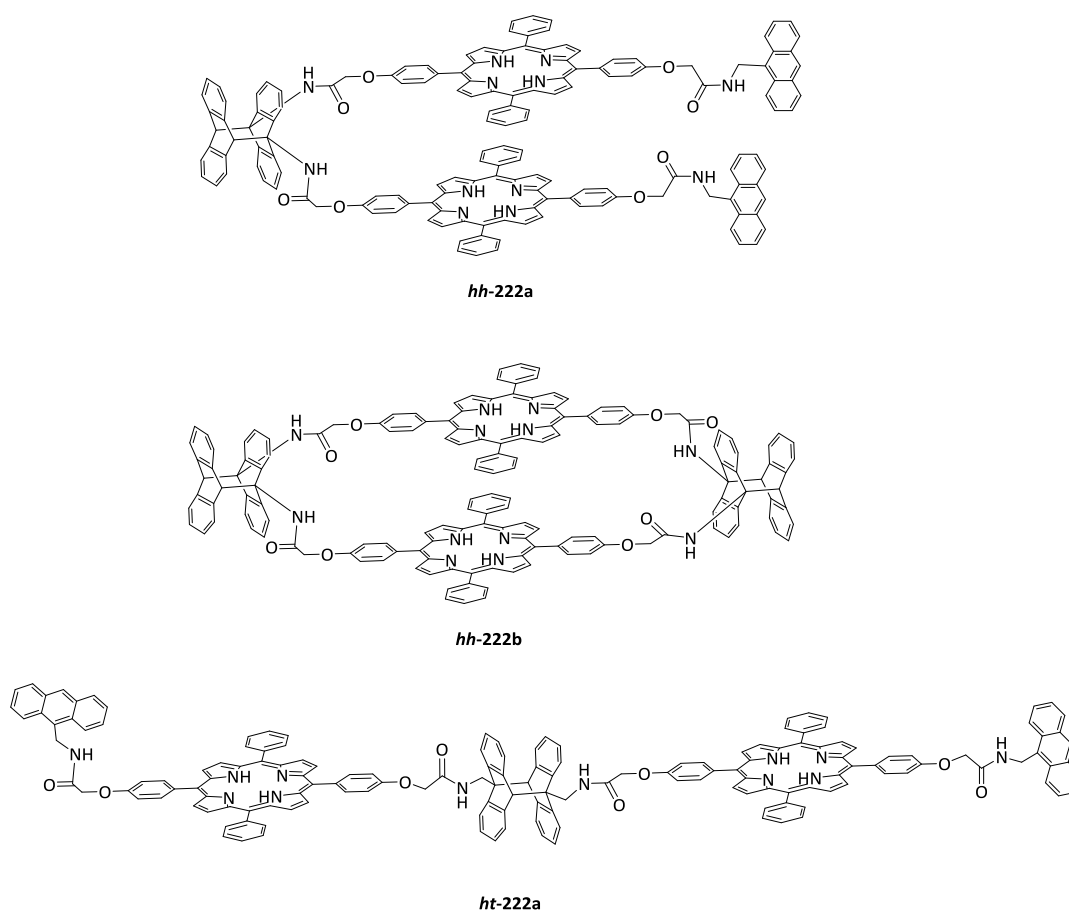


Abbildung 4.84: Mögliche *head-to-head*- und *head-to-tail*-Cyclomere der photochemischen Cycloaddition von **221**.

Vorüberlegungen bezüglich der Produktbildung der Photocyclisierung von **221** gingen davon aus, dass aufgrund möglicher Wasserstoffbrückenbindungen das *head-to-tail*-Produkt **hh-222b** gebildet wird. Ausgehend von **hh-222a** wäre jedoch nicht nur eine *head-to-head*, sondern auch mindestens eine *head-to-tail*-Dimerisierung möglich.

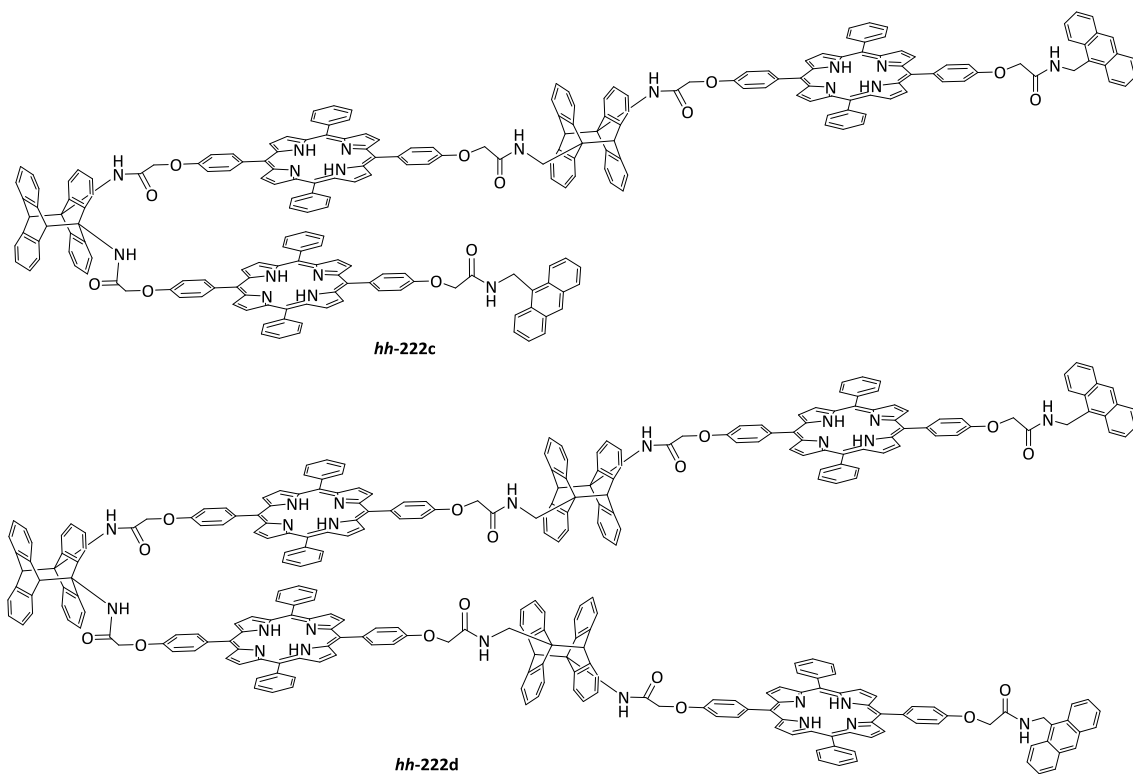


Abbildung 4.85: Mögliche *head-to-tail*-Cyclisierung nach vorrangiger *head-to-head*-Cyclisierung.

Weitere Reaktionen an den noch nicht cyclisierten Anthracenen könnten dabei zur Bildung von Polymeren führen.

4.2.6 ETHINYL-9-ANTHRACENYLSUBSTITUIERTE PORPHYRINE

Meso-tetra-Alkynyl-substituierte Porphyrine sind Vorläufer für diskotische Flüssigkristalle und zweidimensionale konjugierte Polymer-Arrays. Da im Rahmen der Forschungen der Alkynyl-substituierten Porphyrine meso-tetra-Ethynyl-9-anthracenylsubstituierte Porphyrine völlig unbekannt sind, sollten in diesem Kapitel orientierende Versuche zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) durchgeführt werden.

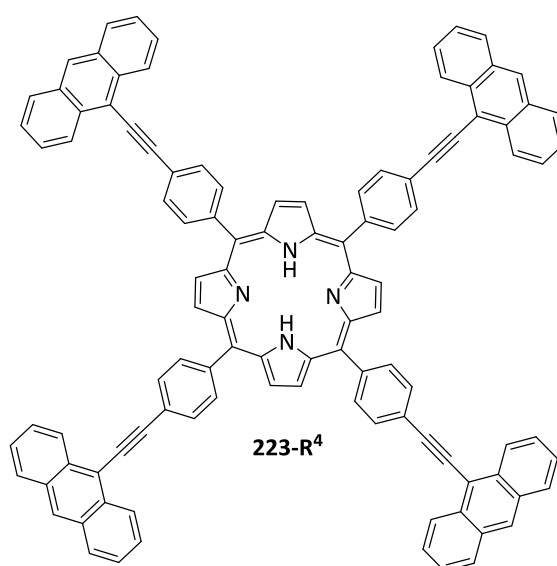


Abbildung 4.67: 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**).

4.2.6.1 SYNTHESE VON 5,10,15,20-TETRAKIS(4-(ETHINYL-9'-ANTHRACENYL)PHENYL)PORPHYRIN (**223-R⁴**) NACH DER ADLER-LONGO-METHODE

Die Porphyrinsynthese von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) nach der Methode von Adler-Longo stellt einen einstufigen Syntheseweg dar. Dabei sollte 4-(Anthracen-9-ylethynyl)benzaldehyd (**166**) mit Pyrrol (**10**) in Propionsäure zu dem Porphyrin **223-R⁴** umgesetzt werden.

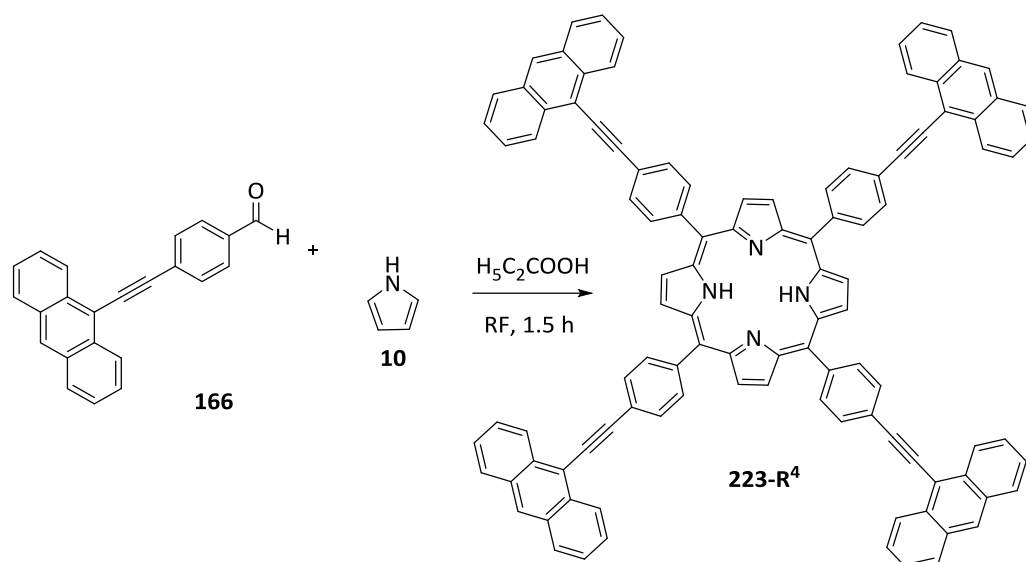


Abbildung 4.68: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**).

Zuvor war es notwendig, das Aldehyd **166** durch eine Sonogashira-Kupplung (vgl. Kapitel 3.2.3.1) von 4-Brombenzaldehyd (**224**) mit 9-Ethynylantracen (**99**) herzustellen.

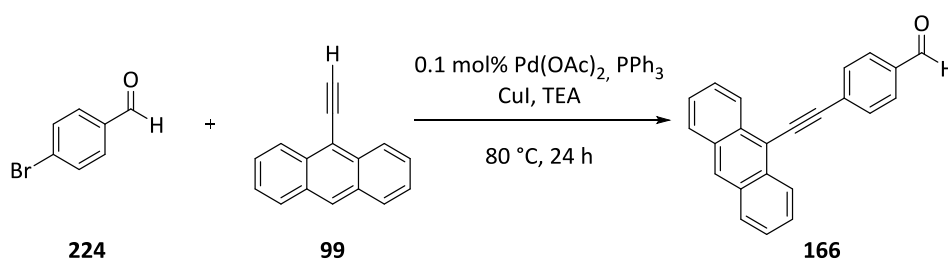


Abbildung 4.69: Syntheschema zur Herstellung von 4-(Anthracen-9-ylethynyl)benzaldehyd (**166**) durch eine Sonogashira-Kupplung.

Das verwendete Anthracenderivat **99** wurde nach einer bereits im Vorfeld (vgl. Kapitel 3.2.1.2) beschriebenen Synthesestrategie hergestellt und lieferte bei der Umsetzung mit dem Aldehyd **224** das Produkt 4-(Anthracen-9-ylethynyl)benzaldehyd (**166**) mit einer 98 %igen Ausbeute.

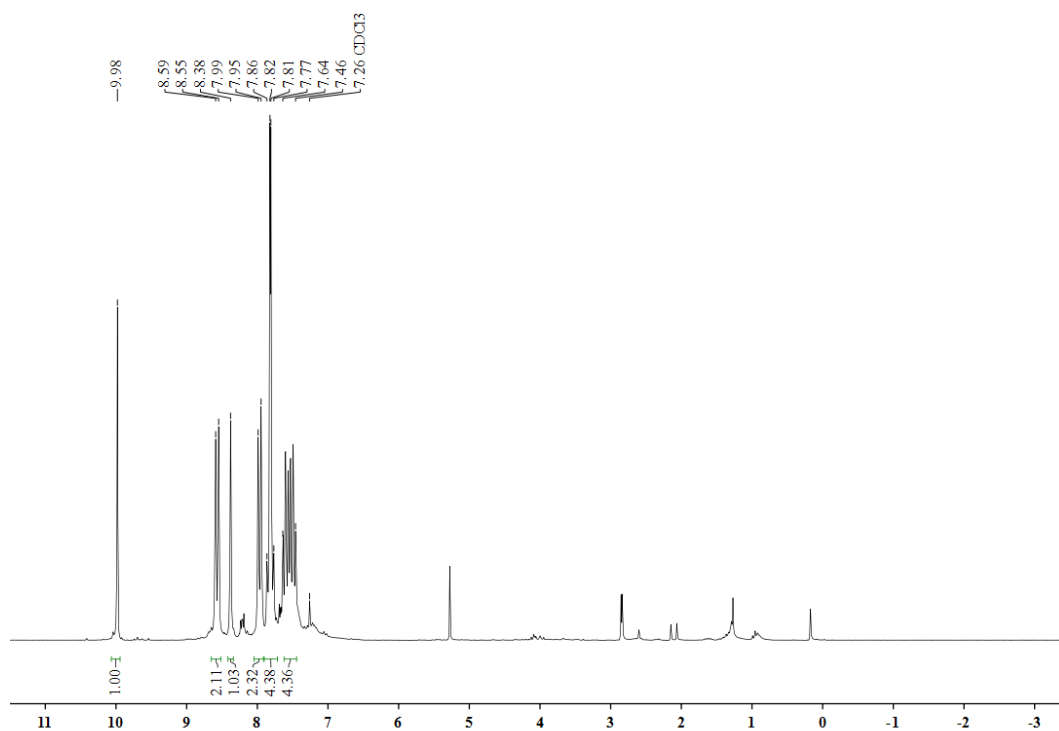


Abbildung 4.70: ^1H -NMR-Spektrum von 4-(Anthracen-9-ylethynyl)benzaldehyd (**166**).

Das charakteristische ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.71)^[251] wies das zur spektroskopischen Auswertung erforderliche Aldehydsignal mit einer chemischen Verschiebung von 9.98 ppm auf. Weiterhin konnten die typischen Signale eines AA'BB'-Kopplungsmuster (7.95-7.99 ppm und 8.55-8.59 ppm) des 1,4-substituierten Benzols sowie charakteristische Protonensignale eines in 9-Position substituierten Anthracens beobachtet werden.

Aufgrund der schlechten Zugänglichkeit des Anthracenderivats **99** (vgl. Kapitel 3.2.1.2) wurde die Synthese des Aldehyds **166** nach einer dreistufigen Synthesestrategie, ebenfalls unter der Verwendung einer Sonogashira-Kreuzkupplung, durchgeführt.

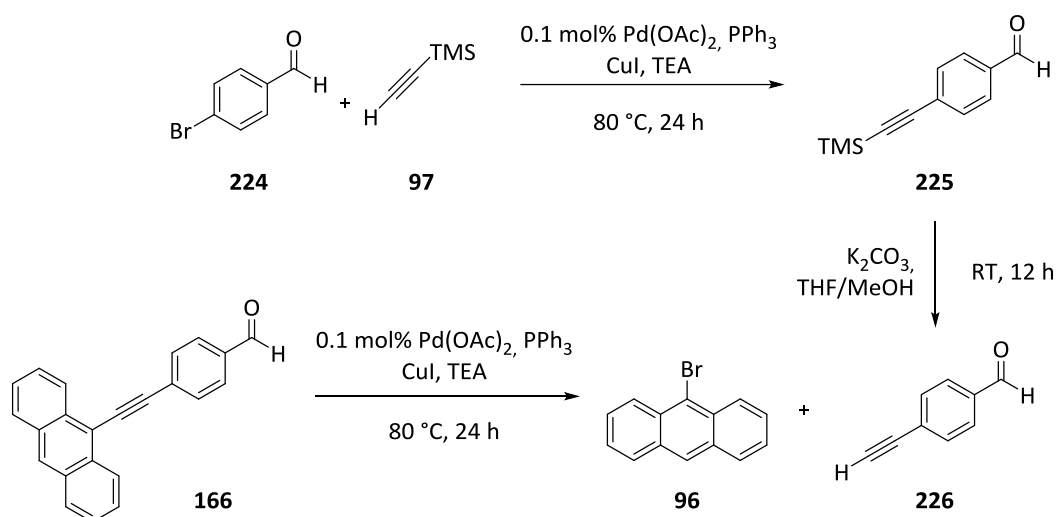


Abbildung 4.71: Syntheschema zur Herstellung von 4-(Anthracen-9-ylethynyl)benzaldehyd (**166**) durch eine Sonogashira-Kupplung.

Diese alternative Syntheseroute beinhaltet die zweimalige Durchführung einer Sonogashira-Kupplung. Dabei lieferten alle Syntheseschritte Ausbeuten von >90 % sowie charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, welche in vollem Umfang mit den Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmten.^[251]

Das durch die beschriebenen Synthesestrategien hergestellte Aldehyd **166** wurde zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) eingesetzt (vgl. Abbildung 4.69). Die Reaktion zur Bildung des Porphyrins **223-R⁴** führte jedoch ausschließlich zur Rückgewinnung des Aldehyds **166** und eines unlöslichen schwarzen Feststoffs. Bei Letzterem wurde vermutet, dass ein Polypyrrolderivat (vgl. 2.2.1) isoliert wurde, weshalb die Reaktionsdauer von 1.5 Stunden auf 30 Minuten verringert wurde. Auch diese Verkürzung der Reaktionszeit führte nicht zur Veränderung des Reaktionsergebnisses, so dass eine alternative Synthesestrategie ausgearbeitet wurde.

4.2.6.2 SYNTHESE VON 5,10,15,20-TETRAKIS-(4-(ETHINYL-9'-ANTHRACENYL)PHENYL)-PORPHYRIN (**223-R⁴**) AN PRAEFUNKTIONALISIERTEN PORPHYRINSYSTEMEN

Zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethinyl-9'-anthracenyl)phenyl) porphyrin (**223-R⁴**) ergaben sich zwei Syntheserouten.

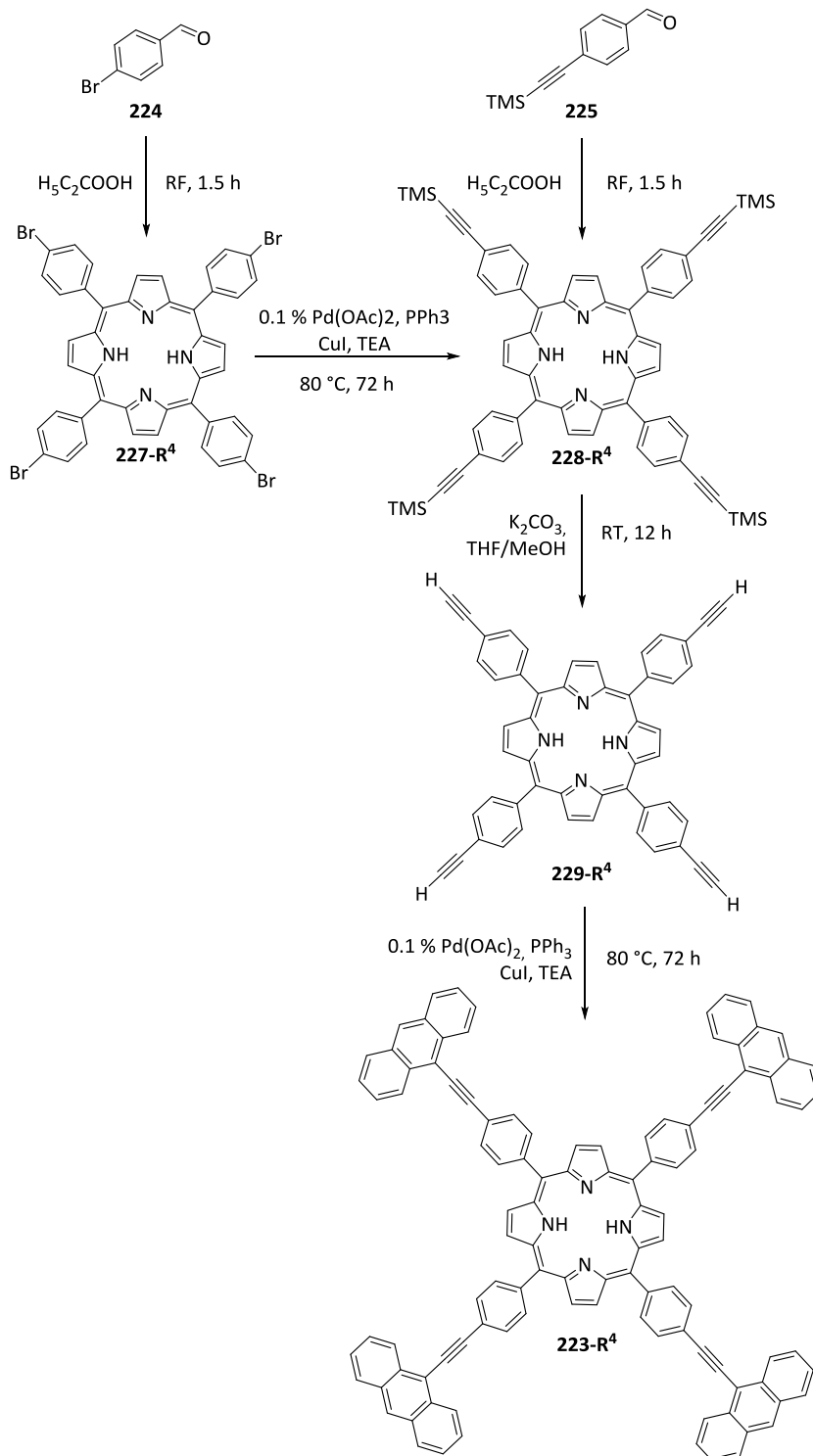


Abbildung 4.72: Syntheseroute zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethinyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) an praefunktionalisierten Porphyrinen.

Beide Syntheserouten verliefen über die Synthese von *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]porphyrin (**228-R⁴**). Dabei konnte das Porphyrin **228-R⁴** nach der Adler-Longo-Methode aus 4-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyd (**225**) mit einer Ausbeute von 25 % isoliert werden. Die alternative Syntheseroute über die Sonogashira-Kupplung des halogenierten Porphyrins 5,10,15,20-tetrakis(4-Bromphenyl)porphyrin (**227-R⁴**) lieferte nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung hingegen Ausbeuten von bis zu 50 %. Dabei konnte das Edukt **227-R⁴** ebenfalls zu 50% zurückgewonnen werden.

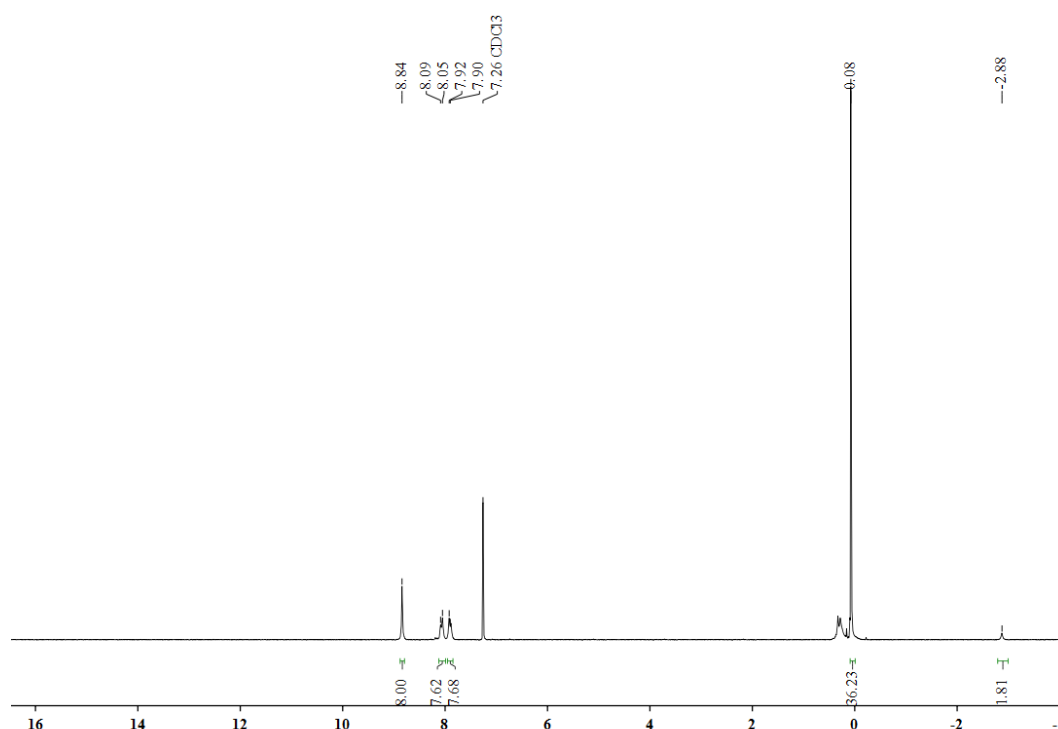


Abbildung 4.73: ¹H-NMR-Spektrum von *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]porphyrin (**228-R⁴**).

Die Produkte beider Reaktionen konnte durch eine ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das in Abbildung 4.90 ersichtliche Protonenspektrum lieferte Messergebnisse, die in vollem Umfang mit den in der Literatur beschriebenen Werten übereinstimmen.^[251] An diesem Punkt der Syntheseroute führten beide Wege zusammen, so dass in beiden Fällen zur Durchführung einer weiteren Sonogashira-Kupplung zunächst die Abspaltung der TMS-Gruppe erfolgen musste. Dieser Reaktionsschritt erfolgte unter basischen Bedingungen mit K₂CO₃ und lieferte das entschützte Produkt 5,10,15,20-tetrakis-(4-Ethynylphenyl)porphyrin (**229-R⁴**).

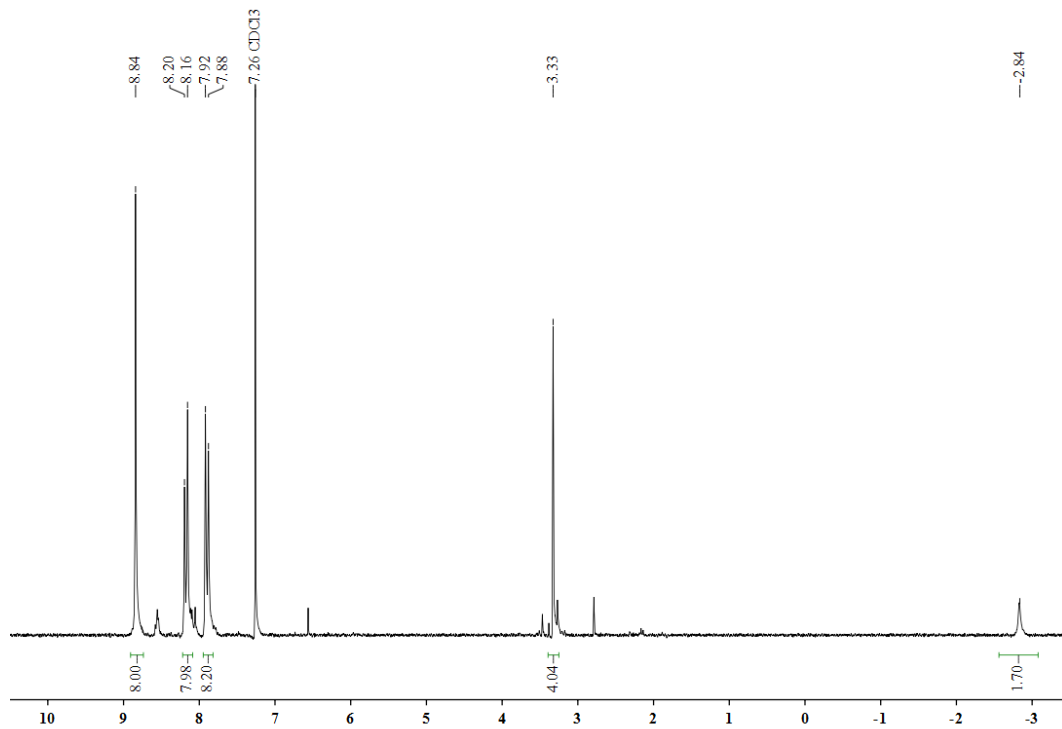


Abbildung 4.74: ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-(4-Ethynylphenyl)porphyrin (**229-R⁴**).

Zum Nachweis der erfolgreichen Entschützung wurde eine Protonenspektroskopie herangezogen. Dabei unterschieden sich die ^1H -NMR-Spektrum des Eduktes **228-R⁴** und **229-R⁴** lediglich in zwei Signalen. Durch das Fehlen des TMS-Signals (vgl. Abbildung 4.90), das bei 0.08 ppm zu finden war, sowie durch das beobachtbare Protonensignal der vier endständigen Wasserstoffe der Acetylengruppen (3.33 ppm) konnte die Bildung des Porphyrins **229-R⁴** bestätigt werden. Der letzte Schritt der Syntheseroute von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)-porphyrin (**223-R⁴**) beinhaltete eine Sonogashira-Kupplung von 5,10,15,20-tetrakis(4-Ethynylphenyl)porphyrin (**229-R⁴**) mit 9-Iodanthracen (**103**).

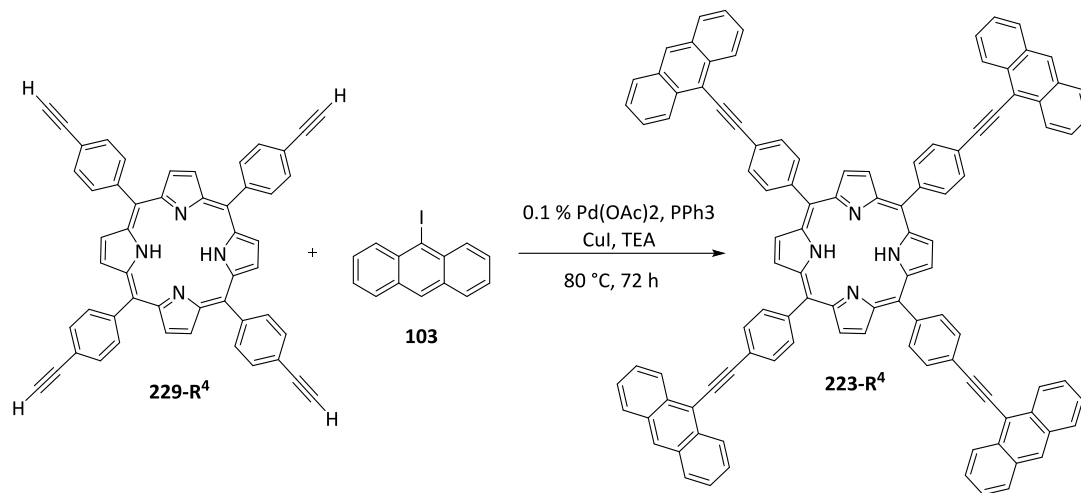


Abbildung 4.75: Schematische Darstellung des letzten Syntheseschritts der Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) durch eine Sonogashira-Kupplung.

Während der 72-stündigen Reaktionszeit konnte die Kristallisation eines violetten Feststoffs beobachtet werden. Der entstandene Feststoff wurde nach Beendigung der Reaktion abgetrennt. Die Analyse des Filtrates durch ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte jedoch keine Bildung des Produktes 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**). Durch die Analyse des Protonenspektrums konnte eindeutig das Edukt **229-R⁴** im Filtrat nachgewiesen werden. Nach der destillativen Entfernung und Trocknung des zurückgewonnenen Eduktes **229-R⁴** zeigte eine Massenanalyse, dass gerade einmal 68 % des Porphyrins **229-R⁴** zurückgewonnen werden konnten. Ein Versuch, den filtrierten und getrockneten Feststoff für spektroskopische Untersuchungen in Lösung zu bringen, verlief erfolglos. Trotz der fehlenden Löslichkeit des isolierten Feststoffs wurde eine MALDI-TOF-Massenspektrometrie durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Methode zur Massenanalyse, bei welcher die Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisation (MALDI) mit der Flugzeit-Analyse (time off light, TOF) kombiniert wird. Allerdings trat bei dieser Methode das Problem der schlechten Verdampfbarkeit der Substanz auf. Trotz allem konnte ein Massenspektrum generiert werden.

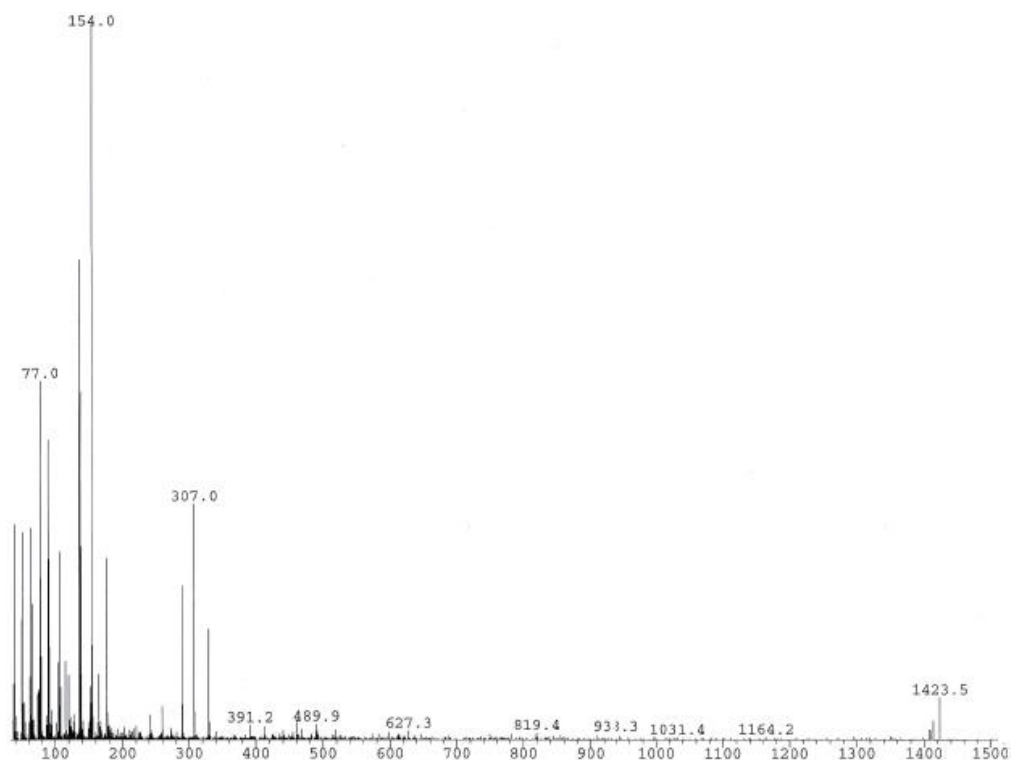


Abbildung 4.76: MALDI-TOF-Massenspektrum des isolierten Feststoffs aus der Sonogashira-Kupplung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-Ethynylphenyl)porphyrin (**223-R⁴**) mit 9-Iodanthracen (**103**).

Das MALDI-TOF wurde in einer 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid-Matrix aufgenommen, welches starke Massenpeaks im Bereich <300 m/z aufweist. Im Massenspektrum konnte jedoch auch ein Massenpeak bei 1423 m/z beobachtet werden. Da Berechnungen der Molekularmasse des Porphyrins eine Masse von $M=1415.6$ g/mol ergaben (basierend auf Berechnung mit ChemDraw 15) konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem beobachteten Massenpeak (1423 m/z) um das Massensignal des Produktes 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) handelte.

Aufgrund des schlechten Löslichkeitsverhaltens der Substanz **223-R⁴** war es nicht möglich, weitere spektroskopische oder spektrometrische Nachweise der Produktbildung zu erbringen. Dennoch wurden Versuche unternommen, das Porphyrin **223-R⁴** zur Kristallisation zu bringen, um eine Kristallstrukturanalyse durchführen zu können. Hierbei zeigte die Substanz **223-R⁴** jedoch keinerlei Löslichkeit.

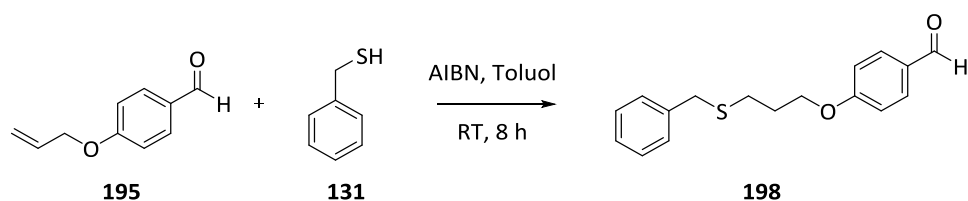
Durch die Massenspektrometrische Analyse wurde nachgewiesen, dass 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethynyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**223-R⁴**) mit einer Ausbeute von 32 % synthetisiert werden konnte.

4.3 ZUSAMMENFASSUNG

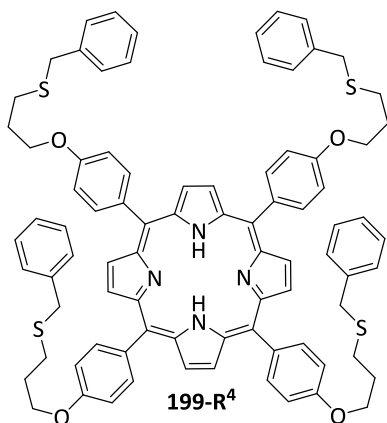
In diesem Kapitel wurden orientierende Experimente zur Herstellung Anthryl-substituierter Porphyrine durchgeführt. Hierbei wurden klassische Synthesemethoden, wie die Adler-Longo-Methode, die Reaktionen an praefunktionalisierten Porphyrinen sowie die Herstellung bis-funktionalisierter Porphyrine durch die Verwendung unterschiedlicher Dipyrrromethane untersucht. Die aus diesen Experimenten resultierenden Porphyrin-*Building-Blocks* sollten anschließend durch photochemische Cycloaddition neuartige Nanokomposite bilden, welche über Anthracenyl-Einheiten verbrückt sind.

Im Verlauf der hier durchgeführten Forschungen wurden Synthesestrategien für fünf unterschiedliche *Spacer*-Systeme untersucht. Dabei wurden literaturbekannte Funktionalisierungsmethoden in Synthesen an Porphyrinsystemen eingesetzt. Berichte über die Synthese Anthracenylmethoxyphenyl-funktionalisierter Porphyrine wurden validiert, führten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht zur erfolgreichen Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**). Auch durch die Verwendung anderer Synthesestrategien konnte die Bildung Anthracenylmethoxyphenyl-funktionalisierter Porphyrine nicht beobachtet werden.

Durch orientierende Experimente zur Ausarbeitung erfolgsversprechender Reaktionsbedingungen für Thiol-En-Klick-Reaktionen konnte das Aldehyd 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (**230**) synthetisiert werden.



Eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf Thiol-En-Klick-Reaktionen mit 9-Mercaptomethylantracen (**118**) verlief jedoch erfolglos. Im weiteren Verlauf wurden die Reaktionsbedingungen auf Klickreaktionen an Porphyrinen übertragen und führten zumindest bei der Verwendung von Benzylmercaptan zur erfolgreichen Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (**199-R⁴**).



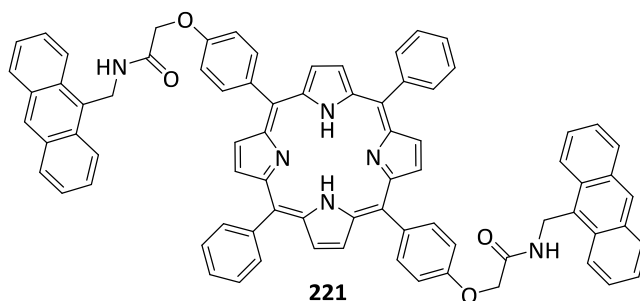
Trotz der erfolgreichen Verwendung der ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen in der Thiol-En-Klick-Reaktion an Porphyrinen scheiterte jede verwendete Strategie zur Synthese von Anthracenylmethylthiopropoxyphenylporphyrinen an der mangelnden Reaktivität des Anthracenderivats **118**.

Im weiteren Verlauf wurden literaturbekannte Synthesemethoden zur Herstellung von 1,2,3-Triazolen untersucht und führten zur erfolgreichen Synthese von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (**171**). Dieses wurde in orientierenden Experimenten zur Herstellung von Anthracenyl-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl-porphyrinen eingesetzt. Die durchgeführten Experimente führten jedoch trotz der Metallierung des praefunktionalisierten Porphyrins **61-R⁴** nicht zur erfolgreichen Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-(1-(9-Anthracenylmethyl)-1,2,3-triazol-4-methoxyphenyl)porphyrin (**200-R⁴**).

Durch die Nutzung einer für Festphasensynthesen typischen Amidsynthese an 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (**213-R⁴**) mit 9-Aminomethylantracen (**109**) konnte anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine Reaktion nachgewiesen werden. Eine genaue Substanzanalyse war jedoch aufgrund mangelnder Aufreinigungsmöglichkeiten und fehlender Reproduzierbarkeit des Ergebnisses nicht möglich.

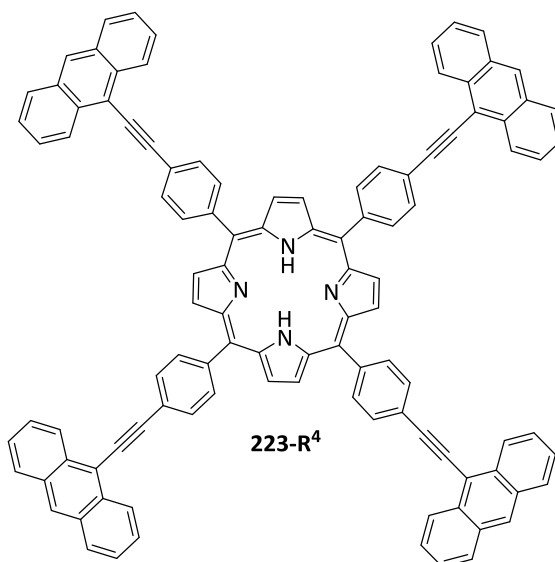
Im Rahmen orientierender Experimente Anthracenyl-*N*-Acetamid-substituierter Porphyrine führten direkte Synthesemethoden, wie die Adler-Longo-Methode oder auch die Williamson-Ethersynthese an praefunktionalisierten Porphyrinen, nicht zur Bildung eines Acetamid-funktionalisierten Porphyrins. Weiterführende Experimente zur Synthese bis-funktionalisierter *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamidphenyl-

porphyrine hingegen führten zur erfolgreichen Isolierung des Porphyrin-*Building-Blocks* 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).



Im Anschluss wurden die bereits im Vorfeld ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen in einer photochemischen Cycloaddition eines Porphyrins auf ihre Erfolgchancen bei der Bildung eines neuartigen Nanokomposits überprüft. Dabei konnte eine erfolgreiche Cycloaddition der Anthracenfunktionen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Abschließend konnte durch eine Sonogashira-Kupplung von 9-Iodanthracen (**103**) an 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethynyl-9-anthracenyl)phenyl)porphyrin (**229-R⁴**) eine weitere Synthese eines Nanokomposits durchgeführt werden.



Das Produkt der Sonogashira-Kupplung **223-R⁴** konnte aufgrund seines nicht vorhandenen Löslichkeitsverhaltens ausschließlich durch eine MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Aufgrund der beobachtbaren Substanzeigenschaft war es nicht möglich das Porphyrin **223-R⁴** als ein *Building-Block* für weitere Synthesen zu betrachten.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

5.1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung geeigneter *Porphyrin-Building-Blocks* für die Entwicklung neuartiger Nanokomposite. Hierzu wurde die Williamson-Ethersynthese tris-alkylierter Porphyrine **X-R³** untersucht. Während der Untersuchungen der Reaktionen konnte ein deutlicher Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverhältnisse, unabhängig vom eingesetzten Alkylierungsmittel sowie Lösungsmittel, beobachtet werden.

So war es möglich bei niedrigeren Temperaturen (25 °C) bis-substituierte Porphyrine **trans-X-R²** als Hauptprodukte der Williamson-Ethersynthese zu isolieren. Mit steigender Reaktionstemperatur verlagerte sich hingegen die Bildung zugunsten höher substituiertes Porphyrine. Hierbei konnte durch eine erhöhte Temperatur auf 30 °C eine erhöhte Ausbeute an tris-substituiertem Porphyrin **X-R³** beobachtet werden. Durch eine Reihe von Experimenten bei zwei exakt eingestellten Temperaturen (25 und 30 °C), der Verwendung unterschiedlicher Alkylierungsmitteln (Propargylbromid (**52**), Brompentan (**57**), Allylbromid (**59**)) und der Durchführung der Reaktion in drei verschiedenen Lösungsmitteln (DMF; DMSO und MeOH) konnte die Temperaturabhängigkeit bestätigt werden. Hierbei ergab sich aus den Ergebnissen der Versuchsreihe, dass das Produktverhältnis der Williamson-Ethersynthese anhand genauer Einstellung der Reaktionstemperatur so gesteuert werden kann, dass Porphyrine mit präferierten Substitutionsmustern als Hauptprodukte einer Reaktion erhalten werden können.

Bemerkenswert jedoch war, dass die Bildung *cis*-substituierter Porphyrine **cis-X-R²** in DMF-geführten Reaktionen nicht beobachtet werden konnte. Untersuchungen der Williamson-Ethersynthese in Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Reaktionsmedien wiesen hingegen die Bildung *cis*-substituierter Porphyrine auf. Diese Ergebnisse führten zu der These, dass nicht nur eine hohe Temperaturempfindlichkeit der Reaktion, sondern auch die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen sowie der gebildeten Produkte entscheidende Faktoren für die beobachteten Effekte waren. Zur Überprüfung des Löslichkeitsverhaltens der synthetisierten Substanzen wurde eine Methode ausgearbeitet, durch welche die Löslichkeit in den verwendeten

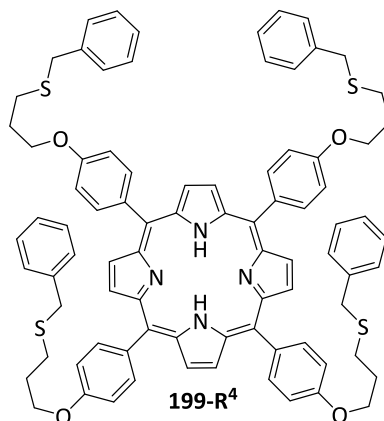
Reaktionsmedien bei den für die Reaktion verwendeten Temperaturen untersucht wurde. Dabei konnte gezeigt werden, dass alle Reaktionsprodukte nennenswerte Unterschiede in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und -muster in den verwendeten Lösungsmitteln (DMF, DMSO und Methanol) aufweisen. Durch eine höhere Löslichkeit *cis*-substituierter Porphyrine **cis-X-R²** konnte davon ausgegangen werden, dass diese in Lösung verbleiben und während nachfolgender Reaktionen zu höher funktionalisierten Verbindungen verbraucht werden können. Aufgrund der niedrigeren Löslichkeit *trans*-substituierter Porphyrine **trans-X-R²** in DMF können sie aus der Reaktionslösung auskristallisieren und so dem Reaktionsmedium entzogen werden.

Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass nicht nur eine Temperaturerhöhung, sondern auch eine höhere Verdünnung eine prägnante Auswirkung auf das Ergebnis der Williamson-Ethersynthese an phenolischen Arylporphyrinen hat, da somit mehr Ausgangsmaterial in Lösung gebracht werden kann. Durch die sorgfältige Auswahl von Lösungsmittel, Temperatur und der Anfangskonzentration ist es somit möglich überproportionale Anteile bestimmter Produkte zu erhalten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten im weiteren Verlauf dieser Forschungsarbeit auf die Synthese geeigneter Porphyrin-*Building-Blocks* für die Entwicklung neuartiger Nanokomposite übertragen werden. Hierzu sollte 9-Bromomethylantracen (**110**) als Alkylierungsmittel eingesetzt werden und somit eine photocyclisierbare Verbindung hergestellt werden. Trotz literaturbekannter Synthesestrategien führte die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**178-R⁴**) im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Isolierung des Produktes. Auch die Nutzung alternativer Herstellungsmethoden wie der Adler-Longo-Synthese führten nicht zur Bildung des Porphyrins **178-R⁴**. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht, durch [2+2]-Cycloadditionen bis-(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (**187-189**) als alternative Porphyrin-*Building-Blocks* herzustellen. Diese Synthesestrategie führte jedoch in allen Fällen lediglich zur Rückgewinnung des eingesetzten Aldehyds **168**.

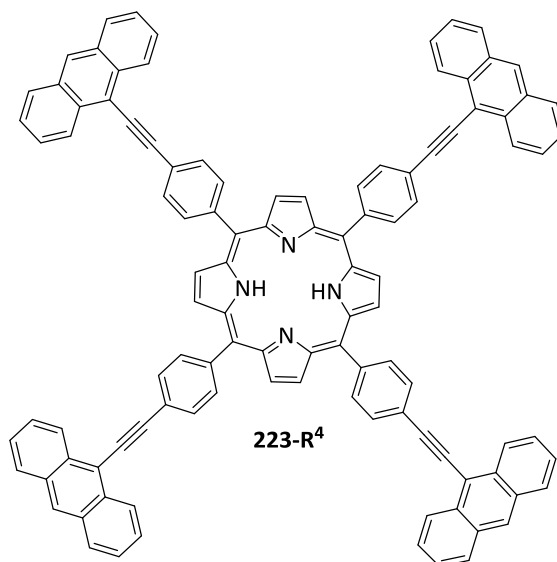
Im weiteren Verlauf der Synthese photocyclisierbarer Porphyrin-*Building-Blocks* wurden orientierende Experimente zur Thiol-En-Klick-Reaktion von 9-Mercaptomethylan-

thracen (**118**) an 5,10,15,20-tetrakis(4-Allyloxyphenyl)porphyrin (**60-R⁴**) durchgeführt. Dabei sollte nicht nur eine erfolversprechende Strategie für die Synthese Methylthiopropoxyphenyl-substituierter Porphyrine, sondern auch die Reaktivität von 9-Mercaptomethylanthracen (**118**) für diese Reaktion überprüft werden. Durch die erfolgreiche Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (**199-R⁴**) konnten Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden, die nachfolgend in Reaktionen mit 9-Mercaptomethylanthracen (**118**) angewendet wurden.



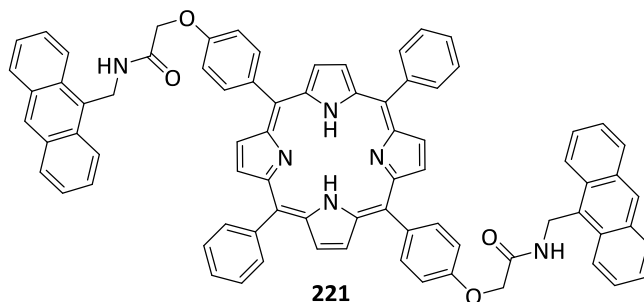
Bei der Verwendung des Anthracenderivats **118** konnte jedoch keine Reaktivität für die Thiol-En-Klick-Chemie beobachtet werden, da das Thiol **118** in allen Fällen vollständig zurückgewonnen werden konnte.

Die Sonogashira-Kupplung an 5,10,15,20-tetrakis(4-Bromphenyl)porphyrin (**229-R⁴**) hingegen führte zur Isolierung eines Porphyrin-*Building-Blocks* **225-R⁴**, welcher ausschließlich über eine Massenspektrometrie analysiert werden konnte und keinerlei Löslichkeit aufwies. Daher war eine photochemische Cycloaddition zur Bildung eines neuartigen Nanokomposits mit **225-R⁴** nicht möglich.



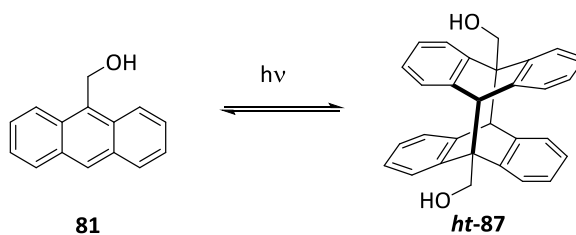
Die größten Erfolgchancen zur Entwicklung eines Nanokomposits konnten während orientierender Versuche zur Entwicklung Anthracenyl-*N*-Amid- und Anthracenyl-*N*-Benzamid-funktionalisierter Porphyrine beobachtet werden. Dabei erwies sich eine klassische Synthesemethode aus der Festphasenchemie unter der Verwendung von HOBt und HBTU als erfolgsversprechend bei der Herstellung von Amid-funktionalisierten Porphyrinen, da Reaktionen nach diesen Bedingungen bereits während der Synthese Amid-substituierter Anthracenderivate zu einer erfolgreichen Synthese geführt hatte. Es konnte jedoch ausschließlich ein nicht reproduzierbares Produktgemisch erhalten werden, welches im Rahmen dieser Untersuchungen nicht zur Isolierung einer Reinsubstanz geführt hat.

Während der orientierenden Versuche zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]porphyrin (**221-R⁴**) konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Jedoch führt eine [2+2]-Cycloaddition zur erfolgreichen Isolierung von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**).



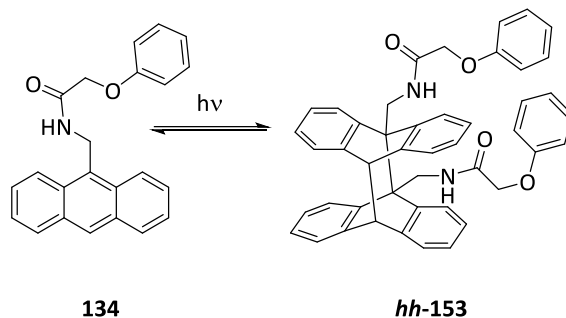
Das Porphyrin **221** sollte im weiteren Verlauf in einer photochemischen Cycloaddition umgesetzt werden und so ein Anthracen-verbrücktes Nanokomposit bilden. Hierbei sollte die Cycloaddition des *Porphyrin-Building-Blocks* **221** zu einem zweifach verbrückten Nanokomposit **hh-222b** führen.

Um die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Nanokomposits **hh-222b** zu erhöhen, wurden im Vorfeld orientierende Experimente zur photochemischen Cycloaddition von Anthracenen durchgeführt. Dabei wurden literaturbekannte Methoden zur Synthese der Cyclomere von 9-Hydroxymethylantracen (**81**) untersucht und durch die Verwendung von Diethylether als Reaktionsmedium optimiert.



Hierbei konnten Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche im weiteren Verlauf bei der regioselektiven Cycloaddition verschiedener Anthracenderivate angewandt wurden. Bei der Reaktion von Anthracenderivaten mit sterisch gehinderten und repulsiv wechselwirkenden Substituenten konnte ausschließlich die Bildung von *head-to-tail*-Cyclomeren beobachtet werden. Ebenso war bei der Cycloaddition von Anthracenderivaten mit attraktiv wechselwirkender Funktionalität die regioselektive Synthese von *head-to-head*-Cyclomeren zu beobachten. Dabei führte die Cycloaddition

von 2-Phenoxy-*N*-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (**134**) unter den ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen ausschließlich zur Bildung des *head-to-head*-Cyclomers **hh-153**.



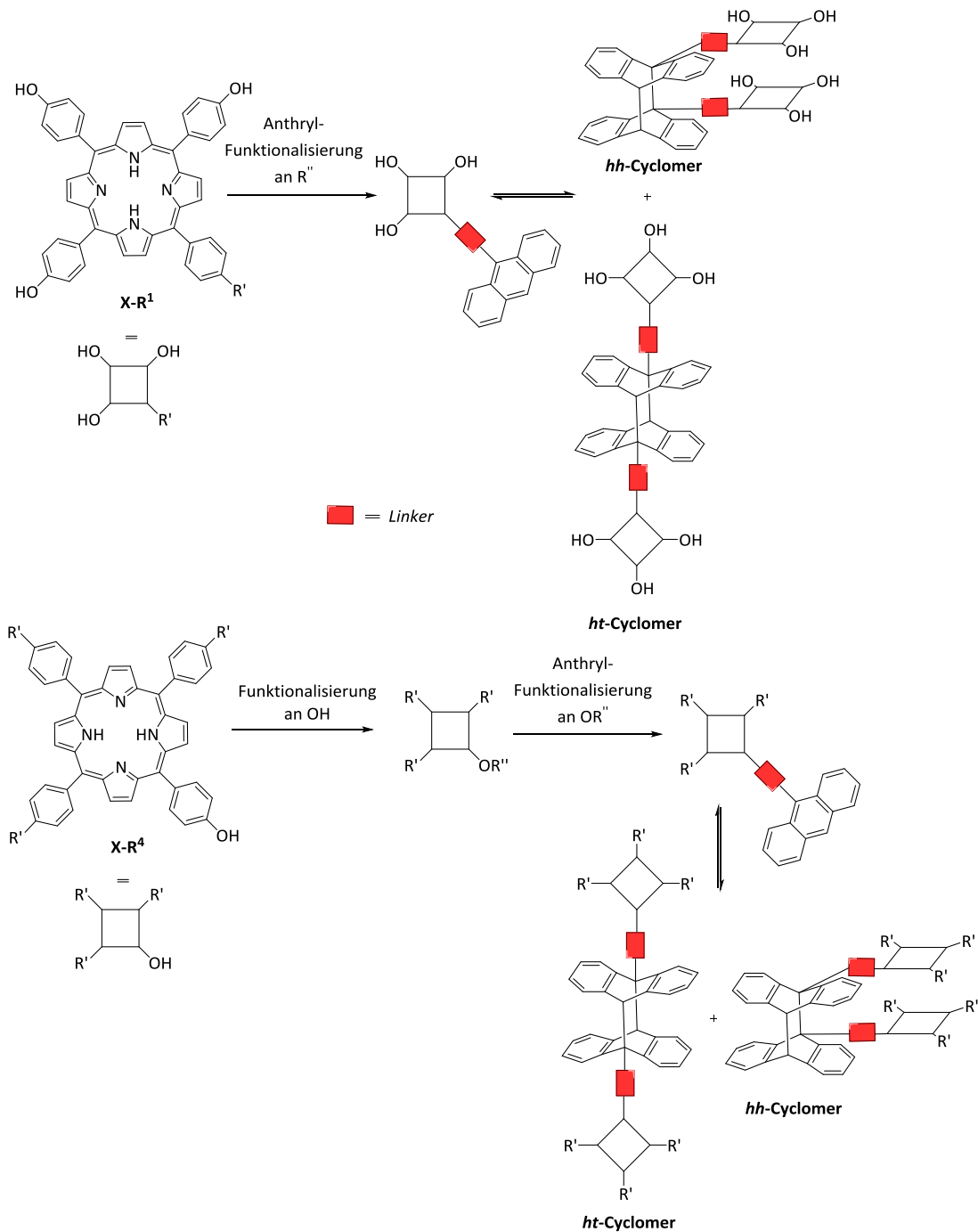
Diese Ergebnisse sollten nach der erfolgreichen Synthese von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) auf die photochemische Cycloaddition zur Bildung des Nanokomposits **222-hh_a** übertragen werden. Trotz der erfolgreichen regioselektiven Reaktion des Anthracenderivats **134** konnte bei der Reaktion des Porphyrins **221** keine Bildung eines Photocyclomers beobachtet werden.

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch eine exakte Kontrolle der Reaktionstemperatur sowie die Wahl des Lösungsmittels Porphyrine mit präferiertem Substitutionsgrad als Hauptprodukte der Williamson-Ethersynthese erhalten werden können. Ebenso konnte gezeigt werden, dass Reaktionsbedingungen aus der Festphasenchemie zur Synthese einer Amidfunktionalität auch in der Flüssigphasenchemie erfolgversprechend sind.

Durch die Synthese von 5,15-bis[4-(*N*-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (**221**) war es möglich, einen Porphyrin-*Building-Block* herzustellen, der durch photochemische Cycloaddition der Anthracenreste das Potential zur Bildung eines Nanokomposits aufweist.

5.2 AUSBLICK

Basierend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionstemperatur sowie der Löslichkeit von Edukten und entstehender Produkte während der Williamson-Ethersynthese an 5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin (**5**) besteht die Möglichkeit, Porphyrine mit präferiertem Substitutionsmuster zu synthetisieren. Hierbei sollte die Untersuchung weiterer Reaktionstemperaturen (<25 °C und >30 °C) sowie der Verwendung anderer für die Reaktion geeigneter Lösungsmittel die Bildung mono- und *cis*-substituierte Porphyrine soweit beeinflussen, dass diese gezielt als Hauptprodukte der Reaktion isoliert werden könnten. Die daraus erarbeitete Reaktionskontrolle würde einen simplen Weg bei der Erstellung Porphyrin-basierter Bibliotheken zur Nutzung von Porphyrin-*Building-Blocks* eröffnen. Diese *Building-Blocks* könnten durch Anthracenyl-Funktionalisierung in einer Cycloadditionsreaktion zu neuartigen Nanokompositen umgesetzt werden. Dabei bietet die Verwendung mono- und tris-funktionalisierter Porphyrine die Möglichkeit, Polymerisationsreaktionen durch eine mono-Anthryl-Substitution zu unterdrücken, da ausschließlich eine Cycloadditionsreaktion an solch einem System stattfinden kann.



Durch die Kombination der im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Synthesestrategien kann eine Vielzahl neuartiger Anthryl-substituierter Porphyrine synthetisiert und anschließend photochemisch cyclisiert werden. Um eine erfolgreiche Cycloaddition eines Porphyrins durchführen zu können, ist es notwendig, neue Reaktionsbedingungen auszuarbeiten. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass die hier durchgeführten Untersuchungen der Cycloaddition unterschiedlich funktionalisierter Anthracenderivate durch einen starken Einfluss repulsiv und attraktiv wechselwirkender Substituenten

geprägt war. Eine allgemeingültige Aussage über den Einfluss der Substituenten auf die Regioselektivität könnte jedoch erst durch die Cycloaddition weiterer funktionalisierter Anthracene sowie durch die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen diesen erfolgen. Hierzu wäre es sinnvoll eine Bibliothek unterschiedlicher Anthracenderivate zu erstellen und die Stärke möglicher attraktiver bzw. vorhandener repulsiver Wechselwirkungen zu untersuchen. Dadurch könnte ein eindeutiger Nachweis über den Substituenteneinfluss auf die Regioselektivität der Cycloaddition von Anthracenderivaten getroffen und in weiteren Experimenten auf die Cycloaddition von Anthryl-substituierten Porphyrinen übertragen werden. Weiterhin müsste die Frage geklärt werden, ob der bisher beobachtete Effekt, die Bildung eines einzelnen Cyclomers auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet werden kann. Ebenso bliebe zu überprüfen, welcher Faktor für das im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Ergebnis verantwortlich ist.

6 EXPERIMENTELLER TEIL / EXPERIMENTAL PART

6.1 METHODS AND MATERIALS

6.1.1 REACTION CONTROL AND SEPARATION METHODS

THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY:

Reactions were monitored by thin-layer chromatography (TLC) using commercial TLC plates "Polygram SIL G/UV₂₅₄" with fluorescence indicator from Macherey-Nagel & Co. Substances were detected by absorption of UV light (254 nm and 366 nm).

FLASH CHROMATOGRAPHY:

Separation and purification of products were achieved by flash chromatography using glass columns with silica gel 60 (0.040–0.063 mm by Fluorochem Ltd. or Geduran® by Merck) as stationary phase. The eluent was chosen in a way that the relevant fractions showed a re-tention factor on the TLC of 0.2-0.5. Eluent mixtures were prepared by volumetric measurement. Column length and diameter were adjusted depending on the respective separation.

DISTILLATION AND SUBLIMATION:

Distillations and sublimations, respectively, were either carried out under reduced pressure using short-path stills or by bulb-to-bulb distillation with a ball tube oven by Büchi.

6.1.2 ANALYTICAL CHEMISTRY: APPARATUS, INSTRUMENTS, ACQUISITION METHODS AND COMMENTS ON ANALYTICAL DATA

MELTING-POINT DETERMINATION:

Melting points (°C) were determined with a Kofler instrument, model Reichert Thermovar, or a melting-point apparatus by Dr. Tottoli from Büchi and are uncorrected.

ELEMENTAL ANALYSIS:

Elemental analyses were determined with a Vario EL by the analytical department of the faculty for chemistry and biochemistry. Substance samples may deviate $\Delta_{C,H,N} = \pm 0.4\%$ from the calculated formula.

INFRARED SPECTROSCOPY:

IR-spectra were measured on a VG Instruments Autospec/ EBEE-Geometry (EI). The position of the absorption bands is given in cm^{-1} . The following abbreviations are used for the characterization of absorption bands:

Abbr.	meaning
vs	very strong
s	strong
m	medium
w	weak
br	broad

UV-VIS SPECTROSCOPY:

UV/Vis spectra were recorded on a Varian Cary 1. Absorption bands (λ_{max}) are given in nm, the corresponding absorption coefficient (ϵ) in $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$.

¹H NMR SPECTROSCOPY:

¹H NMR spectra were recorded with a Bruker DPX 200 (200.1 MHz), a Bruker DPX 250 (250.1 MHz), a Bruker DPX 400 (400.1 MHz) or a Bruker AV III 300 (300.1 MHz).

The chemical shifts (δ) are given in ppm, the coupling constant (J) in Hertz (Hz). The spectra were calibrated on the internal solvent peak $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.26$ ppm or $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 2.50$ ppm.^[250]

Spectra were recorded at 303 K if not stated otherwise. Spectra were processed and analyzed with MestReNova (10.0). The following table shows the abbreviations that are used to describe the style of signals:

Abbr.	Meaning
s	singlet
d	doublet
t	triplet
q	quartet
m	multiplet

Double letters like i.e. dd stand for doublet of doublets etc., broad signals are remarked with br as prefix. Multiplets with a strong basic signal structure are marked with the appropriate letter in quotation marks. The Spectra were recorded at 303 K if not stated otherwise. Spectra were processed and analyzed with MestReNova (10.0 version).

¹³C NMR SPECTROSCOPY:

¹³C NMR spectra were recorded with a Bruker DPX 200 (50.1 MHz), a Bruker DPX 250 (62.5 MHz), and a Bruker DPX 400 (100.1 MHz) a Bruker AV III 300 (75.1 MHz).

All ¹³C NMR spectra are proton decoupled. Signal multiplicities are determined by HMQC and HMBC experiments and are assigned with the same abbreviations as for ¹H NMR spectra. The chemical shifts (δ) are given in ppm. The spectra were calibrated on the internal solvent peak $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.16$ ppm or $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 39.52$ ppm.^[250] The Spectra were recorded at 303 K if not stated otherwise. Spectra were processed and analyzed with MestReNova (10.0 version).

MASS SPECTROMETRY:

Mass spectroscopy was performed with a Varian MAT CH5, a VG Autospec or a Jeol AccuTOF GCv. The m/z ratios are given as dimensionless numbers. The abundance of the peaks is given relative to the base peak (100 % abundance). For EI experiments (electron-impact ionization) with 70 eV only peaks with an intensity of at least 5 % or particularly characteristic fragments are listed. The spectra were recorded in mNBA (m-nitrobenzyl alcohol) or lactic acid as matrix. High -resolution mass spectrometry (HRMS) was

performed as EI measurement at the Jeol Accu TOF GCv. Substance samples may deviate less than 10 ppm from the calculated formula. MALDI-TOF-MS (Matrix assisted laser desorption ionization-time-of-flight-mass spectrometry) was performed with a Fa. Bruker Daltonics autoflex.

6.1.3 SOLVENTS AND REAGENTS

Solvents were dried according to common methods. Anhydrous solvents were stored under argon in flasks with T-type connectors over molecular sieve and kept oxygen- and moisture-free. Small amounts were dried by filtration over aluminium oxide 90 active basic (0.003-0.200 nm), activity stage I from Merck. Solvents for extraction and column chromatography are technical grade and distilled over Vigreux columns^[252] at standard pressure prior to use. All commercially available chemicals were used without further purification.

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)	<i>TCI Chemicals GmbH, 98%</i>
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)	<i>TCI Chemicals GmbH</i>
2,4,6-Trimethylaniline	<i>Alfa Aesar, 98%</i>
3-[bis(Dimethylamino)methyl]imidazolium-3H- benzotriazol-1-oxide hexafluorophosphate (HBTU)	Laboratory stock
3-Methoxybenzaldehyde	<i>Alfa Aesar, >98%</i>
40% Glyoxal	<i>Riedel de Haën</i>
4-Bromobenzaldehyde	<i>Riedel de Haën, Alfa Aesar</i>
4-Hydroxybenzaldehyde	<i>Merck, >98%; Aldrich >98%</i>
4-Hydroxybenzoic acid	<i>Merck</i>
9,10-bis(Bromomethyl)anthracene	Laboratory stock
96 % formic acid	<i>J. T. Baker, >99.5 %</i>
Acetone	<i>J. T. Baker, >99.5 %</i>
Acetonitrile (for UV/VIS)	spectrophotometric grade, >99%, <i>ACROS Organics</i>
Allyl bromide	<i>ACROS, 98 %</i>

Ammonium chloride	<i>Fluka, anhydrous</i>
Anisaldehyde	<i>Alfa Aesar, >98%</i>
Anthracene	<i>abcr GmbH</i>
Azobisisobutyronitrile (AIBN)	<i>TCI Chemicals GmbH</i>
Benzaldehyde	<i>Sigma Aldrich, Riedel de Haën, abcr GmbH</i>
Benzoic acid	<i>Honeywell Fluka, anhydrous</i>
Benzyl azide	<i>Honeywell Fluka, anhydrous</i>
Benzyl bromide	<i>Riedel de Haën</i>
Benzyl mercaptan	<i>Riedel de Haën</i>
Benzylamine	Laboratory stock
Boron tribromide	<i>abcr GmbH</i>
Bromoacetyl chlorid	<i>abcr GmbH</i>
Caesium carbonate	<i>abcr GmbH, 99 %</i>
Celite	Laboratory stock
Chloranil	<i>TCI Chemicals GmbH</i>
Chloroform	VWR International, reagent grade
Copper (I) bromide	<i>Riedel de Haën</i>
Copper iodide	<i>ACROS, 98 %</i>
Copper sulfate	Laboratory stock
Deuteriochloroform-d ₁	<i>Deutero GmbH, 99.8 % D</i>
Dichloromethane	Technical grade, distilled
Dichloromethane (dry.)	Refluxed over calcium hydride, distilled and stored over molecular sieves 4 A under argon
Diethyl ether	<i>J. T. Baker, reagent grade</i>
Diisopropylamine (DIPA)	<i>Merck, >99%</i>
Diisopropylethylamine (DIPEA)	<i>Sigma Aldrich</i>
Dimethyl sulfoxide-d ₆	<i>Deutero GmbH, 99.9 % D</i>
Dimethylformamide	<i>J.T. Baker</i>
Ethanol	technical grade, distilled

Ethyl acetate	technical grade, distilled
Ethyl bromoacetate	<i>abcr GmbH</i>
Glyoxal (40 %)	<i>Merck</i>
Hexane	technical grade, distilled
Hydrogen bromide	<i>Sigma Aldrich, 47%</i>
Hydroxybenzotriazole (HOBt)	Laboratory stock
Hydrochlorid acid, conc.	technical grade
<i>i</i> -Propanol	Technical grade, distilled
Potassium bromide	<i>Sigma Aldrich</i>
Potassium iodide	<i>Merck</i>
MeOH	<i>Honeywell Fluka, anhydrous</i>
Methanol	Technical grade, distilled and <i>J. T. Baker</i>
MgSO ₄	<i>J. T. Baker</i>
Sodium	Laboratory stock
Sodium sulphate	<i>J. T. Baker</i>
Sodium bicarbonate	<i>J. T. Baker</i>
Sodium tert-butoxide	<i>ACROS, 98 %</i>
Palladium (II) acetate	<i>J. T. Baker, >99.5 %</i>
Petroleum ether 40/60	technical grade, distilled
Phenol	Laboratory stock
Potassium carbonate	98-100% from <i>Riedel de Haën</i> ; dried in vacuum prior to use at 250 °C
Potassium hydroxide	<i>J. T. Baker</i>
Potassium sulfate	<i>J. T. Baker</i>
Propargyl bromide	<i>Sigma Aldrich</i>
Propionic acid	<i>Sigma Aldrich, > 99.5 %</i>
Propynyloxybenzene	<i>Sigma Aldrich</i>
Pyridine	<i>J. T. Baker</i>
Pyrrrole	<i>Alfa Aesar, >98%</i>
Sodium	Laboratory stock

Sodium acetate	<i>J. T. Baker</i>
Sodium ascorbate	Laboratory stock
Sodium azide	Laboratory stock
Sodium borohydride	<i>Sigma Aldrich, 98 %</i>
Sodium carbonate	anhydrous from <i>Riedel de Haën</i> or <i>J. T. Baker</i>
Sodium chloride	Laboratory stock
Sodium cyanide	<i>Merck</i>
Sodium hydride	60 % dispersion in mineral oil. From <i>Honeywell Fluka</i> or <i>ACROS</i> , stored in a desiccator over silica gel and washed with pentane or hexane under argon prior to use to remove the mineral oil
Sodium hydrosulphide	<i>J. T. Baker, Merck</i>
Sodium hydroxide	<i>J. T. Baker</i>
Tetrahydrofuran (THF) (dry)	Refluxed over sodium or a sodium dispersion in paraffin/benzophenone until blue, distilled and used directly
tetrakis(Triphenylphosphine)palladium(0)	<i>Fluorochem, >98 %</i>
tetrakis(Triphenylphosphine)palladium (II) chloride	<i>98%, Sigma Aldrich, ACROS</i>
Thioacetic acid	95.5 % from <i>ACROS</i> or >99 % from <i>Merck, TCI Chemicals GmbH</i>
Thionyl chloride	95.5 % from <i>ACROS</i> or >99 % from <i>Merck</i>
Thiophosgene	<i>TCI Chemicals GmbH</i>
Thiourea	<i>Sigma Aldrich</i>
Toluene	technical grade, distilled
Triethyl borate	abcr
Triethyl orthoformiate	<i>TCI Chemicals GmbH</i>
Triethylamine (TEA)	<i>J. T. Baker</i>

Trifluoroacetic acid (TFA)	99 %, extra pure from ACROS or <i>J. T. Baker</i>
Trimethylsilylacetylene	98 % <i>Sigma Aldrich, Fluorchem</i>
Triphenylphosphine	<i>Riedel de Haën</i> 98 %
Zn(OAc) ₂ xH ₂ O	<i>Riedel de Haën</i>

6.2 SYNTHESSES

6.2.1 GENERAL PROCEDURE

GP 1 PORPHYRIN SYNTHESIS

The aldehyde (100 mmol) and freshly distilled pyrrole (100 mmol) were added to 320 ml refluxing propionic acid. The mixture was refluxed for 1.5 hours, cooled to RT and leave to stay overnight. Afterwards the precipitate was filtrated and washed with MeOH and hot water.

GP 2 WILLIAMSON ETHER SYNTHESIS

The nucleophile (100 mg) was dissolved in 2.00 ml solvent (DMF, DMSO, MeOH or Acetone), K_2CO_3 (30.0 eq) and a catalytic amount of KI was added. The suspension was refluxed for 2 hours under argon atmosphere and 2.9 eq. electrophile were added. The reaction mixture was heated to 80 °C or reflux temperature (depending on the substances) for 3 days.

The work up was depended on the used electrophile.

GP 3 INSERTION OF ZINC IN A PORPHYRIN

To a solution of a porphyrin (1.00 mmol) in 17.0 ml $CHCl_3$ were added 3 eq. $Zn(OAc)_2 \cdot x H_2O$ in 34.0 ml MeOH. The mixture was refluxed for 4 hours. After cooling to RT the mixture was washed with 30.0 ml water and once with brine. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtrated and the solvent was removed in vacuo. The remaining purple solid was dried.

GP 4 SONOGASHIRA COUPLING REACTION

To a suspension of the vinyl compound (1.50 mmol) and 2 mol% CuI in TEA (2.00 ml) the catalytic amount of 1 mol% Pd(OAc)₂, 2 mol% PPh₃ and the aryl halide (1.00 mmol) were added. The reaction mixture was degassed for 15 minutes with argon and the reaction was left to stir for 3 days at 80 °C. After the reaction time the solution was filtered through a plug of Silica and eluted with DCM.

GP 5 SYNTHESIS OF 5,15-SUBSTITUTED PORPHYRINS

Dry DCM (246 ml) was placed in a three-necked flask. 1.00 mmol dipyrromethane and 1.10 mmol aldehyde were added. Afterwards the flask was shielded from ambient light and 0.22 mmol TFA were added, the reaction mixture was stirred for 18 hours at 20 °C. After this time 3.00 mmol of *p*-chloranil or DDQ were suspended in 3.70 mL dry DCM and added to the reaction. The mixture was stirred for 1 hour, followed by addition of 730 µl triethylamine. The reaction mixture was concentrated in vacuo to about 25.0 mL and filtered through silica. The eluate was evaporated to dryness and the residue resuspended in 25.0 mL dichloromethane and then layered with a 2-fold excess of methanol. After 24 hours, the precipitated solid was removed by filtration through a D3 frit and dried in vacuo.

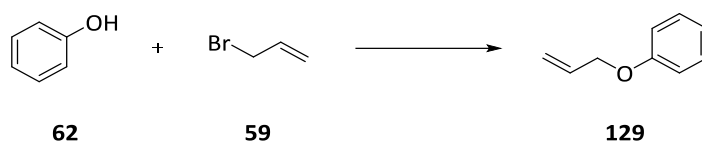
GP 6 SYNTHESIS OF 1,2,3-TRIAZOLE DERIVATIVES

Propynyloxy derivatives (1.00 mmol), azide compound (1.20 mmol), copper sulfate (0.20 mmol) and sodium ascorbate (0.40 mmol) were dissolved in CHCl₃/EtOH/H₂O (10:1:1; 13.4 ml) and stirred at room temperature for 7 days. The solvent was removed under reduced pressure.

GP 7 PHOTOCHEMICAL CYCLOADDITION

A 2.4x10⁻³ M solution of the monomer in ether (modifications are noticed) was irradiated for 8 hours.

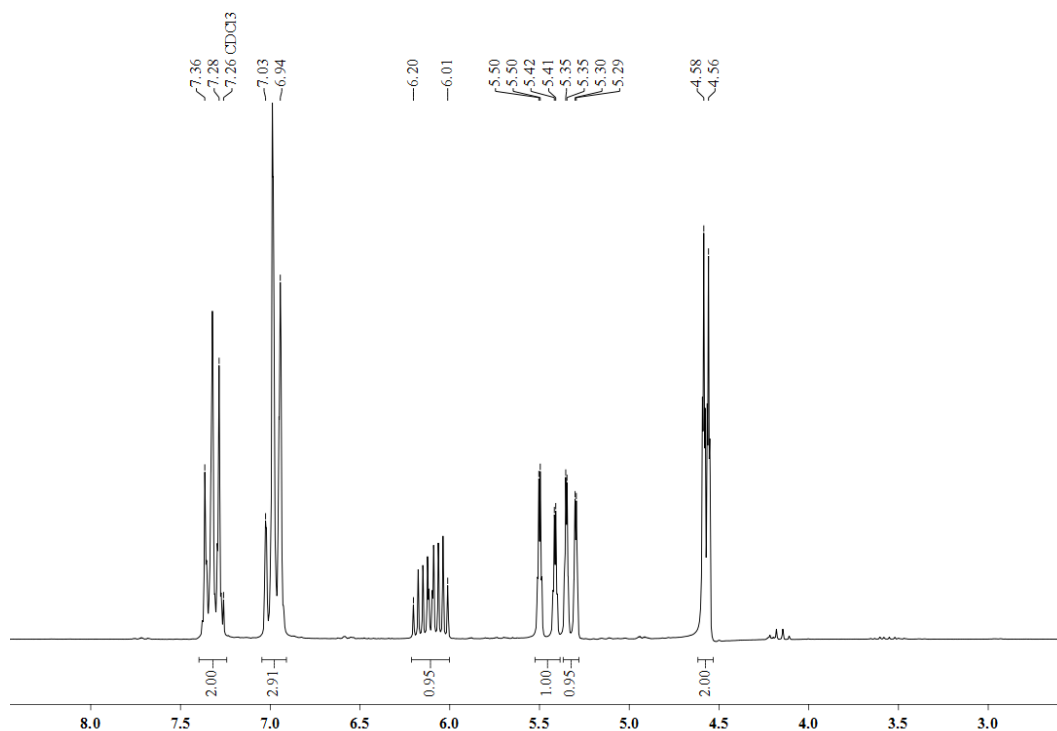
6.2.2. SYNTHESSES OF REAGENTS AND MODEL COMPOUNDS

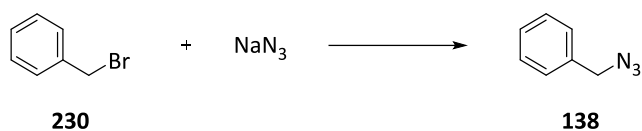
ALLYLOXYBENZENE (129)

The synthesis of **129** was conducted per **GP 2** with 1.80 ml (21.3 mmol) allyl bromide (**59**) and 1.00 g (10.6 mmol) phenol (**62**) in 5 ml DMF. The reaction mixture was heated to the reflux temperature. After the reaction time the mixture was cooled down to room temperature and 10 ml DCM were added. The solution was washed two times with 7.50 ml 1 M NH₄Cl and 7 ml water. The organic phase was dried over MgSO₄, filtrated and the solvent was removed under reduced pressure. The remaining allyl bromide (**59**) was removed by distillation to yield the product **129** as a colorless oil (596 mg, 42 %) with bp. 70 °C (lit. 71 °C).^[253]

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[254]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.56-4.58 ppm (dt, J = 5.3, 1.4 Hz, 2 H, O-CH₂), 5.29-5.51 (m, 2 H, H₂-CCH), 6.01-6.20 (m, 1 H, H₂CCH), 6.94-7.03 (m, 3 H, Ar-H), 7.28-7.36 (m, 2 H, ArH).

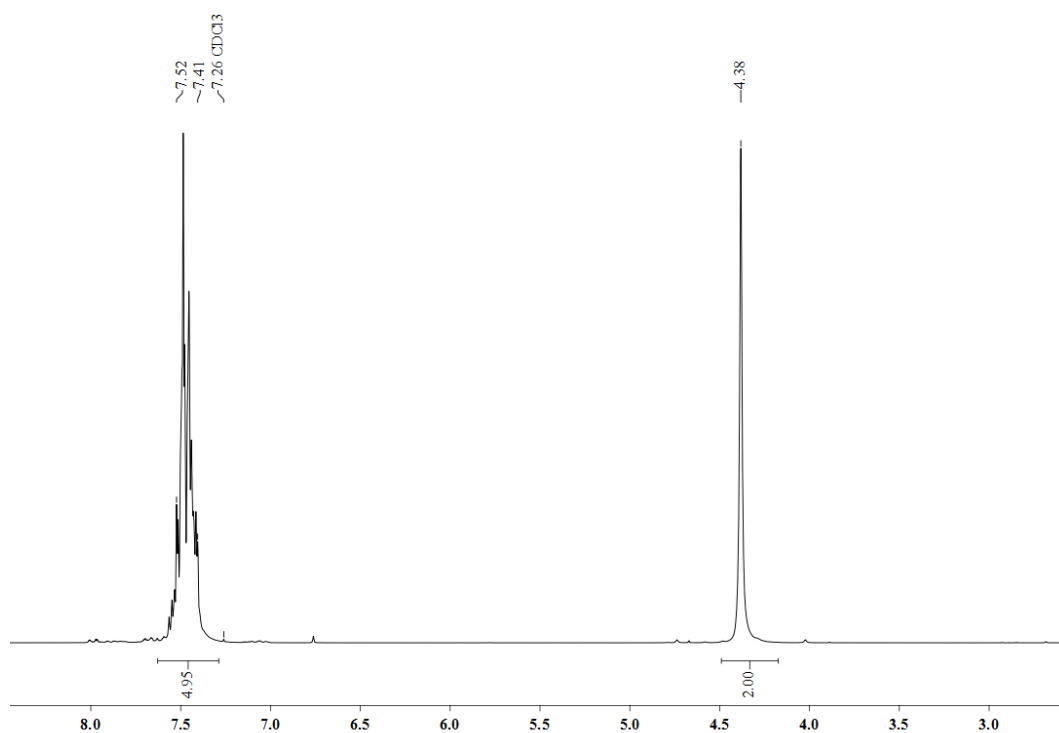


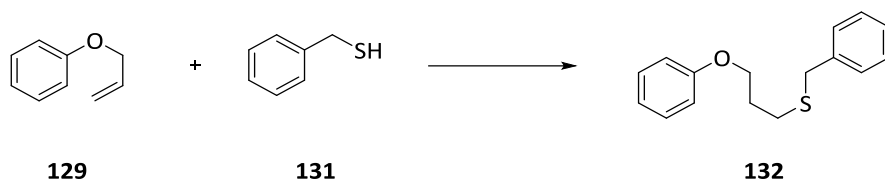
BENZYL AZIDE (138)

2.40 ml (20.2 mmol) Benzyl bromide (**230**) was dissolved in 100 ml of 80 % aqueous acetone and sodium azide (1.95 g, 30.0 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 24 hours at RT. The clear solution was extracted with DCM (6 x 50 ml), the combined extracts were dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to yield the product **138** as a colorless oil (2.58 g, 96 %).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[255]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.38 (s, 2 H, O- CH_2), 7.41-7.52 (m, 5 H, Ar- H).



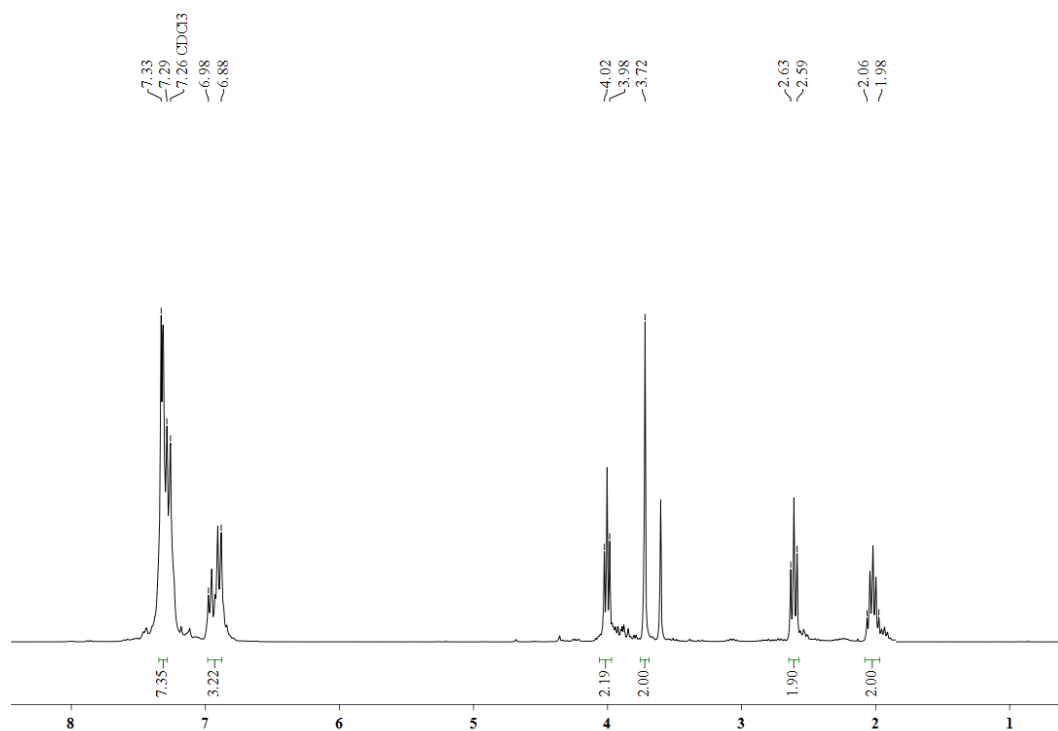
BENZYL-(3-PHENOXYPROPYL)-SULFANE (132)

Benzyl mercaptan (**131**, 873 μ l, 7.45 mmol) and AIBN (122 mg, 0.75 mmol) were added to a solution of allyloxy benzene (**129**, 500 mg, 3.73 mmol) in 37.5 ml abs. toluene. The reaction mixture was refluxed for 8 hours, afterwards a second amount of AIBN (122 mg, 0.75 mmol) was added and the mixture was refluxed for further 8 hours. After cooling to RT the solvent was removed under reduced pressure. Benzyl mercaptan (Kugelrohr, 120 °C for 2 hours) was removed by distillation to yield the product **132** (492 mg, 51 %) as a yellow oil.

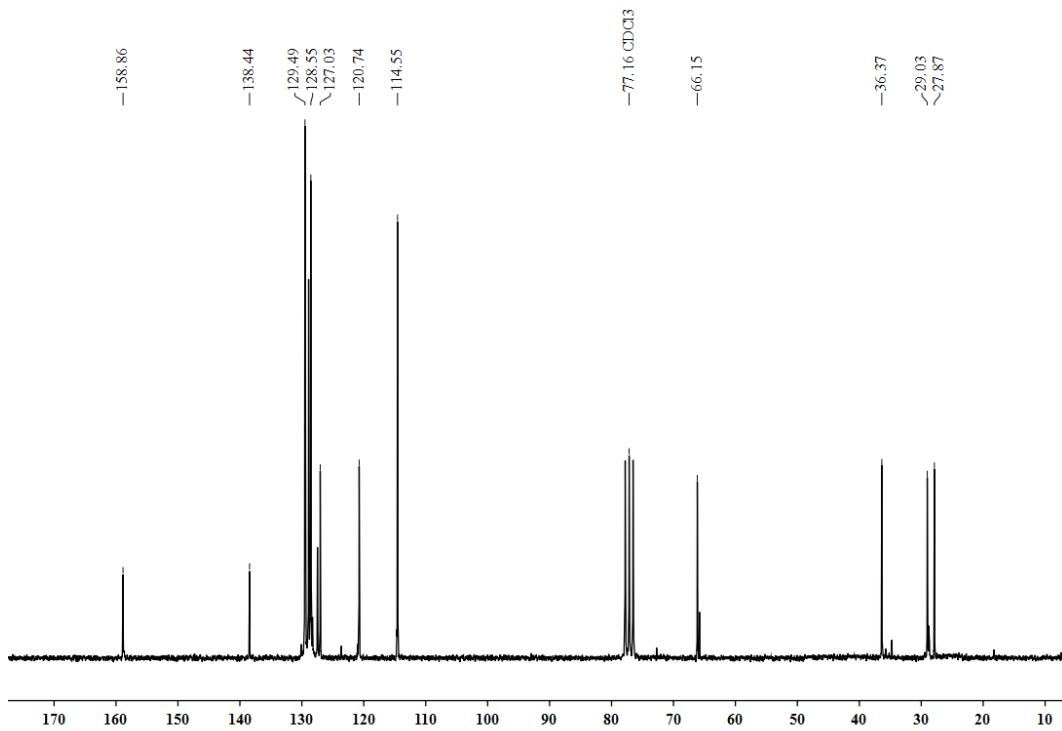
HRMS (EI): m/z calcd for $C_{16}H_{16}OS$: 258.38; found: 258.16

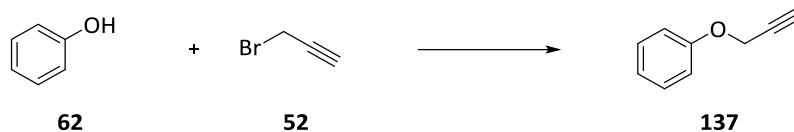
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (10) $[M]^+$, 165 (40) $[M-C_7H_7]^+$, 133 (7) $[M-C_7H_7S]^+$, 91 (100) $[M-C_{10}H_{13}S]^+$, 77 (14) $[M-C_{10}H_{13}OS]^+$, 65 (17) $[C_{11}H_{13}OS]^+$.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98-2.06 ppm (m, 2 H, SCH_2-CH_2), 2.59-2.63 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, $S-CH_2$), 3.73 (s, 2 H, $Ar-CH_2-S$), 3.98-4.02 (t, J = 6.1 Hz, 2 H, $O-CH_2$), 6.88-6.98 (m, 3 H, $Ar-H$), 7.29-7.33 (m, 7 H, $Ar-H$).



^{13}C NMR (50.1 MHz, CDCl_3): δ = 27.9 ppm (S- CH_2), 29.0 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 36.4 (Ph- $\text{CH}_2\text{-S}$), 66.2 (O- $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S}$), 114.6 (CH_{Ar}), 120.8 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 129.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-S}$), 138.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_2$).

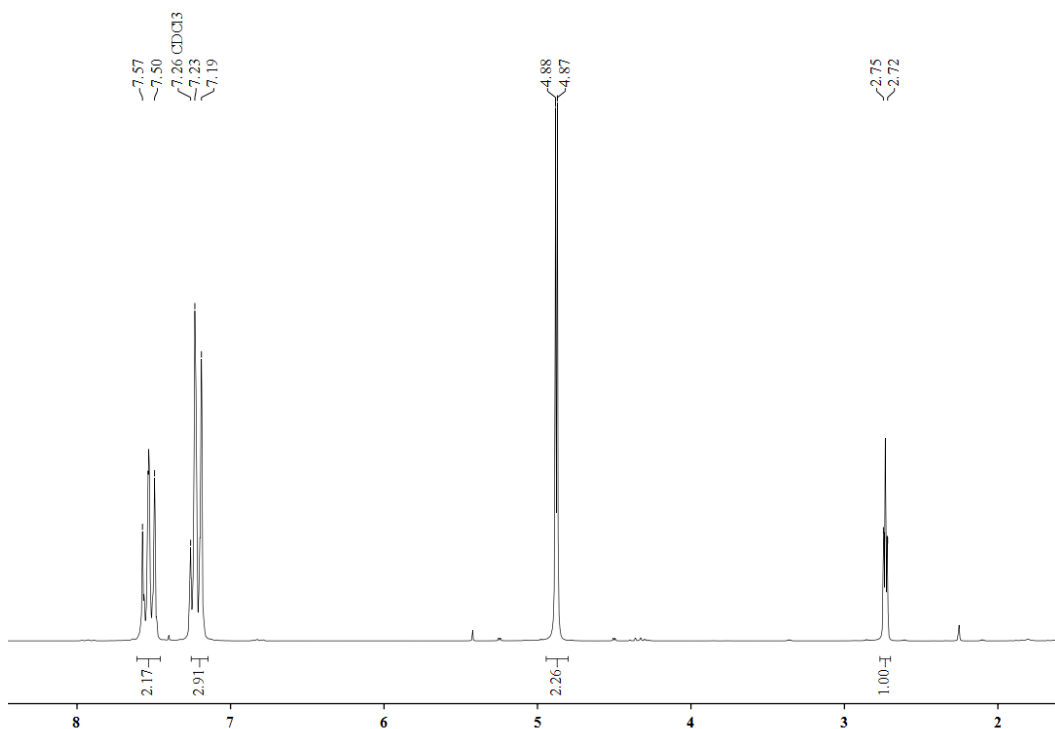


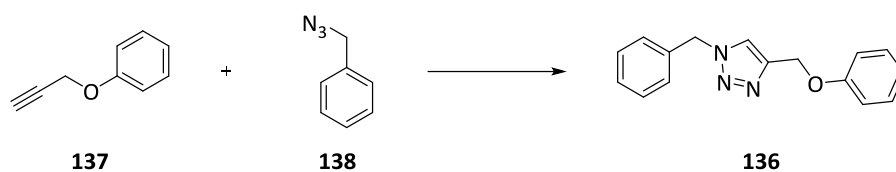
PROPARGYLOXYBENZENE (137)

The synthesis of **137** was conducted per **GP 2** with 4.00 g (42.5 mmol) Phenol (**62**) and 4.40 ml (46.8 mmol) propargyl bromide (**52**) in 213 ml acetone and. After the reaction time was cooled to RT followed by filtration. The filtrate was evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (Silica; PE/EA (9:1)) to yield the product **137** ($R_f = 0.52$ in PE/EA (9:1)) as a yellow oil (4.15 g, 74 %).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[256]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.72\text{-}2.75$ ppm (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.87-4.88 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 7.19-7.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 3 H, Ar- $H_{o,p}$), 7.50-7.57 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, Ar- H_m).

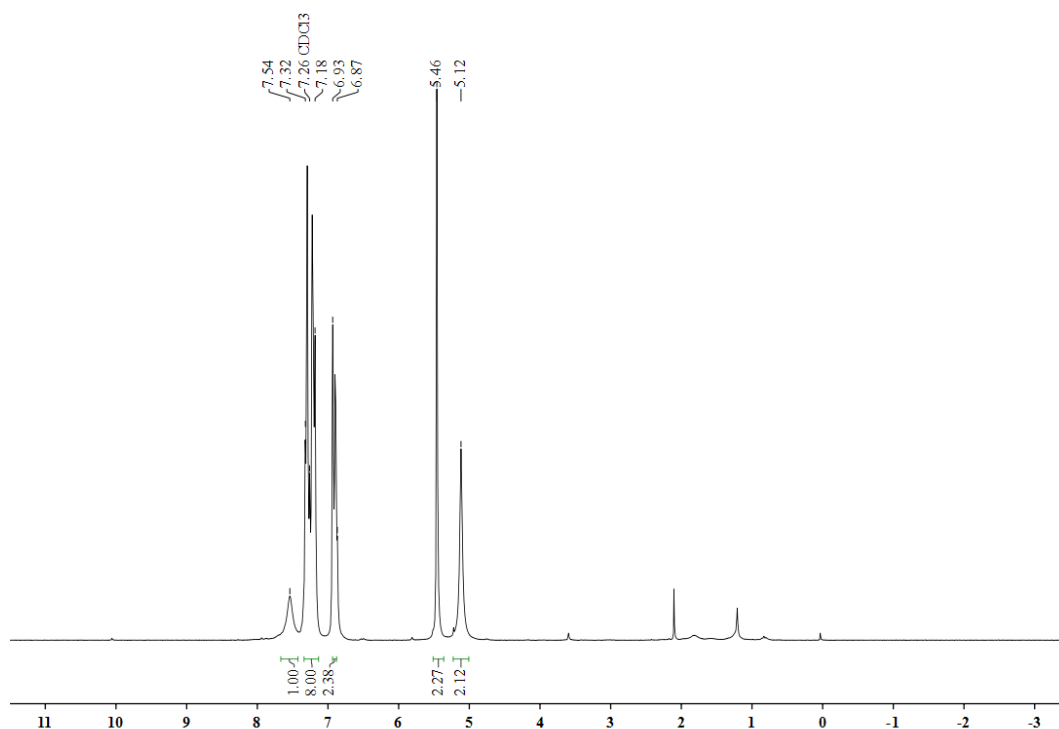


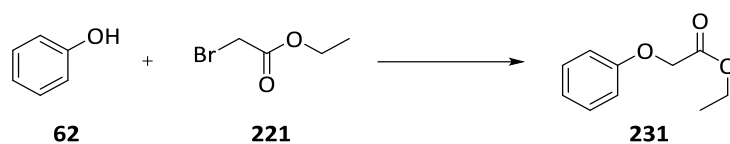
1-(PHENYLMETHYL)-4-(PHENOXYMETHYL)-1H-1,2,3-TRIAZOLE (136)

The synthesis of **136** was conducted to **GP 6** with 250 mg (1.89 mmol) propargyloxybenzene (**137**), benzyl azide (**138**, 378 mg, 2.84 mmol), copper sulfate (93.0 mg, 0.38 mmol) and sodium ascorbate (150 mg, 0.75 mmol). After the reaction time the solvent was removed under reduced pressure. The yellow solid was dried in vacuo (1 hour, 60 °C) to yield the product **136** as a yellow solid (432 mg, 86 %) with mp. 120 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[257]

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.12 ppm (s, 2 H, O-CH₂), 5.46 (s, 2 H, Ar-CH₂), 6.87-6.93 (m, 2 H, Ar-H), 7,18-7.32 (m, 8 H, Ar-H), 7.54 (s, 1 H, Ar-H).

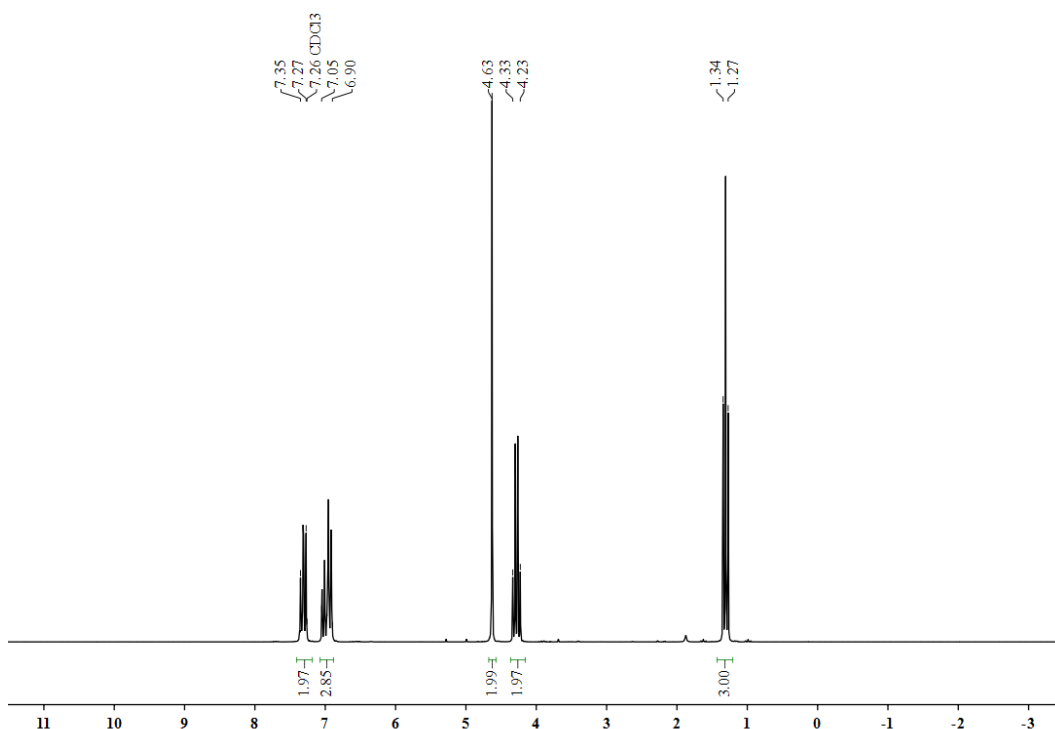


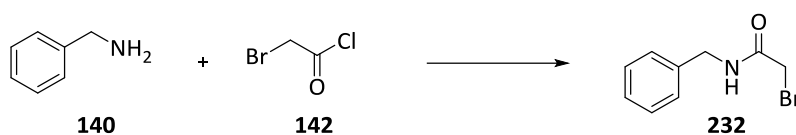
ETHYL PHENOXYACETATE (**231**)

The synthesis of **231** was conducted per **GP 2** with 2.00 g (21.3 mmol) phenol (**62**) and 2.60 ml (23.4 mmol) ethyl bromoacetate (**221**). The reaction time was reduced to 12 hours. Afterwards the mixture was filtered through Celite. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was distilled in the Kugelrohr (1.5 hours, 70 °C with $1.3 \cdot 10^{-1}$ bar) to yield the product **231** (3.30 g, 86 %) as a colorless oil.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[258]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.27-1.34 ppm (t, J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 4.23-4.33 (q, J = 7.1 Hz, CO-OCH₂), 4.63 (s, 2 H, Ar-OCH₂), 6.90-7.05 (m, 3 H, Ar-H), 7.27-7.35 (t, J = 7.2 Hz, Ar-H).

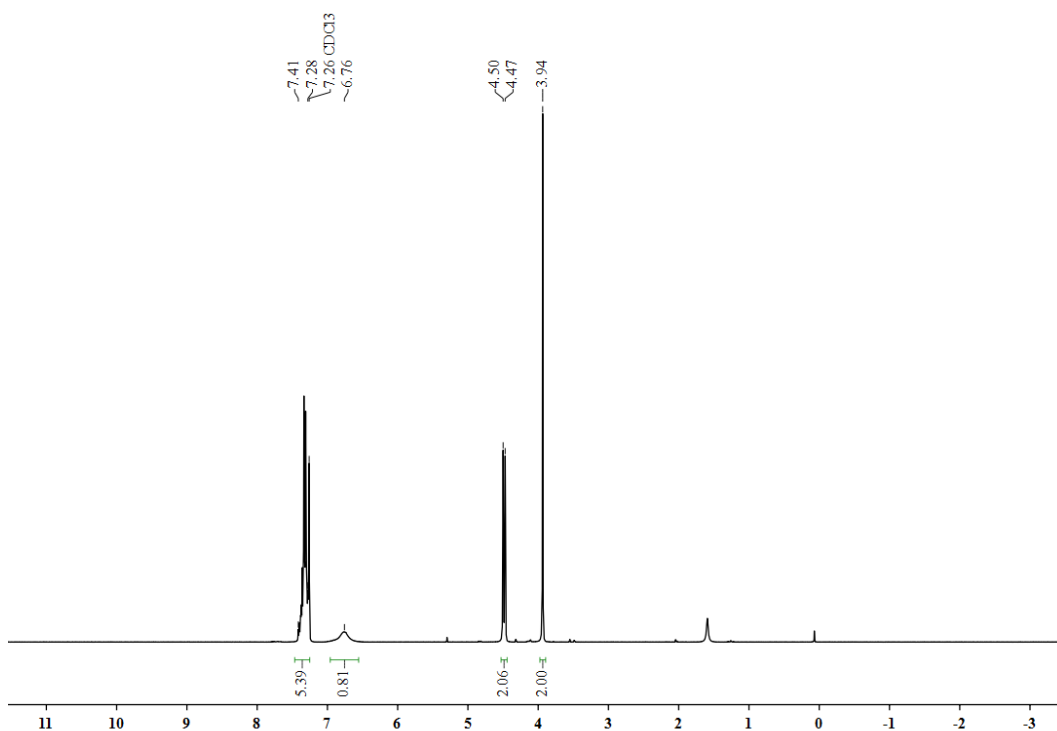


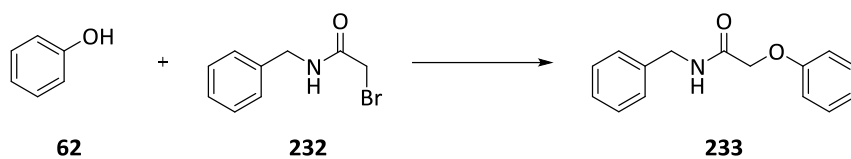
2-BROMO-N-(PHENYLMETHYL)ACETAMIDE (232)

1.70 ml (16.0 mmol) Benzylamine (**140**) were mixed with 8.85 g (64.0 mmol) K_2CO_3 . The mixture was suspended into a mixture 1:1 mixture of EA (640 ml) and water (640 ml). Bromoacetyl chloride (**142**), 2.00 ml, 24.0 mmol) was dissolved in 53 ml EA and was added dropwise into the reaction mixture. The reaction was left to stir for 2 hours at RT. The organic layer was isolated, dried over $MgSO_4$, filtrated. The solvent was removed under reduced pressure to yield the product **232** as a colorless solid (3.63 g, 94 %) with mp. 107 °C (lit. 106-107.5 °C^[159]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[260]

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.94 ppm (s, 2 H, Br- CH_2), 4.47-4.50 (d, J = 5.8 Hz, 2 H, Ar- CH_2NH), 6.76 (brs, 1 H, CH_2-NH), 7.28-7.41 (m, 5 H, Ar- H).

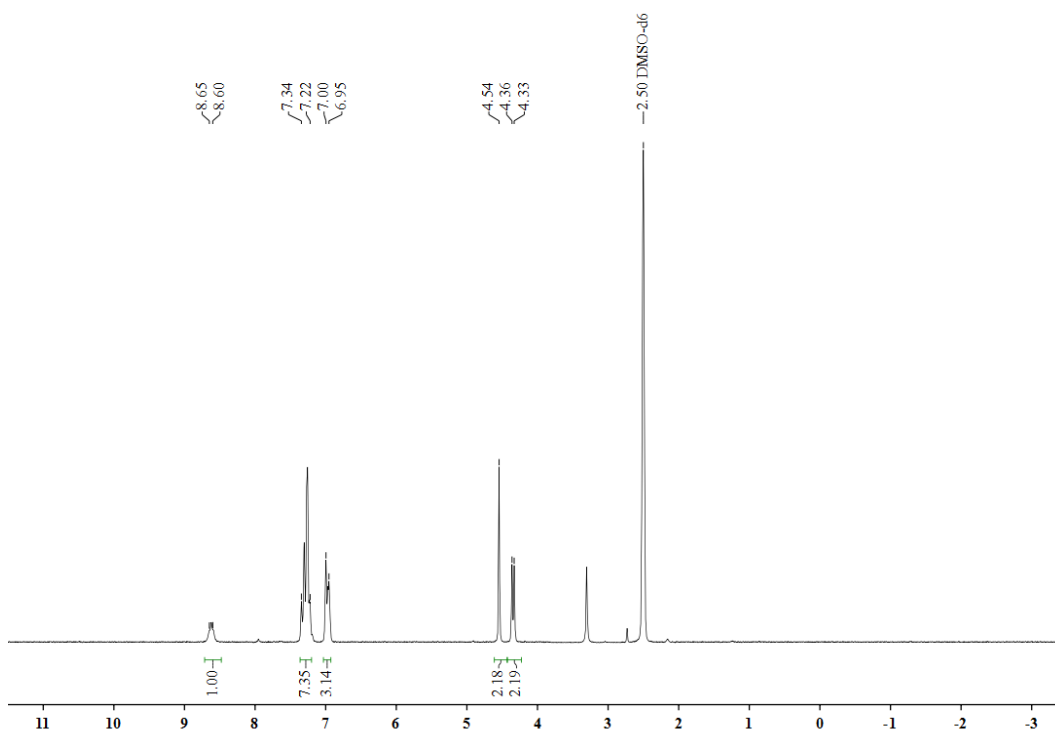


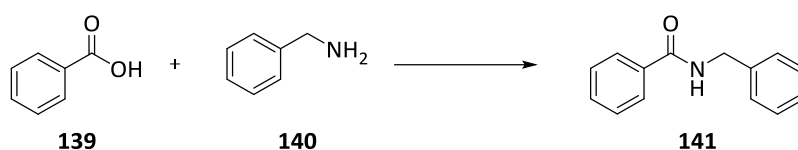
2-PHENOXY-N-(PHENYLMETHYL)ACETAMIDE (233)

The synthesis of **233** was conducted according to **GP 2** with 872 mg (3.83 mmol) **232** and 300 mg (3.19 mmol) phenol (**62**) in 19.2 ml DMF. The reaction mixture was heated to 80 °C. After the reaction time the reaction mixture was cooled down to room temperature and poured into ice. The yellow precipitate was filtered off. The solid was washed with water to yield the product **233** as a colorless solid (368 mg, 48 %) with mp. 70 °C (lit. 69-71 °C^[261]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[261]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.33-4.36 ppm (d, J = 6.1 Hz, 2 H, Ar-CH₂), 4.54 (s, 2 H, O-CH₂-C(O)), 6.95-7.00 (m, 3 H, Ar-H), 7.22-7.34 (m, 7 H, Ar-H), 8.60-8.65 (t, J = 5.9 Hz, NH).

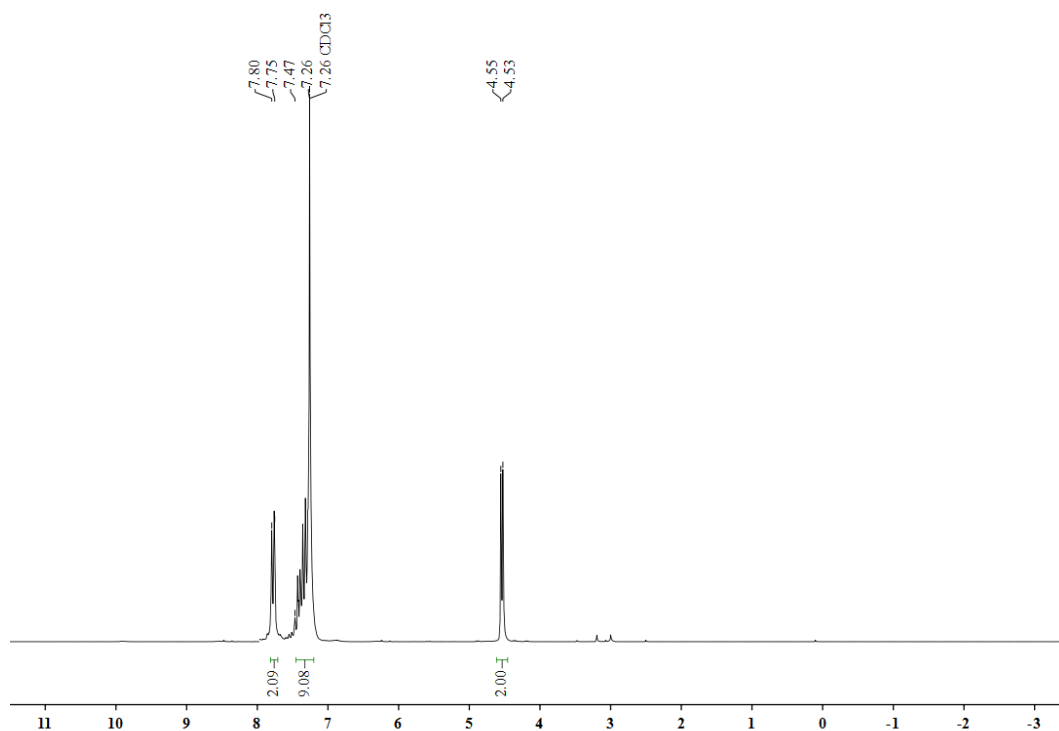


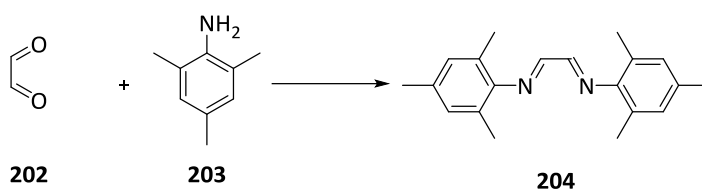
N-BENZYL BENZAMIDE (141)

1.00 g (8.19 mmol) Benzoic acid **139** and 1.10 g (8.19 mmol) HOBt were dissolved in 18.0 ml DMF. The solution was degassed with argon for 10 minutes and stirred for 15 minutes under argon. Afterwards 17.2 ml of a 0.45 M solution of HBTU in DMF and a 1.2 M DIPEA and benzylamine **140** in DCM were added rapidly to the reaction mixture. After 4 hours 50.0 ml water were added and the solution was extracted with EA (2 x 60 ml). The combined organic layers were washed with water (3 x 50 ml). The yellow solution was dried over MgSO₄ and filtered. The yellow filtrate was evaporated to dryness. The yellow crude product was purified by column chromatography (PE/EA (5:1) → EA) to yield the product **141** as a colorless solid (*R_f*: 0.76 (PE/EA (1:1)), 368 mg (48 %)) with mp. 105 °C (lit. 106 °C^[262]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[262]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.53-4.55 ppm (d, *J* = 5.8 Hz, 2 H, Ar-CH₂), 7.26-7.47 (m, 8 H, Ar-H + 1 H, NH), 7.75-7.80 (m, 2 H, Ar-H).

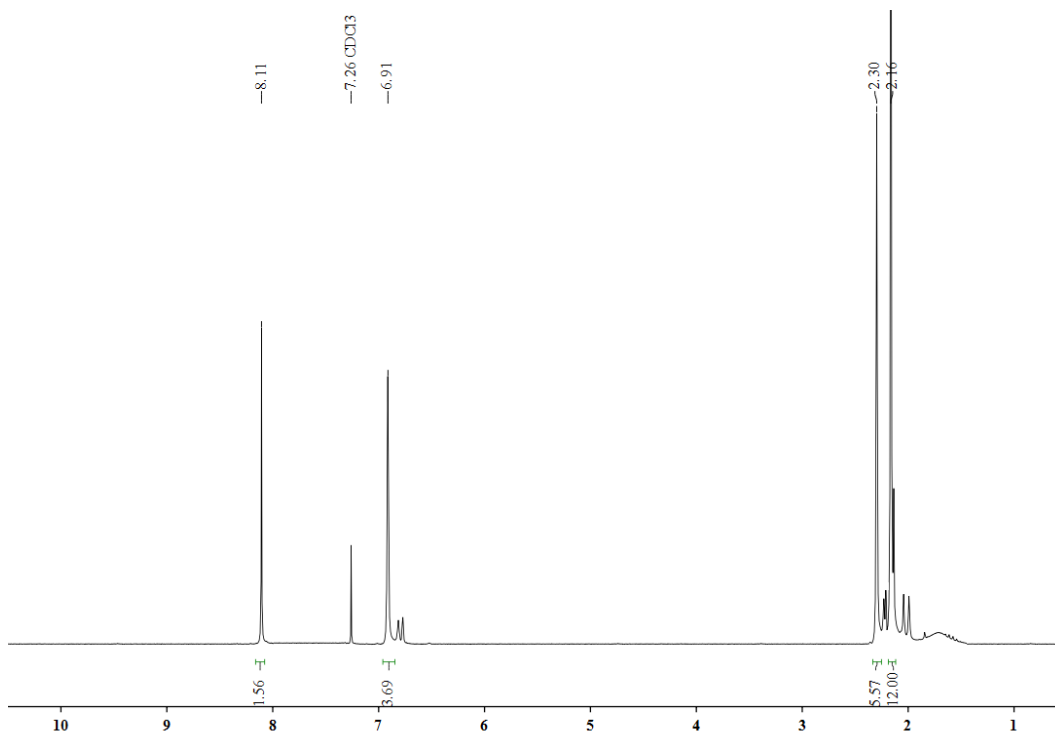


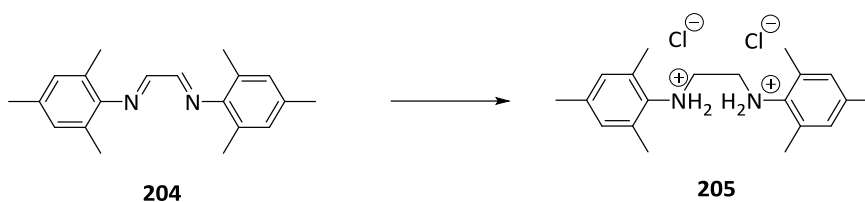
N,N-DIMESITYLETHANEDIIMINE (204)

To a solution of 22.5 g (167 mmol) 2,4,6-trimethylaniline (**203**) in 100 ml propanol were added 10.4 ml (226 mmol) 40% glyoxal (**202**) and 17 ml water. The mixture was stirred over 3 days at RT. Afterwards the mixture was stirred at 60 °C for another 4 hours and 67 ml water were added. The precipitated solid was filtrated and dried in vacuo to yield the product **204** as a colorless solid (25.8 g, 39 %) with mp. 156 °C (lit. 157 °C^[243]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[244]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.16 ppm (s, 12 H, Ar-CH₃), 2.30 (s, 12 H, Ar-CH₃), 6.91 (s, 6 H, Ar-CH), 8.11 (s, 2 H, C-H).

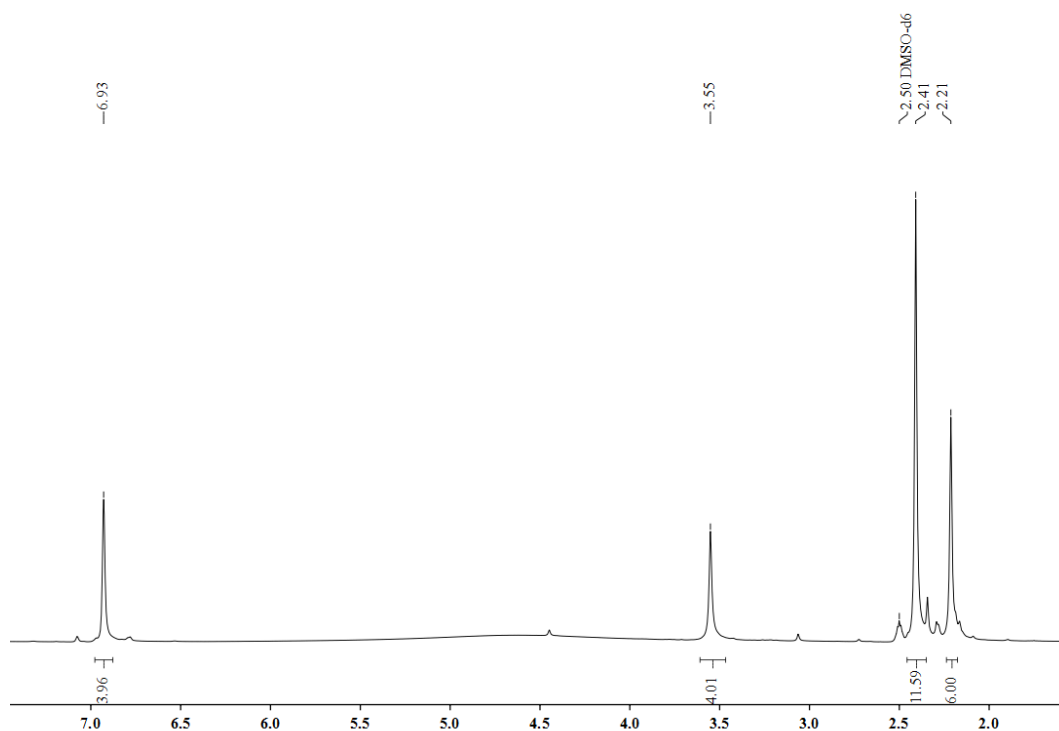


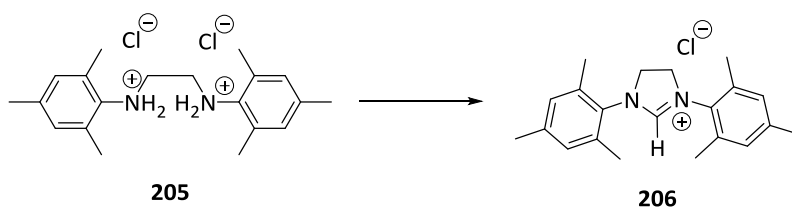
N,N'-Bis((2,4,6-TRIMETHYLPHENYL)AMINO)ETHANE DIHYDROCHLORIDE (205)

A suspension of 15 g (51.3 mmol) *N,N*-dimesitylethanimine (**204**) in 205 ml THF was treated at 0 °C with 8.15 g (215 mmol) NaBH₄ in portions of 1.00 g over a period of 1 hour. The reaction mixture was stirred at RT overnight and heated subsequently for 2 hours under RF. Afterwards the mixture was made acidic with 206 ml 3 M HCl. The solid was collected by filtration and dried in vacuo to yield the product **205** (15.4 g, 81 %) as a colorless solid which decomposed at 224 °C (lit. 225 °C^[243]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[243]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.21 ppm (s, 6 H, Ar-CH₃), 2.41 (s, 12 H, Ar-CH₃), 3.55 (s, 4 H, NCH₂), 6.93 (s, 4 H, Ar-CH).

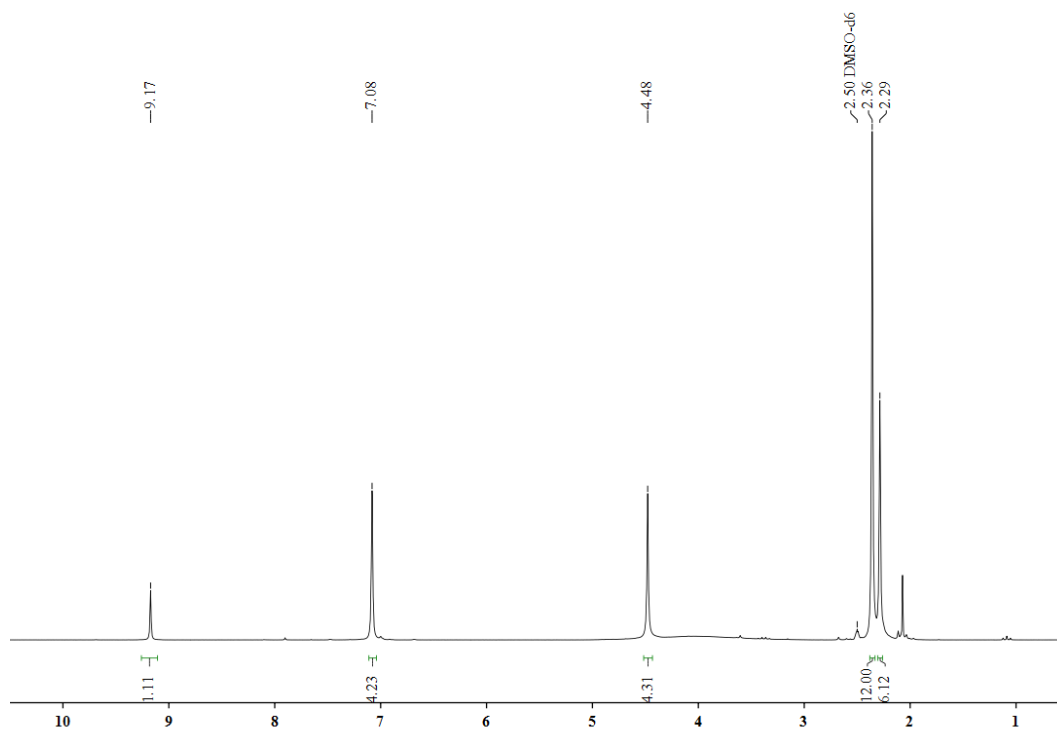


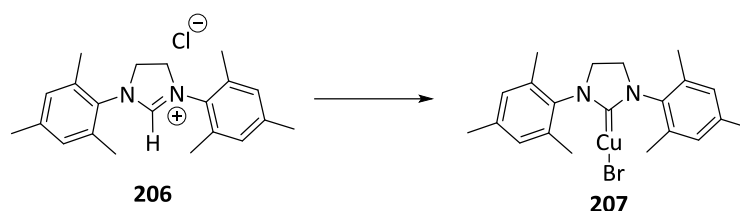
4,5-DIHYDRO-2-METHYL-1,3-BIS(2,4,6-TRIMETHYLPHENYL)-1H-IMIDAZOLIUM CHLORIDE (206)

Two drops of 96 % formic acid were added to a stirred solution of 2.03 g (5.50 mmol) **205** in 18 ml triethyl orthoformate. The reaction mixture was heated up in a distillation apparatus until the resulted ethanol distillation ceased. The temperature of the mixture reached 130 °C. Afterwards the reaction mixture was cooled to 20 °C and a colorless solid precipitated. After filtration the solid was dried in vacuo to yield the product **206** (1.02 g, 54 %) as a colorless solid.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[244]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.29 ppm (s, 6 H, Ar-CH₃), 2.36 (s, 12 H, Ar-CH₃), 4.88 (s, 4 H, NCH₂), 7.08 (s, 4 H, Ar-CH₃). 9.17 (s, 1 H, CH).

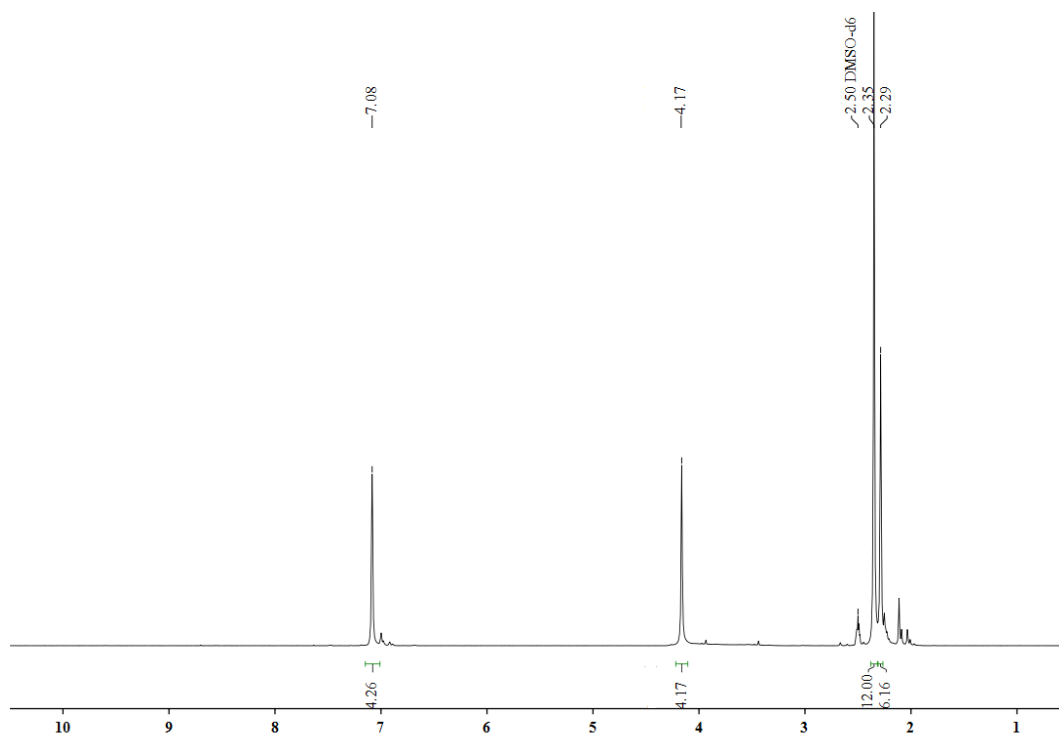


[1,3-BIS(2,4,6-TRIMETHYLPHENYL)-2-IMIDAZOLIDINYLIDEN]BROMOCUPRATE (207)

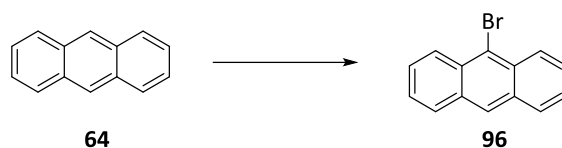
A solution of **206** (2.24 g, 6.52 mmol) in 47 ml THF was degassed with argon for 15 minutes. 1.41 g (9.78 mmol) CuBr and 797 mg (6.52 mmol) NaO^tBu were added and the reaction was stirred at RT overnight under argon. After the filtration of the reaction mixture through a plug of Celite and hexane (10 ml) was added to the filtrate to precipitate the colorless solid. The solid was dried in vacuo to yield the product **207** (822 mg, 34 %).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[248]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.29 ppm (s, 6 H, Ar-CH₃), 2.35 (s, 12 H, Ar-CH₃), 4.17 (s, 4 H, NCH₂), 7.08 (s, 4 H, Ar-CH₃).



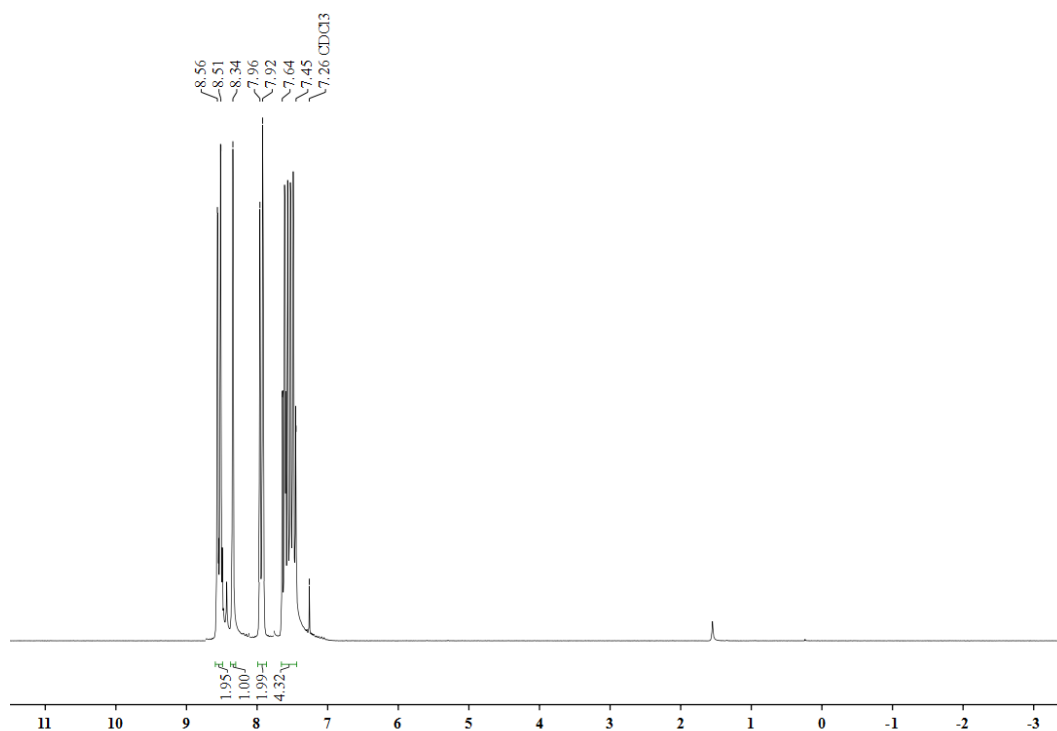
6.2.3 SYNTHESSES ANTHRACENE DERIVATIVES

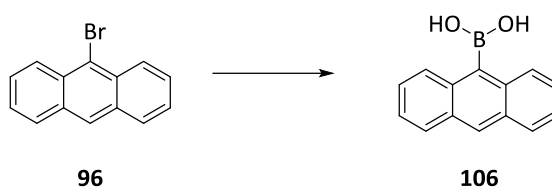
9-BROMOANTHRACENE (96)

3.00 g (16.8 mmol) Anthracene (**64**) and 7.52 g (33.7 mmol) Cu(II)Br were suspended in 100 ml chloroform and the suspension was refluxed for 16 hours. The mixture was filtered, and the solvent was removed in vacuo. The yellow residue was recrystallized from isopropanol to yield the product **96** (3.67 g, 85 %) as a yellow solid with mp. 100 °C (lit. 101 °C).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[263]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.64 ppm (m, 4 H, Anthr-*H*), 7.92-7.96 (d, J = 7.7 Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.34 (s, 1 H, Anthr-*H*), 8.51-8.56 (d, J = 9.8 Hz, 2 H, Anthr-*H*).

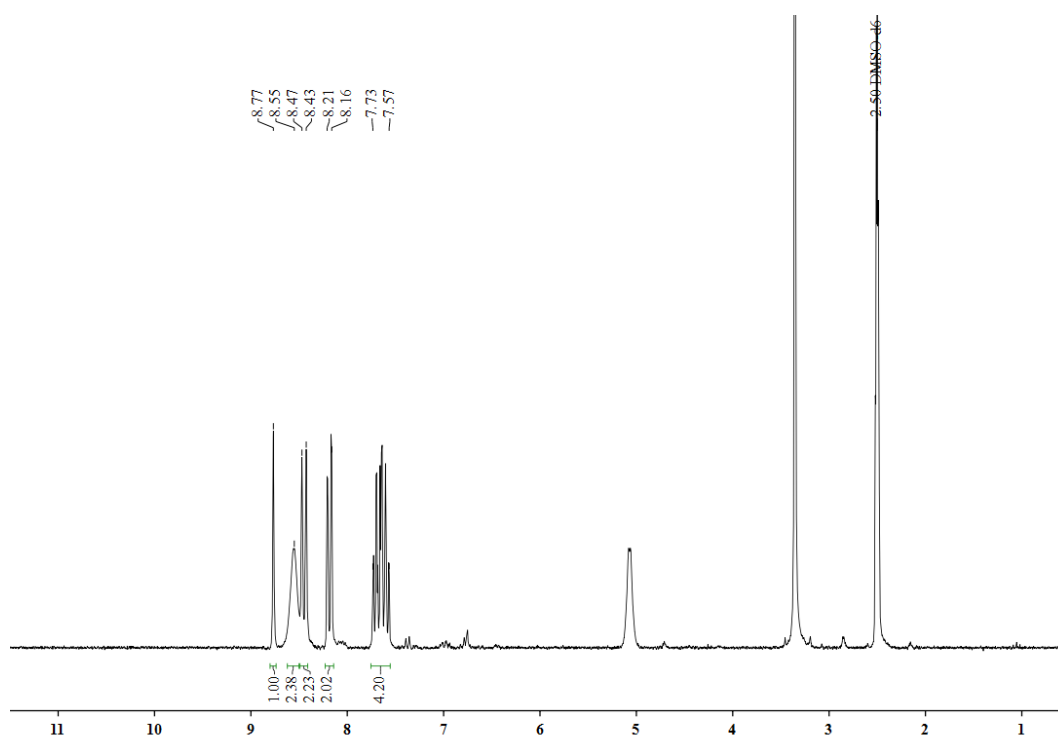


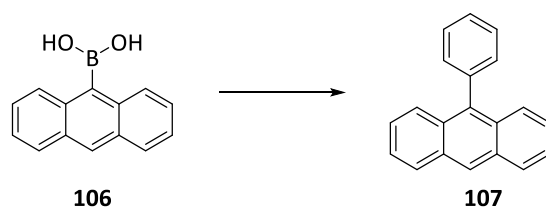
9-ANTHRACENEBORONIC ACID (106)

A solution of 1.90 g (7.5 mmol) 9-bromoanthracene (96) in 50.0 ml THF was added 4.40 ml (11.0 mmol) *n*-BuLi dropwise at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ over 0.5 hours. The red solution was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 hour. Afterwards 1.2 ml (11.0 mmol) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ were added slowly. The reaction mixture was brought to RT over a period of 2 hours, then aq. HCl (5 ml) was added. The volatiles were removed and the organic solution was extracted with EA (2x50 ml). The combined extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure to yield the product 106 (1.08 g, 63 %) as a yellow solid with mp. $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (lit. $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[277]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[136]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.57\text{--}7.73$ ppm (m, 4 H, Anthr-*H*), 8.16–8.21 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.43–8.47 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.55 (brs, 2 H, OH), 8.77 (s, 1 H, Anthr-*H*).

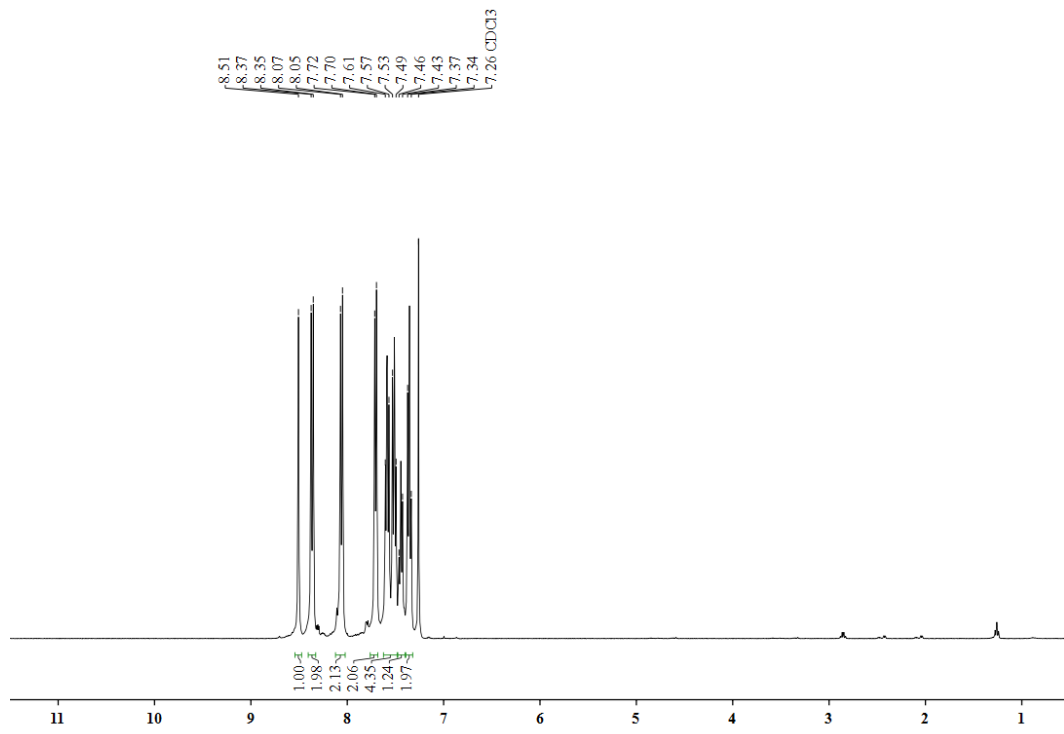


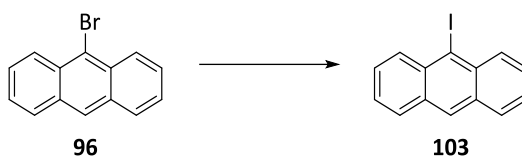
9-PHENYLANTHRACEN (107)

1.10 g (5.00 mmol) 9-Anthraceneboronic acid (**106**) and 580 μ l (5.50 mmol) bromobenzene (**101**) were dissolved in an 80 ml of a 1:1 mixture of THF and toluene. 20 ml of a 2 M solution of Na_2CO_3 in water were added and the mixture was stirred under argon. Then tetrakis (triphenylphosphine) palladium (10 mg, 7.50 μ mol) was added to the mixture. The reaction mixture was heated under reflux for 24 hours under argon. After the mixture cooled down to RT, the solvent was evaporated and solution was extracted with DCM (4x75 ml). The combined organic phases were dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography (Silica, PE \rightarrow PE/EA 5:1) to yield the product **107** ($R_f = 0.24$) as a yellow solid (1.23 g, 97 %) with mp. 154 $^\circ\text{C}$ (lit. 156 $^\circ\text{C}$ ^[136]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[136]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34\text{-}7.43$ ppm (m, 5 H, Anthr-*H*), 7.49-7.57 (m, 4 H, Anthr-*H*), 7.70-7.72 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, Ar-*H*), 8.05-8.07 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.35-8.37 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.51 (s, 1 H, Anthr-*H*),.

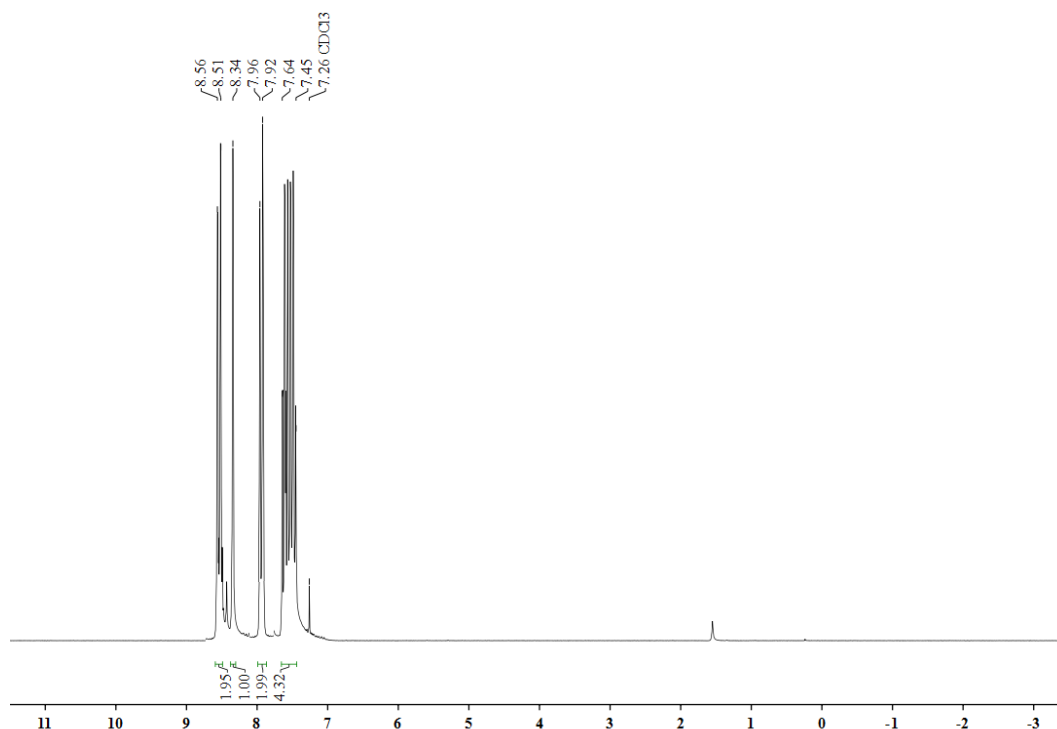


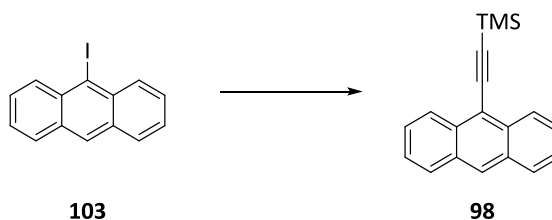
9-IODOANTHRACENE (103)

A mixture of 3.15 g (12.2 mmol) 9-bromoanthracene (**96**), 7.23 g (38.0 mmol) CuI and 18.3 g (110 mmol) KI in 34 ml DMI were stirred for 6 hours at 160 °C under Ar. The reaction was quenched by the addition of 69 ml diluted HCl, followed by 70 ml toluene. The inorganic salts were filtrated. The organic phase was separated and washed two times with 80 ml water, dried over MgSO₄, filtrated and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (Silica; PE/toluene (100:1)) to yield the product **103** (R_f = 0.55) as a yellow solid (3.25 g, 88 %) with mp. 79 °C (lit. 81 °C^[131]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[131]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.64 ppm (m, 4 H, Anthr-*H*), 7.92-7.96 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.34 (s, 1 H, Anthr-*H*), 8.51-8.56 (d, *J* = 9.8 Hz, 2 H, Anthr-*H*).

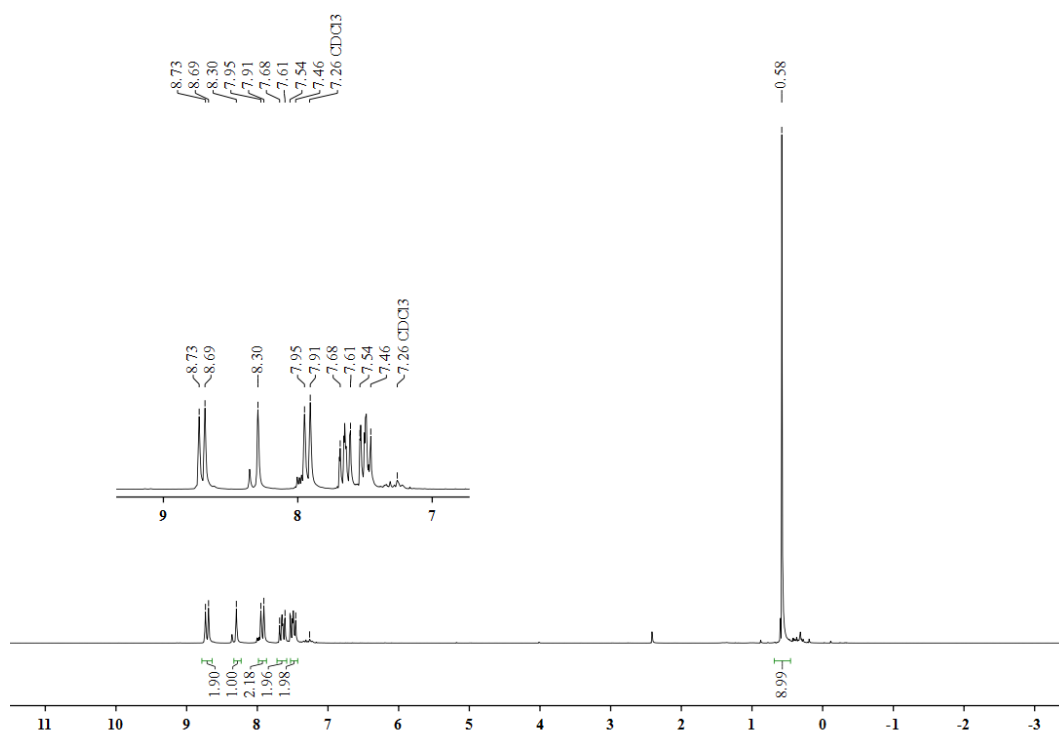


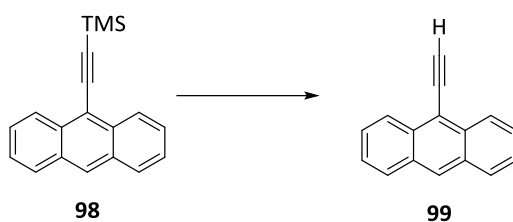
9-ETHYNYL(TRIMETHYLSILYL)ANTHRACENE (98)

The synthesis of **98** was conducted per **GP 4** with 300 mg (0.98 mmol) anthracene **103** and 380 μ l (2.67 mmol) TMSA. After the reaction time 10 ml sat. NH_4Cl were added. The aqueous phase was extracted three times with petroleum ether (25 ml), the combined organic extracts were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Silica, 100:0.5 PE/toluene; $R_f = 0.52$) to yield 82 % of the product **98** as a yellow solid (220 mg, 0.80 mmol) with mp. 83 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[128]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.58$ ppm (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.46-7.56 (m, 2 H, Anthr-*H*), 7.61-7.68 (m, 2 H, Anthr-*H*), 7.91-7.95 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.30 (s, 1 H, Anthr-*H*), 8.69-8.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, Anthr-*H*).

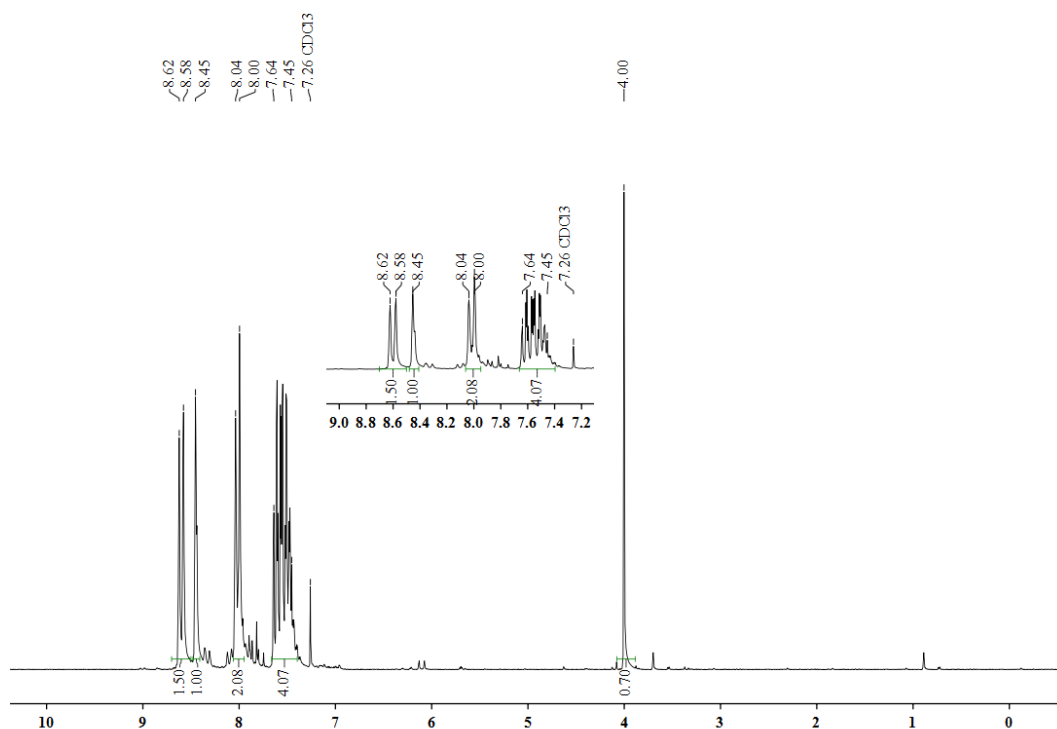


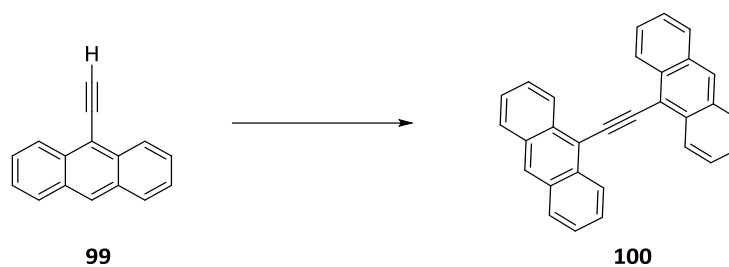
9-ETHYNYLANTHRACENE (**99**)

2.20 g (8.00 mmol) 9-Ethynyl-(trimethylsilyl)anthracene (**98**) and K_2CO_3 (7.65 g, 0.42 mol) were solved in a solution of a 1:1 mixture of MeOH and THF (160 ml) and stirred for 22 h at room temperature. The reaction solution was poured into 200 ml of a 1:1 mixture of dest. H_2O and Et_2O . After separation, the aqueous phase was extracted with PE (3x100 ml), the organic phase was dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product, a brown oil, was purified by column chromatography (100% PE \rightarrow PE/toluene (100:1)) to yield the product **99** (900 mg, 56 %) as red needles ($R_F=0.76$ (PE/toluene 100:1))

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[264]

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.00 ppm (s, 1 H, $C\equiv H$), 7.45-7.64 (m, 4 H, Anthr-*H*), 8.00-8.04 (d, 2 H, J = 7.7 Hz, $C_{1,8}$), 8.45 (s, 1 H, Anthr-*H*), 8.58-8.62 (d, 2 H, J = 8.7 Hz, Anthr-*H*).

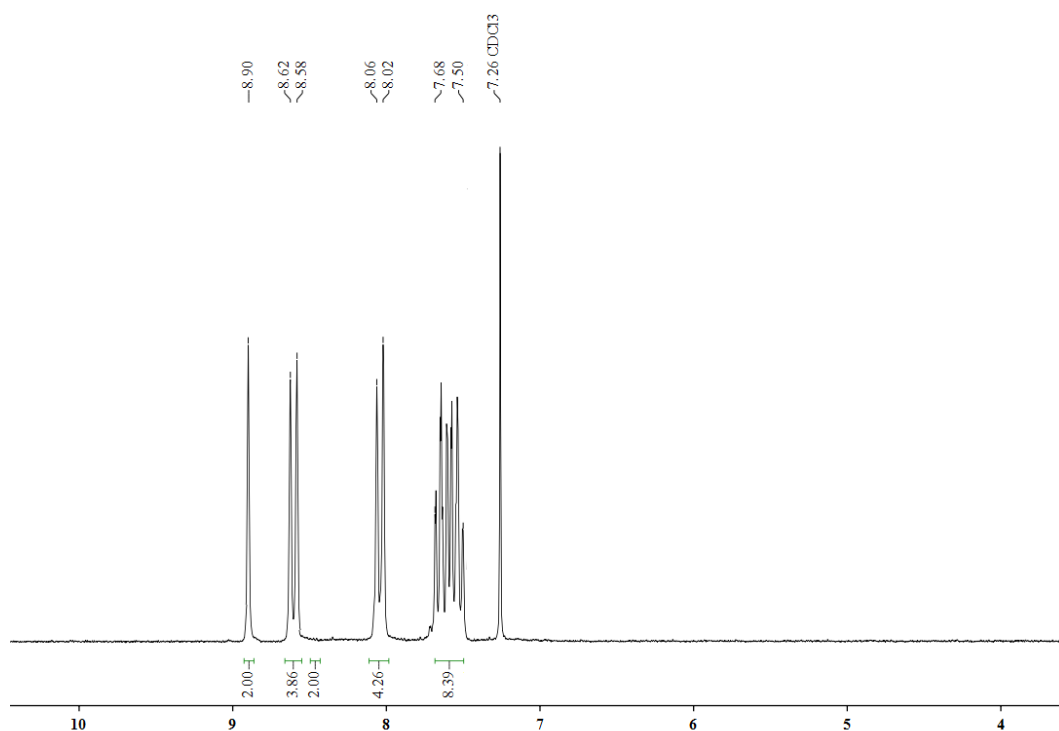


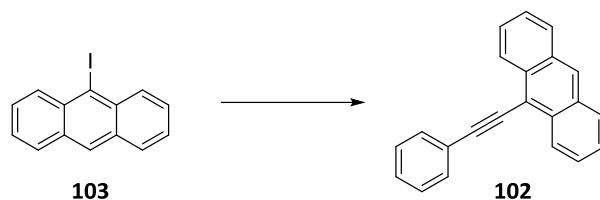
9,9'-(1,2-ETHINDIYL)DIANTHRACENE (100)

The synthesis of **100** was conducted per **GP 4** with 900 mg (4.45 mmol) 9-Ethynylanthracene **99** and 1.25 g (3.29 mmol) of 9-iodoanthracene (**103**). After the reaction time the mixture was cooling to room temperature and the suspension was filtered through a plug of Silica and the crude product was eluted with DCM. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product, a brown oil, was purified by column chromatography (HEX/DCM (10:1) → DCM) to yield the product **102** (20 mg, 12 %) as a yellow solid ($R_F=0.76$ (DCM/HEX 10:1) with mp. >300 °C (lit. >350 °C^[265]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[266]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 - 7.68 ppm (m, 8 H, Ar-H), 8.02 - 8.06 (d, J = 9.0 Hz, 4 H, Ar-H), 8.58-8.62 (d, J = 8.9 Hz, 4 H, Ar-H), 8.41 (s, 2 H, Ar-H).

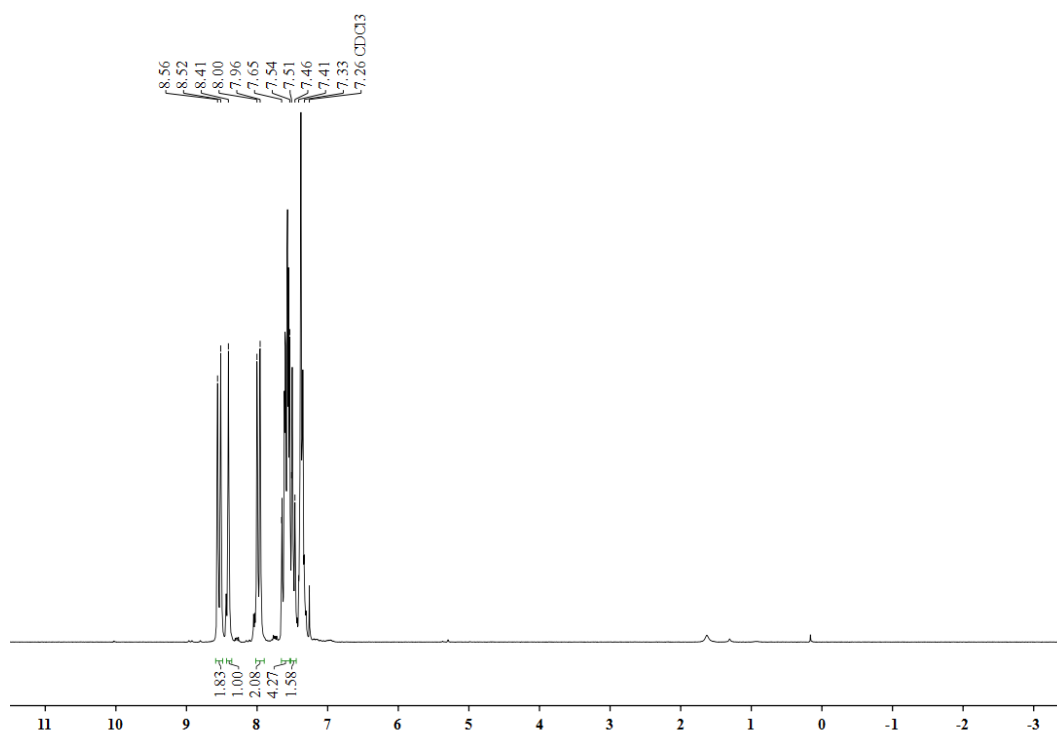


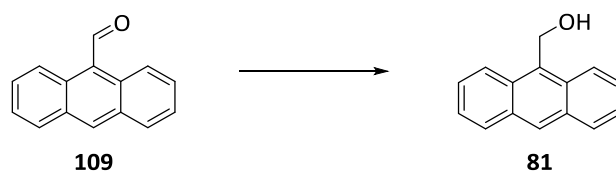
9-(2-PHENYLETHYNYL)ANTHRACENE (102)

The synthesis of **102** was conducted per **GP 4** with (1.08 ml, 9.79 mmol) phenylacetylene **105** and 3.57 g (7.23 mmol) of 9-iodoanthracene (**103**). After the reaction time the mixture was cooling to room temperature and the suspension was filtered through a plug of Silica and the crude product was eluted with DCM. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product, a brown oil, was purified by column chromatography (HEX/DCM (10:1) → DCM) to yield the product **102** (1.97 g, 98 %) as a yellow solid ($R_f = 0.76$ (DCM/HEX 10:1) with mp 111°C (lit. 110-112 °C^[267]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[267]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.33$ - 7.41 ppm (s, 3 H, Ar-H), 7.46 - 7.51 (m, 2 H, Ar-H), 7.54 - 7.68 (m, 4 H, Ar-H), 7.96 - 8.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.41 (s, 1 H, Ar-H), 8.52 - 8.56 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-H).

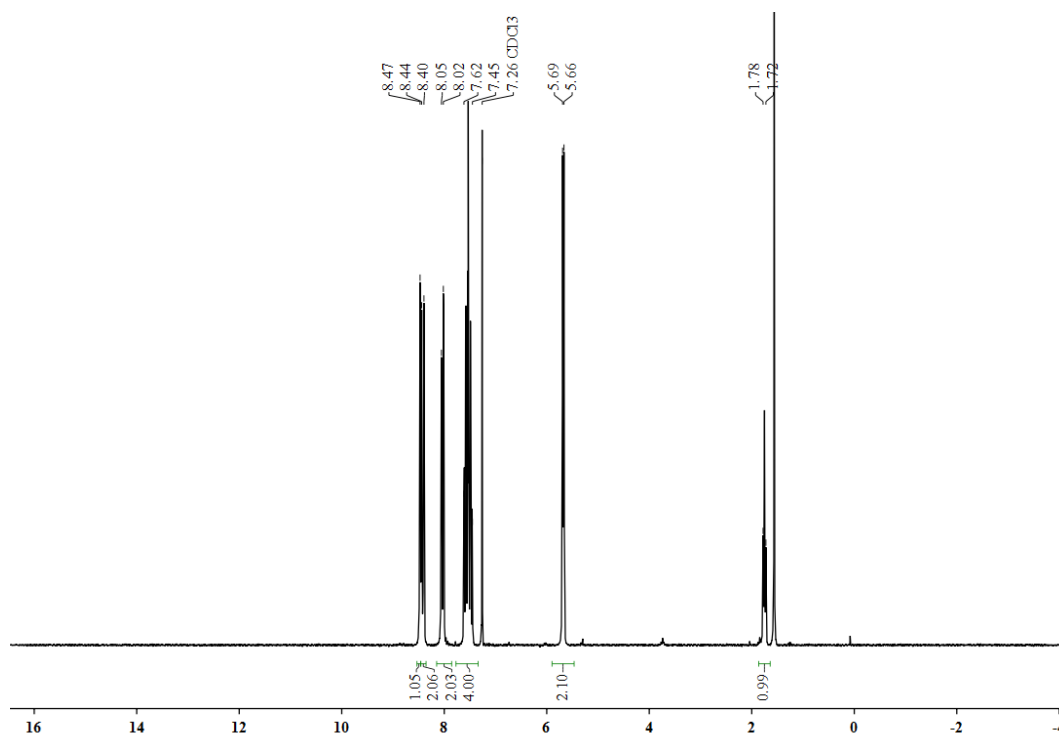


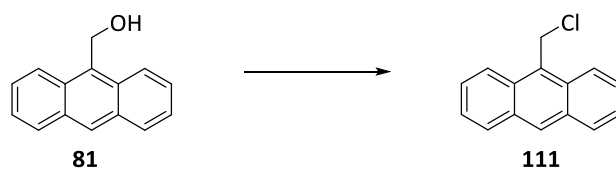
9-ANTHRACENEMETHANOL (81)

To a suspension of 6.50 g (31.5 mmol) anthraldehyde (**109**) in 48.0 ml THF a mixture of NaBH₄ (2.98 g, 78.8 mmol) in 22.0 ml THF was added and the mixture was stirred 1.5 hours at room temperature. Afterwards the reaction mixture was poured into 325 ml iced water. The precipitate was filtrated and dried in vacuo (60 °C, 1 hour) to yield 6.45 g (98 %) of the product **81** with mp. 159 °C (lit. 158-168 °C^[139]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[139]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.72-1.78 ppm (t, J = 5.5 Hz, 1 H, OH), 5.66-5.69 (d, J = 5.5 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 7.45-7.62 (m, 4 H, Anthr-H), 8.02-8.05 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.40-8.44 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.47 (s, 1 H, Anthr-H).

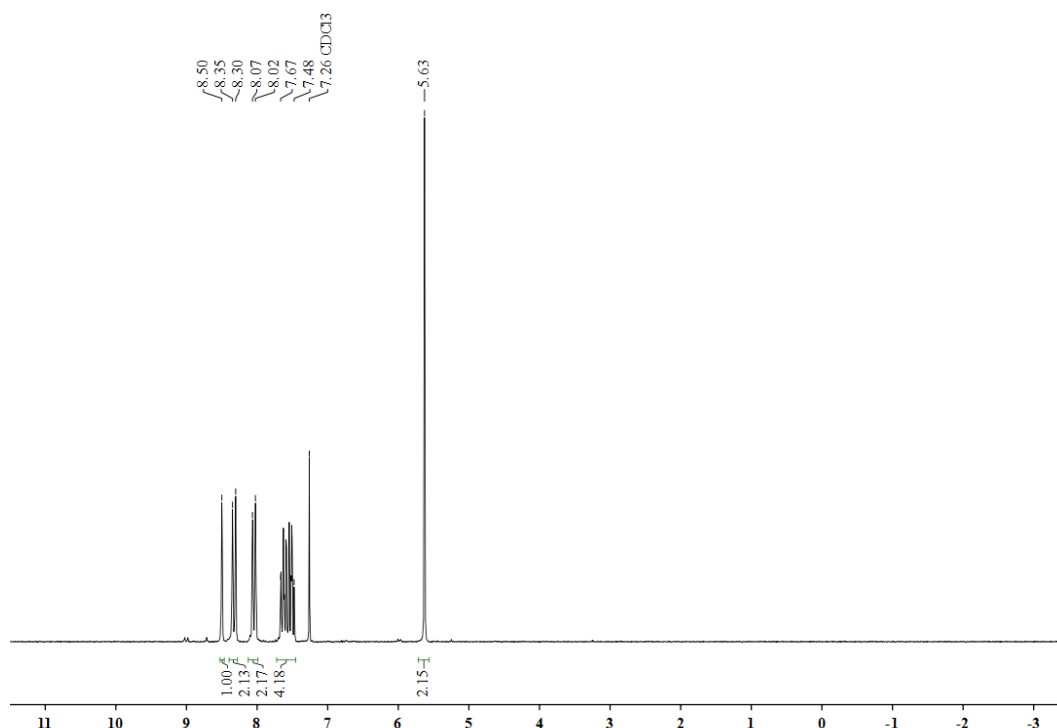


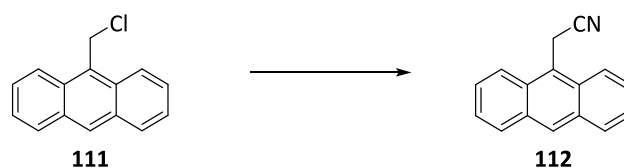
9-(CHLOROMETHYL) ANTHRACENE (111)

To a solution of anthracene-9-ylmethanol (**81**) (2.00 g, 9.60 mmol), in 36 ml chloroform, 700 μ l (9.60 mmol) thionyl chloride were added drop wise, resulting in a vigorous evolution of noxious gases. Afterwards the reaction mixture was refluxed for 1.5 hours and the solvent was removed in vacuum. The solid was dried in vacuo (60 °C, 1 hour) to yield 1.99 g (91 %) of the product **111** as a yellow solid with mp. 142 °C (lit. 141-142.5 °C^[141]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[141]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.63 ppm (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.47-7.66 (m, 4H, Anthr-H), 8.02-8.06 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.30-8.35 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.50 (s, 1 H, Anthr-H).

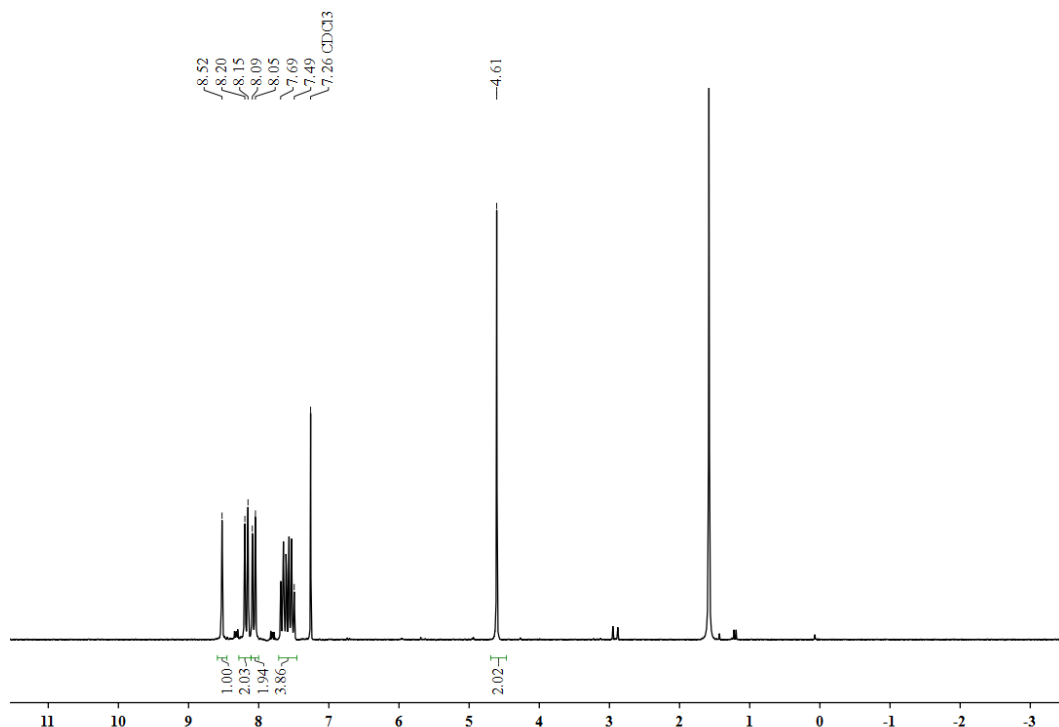


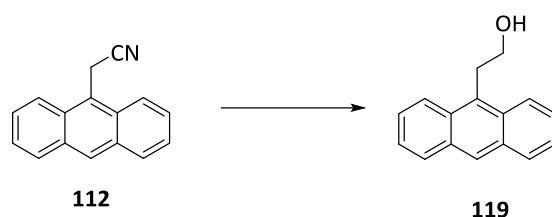
9-ANTHRACENEACETONITRILE (112)

475 mg (9.70 mmol) Sodium cyanide were suspended in 35.0 ml DMF and 2.00 g (8.82 mmol) 9-(chloromethyl) anthracene (**111**) were added to the slurry, leaving it to stir for 12 hours at RT. The reaction mixture was then poured into a mixture of 85 ml 3 M NaOH and 18 ml brine. It was extracted with ether (3 x 80 ml). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed in vacuo. Afterwards the yellow solid was dried in vacuo (80 °C, 1 hour) to yield 1.82 g (95 %) of the product **112** as a yellow solid with mp. 158 °C (lit. 158-159 °C^[142]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[142]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.61 ppm (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.49-7.69 (m, 4 H, Anthr-H), 8.05-8.09 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.15-8.20 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.52 (s, 1 H, Anthr-H).

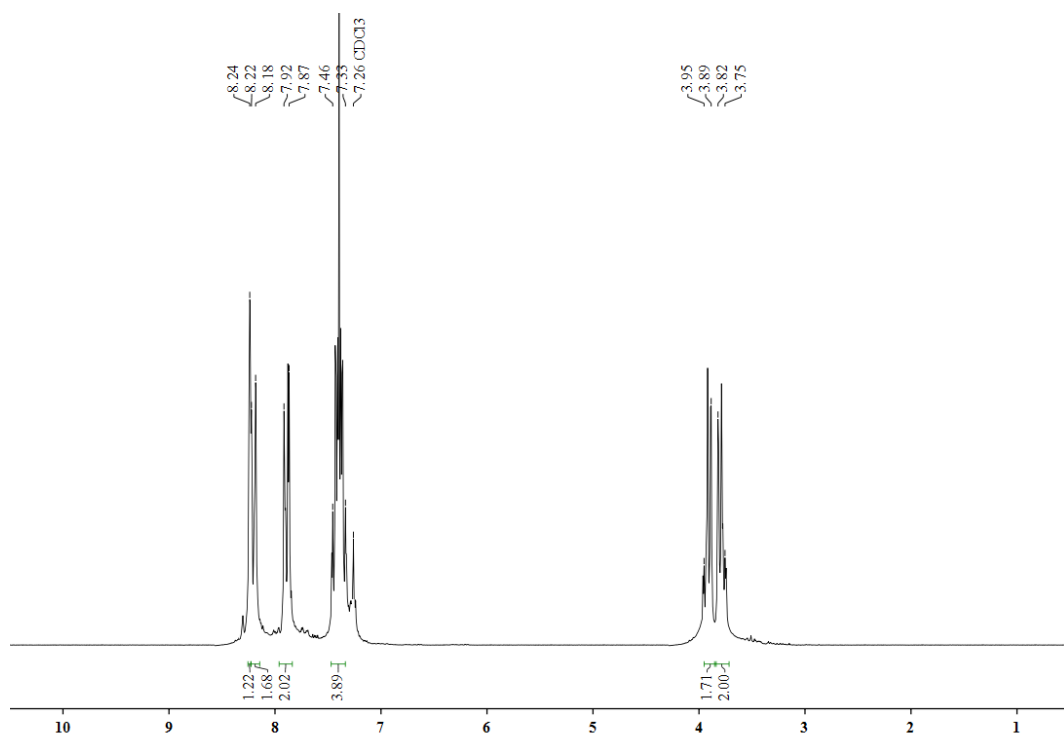


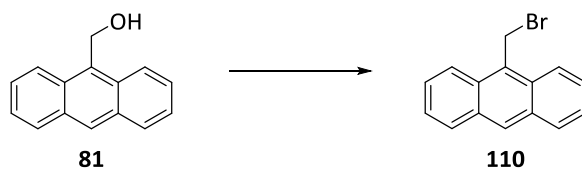
9-ANTHRACENEETHANOL (119)

1.00 g (4.60 mmol) of the anthracene **112** was dissolved in 25 ml toluene under argon and the solution was cooled down to 0 °C. DIBAL-H (6.88 ml, 6.91 mmol) was added slowly to the solution. The reaction mixture was heated up to RT and leaving it to stir for 2 hours. The mixture was then carefully poured into cold 90 ml 10 % HCl and the suspension was stirred for 1 hour at RT. The solution was extracted with a 1:1 mixture PE/EA (3x100 ml) and the combined organic phases dried over Na₂SO₄. After filtration the resulting brown oil was taken up 100 ml MeOH and the solution was cooled down to 0 °C. 348 mg (9.20 mmol) NaBH₄ was added in one portion and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 hour. After heating up to RT the precipitate was filtrated. The yellow solid was dried in vacuo to yield the product **119** (459 mg, 45 %) with mp. 108 °C (lit. 106-108 °C^[269])

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[269]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.75-3.82 ppm (t, J = 6.1 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 3.89-3.95 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂-OH), 7.33-7.46 (m, 4 H, Anthr-H), 7.87-7.92 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.18-8.21 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.24 (s, 1 H, Anthr-H).

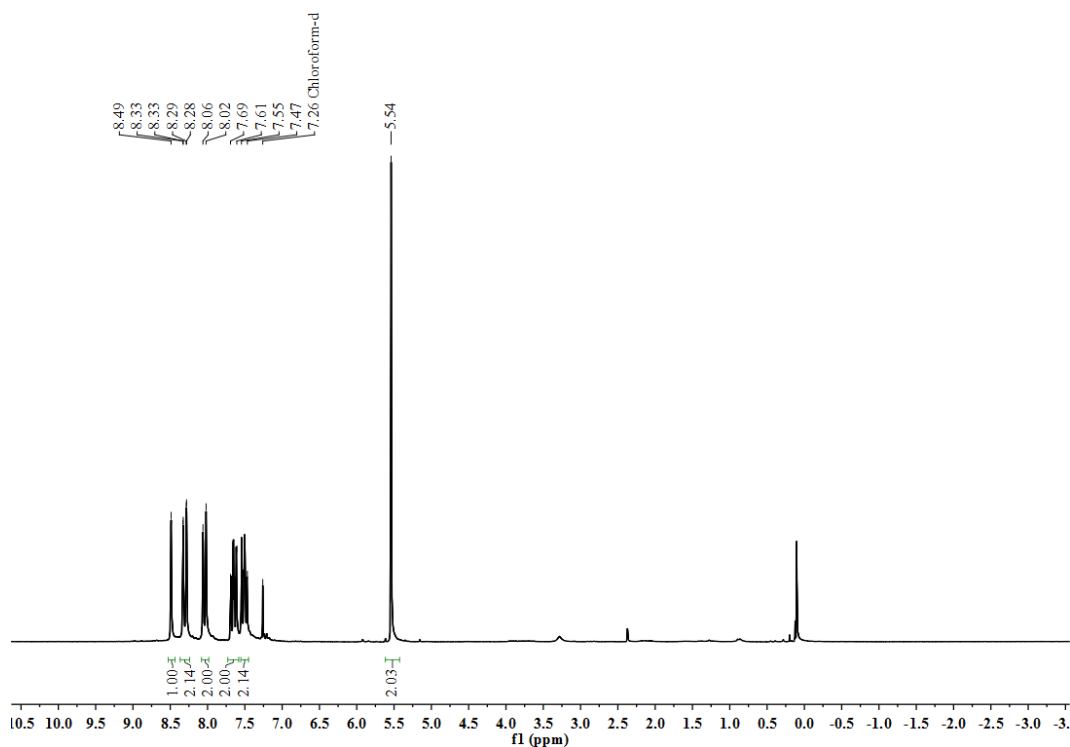


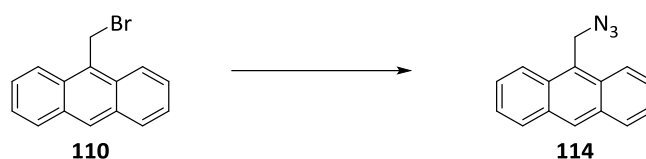
9-(BROMOMETHYL) ANTHRACENE (110)

A suspension of 4.88 g (23.4 mmol) anthracene-9-ylmethanol (**81**) in 130 ml abs. toluene was cooled down to 0 °C, PBr₃ (2.64 ml, 28.1 mmol) was added and the mixture was stirred 1 hour at 0 °C. Afterwards the reaction mixture was warmed to RT and 16 ml of a saturated sodium carbonate solution was carefully added. The layers were separated; the organic layer was washed twice with 50 ml water and once with brine. The organic layer was dried over MgSO₄, filtrated. The solvent was removed in vacuo to yield 5.93 g (93 %) of **110** as a yellow solid with mp. 141 °C (lit. 141-142.5 °C^[140]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[140]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.54 ppm (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.47-7.55 (m, 2 H, Anthr-H), 7.61-7.69 (m, 2 H, Anthr-H), 8.02-8.06 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.29-8.33 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.49 (s, 1 H, Anthr-H).

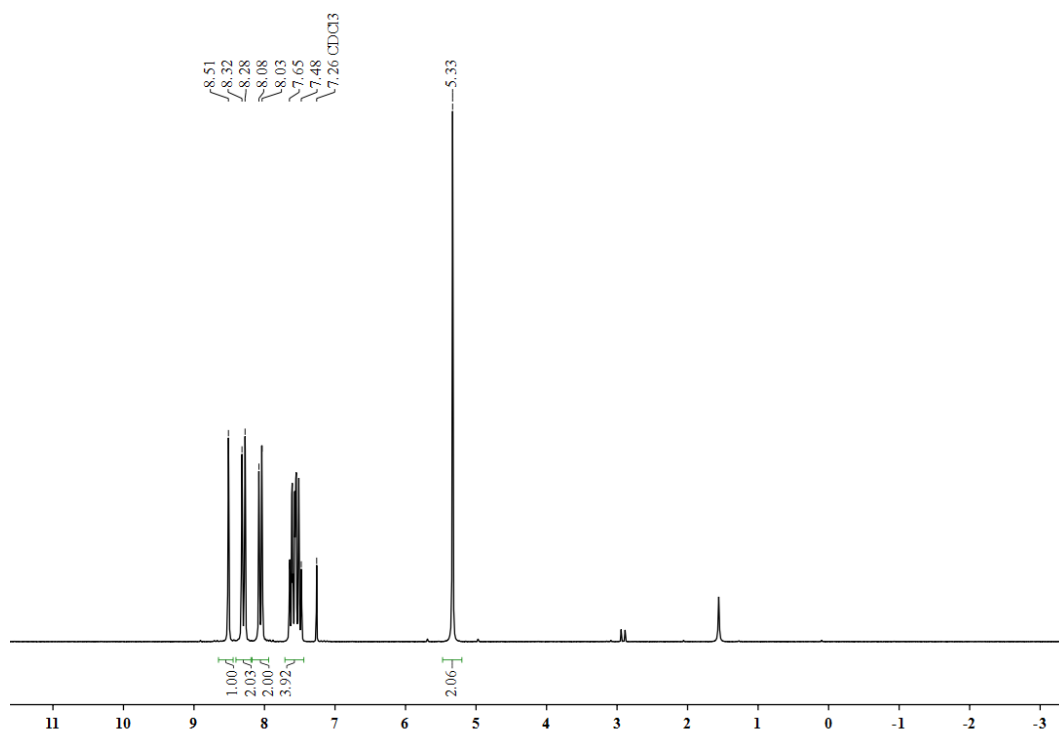


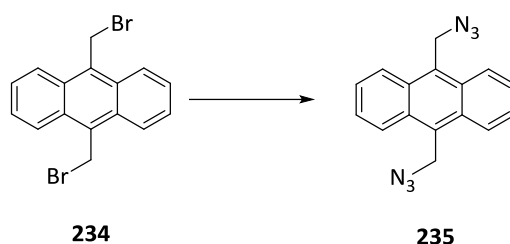
9-(AZIDOMETHYL)-ANTHRACENE (114)

1.00 g (3.69 mmol) 9-(Bromomethyl)-anthracene (**110**) were dissolved in 50 ml DMF and NaN₃ (2.40 g, 36.9 mmol) were added in one portion. The solution was stirred at 60 °C for 16 hours under Ar. Cooled down to room temperature and concentrated, afterwards 25 ml water were added, and the solution was extracted two times with EA (2 x 25 ml). The combined organic phases were washed once with brine (20 ml) and dried over MgSO₄. The organic layer was filtrated, and the solvent was removed in vacuo to yield 801 mg (93 %) of the product **114** as a light-yellow solid with mp. 83 °C (lit. 80-83 °C^[144]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[144]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.53 ppm (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.48-7.65 (m, 4 H, Anthr-H), 8.03-8.08 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.28-8.32 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.51 (s, 1 H, Anthr-H).

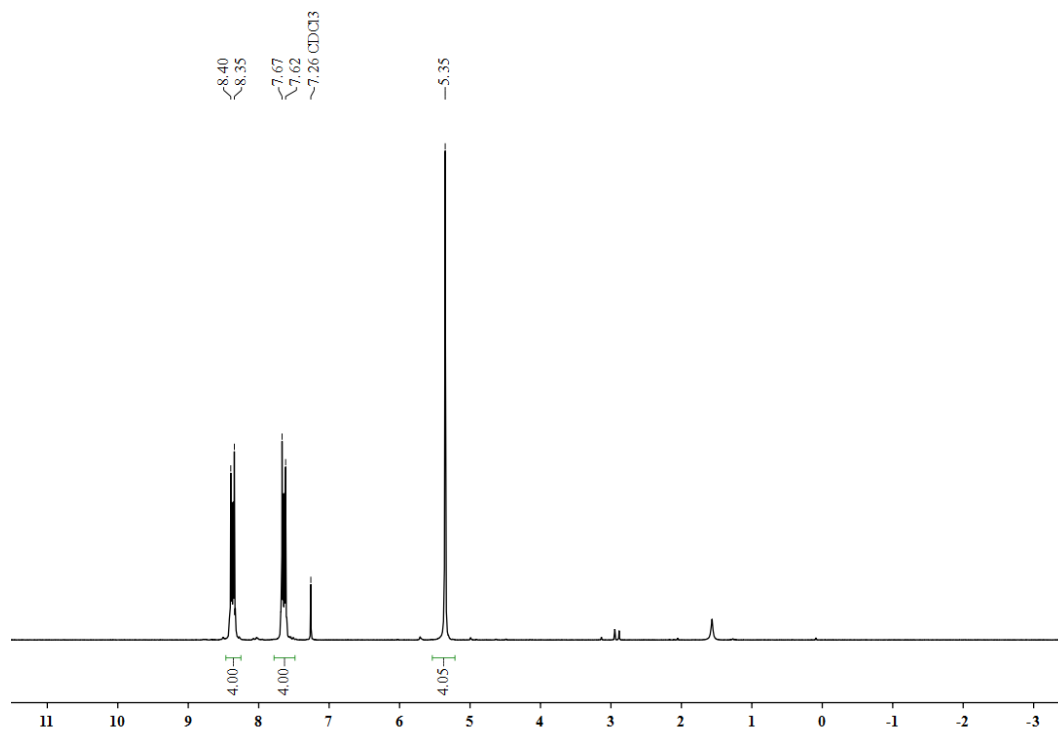


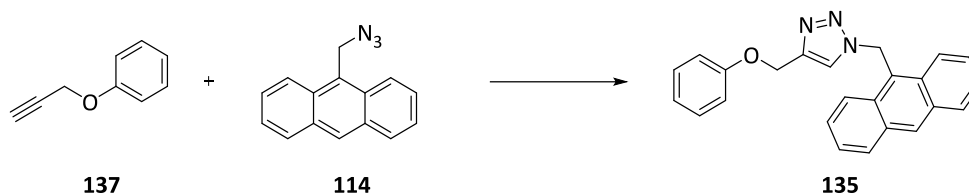
9,10-BIS(AZIDOMETHYL)ANTHRACENE (235)

2.50 g (6.867 mmol) 9,10-bis(Bromomethyl)anthracene (**234**) were dissolved in 93 ml DMF and NaN_3 (8.93 g, 137 mmol) were added in one portion. The solution was stirred at 60 °C for 16 hours under Ar. Cooled down to room temperature and concentrated, afterwards 46.5 ml water were added, and the solution was extracted two times with EA (2 x 46.5 ml). The combined organic phases were washed once with brine (37 ml) and dried over MgSO_4 . The organic layer was filtrated, and the solvent was removed in vacuo to yield 1.49 g (74 %) of the product **235** as a light-yellow solid with mp. 150 °C (lit. 150-152 °C^[268]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[268]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.35 ppm (s, 4 H, Anthr- CH_2), 7.62-7.67 (m, 4 H, Anthr- H), 8.35-8.40 (m, 4 H, Anthr- H).



1-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)-4-(PHENOXYMETHYL)-1H-1,2,3-TRIAZOLE (135)

The synthesis was of **135** conducted to **GP 6** with 1.00 g (7.34 mmol) propynyloxybenzene (**137**) and 2.10 g (8.81 mmol) 9-azidomethylanthracene (**114**). After the reaction time the solvent was removed under reduced pressure. The yellow solid was dried in vacuo (1 hour, 60 °C) to yield the product **135** as a yellow solid (2.78 g, 86 %) with mp. 155 °C.

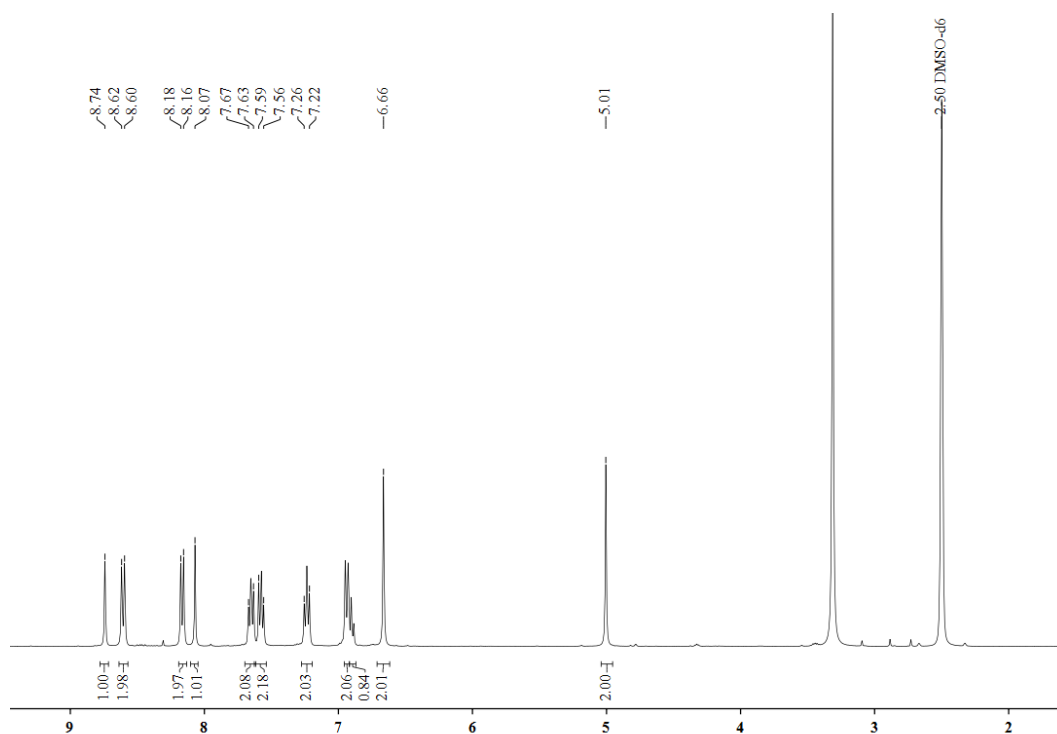
HRMS (EI): m/z calcd for $C_{24}H_{19}N_3O$: 365.1528; found: 365.1500.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 365.2 (5) [M], 272.0 (40) [M-PhO]⁺, 191.1 (80) [M-C₉H₈N₃O]⁺, 178.1 (20) [M-C₁₀H₁₀N₃O]⁺, 94.0 (22) [M-C₄H₅N₃]²⁺, 82.9 (25) [M-C₃H₃N₃]²⁺.

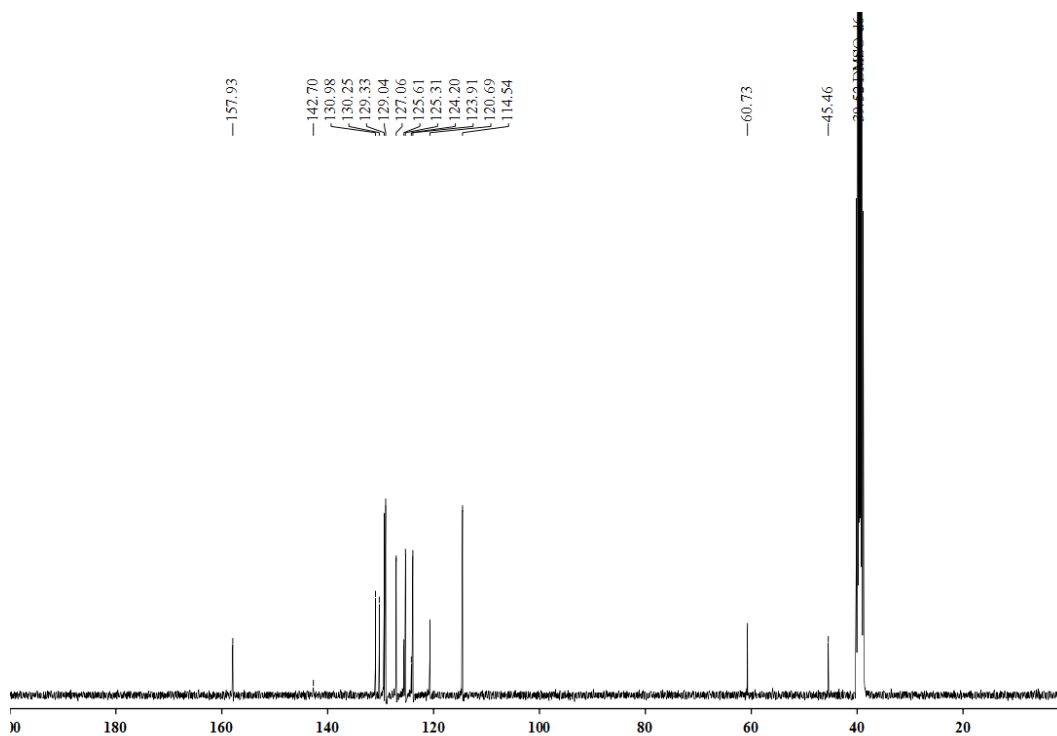
IR (KBr): 3056 cm⁻¹ (w), 2878 (w), 1597 (w), 1523 (w), 1487 (w), 1460 (w), 1444 (w), 1382 (w), 1334 (w), 1303 (w), 1240 (m), 1228 (m), 1172 (w), 1154 (w), 1111 (w), 1080 (w), 1052 (m), 1040 (w), 1024 (w), 1001 (w), 989 (w).

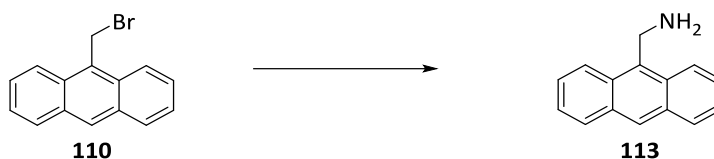
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 252 nm (5.65), 275 (5.72), 366 (2.77), 387 (2.77).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.01 ppm (s, 2 H, O-CH₂), 6.66 (s, 2 H, Anthr-CH₂), 6.89-6.93 (m, 1 H, Ar-H _{ρ}), 6.93-6.95 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H _{o}), 7.22-7.26 (t, J = 7.9 Hz, 2 H, Ar-H _{m}), 7.56-7.59 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, Anthr-H _{$2,7$}), 7.63-7.65 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, Anthr-H _{$3,6$}), 8.07 (s, 1 H, C=CH-N), 8.16-8.18 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Anthr-H _{$4,5$}), 8.60-8.62 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Anthr-H _{$1,8$}), 8.75 (s, 1 H, Anthr-H _{10}).



^{13}C NMR (100.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 45.5 ppm (ArCH_2), 50.7 (ArOCH_2), 114.5 ($\text{C}_o\text{H}_{\text{ar}}$), 120.7 ($\text{C}_p\text{H}_{\text{ar}}$), 123.9 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 124.2 (C_9Anthr), 125.3 ($\text{C}_{2,3,6,7}\text{Anthr}$), 125.6 ($\text{C}_{1,8}\text{Anthr}$), 127.1 ($\text{C}_{4,5}\text{Anthr}$), 129.0 ($\text{C}_m\text{H}_{\text{ar}}$), 129.3 (CAnthr), 130.3 (CAnthr), 131.0 (C_9Anthr), 142.7 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 157.9 (C_{ipso}).

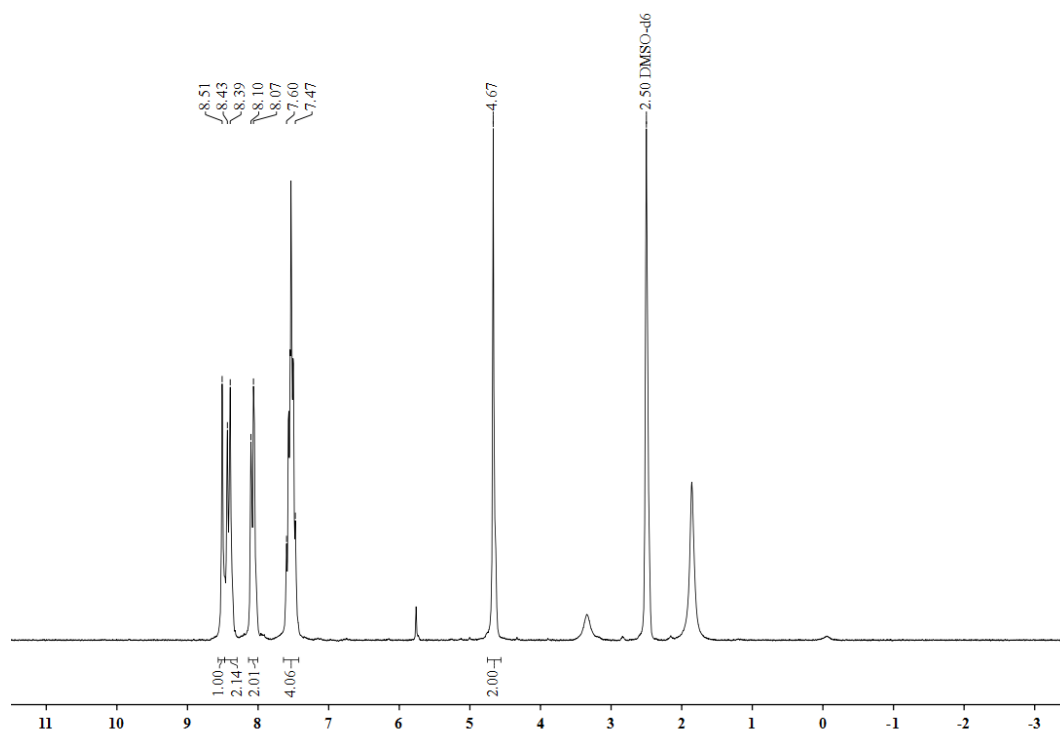


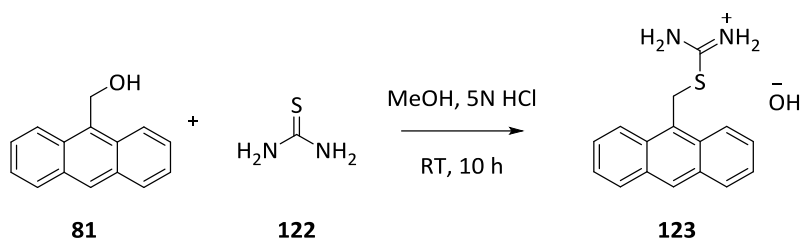
9-ANTHRACENEMETHANAMINE (113)

2.50 g (9.22 mmol) 9-(Bromomethyl)-anthracene (**110**) and 3.88 g (27.7 mmol) urotropine were mixed in 675 ml CHCl_3 and heated to reflux overnight. The yellow precipitate was removed by filtration and washed with 200 ml CHCl_3 . The solid was added to an ethanolic HCl solution (538 ml EtOH and 68 ml HCl) and refluxed for 48 hours. The flask was cooled down to 0 °C and the solid was removed by filtration. Afterwards washed with cold EtOH (250 ml) and allowed to dry on air. The solid was dispersed in 220 ml of a 10 % Na_2CO_3 solution and stirred for 30 min. 200 ml CHCl_3 were added while stirring and the biphasic solution was separated. The aqueous layer was extracted with CHCl_3 (3 x 220 ml). The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtrated and the solvent was removed in vacuo to yield 1.01 g (53 %) of the product **113** as a light-yellow solid with mp. 40 °C (lit. 38-40 °C^[143]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[143]

^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.67 ppm (s, 2 H, Anthr- CH_2), 7.47-7.60 (m, 4 H, Anthr- H), 8.07-8.10 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, Anthr- H), 8.39-8.43 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Anthr- H), 8.51 (s, 1 H, Anthr- H).

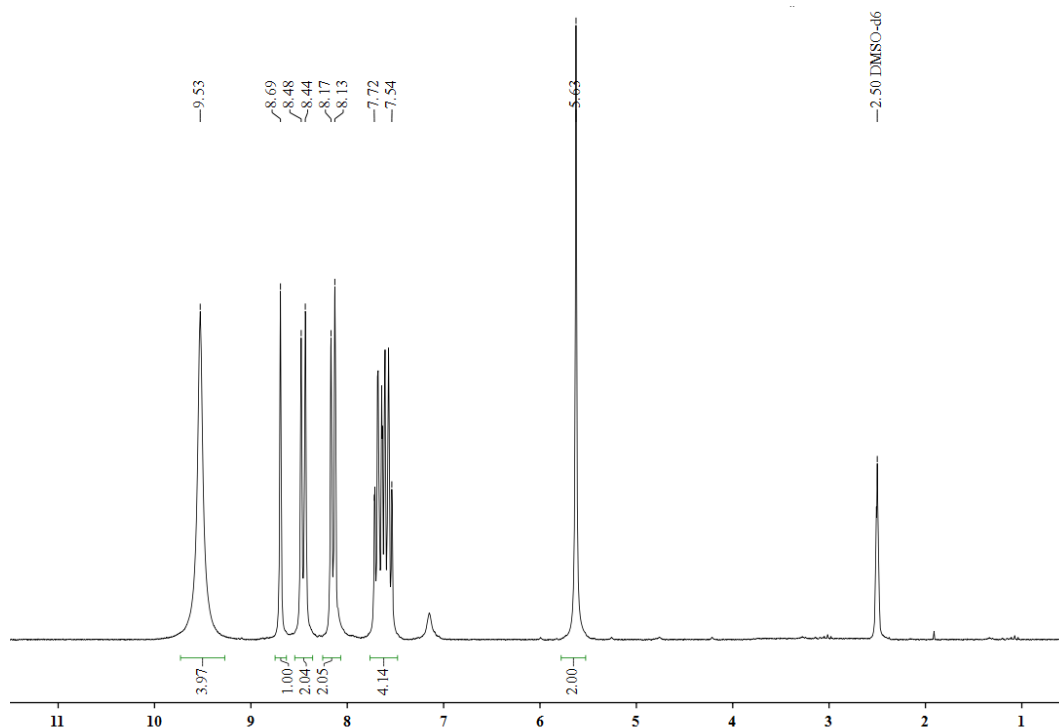


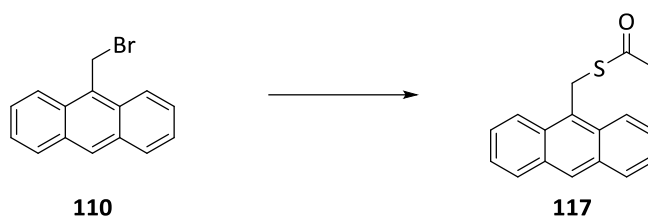
9-ANTHRACENYLMETHYL ESTER CARBAMIDOTHIOIC ACID (123)

A solution of 1.00 g (4.80 mmol) 9-Hydroxymethylanthracene (**81**) 70 ml MeOH were added a 5 N solution HCl (70 ml) aq. HBr 47% (0.5 ml) in one portion to the boiling solution. After cooling to RT 1.10 g (14.4 mmol) thiourea **122** were added and the reaction mixture was stirred at RT for 10 hours. The solution was cooled down to 10 °C and a yellow solid precipitated. After filtration the solid was dried on air to yield the product **123** (1.11 g, 81 %) as a yellow solid.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[150,151]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.54-7.72 (m, 4 H, Anthr-*H*), 8.13-8.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.44-8.48 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.69 (s, 1 H, Anthr-*H*), 9.53 (s, 1 H, OH).

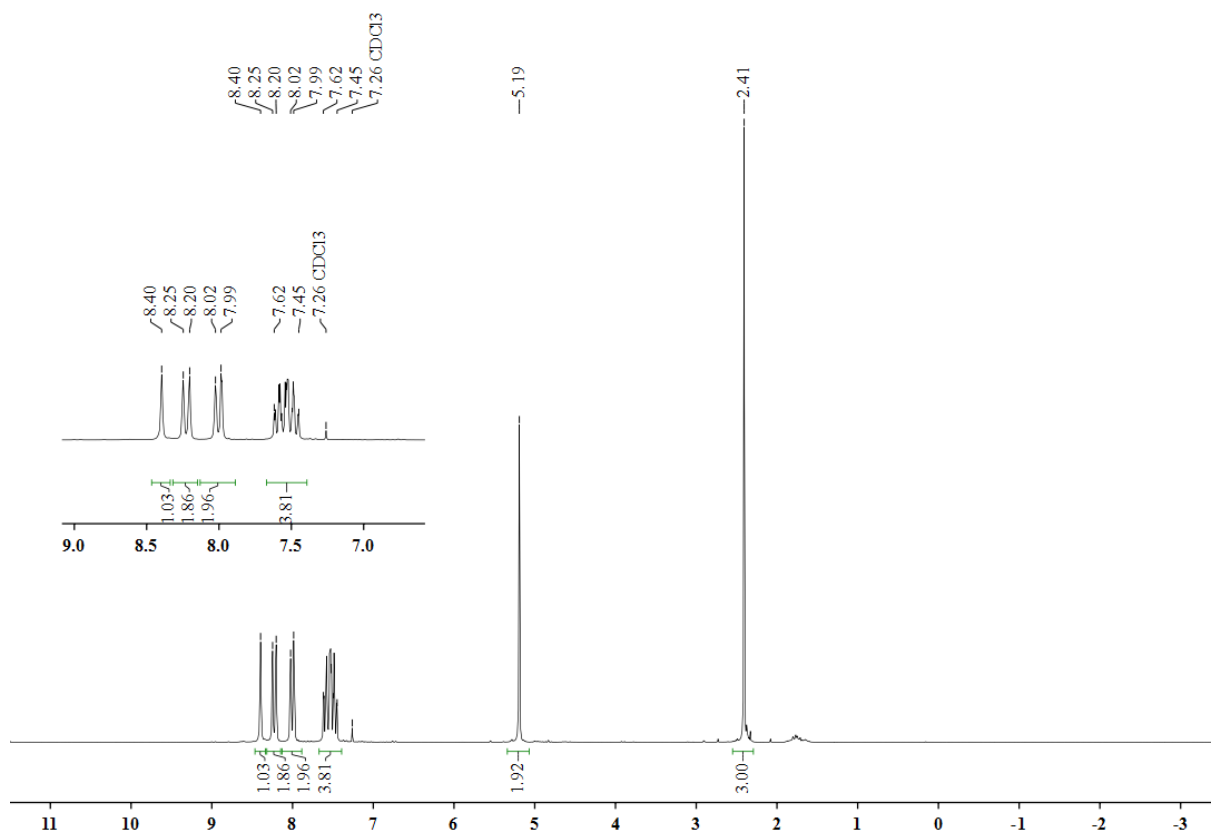


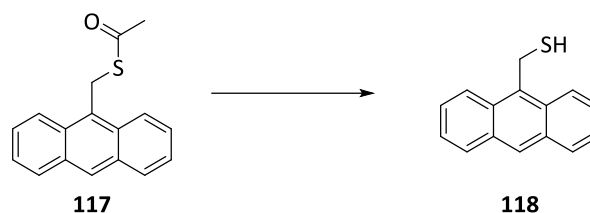
S-(9-ANTHRACENYLMETHYL) ETHANTHIOAT (117)

To a solution of 3.00 g (11.1 mmol) 9-(bromomethyl)anthracene (**110**), in 30 ml THF, was added K_2CO_3 (2.29 g, 16.6 mmol) and 1.60 ml (22.1 mmol) thioacetic acid. The mixture was stirred at room temperature for 12 hours under Ar. Afterwards 15 ml water were added and the resulting precipitate was filtrated. The solid was dried in vacuo (60 °C, 1 hour) to yield 2.89 g (98 %) of the product **117** as a light-yellow solid with mp. 103 °C (lit. 104 °C^[138]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[138]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 ppm (s, 2 H, C(O)CH₂), 5.19 (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.45-7.62 (m, 4 H, Anthr-H), 7.99-8.02 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.20-8.295 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.40 (s, 1 H, Anthr-H).



9-MERCAPTOMETHYLANTHRACENE (118)

Method A

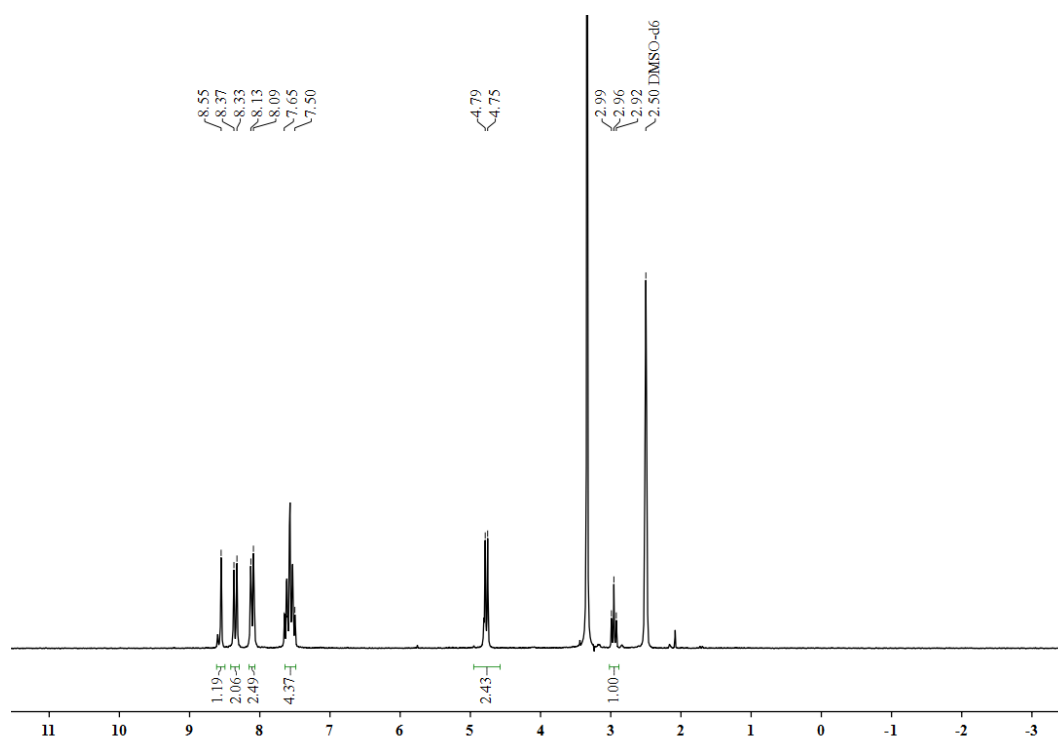
560 mg (2.10 mmol) *S*-(9-anthracenylmethyl) ester ethanthioic acid (**117**) was dissolved in 2.20 ml dry MeOH and argon was bubbled through the solution for 15 minutes. A solution of sodium hydrosulphide (118 mg, 2.10 mmol), in 2.20 ml MeOH was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours under argon. Afterwards a solution of NH₄Cl (225 mg, 4.20 mmol) in 2.20 ml water was added to the reaction mixture and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 10 ml). The combined organic layers were washed once with brine and dried over MgSO₄. After filtration and distillation of the solvent a yellow solid was obtained. The solid was dried in vacuo (80 °C, 1 hour) to yield 140 mg (30 %) of the product **118** as a yellow solid with mp. 175 °C (lit. 174 °C^[138]).

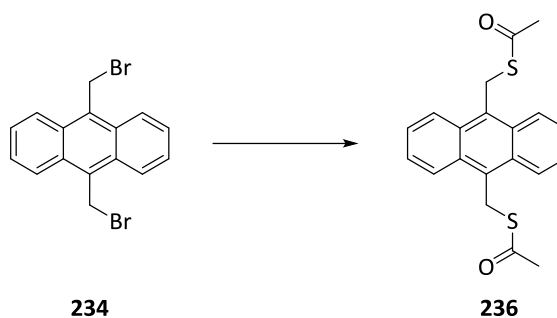
Method B

A mixture of 1.80 g (6.74 mmol) *S*-(9-anthracenylmethyl) ester ethanthioic acid (**117**) and 931 mg (6.74 mmol) K₂CO₃ in 115 ml MeOH was stirred for 3 days at RT. After the addition of 37 ml of a 5 % aqueous HCl solution a solid was precipitated. The solid was filtrated and the solution was extracted with DCM (3 x 140 ml). The combined organic phases were washed once with brine and dried over MgSO₄, filtrated and the solvent was removed in vacuo. The solid was dried in vacuo (80 °C, 1 hour) to yield 1.05 g (69 %) of the product **118** as a yellow solid with mp 175 °C (lit. 174 °C^[138]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[138]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.92-2.99 ppm (t, J = 6.9 Hz, 1 H, SH), 4.75-4.79 (d, J = 7.0 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 7.50-7.65 (m, 4 H, Anthr-H), 8.09-8.13 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.33-8.37 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.55 (s, 1 H, Anthr-H).



S, S'-(9,10-ANTHRACENYLMETHYL) ETHANTHIOAT (236)

To a solution of 2.00 g (5.52 mmol) of the anthracene **236**, in 15 ml THF, was added K_2CO_3 (1.30 g, 16.6 mmol) and 974 μ l (13.8 mmol) thioacetic acid. The mixture was stirred at room temperature for 12 hours under Ar. Afterwards 10 ml water were added and the resulting precipitate was filtrated. The solid was dried in vacuo (60 °C, 1 hour) to yield 1.78 g (91 %) of the product **238** as a light-yellow solid with mp. 102 °C.

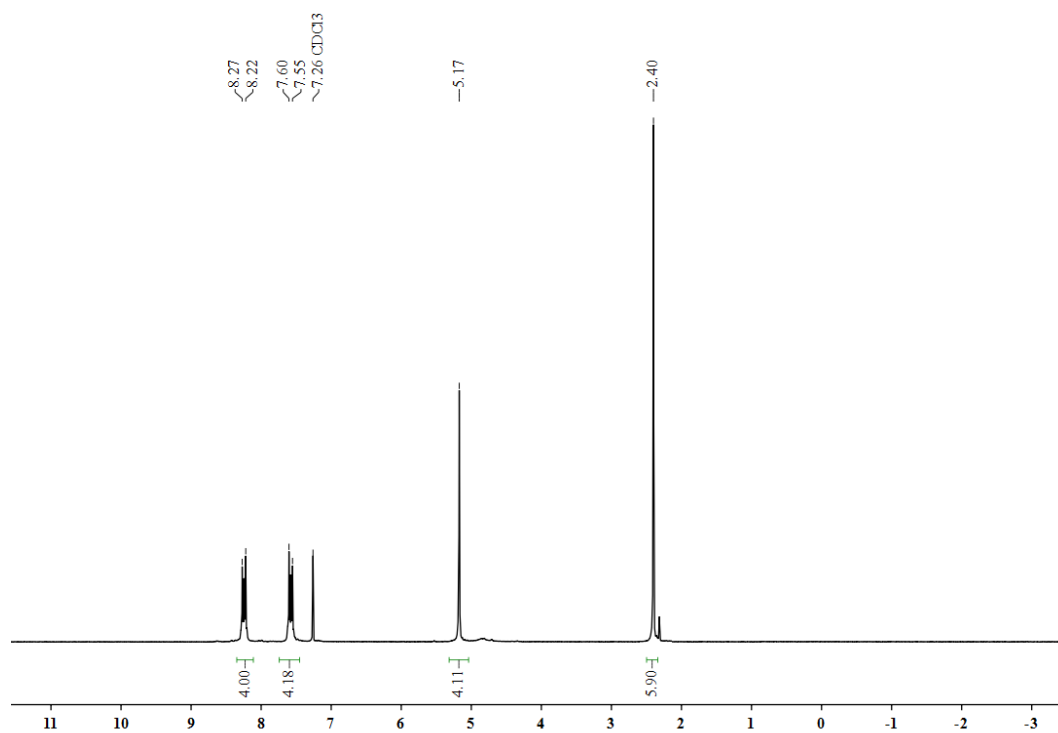
Elemental analysis for $C_{18}H_{14}O_2S_2$ (326.43 g/mol):

Calculated: C 67.77, H 5.12, O 9.03, S 18.02

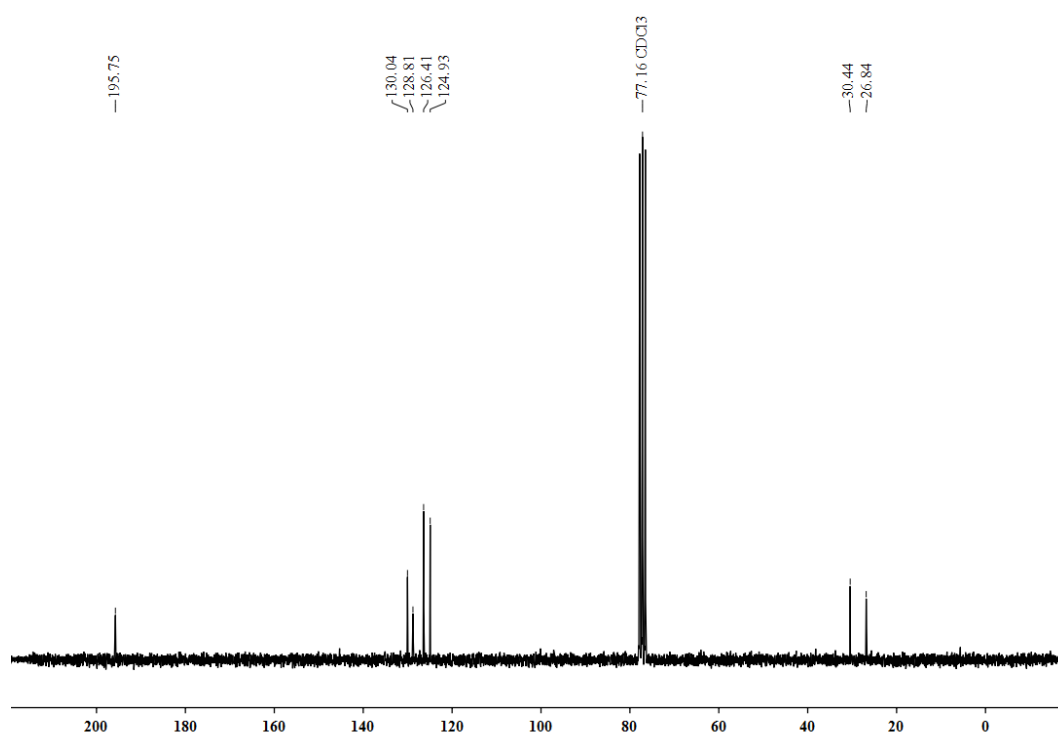
Found: C 67.00, H 5.01, O 9.00, S 18.79

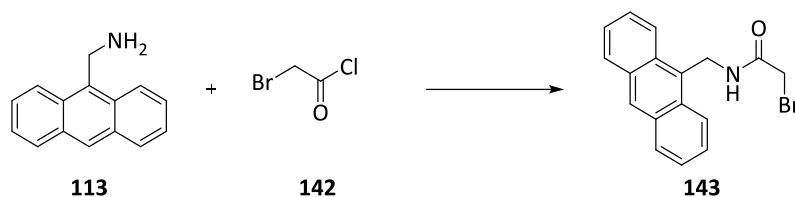
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (10) $[M]^+$, 279 (17) $[M-C_2H_3OS]^+$, 237 (12) $[M-C_4H_6O_2S]^+$, 205 (40) $[M-C_4H_6O_2S]^+$, 191 (75) $[M-C_5H_8O_2S_2]^+$, 178 (11) $[M-C_6H_{10}O_2S_2]^+$, 43 (100) $[M-C_{18}H_{15}OCS_2]^+$.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.40 ppm (s, 6 H, $C(O)CH_3$), 5.17 (s, 4 H, Ar- CH_2), 7.55-7.60 (m, 4 H, Anthr- H), 8.22-8.27 (m, 4 H, Anthr- H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.8$ ppm (Ar-CH₂), 30.4 (CH₃), 124.9 (Anthr-C), 126.4 (Ar-C-CH₂S), 128.8 (Ar-C), 130.0 (Ar-C), 195.8 (S-CO).



2-BROMO-N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL) ACETAMID (143)

300 mg (1.45 mmol) of the anthracene **113** were mixed with 800 mg (5.79 mmol) K₂CO₃. The mixture was suspended into a mixture 1:1 mixture of EA (58 ml) and water (58 ml). Bromoacetyl chloride (**142**), 181 μ l, 2.17 mmol) was dissolved in 4.80 ml EA and was added dropwise into the reaction mixture. The reaction was left to stir for 2 hours at RT. The organic layer was isolated, dried over MgSO₄, filtrated. The solvent was removed under reduced pressure to yield the product **143** as a light-yellow solid (437 mg, 92 %) with mp. 98 °C.

Elemental analysis for C₁₇H₁₄BrNO (328.21 g/mol):

Calculated: C 62.21, H 4.30, N 4.27

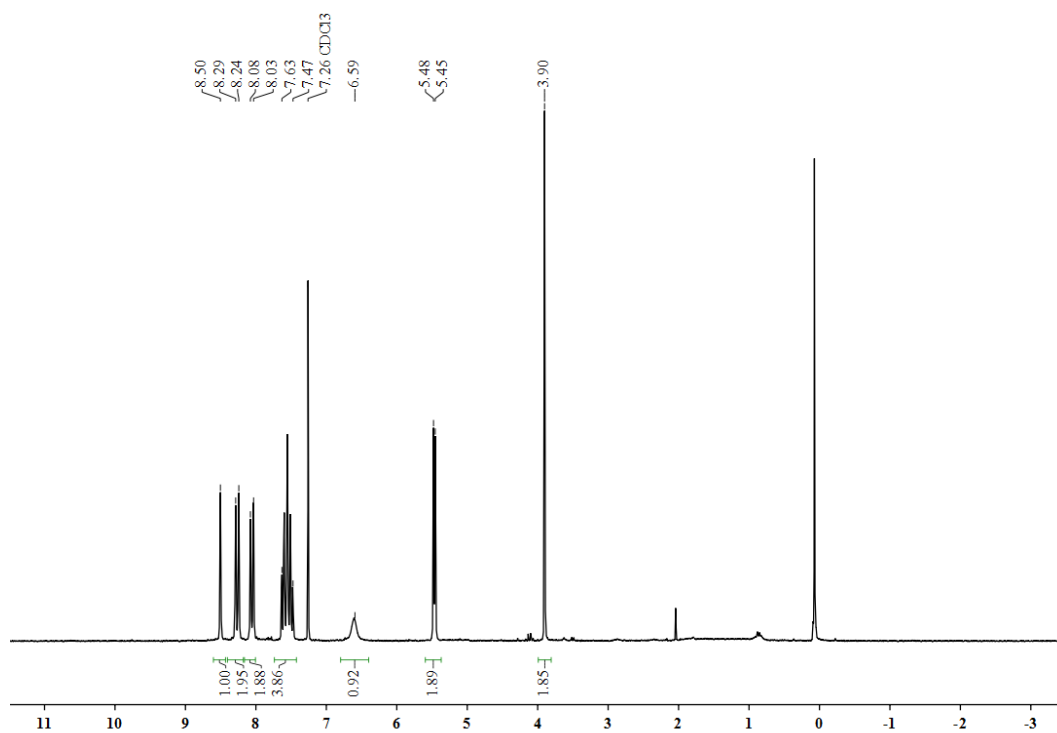
Found: C 62.18, H 4.31, N 4.36

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3285 cm⁻¹ (w), 3038 (w), 1629 (m), 1537 (m), 1528 (m), 1497 (w), 1475 (w), 1440 (w), 1397 (w), 1335 (w), 1297 (w), 1204 (w), 1196 (w), 1149 (w), 1049 (w), 987 (w), 956 (w), 878 (m), 863 (w), 832 (m).

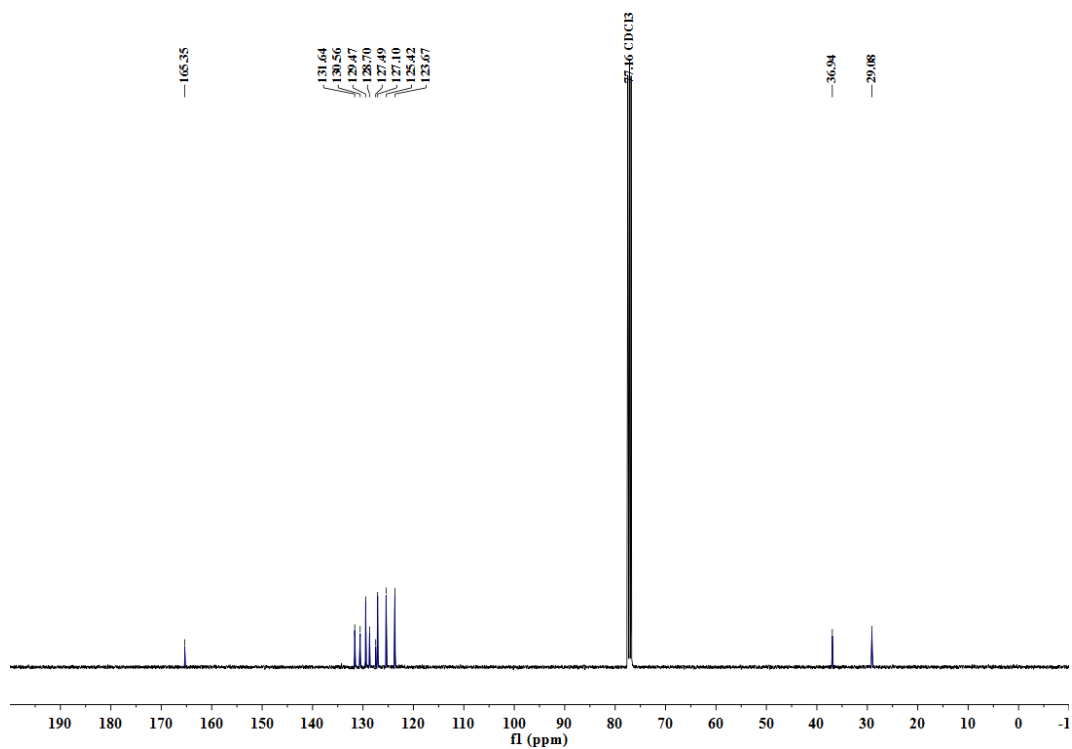
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 220 nm (4.54), 255 (5.51), 348 (3.94), 366 (4.21), 386 (4.20).

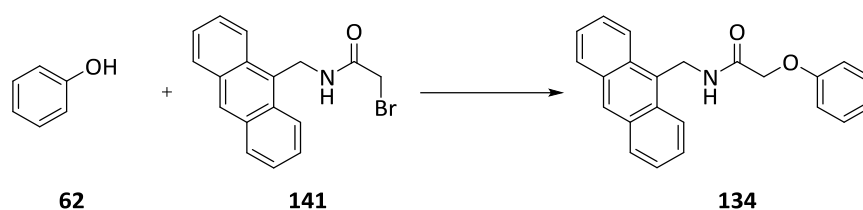
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 (2) [M]⁺, 235 (16) [M-Br]⁺, 208 (13) [M-CBrO]⁺, 191 (100) [M-CHBrNO]⁺, 179 (27) [M-C₂H₃BrNO]⁺.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 ppm (s, 2 H, Br-CH₂), 5.45-5.48 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 6.59 (brs, 1 H, NH), 7.47-7.63 (m, 4 H, Anthr-H), 8.03-8.08 (d, J = 9.1 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.24-8.29 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.50 (s, 1 H, Anthr-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 29.8 ppm (COCH₂Br), 36.9 (Ar-CH₂), 123.7 (Ar-C₁₀), 125.4 (Ar-C_{3,6}), 127.1 (Ar-C_{2,7}), 127.4 (Ar-C_{1,8}), 128.8 (Ar-C_{4,5}), 129.5 (Anthr-C), 130.6 (Anthr-C), 131.6 (Ar-C₉), 165.4 (-NH-C(=O)CH₂Br).



2-PHENOXY-N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)ACETAMID (134)

The synthesis of **134** was conducted according to **GP 2** with 1.76 g (12.8 mmol) **143** and 1.00 g (10.6 mmol) phenol (**62**) in 108 ml DMF. The reaction mixture was heated to 80 °C. After the reaction time the reaction mixture was cooled down to room temperature and poured into water. The mixture was extracted with EA (3 x 100 ml), the combined organic phase was washed once with water (100 ml) and once with brine (100 ml). The yellow solution was dried over MgSO₄ and filtered. The yellow filtrate was evaporated to dryness. The brown crude product was purified by column chromatography (PE/EA (10:1) → EA) to yield the product **134** as a yellow solid (*R_f*: 0.26 (EA), 3.43 g (95 %)) with mp. 110 °C.

Elemental analysis for **C₂₉H₁₉NO₂** (341.41 g/mol):

Calculated: C 80.92, H 5.61, N 4.10

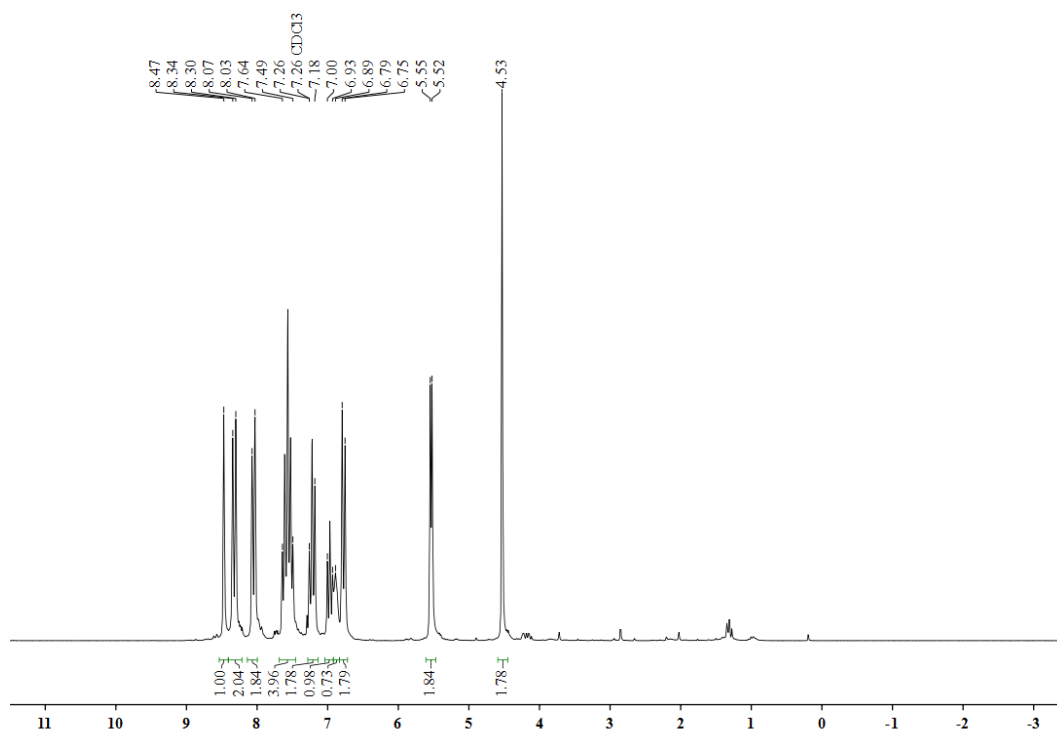
Found: C 80.33, H 5.17, N 4.74

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 341.1 (100) [M], 265.1 (2) [M-Ph]⁺, 248.1 (35) [M-PhO]⁺, 234.1 (10) [M-PhOCH₂]⁺, 205.1 (54) [M-PhOCH₂CO]⁺, 191.1 (85) [M-C₈H₈NO₂]⁺, 178.1 (25) [M-C₉H₁₀NO₂]⁺, 152.1 (16) [M-C₁₅H₁₁]⁺, 107.0 (5) [M-C₁₆H₁₂NO]⁺, 77.0 (22) [M-C₁₇H₁₄NO₂]⁺.

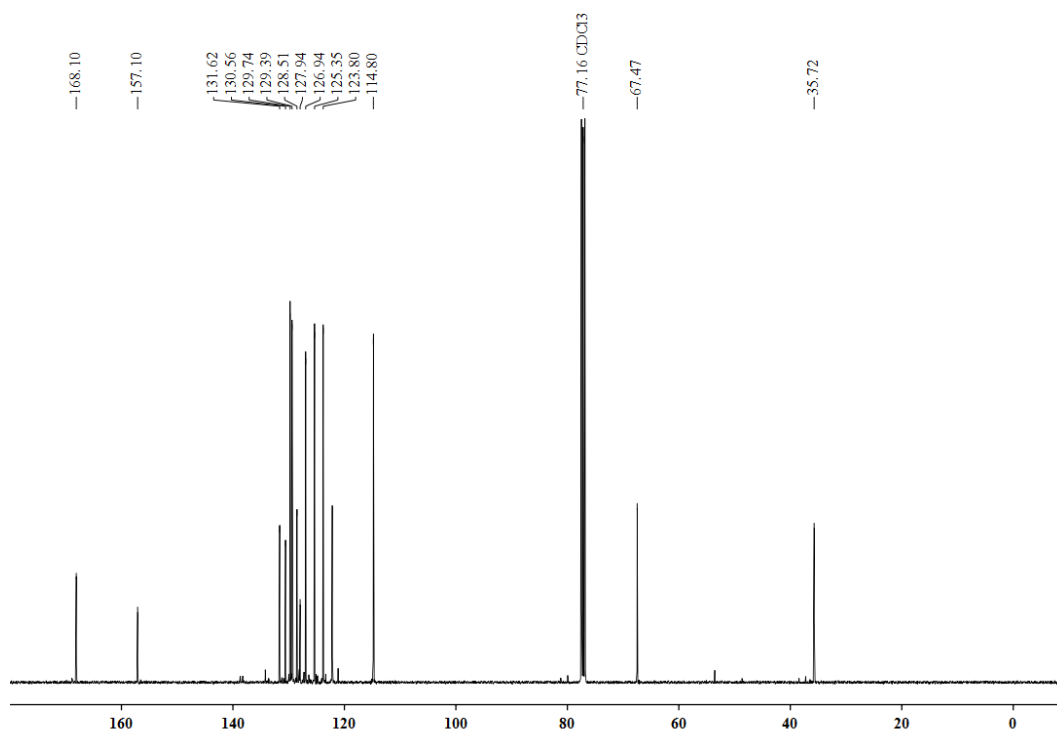
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm⁻¹ (w), 3279 (m), 3049 (w), 1647 (s), 1599 (m), 1591 (w), 1543 (m), 1494 (m), 1446 (w), 1431 (w), 1379 (w), 1332 (w), 1308 (w), 1219 (s), 1174 (w), 1094 (w), 1047 (w), 1040 (w), 991 (w), 949 (w).

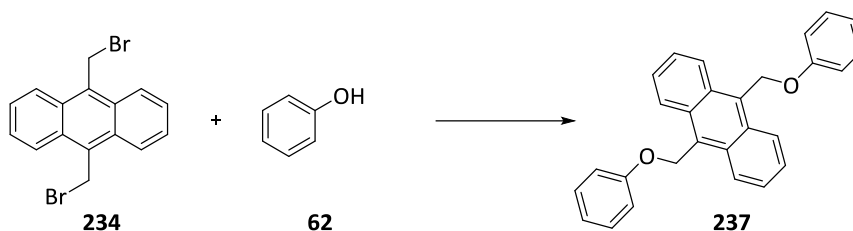
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 257 nm (5.39), 275 (5.38), 367 (3.67), 386 (3.73).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.53 ppm (s, 2 H, O-CH₂), 5.52-5.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 6.75-6.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H), 6.79 (m, 1 H, NH), 6.93-7.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ar-H), 7.19-7.26 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.49-7.64 (m, 4 H, Anthr-H), 8.03-8.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.30-8.34 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.47 (s, 1 H, Anthr-H).



^{13}C NMR (75.1 MHz, CDCl_3): δ = 35.7 ppm (Anth- CH_2), 67.5 (Ar-O- CH_2), 114.8 (Ar- C_o), 122.2 (Ar- C_p), 123.8 (Anthr- C_{10}), 125.3 (Anthr- $\text{C}_{2,3,6,7}$), 126.9 (Anthr- $\text{C}_{1,8}$), 127.9 (Anthr-C), 128.5 (Anthr- $\text{C}_{4,5}$), 129.4 (Ar- $m\text{C}$), 130.6 (Anthr-C), 131.6 (Anthr- C_9), 157.1 (Ar-C), 168.9 (O- CH_2 -C(O)-NH).



9,10-BIS(PHENOXYMETHYL)ANTHRACENE (237)

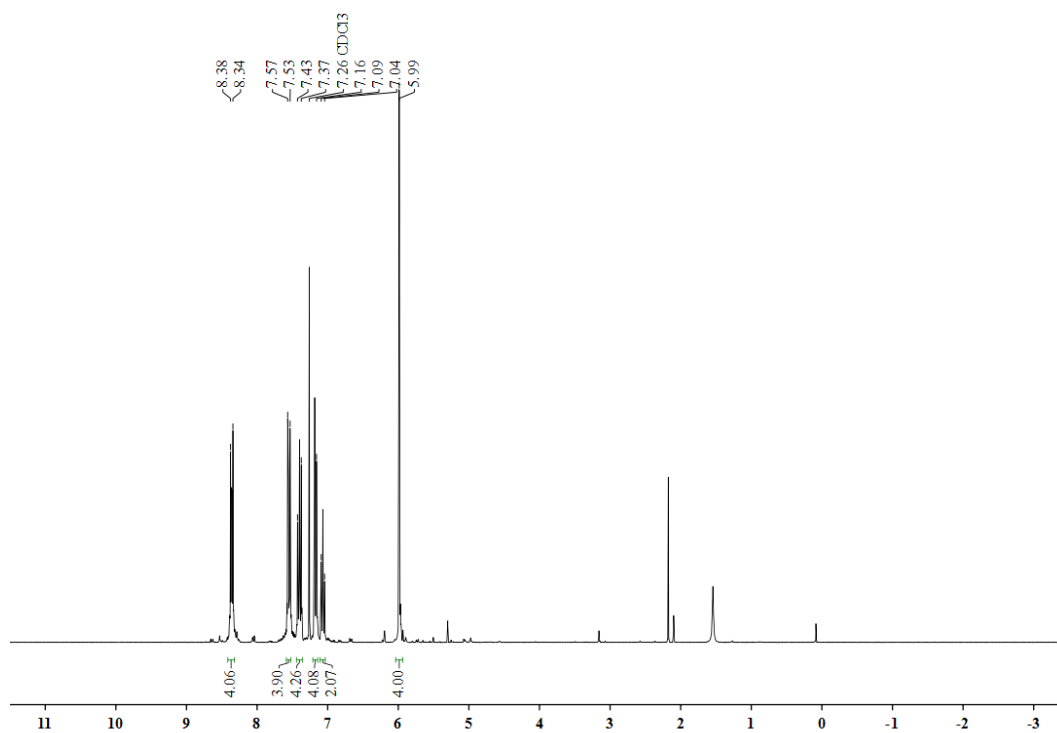
A solution of 776 mg (8.24 mmol) phenol (**62**), 1.14 g (8.24 mmol) K_2CO_3 and 1.50 g (4.12 mmol) of the anthracene **236** in 33 mL acetone was refluxed for 20 hours. The reaction mixture was poured into 100 ml iced-water and the precipitate was filtered. The brown solid was dried in vacuo (1 hour, 80 °C, 1.2×10^{-1} bar) to yield the product **238** as a light brown solid (1.01 g, 63 %) with mp. 241 °C.

HRMS (EI): m/z calcd for $C_{28}H_{22}O_2$: 390.1620; found: 390.1620

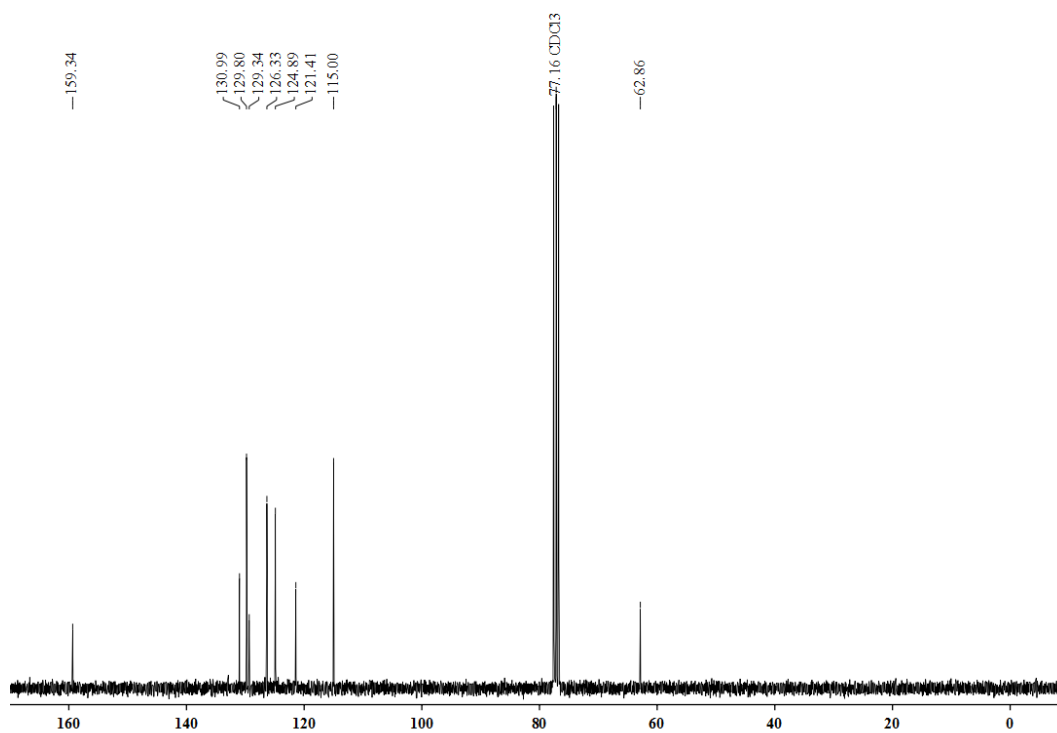
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 2891 (w), 1598 (m), 1583 (w), 1475 (m), 1444 (w), 1346 (w), 1297 (w), 1227 (s), 1223 (s), 1065 (m), 1080 (w), 1033 (w), 1030 (m), 1014 (s), 995 (m), 886 (w), 847 (s), 747 (s), 685 (s).

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 258 nm (5.23), 275 (5.24), 367 (2.50), 386 (2.50).

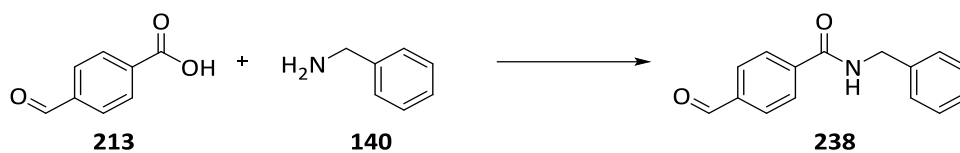
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.99 ppm (s, 4 H, O- CH_2), 7.04-7.09 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, Ar- H), 7.16-7.18 (d, J = 7.7 Hz, 4 H, Ar- H), 7.37-7.43 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, Ar- H), 7.53-7.57 (dd, J = 6.9, 3.2 Hz, 4 H, Anthr- H), 8.34-8.38 (dd, J = 6.9, 3.3 Hz, 4 H, Anthr- H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 62.9 ppm (Anthr- CH_2), 115.0 (Ar-C), 121.4 (Ar-C), 124.9 (Anthr-C), 126.3 (Anthr-C), 129.3 (Anthr- C_q), 129.8 (Ar-C), 131.0 (Anthr- C_q), 159.3 (Ar- C_q).



6.2.4 SYNTHESSES OF ALDEHYDES

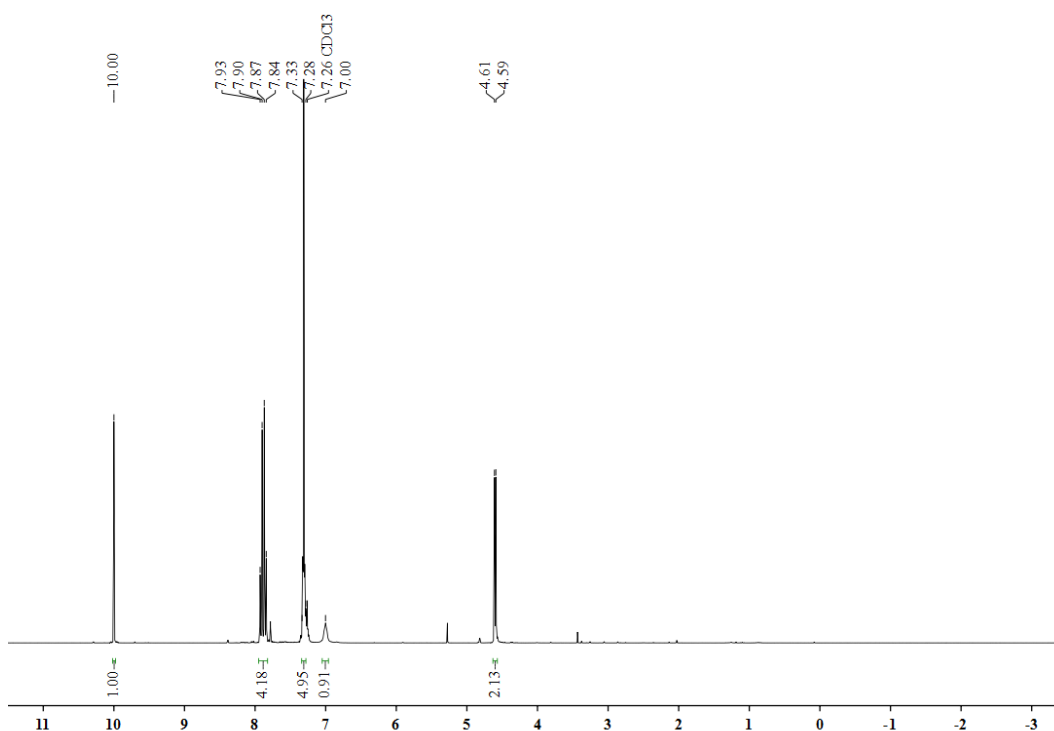
4-formyl-N-(phenylmethyl) benzamide (238)

300 mg (2.00 mmol) of the aldehyde **213** and 4.43 ml of a 0.45 M solution of HOBT in DMF were stirred for 15 minutes under argon. Afterwards 4.20 ml of a 0.45 M solution of HBTU in DMF and 3.50 ml of a 1.2 M solution of DIPEA in DCM were added. After 60 seconds of stirring at room temperature 327 μ l (3.00 mmol) of the amine **140** were added rapidly and the reaction was stirred for 4 hours at room temperature. Petroleum ether was added to precipitate the product **238** as a colorless solid (286 mg, 60 %) with mp. 96 °C.

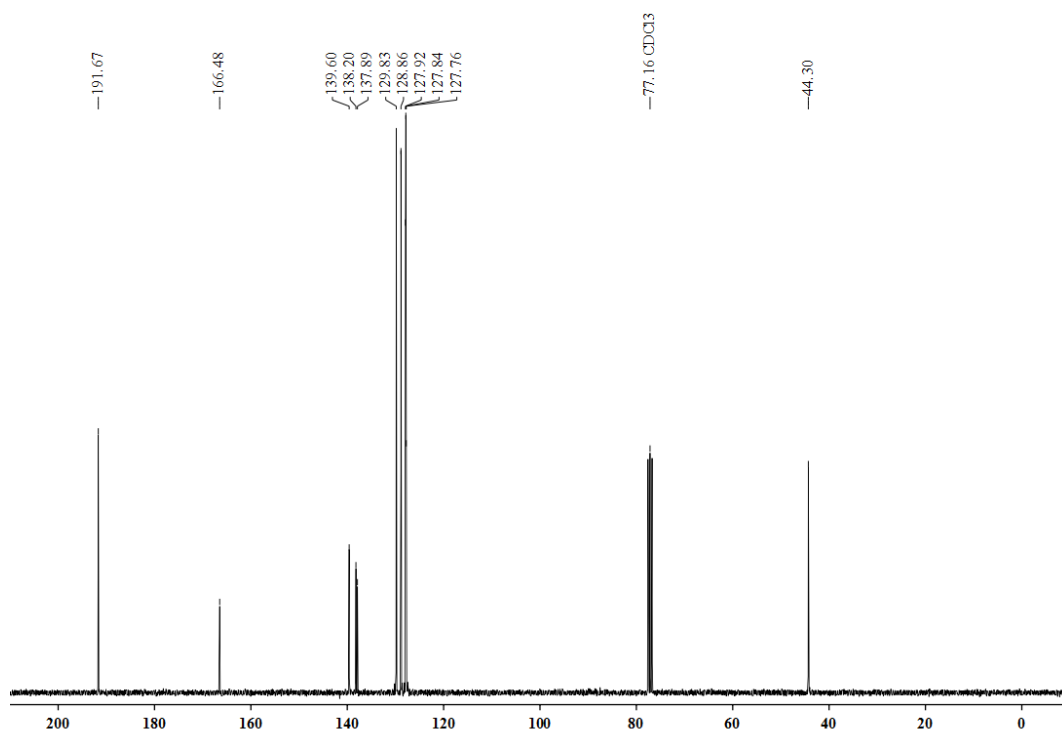
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 239.1 (100) $[M]^+$, 210.1 (7) $[M-CHO]^+$, 133.1 (75) $[M-PhCH_2N]^+$, 106.1 (39) $[M-C_8H_5O_2]^+$, 91.0 (33) $[M-C_8H_6NO_2]^+$, 77.0 (40) $[M-C_9H_8NO_2]^+$.

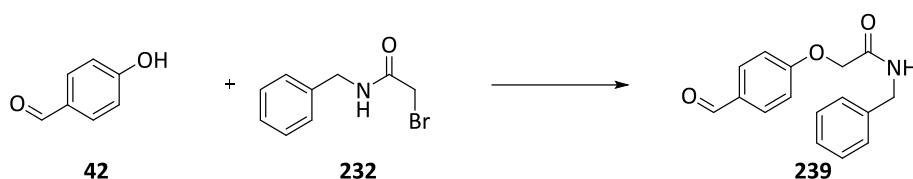
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm^{-1} (w), 3026 (w), 2965 (w), 2346 (w), 1986 (w), 1729 (s), 1632 (m), 1545 (m), 1537 (m), 1485 (m), 1442 (w), 1415 (w), 1363 (m), 1319 (w), 1293 (w), 1232 (m), 1206 (s), 1137 (w), 1058 (w), 1023 (w).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.59-4.61 ppm (d, J = 5.7 Hz, 2 H, NH- CH_2), 7.00 (m, 1 H, NH), 7.28-7.33 (m, 5 H, Ar- H), 7.84-7.93 (dd, J = 8.4, 9.1 Hz, 4 H, Ar- H), 10.00 (s, Ar-CHO).



^{13}C NMR (75.1 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 44.3$ ppm (Ar-CH₂), 127.8 (Ar-C), 127.8 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 128.9 (Ar-C), 129.8 (Ar-C), 137.9 (Ar-C), 138.2 (Ar-C), 139.6 (Ar-C), 166.5 (Ar-C(O)-NH), 191.7 (Ar-CHO).

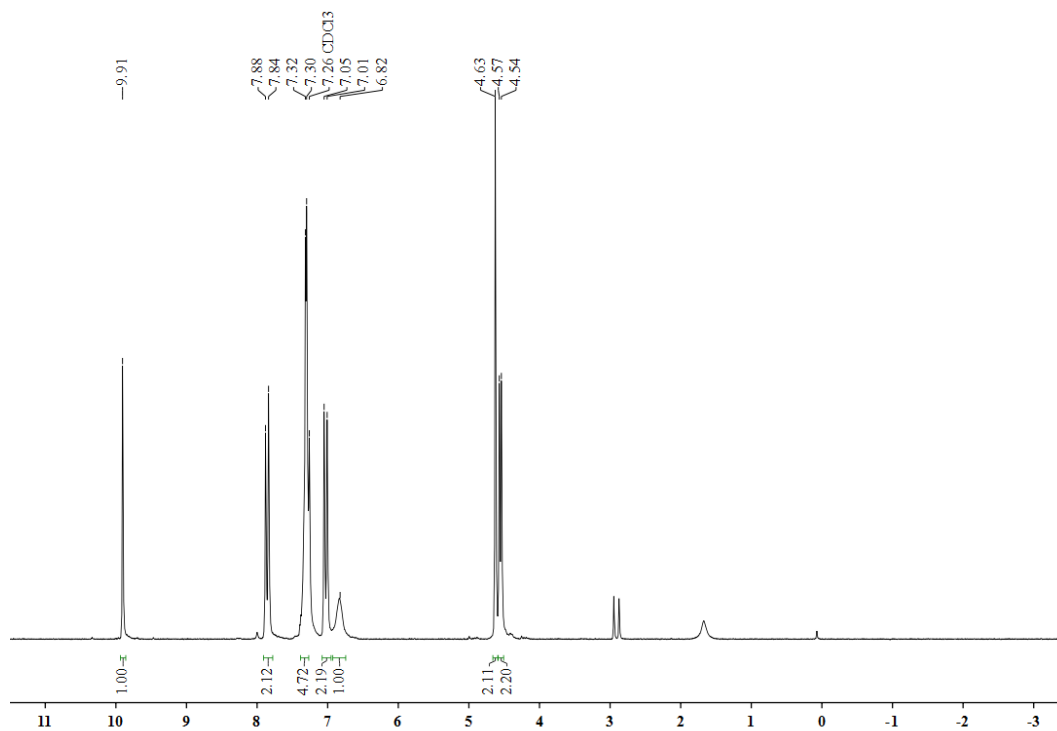


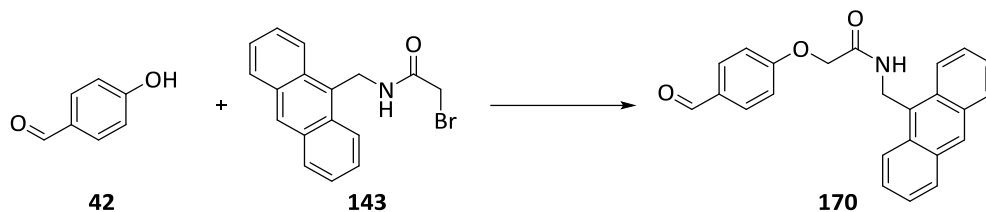
N-BENZYL-2-(4-FORMYLPHENOXY) ACETAMID (239)

The synthesis of **239** was conducted according to **GP 2** with 2.20 g (18.0 mmol) 4-Hydroxy-benzaldehyde (**42**) and 5.00 g (21.9 mmol) **232** in 183 ml DMF. After the reaction time the mixture was poured in water. The suspension was filtered off to yield the precipitated product **239** as a colorless solid (1.34 g, 28 %) with mp. 98 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[270]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.54-4.57 ppm (d, J = 5.9 Hz, 2 H, Ar-CH₂), 4.63 (s, 2 H, Ar-CO-CH₂), 6.82 (s, 1 H, NH), 7.01-7.05 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, ArH), 7.30-7.32 (m, 5 H, Ar-H), 7.84-7.88 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 9.91 (s, 1 H, ArCHO).



***N*-(ANTHRACEN-9-YLMEHTYL)-2-(4-FORMYLPHENOXY) ACETAMIDE (170)**

The synthesis of **170** was conducted per **GP 2** with 968 mg (2.95 mmol) **143**, 300 mg (2.46 mmol) 4-hydroxybenzaldehyd (**42**) in 25.0 ml DMF. After the reaction time the reaction mixture was cooled down to room temperature and 10 ml DCM were added. The solution was washed with 1 M NH₄Cl (2x8.00 ml) and once with water (7.00 ml). The organic phase was dried over MgSO₄, filtrated and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (DCM (100 % →DCM/EA (10:1)) to yield the product **170** ($R_f = 0.37$ DCM/EA (100:1)) as a light-yellow solid (764 mg, 84 %) with mp. 139 °C.

Elemental analysis for **C₂₉H₁₉NO₃** (369.17 g/mol):

Calculated: C 78.30, H 5.18, N 3.79

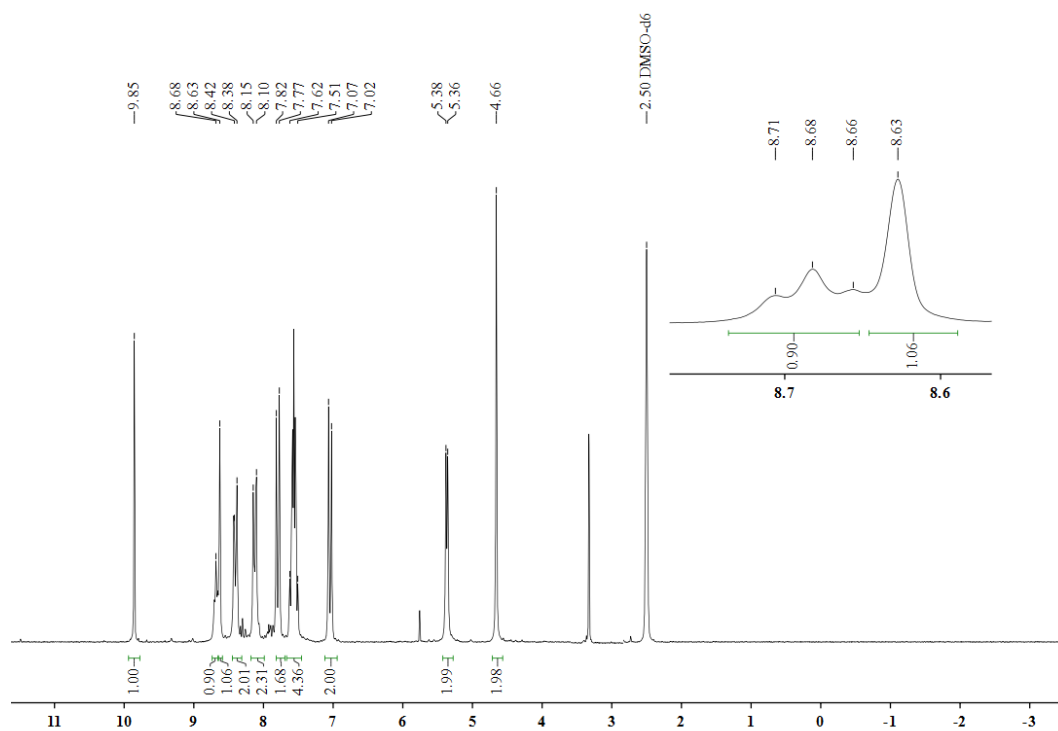
Found: C 78.36, H 4.81, N 3.93

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (15) [M]⁺, 248 (8) [M-C₇H₅O₂]⁺, 208 (80) [M-C₉H₇O₃]⁺, 194 (35) [M-C₉H₈NO₃]⁺, 180 (72) [M-C₁₅H₁₂]⁺, 165 (31) [M-C₁₅H₁₂N]⁺, 84 (81) [M-C₂₁H₁₃O]⁺, 76 (25) [M-C₂₃H₁₉NO₂]⁺, 66 (100) [M-C₁₉H₁₄NO₃]⁺.

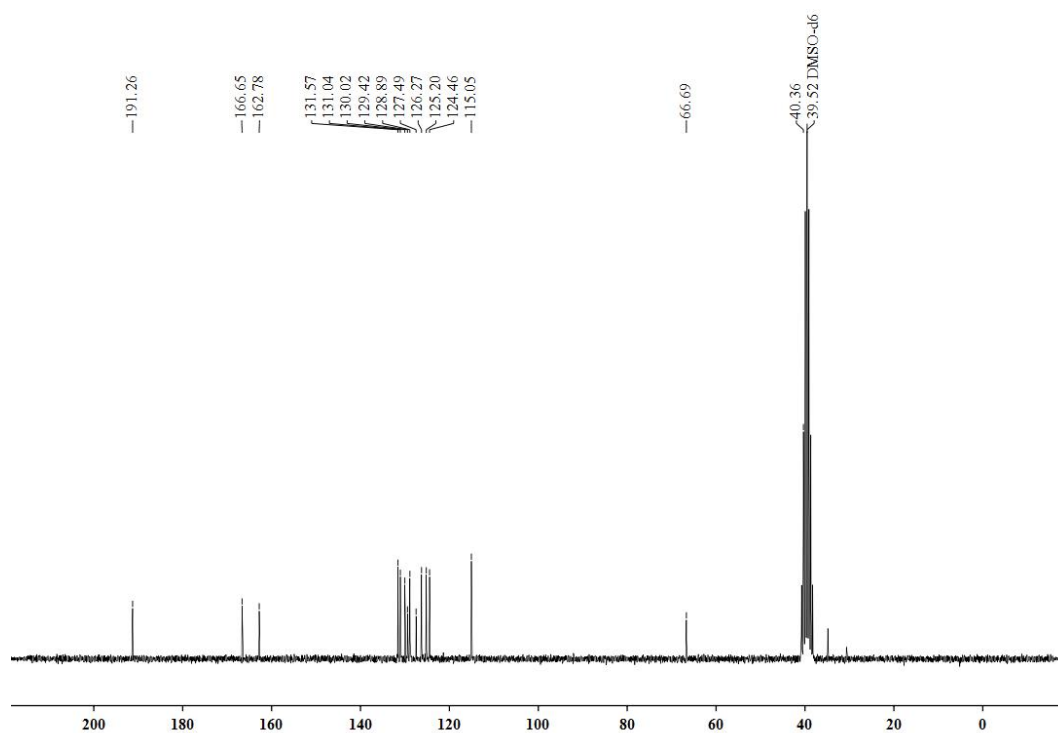
IR (KBr): 3275 cm⁻¹ (w), 3042 (w), 1651 (s), 1598 (w), 1587 (w), 1537 (m), 1524 (s), 1492 (s), 1445 (m), 1308 (w), 1217 (s), 1173 (w), 1092 (w), 1045 (w), 991 (w), 953 (w), 885 (w), 862 (w), 837 (w), 784 (w).

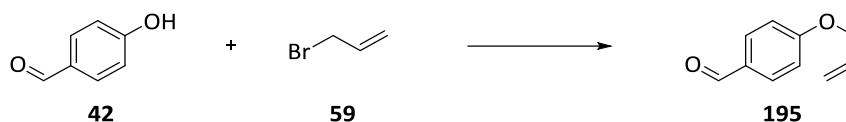
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 257 nm (5.43), 275 (5.45), 367 (3.60), 386 (3.57).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.66 ppm (s, 2 H, Ar-O-CH₂), 5.36-5.38 (d, J = 5.1 Hz, 2 H, Anthr-CH₂), 7.02-7.07 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H), 7.51-7.62 (m, 4 H, Anthr-H), 7.77-7.82 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.10-8.15 (d, J = 6.9 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.38-8.42 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Anthr-H), 8.63 (s, 1 H, Anthr-H), 8.66-8.71 (t, J = 5.0 Hz, 1 H, NH), 9.85 (s, 1 H, Ar-CHO).



¹³C NMR (100.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 40.4 ppm (Anthr-CH₂), 66.7 (Ar-O-CH₂), 115.1 (Ar-C_m), 124.5 (Anthr-C), 125.3 (Anthr-C), 126.3 (Anthr-C), 127.5 (Anthr-C), 128.9 (Anthr-C), 129.4 (Ar-C), 130.0 (Anthr-C), 131.0 (Anthr-C), 131.8 (Ar-C), 162.8 (Ar-C), 166.7 (CH₂-C(O)-NH), 191.3 (Ar-CHO).

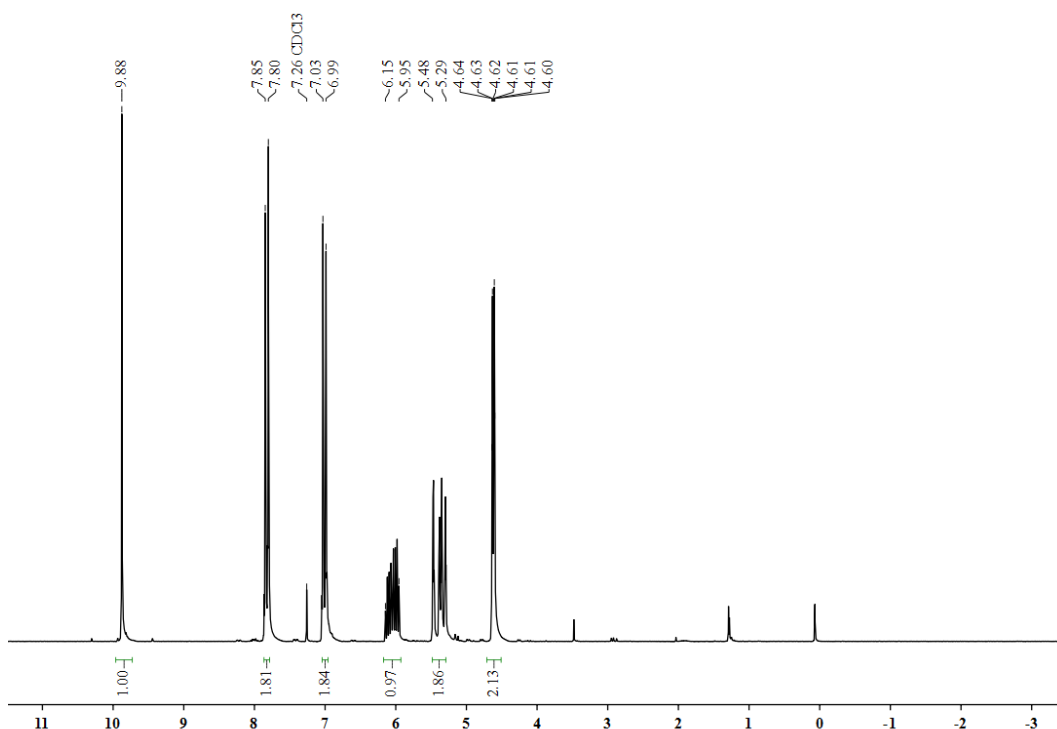


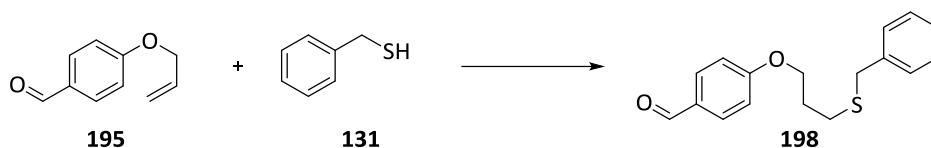
4-ALLYLOXYBENZALDEHYDE (195)

The synthesis of **195** was conducted according to **GP 2** with 10.0 g (81.9 mmol) 4-hydroxybenzaldehyde (**42**) and 14 ml (164 mmol) allyl bromide (**59**) in 40 ml DMF. After the reaction time the reaction mixture was cooled down to room temperature and 10 ml DCM were added and washed with 7.50 ml 1 M NH_4Cl and 7.00 ml water. The organic phase was dried over MgSO_4 and filtrated. The solvent was removed under reduced pressure. The remaining oil was distilled (115 °C, 1.4×10^{-1} bar) to yield the product **195** as a colorless oil (11.9 g, 90 %).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.60-4.64 ppm (dt, J = 5.3, 3.0 Hz, 2 H, O- CH_2), 5.29-5.49 (m, 2 H, H_2 -CCH), 5.95-6.15 (m, 1 H, H_2CCH), 6.99-7.03 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar- H), 7.80-7.85 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar- H), 9.88 (s, 1H, Ar- CHO).



4-(3-(BENZYLTHIO)PROPOXY) BENZALDEHYDE (198)

Benzyl mercaptan (**131**, 290 μ l, 2.47 mmol) and AIBN (101 mg, 0.62 mmol) were added to a solution of 4-(allyloxy) benzaldehyde (**195**, 190 μ l, 1.23 mmol) in 12.4 ml abs. toluene. The reaction mixture was refluxed for 8 hours, afterwards a second amount of AIBN (101 mg, 0.62 mmol) were added and the mixture was refluxed for further 8 hours. After cooled to RT the solvent was removed under reduced pressure. The excess benzyl mercaptan (Kugelrohr oven, 120 °C for 2 h) was distilled off to yield the product **198** (201 mg, 57 %) as a yellow oil.

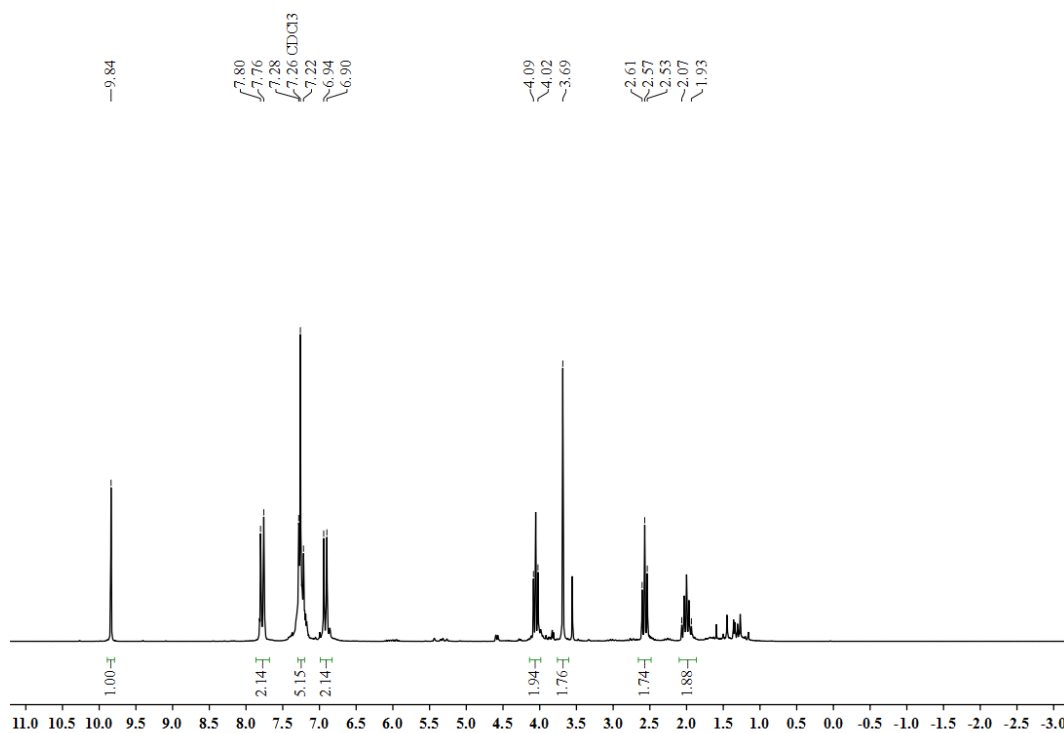
Elemental analysis for $C_{17}H_{18}O_2S$ (286.39 g/mol):

Calculated: C 71.30, H 6.34, S 11.19

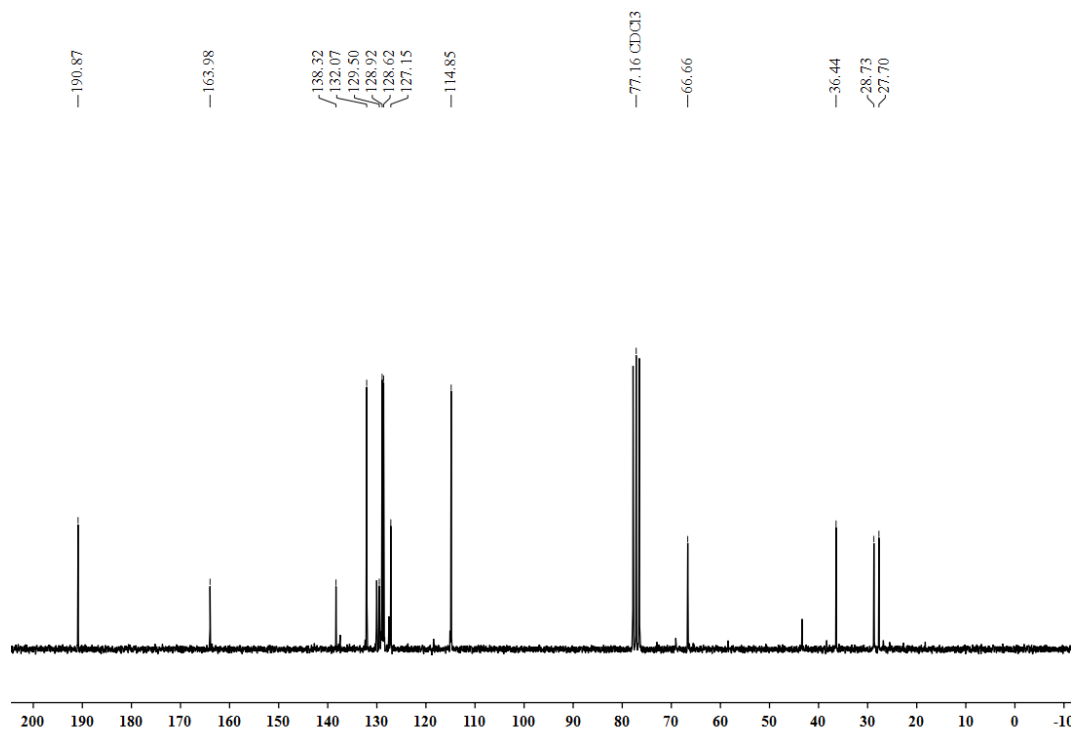
Found: C 70.52, H 6.18, S 12.17

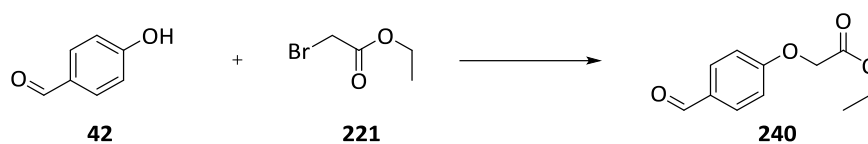
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (15) $[M]^+$, 165 (27) $[M-C_7H_5O_2]^+$, 123 (17) $[M-C_7H_{11}O_2]^+$, 91 (100) $[M-C_{11}H_{14}OS]^+$.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93-2.07 ppm (m, 2 H, SCH_2-CH_2), 2.53-2.61 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, $S-CH_2$), 3.69 (s, 2 H, CH_2S), 4.02-4.09 (t, J = 6.1 Hz, 2 H, OCH_2), 6.90-6.92 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H), 7.22-7.28 (m, 5 H, Ar-H), 7.76-7.80 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 9.84 (s, 1 H, Ar-CHO).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 27.7 ppm (S- CH_2 - CH_2), 28.7 (S- CH_2 - CH_2), 36.4 (Ph- CH_2 -S), 66.7 (ArO- CH_2), 114.9 (Ar-C), 127.2 (Ar-C), 128.9 (Ar-C), 129.5 (Ar-C), 132.1 (Ar-C), 138.1 (C-S CH_2), 190.9 (Ar-CHO).

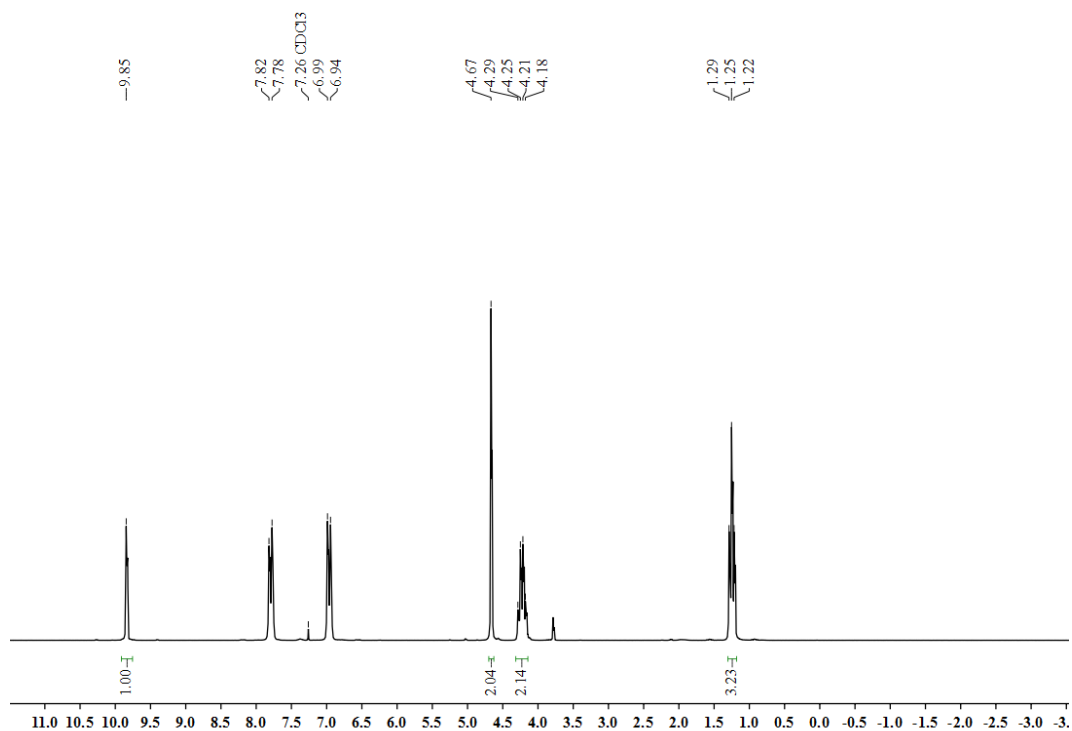


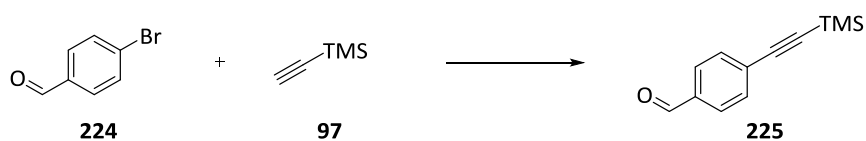
ETHYL-2-(4-FORMYLPHENOXY) ACETATE (240)

The synthesis of **240** was conducted per **GP 2** with 5.00 g (40.9 mmol) 4-hydroxybenzaldehyde (**42**) in 31.5 ml acetone with 5.40 ml (49.1 mmol) ethyl bromoacetate (**221**). After the reaction time the mixture was poured into 20.0 ml water and the solution was extracted three times with DCM (25 ml). The combined organic phases were washed with brine (30 ml) and dried over MgSO_4 . After the filtration the solvent was removed under reduced pressure to yield the product **239** (8.37 g, 98 %) as a light-yellow oil.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[271]

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.22-1.29 ppm (t, J = 7.1 Hz, 3 H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 4.18-4.29 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.67 (s, 2 H, $\text{O-CH}_2\text{-OAr}$), 6.94-6.99 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.78-7.82 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H), 9.85 (s, 1 H, Ar-CHO).

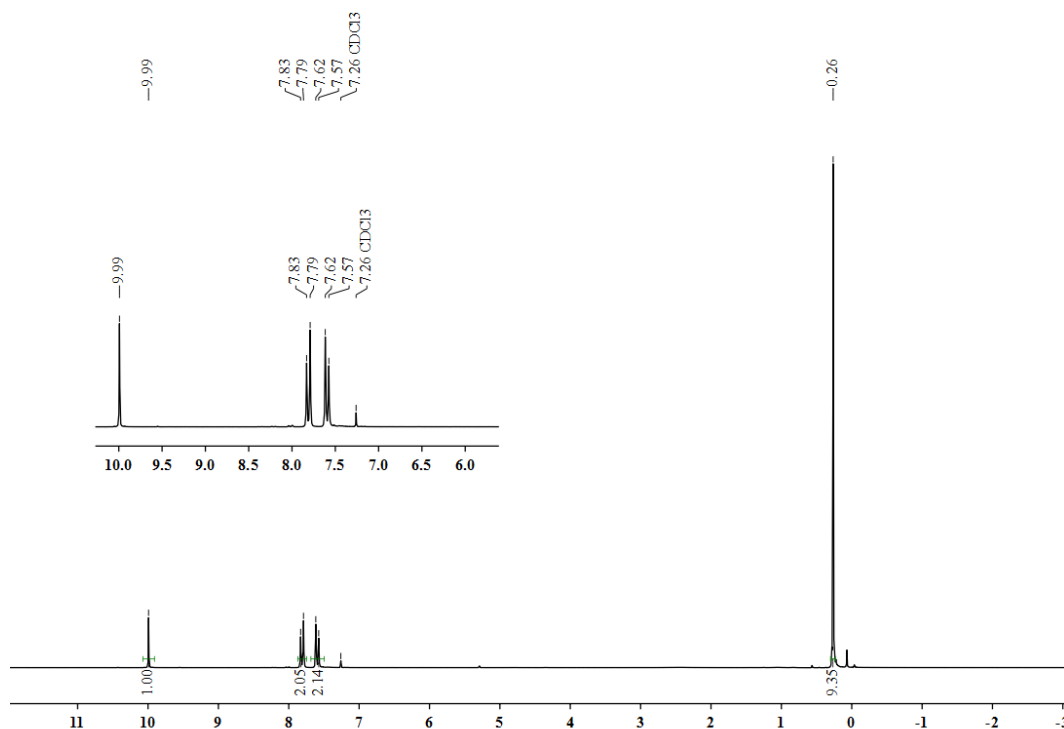


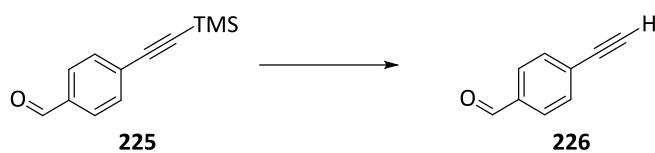
4-(TRIMETHYLSILYLETHYNYL)BENZALDEHYDE (225)

The synthesis of **225** was conducted according to **GP 4** with 2.90 ml (20.3 mmol) trimethylsilylacetylene (**97**) and 2.50 g (13.5 mmol) of the aldehyde **224**. After the reaction time the reaction mixture was cooled down to RT and was filtrated through a plug of Silica and eluted with DCM. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product, a brown oil, was purified by column chromatography (PE → PE/EA (10:1)) to yield the product **225** (2.58 g, 91 %) as a light brown solid ($R_f=0.34$ (PE/EA 30 :1) with mp. 66 °C (lit. 66 °C^[272]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[272]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta=0.26$ ppm (s, 9 H, SiCH₃), 7.57-7.62 (d, $J=8.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.79-7.83 (d, $J=8.2$ Hz, 2 H, ArH), 9.99 (s, 1 H, ArCHO).

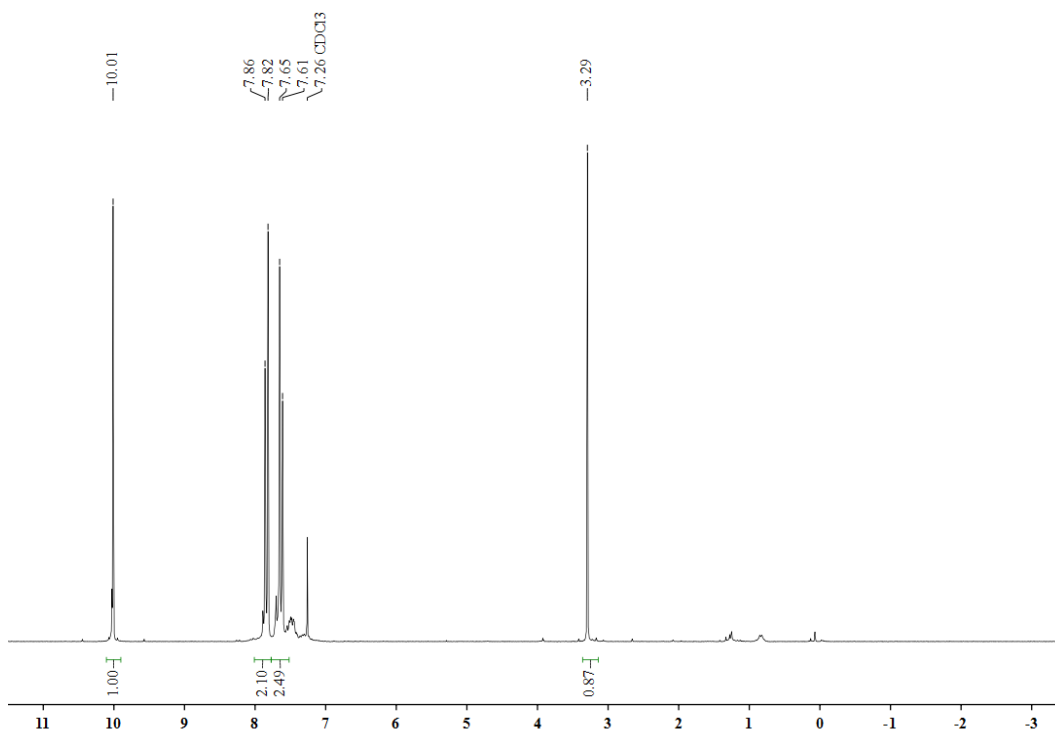


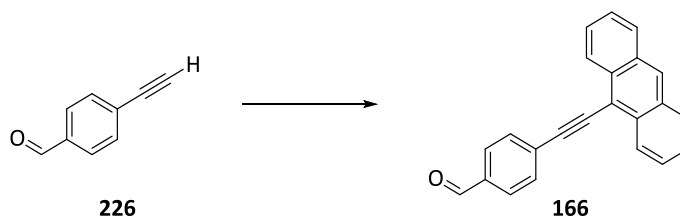
4-ETHYNYLBENZALDEHYDE (226)

The aldehyde **225** (6.41 g, 31.7 mmol) and K_2CO_3 (438 mg, 3.17 mmol) were dissolved in 200 ml MeOH. The reaction mixture was stirred for 12 hours at room temperature afterwards the solvent was removed under reduced pressure. The solid was dissolved in 60 ml DCM and the solution was washed with a saturated $NaHCO_3$ -solution (2 x 40 ml). The organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtrated and the solvent was removed under reduced pressure to yield the product **226** (4.06 g, 98 %) as a yellow solid with mp. 125 °C (lit. 128 °C^[273]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[273]

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.29 ppm (s, 1 H, $C\equiv C-H$), 7.61-7.65 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, ArH), 7.79-7.83 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 10.01 (s, 1 H, $ArCHO$).

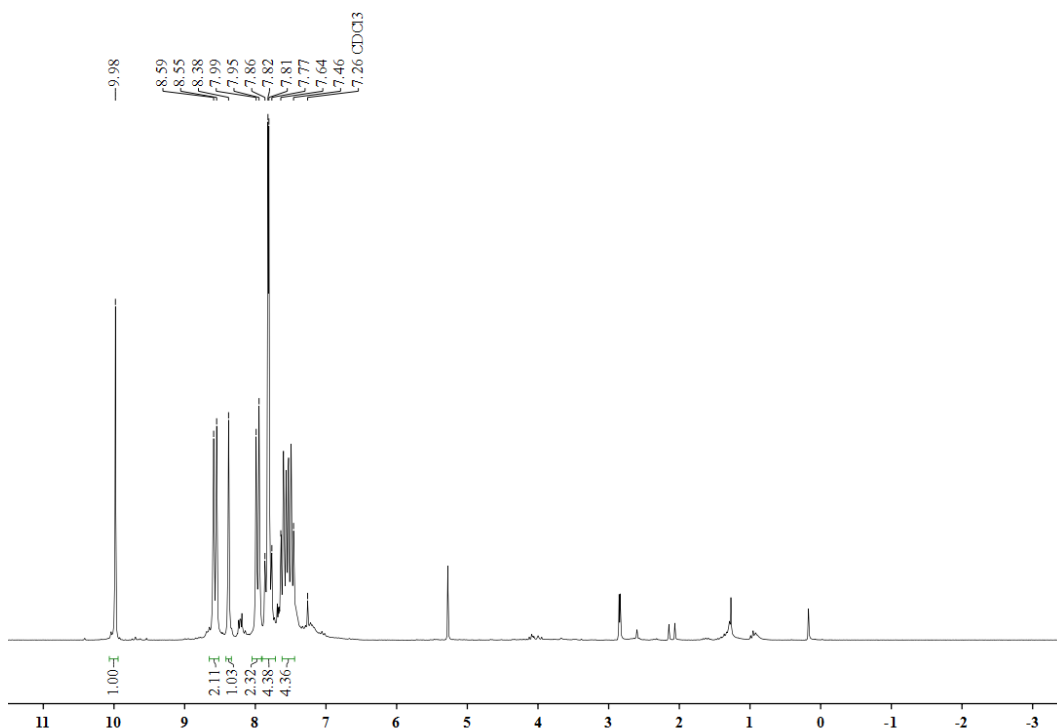


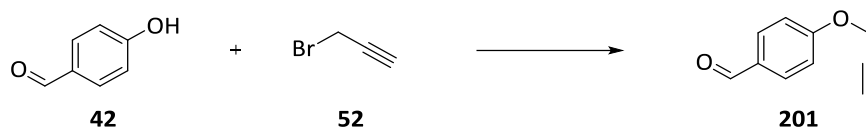
4-(ANTHRACEN-9-YLETHYNYL) BENZALDEHYDE (166)

The synthesis of **166** was conducted per **GP 4** with 1.00 g (7.68 mmol) aldehyde **226** and 2.80 g (9.22 mmol) of 9-iodoanthracene (**103**). After the reaction time the mixture was cooling to room temperature and the suspension was filtered through a plug of Silica. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product, a brown oil, was purified by column chromatography (PE/DCM (5:1) → DCM) to yield the product **166** (2.31 g, 98 %) as a green-brown solid ($R_f = 0.83$ (DCM:PE 10:1) with mp. 166 °C (lit. 167 °C^[251]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[251]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.46$ - 7.64 ppm (m, 4 H, Anthr-*H*), 7.77 - 7.86 (dd, $J = 8.5$, 19.5 Hz, 4 H, Ar-*H*), 7.95 - 7.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 8.38 (s, 1 H, Anthr-*H*), 8.55-8.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Anthr-*H*), 9.98 (s, 1 H, Ar-CHO).

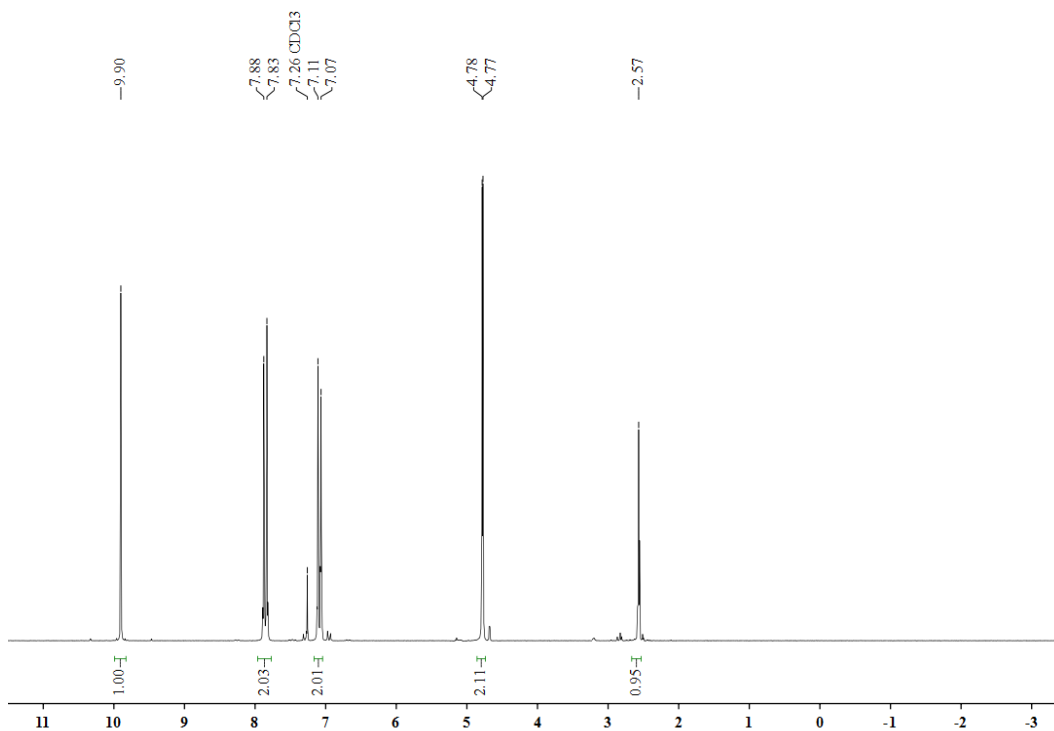


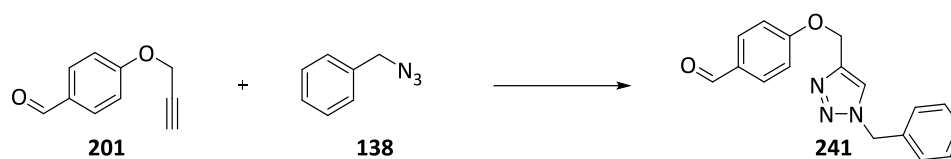
4-PROPARGYLOXYBENZALDEHYDE (201)

The synthesis of **201** was conducted per **GP 2** with 10.0 g (81.9 mmol) aldehyde **42** and 19.5 g (164 mmol) propargylbromide **52** in 409 ml acetone. After the reaction time the mixture was evaporated in vacuo and the residue was dissolved in 300 ml water. After the extraction with EA (4 x 250 ml) the combined organic layers were washed once with water (400 ml) and once with brine (400 ml). The organic phase was dried over MgSO_4 and filtrated. The solvent was removed under reduced pressure. The yellow solid was dried in vacuo (50 °C, 0.5 hours, 1.4×10^{-1} bar) to yield the product **201** as a light-yellow solid (13.1 g, 99 %) with mp. 86 °C (lit. 85 °C^[274]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[275]

¹H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.55-2.58 ppm (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.78-4.77 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, OCH_2), 7.07-7.11 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.83-7.88 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 9.90 (s, 1H, Ar-CHO).

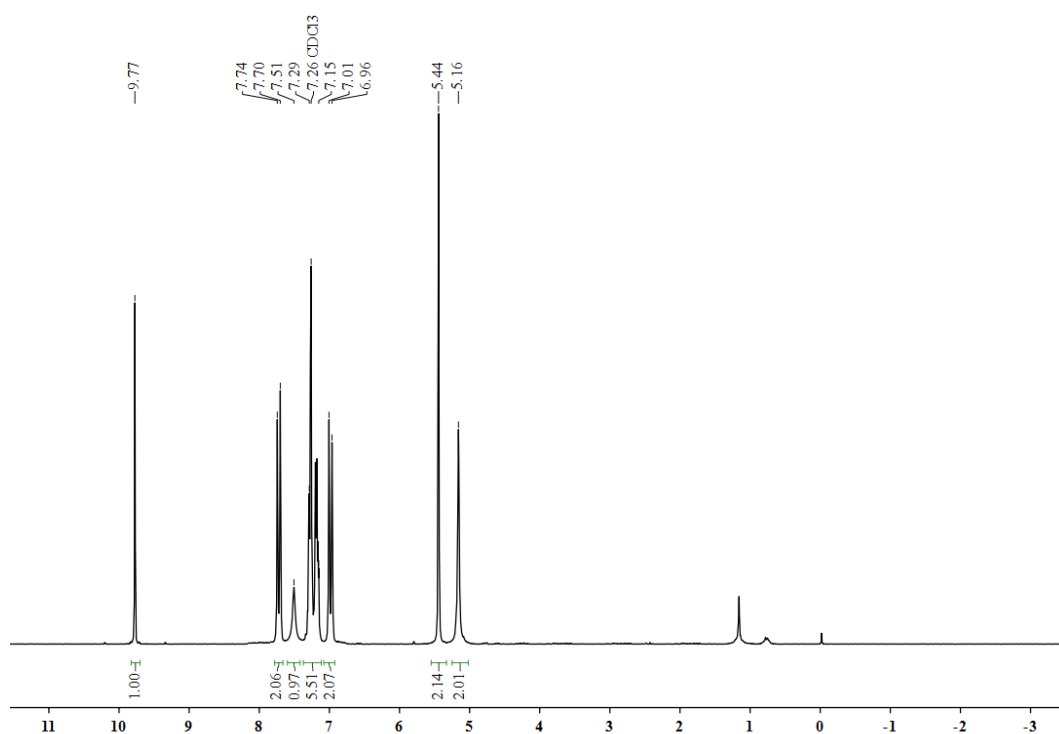


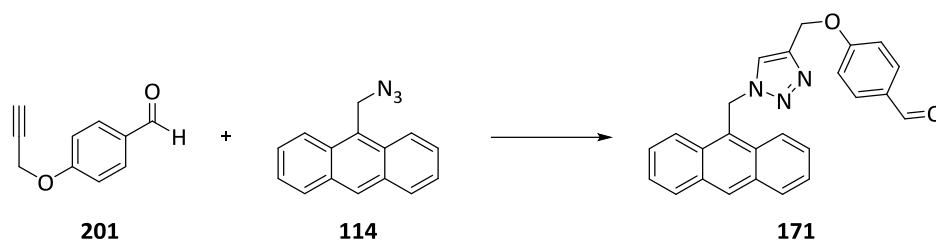
4-((1-BENZYL-1H-1,2,3-TRIAZOL-4-YL) METHOXY) BENZALDEHYDE (241)

The synthesis of **241** was conducted per **GP 6** with 250 mg (1.44 mmol) aldehyde **201** and 382 mg (2.87 mmol) benzyl azide. After the reaction time the solvent was removed under reduced pressure and the obtained crude product was purified by column chromatography on silica gel (EA: PE / 10: 1 → EA) to yield the product **241** ($R_f = 0.36$) as a colorless solid (317 mg, 72 %) with mp. 100 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[276]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.16$ ppm (s, 2 H, O- CH_2), 5.44 (s, 2 H, Ar- CH_2 -N), 6.96-7.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar- H), 7.15-7.29 (m, 4 H, Ar- H), 7.51 (s, 1H, C= CH -N), 7.70-7.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar- H), 9.77 (s, 1 H, Ar- CHO).



4-((1-(ANTHACENE-9-YLMETHYL) -1H-1,2,3-TRIAZOL-4-YL) METHOXY) BENZALDEHYDE (171)

The synthesis of **171** was conducted per **GP 6** with 250 mg (1.44 mmol) aldehyde **201** and 382 mg (2.87 mmol) 9-(azidomethyl) anthracene (**114**). After the reaction time the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Silica, DCM/MeOH, 100:1) to yield the product **171** ($R_f = 0.36$) as a yellow solid (537 mg, 92 %) with mp 155 °C.

Elemental analysis for $C_{25}H_{19}N_3O_2$ (393.45 g/mol):

Calculated: C 76.32, H 4.87, N 10.68

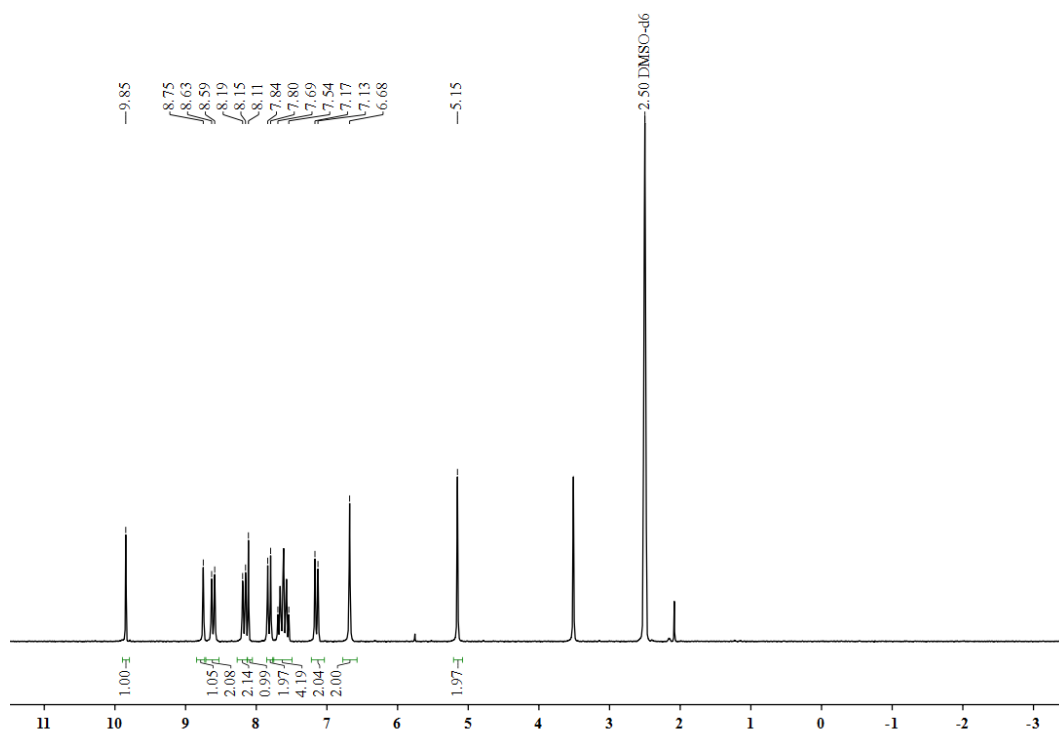
Found: C 76.90, H 4.68, N 10.33

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 393 (32) $[M]^+$, 244 (57) $[M-C_9H_8O_2]^+$, 215 (22) $[M-C_{14}H_9]^+$, 191 (100) $[M-C_{10}H_8N_3O_2]^+$, 178 (8) $[M-C_{11}H_{10}N_3O_3]^+$, 121 (8) $[M-C_{18}H_{14}N_3]^+$.

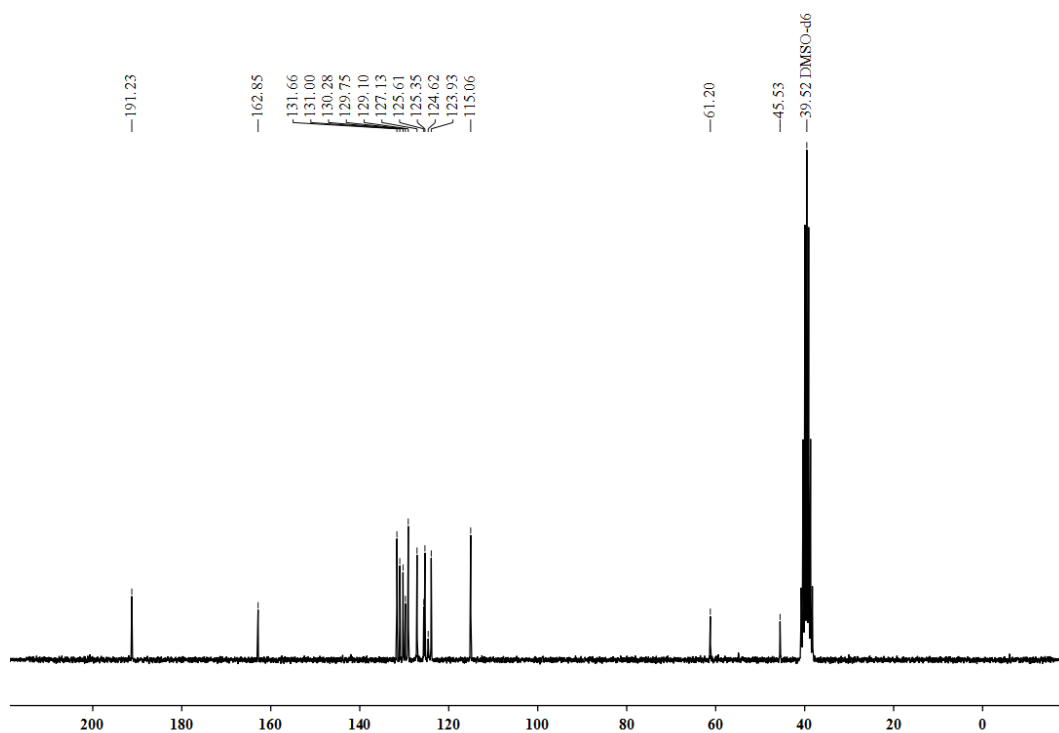
IR (KBr): 3069 cm^{-1} (w), 2913 (w), 2834 (w), 2010 (w), 1688 (s), 1604 (m), 1571 (m), 1507 (m), 1445 (w), 1386 (w), 1300 (w), 1271 (m), 1251 (s), 1104 (w), 1058 (w), 1032 (w), 1013 (m), 949 (m), 892 (w), 866 (w).

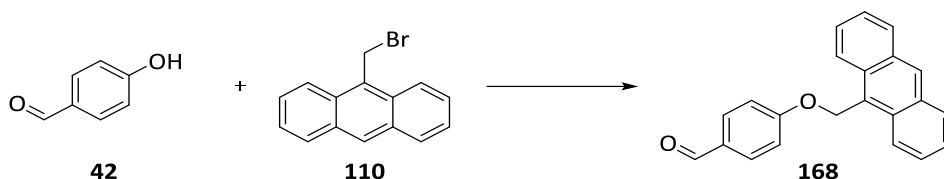
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 252 nm (5.68), 275 (5.75), 366 (2.80), 386 (3.10).

1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 5.51 ppm (s, 2 H, O- CH_2), 6.68 (s, 2 H, Ar- CH_2), 7.13-7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar- H), 7.54-7.69 (m, 4 H, Anthr- H), 7.80-7.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar- H), 8.11 (s, 1 H, CCHN), 8.15-8.19 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, Ar- H), 8.59-8.63 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar- H), 8.75 (s, 1 H, Anthr- H), 9.85 (s, 1 H, Ar-CHO).



^{13}C NMR (100.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 45.5 ppm (Anth- CH_2), 61.2 (O- CH_2 -Triazol), 115.1 (Ar-C), 123.9 (CCHN), 124.6 (Anthr-C), 125.4 (Anthr-C), 125.6 (Anthr-C), 127.1 (Anthr-C), 129.1 (C_{Ar} -CHO), 129.8 (Anthr-C), 130.3 (Anthr- C_{10}), 131.0 (Ar-C), 131.7 (O CH_2 -C-N), 162.9 (Ar-C), 191.2 (Ar-CHO).



4-(ANTHRACEN-9-YLMETHOXY) BENZALDEHYDE (168)

The synthesis of **42** was conducted according to **GP 2** with 1.50 g (5.53 mmol) 9-(bromomethyl) anthracen (**110**) and 811 mg (6.64 mmol) of the aldehyde **54** in 9.00 ml DMF. After the reaction time the mixture was cooled down to room temperature and poured in 50 ml iced water. The light brown precipitate was filtrated and dried in vacuo (0.5 hours at 50 °C) to yield 1.50 g (87 %) of **168** as a yellow solid with mp. 156 °C.

Elemental analysis for $C_{22}H_{16}O_2$ (312.36 g/mol):

Calculated: C 84.59, H 5.16

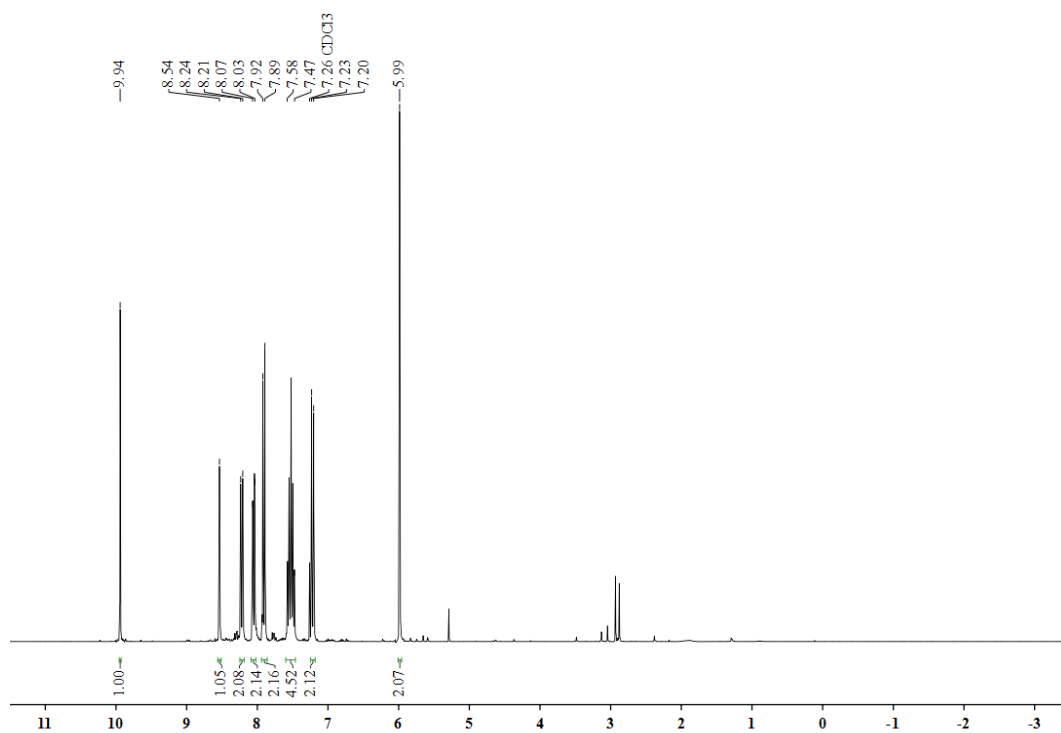
Found: C 84.11, H 5.11

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 313.1 (2) $[M]^+$, 191.2 (100) $[M-C_7H_5O_2]^+$, 208.2 (50) $[M-C_7H_5O]^+$.

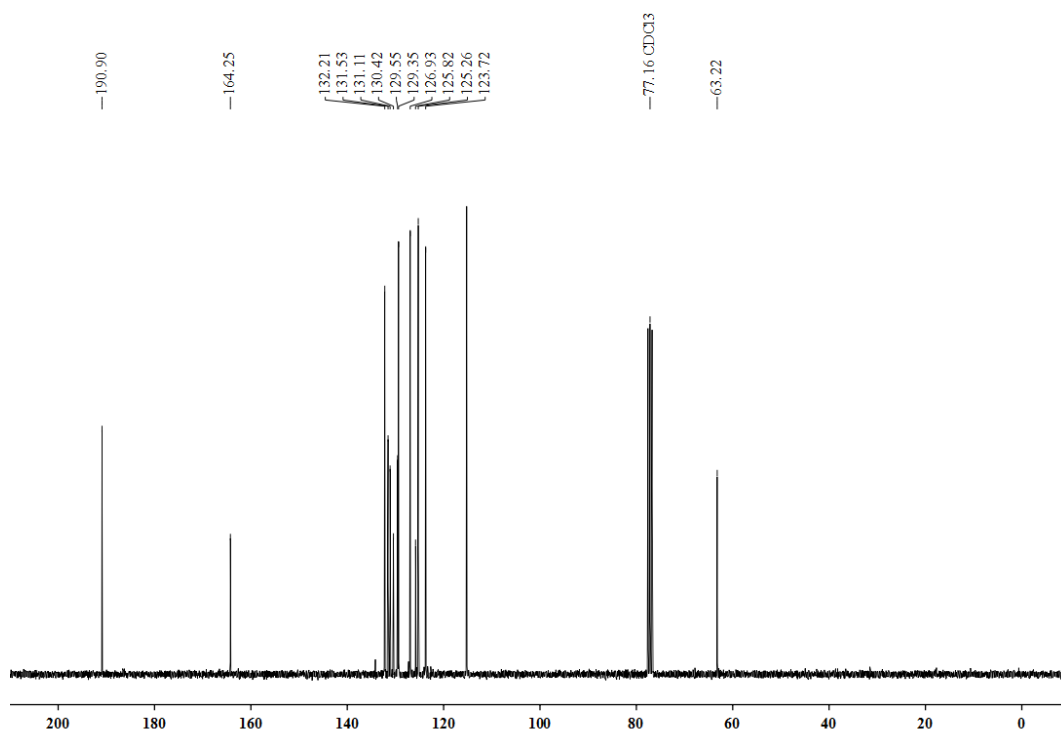
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3456 cm^{-1} (w), 3022 (w), 2968 (w), 2790 (w), 2728 (w), 1737 (m), 1684 (m), 1622 (w), 1606 (m), 1575 (m), 1563 (m), 1490 (m), 1475 (w), 1444 (w), 1420 (w), 1373 (w), 1304 (w), 1242 (s), 1204 (s), 1157 (s).

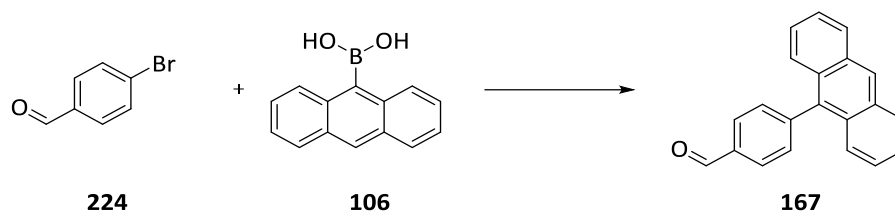
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 221 nm (4.41), 255 (5.33), 367 (3.83), 386 (3.82).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.99 ppm (s, 2 H, CH_2), 7.20-7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, Ar- H), 7.47-7.58 (m, 4 H, Anthr- H), 7.89-7.92 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar- H), 8.03-8.07 (d, J = 9.7 Hz, 2 H, Ar- H), 8.21-8.24 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar- H), 8.54 (s, 1 H, Anthr- H), 9.94 (s, 1 H, Ar-CHO).



^{13}C NMR (75.1 MHz, CDCl₃): δ = 63.2 ppm (Anthr-CH₂), 115.2 (Ar-C), 123.7 (Anthr-C), 125.3 (Anthr-C), 125.8 (Anthr-C), 126.9 (Anthr-C), 129.4 (Anthr-C), 129.6 (Anthr-C_q), 130.4 (Ar-C), 131.0 (Anthr-C), 132.2 (Ar-C), 164.3 (Ar-C), 190.9 (C_{carbonyl}).

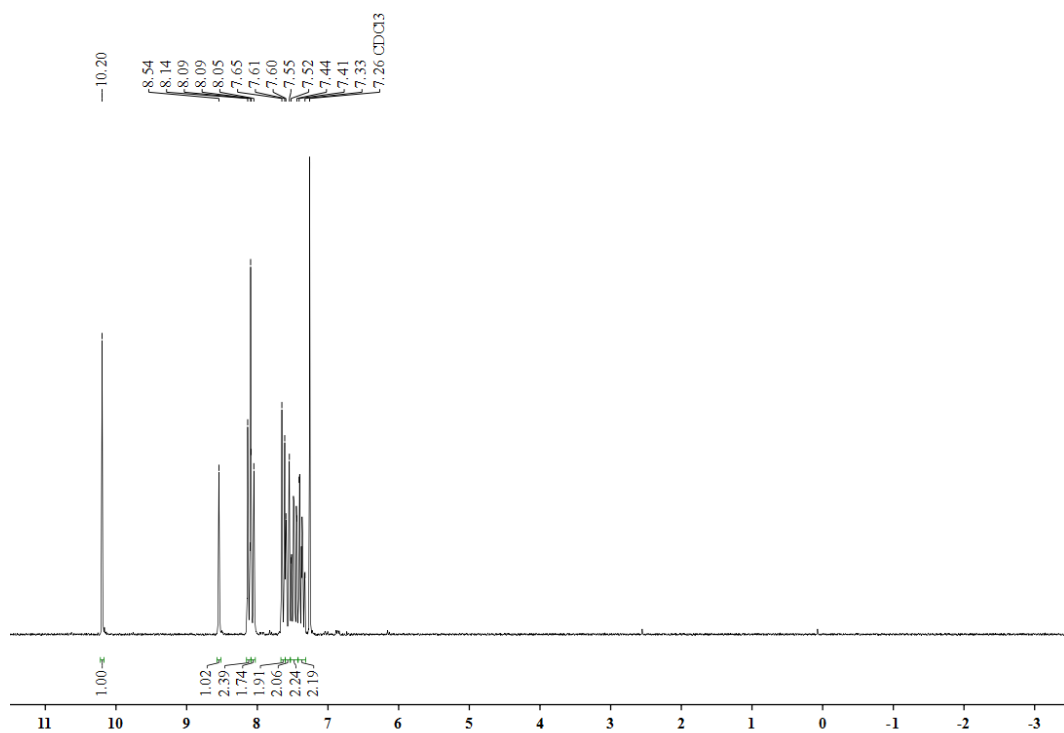


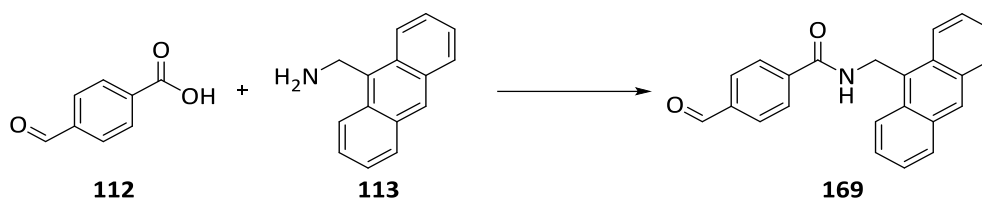
4-(ANTHRACEN-9-YL) BENZALDEHYDE (167)

500 mg (2.70 mmol) of the aldehyde (**224**) and 660 mg (2.97 mmol) of the anthracenyl-9-boronicacid (**106**) were dissolved in 38.6 ml THF. After the addition of 19.3 mg (0.02 mmol) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃ (38.6 mg, 0.28 mmol) in 19.3 ml water was added. The reaction mixture was degassed with argon for 30 minutes and then refluxed. After 24 hours the solvent was removed under reduced pressure and the product was extracted with DCM (3 x 20 ml). The combined organic phases were dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography (Silica, PE → PE/EA 5:1) to yield the product **167** (R_f = 0.36) as a light-yellow solid (301 mg, 34 %) with mp 166 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[276]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.41 ppm (m, 2 H, Ar-H), 7.44-7.52 (m, 2 H, Ar-H), 7.55-7.60 (d, *J* = 9.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.61-7.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H), 8.05-8.09 (d, *J* = 9.2 Hz, 2 H, Ar-H), 8.09-8.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H), 8.54 (s, 1 H, Ar-H), 10.2 (s, 1 H, Ar-CHO).



SYNTHESIS OF N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)-4-FORMYLBENZAMIDE (**169**)

300 mg (2.00 mmol) of the aldehyde **112** and 4.43 ml of a 0.45 M solution of HOBT in DMF were stirred for 15 minutes under argon. Afterwards 4.20 ml of a 0.45 M solution of HBTU in DMF and 3.50 ml of a 1.2 M solution of DIPEA in DCM were added. After 60 seconds of stirring at room temperature 327 μ l (3.00 mmol) of the amine **113** were added rapidly to the reaction mixture and the reaction was stirred for 4 hours at room temperature. Petroleum ether was added to precipitate the product **169** as a colorless solid (577 mg, 85 %) with mp 139 °C.

Elemental analysis for **C₂₃H₁₇NO₂** (339.39 g/mol):

Calculated: C 81.40, H 5.05, N 4.13

Found: C 83.93, H 5.20, N 4.59

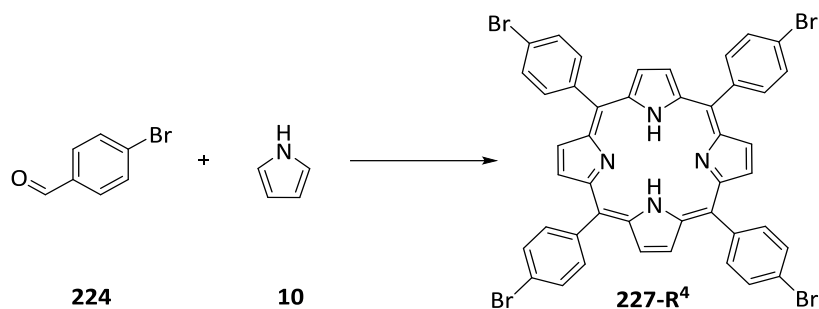
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340.1 (20) [M]⁺, 311.1 (100) [M-CHO]⁺, 234.1 (2) [M-PhCHO]⁺, 206.1 (28) [Anthr-CH₂-NH]⁺, 191.1 (35) [Anthr-CH]⁺, 179.1 (70) [Anthr]⁺, 163.1 (10) [M-Anthr]⁺, 149.1 (25) [M-AnthrCH₂]⁺, 105.1 (64) [M-C₁₆H₁₂NO]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3324 cm⁻¹ (w), 3045 (w), 2836 (w), 1691 (w), 1622 (m), 1513 (m), 1494 (m), 1444 (w), 1382 (w), 1325 (w), 1304 (w), 1273 (w), 1204 (w), 1134 (w), 1026 (w), 1106 (w), 1010 (w), 882 (w), 855 (m), 832 (m).

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 256 nm (2.83), 276 (5.60), 366 (2.83), 386 (3.13).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.64 - 5.66 ppm (s, 2 H, Anthr-CH₂), 7.10-7.15 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H), 7.36-7.49 (m, 4 H, Ar-H), 7.79-7.84 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.93-7.98 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar-H), 8.08-8.20 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H), 8.44 (s, 1 H, Ar-H), 9.84 (s, 1 H, Ar-CHO).

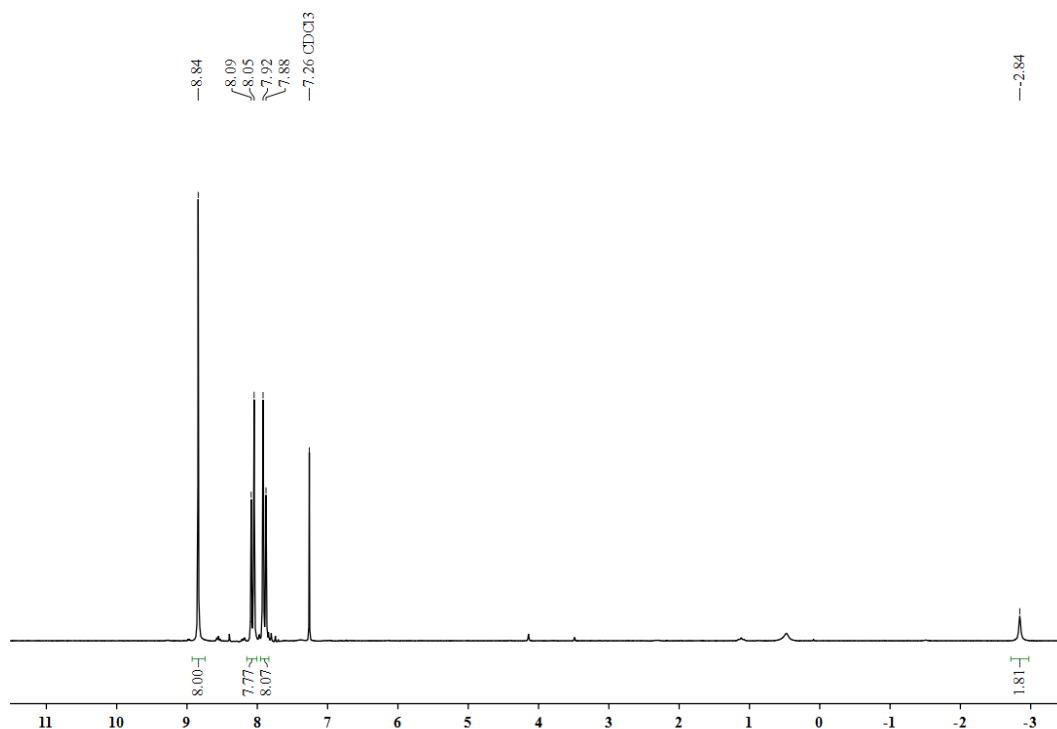
6.2.5 Syntheses of *meso*-porphyrines

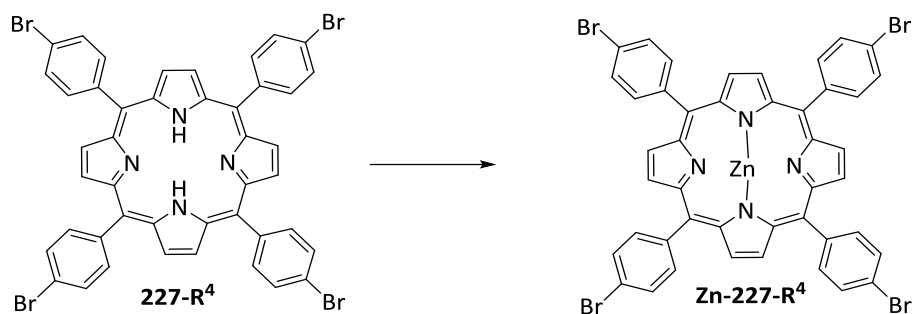
5,10,15,20-TETRAKIS-(4-BROMOPHENYL)PORPHYRIN (227-R⁴)

The synthesis of **227-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 2.00 g (10.8 mmol) of the aldehyde **224** and 748 μ l (10.8 mmol) pyrrole (**10**) in 60.0 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 °C) to yield 809 mg (32 %) of porphyrin **227-R⁴** as a purple solid with mp. >300 °C (lit. >300 °C^[278]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[278]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.84 ppm (s, 2 H, NH), 7.88-7.92 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.05-8.09 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.84 (s, 8 H, Ar-H).

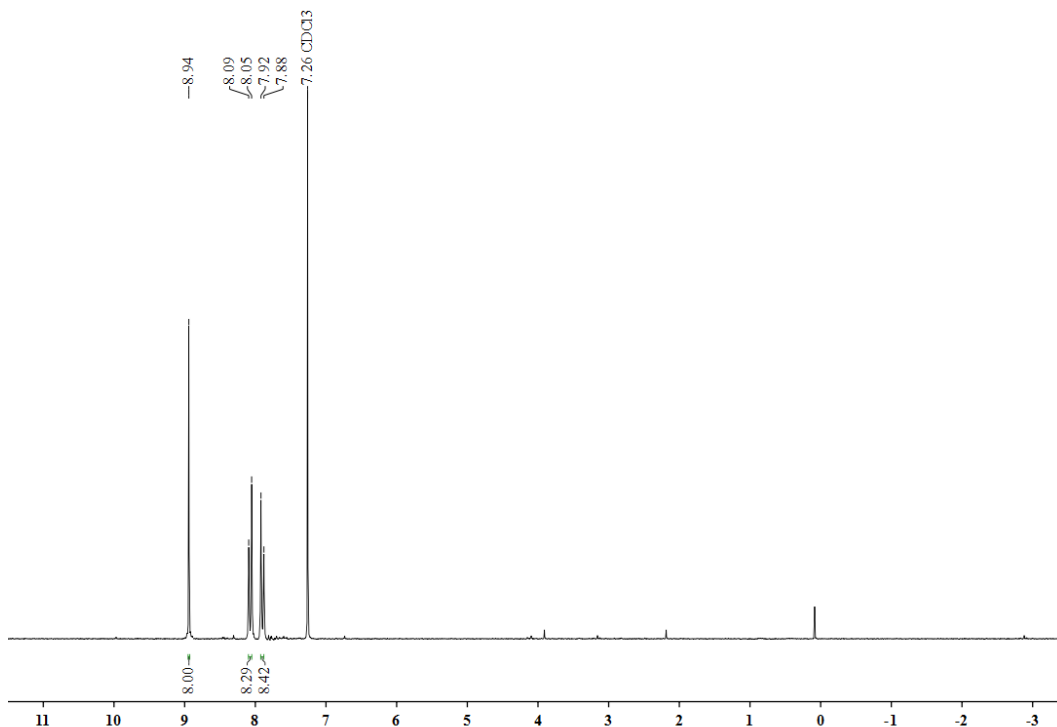


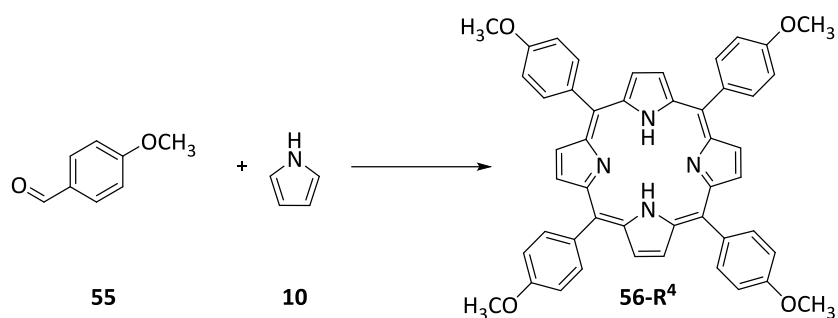
5,10,15,20-TETRAKIS(4-BROMPHENYL)-ZINKATOPORPHYRINE (Zn-227-R⁴)

The synthesis of **Zn-227-R⁴** was conducted to **GP 3** with 500 mg (0.537 mmol) of the porphyrin **227-R⁴** in 9.13 ml CHCl₃ and 3.54 g (16.1 mmol) Zn(OAc)₂·xH₂O in 18.3 ml MeOH. The purple solid was dried in vacuo (1 hour, 200 °C, 1.5x10⁻¹ bar) to yield 395 mg (74 %) of the product **Zn-227-R⁴** as a purple solid with mp >300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[279]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.88-7.92 ppm (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H, Ar-*H*), 8.05-8.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 8 H, Ar-*H*), 8.94 (s, 8 H, Ar-*H*).

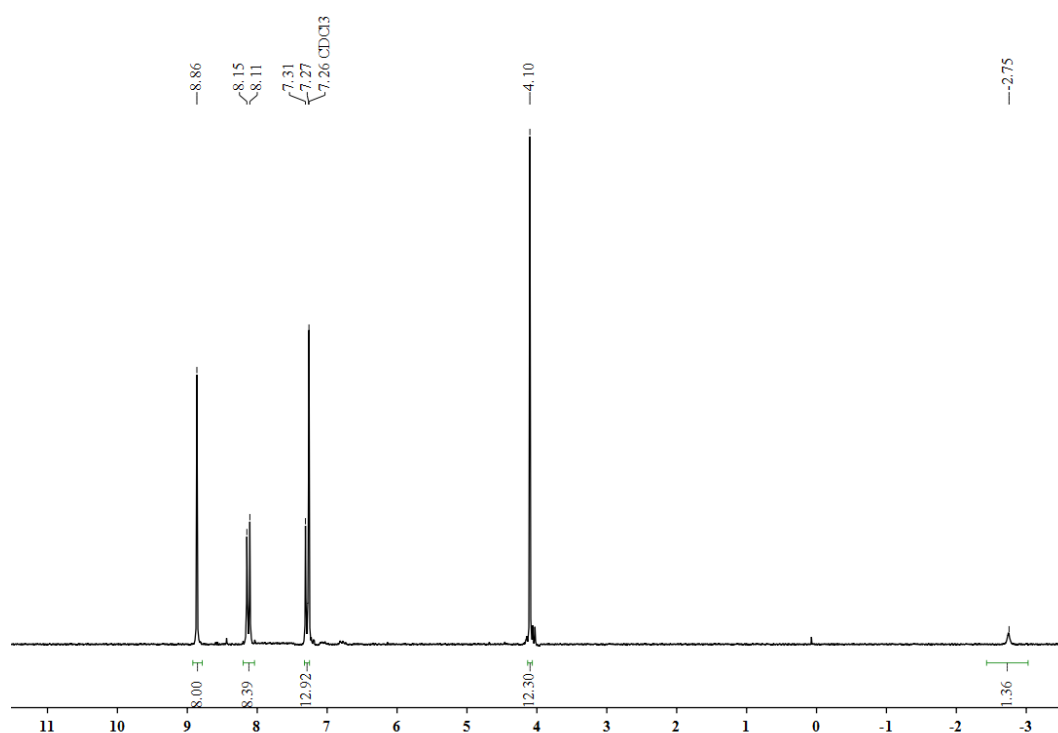


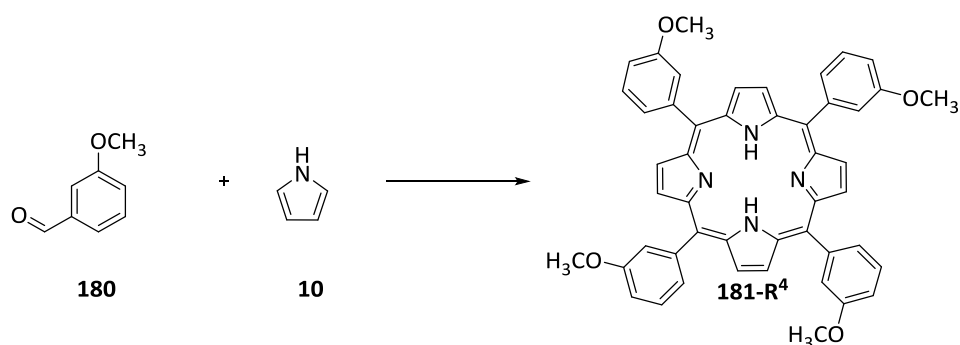
5,10,15,20-TETRAKIS(4-METHOXYPHENYL)PORPHYRIN (56-R⁴)

The synthesis of **56-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 18.0 ml (148 mmol) anisaldehyde (**55**) and 10.3 ml (148 mmol) pyrrole (**10**) in 474 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 °C) to yield 5.03 g (34 %) of porphyrin **56-R⁴** as a purple solid with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[280]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.75 ppm (s, 2 H, NH), 4.10 (s, 12 H, OCH₃), 7.27-7.31 (d, J = 8.7 Hz, 8 H, Ar-H), 8.11-8.15 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, Ar-H), 8.86 (s, 8 H, Ar-H).

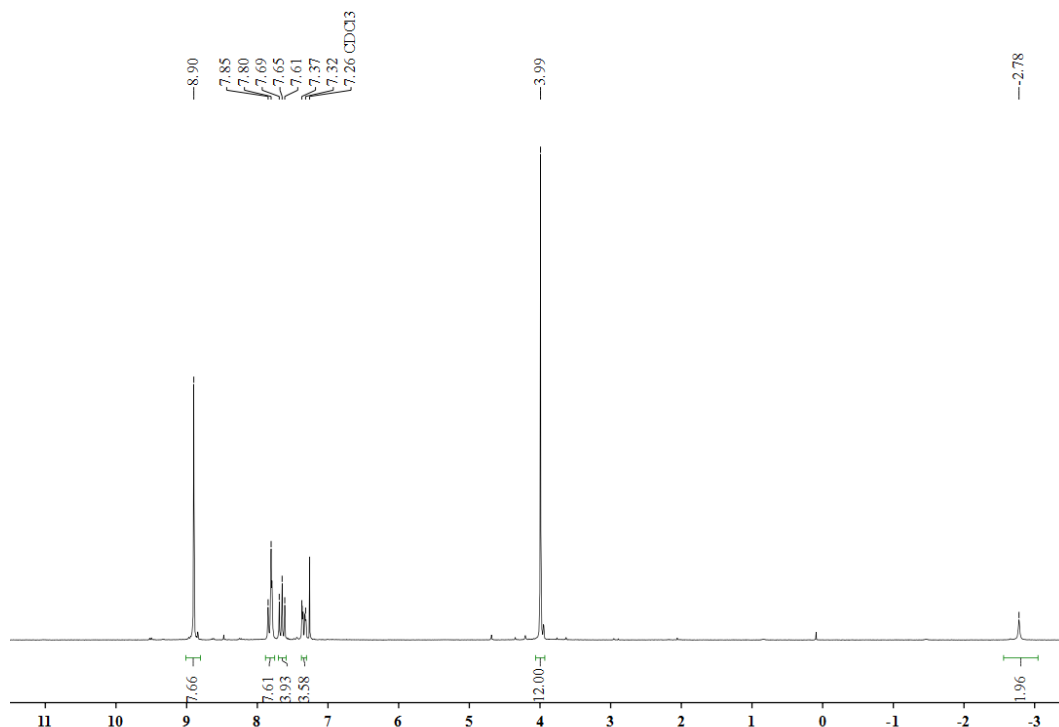


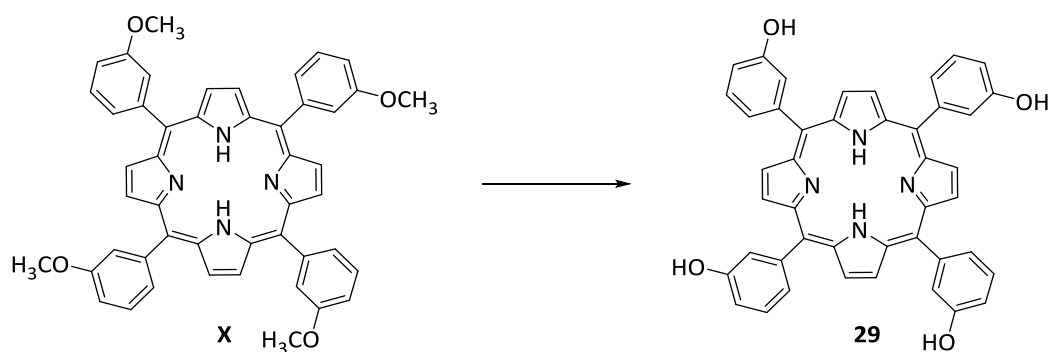
5,10,15,20-TETRAKIS(3-METHOXYPHENYL)PORPHYRIN (181-R⁴)

The synthesis of **181-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 4.50 ml (36.7 mmol) 3-methoxybenzaldehyde (**180**) and 2.50 ml (36.7 mmol) pyrrole (**10**) in 74 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 °C) to yield 1.64 g (24 %) of porphyrin **181-R⁴** as a purple solid with mp. >300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[229]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.78 ppm (s, 2 H, NH), 3.99 (s, 2 H, O-CH₃), 7.32-7.37 (dd, J = 2.6, 8.2 Hz, 4 H, Ar-H), 7.61-7.69 (t, J = 7.8 Hz, 4 H, Ar-H), 7.80-7.85 (d, J = 8.5 Hz, 8 H, Ar-H), 8.90 (s, 8 H, pyrrole-H β).

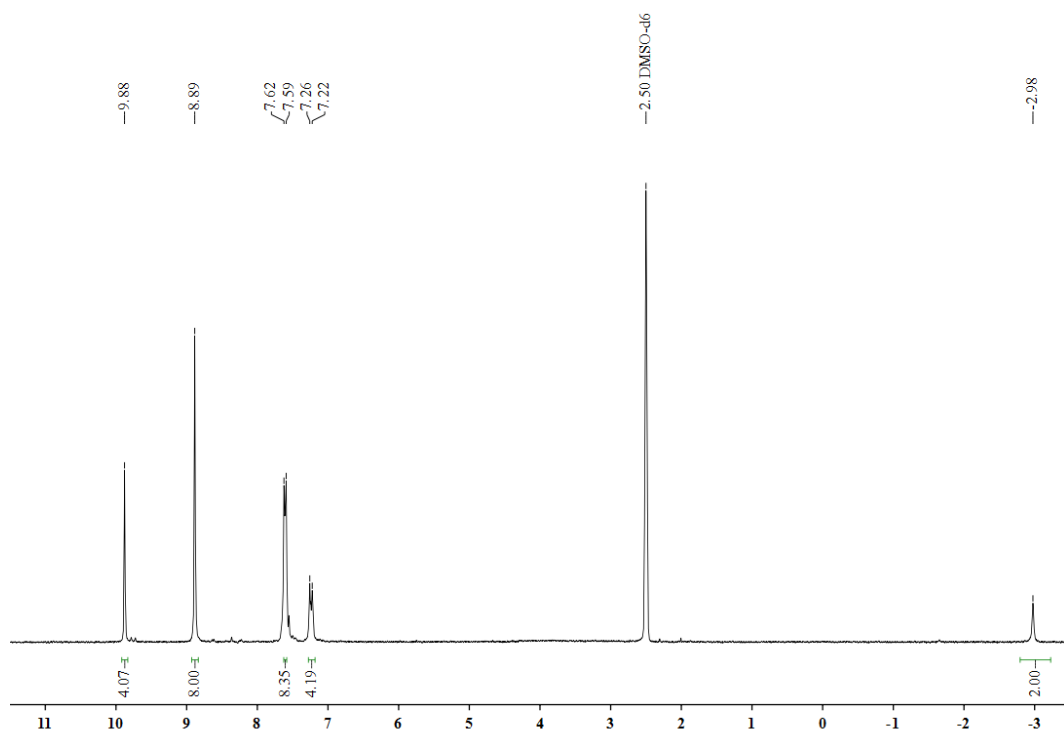


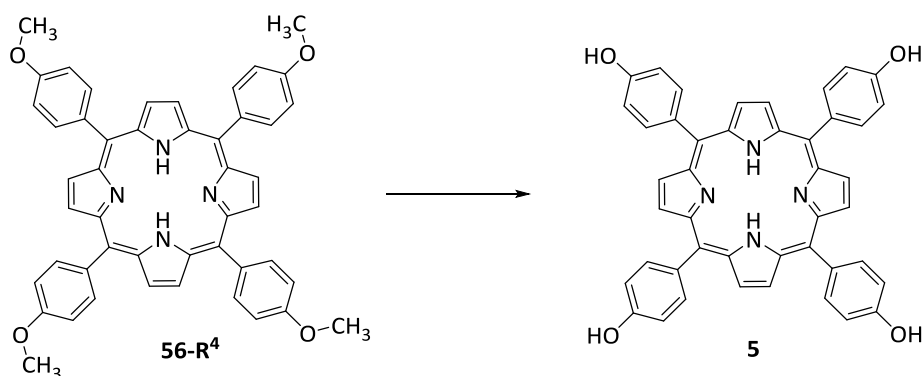
5,10,15,20-TETRAKIS(3-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (29)

A solution of the porphyrin **181-R⁴** (1.00 g, 1.91 mmol) in 100 ml DCM was cooled to -18 °C and 8.40 ml (22.2 mmol) of BBr₃ were added. The reaction mixture was stirred for 24 hours at RT. Afterwards the reaction was quenched with 100 ml a sat. NaHCO₃-solution and the crude product was filtered off. The purple solid was rediluted in 200 ml EA, the solution was washed three times with 150 ml of a sat. NaHCO₃-solution and three times with 150 ml water. The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dried in vacuo (200 °C, 1 hour, 1.4 x 10⁻¹ bar) to yield 853 mg (66 %) of the product **29** as a purple solid with mp. >300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[281]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.98 ppm (s, 2 H, NH), 7.22-7.26 (d, J = 6.9 Hz, 4 H, Ar-H), 7.59-7.62 (m, 8 H, Ar-H), 8.89 (s, 8 H, Ar-H), 9.88 (s, 4 H Ar-H).

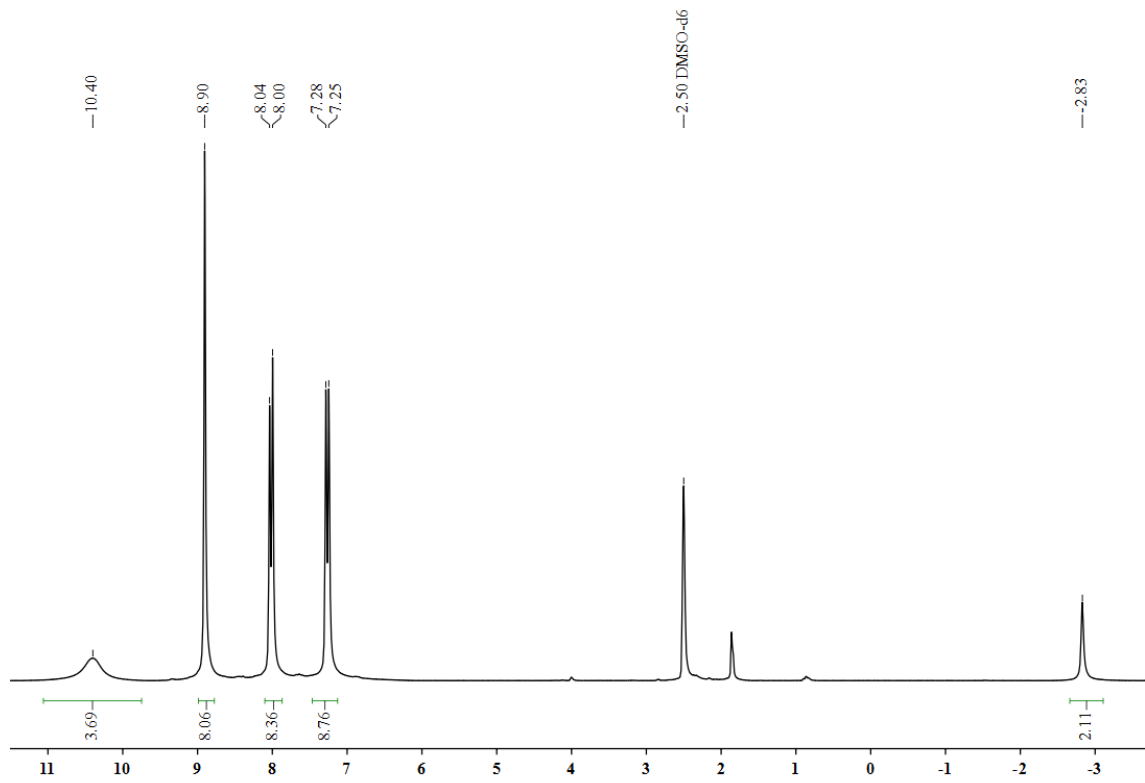


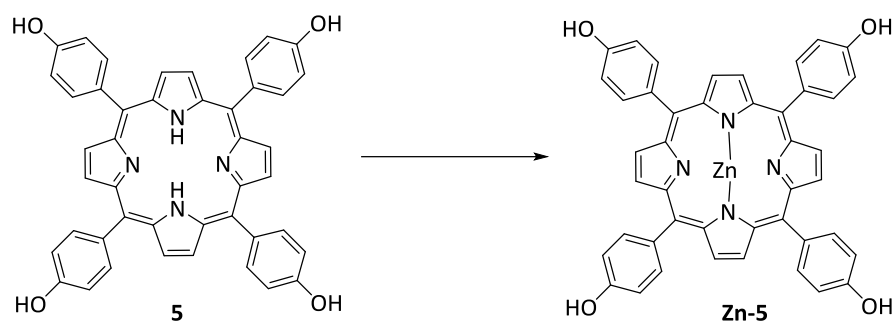
5,10,15,20-TETRAKIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (5)

A mixture of 19.2 ml (0.24 mol) pyridine and conc. HCl (22 ml, 0.72 mol) was heated to 190 °C under argon until the water could be separated. Afterwards the resulted pyridine hydrochloride was cooled to room temperature under argon and TOCH₃PP **56-R⁴** (3.00 g, 4.08 mmol) was added and the reaction mixture was refluxed for 4 days. After cooling to room temperature water (60 ml) was added and the resulting green precipitate was filtrated and washed with a saturated sodium acetate solution (120 ml). The solid was dissolved in a mixture of acetone (50 ml) and TEA (1.50 ml). 180 ml Hexanes were added and the resulting purple precipitate was filtrated and dried in vacuo (250 °C, 1 hours) to yield 2.70 g (98 %) of **5** as a purple solid with mp. >300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[90]

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = -2.83 ppm (s, 2 H, NH), 7.25-7.28 (d, J = 8.0 Hz, 8 H, Ar-H), 8.00-8.40 (d, J = 8.1 Hz, 8 H, Ar-H), 8.90 (s, 8 H, Ar-H), 10.40 (brs, 4 H, Ar-OH).

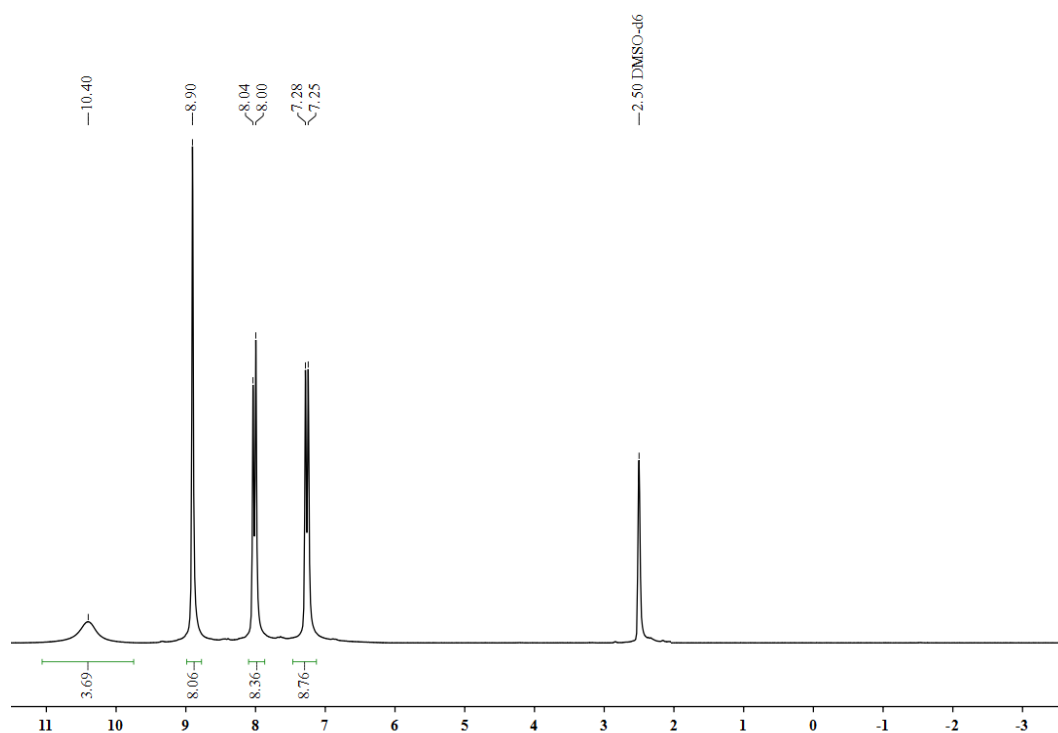


5,10,15,20-TETRAKIS(3-HYDROXYPHENYL)-ZINKATOPORPHYRINE (Zn-5)

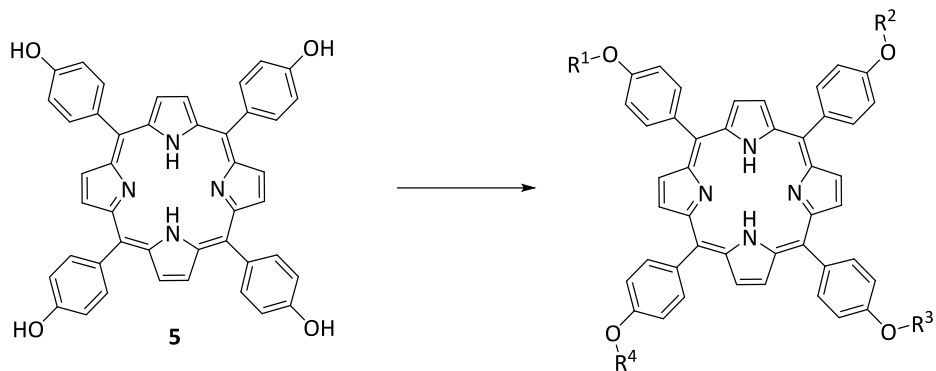
The synthesis of **Zn-5** was conducted per **GP 3** with 1.14 g (1.67 mmol) TOHPP **5** in 60 ml methanol and 920 mg (5.02 mmol) Zn(OAc)₂. The purple solid was dried in vacuo (100 °C, 1 hour) to yield 1.03 g (83 %) of the product ZnTOHPP **Zn-5** as a purple solid with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[282]

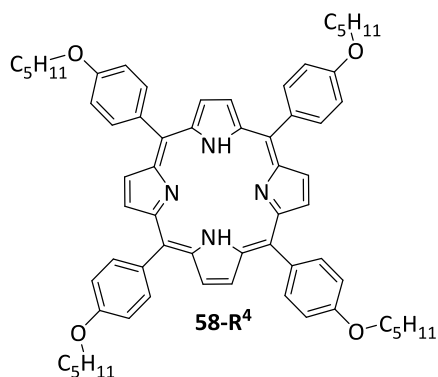
¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.25-7.28 ppm (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H, ArH), 8.00-8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H, ArH), 8.90 (s, 8 H, ArH), 10.40 (s, 4 H, Ar-OH).



MULTI-SUBSTITUTED 4-PENTYLOXYPHENYLPORPHYRINS

(58-R⁴, 58-R³, *cis*-58-R², *trans*-58-R², 58-R¹)**58-R⁴** = R₁=R₂=R₃=R₄=C₅H₁₁**58-R³** = R₁=C₅H₁₁; R₂=R₃=R₄=H***cis*-58-R²** = R₁=R₂=C₅H₁₁; R₃=R₄=H***trans*-58-R²** = R₁=R₃=C₅H₁₁; R₂=R₄=H**58-R¹** = R₁=R₂=R₃=C₅H₁₁; R₄=H

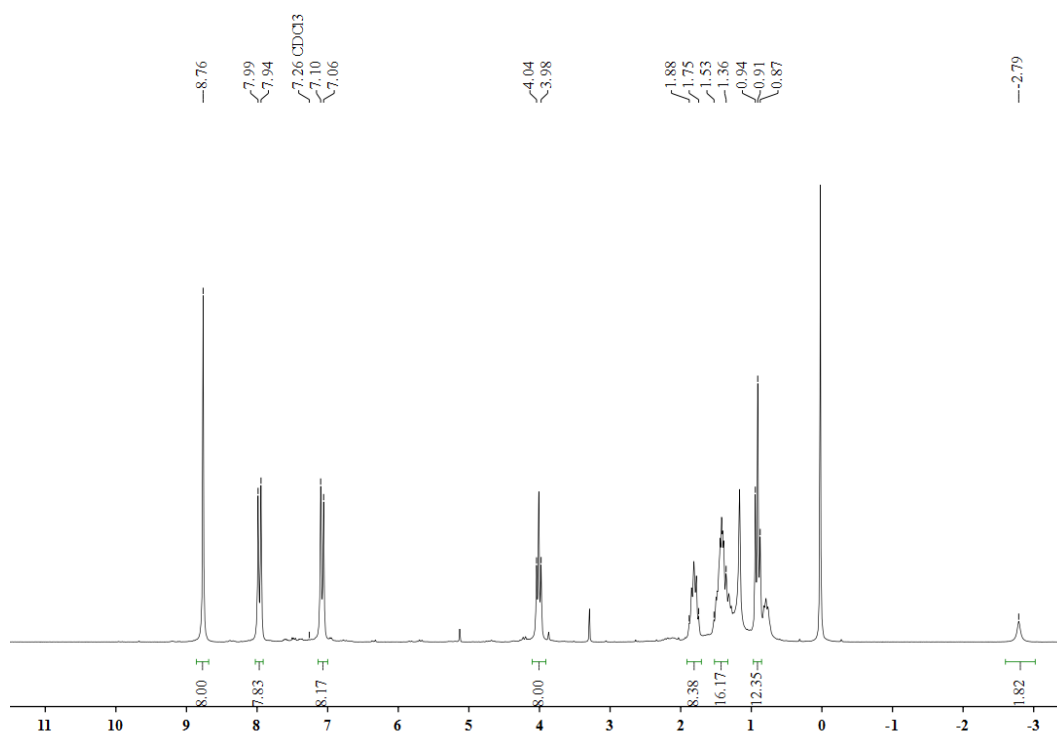
The synthesis of the porphyrins **58-R⁴**, **58-R³**, ***cis*-58-R²**, ***trans*-58-R²**, and **58-R¹** was conducted to **GP 2**, the achievable yields depend on the reaction temperature and the solvent and are not given here.

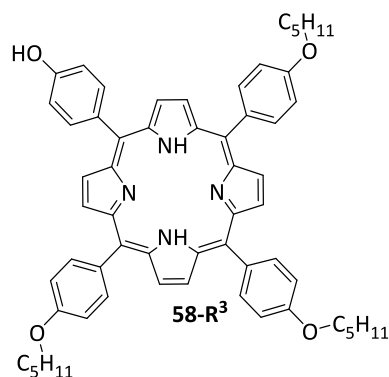
5,10,15,20-TETRAKIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (58-R⁴)

Mp.: > 300 °C

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[74]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.79 ppm (bs, 2 H, NH), 0.87-0.94 (t, J = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.36-1.53 (m, 18 H, (CH₂)₂CH₃), 1.75-1.88 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 3.98-4.04 (t, J = 6.4 Hz, 8 H, OCH₂), 7.06-7.10 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 7.94-7.99 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Ar-H), 8.76 (s, 8 H, Ar-H).



5-(4-HYDROXYPHENYL)-10,15,20-TRIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (58-R³)**Mp: > 300 °C**Elemental analysis for **C₅₉H₆₀N₄O₄** (889.1530 g/mol):

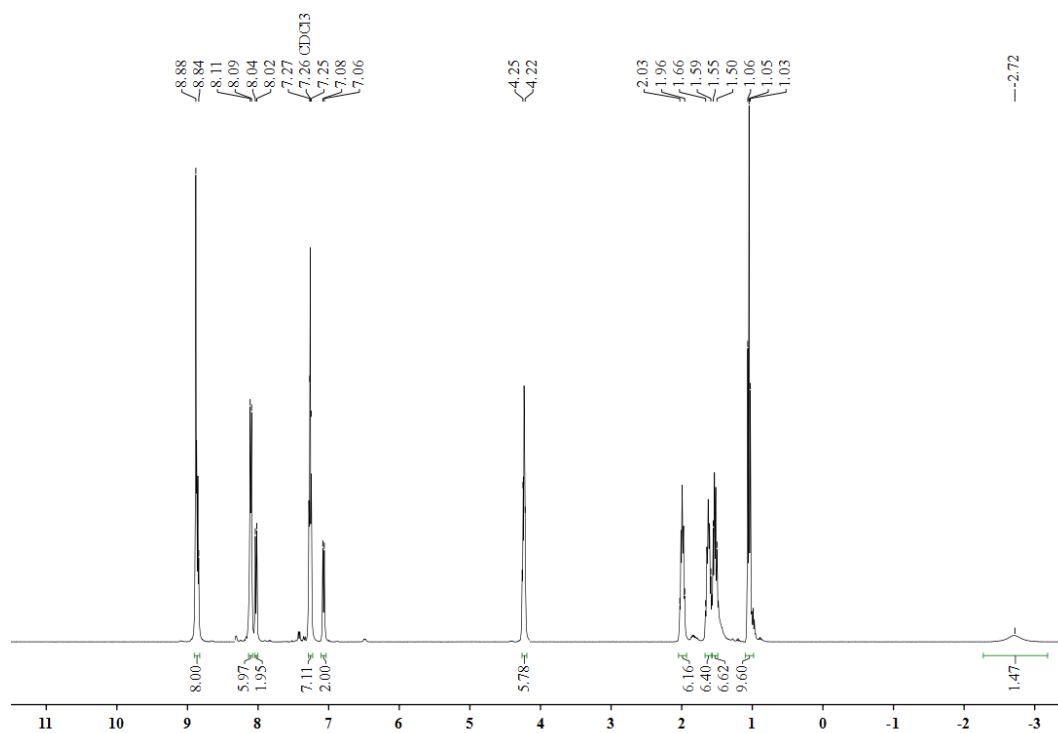
Calculated: 888.4615

Found: 888.4610

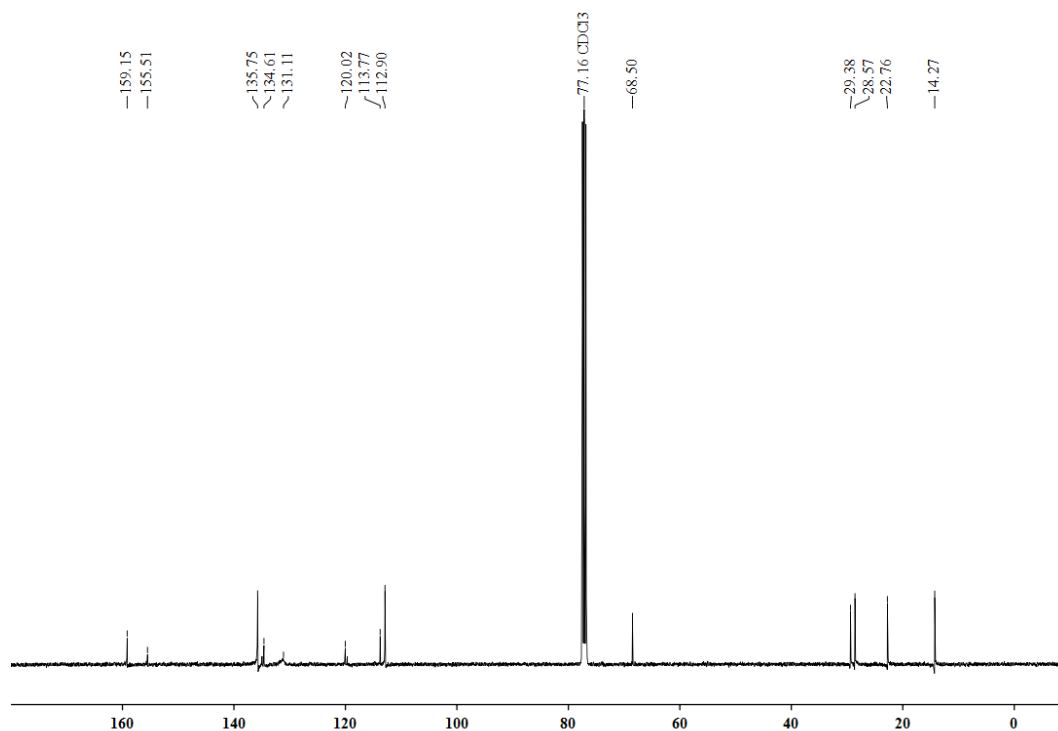
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3314 cm⁻¹ (w), 2928 (w), 2861 (w), 2534 (m), 2361 (w), 2340 (w), 2162 (w), 2029 (w), 1664 (m), 1603 (m), 1508 (m), 1467 (m), 1348 (w), 1242 (s), 1171 (s), 982 (w), 965 (m), 841 (w), 798 (s), 732 (m).

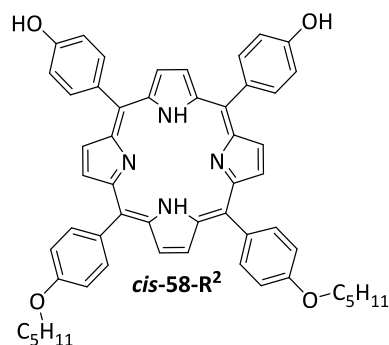
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 188 nm (4.72), 220 (3.54), 397 (4.12), 417 (4.95), 517 (3.34), 555 (3.11), 597 (3.20).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.72 ppm (bs, 2 H, NH), 1.03-1.06 (t, J = 7.2 Hz, 9 H, CH₃), 1.50-1.55 (m, 6 H, CH₂-CH₃), 1.59-1.66 (m, 6 H, OCH₂-CH₂CH₂), 1.96-2.03 (m, 6 H, OCH₂-CH₂), 4.22-4.25 (t, J = 6.4 Hz, 6 H, OCH₂CH₂), 7.06-7.08 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H), 7.25-7.27 (d, J = 8.5 Hz, 6 H, Ar-H), 8.02-8.04 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H), 8.09-8.11 (d, J = 8.4 Hz, 6 H, Ar-H), 8.84-8.88 (m, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 ppm (CH_3), 22.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 28.6 (CH_2CH_2), 29.4 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2$), 68.5 (OCH_2), 112.9 (Ar-C), 113.8 (Ar-C), 120.0 (Ar-C), 131.3 (β -PorphC), 134.6 (meso-C_{Porph}), 135.8 (Ar-C), 155.5 (α -C_{Porph}), 159.2 (Ar-C).



5,10-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-15,20-BIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (*cis*-58-R²)**Mp:** > 300 °C**HRMS (ESI)** analysis for C₅₄H₅₀N₄O₄ (819.0180 g/mol):

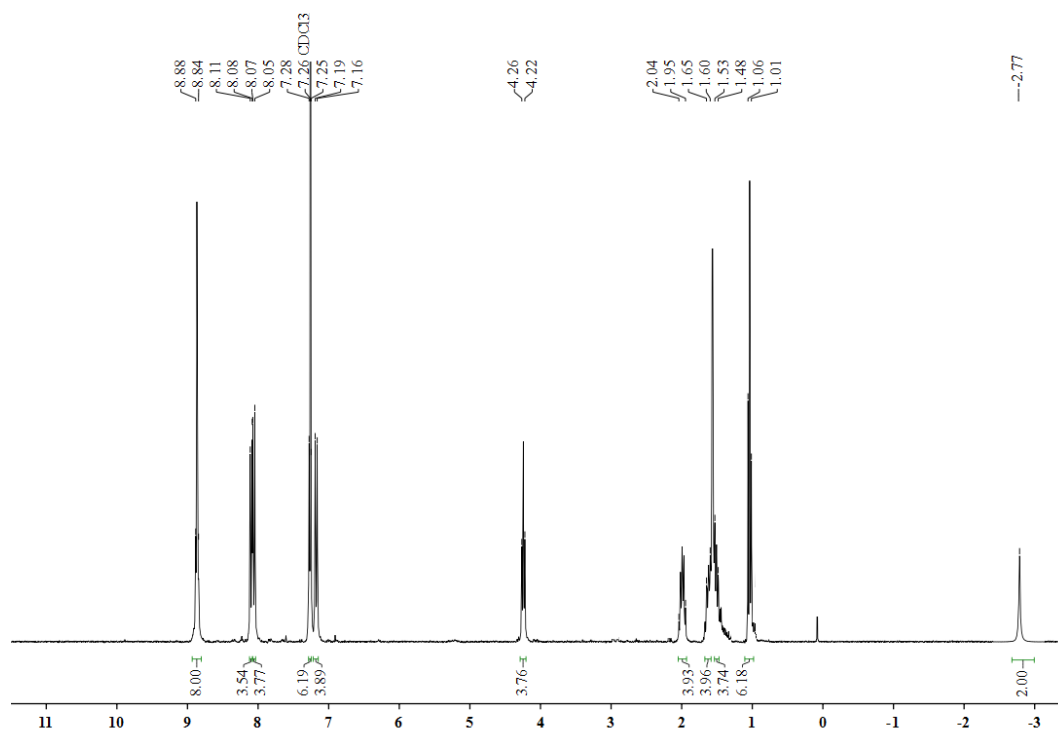
Calculated: 818.3832

Found: 818.3829

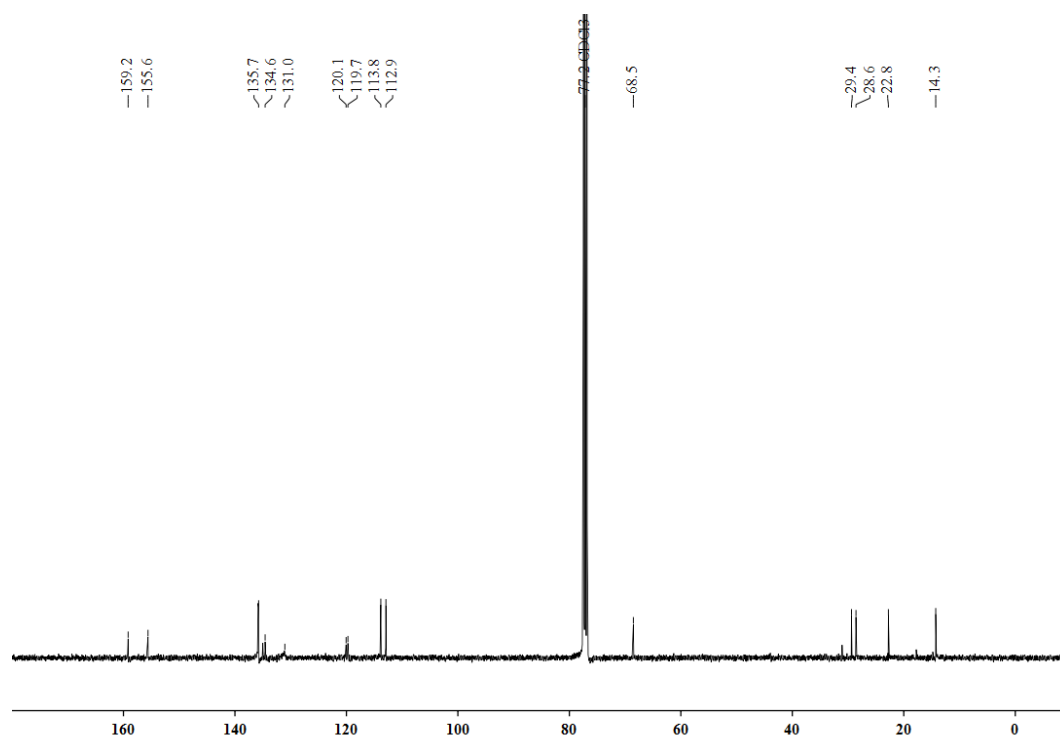
IR (KBr): 2930 cm⁻¹ (w), 2855 (w), 1676 (w), 1604 (m), 1557 (w), 1502 (m), 1461 (m), 1435 (w), 1345 (w), 1235 (s), 1172 (s), 1102 (w), 1074 (w), 1015 (w), 984 (w), 964 (m), 843 (w), 796 (s), 725 (m), 713 (w).

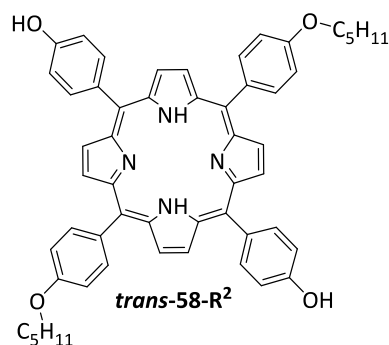
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ε) = 194 nm (4.86), 346 (4.10), 399 (2.02), 418 (5.08), 516 (3.34), 555 (3.37), 594 (3.00), 649 (3.30).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -2.77 ppm (s, 2 H, NH), 1.01-1.06 (t, *J* = 14.3 Hz, 6 H, O(CH₂)₄-CH₃), 1.48-1.53 (m, 4 H, (CH₂)₃CH₂-CH₃), 1.60-1.65 (m, 4 H, (CH₂)₂CH₂CH₂-CH₃), 1.95-2.04 (m, 4 H, OCH₂-CH₂-), 4.22-4.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂), 7.16-7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 7.25-7.28 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, Ar-H), 8.05-8.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 8.08-8.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, Ar-H), 8.84-8.88 (dd, *J* = 11.8, 4.8 Hz, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ ppm (CH_3), 22.8 ($(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 28.6 (OCH_2CH_2), 29.4 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2$), 68.5 (OCH_2), 112.9 (Ar-C), 113.8 (Ar-C), 120.0 (134.9 ($\beta\text{-C}_{\text{Porph}}$), 135.0 (Ar-C), 135.7 (*meso*- C_{Porph}), 143.6 ($\alpha\text{-C}_{\text{Porph}}$), 155.5 (Ar-C), 159.2 (Ar-C).

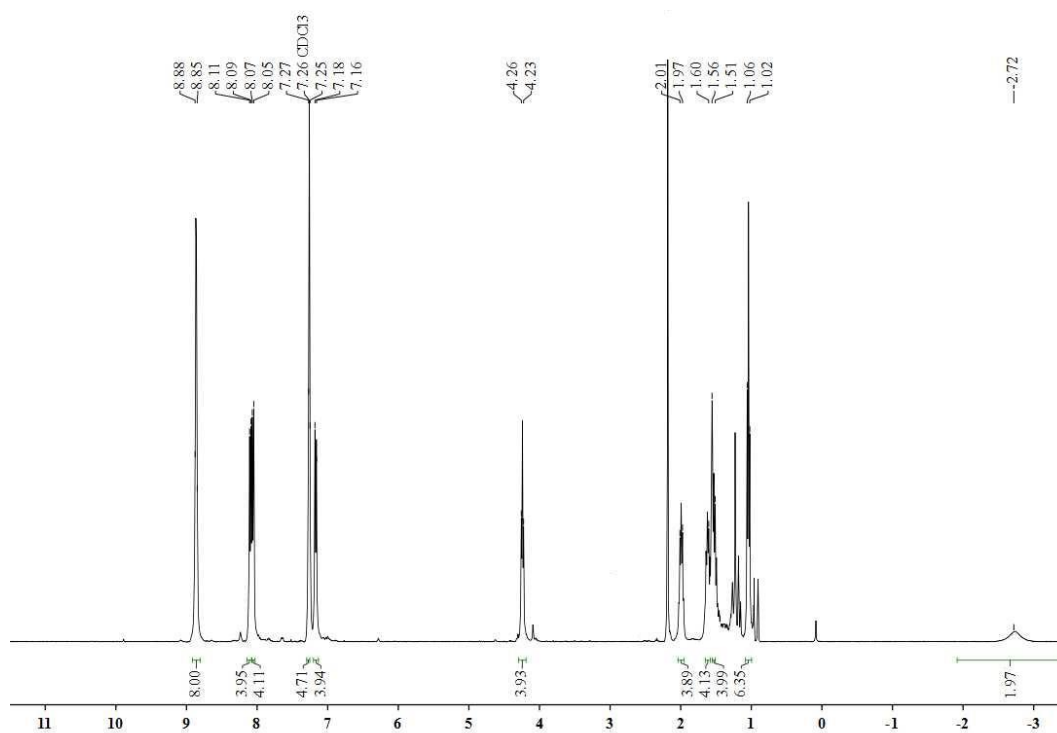


5,15-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-10,20-BIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-58-R²)**Mp: > 300 °C****HRMS (ESI) analysis for C₅₄H₅₀N₄O₄ (819.0180 g/mol):**

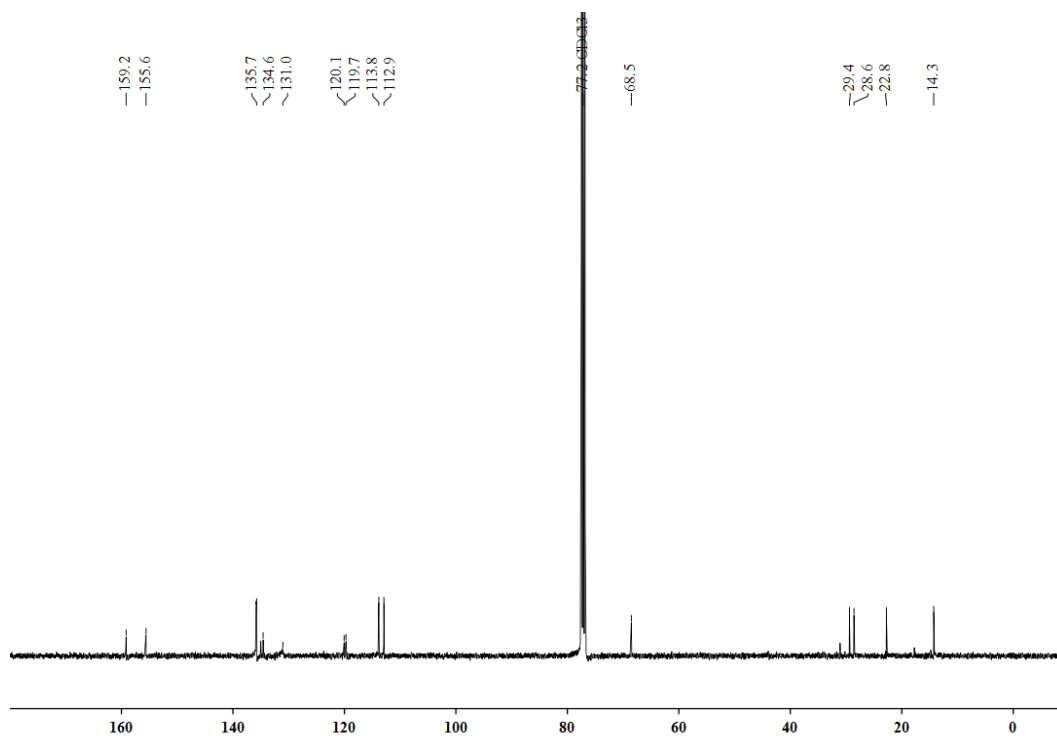
Calculated: 818.3832

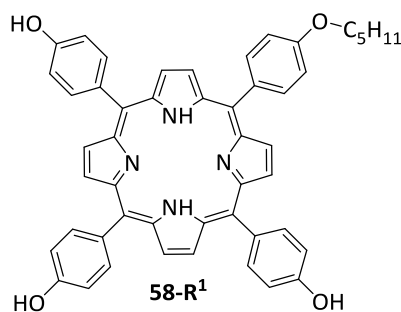
Found: 818.3829

IR (KBr): 2948 cm⁻¹ (w), 2155 (w), 2007 (w), 1597 (w), 1502 (w), 1459 (w), 1345 (w), 1223 (w), 1154 (m), 1050 (m), 963 (m), 793 (m), 718 (w), 527 (w), 458 (s).**UV/Vis (MeCN):** λ_{max} (log ε) = 194 nm (4.86), 346 (4.10), 399 (2.02), 418 (5.08), 516 (3.34), 555 (3.37), 594 (3.00), 649 (3.30).**¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = -2.72 ppm (bs, 2 H, NH), 1.02-1.06 (t, J = 7.2 Hz, 6 H, O(CH₂)₄-CH₃), 1.51-1.56 (m, 4 H, (CH₂)₃CH₂-CH₃), 1.56-1.60 (m, 4 H, (CH₂)₂CH₂CH₂-CH₃), 1.97-2.01 (m, 4 H, OCH₂-CH₂), 4.23-4.26 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, OCH₂), 7.16-7.18 (d, J = 8.9 Hz, 4 H, Ar-H), 7.25-7.27 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, Ar-H), 8.05-8.07 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 8.09-8.11 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 8.85-8.88 (m, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 ppm ($\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 22.8 ($(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 28.6 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 29.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 68.5 (OCH_2), 112.9 (Ar-C), 113.8 (Ar-C), 119.7 (Ar-C), 120.1 (*meso*- C_{Porph}), 131.0 (β - C_{Porph}), 134.6 (Ar-C), 135.7 (Ar-C), 144.6 (α - C_{Porph}), 155.6 (Ar-C), 159.2 (Ar-C).



5,10,15-(4-HYDROXYPHENYL)-20-MONO-(P-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (58-R¹)

Mp: > 300 °C

HRMS (ESI) analysis for **C₄₉H₄₀N₄O₄** (748.8830 g/mol):

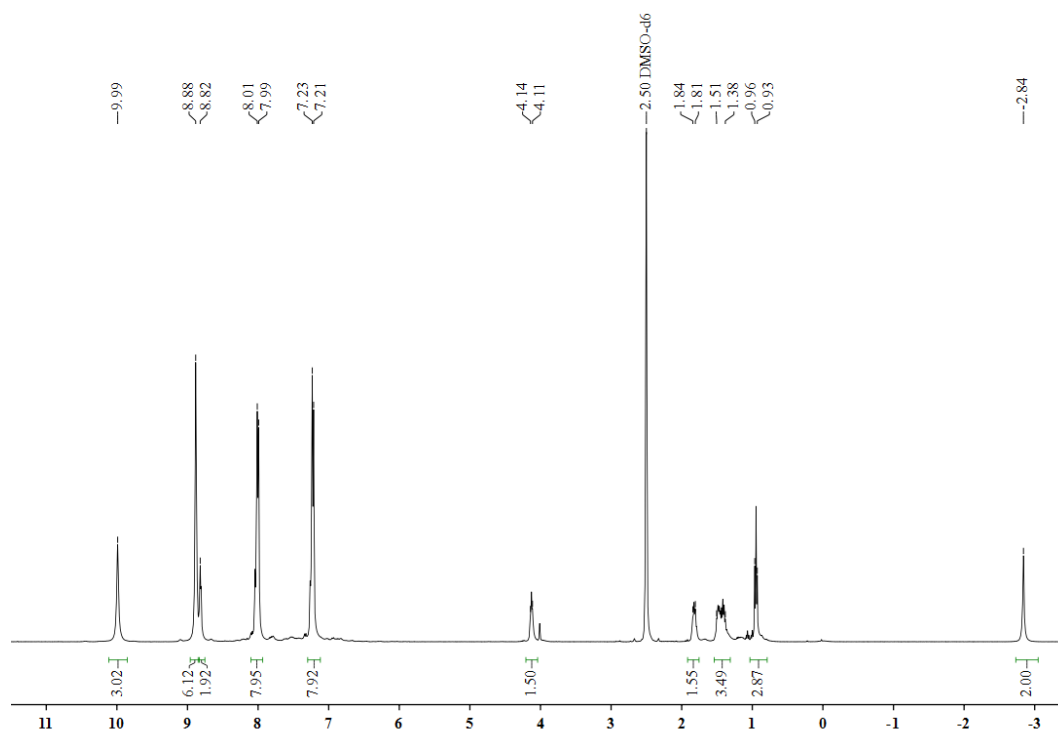
Calculated: 749.3050

Found: 749.3045

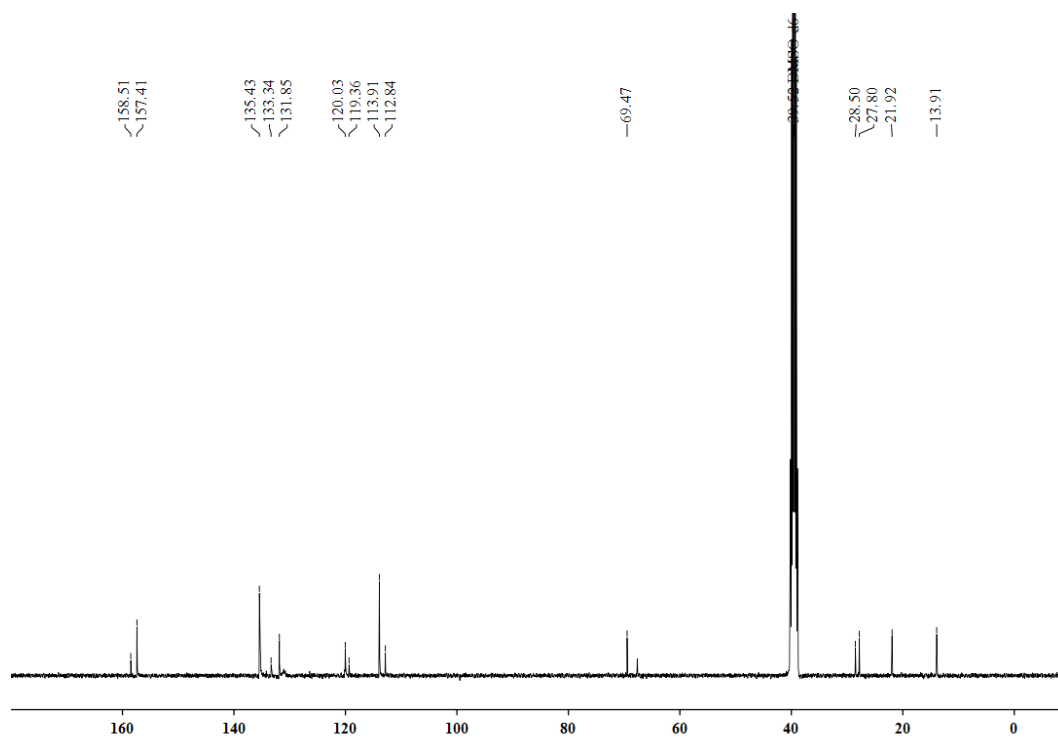
IR (KBr): 3253 cm⁻¹ (w), 1597 (w), 1502 (w), 1463 (w), 1424 (w), 1345 (m), 1263 (w), 1219 (m), 1163 (m), 1098 (w), 1024 (w), 989 (w), 963 (w), 928 (w), 837 (w), 792 (s), 720 (m), 707 (m).

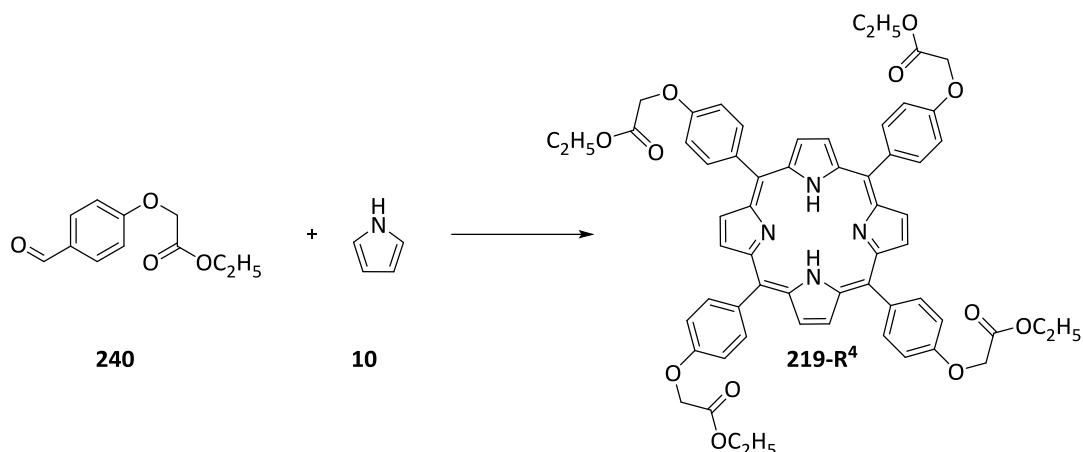
UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (log (ε)) = 191 (4.66), 222 (3.84), 400 (4.48), 418 (5.22), 517 (3.72), 554 (3.46), 597 (3.08), 651 (3.33) nm.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = -2.84 ppm (s, 2 H, NH), 0.93-0.96 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.38-1.51 (m, 4 H, OCH₂-CH₂CH₂CH₂), 1.81-1.84 (m, 2 H, OCH₂-CH₂), 4.11-4.14 (t, J = 11.6 Hz, 2 H, OCH₂), 7.21-7.23 (d, J = 7.7 Hz, 8 H, Ar-H), 7.99-8.01 (d, J = 7.8 Hz, 8 H, Ar-H), 8.81-8.82 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, Ar-H), 8.88 (m, 6 H, Ar-H).

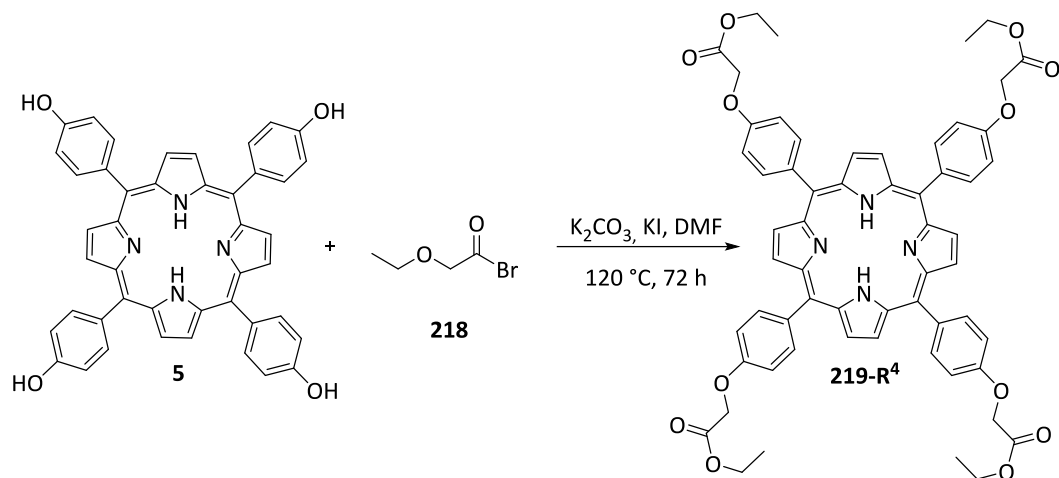


^{13}C NMR (100.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.9 ppm (CH_3), 21.9 (CH_2CH_3), 27.8 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 28.5 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2$), 69.5 (OCH_2), 112.8 (Ar-C), 113.9 (Ar-C), 119.4 (Ar-C), 120.0 (Ar-C), 131.9 ($\beta\text{-C}_{\text{Porph}}$), 133.3 (meso- C_{Porph}), 135.4 (Ar-C), 157.5 ($\alpha\text{-C}_{\text{Porph}}$), 158.5 (Ar-C).



5,10,15,20-TETRAKIS[4-((ETHOXYCARBONYLMETHOXY)PHENYL)PORPHYRIN (219-R⁴)**Methode 1:**

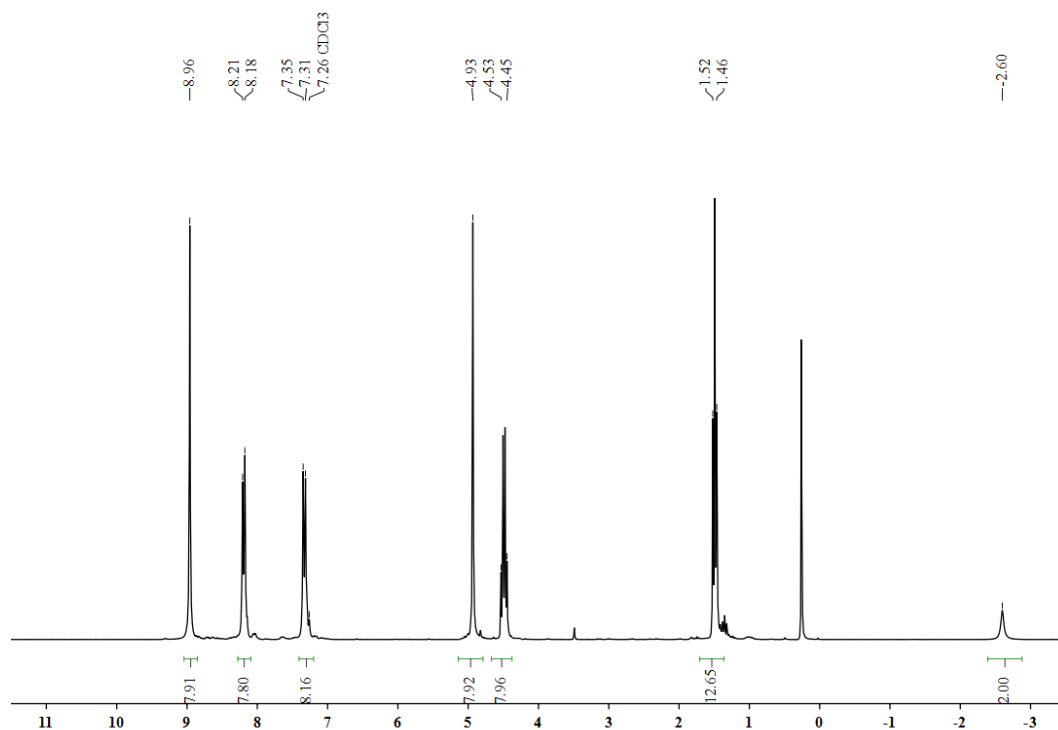
The synthesis of **219-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 5.30 g (25.5 mmol) Ethyl-2-(4-formylphenoxy) acetate (**240**) and 1.80 ml (25.5 mmol) pyrrole (**10**) in 97.0 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 °C) to yield 2.15 g (33 %) of porphyrin **219-R⁴** as a purple solid with mp. > 300 °C.

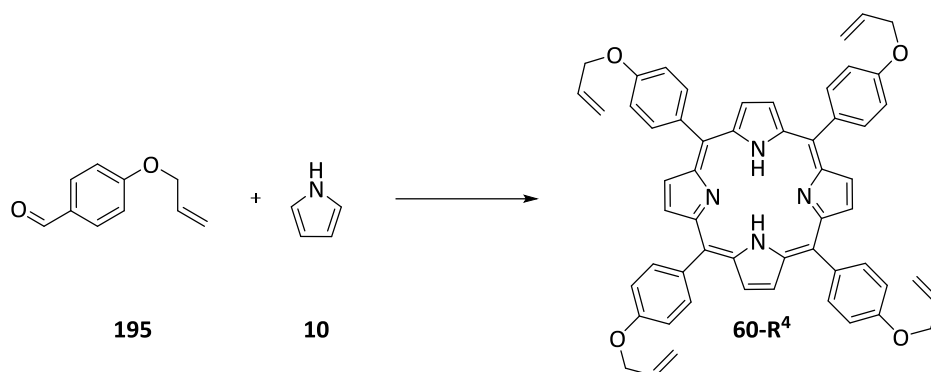
Methode 2:

The synthesis of the porphyrine **219-R⁴** was conducted according to **GP 2** with 2.00 g (2.95 mmol) TOHPP **5**, 16.1 g (118 mmol) K_2CO_3 and 9.83 ml (118 mmol) **218**. After a reaction time of 3 days the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Silica, PE/DCM, 5:1) to yield the product **219-R⁴** ($R_f = 0.56$) as a purple solid (537 mg, 92 %) with mp. >155 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[249]

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.60$ ppm (bs, 2 H, NH), 1.46-1.52 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3), 4.45-4.53 (q, $J = 7.1$ Hz, 8 H, CH_2CH_3), 4.93 (s, 8 H, ArOCH_2), 7.31-7.35 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, Ar-H), 8.18-8.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.96 (s, 8 H, Ar-H).

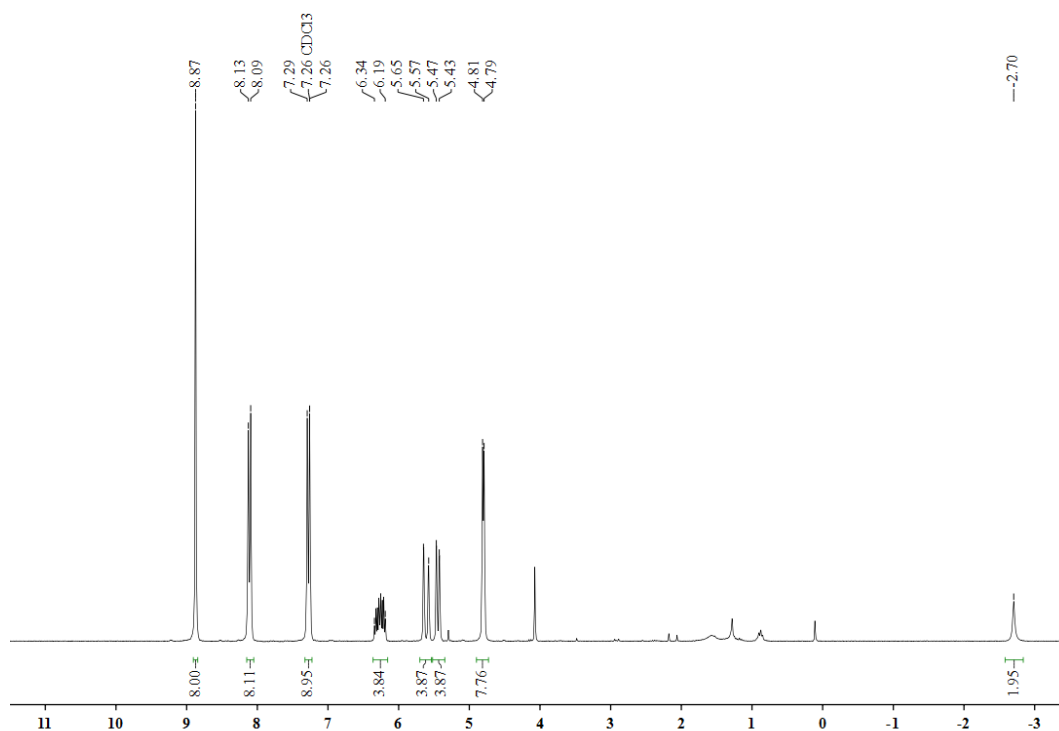


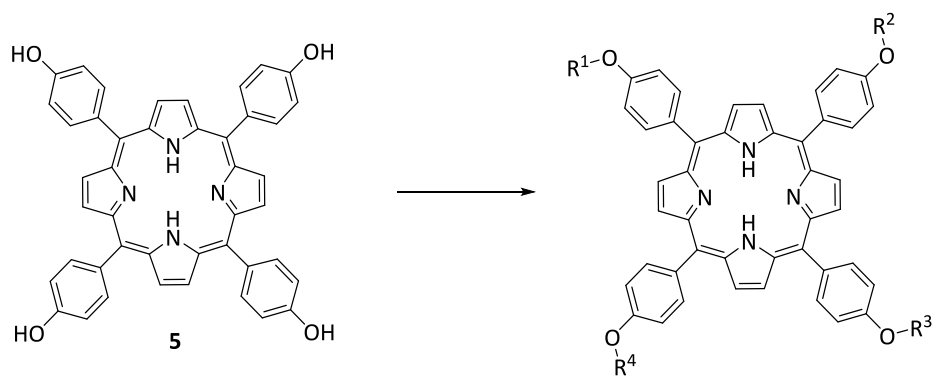
5,10,15,20-TETRAKIS(4-ALLYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R⁴)

The synthesis of **60-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 5.00 g (30.8 mmol) of the aldehyde **195** and 2.13 ml (30.8 mmol) of the pyrrole (**10**) in 63 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 °C) to yield 1.70 g (28 %) of porphyrin **60-R⁴** as a purple solid with mp. > 300 °C.

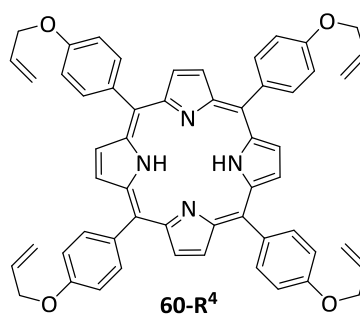
The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[283]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.70 ppm (bs, 2 H, NH), 4.79-4.81 (d, J = 5.2 Hz, 8 H, Ar-OCH₂), 5.43-5.47 (dd, J = 10.5, 1.3 Hz, 4 H, CH=CH₂), 5.57-5.65 (dd, J = 17.3, 1.5 Hz, 4 H, CH=CH₂), 6.19 - 6.34 (m, 4 H, OCH₂CH), 7.26-7.29 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.09 - 8.14 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.87 (s, 8 H, Ar-H).



MULTI-SUBSTITUTED 4-ALLYLOXYPHENYLPORPHYRINS (**60-R⁴**, **60-R³**, *cis*-**60-R²**, *trans*-**60-R²**, **60-****R¹**)**60-R⁴** = R₁=R₂=R₃=R₄ = CH₂(CH=CH₂)**60-R³** = R₁ = CH₂(CH=CH₂); R₂=R₃=R₄=H*cis*-**60-R²** = R₁=R₂ = CH₂(CH=CH₂); R₃=R₄=H*trans*-**60-R²** = R₁=R₃ = CH₂(CH=CH₂); R₂=R₄=H**60-R¹** = R₁=R₂=R₃ = CH₂(CH=CH₂); R₄=H

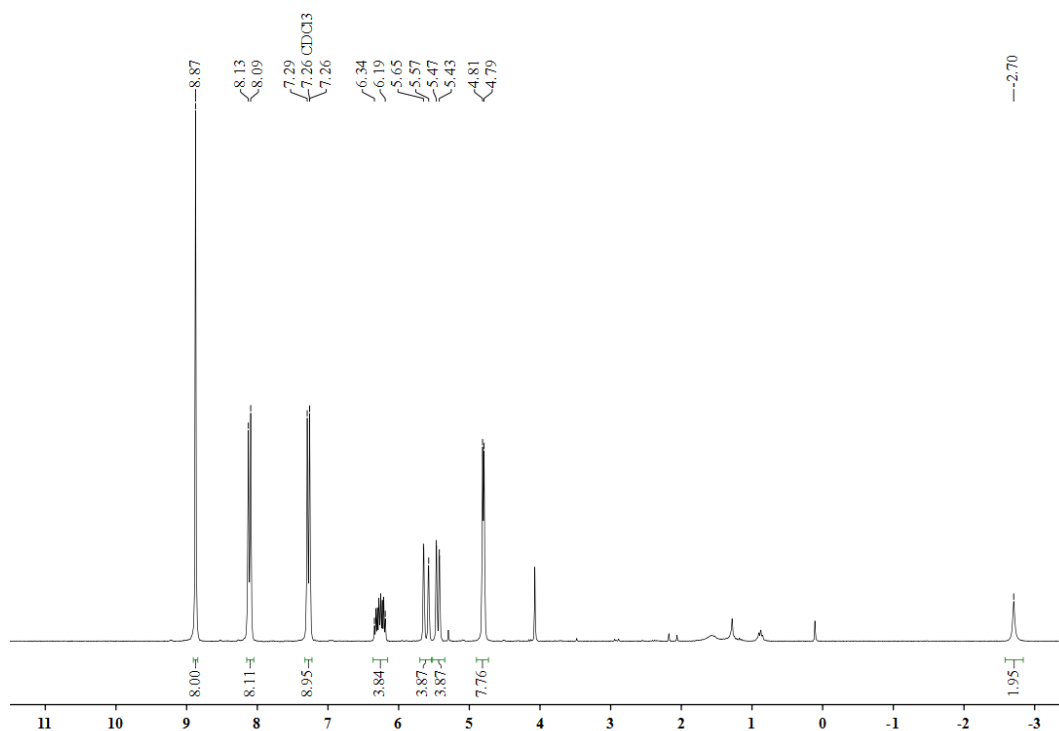
The synthesis of the porphyrins **60-R⁴**, **60-R³**, *cis*-**60-R²**, *trans*-**60-R²** and **60-R¹** was conducted to **GP 2**, the achievable yields depend on the reaction temperature and the solvent and are not given here.

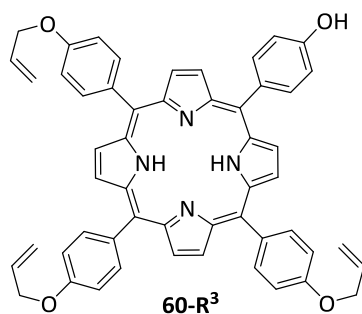
5,10,15,20-TETRAKIS(4-ALLYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R⁴)

Mp.: > 300 °C

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[283]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.70 ppm (bs, 2 H, NH), 4.79-4.81 (d, J = 5.2 Hz, 8 H, Ar-OCH₂), 5.43-5.47 (dd, J = 10.5, 1.3 Hz, 4 H, CH=CH₂), 5.57-5.65 (dd, J = 17.3, 1.5 Hz, 4 H, CH=CH₂), 6.19-6.34 (m, 4 H, CH=CH₂), 7.26-7.29 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.09-8.14 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.87 (s, 8 H, Ar-H).

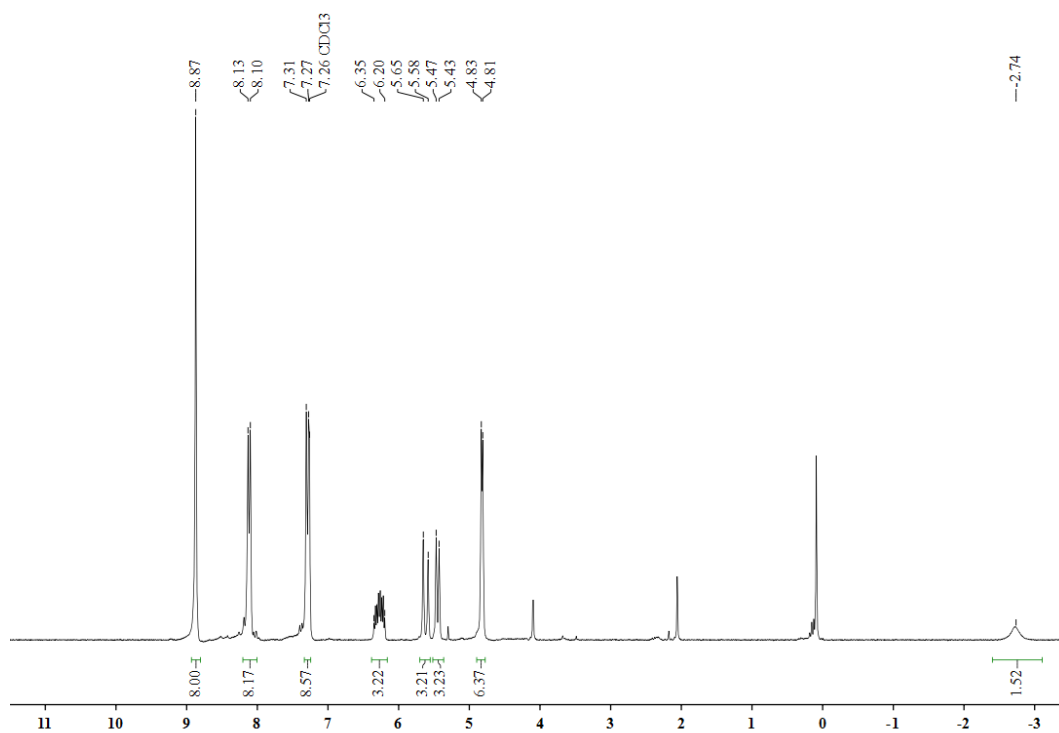


5,10,15-TRIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-20-(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R³)**Mp:** > 300 °C**HRMS (ESI)** for **C₅₃H₄₂N₄O₄** (798.9430 g/mol):

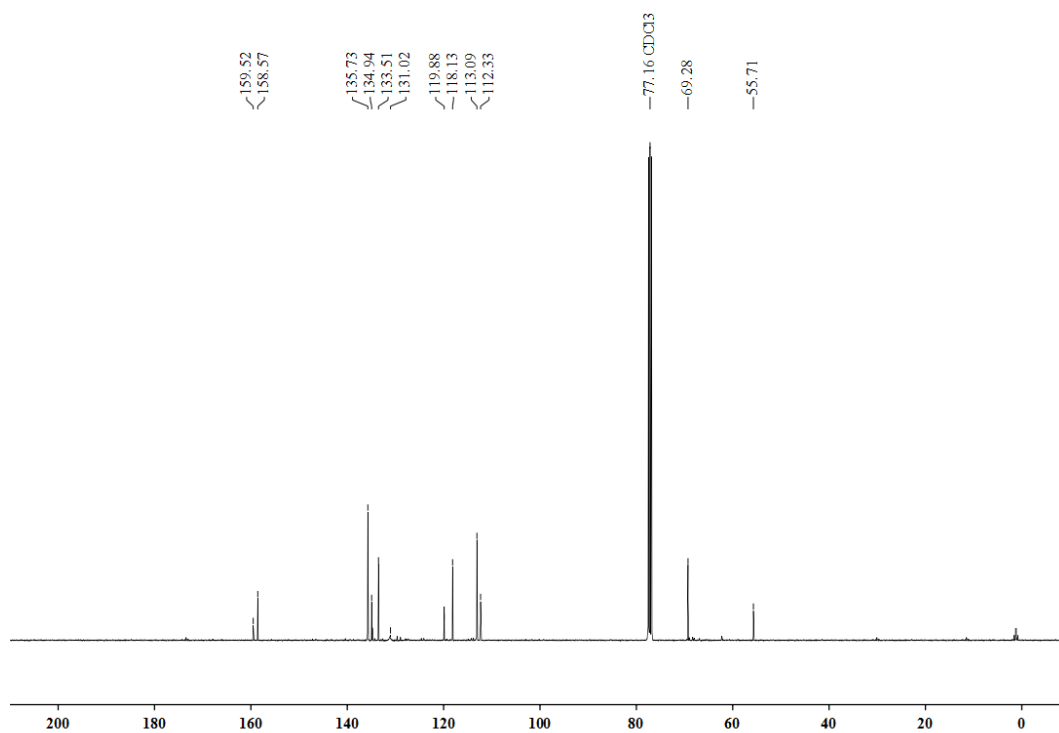
Calculated: 799.3206

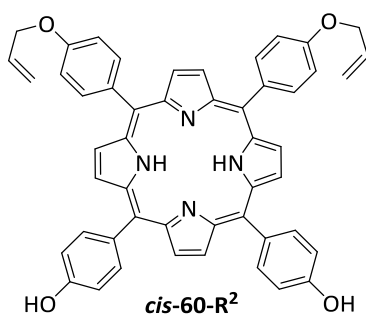
Found: 799.3200

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316 cm⁻¹ (w), 2898 (w), 1604 (m), 1497 (m), 1475 (m), 1413 (w), 1351 (m), 1281 (m), 1242 (m), 1219 (s), 1165 (s), 1502 (w), 1463 (w), 1424 (w), 1345 (m), 1263 (w), 1219 (m), 1163 (m), 1095 (m), 1017 (w).**UV/Vis (MeCN):** λ_{max} (log ϵ) = 187 nm (4.89), 220 (4.60), 391 (4.65), 414 (5.44), 514 (3.90); 555 (3.76), 598 (3.25).**¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = -2.74 ppm (bs, 2 H, NH), 4.81-4.83 (d, J = 5.1 Hz, 6 H, Ar-OCH₂), 5.43-5.47 (d, J = 10.3 Hz, 3 H, CH=CH₂), 5.58-5.65 (d, J = 17.2 Hz, 3 H, CH=CH₂), 6.20-6.35 (m, 3 H, OCH₂CH=CH₂), 7.27-7.31 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.10-8.13 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Ar-H), 8.87 (s, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 69.3$ ppm (O-CH_2), 112.3 (Ar-C), 113.1 (Ar-C), 118.2 (CH=CH_2), 119.9 ($\text{meso-C}_{\text{Porph}}$), 131.0 ($\beta\text{-C}_{\text{Porph}}$), 133.5 (CH=CH_2), 134.9 (Ar-C), 135.7 (Ar-C), 158.8 (Ar-C), 159.5 (Ar-C).



5,10-BIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-15,20-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (*cis*-60-R²)**Mp:** > 300 °CElemental analysis for **C₅₀H₃₈N₄O₄** (758.88 g/mol):

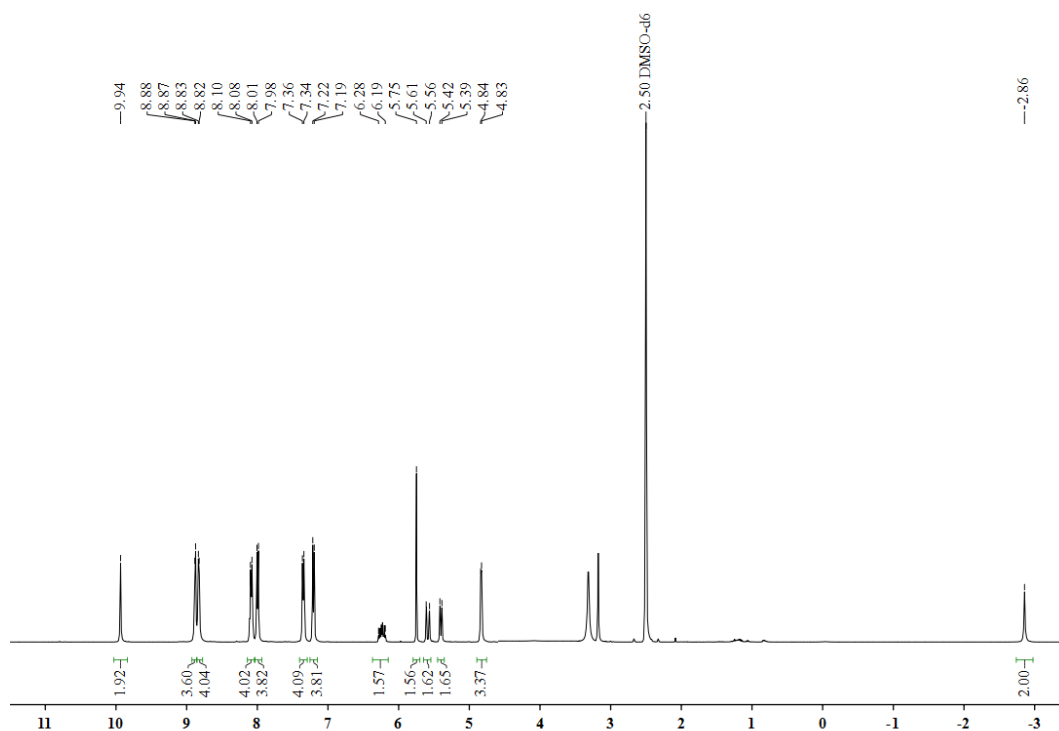
Calculated: 759.2951

Found: 759.2966

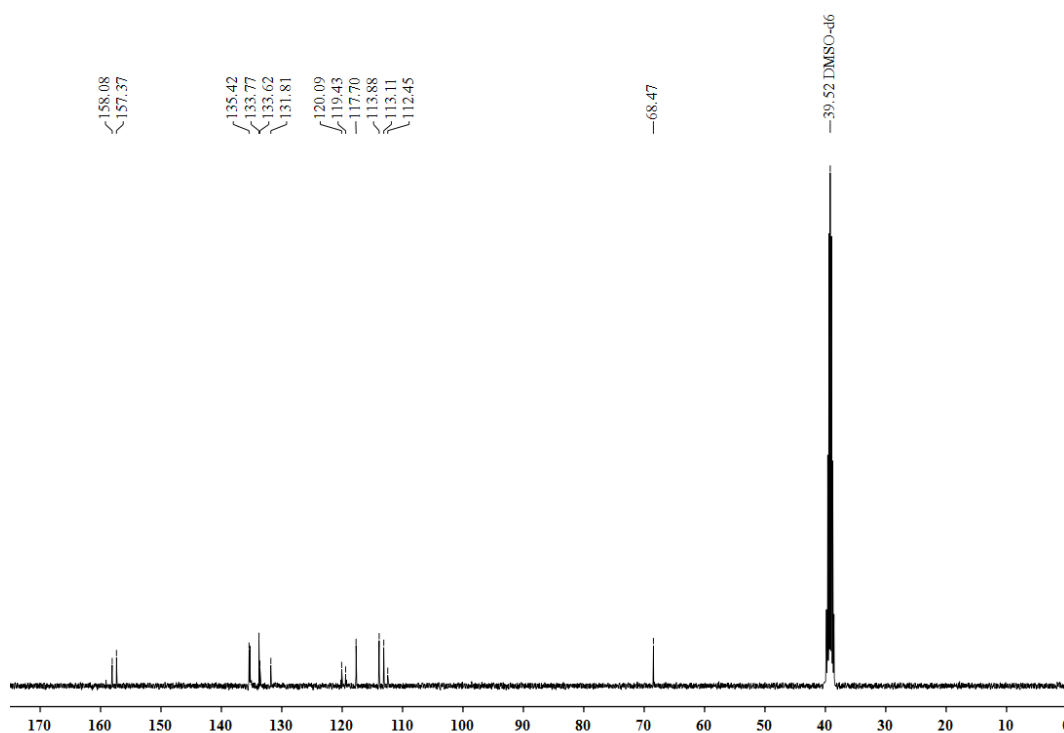
IR (KBr): 3034 cm⁻¹ (w), 1604 (m), 1503 (m), 1468 (m), 1429 (w), 1347 (m), 1261 (m), 1219 (s), 1164 (s), 1095 (m), 1017 (w), 983 (w), 964 (m), 932 (w), 841 (w), 797 (s), 732 (m), 709 (w), 642 (w), 596 (w), 557 (w), 535 (m).

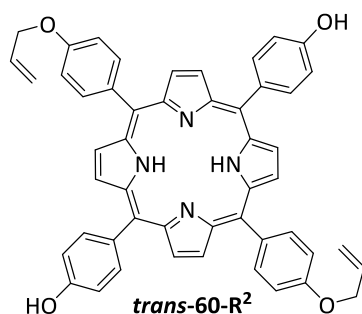
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ε) = 190 nm (5.30), 224 (4.58), 260 (4.24), 392 (4.65), 417 (5.42), 515 (3.95), 551 (3.80), 594 (3.28), 645 (2.45).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = -2.86 ppm (s, 2 H, NH), 4.83-4.84 (d, *J* = 5.0 Hz, 4 H, OCH₂), 5.39-5.42 (d, *J* = 11.6 Hz, 2 H, CH=CH₂), 5.56-5.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 2 H, CH=CH₂), 6.19-6.28 (m, 2 H, OCH₂CH=CH₂), 7.19-7.22 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H), 7.34-7.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.98-8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ar-H), 8.08-8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ar-H), 8.82-8.88 (dd, *J* = 20.2, 4.3 Hz, 8 H, Ar-H), 9.95 (s, 2 H, Ar-OH).



^{13}C NMR (100.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 68.5 ppm (Ar-O-CH₂-CH=CH₂), 112.5 (Ar-C), 113.1 (Ar-C), 113.8 (Ar-C), 117.7 (CH=CH₂), 119.4 (*meso*-C_{Porph}), 120.1 (*meso*-C_{Porph}), 131.8 (β -C_{Porph}), 133.6 (Ar-O-CH₂-CH=CH₂), 133.8 (Ar-C), 135.4 (Ar-C), 143.6 (α -C_{Porph}), 157.4 (Ar-C), 158.1 (Ar-C).

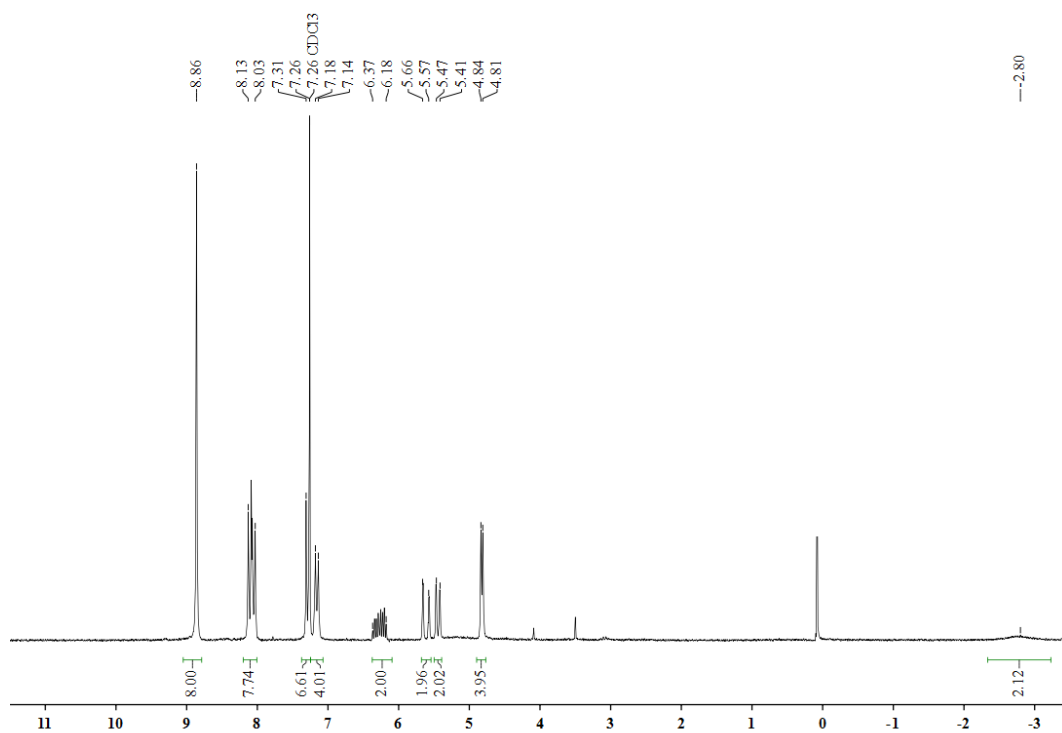


5,15-BIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-10,20-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-60-R²)**Mp: > 300 °C**Elemental analysis for **C₅₀H₃₈N₄O₄** (758.88 g/mol):

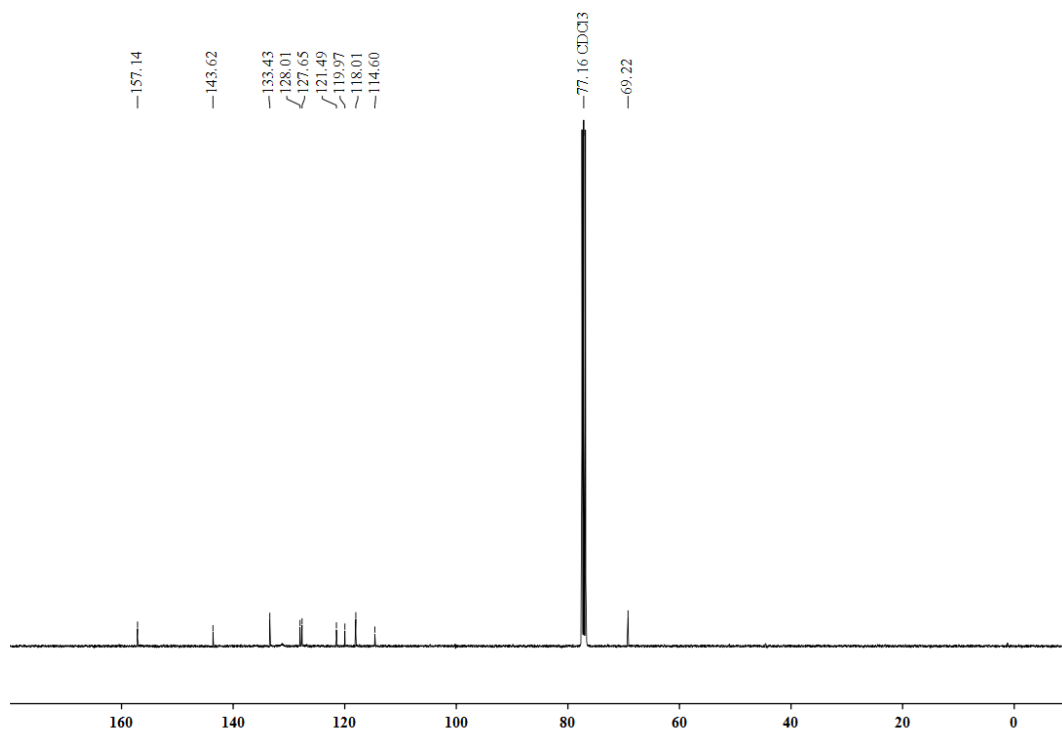
Calculated: 759.2951

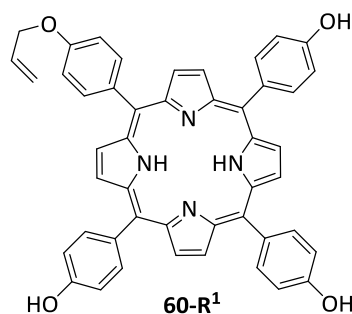
Found: 759.2966

IR (KBr): 3034 cm⁻¹ (w), 1604 (m), 1503 (m), 1468 (m), 1429 (w), 1347 (m), 1261 (m), 1219 (s), 1164 (s), 1095 (m), 1017 (w), 983 (w), 964 (m), 932 (w), 841 (w), 797 (s), 732 (m), 709 (w), 642 (w), 596 (w).**UV/Vis (MeCN):** λ_{max} (log ε) = 194 nm (5.31), 226 (4.61), 267 (4.26), 396 (4.69), 417 (5.48), 516 (3.96), 553 (3.81), 596 (3.32), 647 (2.48).**¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):** δ = -2.80 ppm (bs, 2 H, NH), 4.81-4.84 (d, *J* = 5.3 Hz, 4 H, OCH₂), 5.41-5.47 (d, *J* = 10.4 Hz, 2 H, CH=CH₂), 5.57-5.66 (d, *J* = 17.3 Hz, 2 H, CH=CH₂), 6.18-6.37 (m, 2 H, CH=CH₂), 7.14-7.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 7.26-7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 8.03-8.13 (dd, *J* = 11.4, 8.5 Hz, 8 H, Ar-H), 8.86 (s, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 69.2 ppm (Ar-O- CH_2), 114.6 (Ar-C), 118.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.0 (meso- C_{Porph}), 121.5 (meso- C_{Porph}), 127.7 (β - C_{Porph}), 128.0 (β - C_{Porph}), 133.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 143.6 (α - C_{Porph}), 157.1 (Ar-C).



5-MONO-(4-ALLYLOXYPHENYL)-10,15,20-(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R¹)

Mp: > 300 °C

Elemental analysis for **C₄₇H₃₄N₄O₄** (718.81 g/mol):

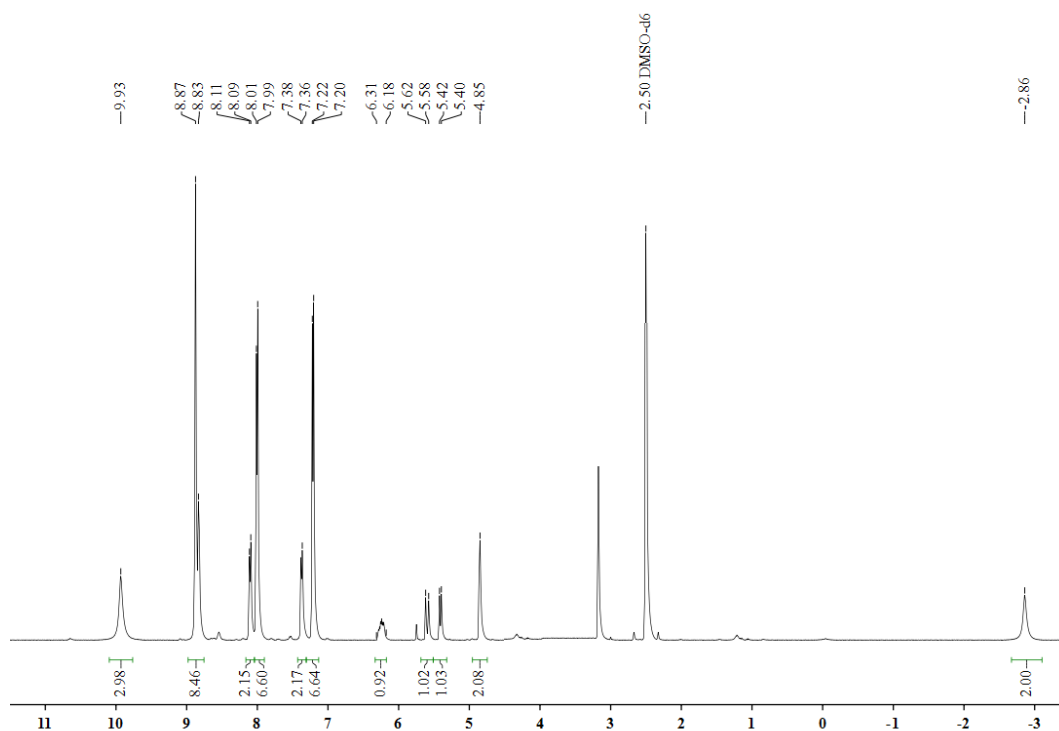
Calculated: 719.2653

Found: 719.2651

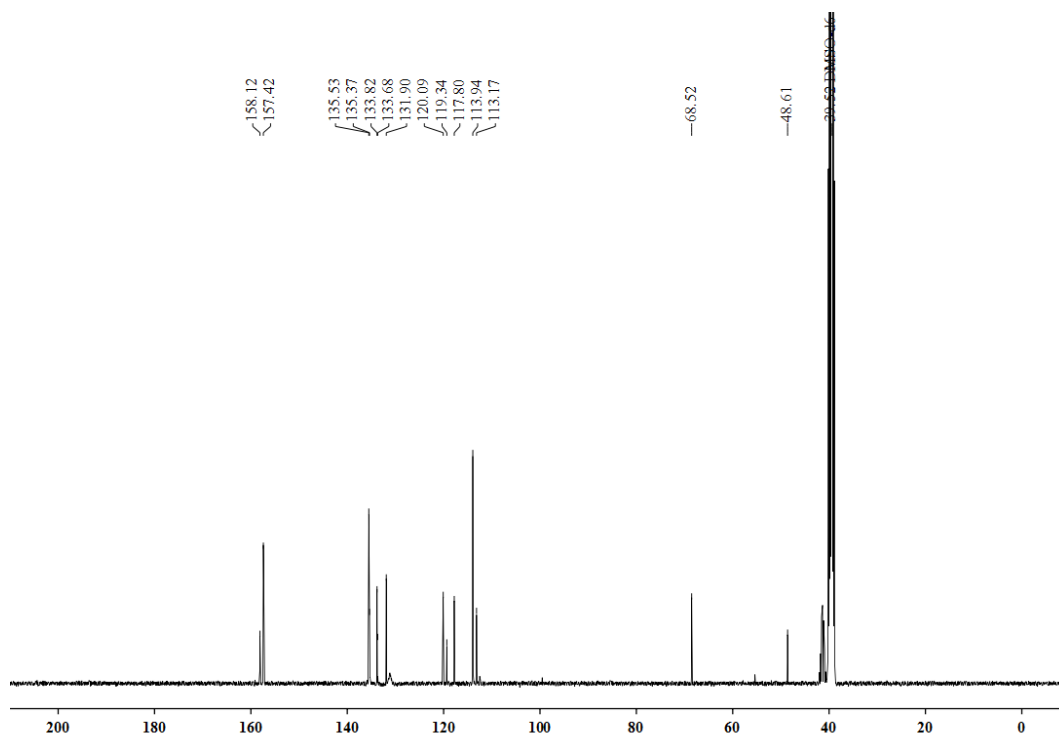
IR (KBr): 3235 cm⁻¹ (w), 1601 (m), 1502 (m), 1462 (m), 1431 (w), 1337 (w), 1244 (s), 1226 (s), 1168 (s), 1100 (w), 994 (w), 962 (m), 917 (m), 842 (w), 793 (s), 703 (m), 583 (w), 252 (w).

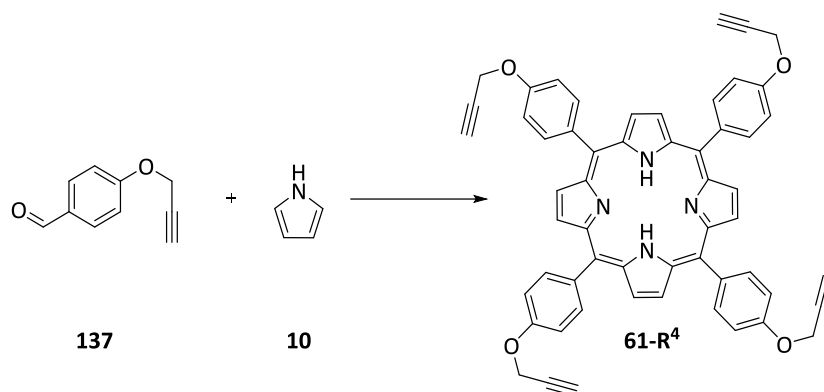
UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 194 (5.52), 223 (4.92), 270 (4.51), 398 (5.02), 416 (5.76), 516 (4.33), 553 (4.11), 593 (3.88), 648 (3.88).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = -2.86 ppm (bs, 2 H, NH), 4.85 (s, 2 H, OCH₂), 5.40-5.42 (d, *J* = 10.5 Hz, 1 H, CH=CH₂), 5.58-5.62 (d, *J* = 17.2 Hz, 1 H, CH=CH₂), 6.18-6.31 (m, 1 H, CH=CH₂), 7.20-7.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H, Ar-H), 7.36-7.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ar-H), 7.99-8.01 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H, Ar-H), 8.09-8.11 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Ar-H), 8.83-8.87 (m, 8 H, Ar-H), 9.93 (s, 3 H, Ar-OH).



^{13}C NMR (100.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 68.3 ppm (Ar-O-CH₂-CH=CH₂), 113.2 (oC_{Ar} to Ar-O-CH₂), 113.9 (oC_{Ar} to Ar-OH), 117.80 (Ar-O-CH₂-CH=CH₂), 119.3 (Porph-C_m), 120.1 (Porph-C_m), 131.9 (Porph-C β), 133.7 (Ar-O-CH₂-CH=CH₂), 133.8 (pC_{Ar}), 135.4 (pC_{Ar}), 135.5 (mC_{Ar}), 157.4 (iC_{Ar} to Ar-Oallyl), 158.1 (ipsoC_{Ar} to Ar-OH).

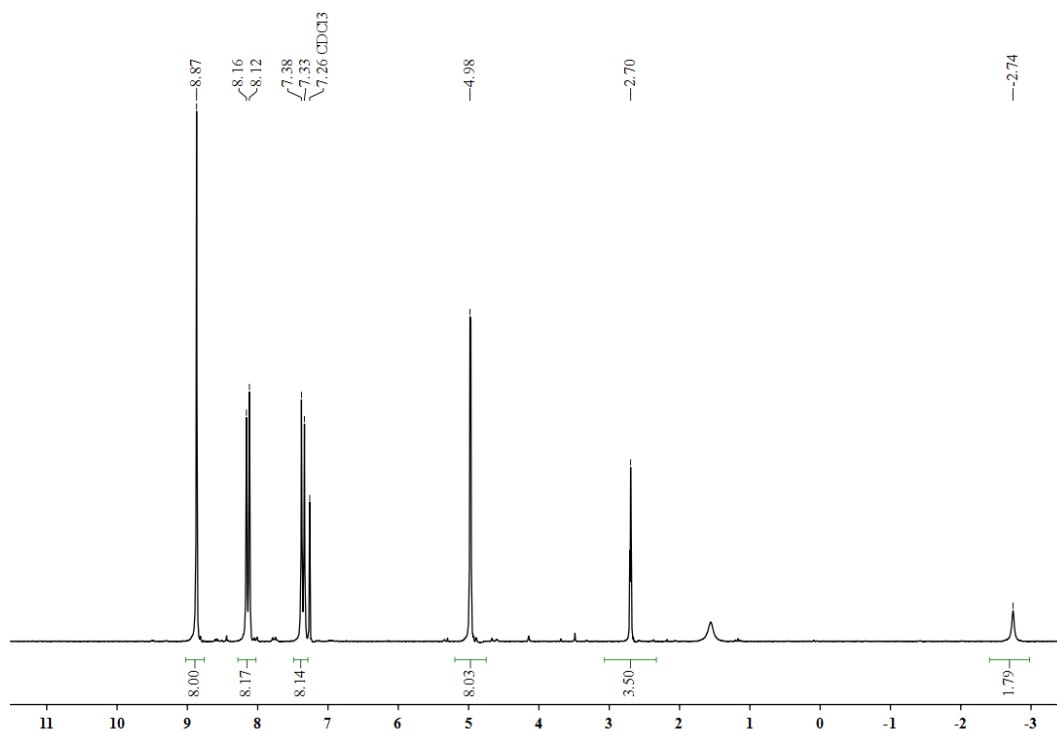


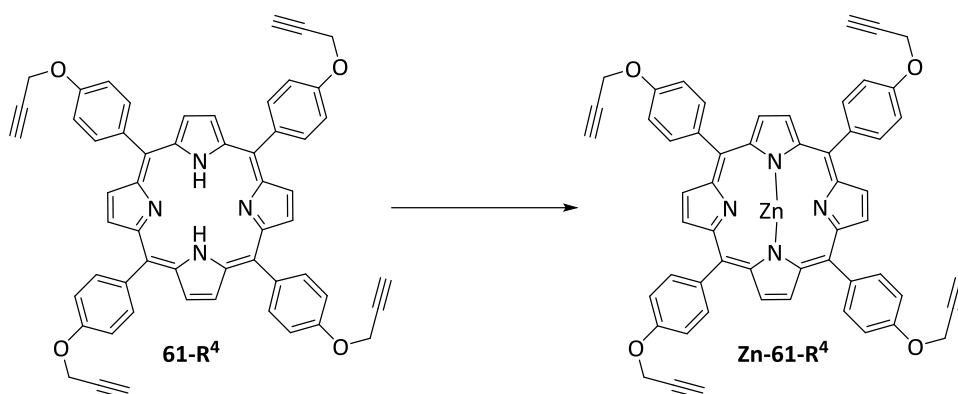
5,10,15,20-TETRAKIS(4-PROPOXYPHENYL)PORPHYRIN (61-R⁴)

The synthesis of **61-R⁴** was conducted according to **GP 1** with 1.50 g (9.37 mmol) of the aldehyde **137** and 648 μ l (9.37 mmol) of the pyrrole (**10**) in 52.7 ml propionic acid. The purple precipitate was dried in vacuo (0.5 hours at 250 $^{\circ}$ C) to yield 481 mg (25 %) of porphyrin **61-R⁴** as a purple solid with mp. > 300 $^{\circ}$ C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[284]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.74 ppm (bs, 2 H, NH), 2.68-2.71 (t, J = 2.3 Hz, 4 H, C \equiv CH), 4.97-4.98 (d, J = 1.8 Hz, 8 H, OCH₂), 7.33-7.38 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, Ar-H), 8.12-8.16 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.87 (s, 8 H, Ar-H).

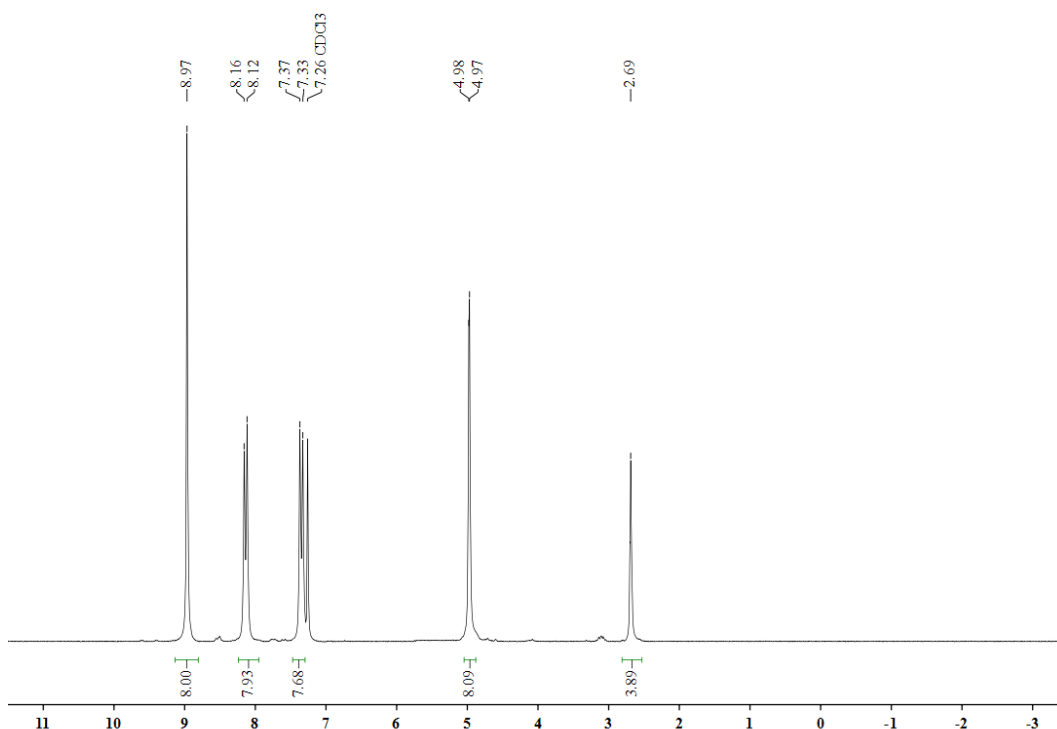


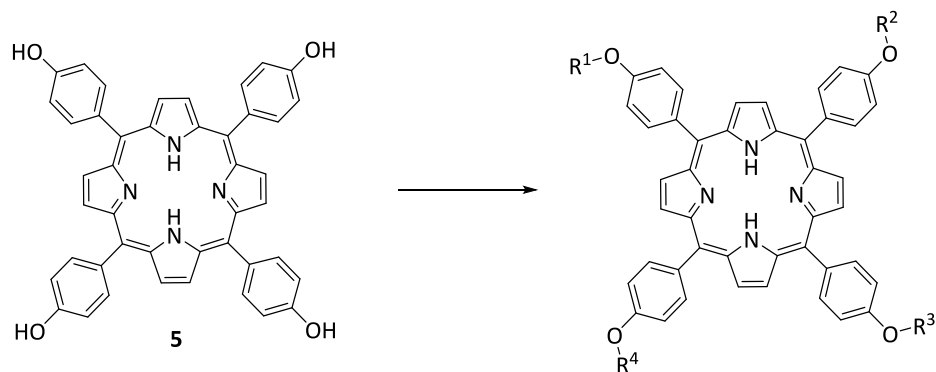
5,10,15,20-TETRAKIS(4-PROPOXYPHENYL) ZINKATOPORPHYRIN (Zn-61-R⁴)

The synthesis of **Zn-61-R⁴** was conducted per **GP 2** with 450 mg (0.54 mmol) of the porphyrin **61-R⁴**. The crude product was filtered through a plug of Silica to yield 440 mg (91 %) of the porphyrin **Zn-61-R⁴** as a purple solid with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[285]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.68-2.70 (t, J = 2.0 Hz, 4 H, C \equiv CH), 4.97-4.98 (d, J = 2.0 Hz, 8 H, OCH₂), 7.33-7.37 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, Ar-H), 8.12-8.16 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.97 (s, 8 H, Ar-H).



MULTI-SUBSTITUTED 4-PROPARGYLOXYPHENYLPORPHYRINS (61-R⁴, 61-R³, *cis*-61-R², *trans*-61-R², 61-R¹)

61-R⁴ = R₁=R₂=R₃=R₄= propargyl

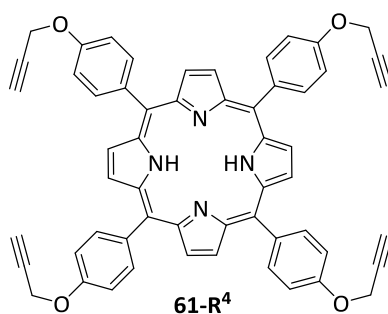
61-R³ = R₁= propargyl; R₂=R₃=R₄=H

***cis*-61-R²** = R₁=R₂= propargyl; R₃=R₄=H

***trans*-61-R²** = R₁=R₃= propargyl; R₂=R₄=H

61-R¹ = R₁=R₂=R₃= propargyl; R₄=H

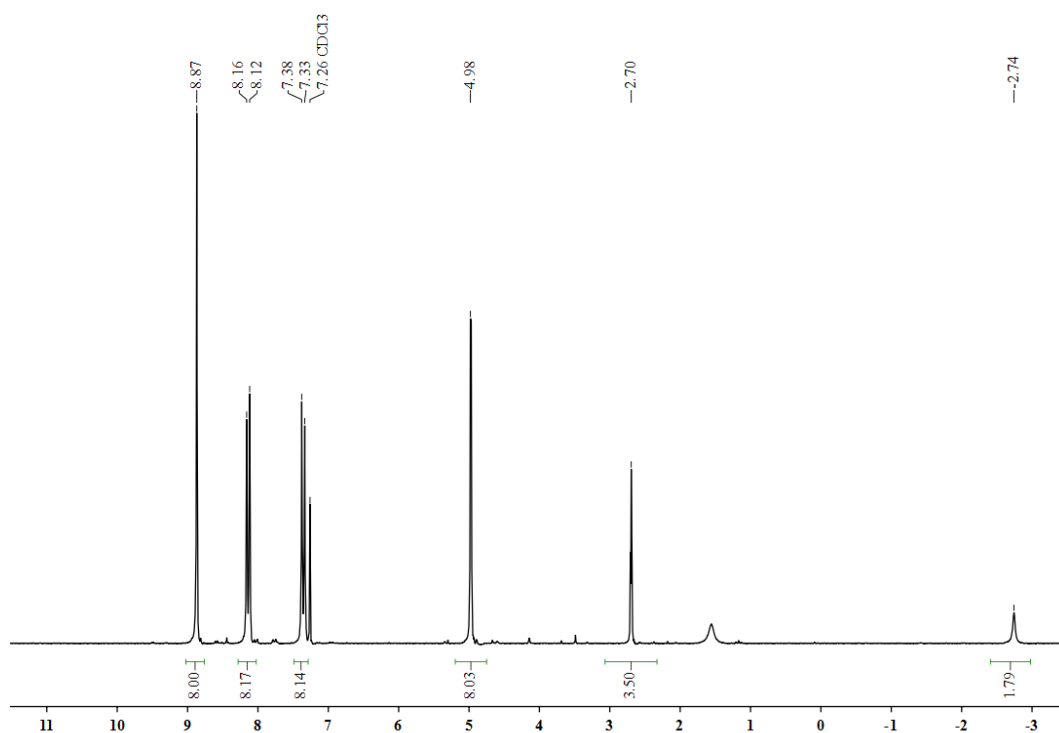
The synthesis of the porphyrins **61-R⁴**, **61-R³**, ***cis*-61-R²**, ***trans*-61-R²**, **61-R¹** was conducted to **GP 2**, the achievable yields depend on the reaction temperature and the solvent and are not given here.

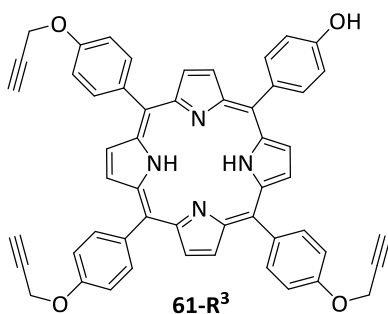
5,10,15,20-TETRAKIS(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (61-R⁴)

Mp: > 300 °C

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[284]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.74 ppm (bs, 2 H, NH), 2.68-2.71 (t, J = 2.3 Hz, 4 H, C \equiv CH), 4.97-4.98 (d, J = 1.8 Hz, 8 H, OCH₂), 7.33-7.38 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, Ar-H), 8.12-8.16 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 8.87 (s, 8 H, Ar-H).

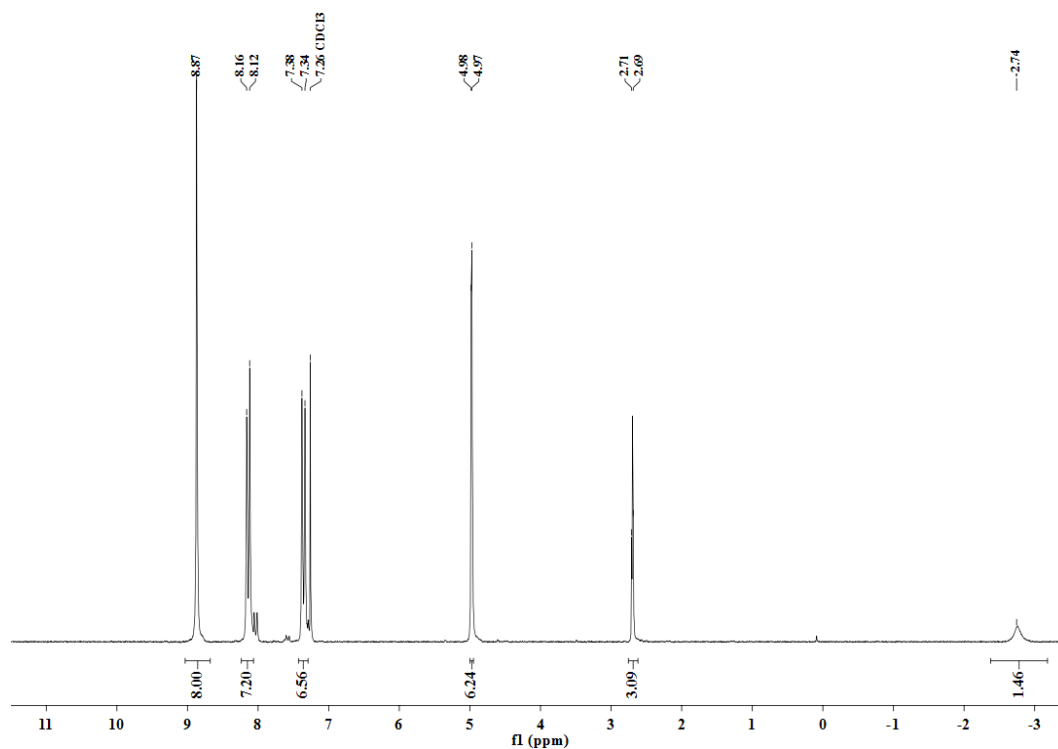


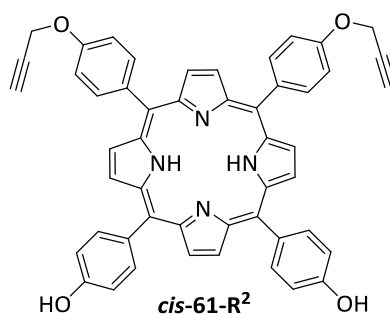
5-(4-HYDROXYPHENYL-10,15,20-TRIS(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (61-R³)**Mp: > 300 °C**

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[286]

IR (KBr): 3270 cm⁻¹ (w), 3104 (w), 1601 (w), 1497 (m), 1401 (w), 1345 (m), 1288 (m), 1256 (m), 1214 (s), 1173 (s), 1110 (w), 1027 (s), 989 (m), 962 (s), 919 (w), 845 (w), 806 (s), 789 (s), 733 (s), 680 (w), 645 (w), 589 (w), 552 (w), 534 (w), 410 (w).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.74 ppm (bs, 2 H, NH), 2.69-2.71 (t, J = 2.4 Hz, 3 H, C \equiv CH), 4.97-4.98 (d, J = 2.3 Hz, 6 H, OCH₂), 7.34-7.38 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, Ar-H), 8.12-8.16 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H).



5,10-(4-HYDROXYPHENYL)-15,20-BIS-(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (cis-61-R²)

Mp: > 300 °C

HRMS (ESI) analysis for **C₅₀H₃₄N₄O₄** (754.8460 g/mol):

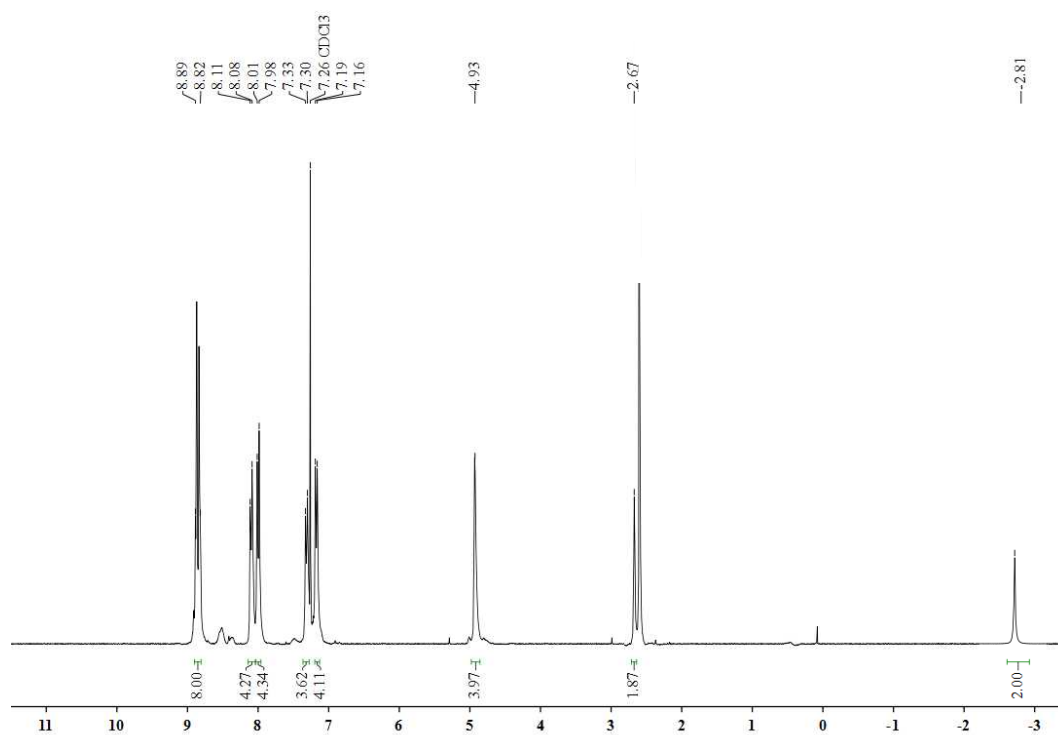
Calculated: 755.2580

Found: 755.2581

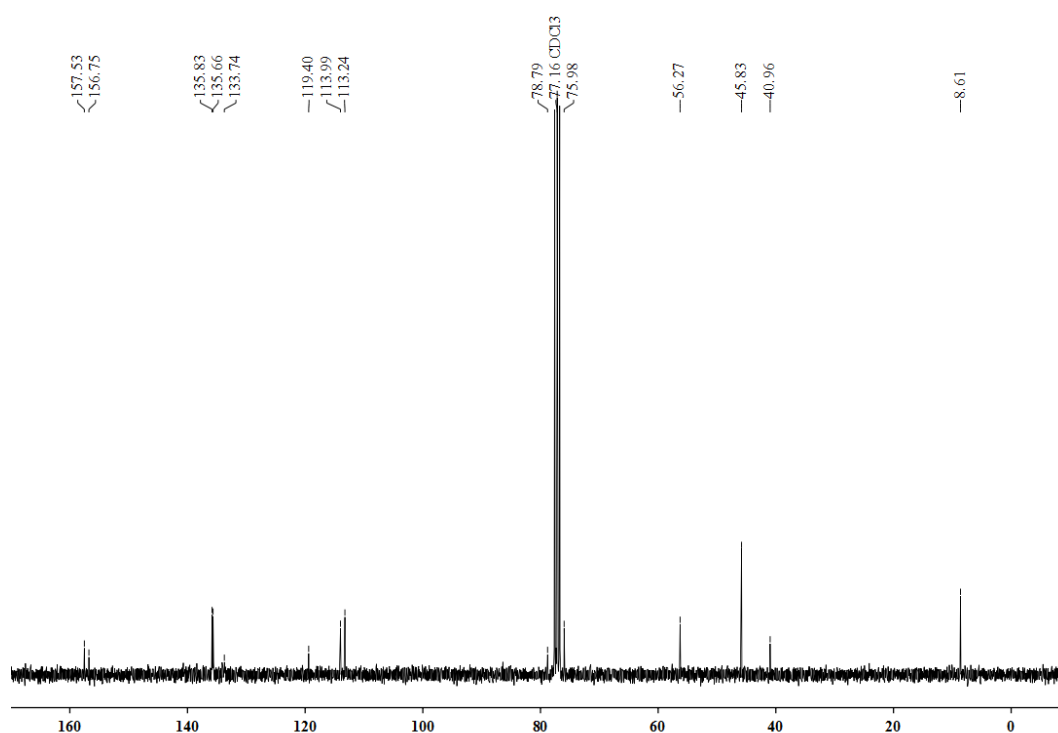
IR (KBr): 3104 cm⁻¹ (w), 2973 (w), 2599 (w), 1673 (w), 1601 (m), 1501 (m), 1463 (m), 1438 (m), 1396 (w), 1370 (w), 1349 (m), 1265 (m), 1218 (s), 1168 (s), 1091 (w), 1045 (w), 1015 (s), 986 (s), 964 (s), 846 (w).

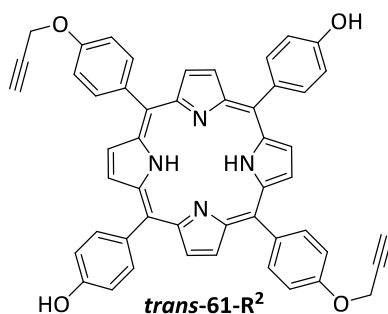
UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (log ϵ) = 193 nm (4.95), 220 (4.26), 398 (4.68), 417 (5.40), 515 (3.96), 552 (3.83), 594 (3.23), 649 (3.49).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -2.81 ppm (s, 2 H, NH), 2.67 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, C \equiv CH), 4.93 (d, J = 2.0 Hz, 4 H, OCH₂), 7.16-7.19 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, Ar-H), 7.30-7.33 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 7.98-8.01 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, Ar-H), 8.08-8.11 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.82-8.89 (dd, J = 5.7, 9.3 Hz, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 56.1 ppm (O-CH₂), 75.9 (C \equiv CH), 78.7 (C \equiv CH), 113.1, 113.9, 119.3, 120.4, 120.6, 133.6, 134.0, 135.5, 135.5, 135.7, 156.6, 157.4.



5,15-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-10,20-BIS(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-61-R²)

Mp: > 300 °C

HRMS (ESI) analysis for **C₅₀H₃₄N₄O₄** (754.8460 g/mol):

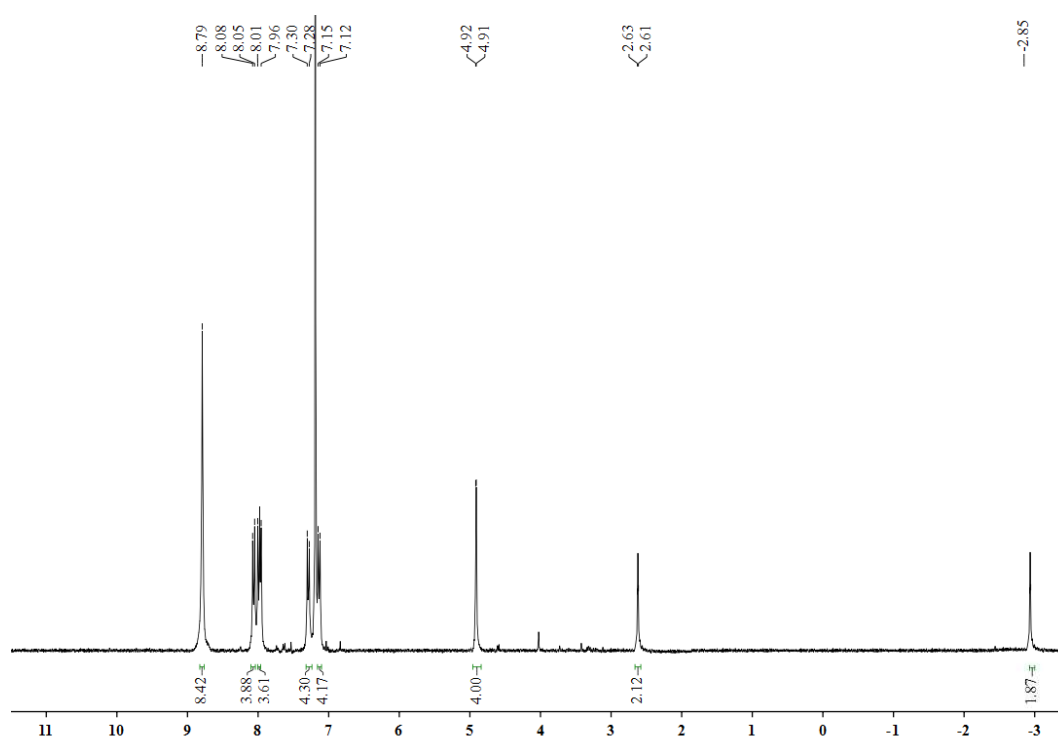
Calculated: 755.2580

Found: 755.2581

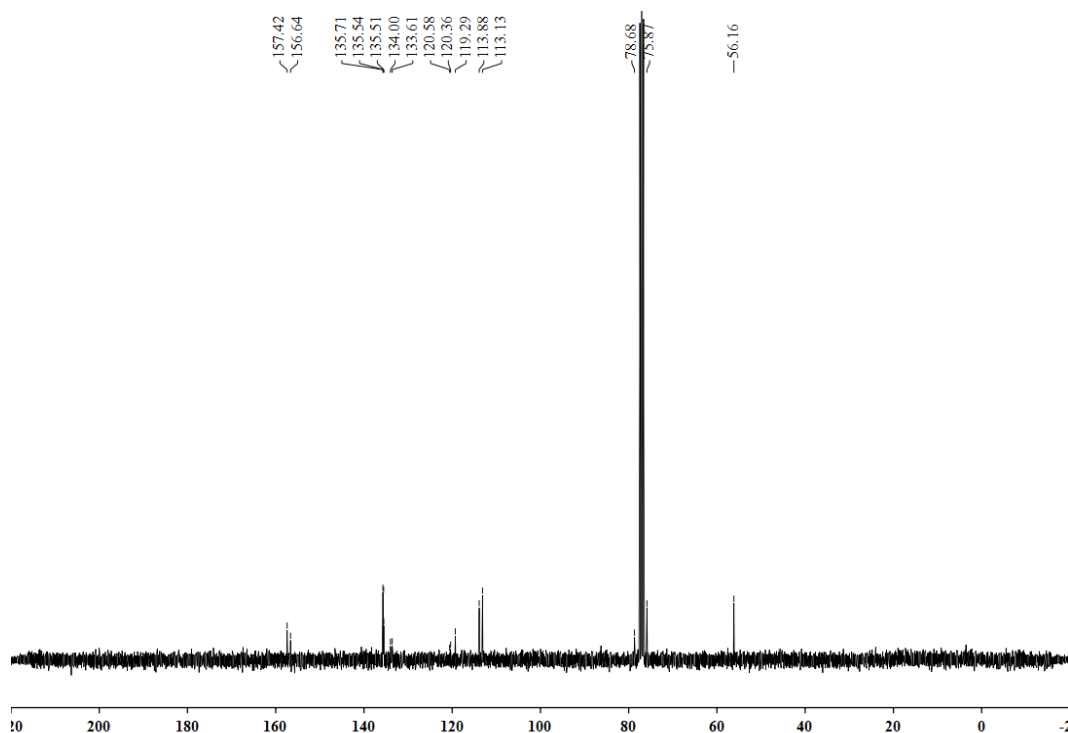
IR (KBr): 3104 cm⁻¹ (w), 2973 (w), 2599 (w), 1673 (w), 1601 (m), 1501 (m), 1463 (m), 1438 (m), 1396 (w), 1370 (w), 1349 (m), 1265 (m), 1218 (s), 1168 (s), 1091 (w), 1045 (w), 1015 (s), 986 (s), 964 (s), 846 (w).

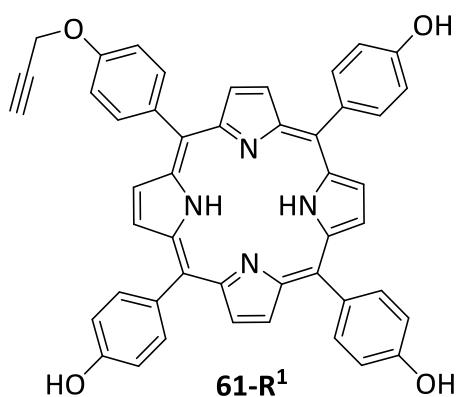
UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (log ϵ) = 195 nm (5.05), 222 (4.56), 400 (4.87), 419 (5.04), 516 (3.95); 555 (3.84), 596 (3.16), 651 (3.29):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.85 ppm (s, 2 H, NH), 2.62 (t, J = 2.3 Hz, 2 H, C \equiv CH), 4.91-4.92 (d, J = 2.0 Hz, 4 H, OCH₂), 7.12-7.15 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 7.28-7.30 (d, J = 8.6 Hz, 4 H, Ar-H), 7.96-8.01 (d, J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-H), 8.05-8.08 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 8.79 (s, 8 H, Ar-H).



^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 56.1 ppm (O-CH_2), 75.9 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 78.7 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 113.1, 113.9, 119.3, 120.4, 120.6, 133.6, 134.0, 135.5, 135.5, 135.7, 156.6, 157.4.

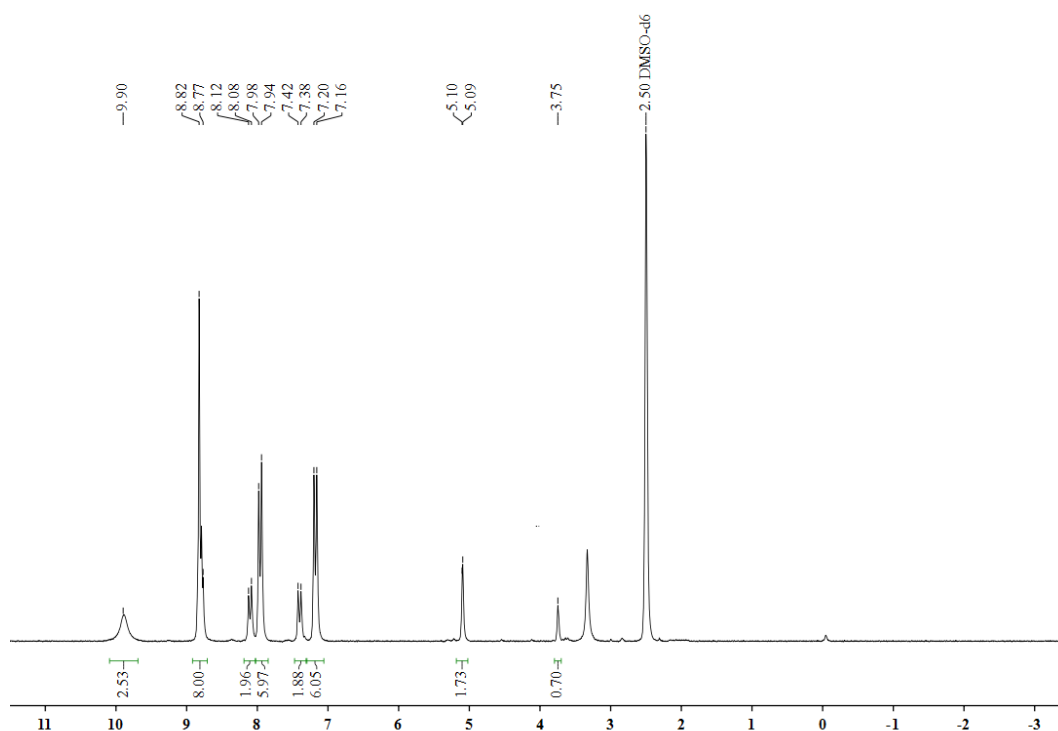


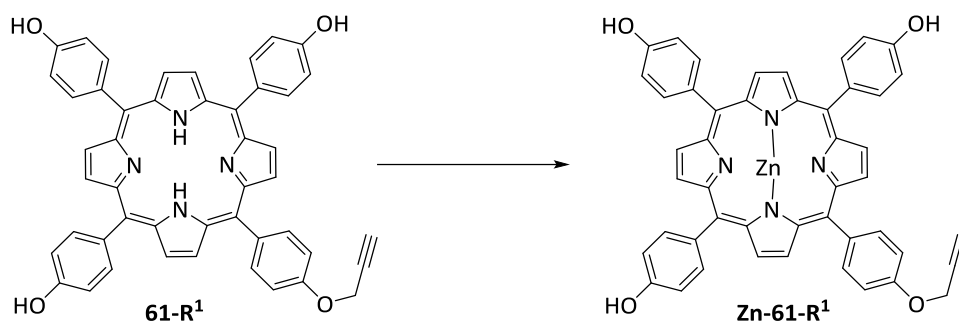
5-(4-HYDROXYPHENYL)-10,15,20-TRIS-(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (61-R¹)

Mp: > 300 °C

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[287]

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.75 (m, 1 H, OCH₂C≡CH), 5.09-5.10 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, OCH₂), 7.16-7.20 (d, J = 8.1 Hz, 6 H, Ar-H), 7.38-7.42 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-H), 7.94-7.98 (d, J = 8.1 Hz, 6 H, Ar-H), 8.08-8.12 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-H), 8.77-8.82 (m, 8 H, Ar-H), 9.90 (s, 3 H, Ar-OH).

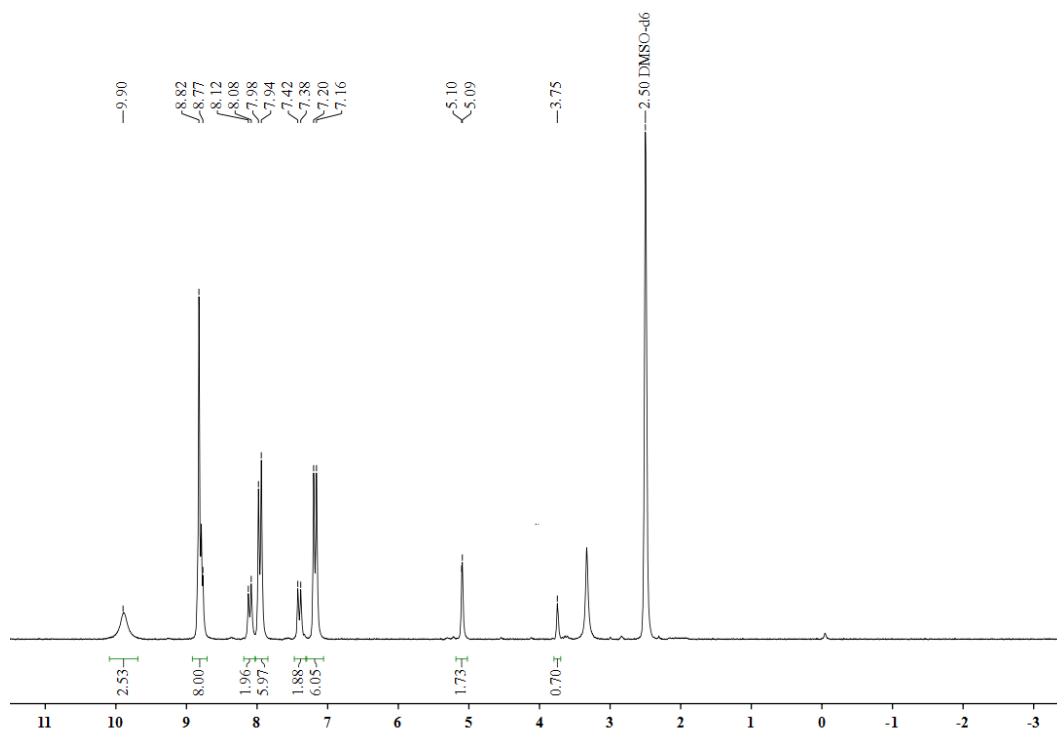


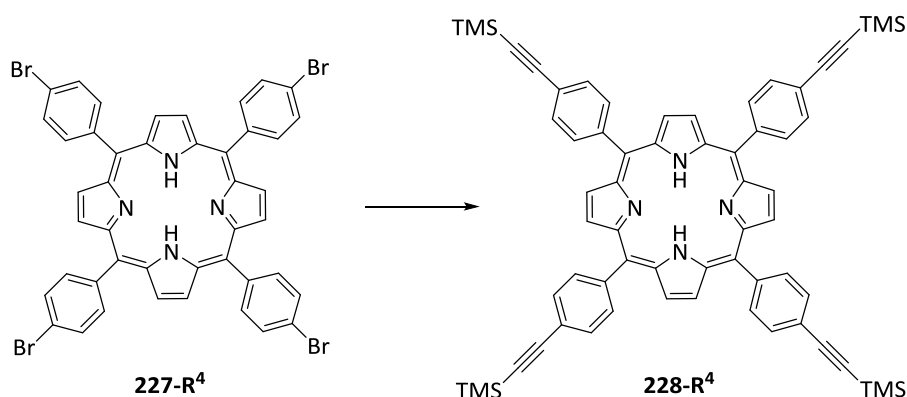
5,10,15-P-HYDROXYPHENYL-20-MONO-(P-PROPOXYPHENYL) ZINKATOPORPHYRIN (Zn-61-R¹)

The synthesis of **Zn-61-R⁴** was conducted per **GP 3** with 250 mg (0.35 mmol) of the porphyrin **61-R¹**. The solvent was removed in vacuo to yield 163 mg (60 %) of the porphyrin **Zn-61-R⁴** with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[287]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 ppm (m, 1 H, C≡CH), 5.09-5.10 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, OCH₂), 7.16-7.20 (d, J = 8.1 Hz, 6 H, Ar-H), 7.38-7.42 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-H), 7.94-7.98 (d, J = 8.1 Hz, 6 H, Ar-H), 8.08-8.12 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-H), 8.77-8.82 (m, 8 H, Ar-H), 9.90 (s, 3 H, Ar-OH).

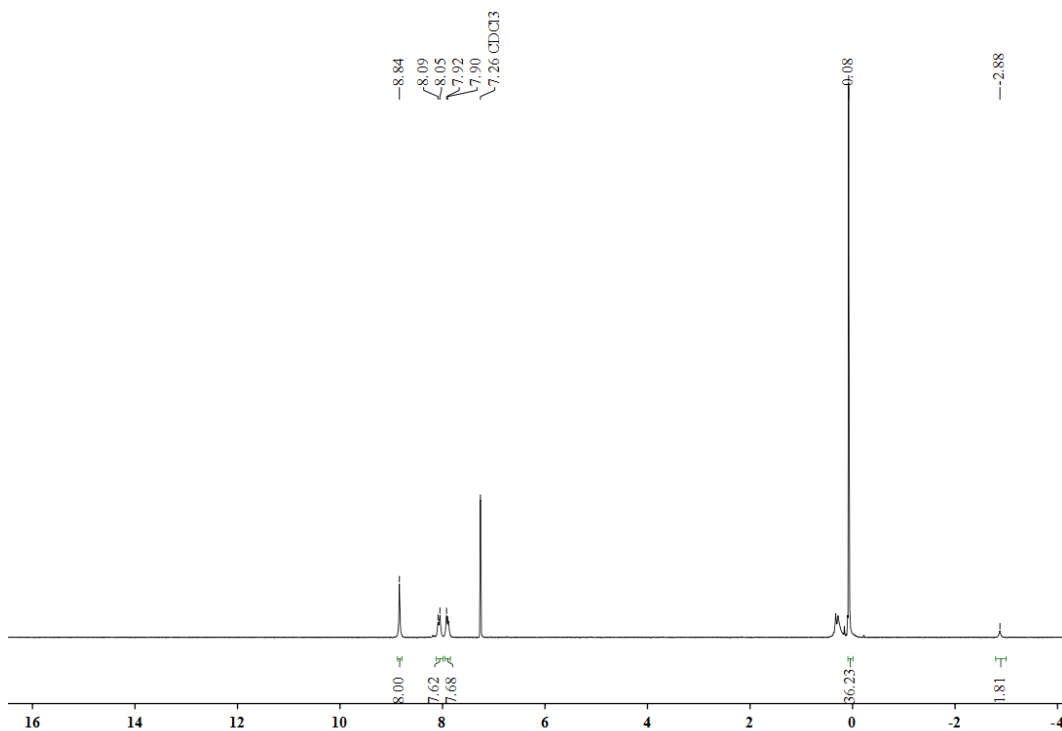


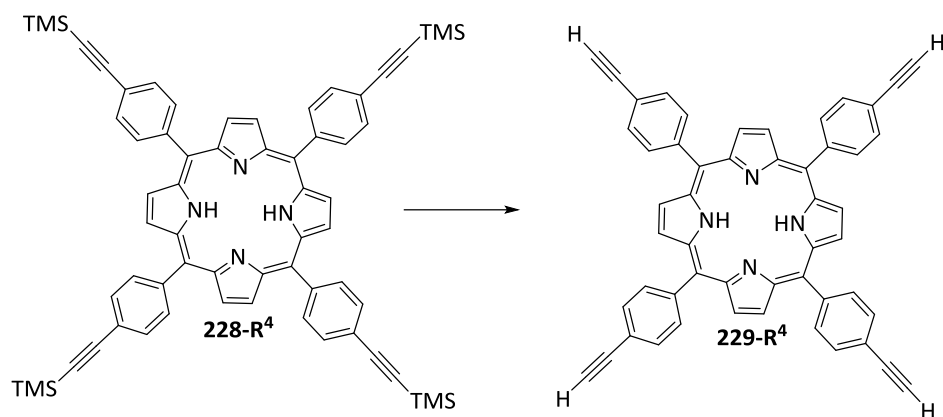
5,10,15,20-TETRAKIS[4-[2-(TRIMETHYLSILYL)ETHYNYL] PHENYL] PORPHYRINE (228-R⁴)

The synthesis of **228-R⁴** was conducted per **GP 4** with 300 mg (322 μmol) of the porphyrin **227-R⁴** and 367 μl (2.58 mmol) TMSA **97**. After the reaction time the mixture was cooled to RT, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield the product **227-R⁴** as a purple solid (161 mg, 50 %) with mp. > 300.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[288]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.88 ppm (s, 2H, NH), 0.08 (s, 36 H, CH₃), 7.90-7.92 (d, J = 8.1 Hz, 8 H, Ar-H), 8.05-8.09 (d, J = 8.2 Hz, 8 H, Ar-H), 8.84 (s, 8 H, Ar-H).

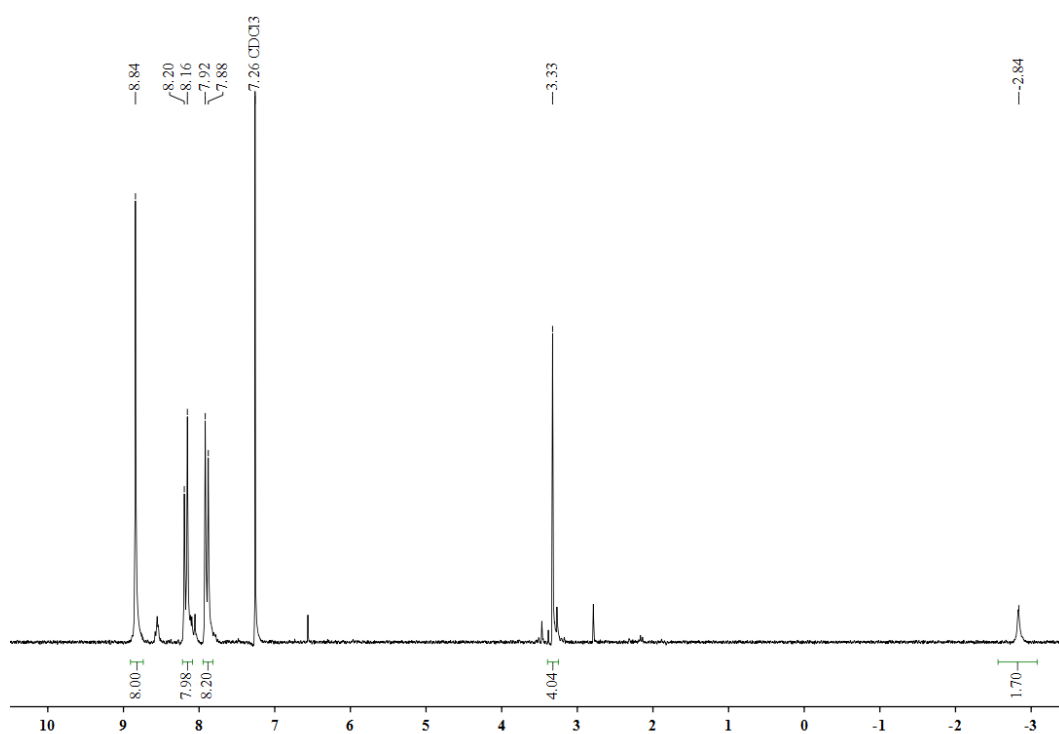


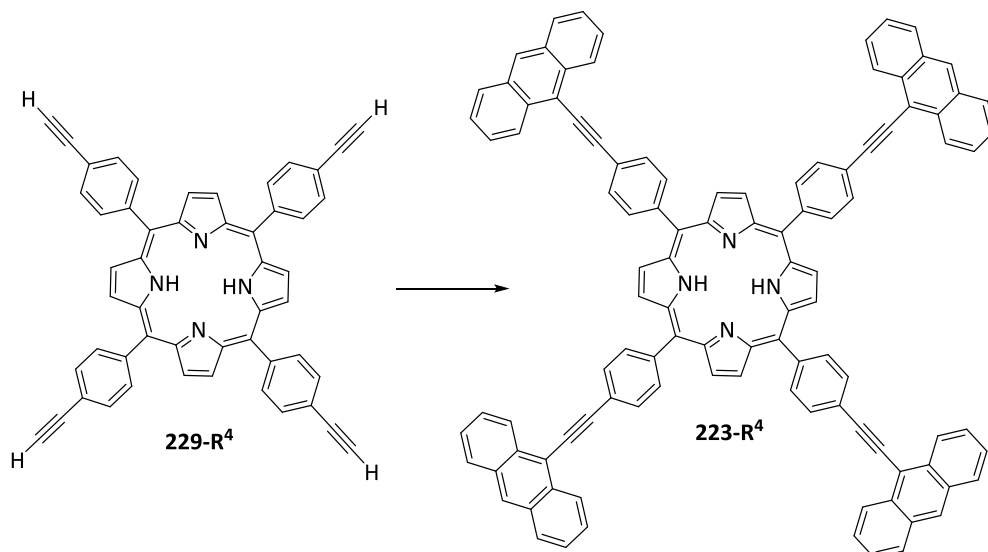
5,10,15,20-TETRAKIS(4-ETHYNYLPHENYL)PORPHYRIN (229-R⁴)

The porphyrin **228-R⁴** (5.00 g, 5.00 mmol) and K₂CO₃ (27.6 g, 200 mmol) were dissolved in 200 ml DCM. The reaction mixture was stirred for 12 hours at room temperature afterwards the solution was washed with a saturated NaHCO₃-solution (2 x 250 ml). The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtrated and the solvent was removed under reduced pressure to yield the product **229-R⁴** (3.48 g, 98 %) as a yellow solid with mp > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[289]

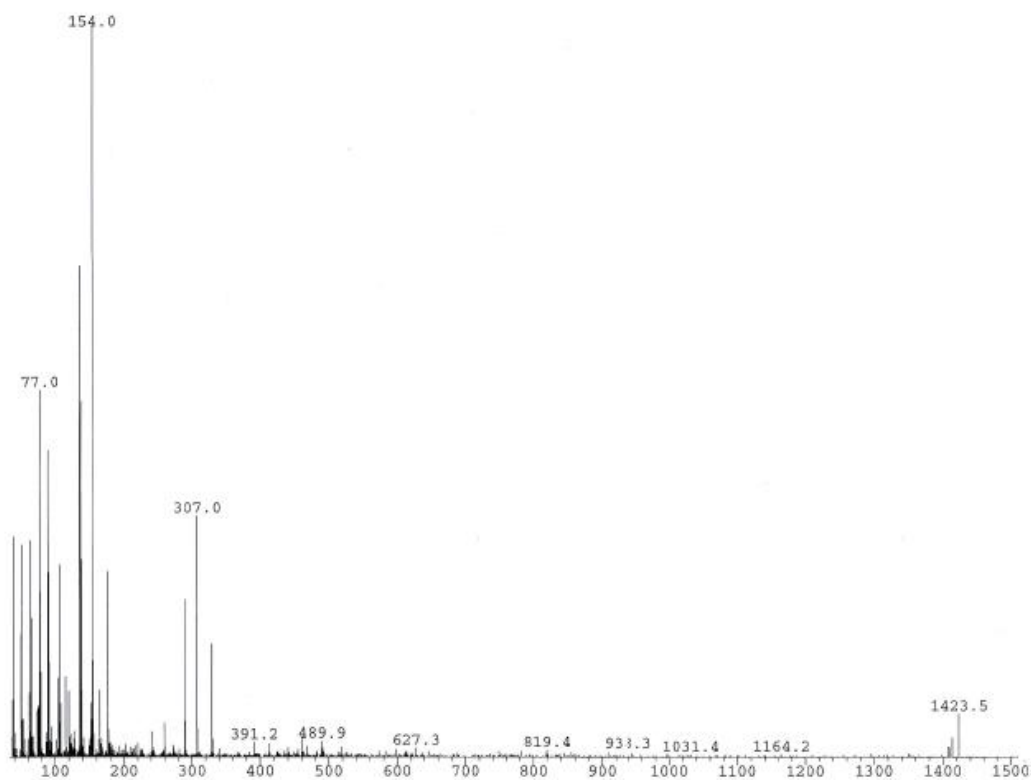
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.84 ppm (s, 2H, NH), 3.33 (s, 4 H, C≡H), 7.88-7.92 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Ar-H), 8.16-8.20 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Ar-H), 8.84 (s, 8 H, Ar-H).

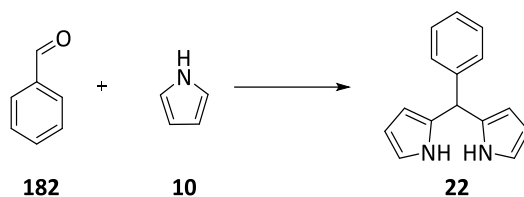


5,10,15,20-TETRAKIS-(4-(ETHYNYL-9'-ANTHRACENYL)PHENYL)PORPHYRIN (223-R⁴)

The synthesis of **223-R⁴** was conducted per **GP 4** with 190 mg (0.27 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-Ethynylphenyl)porphyrin (**229-R⁴**) and 406 mg (1.34 mmol) 9-Iodoanthracene (**103**). After the reaction time the precipitate was collected by filtration and dried in vacuo to yield the product **223-R⁴** as an insoluble solid (100 mg, 0.07 mmol).

MALDI-TOF-MS (NBS) m/z (%): 1423.5

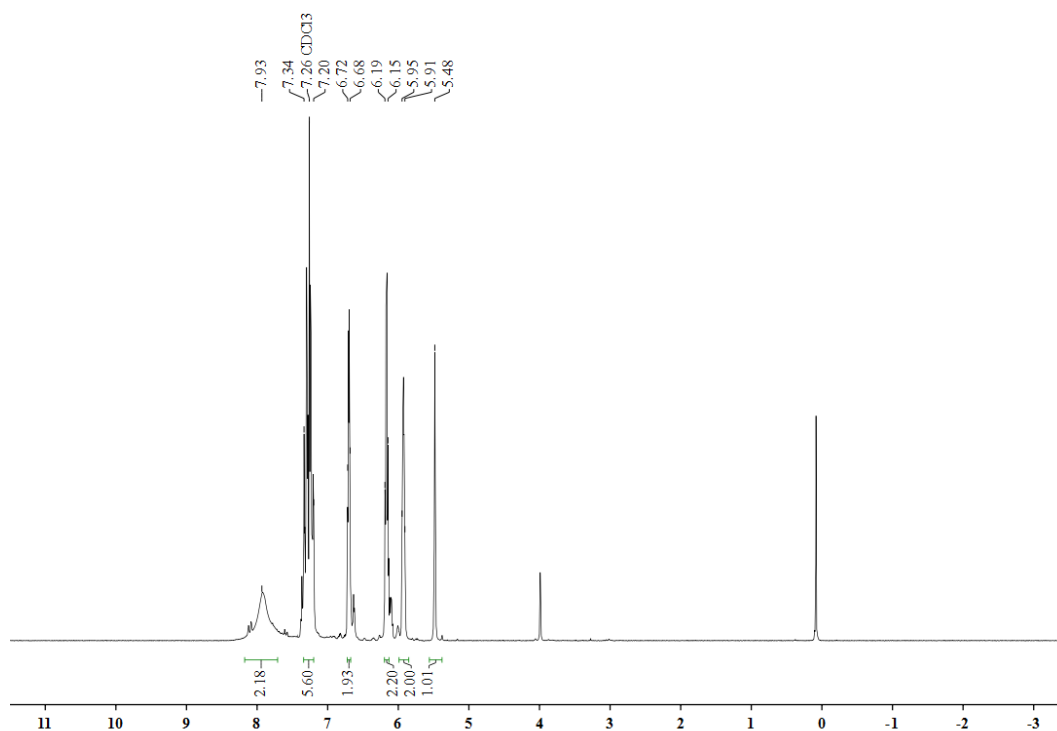


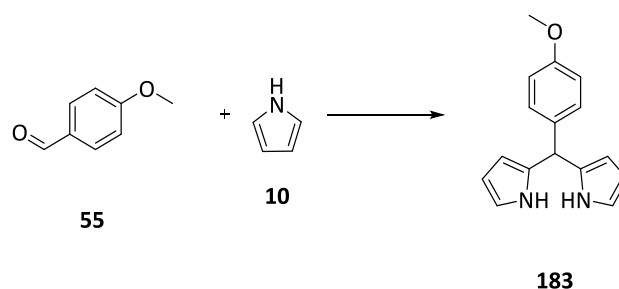
5-PHENYLDIPYRROMETHANE (22)

Freshly distilled pyrrole (**10**, 70.0 ml, 1.01 mol) and benzaldehyde (**182**, 2.80 ml, 27.7 mmol) were degassed with argon for 15 minutes. TFA (213 μ l, 2.77 mmol) was added in one portion and the resulting mixture was stirred at RT for 15 minutes. The excess pyrrole was removed by rotary evaporation to yield a dark oil. The oil was taken up in a minimal amount (15 ml) of DCM and filtrated through a plug of Silica. The solvent was removed under reduced pressure and the tan oil was transferred to a vacuum sublimation apparatus (120 $^{\circ}$ C, 9.8×10^{-1} bar, 2 hours) to yield the product **22** as a white crystalline solid (3.26 g, 53 %) with mp. 102 $^{\circ}$ C (lit. 101 $^{\circ}$ C^[232]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[232]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.48 ppm (s, 2 H, CH), 5.91-5.95 (m, 2 H, PyH), 6.15-6.19 (m, 2 H, PyH), 6.68-6.72 (m, 2 H, PyH), 7.20-7.34 (m, 5 H, Ar-H), 7.93 (s, 2 H, NH).

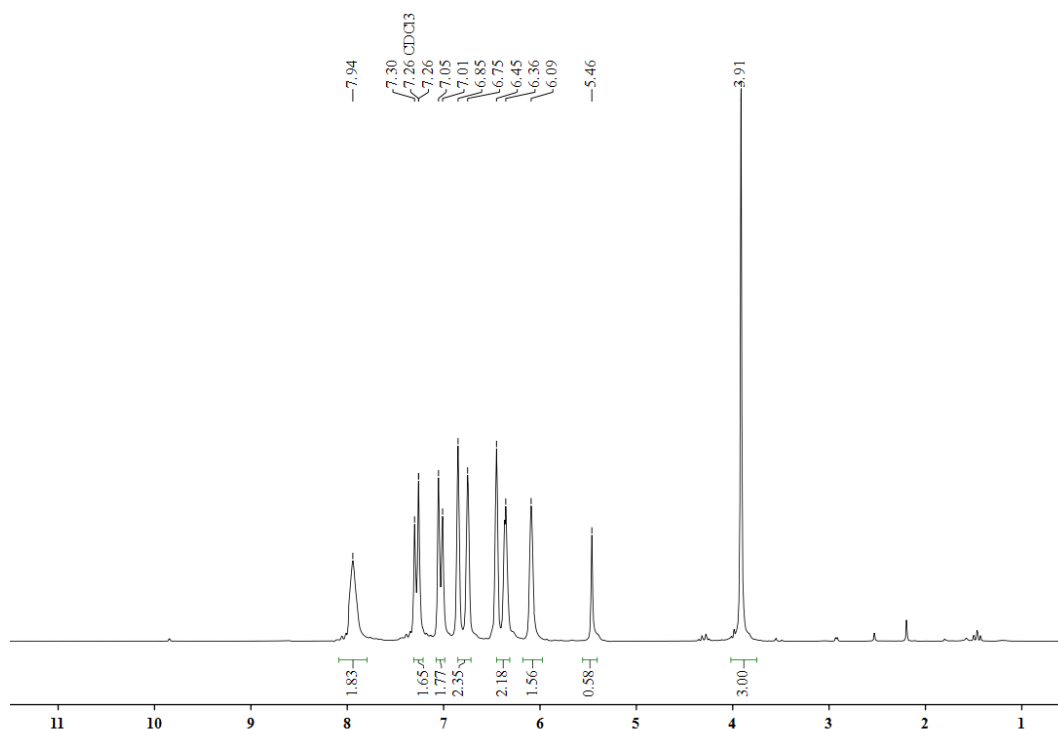


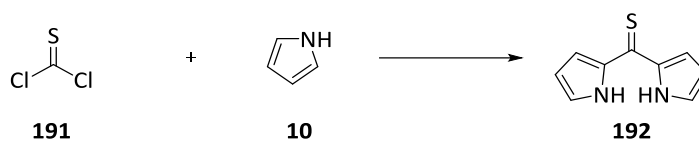
5-(4-METHOXYPHENYL)DIPYRROMETHAN (183)

Freshly distilled pyrrole (**10**, 70.0 ml, 1.01 mol) and 4-anisaldehyde (**55**, 3.37 ml, 27.7 mmol) were degassed with argon for 15 minutes. TFA (213 μ l, 2.77 mmol) was added in one portion and the resulting mixture was stirred for 15 minutes at RT. The excess pyrrole was removed by rotary evaporation to yield a dark oil. The oil was taken up in a minimal amount (15 ml) of DCM and filtrated through a plug of Silica. The solvent was removed under reduced pressure and the tan oil was transferred to a vacuum sublimation apparatus (120 $^{\circ}$ C, 9.8×10^{-1} bar, 2 hours) to yield the product **22** as a white crystalline solid (5.03 g, 72 %) with mp. 102 $^{\circ}$ C (lit. 101 $^{\circ}$ C^[233]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[233]

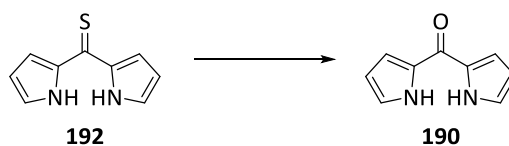
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.48 ppm (s, 2 H, CH), 5.91-5.95 (m, 2 H, PyH), 6.15-6.19 (m, 2 H, PyH), 6.68-6.72 (m, 2 H, PyH), 7.20-7.34 (m, 5 H, Ar-H), 7.93 (s, 2 H, NH).



DI-1*H*-PYRROL-2-YL-METHANETHIONE (192)

A solution of freshly distilled pyrrole (**10**, 45.0 ml, 653 mmol) in 116 ml of dry Et₂O was added dropwise to a stirred solution of 20 ml (261 mmol) thiophosgene (**191**) in 90 ml Et₂O at 0 °C under Ar. The reaction mixture was warmed up to RT. After 30 minutes 766 ml methanol were added in one portion and the stirring was continued for further 30 minutes. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in chloroform and filtered through a short plug of Silica.

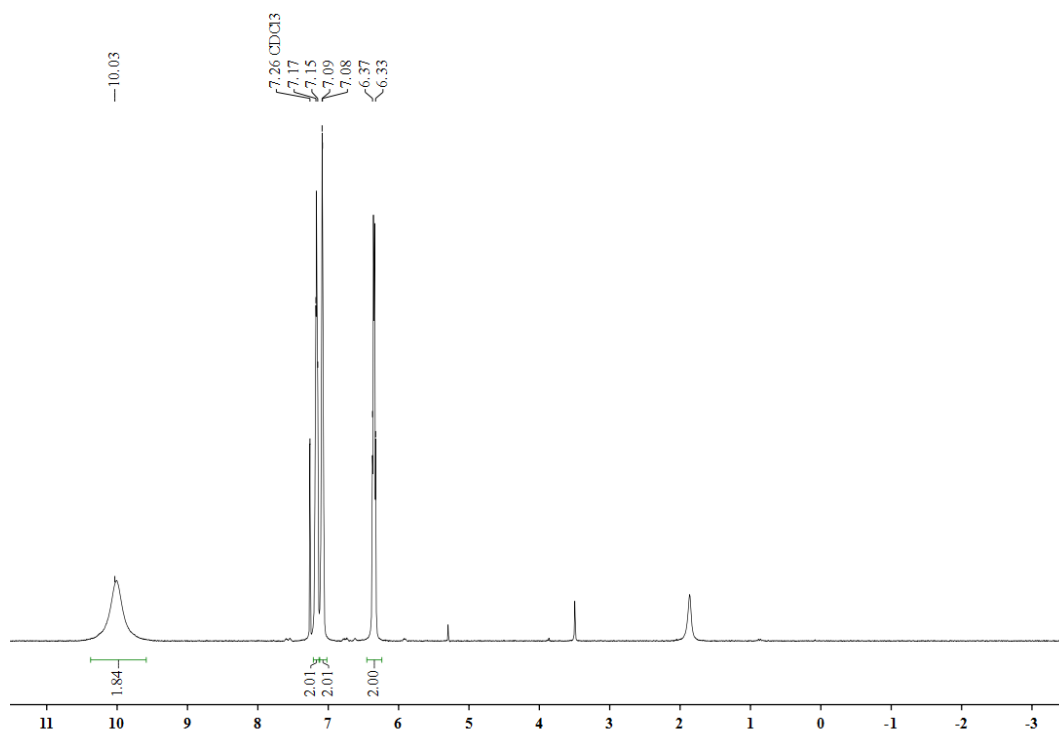
The product **192** was used in the next step without further purification.

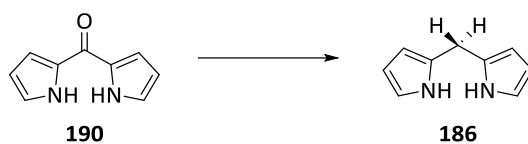
DI-1H-PYRROL-2-YL-METHANONE (190)

94.7 ml (3.09 mol) H₂O₂ were added dropwise to a solution of KOH (28.3 g, 504 mmol) and **192** (19.7 g, 112 mmol) in 698 ml methanol at 0 °C. The mixture was refluxed for 5 minutes then cooled down to RT. 1.12 l water were added and the solution was chilled overnight. The precipitate was filtered and dried to yield the product **190** as a light brown solid (9.03 g, 50 %) with mp. 158 °C (lit. 158 °^[137]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[137]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.33-6.37 ppm (m, 2 H, CH_{Pyr}), 7.08-7.09 (m, 2 H, CH_{Pyr}), 7.15-7.17 (m, 2 H, CH_{Pyr}), 10.0 (br s, 2 H, NH).

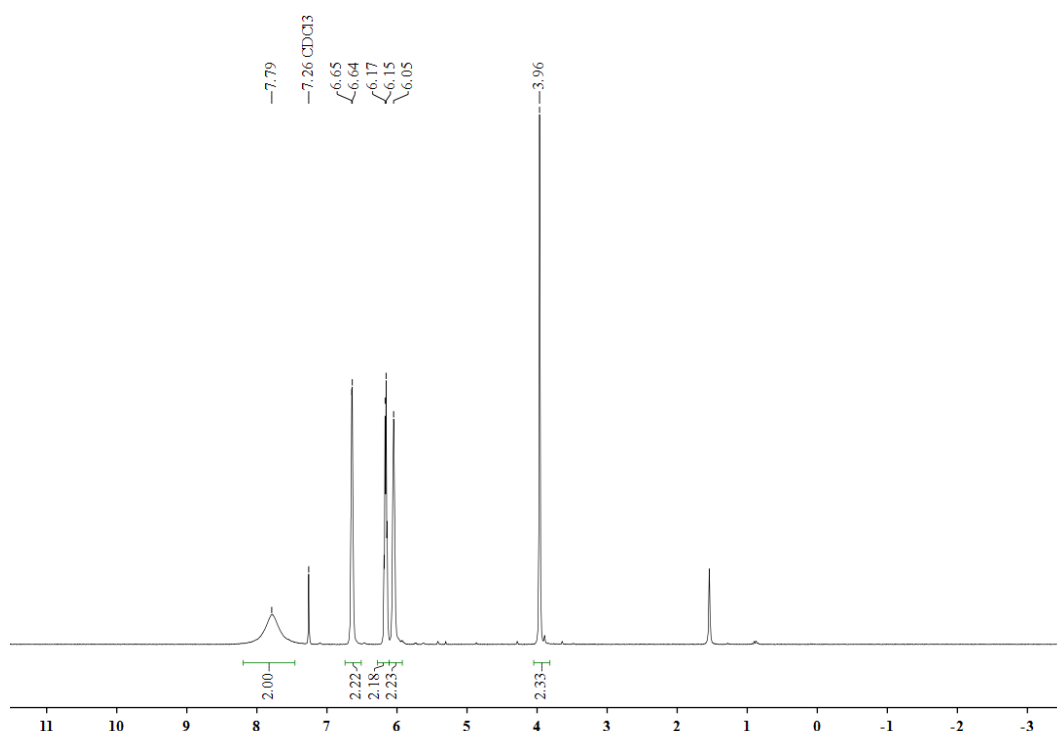


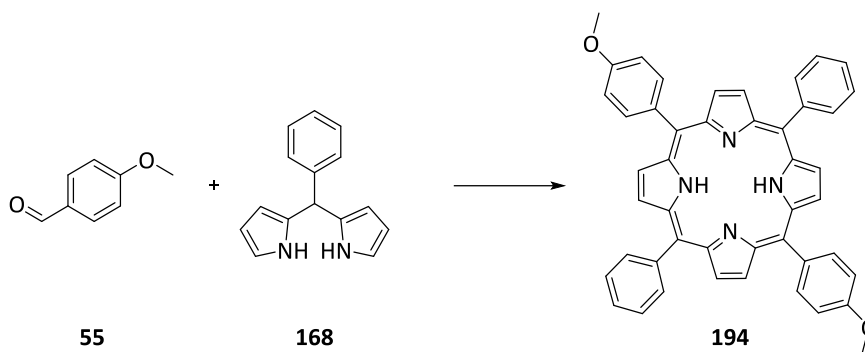
DI-1H-PYRROL-2-YL-METHANE (186)

A mixture of the dipyrrolylketone **190** (9.00 g, 56.2 mmol) and NaBH₄ (21.3 g, 562 mmol) in 146 ml aqueous ethanol (65 ml H₂O/ 81 ml ethanol) was refluxed for 3 hours. Afterwards the ethanol was removed under reduced pressure. The remaining solution was extracted three times with 120 ml Et₂O. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was extracted with hexanes until a small amount of a dark colored oil remained. The solvent was removed in a based washed glassware to yield the product **186** (6.61 g, 81 %) with mp. 74 °C. (lit. 74.3 °^[137]).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[137]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.96 ppm (s, 2 H, CH₂), 6.05 (m, 2 H, Pyrrole-H₃), 6.14-6.18 (dd, J = 2.9, 5.7 Hz, 2 H, Pyrrole-H₄), 6.64-6.65 (dd, J = 4.0, 2.5 Hz, 2 H, Pyrrole-H₅), 7.79 (s, 2 H, NH).



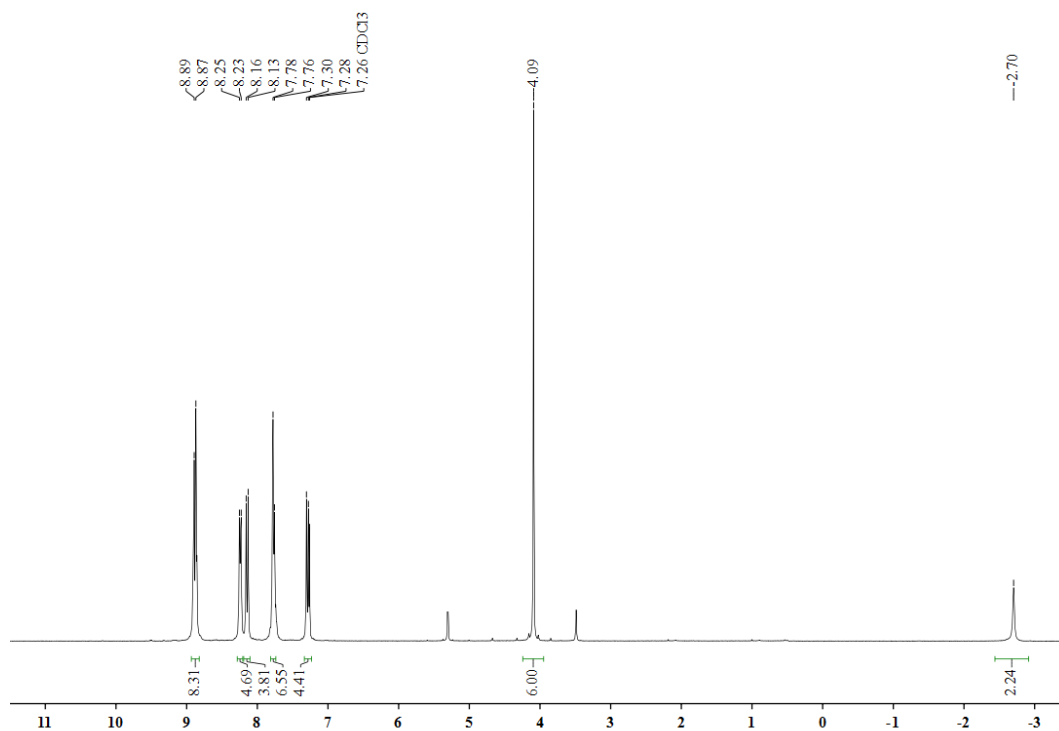
5,15-BIS(4-METHOXYPHENYL)-10,20-DIPHENYLPORPHYRIN (194)

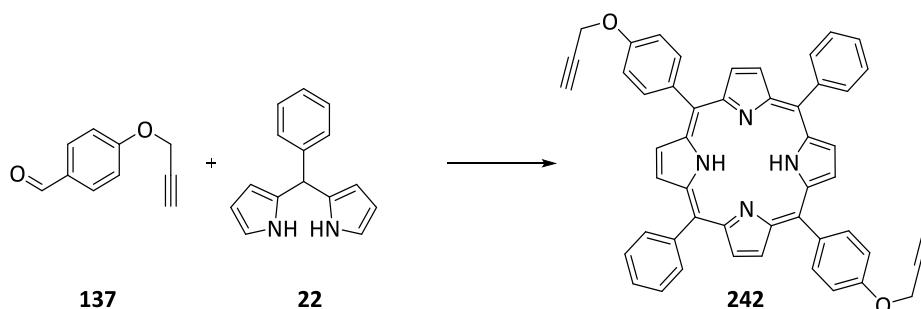
The synthesis of **194** was conducted per **GP 5** with 100 mg (450 μmol) of the dipyrromethane **168** and 55.0 μl (450 μmol) of the aromatic aldehyde **55**.

The purple precipitate was filtered to yield 27.0 mg (18 %) of the porphyrin **194** as a twinkling purple solid with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[238]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = -2.70 ppm (s, 2 H, NH), 4.06 (s, 6 H, OCH_3), 7.28-7.30 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 7.76-7.78 (m, 6 H, Ar-H), 8.13-8.16 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.23-8.25 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar-H), 8.87-8.89 (d, J = 7.2 Hz, 8 H, Ar-H).



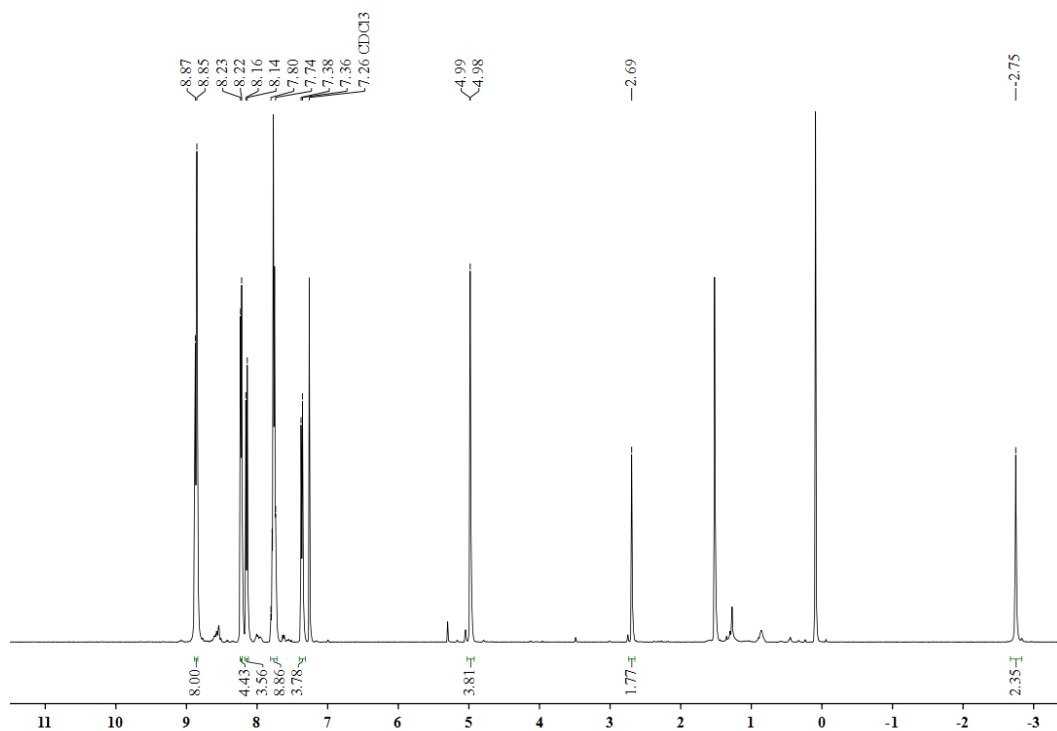
5,15-BIS(PHENYL)-10,20-(4-PROPYRGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (242)

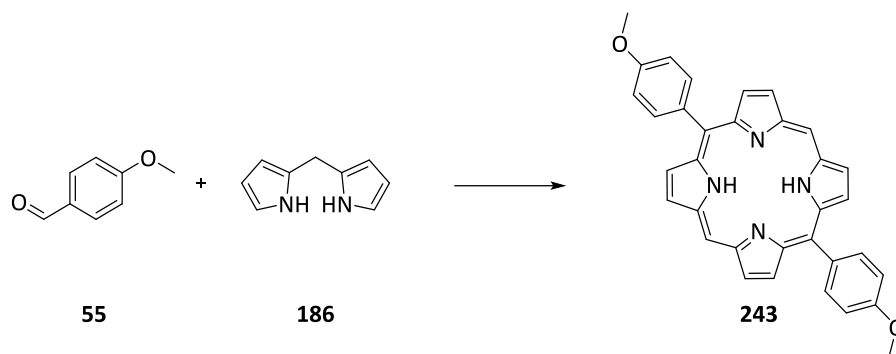
The synthesis of **242** was conducted per **GP 5** with 500 mg (2.25 mmol) of the dipyrromethane **22** and 505 mg (3.15 mmol) of the aromatic aldehyde **137**.

The purple precipitate was filtered to yield 203 mg (25 %) of the porphyrin **242** as a twinkling purple solid with mp. > 300 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[290]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.75 ppm (s, 2 H, NH), 2.69 (s, 2 H, C \equiv CH), 4.98-4.99 (d, J = 2.2 Hz, 4 H, OCH₂), 7.36-7.38 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 7.74-7.80 (m, 6 H, Ar-H), 8.14-8.16 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-H), 8.22-8.23 (d, J = 6.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.85-8.87 (m, 8 H, Ar-H)



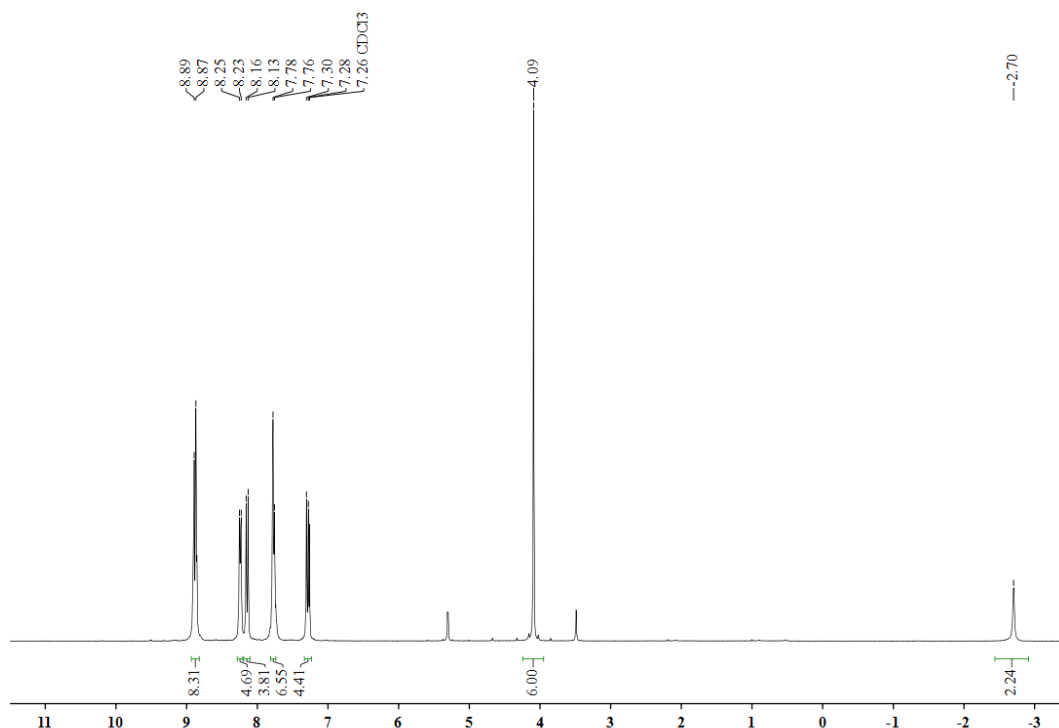
5,15-BIS(4-METHOXYPHENYL)PORPHYRIN (243)

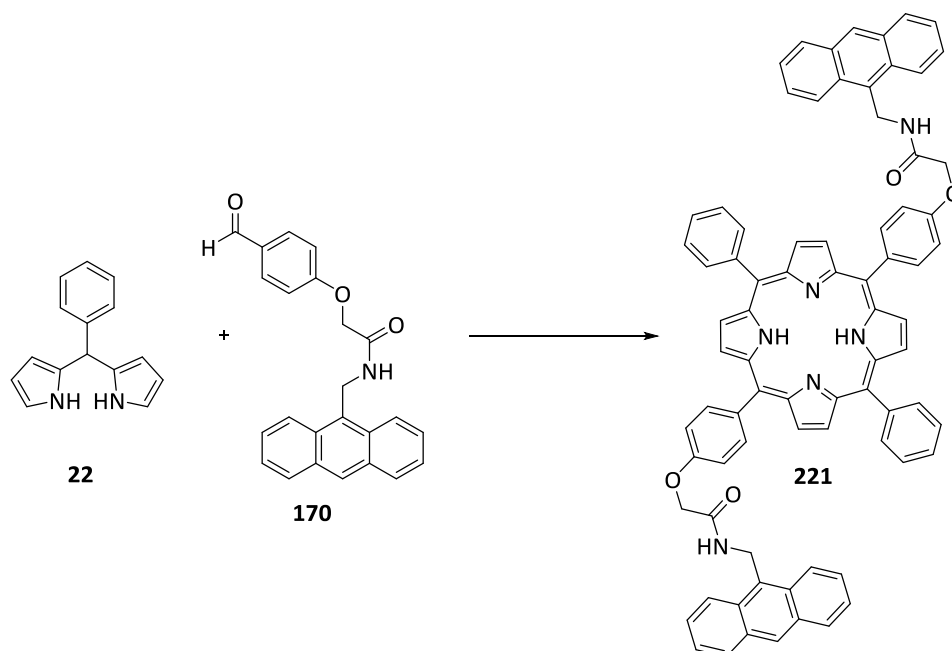
The synthesis of **243** was conducted per **GP 5** with 100 mg (450 μmol) of the dipyrromethane **186** and 55.0 μl (450 μmol) of the aromatic aldehyde **55**.

The purple precipitate was filtered to yield 57.0 mg (38 %) of the porphyrin **243** as a twinkling purple solid with mp. > 300 $^{\circ}\text{C}$.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[291]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = -2.70 ppm (s, 2 H, NH), 4.06 (s, 6 H, OCH_3), 7.28-7.30 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 7.76-7.78 (m, 6 H, Ar-H), 8.13-8.16 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.23-8.25 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar-H), 8.87-8.89 (d, J = 7.2 Hz, 8 H, Ar-H).



5,15-BIS[4-(N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)-2-PHENOXYACETAMID)]-10,20-PHENYLPORPHYRIN (221)

The synthesis of **221** was conducted per **GP 5** with 2.50 g (9.00 mmol) of the dipyrromethane **22** and 3.32 g (9.00 mmol) of the aromatic aldehyde **170**. The purple precipitate was filtered to yield 90 mg (35 %) of the porphyrin **221** as a twinkling purple solid with mp > 300 °C.

HRMS (ESI) analysis for $C_{78}H_{56}N_6O_4$ (1141.3440 g/mol):

Calculated: 1140.4363

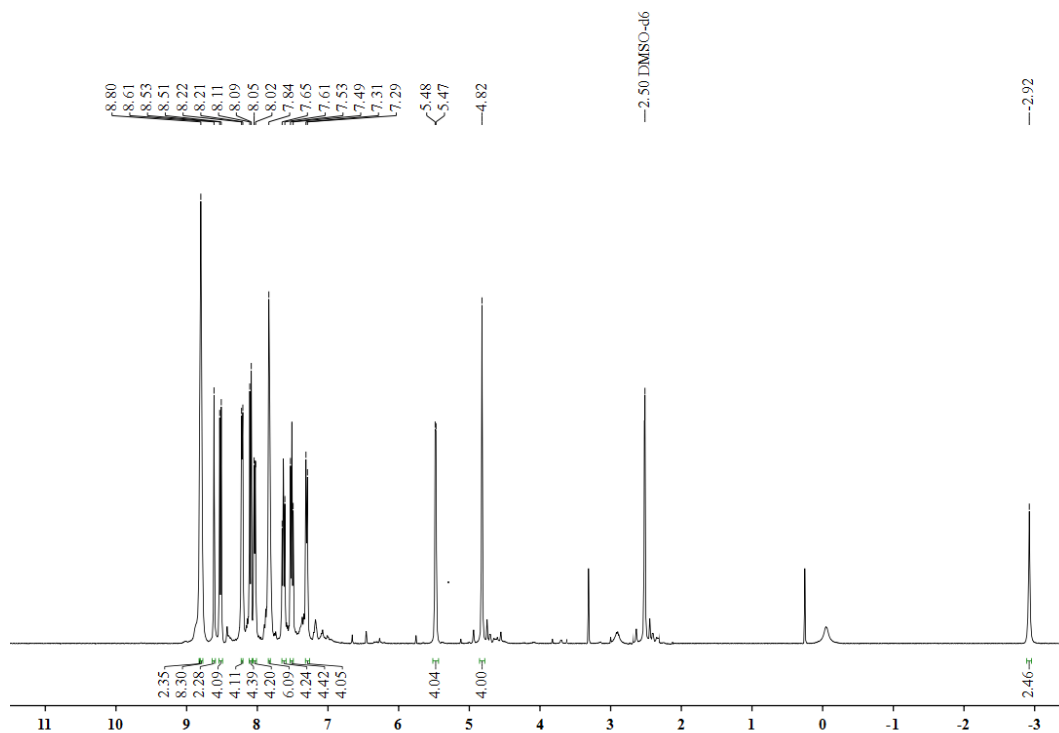
Found: 1140.4364

IR (ATR): 3415 cm^{-1} (w), 3293 (w), 3040 (w), 2366 (w), 2155 (w), 2033 (w), 1668 (m), 1600 (w), 1505 (m), 1464 (w), 1437 (w), 1350 (w), 1282 (w), 1200 (m), 1174 (m), 1058 (w), 1031 (w), 984 (w), 957 (m), 883 (w), 835 (w), 802 (s), 720 (s), 687 (s), 632 (w), 598 (w), 510 (w).

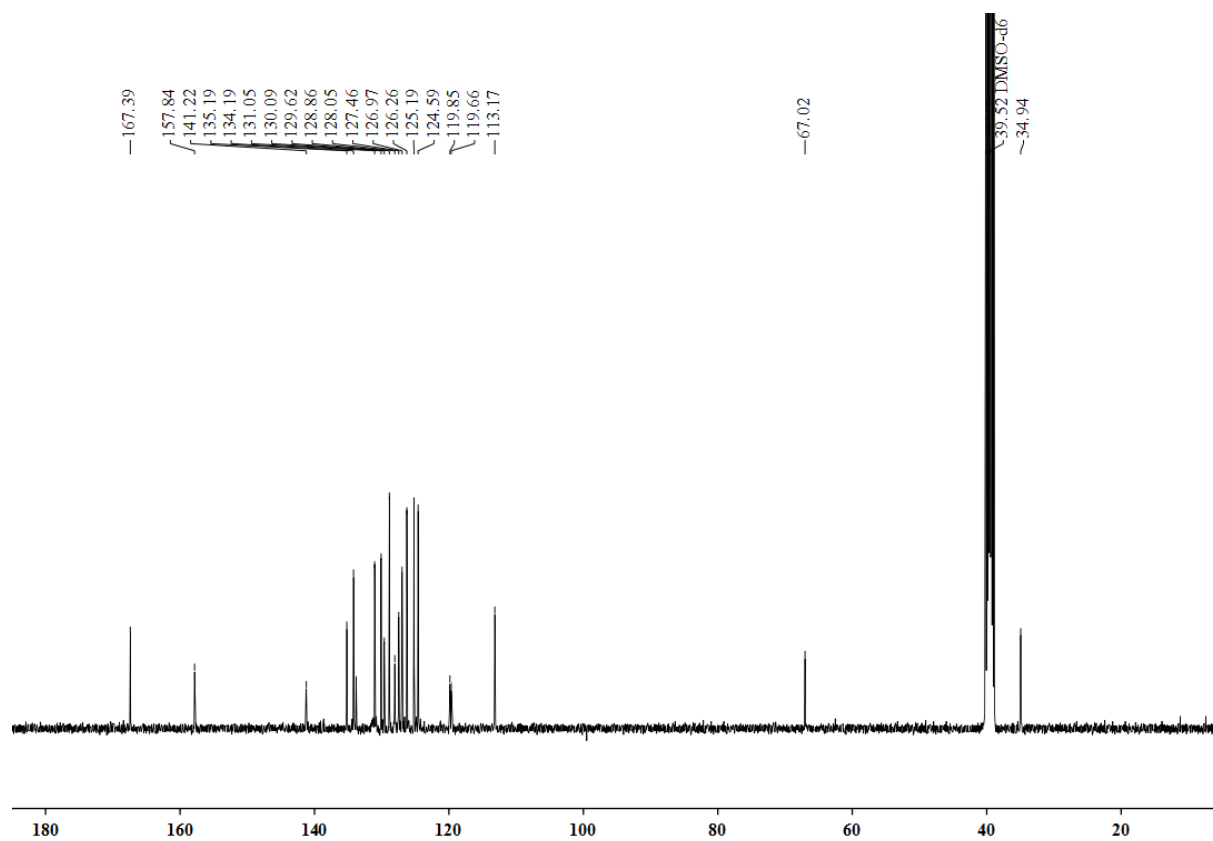
UV/Vis (MeCN): λ_{max} (log ϵ) = 193 nm (4.95), 220 (4.26), 257 nm (5.39), 398 (4.68), 275 (5.38), 367 (3.67), 386 (3.73), 417 (5.40), 515 (3.96), 552 (3.83), 594 (3.23), 649 (3.49).

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = -2.92 ppm (s, 2 H, NH), 4.82 (s, 4 H, OCH₂), 5.47-5.48 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, Anthr-CH₂), 7.29-7.31 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, Ar-H), 7.49-7.53 (t, J = 11.3 Hz, 4 H, Ar-H), 7.61-7.65 (d, J = 11.3 Hz, 4 H, Ar-H), 7.84 (m, 6 H, Ar-H), 8.02-8.05 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.09-8.11 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, Ar-H), 8.21-8.22 (d, J = 7.3 Hz, 4 H, Ar-H),

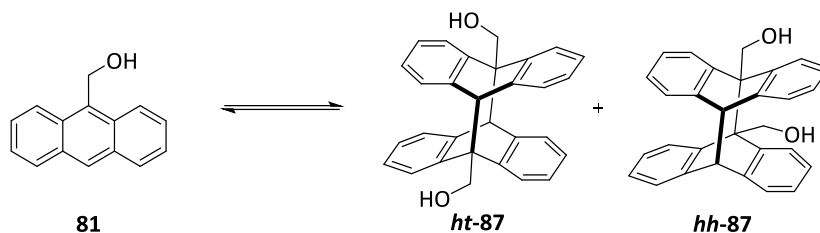
8.51-8.53 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H, Ar-H), 8.61 (s, 4 H, Anthr- H_{10}), 8.80 (m, 8 H, Ar-H), 8.83 (m, 2 H, NH).



^{13}C NMR (75.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 39.94$ ppm (Ar- CH_2), 67.02 (OCH_2CO), 113.17 (Ar-CH), 119.66 (*meso*- C_{Porph}), 119.85 (*meso*- C_{Porph}), 124.59 (Anthr-C), 125.19 (Anthr-CH), 126.25 (Anthr-CH), 126.26 (Anthr-CH), 126.97 (Ar-CH), 127.46 (Ar-CH), 128.05 (Anthr-CH), 128.86, 129.62 (Anthr-CH), 130.09 (Anthr-C- CH_2), 131.05 (β - C_{Porph}), 134.19 (Ar-CH), 135.19 (Ar-CH), 141.25 (Ar-C), 157.84 (Ar-CH), 167.39 ($\text{C}=\text{O}$).



6.2.6 SYNTHESIS OF PHOTOCYCLOMERS

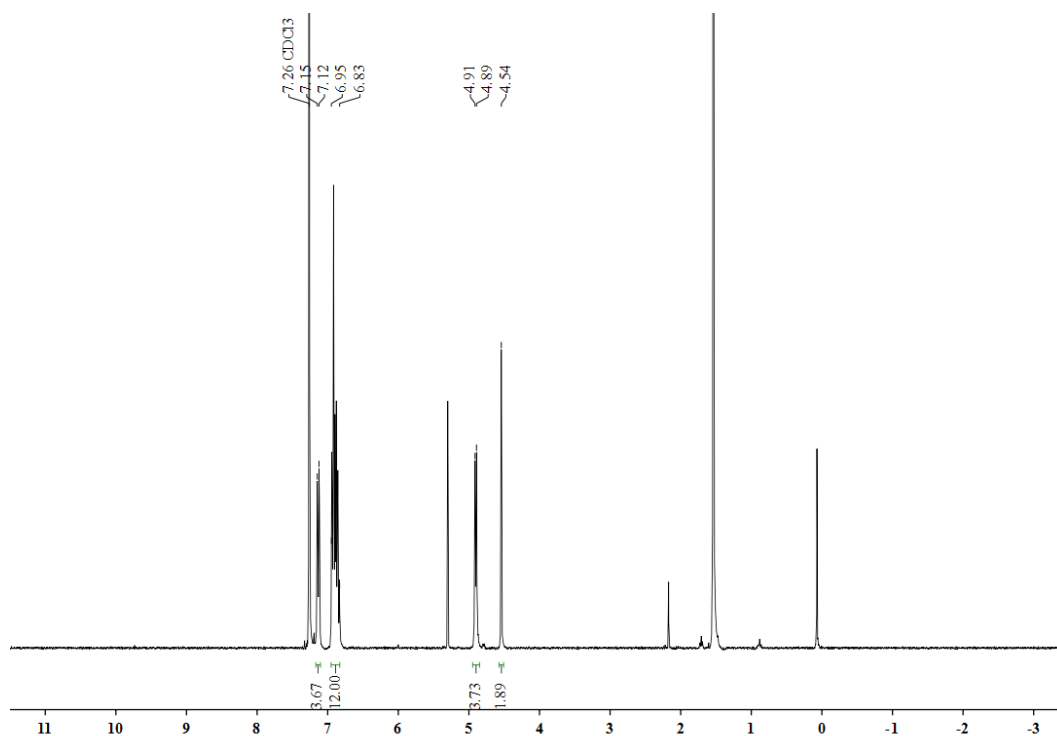
9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACENE-9,11(10H,16H)-DIMETHANOL (*ht-87*) AND**9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACEN-9,16(10H,11H)DIMETHANOL (*hh-87*)**

125 mg (6.00 μ l) 9-anthracenemethanol (**81**) were dissolved in 250 ml methanol and degassed with nitrogen for 15 minutes. The reaction mixture was irradiated for 30 minutes and the obtained precipitate was filtered. The colorless solid was purified by column chromatography (HEX/EA (2:1)) to yield the two cyclomers *ht-87* (50 mg, 40 %) and *hh-87* (12.5 mg, 10 %) with mp. 174 °C and a decomposition temperature of 255 °C (*ht-87*) and mp. 160 C and a decomposition temperature of 185 °C (*hh-87*).

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[103]

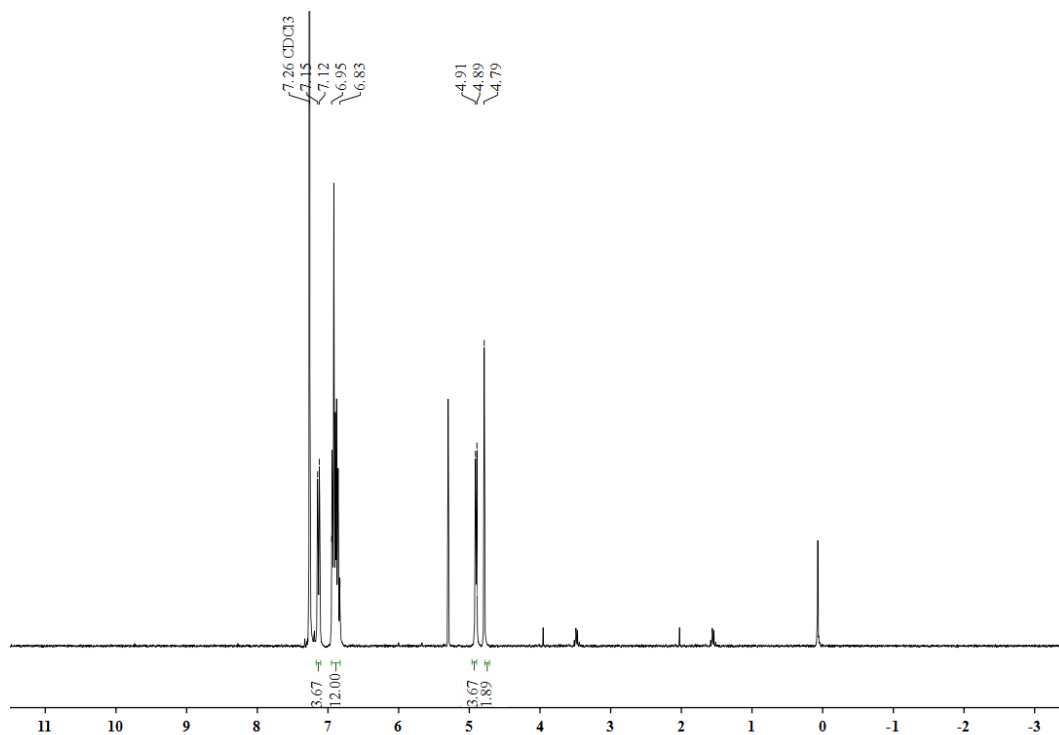
9,10[9',10']-Anthraceneoanthracene-9,11(10H,16H)-dimethanol (*ht-87*)

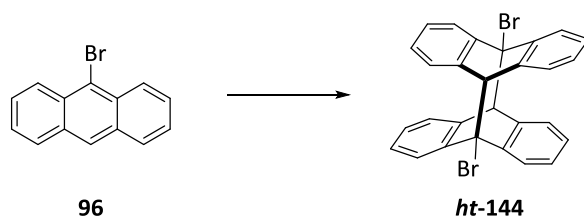
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.54 ppm (s, 2 H, CH), 4.89-4.91 (d, J = 6.4 Hz, 4 H, CH₂), 6.83-6.95 (m, 16 H, Ar-H), 7.12-7.15 (m, 4 H, Ar-H).



9,10[9',10']-Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethanol (hh-87)

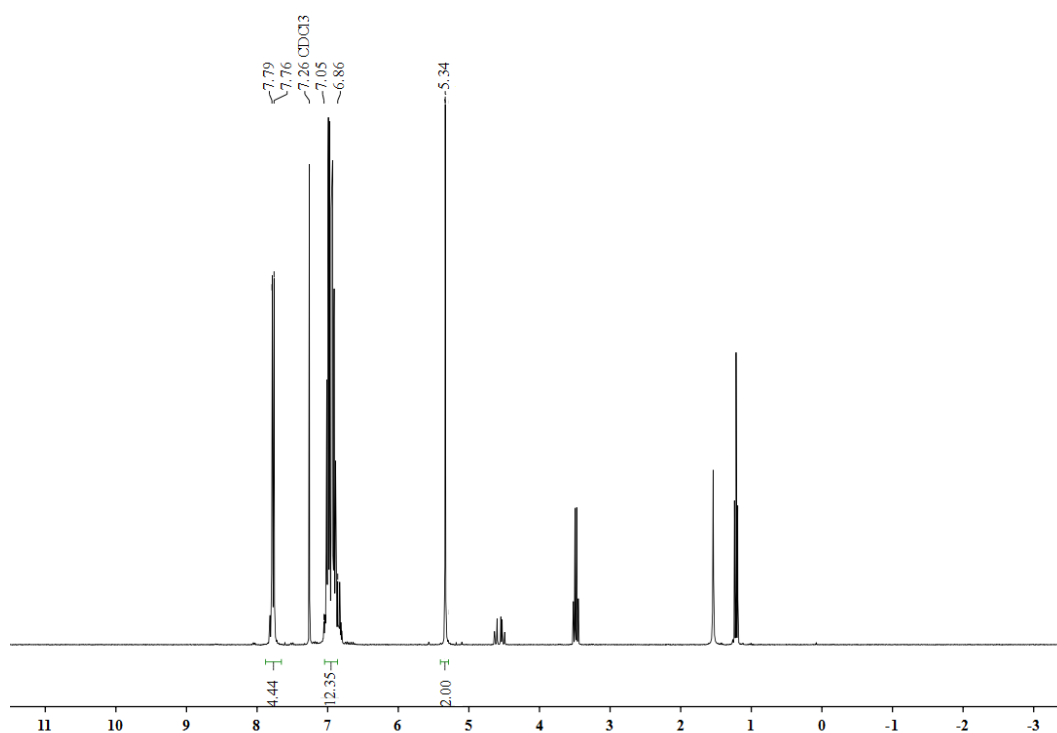
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.79 ppm (s, 2 H, CH), 4.89-4.91 (d, J = 6.4 Hz, 4 H, CH_2), 6.83-6.95 (m, 16 H, Ar-H), 7.12-7.15 (m, 4 H, Ar-H).

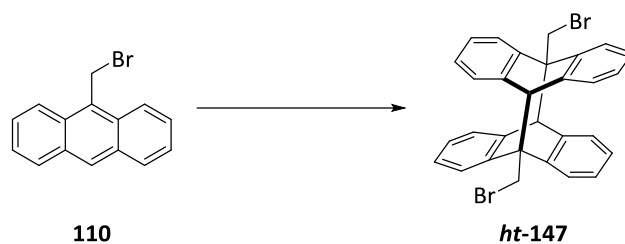


9,11(10*H*,16*H*)-DIBROM-9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACENE (*HT-144*)

The synthesis of the compound **ht-144** with 9-bromanthracene (**96**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield the product **ht-144** as a colorless solid (34 mg, 22 %). Analytically pure samples and crystals suitable for x-ray analysis could be prepared by recrystallization from DCM/cyclopentane.

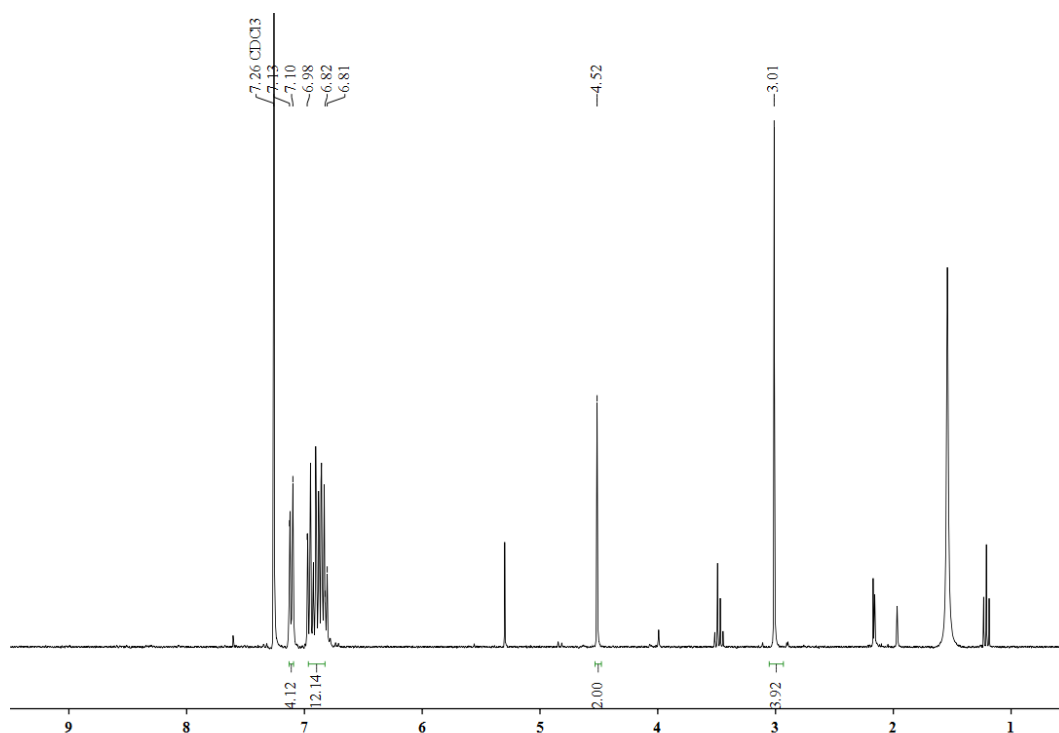
The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[292]

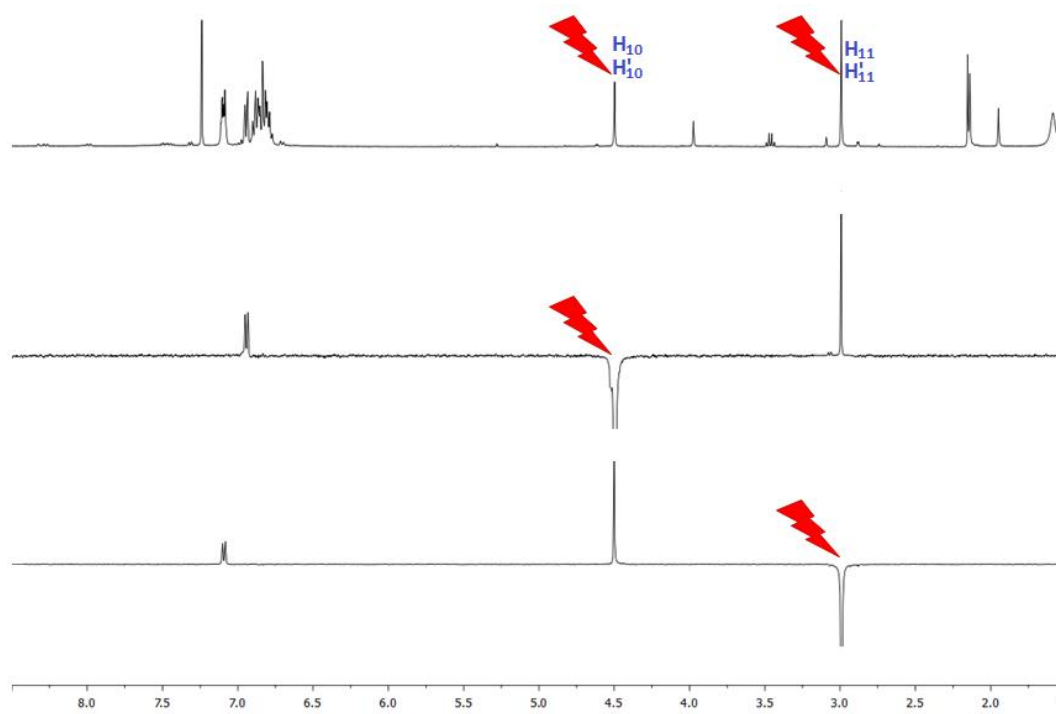


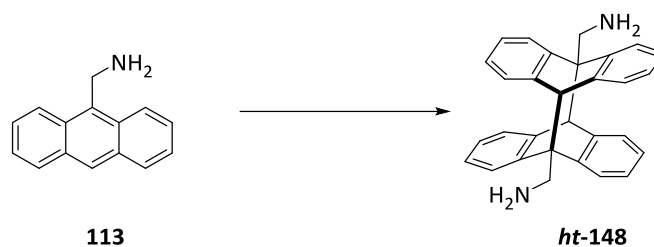
9,11(10H,16H)-DIBROMMETHYL-9,10[9',10']-ANTHRACENOANTHRACENE (HT-147)

The synthesis of the compound **ht-147** with 9-(bromomethyl)anthracene (**110**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield 57 mg (35 %) of the product **ht-147** as a colorless solid with mp. 233 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.01 ppm (s, 4 H, CH_2), 4.52 (s, 2 H, CH), 6.81-6.98 (m, 12 H, Ar-H), 7.10-7.13 (d, J = 8.9 Hz, 6 H, Ar-H).



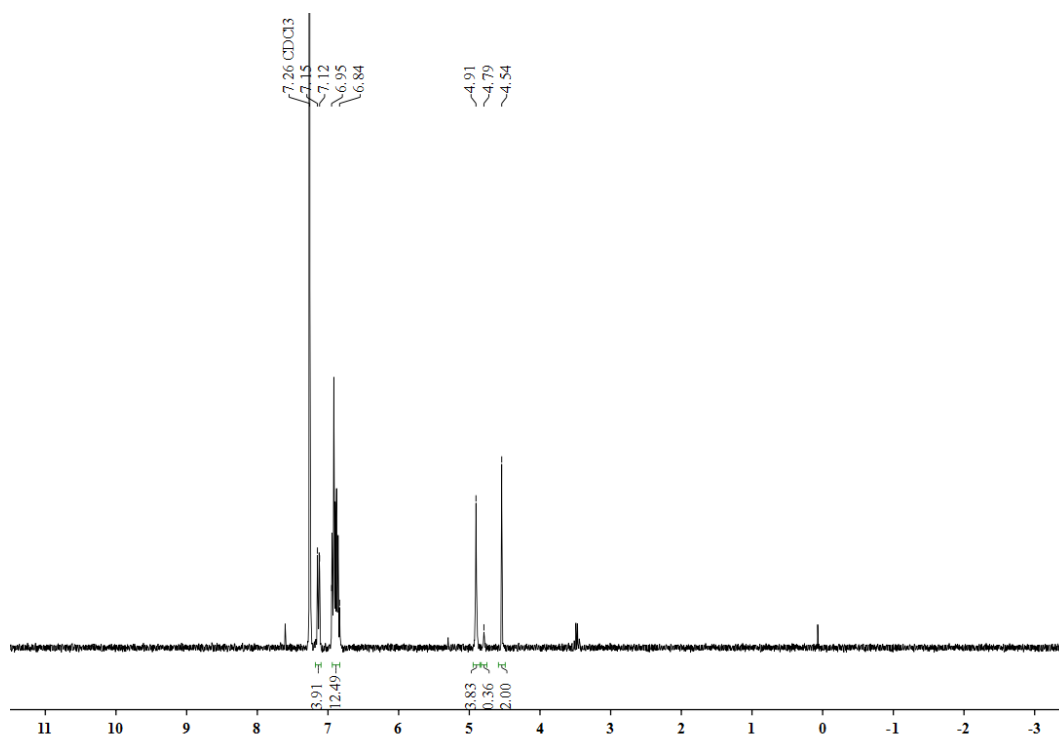


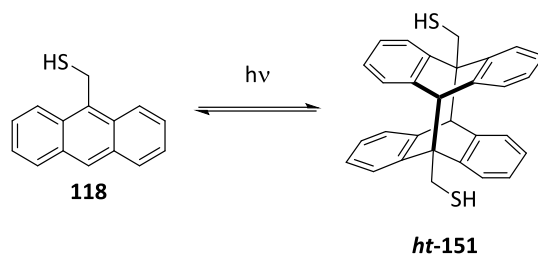
9,11(10H,16H)-DIAMINOMETHYL-9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACENE [HT-148]

The synthesis of the compound **ht-148** with 9-Aminomethylanthracene (**113**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield the products **ht-148** as a colorless solid (31 mg, 25 %) with mp. 240 °C.

The NMR spectroscopic data are corresponding to the literature values.^[292]

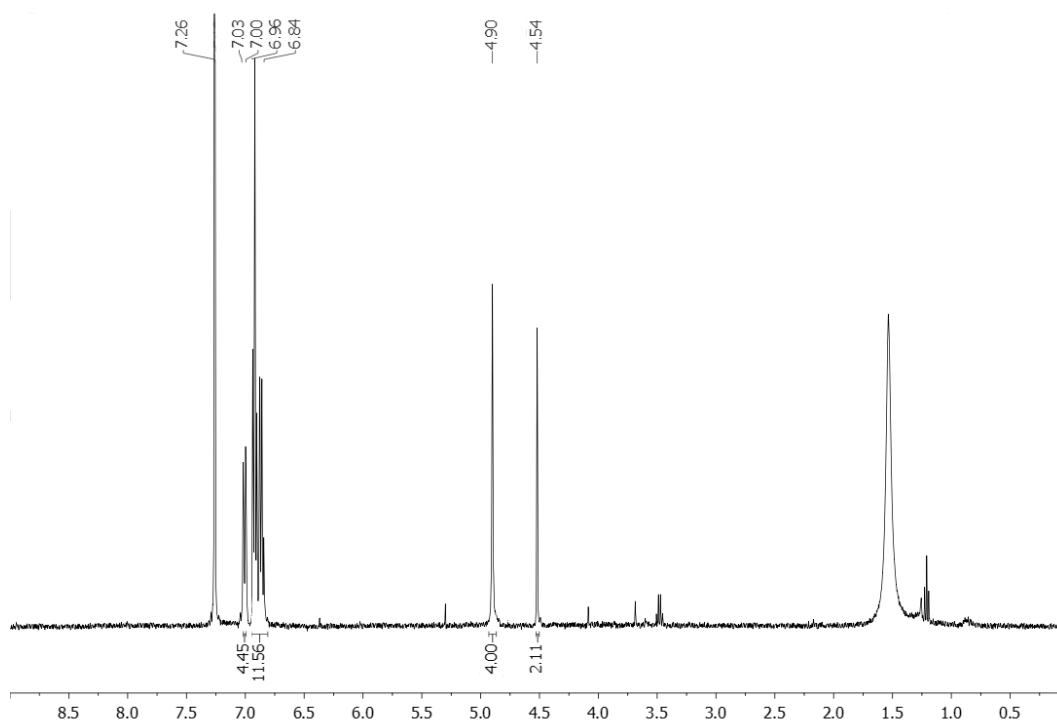
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.54 ppm (s, 4 H, CH), 4.91 (s, 2 H, CH₂), 6.84-6.95 (m, 12 H, Ar-H), 7.12-7.15 (m, 2 H, Ar-H).

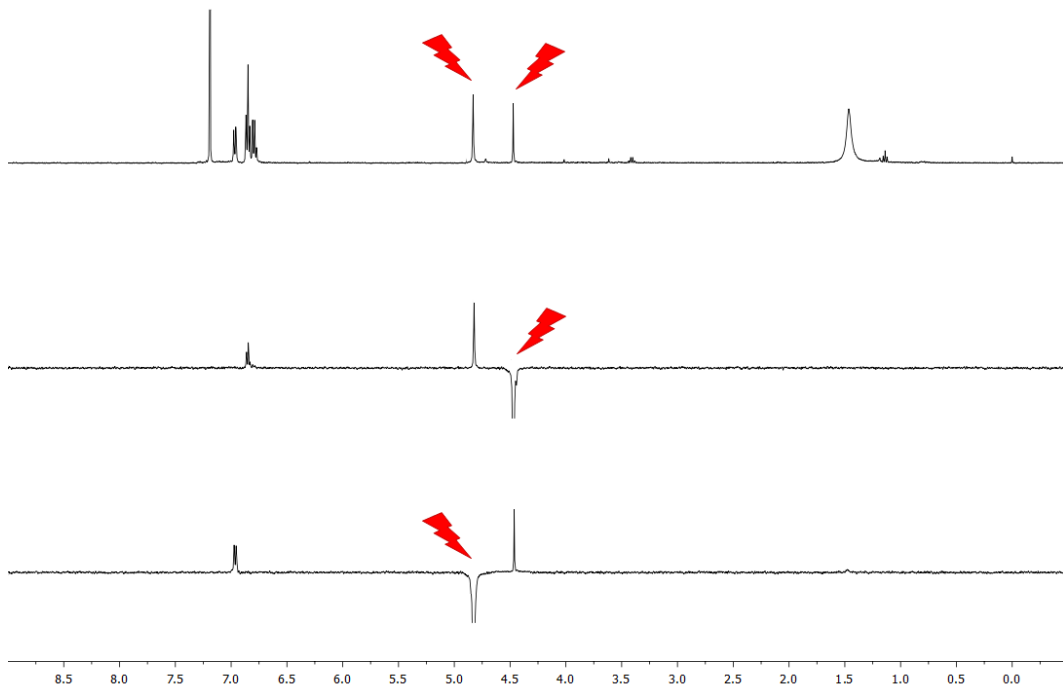


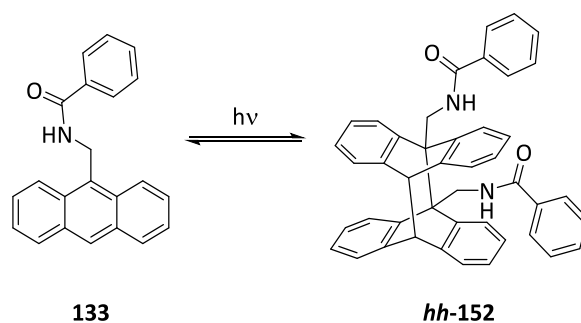
9,11(10*H*,16*H*)-THIOMETHYL-9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACENE [HT-151]

The synthesis of the compound **ht-151** with 9-Mercaptomethylantracene (**118**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield the products **ht-151** as a colorless solid (46 mg, 34 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.54$ ppm (s, 4 H, CH), 4.90 (s, 2 H, CH_2), 6.84-6.96 (m, 12 H, Ar-H), 7.00-7.03 (m, 2 H, Ar-H).

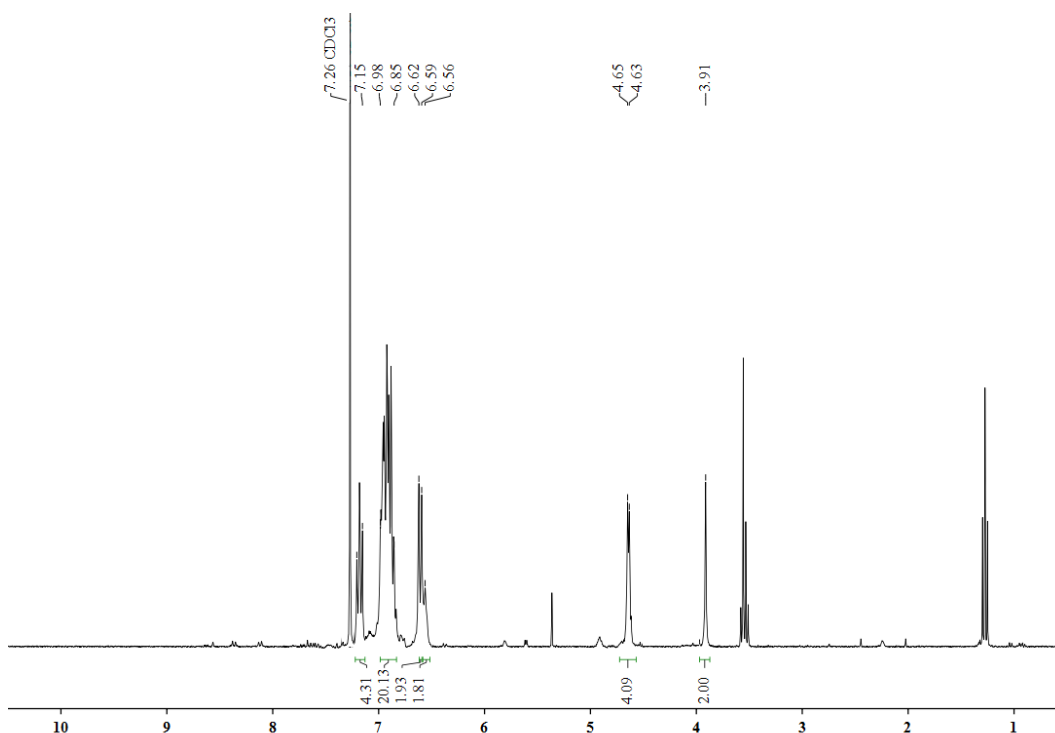


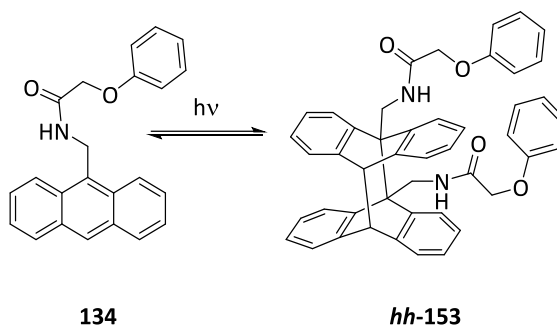


9,10[9',10']ANTHRACENO-ANTHRACEN-9,16(10H,11H)DIMETHYLBENZAMID (*hh-152*)

The synthesis of the compound **hh-152** with *N*-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamide (**133**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield the products **hh-152** as a colorless solid (80 mg, 43 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.54 ppm (s, 4 H, CH), 4.90 (s, 2 H, CH_2), 6.84-6.96 (m, 12 H, Ar-H), 7.00-7.03 (m, 2 H, Ar-H).

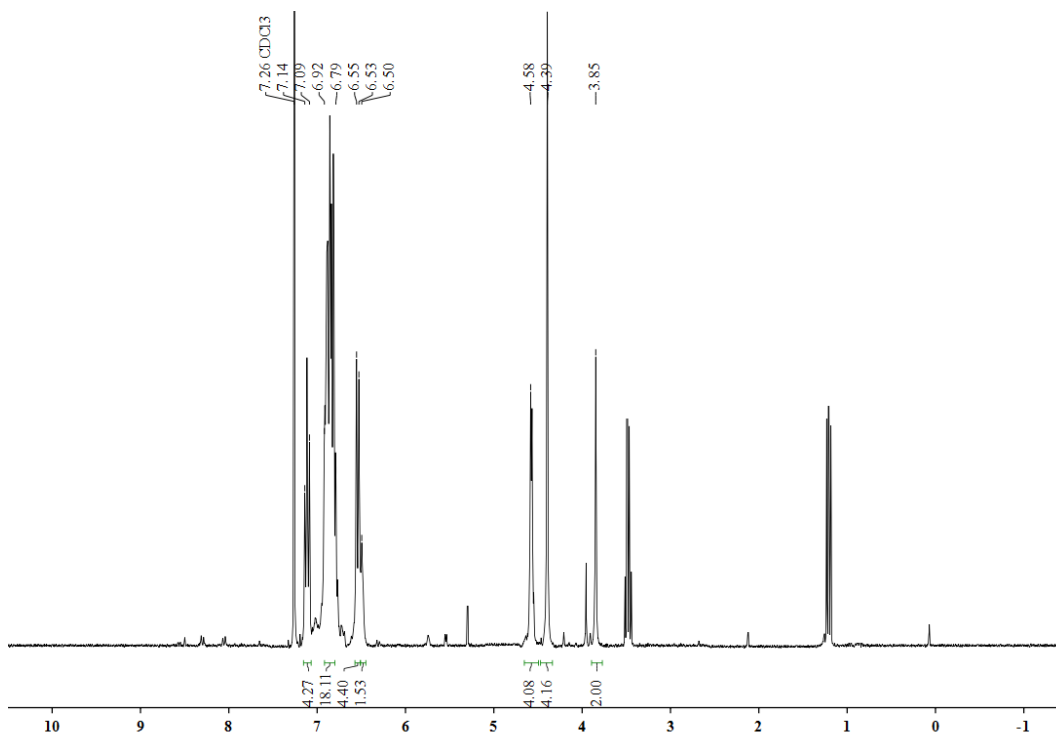


9,10[9',10']ANTHRACENO-ANTHRACEN-9,16(10H,11H)DI-METHYLPHENOXYACETAMIDE (*hh-153*)

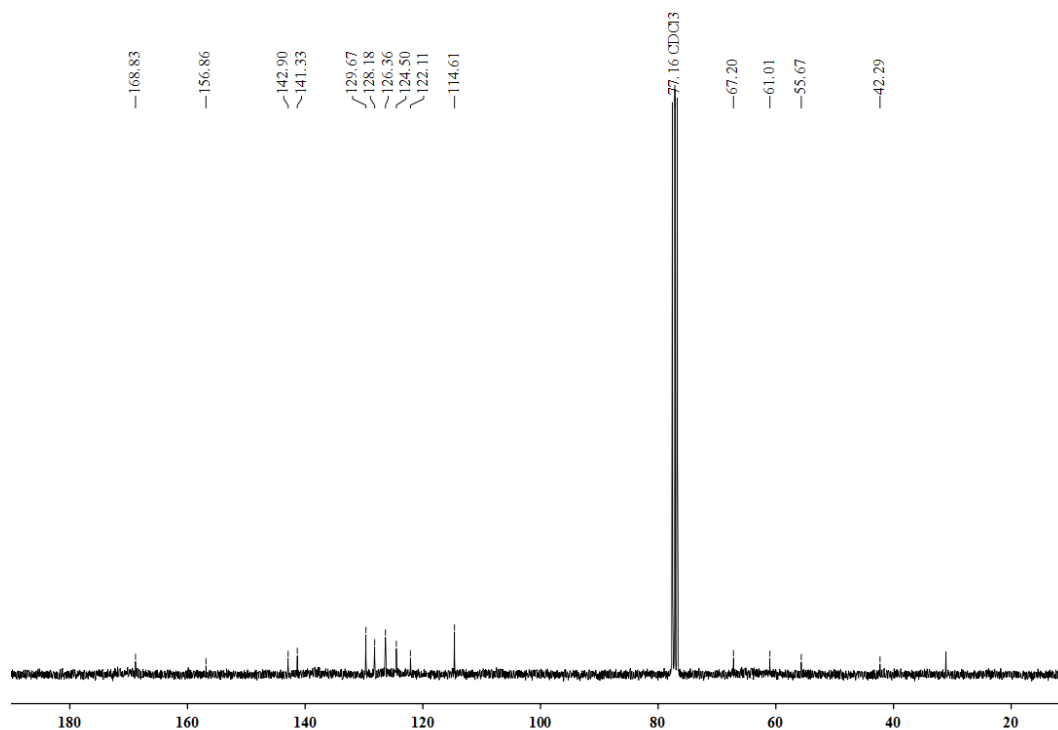
The synthesis of the compound ***hh-153*** with the anthracene **134** as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield 45 mg (22 %) of the product ***hh-153*** as a colorless solid with mp. 268 °C and a decomposition temperature of 270 °C.

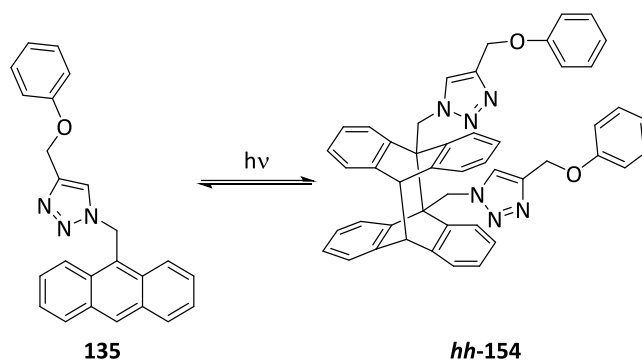
IR (ATR): 3415 cm⁻¹ (w), 3306 (w), 3063 (w), 2915 (w), 2083 (w), 1665 (w), 1582 (w), 1523 (w), 1488 (w), 1457 (w), 1308 (w), 1230 (w), 1215 (w), 1159 (w), 1049 (w), 925 (w), 885 (w), 830 (w), 759 (m), 589 (m), 635 (w).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 ppm (s, 2 H, CH), 4.39 (s, 4 H, CH₂), 4.58 (d, J = 4.7 Hz, 4 H, CH₂), 6.50 (s, 2 H, NH), 6.53-6.55 (m, 4 H, Ar-H), 6.79-6.92 (m, 18 H, Ar-H), 7.09-7.14 (m, 4 H, Ar-H).



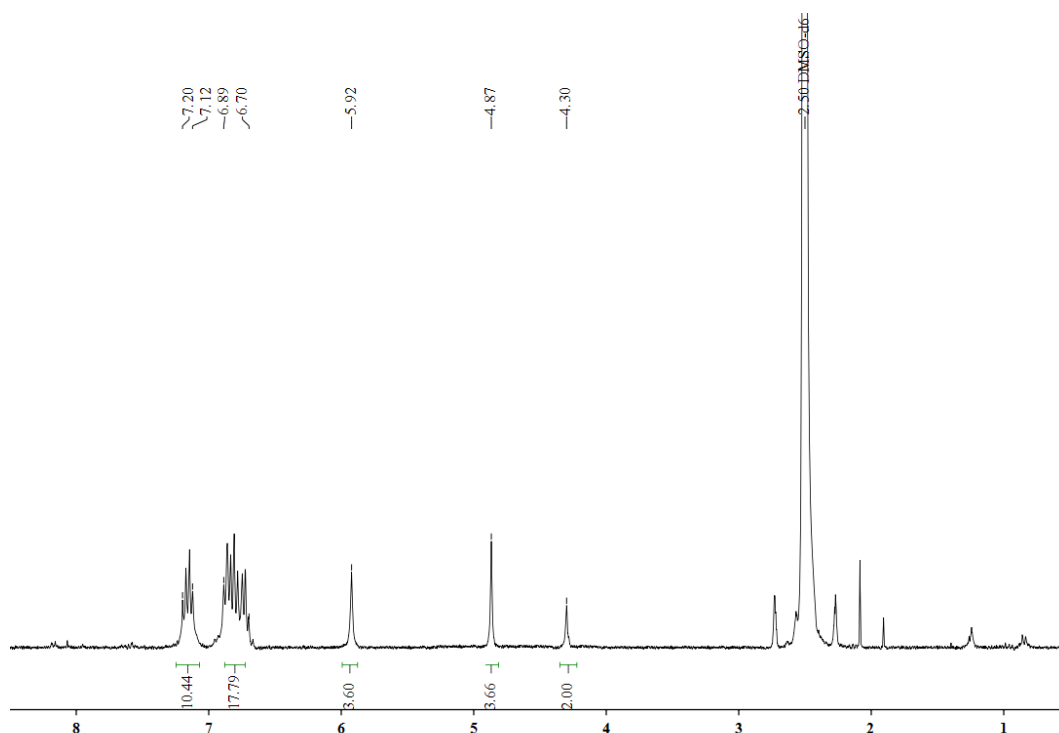
^{13}C NMR (100.1 MHz, CDCl_3): δ = 42.3 ppm (CH_2NH), 55.7 (C_q), 61.0 (CH), 67.2 (CH_2O), 114.6 (Ar-C), 122.1 (Ar-C), 124.5 (Anthr-C), 126.4 (Anthr-C), 128.2 (Anthr-C), 129.7 (Ar-C), 141.3 (Anthr-C_q), 142.9 (Anthr-C_q), 168.8 (C=O).

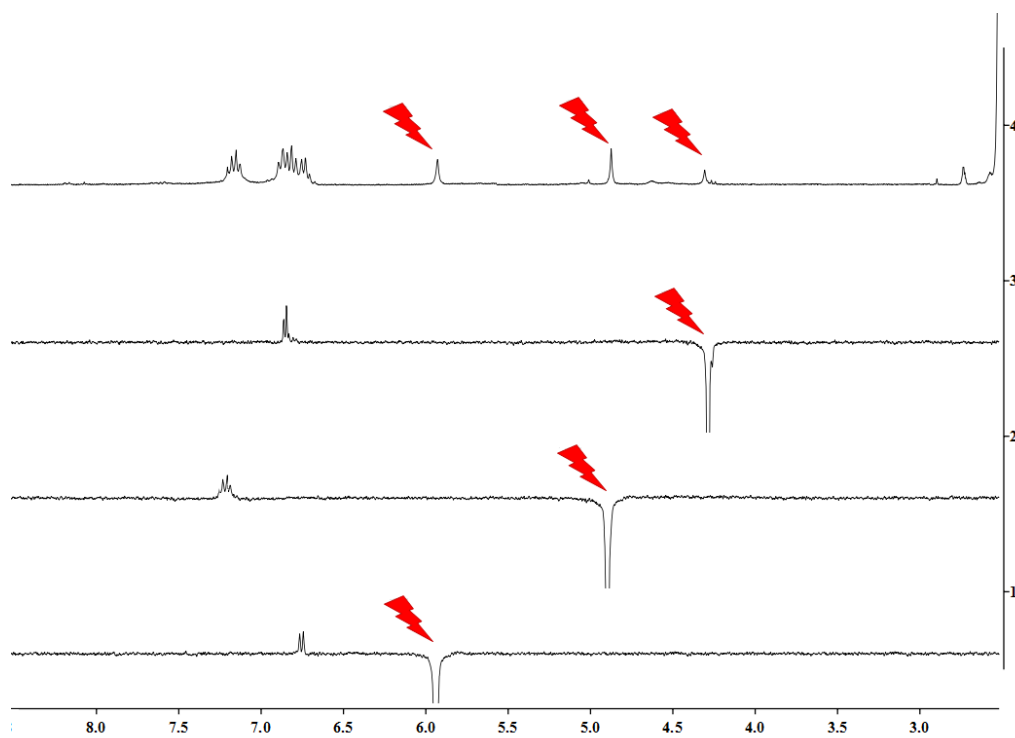


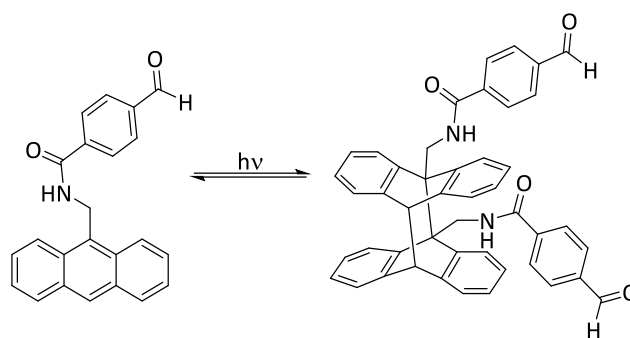
9,10[9',10']ANTHRACENOANTRACEN-9,16(10H,11H)DIPHENOXYMETHYL-1H-1,2,3-TRIAZOL (HH-154)

The synthesis of the compound **hh-154** with the anthracene **135** as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield 44 mg (20 %) of the product **hh-154** as a colorless solid with mp. 145 °C.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.30 ppm (s, 2 H, CH), 4.87 (s, 4 H, CH₂), 5.92 (s, 4 H, CH₂), 6.70-6.89 (m, 18 H, Ar-H), 7.12-7.20 (m, 10 H, Ar-H).

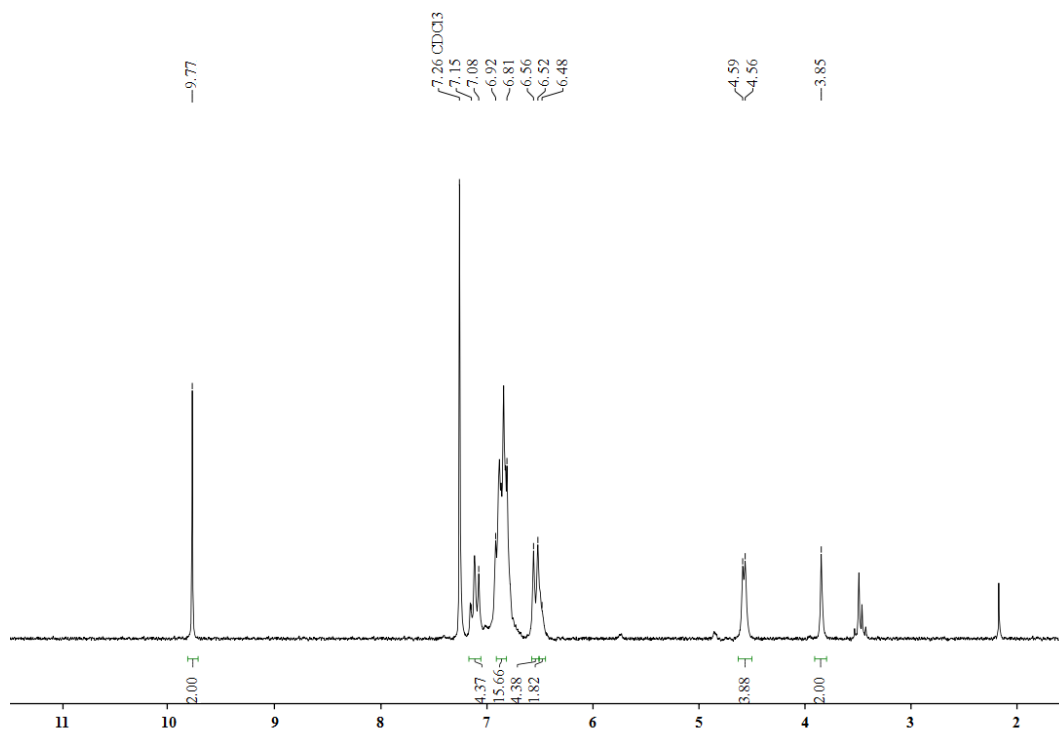




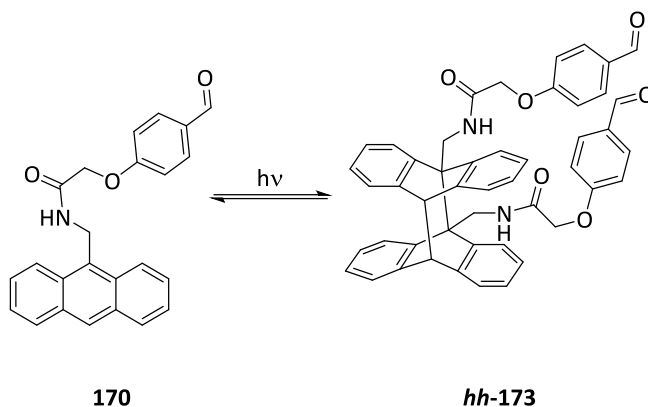
9,10[9',10']ANTHRACENOANTHRACEN-9,16(10H,11H)DIMETHYL-4-FORMYLBENZYMID (hh-172)**169****hh-172**

The synthesis of the compound **hh-172** with *N*-(anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (**169**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield 44 mg (20 %) of the product **hh-172** as a colorless solid with mp 110 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.85$ ppm (s, 2 H, CH), 4.56-4.59 (s, 4 H, CH_2), 6.48 (brs, 2 H, NH), 6.52-6.56 (m, 4 H, Ar-H), 6.81-6.92 (m, 16 H, Ar-H), 7.08-7.15 (m, 4 H, Ar-H), 9.77 (s, 2 H CHO).

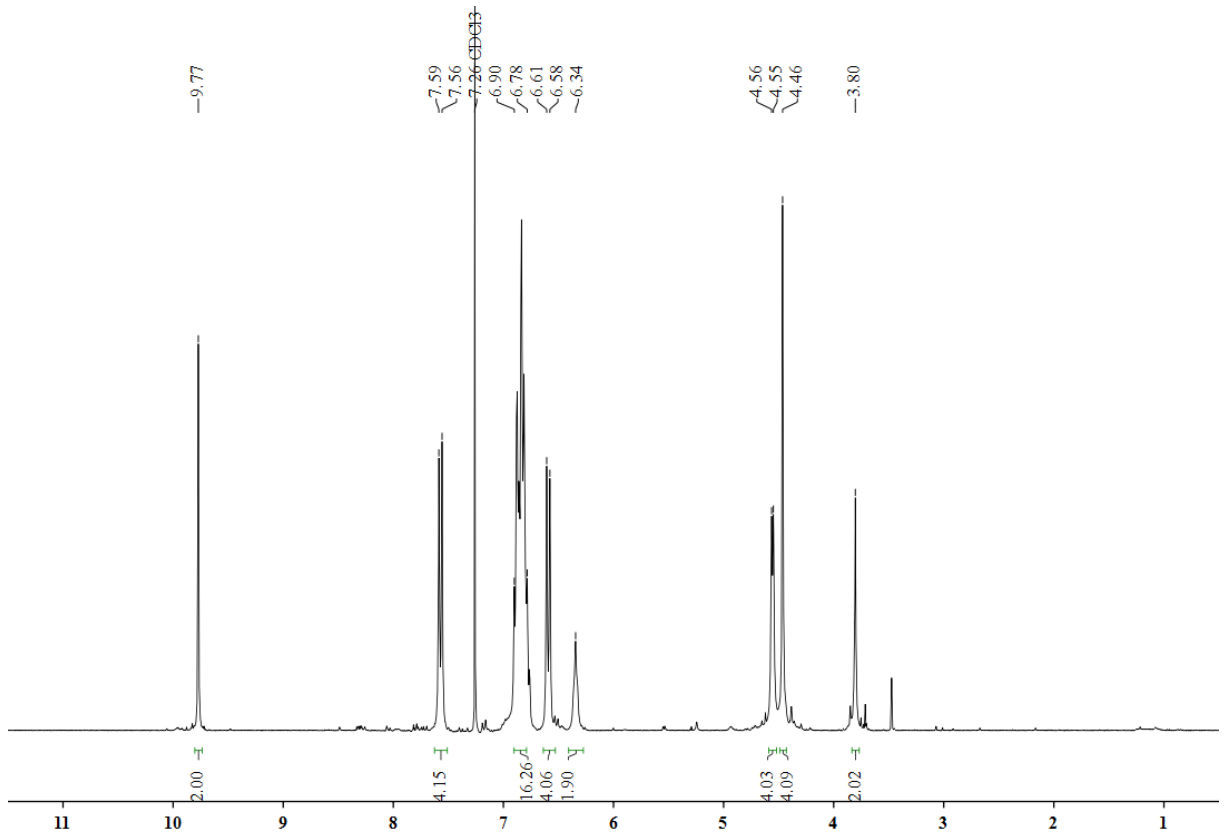


**9,10[9',10']ANTHRACENOANTHRACEN-9,16(10H,11H)DIMETHYL-4-FORMYLPHENOXY-ACETMID
(HH-173)**



The synthesis of the compound **hh-143** with N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)-acetamid (**143**) as starting material was conducted according to **GP 7**. The resulting precipitate was filtrated and dried in the air to yield 42 mg (19 %) of the product **hh-172** as a colorless solid with mp. 134 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 ppm (s, 2 H, CH), 4.46 (s, 4 H, OCH₂), 4.55-4.56 (d, J = 6.0 Hz, CH₂-NH), 6.34 (s, 2 H, NH), 6.58-6.61 (m, 4 H, Ar-H), 6.78-6.90 (m, 16 H, Ar-H), 7.56-7.59 (m, 4 H, Ar-H), 9.77 (s, 2 H CHO).



7 ANHANG

7.1 HERSTELLUNG EINER MIKROEMULSION ZUR PHOTOCHEMISCHEN CYCLOADDITION VON 9-HYDROXYMETHYLANTHRACEN (81)

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Mikroemulsion wurden hergestellt, indem ein Drei-Komponenten-Gemisch aus Wasser, Methylenchlorid und dem Tensid Natrium-*bis*(2-ethyl-hexyl)sulfosuccinat (AOT) bei 30°C für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt wurde. Die Gesamtkonzentration von AOT in der Dreikomponentenmischung betrug 5×10^{-2} M, und das Molverhältnis von Wasser zu AOT betrug 15.

7.2 ÜBERSICHTSARTIKEL ZUM THEMA PORPHYRINE VON A. SEPER

Nummerierung der Moleküle, Abbildungen und Tabelle sind unabhängig von der eigentlichen Arbeit und beginnen deshalb von 1.

Einleitung

Porphyrine (**1**) gehören zu den am besten untersuchten Tetrapyrrol-Systemen.^[1,2] Das Interesse an Tetrapyrrol-Systemen beruht auf deren vielfältigen Nutzen in biologischen, medizinischen und chemischen Forschungsgebieten.

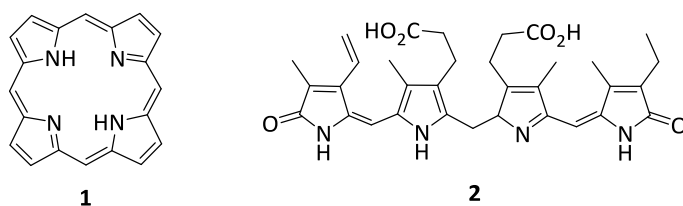


Abbildung 1.1: Beispiele für Tetrapyrrolsysteme.

Porphyrine (**1**) und ihre Derivate stellen unter den Tetrapyrrol-Systemen (siehe Abbildung 1.1) den einfachsten Vertreter der Tetrapyrrol-Makrozyklen und einen der bedeutendsten Schwerpunkte der makrozyklischen Forschung dar. Das Interesse an diesem Makrozyklus und seinen Derivaten beruht größtenteils auf seinen vielfältigen biologischen Funktionen und auf seinen ausgezeichneten Komplexbildungseigenschaften als Ligand. Der sogenannte Porphyrin-Ligand bildet mit einer Vielzahl von Metallen (bspw. Magnesium, Eisen, Kobalt und Nickel) biologisch wichtige Komplexe. Die wohl bekanntesten Vertreter stellen Hämoglobin (**4**)^[3,4] und Chlorophyll (**3**)^[5] dar.

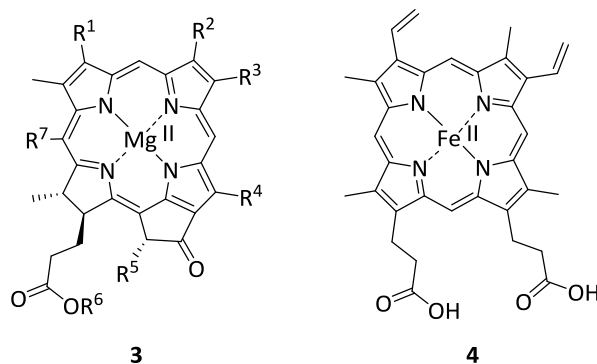


Abbildung 1.2: Grundstrukturen des Chlorophyll (**3**) und des Hämoglobin (**4**).

Zudem zeichnen sie sich durch eine hohe Stabilität, ihre optischen und photophysikalischen Eigenschaften, ihre Konformationsflexibilität und chemischen Vielseitigkeit aus. Durch ihre biologische Relevanz für Photosynthese, Atmung, Medizin und als allgegenwärtige Kofaktoren sind sie zudem ein wichtiges Forschungsobjekt in der Biochemie, Biologie und der organischen Synthese.

Porphyrine und ihre Anwendungen

Die synthetische Verfügbarkeit der Porphyrine eröffnet zusätzlich die Möglichkeit ihrer Verwendung in der Biochemie (bspw. für die molekulare Erkennung von Hormonen und Pheromonen),^[6] als Porphyrin-Nanopartikel auch in der Elektrochemie (aktive Komponenten in der Sensortechnik)^[7] und sogar in der Kosmetik (Behandlung von Akne)^[8]. Weitere Veränderungen (Derivatisierungen) von Porphyrin-Systemen führten zu ihrer erheblichen Bedeutung in medizinischen Anwendungen, insbesondere der photodynamischen Tumorthherapie (PDT) und der photodynamischen Virenzerstörung.^[9,10]

Porphyrine in der Photodynamischen Therapie

Bei der photodynamischen Therapie (PDT) wird eine Kombination aus Photosensibilisator (PS), Licht und molekularem Sauerstoff angewandt, um selektiv Zellen wie Tumorzellen über zytotoxische Aktivität anzugreifen.^[11] PS werden bei Lichteinwirkung aktiviert und zum Triplett-Zustand angeregt, in welchem sie mit molekularem Sauerstoff reagieren und reaktive Sauerstoffspezies (ROS) produzieren.^[12]

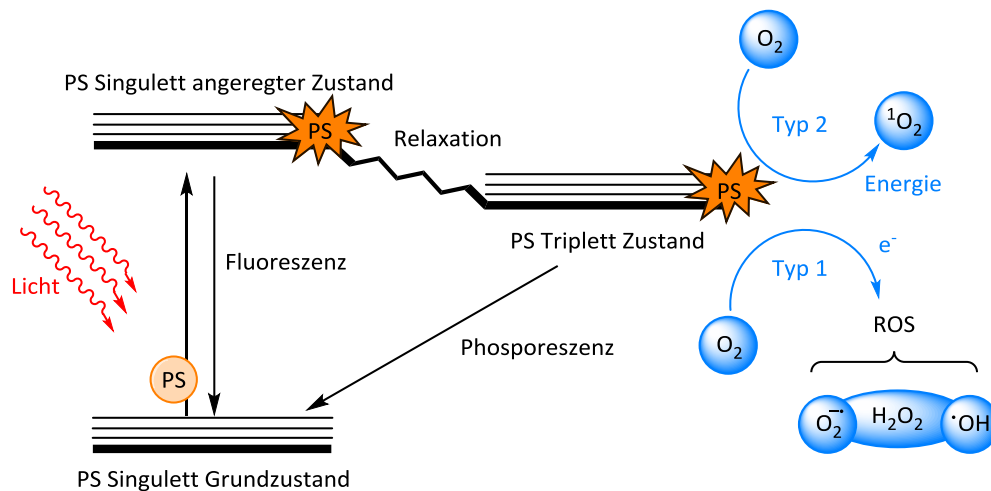


Abbildung 1.4 : Schematische Darstellung der photodynamischen Therapie einschließlich des Jablonski-Diagramms.

Das Hydroxylradikal (HO·) ist ein weiterer Faktor, der zu der Reaktion zwischen dem Photosensibilisator (PS) und dem molekularen Sauerstoff; einschließlich der Fenton-Reaktion von Wasserstoffperoxid, das wiederum mehr Hydroxylradikale produziert.^[13] Diese zytotoxischen Moleküle induzieren eine Reihe von biologischen Reaktionen, die letztlich zum Zelltod (Apoptose) führen.^[14] Die Ergebnisse der PDT hängen von der Art der Zellen, den Eigenschaften und der Lokalisation des Photosensibilisators, sowie den Beleuchtungsbedingungen ab.^[15] Der Vorteil der Verwendung von PS in der Tumorthherapie ist, dass er vernachlässigbare Schäden am umgebenden Normalgewebe verursacht und wenig systemische Auswirkungen hat.

Die Photosensibilisatoren der sogenannten ersten Generation (siehe Abbildung 1.3), Hämatoporphyrinderivat (HPD, **4**) und Photofrin (**5** und **6**), wurden in frühen klinischen Studien in der PDT eingesetzt.^[16]

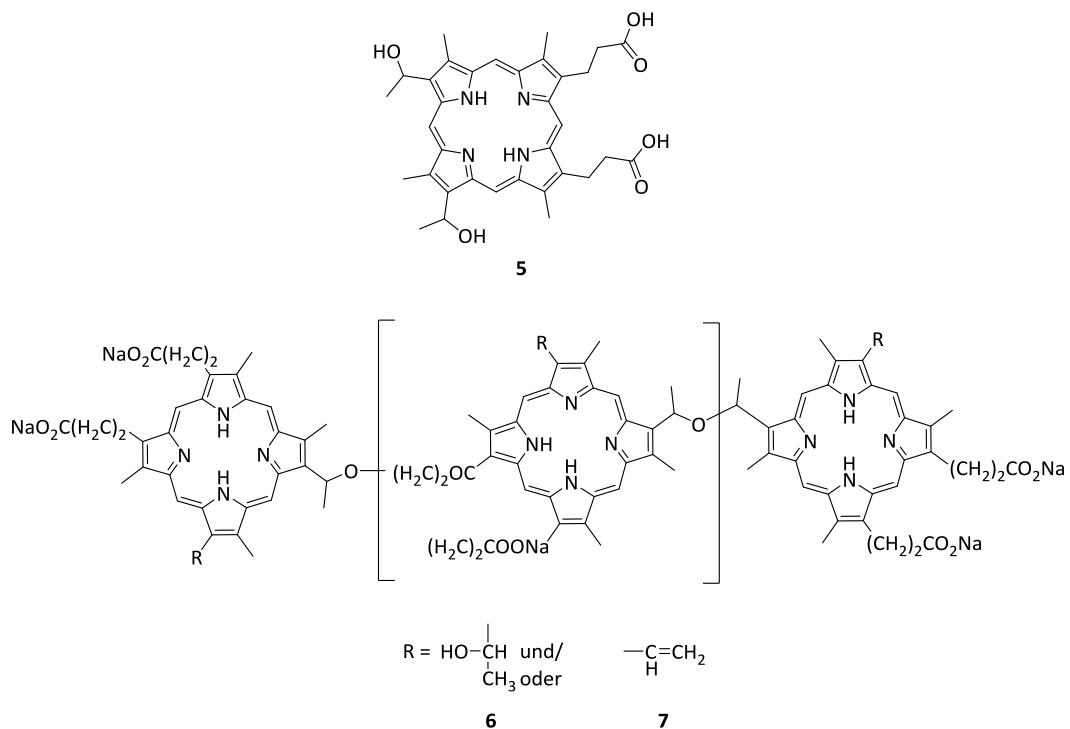


Abbildung 1.3: Hämatorporphyrin (**5**) und Photofrin (**6** und **7**) als Beispiele für Photosensibilisatoren (PS) erster Generation.

HPD (**5**) hat sich bei Hirn-, Kehlkopf-, Lungen-, Haut-, Magen- und Ösophaguskarzinomen nur bedingt als wirksam erwiesen.^[17-19] Die Verwendung von Photofrin (**6**, **7**) zeigte hingegen eine deutliche höhere Wirksamkeit bei der Behandlung von fortgeschrittenem Darmkrebs.^[20]

Aufgrund der Wellenlänge des verwendeten Lichts kann jedoch nur eine geringe Lichtmenge über die Haut in den Tumor eindringen, während der größte Teil des Lichts auf der Hautoberfläche blockiert wird; dies führt im Wesentlichen zu einer lichtempfindlichen Toxizität der Haut.^[21,22] Diese Nachteile förderten die Entwicklung von Photosensibilisatoren der zweiten Generation. Im Vergleich zu PS der ersten Generation (siehe Abbildung 1.4) ist die Zusammensetzung und Struktur der zweiten Generation so gestaltet, dass ihre Lichtempfindlichkeit, das Absorptionsspektrum und die Gewebeselektivität stark verbessert wurden. Bis zu einem gewissen Grad hat die erste Generation von PS komplexe Komponenten (siehe Abbildung 1.4), was sich auf die Selektivität des Gewebes und die Stabilität der photodynamischen Schadensintensität negativ auswirkt. Die meisten Photosensibilisatoren der zweiten Generation, wie Protoporphyrin IX (**8**), Benzoporphyrine (**9**), Texaphyrine (**10**), Phthalocyanine (**11**),

Naphthalocyanine (**12**) und *meso*-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (**13**), basieren ebenfalls auf der Porphyrin-Struktur.

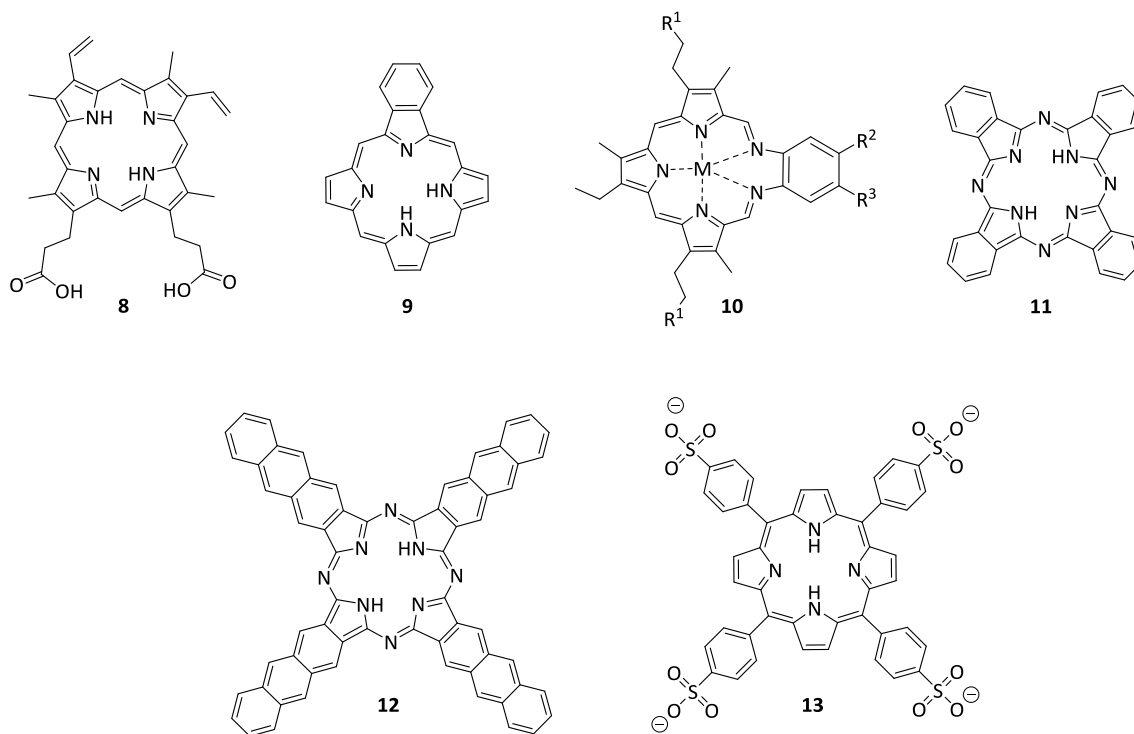


Abbildung 1.4: Beispiele für PS zweiter Generation.

Die Fähigkeit von Porphyrinen Singulett-Sauerstoff zu erzeugen ist ein wesentliches Element der Untersuchung in PDT-bezogenen Studien. Hierbei hat die Wirkung von PDT mit dem Porphyrin **13** auf die Produktionsebenen von ROS und ihren Aktivitäten in der Tumorthherapie großes Interesse hervorgerufen, ebenso wie der Zusammenhang zwischen der lokalen Ansammlung von Photosensibilisatoren und den histologischen Veränderungen innerhalb eines Tumors.^[24] Die Phototoxizität von zwei Porphyrin-Photosensibilisatoren wurde *in-vitro* an Hela-Zellen untersucht, um die Beleuchtungsparameter zu bestimmen, eine maximale Ansammlung von PS zu erreichen und gleichzeitig eine minimale Retention im Hautgewebe zu gewährleisten.^[25]

Zur Verbesserung der PDT-Ergebnisse wurden Photosensibilisatoren der dritten Generation entwickelt. Ein Großteil der Forschung in diesem Bereich konzentriert sich auf die Aktivierung bei längeren Wellenlängen, einer kürzeren Lichtempfindlichkeit und vor allem einer besseren Tumorspezifität. Diese Eigenschaften können entweder durch Modifikation bestehender PS mit biologischen Konjugaten wie Peptiden oder

Antikörperkonjugaten zur Erreichung tumorspezifischer Ausrichtung von PS,^[26-28] oder chemische Konjugation von PS in Trägern, die das Medikament im Blut effizient von der Verabreichungsstelle zum Zielgewebe transportieren können, erreicht werden. Kurz gesagt, soll die dritte Generation der PS eine Verbesserung in Bezug auf ihre Liefer- oder Zielfähigkeiten darstellen. Obwohl viele der PS der dritten Generation umfassend untersucht und als geeignet für selektives Targeting *in-vitro* angesehen wurden, werden nur sehr wenige für klinische Anwendungen evaluiert, da ihre *in-vivo*-Selektivität nicht als ausreichend hoch eingestuft werden kann.

Porphyrine als Nanopartikel

Nanopartikel stellen eine weitere Technologie im Bereich der PDT dar, welche die meisten Einschränkungen der klassischen Photosensibilisatoren überwinden können,^[29-31] und sind somit vielversprechend für viele biomedizinische Anwendungen.^[32-35] Die intravenöse Verabreichung pharmazeutischer Suspensionen wurde aufgrund eines erhöhten Embolie-risikos vermieden. Die Verwendung geeigneter Nanopartikel, wie Liposomen oder Mizellen, hingegen minimierte das Risiko auf einen angemessenen Wert.^[36]

Nanopartikel sind Verbände von einer Vielzahl von Atomen und Molekülen. Typischerweise handelt es sich dabei um submikroskopische Partikel mit einer Größe von 1 und 100 nm. Im Vergleich zu kleinen Molekülen können Nanopartikel die Medikamenteneffizienz verbessern, indem sie eine Verlängerung der Umlaufzeit und eine Reduzierung der Toxizität bewirken.^[37] Bei der Behandlung von Krebserkrankungen hat sich gezeigt, dass Nanopartikel sich in Tumoren ansammeln und die Therapiewirkung verstärken können. Sie können somit als effiziente Transportvehikel dienen und weisen aufgrund der funktionellen Moleküle eine abstimmbare chemische und biologische Stabilität auf.^[38-41] Das hohe Oberflächen-Volumen-Verhältnis der meisten Nanopartikel ermöglicht eine produktive Oberflächenmodifikation durch Immobilisierung von Biomolekülen wie z.B. Zielliganden und Detektionssonden.^[42] Diese intrinsischen Eigenschaften fördern die Entwicklung und das Design von Nanopartikeln als theranostische Wirkstoffe, die mehrere Funktionen erfüllen können, wie z.B. optische Bildgebung, Biosensorik, Liganden-Targeting und die für die PDT wichtige Medikamenten-verteilung.

Bei den meisten Porphyrin-Nanopartikeln spielen Metalle eine zentrale Rolle, da deren Koordination im Porphyrinring zu einer Stabilisierung führen kann.^[43,44] Die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Porphyrins können durch die Art des koordinierten Metallatoms verändert werden. Hierbei zeigte sich, dass nicht bloß die Wahl des Metalls, sondern auch die Oxidationszahl und die optische Absorption eine relevante Auswirkung auf die Eigenschaften haben. Neben Übergangsmetall-basierten Metalloporphyrinen können auch Nichtmetalle und halbmimetische Elemente chelatisiert werden. In der Regel wird die Chelation von Metallen im Porphyrin vor der Bildung von Nanopartikeln abgeschlossen, jedoch ist auch eine Chelation im Anschluss möglich. Vorteile von Post-Chelationsverfahren liegen in der Möglichkeit der Chelatbildung ohne den Abbau der Nanopartikel und einer Chelatisierung mit verschiedenen Metallen, um mehrere Funktionen übertragen zu können. Metalloporphyrine können sich entweder als eingekapselte Ladung durch Oberflächenmodifikation an den Nanopartikelträgern binden, oder Mithilfe von kovalenten Konjugationstechniken modifiziert werden; nicht kovalente Bindungen bilden eine andere Strategie. Die Oberflächen von Nanopartikeln bieten Kapazitäten, um Metalloporphyrine zu adsorbieren.

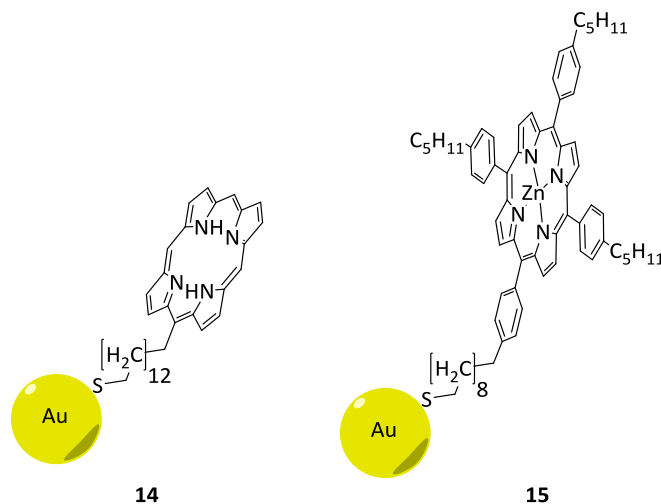


Abbildung 1.5: Ausschnitte aus den Porphyrin-Nanopartikeln von Imahori und Hunter.

An Oberflächen absorbierte Porphyrin und Metalloporphyrine finden im Bereich der Solarzellenforschung Verwendung. Imahori *et al.*^[45-52] und Hunter *et al.*^[53] erprobten diesbezüglich Thiol-modifizierte Porphyrine (**14**, **15**) als Bausteine (*Building Blocks*) für Solarzellen und stellten fest, dass durch die Kombination mit Gold-Nanopartikeln

effiziente Solarzellen aufgebaut werden konnten. Ein Nachteil hierbei ist jedoch, dass die Absorption an der Oberfläche und somit die Größe der Nanopartikel nur zu einem gewissen Anteil gesteuert werden kann. Eine exakte Steuerung der Nanopartikelgröße kann jedoch bei der schrittweisen Synthese von Dendrimeren erfolgen.

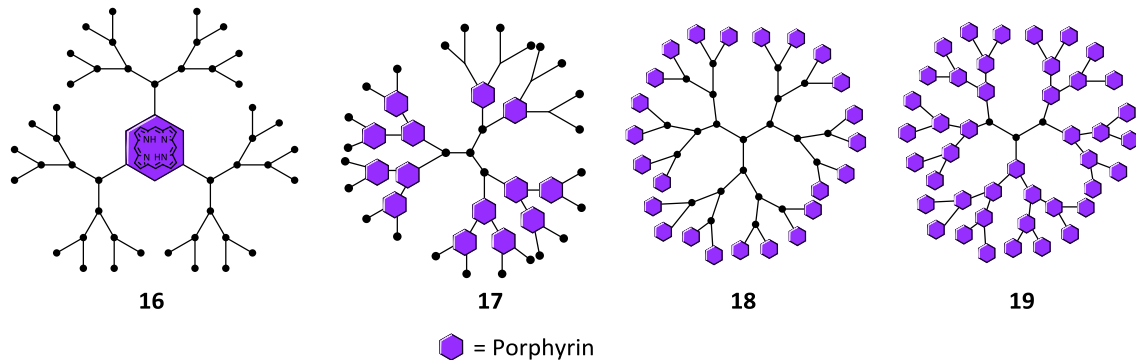


Abbildung 1.6: Verschiedene Typen von Metalloporphyrin-Dendrimeren.

Metalloporphyrine können den Kern **16**, die Zweigknoten **17**, die Zweigenden **18** und die Zweigstelle **19** bilden.^[54] Metalloporphyrin-Kern-Dendrimere **16** können durch divergente oder konvergente Strategien synthetisiert werden. In der divergenten Strategie wird der Metalloporphyrin-Kern als Ausgangspunkt der Synthese verwendet, und die „Zweige“ werden Schritt für Schritt erweitert.^[55] Bei der konvergenten Strategie hingegen werden zunächst die Dendrons vor der Bindung an den Metalloporphyrin-Kern synthetisiert, anschließend werden die beiden Bausteine (*Building-Blocks*) miteinander verknüpft.^[56]

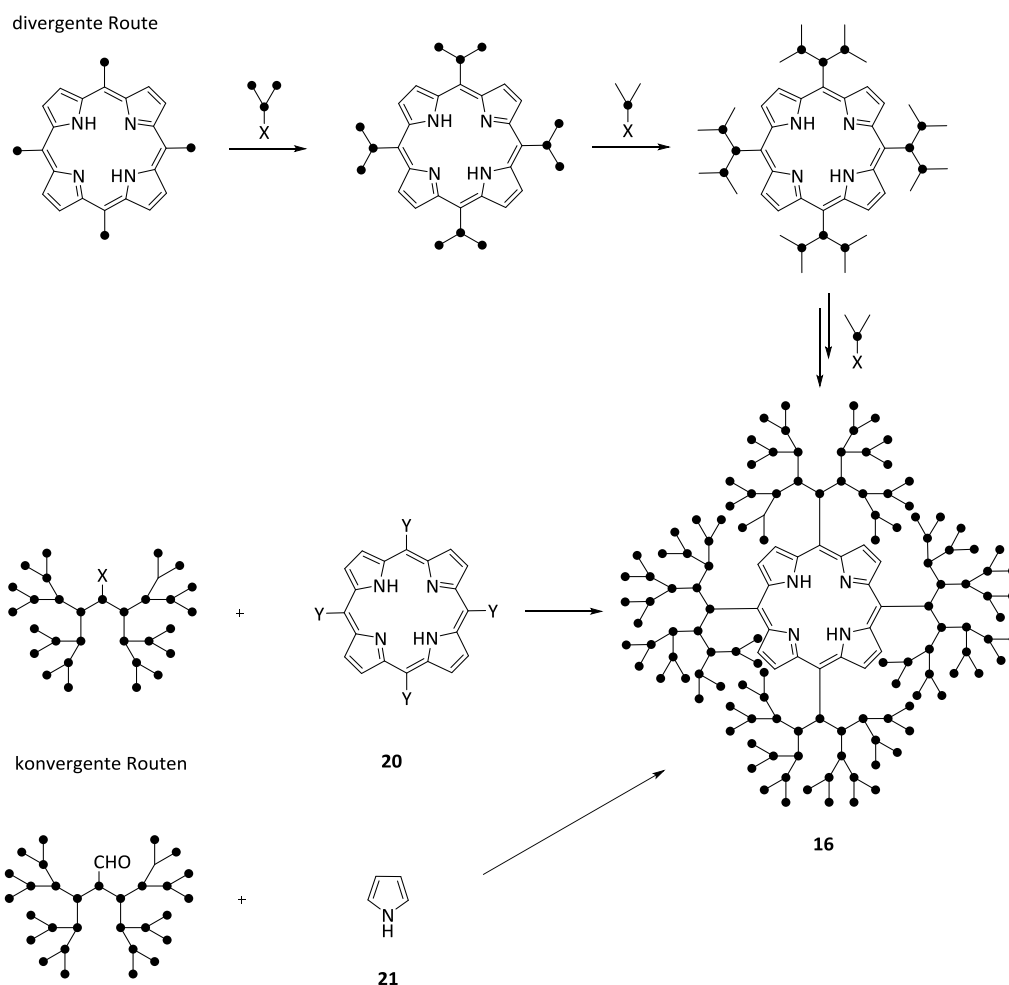


Abbildung 1.7: Syntheserouten zur Bildung von Porphyrin-Dendrimern 16.

Die meisten der bisher berichteten Dendrimere mit Porphyrin-Kern wurden durch die Einführung dendritischer Substituenten an den *meso*-Positionen eines Porphyrin-Makrozyklus synthetisiert (Abbildung 1.7). Der verwendete divergente Weg wurde zunächst von Diederich *et al.*^[55] genutzt, um ein Poly(etheramid)dendrimer aus einem Porphyrin-Kern zu züchten und später bei der Synthese von Dendrimer-Porphyrinen mit dendritischen Keilen aus Glutamat einzusetzen.^[57] Ein Nachteil des divergenten synthetischen Ansatzes besteht darin, dass die Endprodukte strukturelle Mängel aufweisen können. Dieses Problem kann durch die Verwendung konvergenter Ansätze (Abbildung 1.7) vermieden werden. Die konvergent hergestellten Dendrons an einem Porphyrin-Kern werden durch die Williamson-Kondensation eines Tetrakis(3,5-dihydroxyphenyl)porphyrins (**22**) mit einem Poly(benzylether)-dendronbromid (**23**) synthetisiert.^[56]

Unterdessen wurde von Fréchet *et al.*^[58] ein alternativer konvergenter Ansatz entwickelt, bei dem Poly(benzylether)dendrone mit einer Aldehydgruppe nach einer Lindsey-Kondensation mit Pyrrol (**21**) umgesetzt wurden.

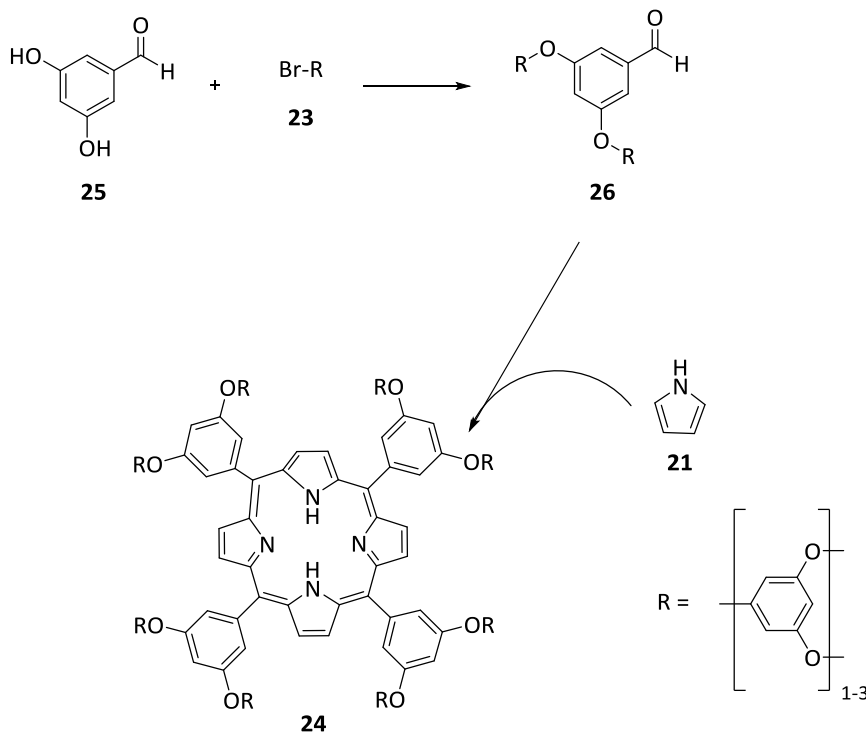


Abbildung 1.9: Porphyrin-Dendrimer-Synthese nach Fréchet *et al.*^[58]

Porphyrin-Arrays

Ein großer Nachteil bei der Verwendung von divergenten Syntheserouten ist, dass es zu einer Veränderung der Porphyrin-Peripherie kommen kann. Diese Störungen an der Peripherie bewirken stark veränderte optische und elektronische Eigenschaften. Aus diesem Grunde wurde eine Vielzahl von konjugierten Porphyrin-Arrays konstruiert. Diese konjugierten Porphyrin-Arrays haben attraktive elektronische, optische, elektrochemische und magnetische Eigenschaften, so dass sie als vielversprechende Kandidaten für zukünftige Anwendungen wie z.B. NIRdyes (Farbstoffe für nahen Infrarotbereich),^[59] photovoltaische Farbstoffe,^[60] nichtlineare optische Materialien (NLO)^[61] und nanoelektronische Vorrichtungen^[62] angesehen werden können.

In den ersten Jahren künstlicher photosynthetischer Modellstudien wurden 1,3- und 1,4-Phenylen-Linker eingesetzt, um mehrere Porphyrine miteinander zu verknüpfen (*Porphyrin-Arrays*) aber auch um Donor-Akzeptor-Moleküle zu bilden.^[63]

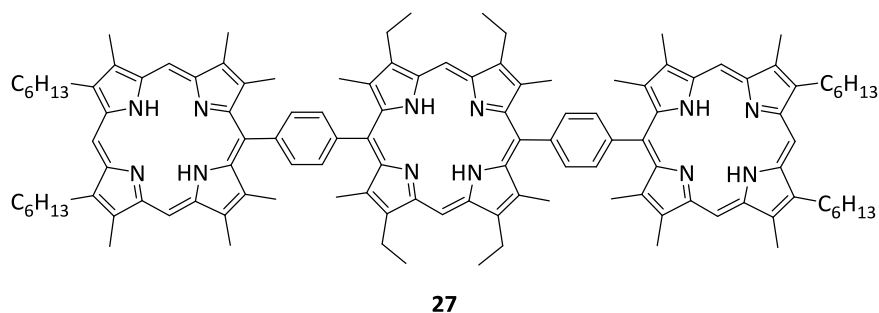


Abbildung 1.10: Porphyrin-Array.

Weitere Strukturveränderungen innerhalb eines Porphyrin-Arrays, beispielsweise durch die Einführung mehrerer kovalenter Bindungen, können die elektronische Interaktion zwischen den einzelnen Porphyrin-Einheiten aufgrund einer erzwungenen koplanaren Struktur verbessern. Diese „kondensierten Porphyrin-Oligomere“ haben aufgrund ihrer bemerkenswerten photophysikalischen Eigenschaften, wie bspw. weitgehend rotversetzter Absorptionen, eine sehr kurze Lebensdauer im angeregten Zustand und große nichtlineare optische Eigenschaften.

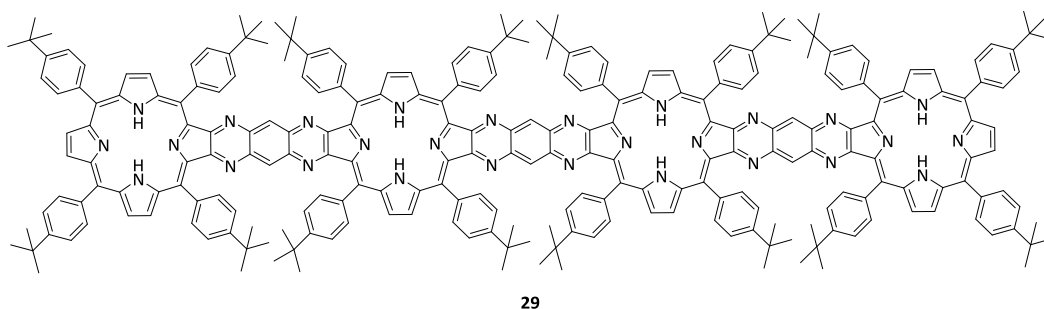
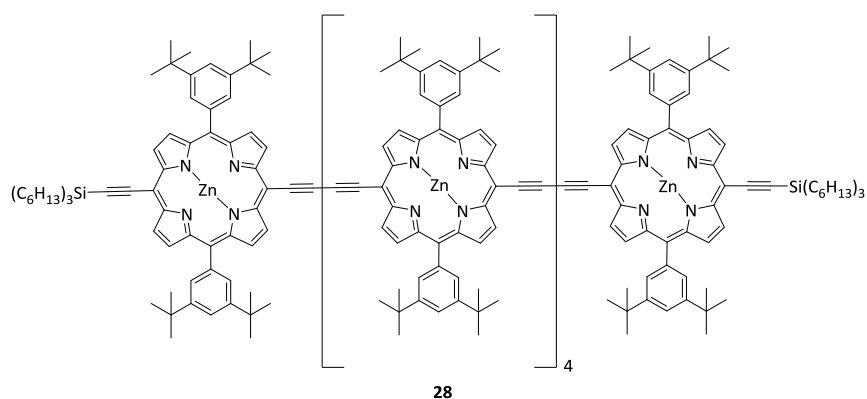


Abbildung 1.11: Beispiele für Porphyrin-Arrays.

Diese Arrays können aufgrund ihrer konjugierten elektronischen Eigenschaften auch als leitende molekulare Drähte eingesetzt werden.

Der Aufbau großer π -konjugierter Moleküle weist ungewöhnliche elektronische und NLO-Eigenschaften auf, die aus einer starken π -Konjugation resultieren. Eine solche π -

Konjugation konnte bei *meso±meso* Butadiine-verbrückten Porphyrin-Arrays **28** von Anderson^[64] beobachtet werden.

Crossley *et al.*^[65] haben eine synthetische Strategie entwickelt, um kantenkondensierte Porphyrin-Arrays mit 1,4,5,8-Tetraazaanthracence-Brücken wie im Tetraporphyrin **29** herzustellen. Die elektronische Interporphyrin-Kopplung in diesen Strukturen scheint schwächer zu sein als in den *meso±meso* Alkin-verbrückten Porphyrin-Arrays, vermutlich aufgrund der schlechten Vermittlungsfähigkeit der tetra-Azaanthracen-Brücken.

Trotz der Molekülgröße weisen Arrays unter Standardbedingungen (Raumtemperatur und Luft) eine hohe Stabilität auf und sind somit für eine Vielzahl von Manipulationen geeignet. Die Starre und Größe der Moleküle machen diese Verbindungen vielversprechend für eine Vielzahl von Anwendungen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, ihre optischen und elektronischen Eigenschaften über die Länge der Anordnung vorhersagbar abzustimmen, dies ist unter anderem für den Einsatz in der Molekülelektronik wünschenswert. Darüber hinaus sind die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Arrays für die Entwicklung von NIR-Systemen und IR-Sensoren und -Farbstoffen sowie Materialien für NOLs bedeutend.

Synthesemöglichkeiten für Porphyrin-*Building blocks*

Die genannten Verwendungsmöglichkeiten, sowie die bemerkenswerten Eigenschaften von Porphyrinen als *Building Blocks* (Bausteine),^[66,67] unter anderem für die Synthese von Nanopartikeln, benötigen gezielte Syntheseverfahren zur Darstellung von definierten substituierten Porphyrin-Grundstrukturen. Bei der Betrachtung substituierter Porphyrine muss zwischen drei verschiedenen Porphyrin-Klassen unterschieden werden (Abbildung 1.10).

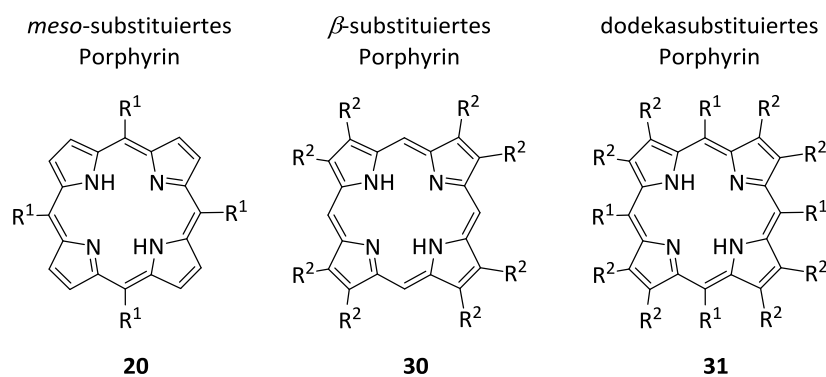
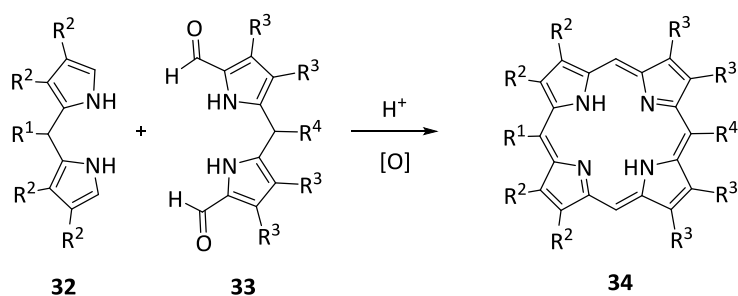


Abbildung 1.10: Substitutionsmuster von Porphyrinen.

Einführung in die Synthese von Porphyrinen

Woodward^[68] und MacDonald *et al.*^[69] publizierten, basierend auf den Forschungen von Fischer *et al.*^[70,71], eine [2+2]-Kondensation von Dipyrrylmethanen (**32,33**) zu β-funktionalisierten Porphyrinen.

Abbildung 1.11: MacDonal-Type-Kondensation zur Synthese funktionalisierter Porphyrine **34**.

Mithilfe der MacDonal-[2+2]-Kondensation eröffnet sich zusätzlich die Möglichkeit eines simplen Synthesewegs für komplexe unsymmetrisch-substituierte Porphyrine (R₁≠R₄ und R₂≠R₃) wie Chlorophyll (**3**). Rothemund^[72] nutze diese Methode zur Porphyrin-Darstellung und eröffnete damit die Möglichkeit zur Synthese von dodekasubstituierten Porphyrinen **31**. Weitere Forschungen von Rothemund führten zu der sogenannten Rothemund-Synthese, welche die Aussicht auf eine Darstellungsmethode von meso-substituierten Porphyrinen lieferte.

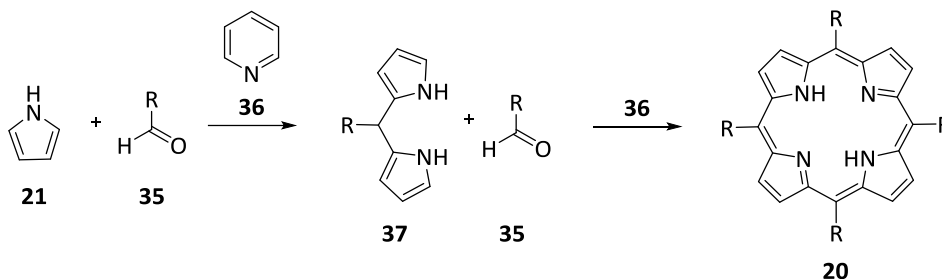
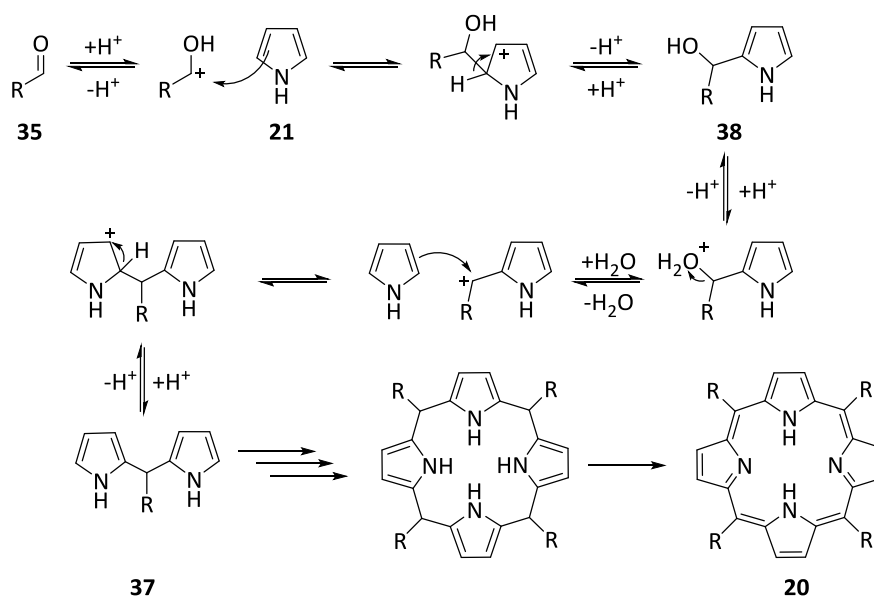


Abbildung 1.12: Rothemund-Synthese.

Bei der Rothemund-Synthese handelt sich um eine Eintopfsynthese, bei der Pyrrol (**21**) mit einem beliebigen Aldehyd **35** in Methanol/Pyridin (**36**) unter Sauerstoffausschluss umgesetzt wird. Die sehr geringen Ausbeuten dieses Synthesewegs (<1 %) veranlassten Adler und Longo^[73,74] zur Optimierung der Synthesemethode, bei der Aldehyde **35** mit Pyrrol (**21**) säurekatalytisch unter Luftsauerstoff zu symmetrischen meso-Aryl-Verbindungen **20** umgesetzt werden. Diese Methode erlaubt die Synthese im Multi-Gramm-Maßstab und führt zu weit höheren Ausbeuten von 30 bis 40 %.

Abbildung 1.13: Mechanismus der Adler-Longo-Rothemund-Synthese für Porphyrine **20**.

Mit der Methode nach Adler-Longo-Rothemund ist die Synthese symmetrisch-substituierter Porphyrine weitestgehend optimiert worden und kann auch bei der Synthese unsymmetrisch-substituierter Porphyrine angewandt werden.

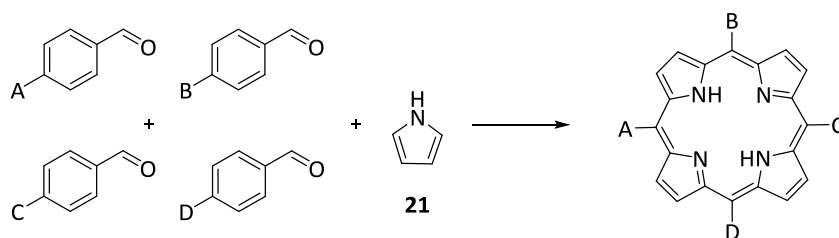


Abbildung 1.14: Syntheschema für unsymmetrisch-substituierte Porphyrine.

Die sogenannte gemischte Kondensation wurde von Senge^[75] als „Rühren in der Porphyrin-Suppe“ bezeichnet, da hierbei ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl Produkten entsteht. Diese Methode erweist sich heutzutage als eine recht Synthesestrategie, da zur Isolierung gewünschter Produkte eine aufwendige Aufreinigung vonnöten ist, und keine hohen Ausbeuten erzielt werden können. Um diesem Problem gerecht zu werden, existieren zwei weitere Synthesestrategien, welche im Nachfolgenden erläutert werden sollen.

Kondensationsmethoden zur Synthese von Porphyrinen

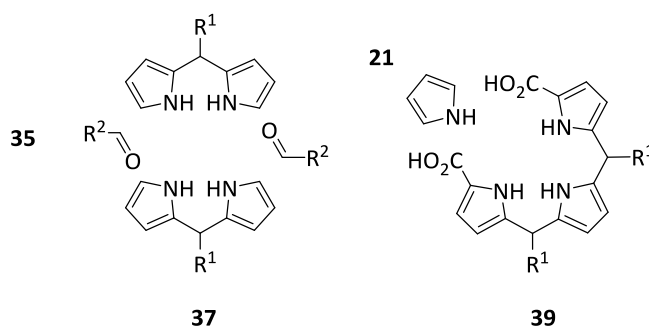


Abbildung 1.15: [2+2]- und [3+1]-Kondensation.

Die [2+2]-Kondensationsmethode wird auch als MacDonald-Kondensation bezeichnet, da MacDonald *et al.*^[69] als erste Dipyrrromethane zur Synthese von *meso*-bis-substituierten Porphyrinen verwendet haben. Lindsey *et al.*^[76] verfeinerten mithilfe der Auswahl von Dipyrrromethanen die [2+2]-Kondensation zu *trans*-substituierten Porphyrinen.

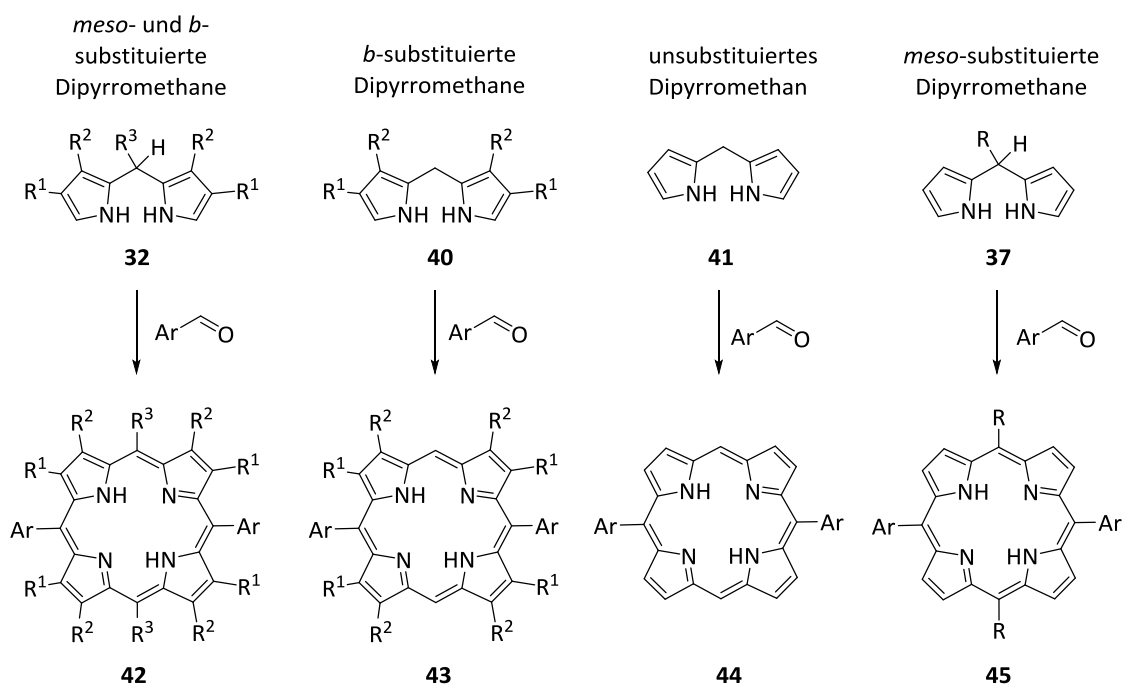


Abbildung 1.16: Mögliche Verwendung der [2+2]-Kondensation zu *meso*-substituierten Porphyrinen.

Diese Art der Porphyrin-Synthese verläuft zunächst über die Synthese eines definierten Dipyrromethans, bei welcher ein Aldehyd mit Pyrrol als Lösungsmittel vermischt und bei Raumtemperatur mit einer Säure (Trifluoressigsäure (TFA), Bortrifluoriddiethyletherat ($\text{BF}_3\text{-O}(\text{Et})_2$) oder Indiumtrichlorid (InCl_3)) umgesetzt wird. Anschließend kann das Dipyrromethan durch Sublimation isoliert und mit einem weiteren Aldehyd umgesetzt werden.

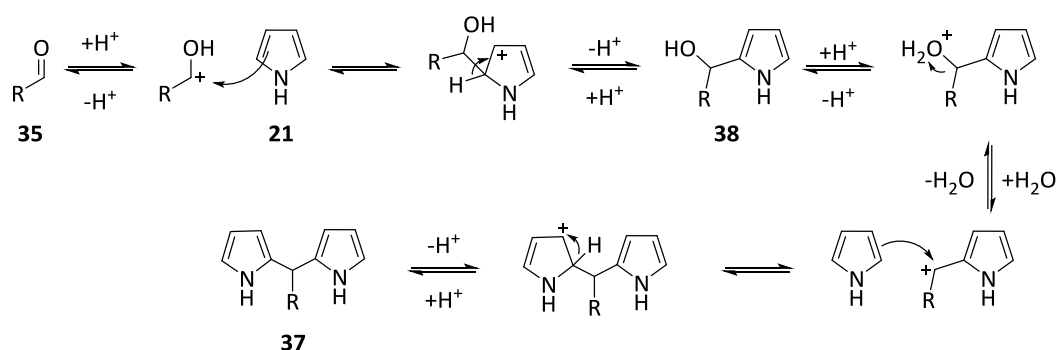


Abbildung 1.17: Synthese eines Dipyrromethans **37**.

Mithilfe dieser Synthesemethode können Porphyrine mit definiertem *meso-trans*-Substitutionsmuster erzielt werden. Durch eine weitere Variante der [3+1]-Kondensation haben Senge *et al.*^[77] eine sehr gute Methode zur Synthese von *meso-cis*-

substituierten Porphyrinen **46** herausgearbeitet. Hierzu werden Tripyrrromethane **39** mit Pyrrol (**21**) säurekatalysiert zu Porphyrinen umgesetzt.^[77,78]

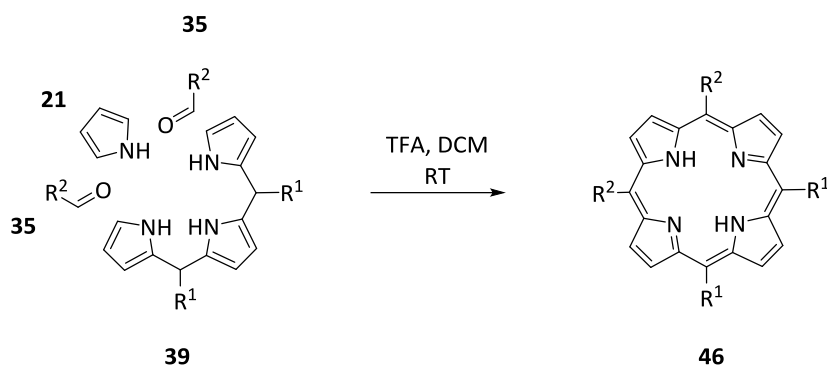


Abbildung 1.18: [3+1]-Kondensation nach Senge *et al.*

Durch diese Synthesemethode für die Darstellung von *meso-cis*-substituierten Porphyrinen **46** konnten die gewünschten Produkte mit Ausbeuten von 4 bis 11 % isoliert werden.

Funktionalisierung von Porphyrinen

Eine effektivere Methode für die Synthese von *meso-cis*- und *meso-trans*-substituierten Porphyrinen stellt die Funktionalisierung von bereits synthetisierten Porphyrinen dar. Hierzu kann ein Porphyrin bereits mit gewünschter Funktionalität mithilfe der Adler-Longo-Rothemund-Methode direkt synthetisiert werden. Das entstandene Porphyrin kann anschließend mit einer gewünschten Funktionalisierungsmethode umgesetzt werden. Diese Methode wurde nicht nur bei β -substituierten Porphyrinen erfolgreich angewandt, sondern auch bei der Funktionalisierung von *meso*-substituierten Porphyrinen (Abbildung 1.19).^[79]

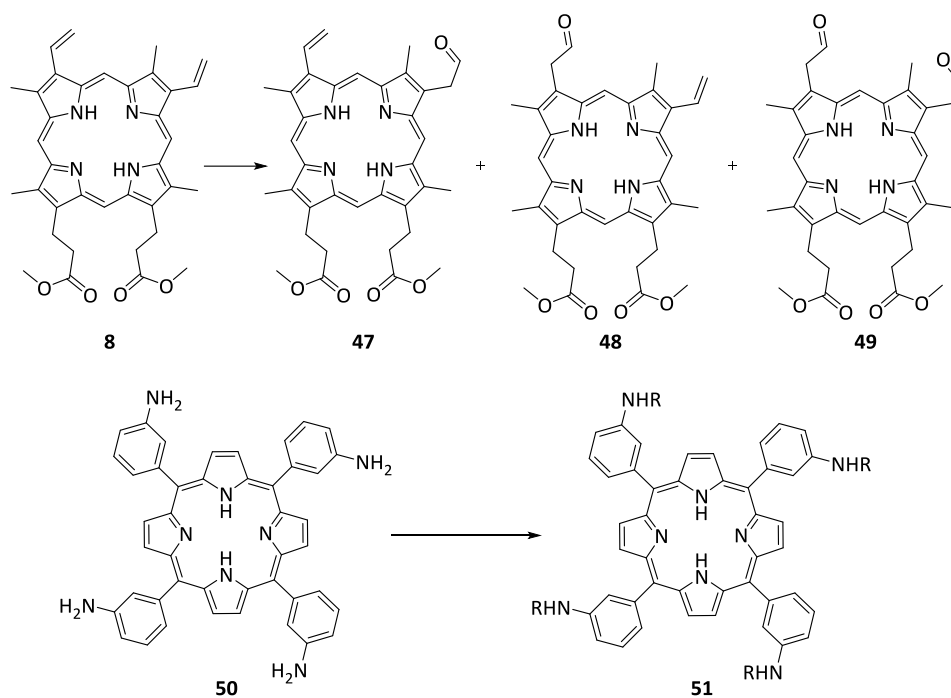


Abbildung 1.19: Beispiele für Funktionalisierungen an β - und *meso*-substituierten Porphyrinen.

Die gezeigten Beispiele für Funktionalisierungsmethoden zeigen anhand der β -substituierten Substanz **8** drei unterschiedliche Möglichkeiten der Oxidation, zwei verschiedene mono- (**47** und **48**) und eine Bis-Oxidation (**49**). Die Reaktion an dem *meso*-Tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin (**50**) hingegen zeigt ausschließlich eine vollständige Substitution des Systems.

Meso-substituierte Porphyrine **20** mit spezifischen Substitutionsmustern sind wertvolle Komponenten bei der Synthese von Porphyrin-*Building-Blocks* für Anwendungen z.B. in der Materialchemie. Trotz der Berücksichtigung der möglichen Arten von *meso*-substituierten Porphyrinen handelt es sich bei der am weitesten verbreiteten synthetischen Porphyrin-Gruppe um die symmetrischen Verbindungen des Typs 5,10,15,20-Tetraarylporphyrin **20-R₄**.^[80]

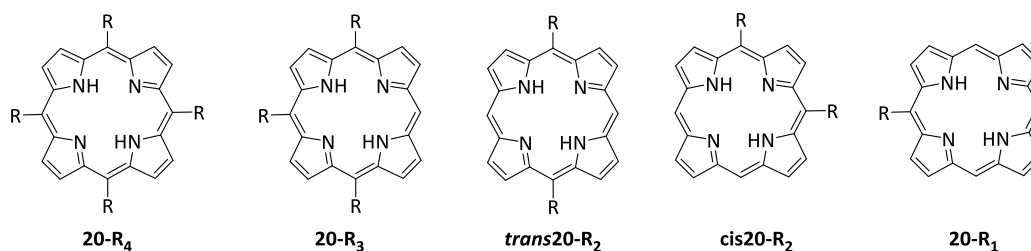


Abbildung 1.20: *meso*-Funktionalisierung an Porphyrinen mit R=Aryl.

Wie in Abbildung 1.20 zu erkennen ist, existieren fünf mögliche Substitutionsmuster für *meso*-funktionalisierte Porphyrine. Tetra- oder auch 5,10,15,20-Arylporphyrine **20-R₄** können mithilfe der Adler-Longo-Rothemund-Methode^[73,74] mit ausgewählten oder präfunktionalisierten Aldehyden synthetisiert werden. Ebenfalls ist eine Funktionalisierung ausgehend von bereits synthetisierten Porphyrinen möglich, dies ist jedoch ausschließlich unter bestimmten Bedingungen (u.a. Reagenzienüberschuss) realisierbar. Der funktionalisierende Ansatz ist nicht trivial, da er stark von organometallischen Kopplungsreaktionen und der Vorbereitung der erforderlichen Kopplungspartner abhängt.^[81-87] In angemessenem Rahmen ist jedoch fast jedes gewünschte *meso*-substituierte Porphyrin durch diese Verfahren synthetisch zugänglich. Im Rahmen dieser Forschungen konzentrierten sich Senge *et al.*^[88] auf die kontrollierte Funktionalisierung von *tetra*-substituierten Hydroxyporphyrinen (mTOHPP, **52**) und eine mögliche Übertragung im den Multi-Gramm-Maßstab.

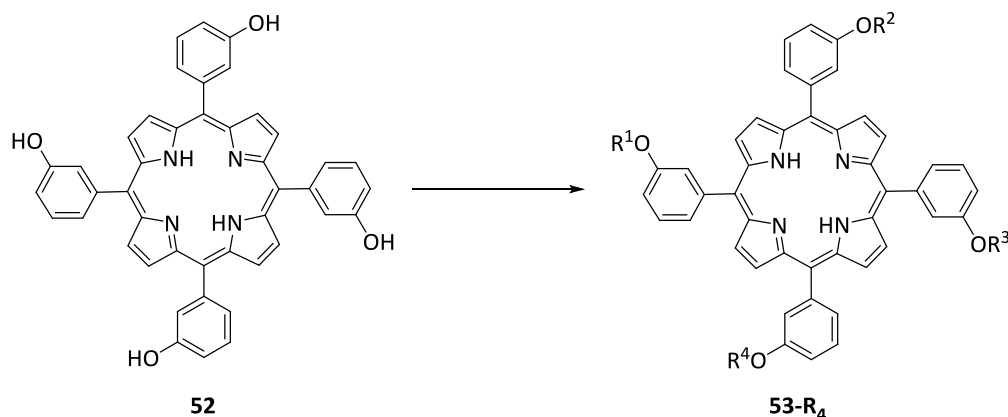


Abbildung 1.21: Funktionalisierung an mTOHPP zu **53-R₄**.

Mithilfe des synthetisierten Porphyrins **53-R₄** ist es möglich, selektiv zahlreiche funktionelle Gruppen unter Verwendung kostengünstiger, simpler und zuverlässiger Methoden einzuführen. Somit können Porphyrine für eine Vielzahl von Anwendungen „maßgeschneidert“ werden. Senge *et al.*^[88] erweiterten die Methodik, indem eine Bibliothek von Reaktanden ausgewählt wurde, die für eine nucleophile Substitution geeignet sind, und chemisch unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten, welche in nachfolgenden Reaktionen verwendet werden können. Ein klarer Ausgangspunkt, zur Untersuchung der Methode stellte die Funktionalisierung durch einfache Aryl- oder Alkylketten dar.

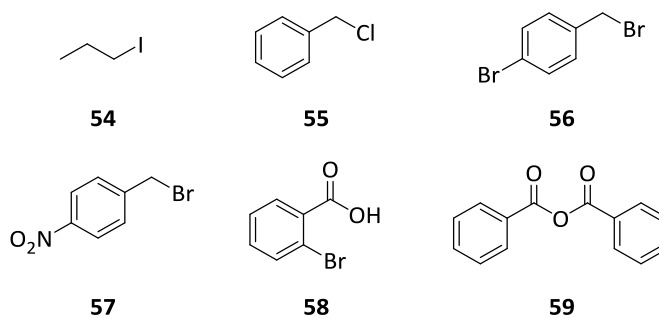


Abbildung 1.22: Von Senge *et al.* verwendeten Substrate für die nucleophile Substitution an **52**.

Vierfach substituierte Porphyrine konnten mithilfe einer erhöhten Äquivalenzmenge des Substrates und einer definierten Reaktionszeit in Ausbeuten >90 % synthetisiert werden.

Tabelle 1.1: Ergebnisse der *tetra*-Substitution nach Senge *et al.*^[88]

Rkt.-Nr.	Reagenz	Äquivalente	Reaktionszeit	Ausbeute [%]
1	54	10	13	95
2	55	10	13	95
3	56	12	13	96
4	57	10	15	93
5	58	12	18	59
6	59	12	5	92

Die Reaktionen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Mithilfe ihrer Ergebnisse hat die Gruppe um Senge^[88] eine Synthesemethode entworfen, um ein kofaciales *bis*-Porphyrin **60** herzustellen. Porphyrine dieser Art dienen als Metalloenzyme^[89,90] oder spezielle Ersatzstoffe für die Photosynthese^[91,92] und sind geeignete Modelle für Multielektronen-Redoxreaktionen. Viele von ihnen erfordern langwierige Synthesen und enthalten typischerweise Amid-Linkergruppen.

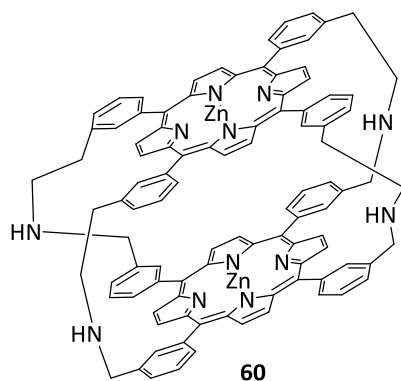


Abbildung 1.23: bis-Porphyrine **60** nach Guillard *et al.*^[92] mit Amid-Linkergruppe.

Durch den Einsatz von Alkylketten kann dem Käfigsystem eine gewisse Flexibilität verliehen werden, damit das Molekül den optimalen Metall-Metall-Abstand einnehmen kann, der für die katalytische Aktivität oder Substratbindung erforderlich ist. Die nachstehende Synthese wurde nach der von Senge *et al.*^[88] ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Die Behandlung von mTOHPP (**52**) mit einer überschüssigen Menge 1,4-Dibrombutan (**61**) und K_2CO_3 als Base führte zu der tetrasubstituierten Verbindung **62** mit nahezu quantitativer Ausbeute.

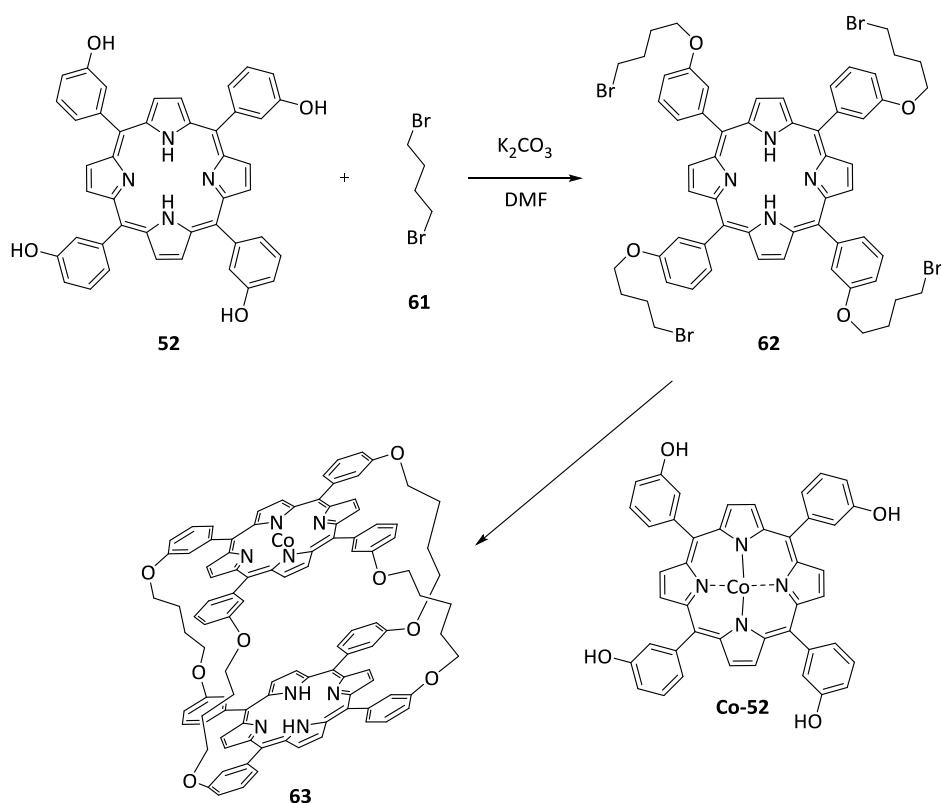


Abbildung 1.24: Synthese eines kofacialen bis(Porphyrin)-Systems **63**.

Das resultierende primäre Alkylbromid **62** kann erneut in einer einfachen nucleophilen Substitutionsreaktion mit einem Äquivalent [5,10,15,20-Tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrinato]Cobalt(II) (**Co-52**) umgesetzt werden, um das kofaciale Bis(porphyrin) **63** mit einer freien Base und einer Cobalt(II)porphyrin-Einheit mit einer Ausbeute von 12% zu erhalten.^[88] Diese Synthese kann einfach modifiziert werden, um Linker verschiedener Längen und Typen sowie unterschiedliche Metallsysteme zu integrieren. Die offensichtliche Stärke dieses synthetischen Pfades liegt in der Wahl fast jedes Metallzentrums für den Porphyrin-Kern, ebenso wie in der Möglichkeit, gemischte Metallzentren oder kofaziale Metalloporphyrine mit einer Vielzahl verschiedener Linker herzustellen, die alle als Beispiele für reduzierte Symmetriekäfigsysteme dienen. Komplexe Verbindungen dieser Art können nach der Funktionalisierungsrouten in zwei Schritten durch simple Synthesemethoden hergestellt werden.

Yano *et al.*^[97] konzentrierten sich indes auf die Synthese biologisch anwendbarer nicht-ionischer, zelldurchlässiger Kohlenhydrate (Materialien für hydrophile Funktionalitäten), da Kohlenhydrate eine wichtige Rolle z.B. als Energiequellen für lebende Systeme, Baustoffe und Adhäsion zwischen Zellen spielen.^[98,99] Solche Hybridmaterialien aus Kohlenhydraten und Porphyrinen können als photofunktionelle Moleküle mit biologischer Ähnlichkeit dienen.^[100] Zusätzlich ist die in-vitro Phototoxizität einer Reihe von glykosylierten Porphyrinen stark von der Art, Anzahl und Verknüpfung der Moleküle abhängig. Dabei spielt das Substitutionsmuster der Porphyrine für die amphiphilen Eigenschaften eine bedeutende Rolle.^[101]

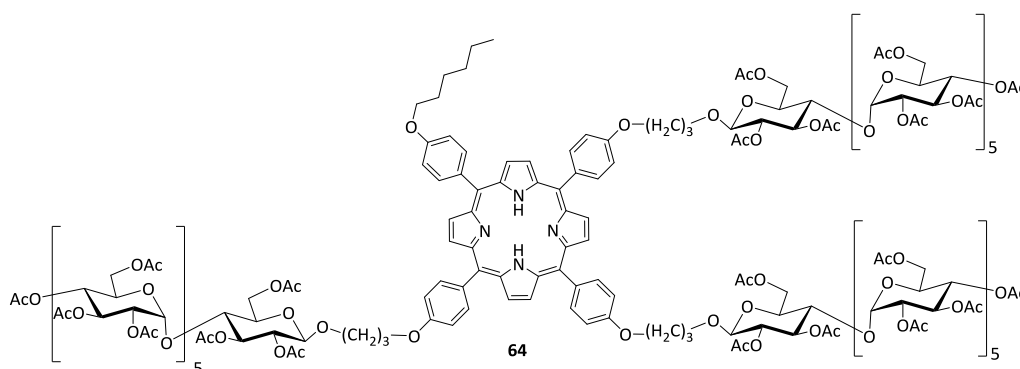


Abbildung 1.25: Beispiel für ein glykosyliertes Porphyrin.^[97]

Die Synthese des glykosylierten Porphyrins **64** erfolgte, ebenso wie die Synthese der kofacialen Porphyrine **60** und **63**, mithilfe einer nachträglichen Funktionalisierung eines

meso-Hydroxyphenylporphyrins. Im Gegensatz zu **60** und **63** wurde bei der Darstellung von **64** *meso*-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin (TOHPP, **65**) als Edukt verwendet. Als Hauptprodukt sollte das dreifach-substituierte Produkt **66-R₃** erhalten werden, welches anschließend weiter funktionalisiert werden konnte.

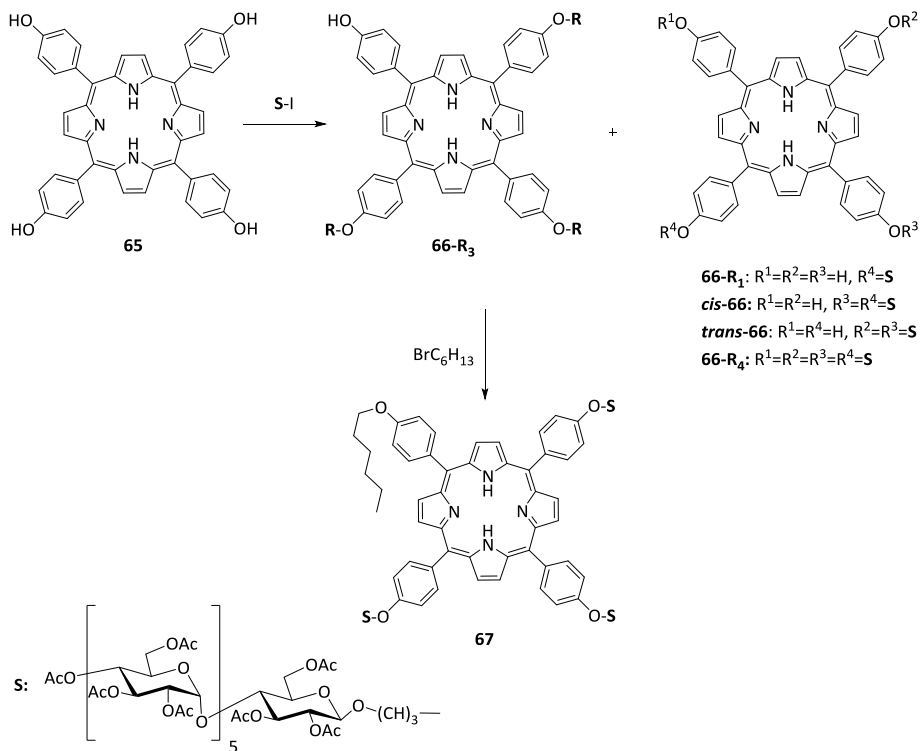


Abbildung 1.26: Synthese eines amphiphilen Porphyrinsystems.^[97]

Bei der verwendeten Syntheseroute konnten Yano *et al.*^[97] eine Ausbeute von 12 % erzielen. Diese geringe Ausbeute stellt jedoch einen Fortschritt zu der bereits erwähnten gemischten Kondensation nach Adler-Longo-Rothemund dar, bei welcher lediglich Ausbeuten von unter 10 % erzielt wurden.^[93-95]

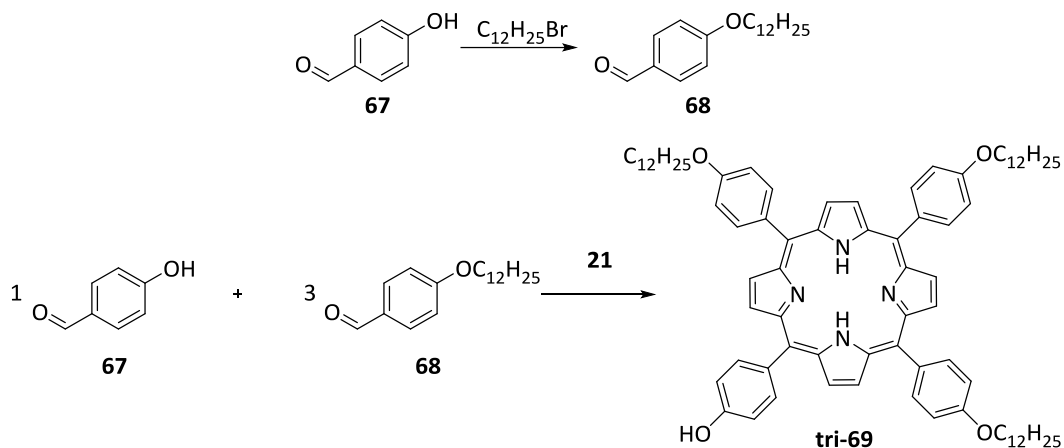


Abbildung 1.25: Synthese des *tri-meso*(4-Dodekyloxy)porphyrin (**tri-69**) von Nolte *et al.*^[95] nach der Adler-Longo-Rothemund-Methode.

Die von Yano *et al.*^[97] erzielte Ausbeute an **tri-69** ist in den notwendigen Auftrennungsmethoden (säulenchromatographische Trennverfahren) begründet, da eine gezielte Synthese mit einer quantitativen Ausbeute aufgrund niedrig substituierter Nebenprodukte nicht möglich war. Die Synthese der bereits erwähnten niedrig substituierten Porphyrine stellt ein weiteres interessantes Forschungsthema dar, da sie ebenfalls als *Building-blocks* verwendet werden können. Im Rahmen dessen entwickelte Lindsey eine Reihe von Kondensationsmethoden, welche in großem Maßstab durchgeführt werden können und sich besonders für die Herstellung von Porphyrinen mit einem *bis*-Substitutionsmuster eignen.^[102]

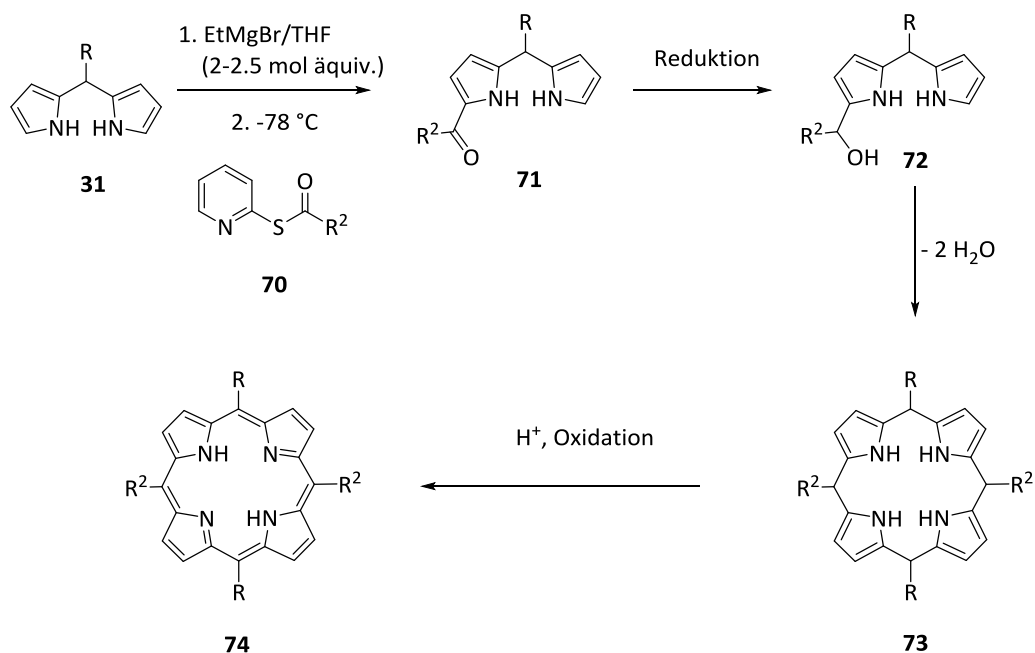


Abbildung 1.26: Kondensation von Dipyrromethane-1-Carbinol **72** zu *trans-bis*-substituierten Porphyrinen **74**.

Ein eindeutiger Weg zur Synthese *trans-bis*-substituierter Porphyrine ist eine Totalsynthese, d.h. der Bau eines geeigneten Carbinols **72**, gefolgt von der Zyklisierung und Oxidation zum gewünschten Porphyrin **74**. Abhängig von der Art des Carbinols sind verschiedene Ansätze möglich. Dennoch erfordert eine solche Gesamtsynthese eines Porphyrins eine beträchtliche Anzahl von synthetischen Schritten (siehe Abbildung 1.26). Ebenso stellt der säurekatalysierte Schritt ein dauerhaftes Problem bei der Synthese dar.^[103] Dieser problematische Syntheseschritt kann jedoch durch eine Funktionalisierung vorgefertigter Systeme umgangen werden. Bei *meso*-substituierten Systemen erfordert dies die schrittweise Einführung der gewünschten funktionellen Gruppen. Es stützt sich auf die intrinsische Reaktivität der Porphyrin-*meso*-Position für elektrophile Reaktionen und gegenüber starken Nucleophilen. Scamporrino *et al.*^[104] nutzten diese Eigenschaften erfolgreich zur *bis*-Funktionalisierung von TOHPP **65** mit 9-Methyltriethyleneoxychloride **75** als *Building-Blocks* für *nano*-Boxen.

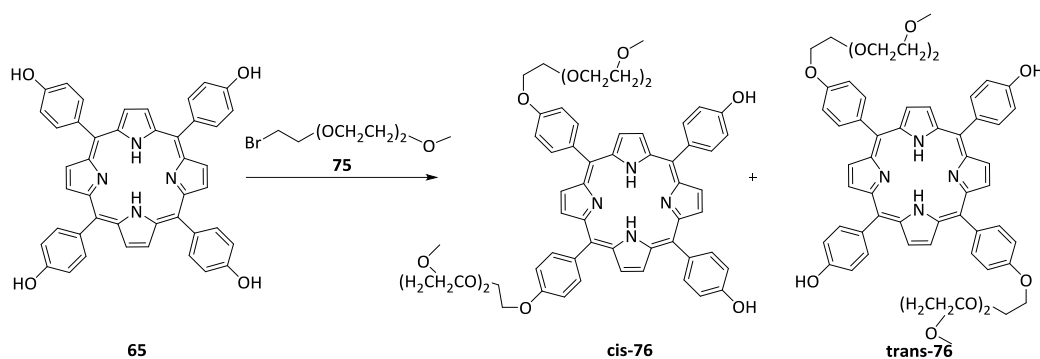


Abbildung 1.27: Difunktionalisierung von **65**.

Während der Synthese der beiden *bis*-substituierten Porphyrine **cis-76** und **trans-76** konnten Ausbeuten von 14 % (**cis-76**) und 26 % (**trans-76**) erzielt werden. Die niedrigen Ausbeuten sind wieder begründet durch die Bildung weiterer Porphyrinderivate, jedoch fanden die Ausbeuten dieser keine Erwähnung, obwohl deren Bildung zumindest aufgeführt wurde.^[104]

Ein grober Überblick der Funktionalisierungsmöglichkeiten an Hydroxyphenylporphyrinen ließ bisher das Thema der *mono*-Funktionalisierung außer Acht. In diesem Zusammenhang stellten Senge *et al.*^[88] ein *mono*-alkinyl-substituiertes Porphyrin als potenziellen PS dar. Anstatt eine lange Synthese zu beginnen, verwendeten sie ein bekanntes Porphyrin-Kerngerüst zur Erleichterung der synthetischen Herstellung. Ausgehen von *meso-tetrakis*(3-hydroxyphenyl)porphyrin (mTOHPP, **52**) als

vorgeformtes Porphyringerüst, wurde selektiv mit einer Vielzahl von Substanzen unter Verwendung einer kostengünstigen, einfachen und zuverlässigen Chemie funktionalisiert. Erste Schwierigkeiten begegneten der Senge-Gruppe in den vier äquivalenten Phenolgruppen in **52** und der Begrenzung höher substituierter Reaktionsprodukte.

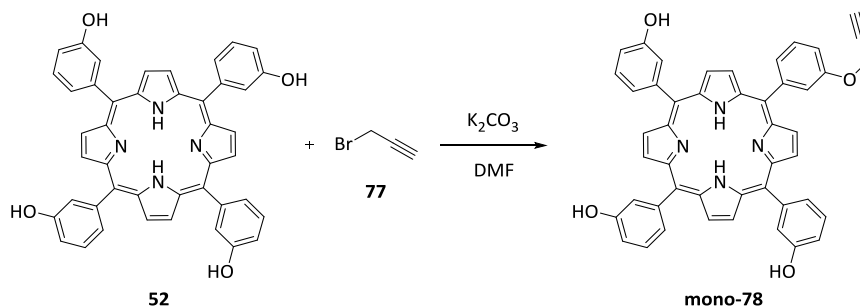


Abbildung 1.28: Monofunktionalisierung von **52**.

Durch die Behandlung von **52** mit 5 Äquivalenten Propargylbromid (**77**) für 5 Stunden in Gegenwart von K_2CO_3 konnte bei der selektiven Monofunktionalisierung das Porphyrin **mono-78** in 18 %iger Ausbeute erzielt werden. Um die Produktausbeute zu erhöhen, wurde die Möglichkeit untersucht, eine Optimierung verschiedener Reaktionsparameter durchzuführen. Durch Beibehaltung von DMF als Lösungsmittel wurde zunächst eine Reihe von Basen getestet, wobei die Verwendung von K_2CO_3 zufriedenstellende Ergebnisse lieferte. Die Optimierung des zu verwendenden Lösemittels wurde ebenfalls überprüft, doch mit Dimethylformamid (DMF) wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 1.2: Ergebnisse der tetra-Substitution nach Senge *et al.*^[88]

Rkt.-Nr.	Base	Äq.	LM	Reaktionszeit [Stunden]	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute 79 [%]
1	K ₂ CO ₃	5	DMF	5	RT ^[a]	18
2	K ₃ PO ₄	5	DMF	5	RT	14
3	TEA ^[b]	5	DMF	5	RT	15
4	K ₂ CO ₃	5	DCM ^[c]	5	RT	-
5	K ₂ CO ₃	5	Dioxan	5	RT	-
6	K ₂ CO ₃	5	EA ^[d]	5	RT	2
7	K ₂ CO ₃	4	DMF	3	RT	35
8	K ₂ CO ₃	2	DMF	2	RT	48
9	K ₂ CO ₃	0.5	DMF	2	50	15
10	NaH	1	DMF	2	RT	45
11	NaOH	1	DMF	3	RT	23
12	Superbase ^[e]	1	DMF	2	RT	15

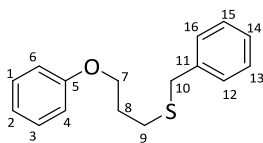
[a] RT = Raumtemperatur, [b] TEA = Triethylamin, [c] DCM = Dichlormethan, [d] EA = Essigsäureethylester,
[e] Superbase = 2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan.

Die letzten zu optimierenden Faktoren waren Reaktionszeit und Temperatur. Die von Senge *et al.*^[88] untersuchten Reaktionen verwendeten sowohl optimierte Basen als auch Propargylbromid **77** über eine Reihe von verschiedenen Zeiträumen. Die durchgeführten und ausgewerteten Reaktionen ergaben hierbei, dass eine Reaktionszeit von 2 Stunden und die Durchführung bei Raumtemperatur die höchste Ausbeute (48 %) an *meso*-Mono(3-propargyloxy)Porphyrin (**mono-78**) ergab. Mithilfe der Funktionalisierungsmethode an Porphyrinen konnten Senge *et al.*^[88] eine Bibliothek von monosubstituierten Porphyrin-derivaten durch eine Reihe von einfachen Reaktionswegen erfolgreich herstellen. Dies ermöglichte die Synthese einiger einfacher, unsymmetrischer Porphyrinsysteme und zeigte, dass mit wenigen synthetischen Schritten eine schnelle, robuste und kostengünstige Strategie für die Synthese monofunktionalisierter Porphyrine gefunden werden konnte.

7.3 KREUZKUPPLUNGSTABELLEN

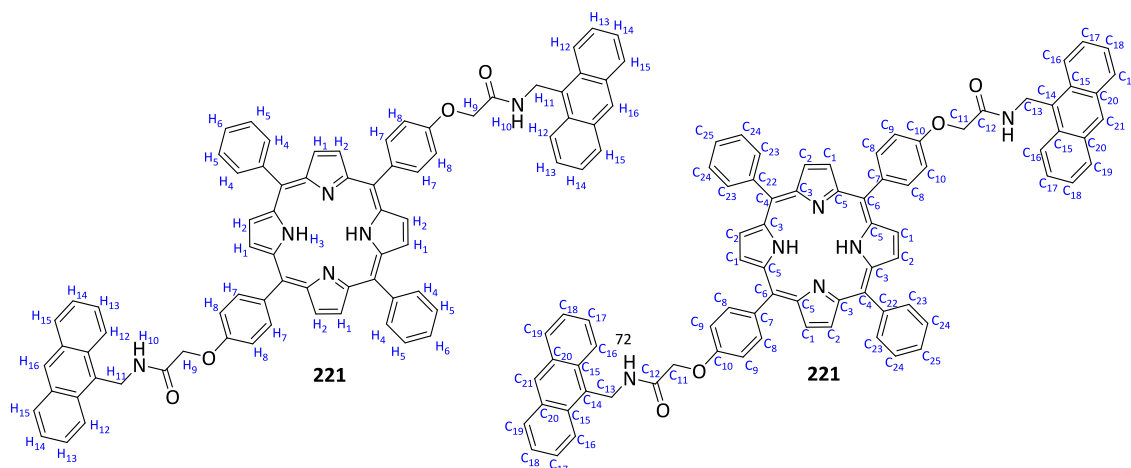
Die Nummerierung der Moleküle die bei den Kreuzkupplungstabellen dargestellt sind entspricht nicht den offiziellen Richtlinien nach IUPAC. Die Korrelationen zwischen Proton und Kohlenstoffsignal für diese Fälle wurden aus den Spektren so gut wie möglich abgeleitet. Darüber hinaus wurden Spitzenintensitäten sowie Verschiebungen vergleichbarer Strukturen berücksichtigt. Wenn die Querspitzen nicht mit einem bestimmten Kohlenstoffatom korreliert werden konnten oder diese nicht einer bestimmten Position zugeordnet werden konnten, sind die jeweiligen Zellen in der Tabelle mit "-" für "fehlende Zuordnung" gekennzeichnet.

7.1.1 BENZYL-(3-PHENOXYPROPYL)-SULFANE (132)



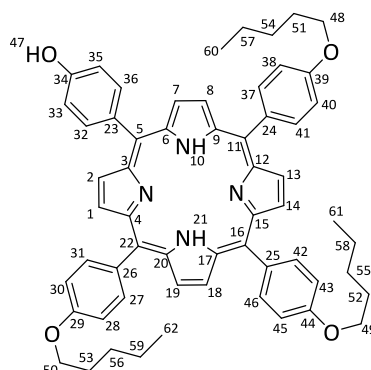
H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross peaks [ppm]
8	1.96-2.10	m	1.96-2.10 (8), 2.58-2.66 (9), 3.98-4.04 (7)
9	2.58-2.66	t ($J = 7.2$ Hz)	1.96-2.10 (8), 2.58-2.66 (9)
10	3.73	s	3.73 (10)
7	3.98-4.04	t ($J = 6.1$ Hz)	1.96-2.10 (8), 3.98-4.04 (7)
-	6.89-7.00	m	6.89-7.00
-	7.30-7.35	m	7.30-7.35

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
9	27.9	2.58-2.66 (9)	1.96-2.10 (8), 3.98-4.04 (7), 3.73 (10)
8	29.0	1.96-2.10 (8)	2.58-2.66 (9), 3.98-4.04 (7), 3.73 (10)
10	36.4	3.73 (10)	2.58-2.66 (9), 7.30-7.35
7	66.2	3.98-4.04 (7)	1.96-2.10 (8), 2.58-2.66 (9)
4, 6	114.6	6.89-7.00	6.89-7.00, 7.30-7.35
	120.8	6.89-7.00	6.89-7.00
	127.0	7.30-7.35	7.30-7.35
	128.6	7.30-7.35	7.30-7.35
11	129.5	-	6.89-7.00, 7.30-7.35
5	138.4	-	7.30-7.35

5,15-BIS[4-(N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)-2-PHENOXYACETAMID)]-10,20-PHENYLPORPHYRIN (221)


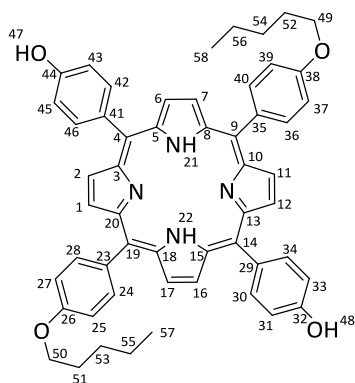
H-Atome	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross peaks [ppm]
H₃	-2.92	s	-
H₉	4.82	s	-
H₁₁	5.47-5.48	d, $J = 5.0$ Hz	8.81 ppm
A	7.29-7.31	d, $J = 8.5$ Hz	8.02-8.05 ppm
B	7.49-7.53	t, $J = 11.3$ Hz	8.09-8.11 ppm
C	7.61-7.65	d, $J = 11.3$ Hz	8.51-8.53 ppm
H_{5,6}	7.84	m	7.84 ppm, 8.21-8.22 ppm
D	8.02-8.05	d, $J = 8.4$ Hz	7.29-7.31 ppm
E	8.09-8.11	d, $J = 8.4$ Hz	8.09-8.11 ppm
H₄	8.21-8.22	d, $J = 7.3$ Hz	7.84 ppm
G	8.51-8.53	d, $J = 8.9$ Hz	8.51-8.53 ppm
H₁₆	8.61	s	-
H_{1,2}	8.80	m	-
H₁₀	8.81	br s	(5.47-5.48 ppm)

C-Atome	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
C₁₃	34.94	5.47-5.48 ppm	5.47-5.48 ppm
C₁₁	67.02	4.82 ppm	-
C₈	113.17	7.27-7.31 ppm	8.02-8.05 ppm
C₆	119.66	-	8.02-8.05 ppm
C₄	119.85	-	8.21-8-22 ppm
C₁₅	124.59	-	8.51-8.53 ppm, 7.49-7.53 ppm
C₁₆	125.19	8.51-8.53 ppm	8.09-8.11 ppm, 7.49-7.53 ppm
C₁₈	126.25	7.61-7.65 ppm	8.09-8.11 ppm
C₁₇	126.26	7.49-7.53 ppm)	8.09-8.11 ppm; 8.51-8.53 ppm
C₂₄	126.97	7.84 ppm	8.21-8-22 ppm; 7.84 ppm
C₂₅	127.46	7.84 ppm)	7.84 ppm
C₂₁	128.05	8.61 ppm	8.09-8.11 ppm
-	128.86	-	8.61 ppm; 8.09-8.11 ppm
C₁₉	129.62	8.09-8.11 ppm	8.61 ppm; 7.61-7.65 ppm
C₁₄	130.09	-	5.47-5.48 ppm; 8.51-8.53 ppm; 8.61 ppm
C₁, C₂	131.05	8.86 ppm	-
C₂₃	134.19	8.21-8-22 ppm	7.84 ppm
C₉	135.19	8.02-8.05 ppm	7.27-7.31 ppm
C₂₂	141.25	-	8.21-8.22 ppm; 7.84 ppm
C₁₀	157.84	-	4.82 ppm; 7.29-7.31 ppm; 8.02-8.05 ppm
C₁₂	167.39	-	4.82 ppm; 5.47-5.48 ppm; 8.81 ppm

5-(4-HYDROXYPHENYL)-10,15,20-TRIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (58-R³)

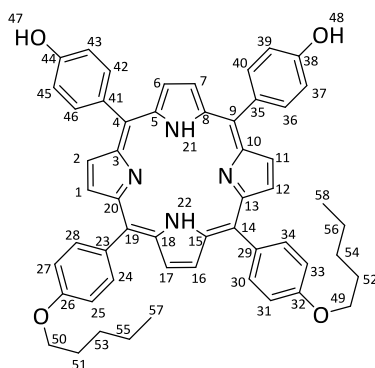
H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross peaks [ppm]
10, 21	-2.77	brs	-2.77
60, 61, 62	1.01-1.06	t ($J = 7.2$ Hz)	1.48-1.53 (57, 58, 59), 1.60-1.65 (54, 55, 56)
57, 58, 59	1.48-1.53	m	1.01-1.06 (60, 61, 62), 1.60-1.65 (54, 55, 56)
54, 55, 56	1.60-1.65	m	1.01-1.06 (60, 61, 62), 1.48-1.53 (57, 58, 59), 1.95-2.04 (51, 52, 53)
51, 52, 53	1.95-2.04	m	1.60-1.65 (54, 55, 56), 4.22-4.26 (48, 49, 50)
48, 49, 50	4.22-4.26	t ($J = 6.4$ Hz)	1.95-2.04 (51, 52, 53)
33, 35	7.16-7.19	d ($J = 8.3$ Hz)	8.05-8.07 (32, 36)
28, 30, 38,	7.25-7.28	d ($J = 8.5$ Hz)	8.08-8.11
40, 43, 45			(27, 31, 37, 41, 42, 46)
32, 36	8.05-8.07	d ($J = 8.3$ Hz)	7.16-7.19 (33, 35)
27, 31, 37,	8.08-8.11	d ($J = 8.4$ Hz)	8.05-8.07 (32, 36)
41, 42, 46			
1, 2, 7, 8,	8.84-8.88	m	-
13, 14, 18, 19			

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
60, 61, 62	14.3	1.01-1.06 (60, 61, 62)	1.48-1.53 (57, 58, 59)
57, 58, 59	22.8	1.48-1.53 (57, 58, 59)	1.01-1.06 (60, 61, 62), 1.60-1.65 (54, 55, 56), 1.95-2.04 (51, 52, 53)
54, 55, 56	28.6	1.60-1.65 (54, 55, 56)	1.01-1.06 (60, 61, 62), 1.48-1.53 (57, 58, 59), 1.95-2.04 (51, 52, 53), 4.22-4.26 (48, 49, 50)
51, 52, 53	29.4	1.95-2.04 (51, 52, 53)	1.60-1.65 (54, 55, 56), 1.95-2.04 (51, 52, 53), 4.22-4.26 (48, 49, 50)
48, 49, 50	68.5	4.22-4.26 (48, 49, 50)	1.60-1.65 (54, 55, 56), 1.95-2.04 (51, 52, 53)
33, 35	112.9	7.16-7.19 (33, 35)	8.05-8.07 (32, 36)
28, 30, 38, 40, 43, 45	113.8	7.25-7.28 (28, 30, 38, 40, 43, 45)	8.08-8.11 (27, 31, 37, 41, 42, 46)
5, 11, 16, 20	120.0	-	-
32, 36	131.3	8.05-8.07	7.16-7.19 (33, 35)
27, 31, 37,	134.6	8.08-8.11	7.25-7.28
-	135.8	-	-
34	155.5	-	7.16-7.19 (33, 35)
29, 39, 44	159.2	-	4.22-4.26 (48, 49, 50), 8.08-8.11 (27, 31, 37, 41, 42, 46)

5,15-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-10,20-BIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-58-R²)


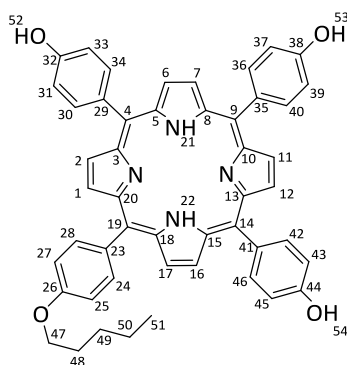
H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.77	brs	-2.77
57, 58	1.01-1.06	t ($J = 7.2$ Hz)	1.48-1.53 (55, 56)
55, 56	1.48-1.53	m	1.01-1.06 (57, 58), 1.60-1.65 (53, 54)
53,54	1.60-1.65	m	1.48-1.53 (55, 56), 1.95-2.05 (51, 52)
51, 52	1.95-2.05	m	1.60-1.65 (53, 54), 4.22-4.26 (49, 50)
49, 50	4.22-4.26	t ($J = 6.4$ Hz)	1.95-2.05 (51, 52)
36, 40, 42, 46	7.16-7.19	d ($J = 8.9$ Hz)	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34	7.25-7.28	d ($J = 8.1$ Hz)	8.08-8.11 (25, 27, 31, 33)
37, 39, 43, 45	8.05-8.07	d ($J = 8.3$ Hz)	7.16-7.19 (36, 40, 42, 46)
25, 27, 31, 33	8.84-8.88	d ($J = 8.3$ Hz)	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34)
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.84-8.88	m	8.84-8.88

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
57, 58	14.3	1.01-1.06	1.48-1.53 (55, 56)
55, 56	22.8	1.48-1.53	1.01-1.06 (57, 58), 1.60-1.65 (53, 54), 1.95-2.05 (51, 52)
53, 54	28.6	1.60-1.65	1.01-1.06 (57, 58), 1.48-1.53 (55, 56), 1.95-2.05 (51, 52)
51, 52	29.4	1.95-2.05	1.01-1.06 (57, 58), 1.48-1.53 (55, 56), 1.60-1.65 (53, 54), 4.22-4.26 (49, 50)
49, 50	68.5	4.22-4.26	1.60-1.65 (53, 54), 1.95-2.05 (51, 52), 8.05-8.07 (25, 27, 31, 33)
24, 28, 30, 34	112.9	7.25-7.28	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34)
36, 40, 42, 46	113.8	7.16-7.19	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
26, 32	119.7	-	8.08-8.11 (25, 27, 31, 33)
38, 44	120.1	-	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
1, 2, 6, 7 11, 12, 16, 17	131.0	8.84-8.88	-
-	134.6	-	-
25, 27, 31, 33 37, 39, 43, 45	135.7	8.08-8.11	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34) 7.16-7.19 (36, 40, 42, 46)
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	144.6	-	-
38, 44	155.6	-	7.16-7.19 (36, 40, 42, 46),
26, 32	159.2	-	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34), 8.08-8.11 (25, 27, 31, 33), 4.22-4.26 (49, 50)

5,10-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-15,20-BIS(4-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (cis-58-R²)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.77	s	-2.77
57, 58	1.01-1.06	t ($J = 14.3$ Hz)	1.48-1.53 (55, 56)
55, 56	1.48-1.53	m	1.01-1.06 (57, 58), 1.60-1.65 (53, 54)
53,54	1.60-1.65	m	1.48-1.53 (55, 56), 1.95-2.05 (51, 52)
51, 52	1.95-2.05	m	1.60-1.65 (53, 54), 4.22-4.26 (49, 50)
49, 50	4.22-4.26	t ($J = 6.5$ Hz)	1.95-2.05 (51, 52)
36, 40, 42, 46	7.16-7.19	d ($J = 8.5$ Hz)	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34	7.25-7.28	d ($J = 8.6$ Hz)	8.08-8.11 (25, 27, 31, 33)
37, 39, 43, 45	8.05-8.07	d ($J = 8.5$ Hz)	7.16-7.19 (36, 40, 42, 46)
25, 27, 31, 33	8.84-8.88	d ($J = 8.6$ Hz)	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34)
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.84 - 8.88	dd ($J = 11.4, 4.8$ Hz)	8.84-8.88

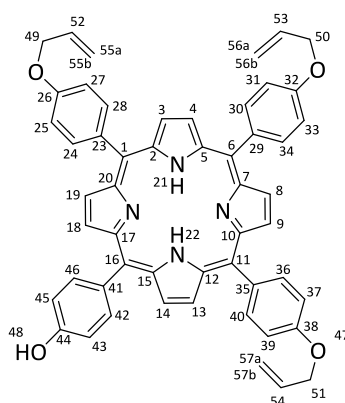
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
57, 58	14.3	1.01-1.06	1.48-1.53 (55, 56)
55, 56	22.8	1.48-1.53	1.01-1.06 (57, 58), 1.60-1.65 (53, 54), 1.95-2.05 (51, 52)
53, 54	28.6	1.60-1.65	1.01-1.06 (57, 58), 1.48-1.53 (55, 56), 1.95-2.05 (51, 52)
51, 52	29.4	1.95-2.05	1.01-1.06 (57, 58), 1.48-1.53 (55, 56), 1.60-1.65 (53, 54), 4.22-4.26 (49, 50)
49, 50	68.5	4.22-4.26	1.60-1.65 (53, 54), 1.95-2.05 (51, 52), 8.05-8.07 (25, 27, 31, 33)
24, 28, 30, 34	112.9	7.25-7.28	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34)
36, 40, 42, 46	113.8	7.16-7.19	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
26, 32, 38, 44	120.1	-	8.05-8.07 (37, 39, 43, 45), 8.08-8.11 (25, 27, 31, 33)
1, 12, 16, 17	134.9	-	8.84-8.88
2, 6, 7, 11	135.0	-	8.84-8.88
4, 9, 14, 19	135.7	8.08-8.11, 8.05-8.07	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34) 7.16-7.19 (36, 40, 42, 46)
38, 44	155.5	-	7.16-7.19 (36, 40, 42, 46), 8.05-8.07 (37, 39, 43, 45)
26, 32	159.2	-	7.25-7.28 (24, 28, 30, 34), 8.08-8.11 (25, 27, 31, 33), 4.22-4.26 (49, 50)

5,10,15-(4-HYDROXYPHENYL)-20-MONO-(*p*-PENTYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (58-R¹)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.84	s	-
51	0.93-0.96	t ($J=7.1$ Hz)	1.38-1.51 (49, 50)
49, 50	1.38-1.51	m	0.93-0.96 (51), 1.81-1.84 (48)
48	1.81-1.84	m	1.38-1.51 (49, 50), 4.11-4.14 (47)
47	4.11-4.14	t ($J=11.6$ Hz)	1.81-1.84 (48)
31, 33, 37, 39, 43, 45	7.21-7.23	d ($J=7.7$ Hz)	7.99-8.01 (23, 29, 35, 41)
23, 29, 35, 41	7.99-8.01	d ($J=7.8$ Hz)	7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45)
	8.81-8.82	d ($J=4.5$ Hz)	-
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.88	m	-
52 - 54	9.99	s	-

Kreuzkupplungstabellen

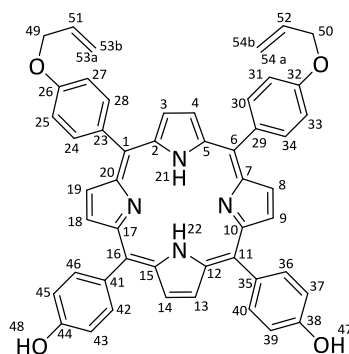
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
51	13.9	0.93-0.96	1.38-1.51 (50)
50	21.9	1.38-1.51	1.38-1.51 (49)
49	27.8	1.38-1.51	0.93-0.96 (51), 1.38-1.51 (49, 50), 1.81-1.88 (48)
48	28.5	1.81-1.88	0.93-0.96 (51), 1.38-1.51 (49, 50), 1.81-1.88 (48), 4.11-4.14 (47)
47	69.5	4.11-4.14	1.38-1.51 (49, 50), 1.81-1.88 (48), 4.11-4.14 (47)
32, 38, 44	112.8	-	7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45), 9.99 (52-54)
25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45	113.9	7.21-7.23	7.21-7.23 (25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45), 7.99-8.01 (23, 29, 35, 41)
23, 29, 35, 41	119.4	-	7.99-8.01 (23, 29, 35, 41)
4, 9, 14, 19	120.0	-	7.99-8.01 (23, 29, 35, 41), 8.88 (3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20)
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	131.9	8.88	-2.84 (21, 22), 7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45), 8.88 (3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20)
23, 29, 35, 41	133.3	-	7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46	135.4	7.99 - 8.01	7.99-8.01 (23, 29, 35, 41)
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	143.6	-	-
26	157.47	-	4.11-4.14 (47), 7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45), 7.99-8.01 (23, 29, 35, 41)
-	158.8	-	-

5,10,15-TRIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-20-(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R³)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.74	bs	-
49 - 51	4.81-4.83	d ($J = 5.1$ Hz)	6.20-6.35 (52 - 54)
55a - 57a	5.43-5.47	d ($J = 10.3$ Hz)	5.58-5.65 (55b - 57b),
55b - 57b	5.58-5.65	d ($J = 17.2$ Hz)	5.43-5.47 (55a - 57a), 6.20-6.35 (52 - 54)
52 - 54	6.20-6.35	m	4.81-4.83 (49 - 51), 5.43-5.47 (55a - 57a), 5.58-5.65 (55b - 57b)
24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46	7.27-7.31	d ($J = 8.4$ Hz)	8.10-8.13 (25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45)
25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45	8.10-8.13	d ($J = 8.3$ Hz)	7.27-7.31 (24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46)
3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19	8.87	s	-

Kreuzkupplungstabellen

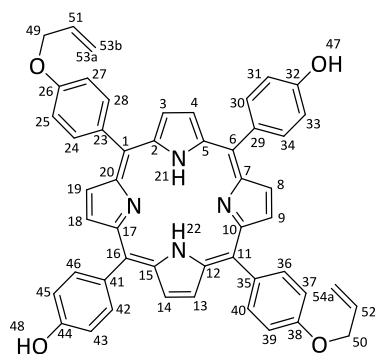
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
51	14.3	0.93-0.96	1.38-1.51 (50)
50	22.8	1.38-1.51	1.38-1.51 (49)
49	28.6	1.38-1.51	0.93-0.96 (51),
48	29.4	1.81-1.88	0.93-0.96 (51),
49 - 51	69.3	4.81-4.83	6.20-6.35 (52-54)
43, 45	112.3	8.10-8.13	7.27-7.31 (42, 46)
25, 27, 31, 33, 37, 39	113.1	8.10-8.13	7.27-7.31 (24, 28, 30, 34, 36, 40,)
55 - 57	118.2	5.43-5.47 (55a - 57a),	6.20-6.35 (52 - 54)
1, 6, 11, 16	119.9	-	7.27-7.31 (24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46);
3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19	131.0	8.87	7.27-7.31 (24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46)
52 - 54	133.5	6.20-6.35	4.81-4.83 (49 - 51), 5.43-5.47 (55a - 57a), 5.58-5.65 (55b - 57b)
23, 29, 35, 41	134.9	-	7.27-7.31 (24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46), 8.10-8.13 (25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46	135.7	7.27-7.31	8.10-8.13 (25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45)
26, 32, 38	158.8	-	4.81-4.83 (49 - 51), 8.10-8.13 (25, 27, 31, 33, 37, 39)
44	159.5	-	8.10-8.13 (43, 45)

5,10-BIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-15,20-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (CIS-60-R²)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.80	s	-2.80
49, 50	4.83-4.84	d ($J = 5.0$ Hz)	6.19-6.28 (51, 52)
53a + 54a	5.39-5.42	d ($J = 11.6$ Hz)	4.83-4.84 (49, 50), 6.19-6.28 (51, 52)
53b + 54b	5.56-5.61	d ($J = 15.9$ Hz)	4.83-4.84 (49, 50), 6.19-6.28 (51, 52)
51, 52	6.19-6.28	m	4.83-4.84 (49, 50), 5.39-5.42 (53a + 54a), 5.56-5.61 (53b + 54b)
36, 40, 42, 46	7.19-7.22	d ($J = 8.3$ Hz)	7.98-8.01 (37, 39, 44, 45)
25, 27, 31, 33	7.34-7.36	d ($J = 8.5$ Hz)	8.08-8.10 (24, 28, 30, 34)
37, 39, 44, 45	7.98-8.01	d ($J = 8.4$ Hz)	7.19-7.22 (36, 40, 42, 46)
24, 28, 30, 34	8.08-8.10	d ($J = 8.4$ Hz)	7.34-7.36 (25, 27, 31, 33)
3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19	8.82-8.88	dd ($J = 20.2, 4.3$ Hz)	8.82-8.88 (3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19)
47, 48	9.95	s	9.95 (47, 48)

Kreuzkupplungstabellen

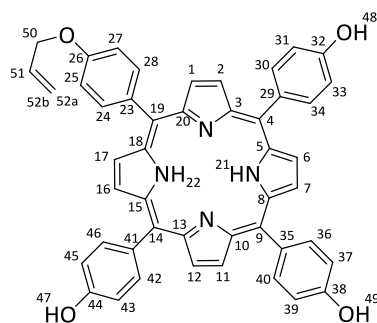
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
49, 50	68.5	4.83-4.84	5.39-5.42 (53a + 54a), 5.56-5.61 (53b + 54b), 6.19-6.28 (51, 52)
-	112.5	-	-
25, 27, 31, 33	113.1	7.34-7.36	8.08-8.10 (24, 28, 30, 34), 9.95 (47, 48)
36, 40, 42, 46	113.8	7.19-7.22	7.98-8.01 (37, 39, 44, 45)
53, 54	117.7	5.39-5.42 (53a + 54a), 5.56-5.61 (53b + 54b)	4.83-4.84 (49, 50), 5.39-5.42 (53a + 53b), 5.56-5.61 (54a + 54b)
1, 11	119.4	-	7.34-7.36 (25, 27, 31, 33), 8.08-8.10 (24, 28, 30, 34)
6, 16	120.1	-	7.34-7.36 (25, 27, 31, 33), 8.08-8.10 (24, 28, 30, 34)
3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19	131.8	8.82-8.88	7.19-7.22 (36, 40, 42, 46)
2, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20	133.6	-	8.82-8.88 (3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19)
51, 52	133.8	6.19-6.28	4.83-4.84 (49, 50), 7.34-7.36 (25, 27, 31, 33)
24, 28, 30, 34 37, 39, 44, 45	135.4	7.98-8.01, 8.08-8.10	8.08-8.10 (24, 28, 30, 34), 7.98-8.01 (37, 39, 44, 45)
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	143.6	-	-
	157.4	-	4.83-4.84 (49, 50), 7.98-8.01 (37, 39, 44, 45), 8.08-8.10 (24, 28, 30, 34), 9.95 (47, 48)

5,15-BIS(4-ALLYLOXYPHENYL)-10,20-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-60-R²)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.80	s	-
49, 50	4.81-4.84	d ($J = 5.3$ Hz)	5.41-5.47 (53a + 53b), 5.57-5.66 (54a + 54b), 6.18-6.37 (51, 52)
53a + 53b, 54a + 54b	5.41-5.47, 5.57-5.66	d ($J = 10.4$ Hz)	4.81-4.84 (49, 50), 5.41-5.47 (53a + 53b), 5.57-5.66 (54a + 54b), 6.18-6.37 (51, 52)
51, 52	6.18-6.37	d ($J = 17.3$ Hz)	4.81-4.84 (49, 50), 5.41-5.47 (53a + 53b), 5.57-5.66 (54a + 54b);
	7.14-7.18	m	8.03-8.13
25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45	7.26-7.31	d ($J = 8.3$ Hz)	8.03-8.13
	8.03-8.13	dd ($J = 11.4, 8.5$ Hz)	7.26- 7.31, 7.14-7.18
3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19	8.85	s	-

Kreuzkupplungstabellen

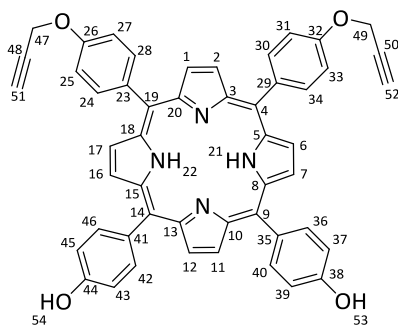
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
49, 50	69.2	4.81-4.84	5.41-5.47 (53a + 53b), 5.57-5.66 (54a + 54b), 6.18-6.37 (51, 52)
25, 27, 31, 33, 37, 39, 43, 45	112.8	7.26-7.31	7.26-7.31, 8.03-8.13
53a + 53b, 54a + 54b	114.6	5.41-5.47, 5.57-5.66	4.81-4.84 (49, 50), 6.18-6.37 (51, 52)
	118.0	7.26-7.31	8.85
6, 16	120.0	-	8.03- 8.13, 7.14-7.18
1, 11	121.5	8.03-8.13	8.03-8.13, 7.14-7.18
3, 4, 13, 14	127.7	7.26-7.31	8.03-8.13, 7.14-7.18
8, 9, 18, 19	128.0	8.03-8.13	8.03-8.13
51, 52	133.4	6.18-6.37	4.81-4.84 (49, 50)
2, 5, 7, 10, 12,15, 17, 20	143.6	-	7.26-7.31 (31, 33, 43, 45)
-	157.1	-	7.26-7.31 (31, 33, 43, 45)

5-MONO(4-ALLYLOXYPHENYL)-10,15,20-(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R¹)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.85	brs	-2.85
50	4.85	s	6.21-6.30 (51)
52a	5.40-5.43	d ($J = 10.5$ Hz)	6.21-6.30 (51)
52b	5.58-5.62	d ($J = 17.2$ Hz)	6.21-6.30 (51)
51	6.21-6.30	m	4.85 (50), 5.40-5.43 (52a), 5.58-5.62 (52b)
31, 33, 37, 39, 43, 45	7.21-7.23	d ($J = 7.7$ Hz)	8.00-8.02 (30, 34, 36, 40, 42, 46)
25, 27	7.37-7.39	d ($J = 8.2$ Hz)	8.10-8.12 (24, 28)
30, 34, 36, 40, 42, 46	8.00-8.02	d ($J = 7.3$ Hz)	7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45)
24, 28	8.10-8.12	d ($J = 7.7$ Hz)	7.37-7.39 (25, 27)
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.84-8.88	m	8.84-8.88
47	9.94	s	9.94

Kreuzkupplungstabellen

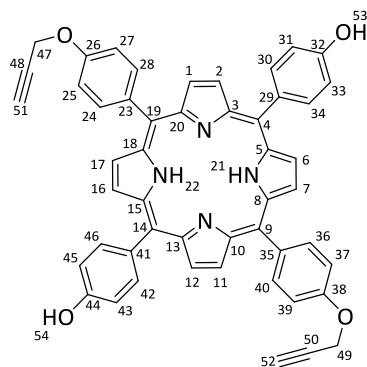
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
50	68.3	4.85	5.40-5.43 (52a), 5.58-5.62 (52b), 6.21-6.30 (51)
25, 27	113.2	7.37-7.39	8.10-8.12 (24, 28)
31, 33, 37, 39, 43, 45	113.9	7.21-7.23	8.00-8.02 (30, 34, 36, 40, 42, 46)
52	117.8	5.40-5.43 (52a), 5.58-5.62 (52b)	4.85 (50), 6.21-6.30 (51)
20, 18	119.7	-	8.84-8.88 (1, 7)
4, 9, 14, 19	120.1	-	-
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	131.0	8.84-8.88	
51	134,6	6.21-6.30	4.85 (50), 5.40-5.43 (52a), 5.58-5.62 (52b)
24, 28, 30, 34, 36, 40, 42, 46,	135.7	8.00-8.02	7.21-7.23 (31, 33, 37, 39, 43, 45);
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	144.6	8.10-8.12	7.37-7.39 (25, 27)
23, 35	155.6	-	-
29, 41	159.2	-	-

5,10-(4-HYDROXYPHENYL)-15,20-BIS-(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (CIS-61-R²)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.81	s	-
51, 52	2.67	t ($J = 2.2$ Hz)	4.93 (47, 49)
47, 49	4.93	d ($J = 2.0$ Hz)	2.67 (51, 52)
37, 39, 43, 45	7.16-7.19	d ($J = 8.1$ Hz)	7.98-8.01 (36, 40, 42, 46)
25, 27, 31, 33	7.30-7.33	d ($J = 8.3$ Hz)	8.08-8.11 (24, 28, 30, 34)
36, 40, 42, 46	7.98-8.01	d ($J = 8.2$ Hz)	7.16-7.19 (37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34	8.08-8.11	d ($J = 8.4$ Hz)	7.30-7.33 (25, 27, 31, 33)
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.82-8.89	dd ($J = 9.3, 5.7$ Hz)	-

Kreuzkupplungstabellen

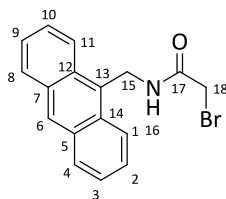
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
47, 49	56.1	4.93	2.67 (51, 52)
51, 52	75.9	2.67	4.93 (47, 49)
48, 50	78.7	-	2.67 (51, 52), 4.93 (47, 49)
25, 27, 31, 33	113.1	7.30-7.33	8.08-8.11 (24, 28, 30, 34)
37, 39, 43, 45	113.9	7.16-7.19	4.93 (47, 49), 7.98-8.01 (36, 40, 42, 46)
3, 5, 18, 20,	119.3	-	-2.81 (21, 22), 8.08-8.11 (24, 28, 30, 34), 8.82-8.89 (1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17)
4, 19	120.4	-	-
9, 14	120.6	-	-
1, 2, 6, 17	133.6	8.82-8.89	8.82-8.89
7, 11, 12, 16	134.0	8.82-8.89	8.82-8.89
-	135.5	-	-
-	135.7	-	-
3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20	146.9	-	-
26, 32	156.6	-	7.30- 7.33 (25, 27, 31, 33);
38, 44	157.4	-	7.16-7.19 (37, 39, 43, 45)

5,15-BIS(4-HYDROXYPHENYL)-10,20-BIS(4-PROPARGYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (TRANS-61-R²)


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
21, 22	-2.81	s	-
51, 52	2.67	t ($J = 2.3$ Hz)	4.93 (47, 49)
47, 49	4.93	d ($J = 2.0$ Hz)	2.67 (51, 52)
37, 39, 43, 45	7.16-7.19	d ($J = 8.4$ Hz)	7.98-8.01 (36, 40, 42, 46)
25, 27, 31, 33	7.30-7.33	d ($J = 8.6$ Hz)	8.08-8.11 (24, 28, 30, 34)
36, 40, 42, 46	7.98-8.01	d ($J = 8.7$ Hz)	7.16-7.19 (37, 39, 43, 45)
24, 28, 30, 34	8.08-8.11	d ($J = 8.5$ Hz)	7.30-7.33 (25, 27, 31, 33)
1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17	8.82-8.89	s	-

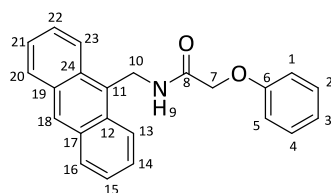
Kreuzkupplungstabellen

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
47, 49	56.1	4.93	2.67 (51, 52)
51, 52	75.9	2.67	4.93 (47, 49)
48, 50	78.7	-	2.67 (51, 52), 4.93 (47, 49)
25, 27, 31, 33	113.1	7.30-7.33	8.08-8.11 (24, 28, 30, 34)
37, 39, 43, 45	113.9	7.16-7.19	4.93 (47, 49), 7.98-8.01 (36, 40, 42, 46) -2.81 (21, 22),
3, 5, 18, 20,	119.3	-	8.08-8.11 (24, 28, 30, 34), 8.82 - 8.89 (1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17)
9, 19	120.4	-	-
4, 14	120.6	-	-
1, 7, 11, 17	133.6	8.82-8.89	8.82-8.89
2, 6, 12, 17	134.0	8.82-8.89	8.82-8.89
-	135.5	-	-
-	135.7	-	-
26, 32	156.6	-	7.30-7.33 (25, 27, 31, 33)
38, 44	157.4	-	7.16-7.19 (37, 39, 43, 45)

2-BROMO-N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL) ACETAMID (143)

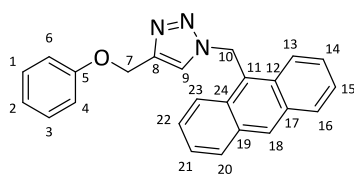
H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
18	3.90	s	3.90 (18)
15	5.45-5.48	d ($J = 4.9$ Hz)	5.45-5.48 (15), 6.59 (16)
16	6.59	brs	5.45-5.48 (15)
3, 9	7.47-7.63	m	7.47-7.63 (3, 9), 8.04-8.07 (1, 11)
2, 10	7.57-7.61		7.57-7.61 (2, 10), 8.25-8.28 (4, 8)
1, 11	8.03-8.08	d ($J = 9.1$ Hz)	8.04-8.07 (1, 11), 7.50-7.53 (3, 9)
4, 8	8.25-8.28	d ($J = 8.9$ Hz)	8.25-8.28 (4, 8); 7.57-7.61 (2, 10)
6	8.50	s	8.50

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
18	29.1	3.90 (18)	-
15	36.9	5.45-5.48 (15)	6.59 (16)
4, 8	123.7	8.25-8.28 (4, 8)	7.50-7.53 (3, 9)
3, 9	125.4	7.50-7.53 (3, 9)	8.25-8.28 (4, 8)
2, 10	127.1	7.57-7.61 (2, 10)	5.45-5.48 (15), 8.25-8.28 (4, 8)
12, 14	127.5	-	8.04-8.07 (1, 11)
6	128.7	8.50 (6)	-
1, 11	129.5	8.04-8.07 (1, 11)	7.50-7.53 (2, 10)
13	130.6	-	5.45-5.48 (15)
5, 7	131.6	-	8.50 (6), 8.25-8.28 (4, 8), 7.50-7.53 (3, 9)
17	165.4	-	3.90 (18); 5.45-5.48 (15)

2-PHENOXY-N-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)ACETAMID (134)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
7	4.54	s	-
10	5.53-5.54	d ($J = 5.0$ Hz)	-
1, 5	6.75-6.77	d ($J = 8.1$ Hz)	7.17-7.21 (2, 4)
3	6.92-6.95	m	7.17-7.21 (2, 4)
2, 4	7.17-7.21	t ($J = 7.4$ Hz)	6.92-6.95 (3)
14, 22	7.49-7.52	t ($J = 7.8$ Hz)	7.55-7.59 (15, 21), 8.29-8.31 (13, 23)
15, 21	7.55-7.59	m	7.49-7.52 (14, 22), 8.06-8.03 (16, 20)
16, 20	8.03-8.06	d ($J = 8.5$ Hz)	7.55-7.59 (15, 21)
13, 23	8.29-8.31	d ($J = 8.6$ Hz)	7.49-7.52 (14, 22)
18	8.48	s	-

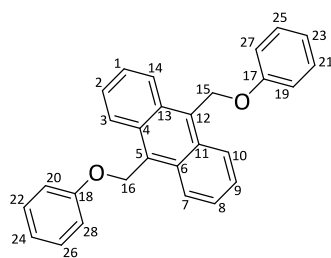
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
10	35.7	5.52-5.55 (10)	-
7	67.5	4.54 (7)	-
1, 5	114.6	6.75-6.79 (1, 5)	6.92-6.95 (3), 7.17-7.21 (2, 4)
3	122.2	6.92-6.95 (3)	6.75-6.79 (1, 5), 7.17-7.21 (2, 4)
13, 23	123.8	8.29-8.31 (13, 23)	7.49-7.52 (14, 22)
14, 22	125.4	7.49-7.52 (14, 22)	7.55-7.59 (15, 21), 8.29-8.31 (13, 23)
15, 21	126.9	7.55-7.59 (15, 21)	5.53-5.54 (10), 8.06-8.03 (16, 20)
12, 24	127.9	-	8.29-8.31 (13, 23)
18	128.5	8.48 (18)	8.06-8.03 (16, 20)
16, 20	129.4	8.06-8.03 (16, 20)	7.55-7.59 (15, 21), 8.48 (18)
2, 4	129.7	7.17-7.21 (2, 4)	6.75-6.79 (1, 5), 6.92-6.95 (3)
11	130.6	-	5.53 (10)
17, 19	131.6	-	8.03-8.06 (16, 20), 8.48 (18)
6	157.1	-	4.54 (7), 6.75-6.79 (1, 5), 7.17-7.21 (2, 4)
8	168.1	-	4.54 (7), 5.53-5.54 (10)

1-(ANTHRACEN-9-YLMETHYL)-4-(PHENOXYMETHYL)-1H-1,2,3-TRIAZOL (135)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
7	5.01	s	5.01 (7)
10	6.66	s	6.66 (10)
2	6.89-6.93	m	6.89-6.93 (2), 6.93-6.95 (4, 6), 7.22-7.26 (1, 3)
4, 6	6.93-6.95	d ($J = 8.3$ Hz)	6.89-6.93 (2), 6.93-6.95 (4, 6), 7.22-7.26 (1, 3)
1, 3	7.22-7.26	t ($J = 7.9$ Hz)	6.89-6.93 (2), 6.93-6.95 (4, 6), 7.22-7.26 (1, 3)
14, 22	7.56-7.59	t ($J = 6.0$ Hz)	7.56-7.59 (14, 22), 7.63-7.65 (15, 21), 8.16-8.18 (16, 20)
15, 21	7.63-7.65	t ($J = 8.0$ Hz)	7.56-7.59 (14, 22), 7.63-7.65 (15, 21), 8.60-8.62 (13, 23)
9	8.07	s	8.07 (9), 8.16-8.18 (16, 20)
16, 20	8.16-8.18	d ($J = 8.3$ Hz)	7.56-7.59 (14, 22), 8.16-8.18 (16, 20)
13, 23	8.60-8.62	d ($J = 8.8$ Hz)	7.56-7.59 (14, 22), 7.63-7.65 (15, 21), 8.60-8.62 (13, 23)
18	8.75	s	8.75 (18)

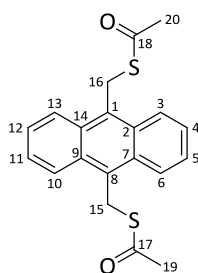
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]
7	45.5	6.66 (10)
10	50.7	5.01 (7)
4, 6	114.5	6.93-6.95 (4, 6))
2	120.7	6.89-6.90 (2)
13, 23	123.9	8.60-8.62 (13, 23)
9	124.2	8.07 (9)
14, 22	125.3	7.56-7.59 (14, 22)
18	125.6	8.75 (18)
15, 21	127.1	7.63-7.65 (15, 21)
16, 20	129.0	8.16-8.18 (16, 22)
1, 3	129.3	7.22-7.26 (1, 3)
12, 24	130.3	-
17, 19	131.0	-
8	142.7	-
5	157.9	-

SYNTHESIS OF 9,10-BIS(PHENOXYMETHYL)ANTHRACEN (237)



H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
15, 16	5.99	s	-
23, 24	7.04-7.09	t ($J = 7.3$ Hz)	7.37-7.43 (21, 22, 25, 26)
19, 20, 27, 28	7.16-7.18	d ($J = 7.7$ Hz)	7.16-7.18 (19, 20, 27, 28), 7.37-7.43 (21, 22, 25, 26)
21, 22, 25, 26	7.37-7.43	d ($J = 8.1$ Hz)	7.04- .09 (23, 24), 7.16-7.18 (19, 20, 27, 28)
1, 2, 8, 9	7.53-7.57	dd ($J = 6.9, 3.2$ Hz)	8.34-8.38 (3, 7, 10, 14)
3, 7, 10, 14	8.34-8.38	dd ($J = 6.9, 3.3$ Hz)	7.53-7.57 (1, 2, 8, 9)

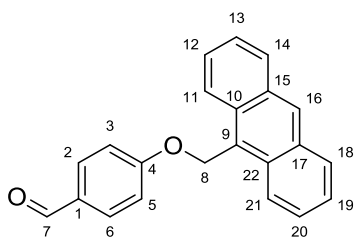
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
15, 16	62.9	5.99	-
19, 20, 27, 28	115.0	7.16-7.18	7.04-7.09 (23, 24), 7.37-7.43 (21, 22, 25, 26)
23, 24	121.4	7.04-7.09	7.16-7.18 (19, 20, 27, 28), 7.37-7.43 (21, 22, 25, 26)
3, 7, 10, 14	124.9	8.34-8.38	8.34-8.38 (3, 7, 10, 14), 7.53-7.57 (1, 2, 8, 9)
1, 2, 8, 9	126.3	7.53-7.57	8.34-8.38 (3, 7, 10, 14)
4, 6, 11, 13	129.3	-	8.34-8.38 (3, 7, 10, 14)
21, 22, 25, 26	129.8	7.37-7.43	7.04-7.09 (23, 24), 7.16-7.18 (19, 20, 27, 28), 5.99 (15, 16)
5, 12	131.0	-	5.99 (15, 16)
17, 18	159.3	-	7.16-7.18 (19, 20, 27, 28)

S, S'-(9,10-ANTHRACENYLMETHYL) ETHANTHIOAT (236)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
19, 20	2.40	s	-
15, 16	5.17	s	-
4, 5, 11, 12	7.55-7.60	m	8.22-8.27 (3, 6, 10, 13)
3, 6, 10, 13	8.22-8.27	m	7.55-7.60 (4, 5, 11, 12)

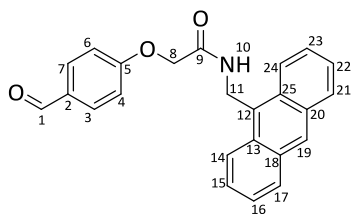
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
19, 20	26.8	2.40	-
15, 16	30.4	5.17	-
4, 5, 11, 12	124.9	7.55-7.60	8.22-8.27 (3, 6, 10, 13)
3, 6, 10, 13	126.9	8.22-8.27	7.55-7.60 (4, 5, 11, 12)
1, 8	128.8	-	5.17 (15, 16)
2, 7, 9, 14	130.0	-	8.22-8.27 (3, 6, 10, 13)
17, 18	195.8	-	2.40 (19, 20)

4-(ANTHRACEN-9-YLMETHOXY)BENZALDEHYD (168)



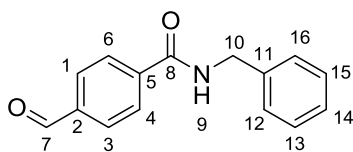
H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
8	5.99	s	5.99 (8)
2, 6	7.20-7.23	d ($J = 8.7$ Hz)	7.20-7.23 (2, 6), 7.89-7.92 (3, 4)
12, 13, 19, 20	7.47-7.58	m	8.21-8.24 (14, 18)
3, 4	7.89-7.92	d ($J = 8.8$ Hz)	7.20-7.23 (2, 6), 7.89-7.92 (3, 4)
7	9.94	d ($J = 9.7$ Hz)	9.94 (7)
11, 21	8.03-8.07	d ($J = 8.8$ Hz)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.03-8.07 (11, 21)
14, 18	8.21-8.24	s	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.21-8.24 (14, 18),
16	8.54	s	8.21-8.24 (14, 18), 8.54 (16)

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
1	131.1	-	7.20-7.23 (2, 6), 7.89-7.92 (3, 5)
2, 6	132.2	7.20-7.23 (2, 6)	7.20-7.23 (2, 6), 7.89-7.92 (3, 5)
3, 5	115.2	7.89-7.92 (3, 5)	7.20-7.23 (2, 6), 7.89-7.92 (3, 5)
4	164.3	-	7.89-7.92 (3, 5)
7	190.9	9.94 (7)	9.94 (7)
8	63.2	5.99 (8)	5.99 (8)
9	131.0	-	8.03-8.07 (11, 21)
10, 22	129.6	-	8.03-8.07 (11, 21)
11, 21	125.8	8.03-8.07 (11, 21)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.03-8.07 (11, 21), 8.54 (16)
12, 20	125.3	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.03-8.07 (11, 21), 8.54 (16)
13, 19	123.7	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.21-8.24 (14, 18)
14, 18	129.4	8.21-8.24 (14, 18)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.03-8.07 (11, 21), 8.21-8.24 (14, 18), 8.54 (16)
15, 17	129.6		8.21-8.24 (14, 18), 8.54 (16)
16	126.9	8.54 (16)	7.47-7.58 (12, 13, 19, 20), 8.03- 8.07 (11, 21), 8.21-8.24 (14, 18), 8.54 (16)

N-(ANTHRACEN-9-YLMEHTYL)-2-(4-FORMYLPHENOXY) ACETAMIDE (170)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
8	4.66	s	4.66 (8)
11	5.36-5.38	d ($J= 5.1$ Hz)	5.36-5.38 (11), 8.66-8.71 (10)
4, 6	7.02-7.07	d ($J= 8.7$ Hz)	7.02-7.07 (4, 6), 7.77-7.82 (3, 7)
15, 16, 22, 23	7.51-7.62	m	8.10-8.15 (17, 21), 8.38-8.42 (14, 24)
3, 7	7.77-7.82	d ($J= 8.6$ Hz)	7.02-7.07 (4, 6), 7.77-7.82 (3, 7)
17, 21	8.10-8.15	d ($J= 6.9$ Hz)	7.51-7.62 (15, 16, 22, 23) 8.63 (19)
14, 24	8.38-8.42	d ($J= 7.6$ Hz)	7.51-7.62 (15, 16, 22, 23)
19	8.63	s	8.10-8.15 (17, 21)
10	8.66-8.71	t ($J= 5.0$ Hz)	5.36-5.38 (11)
1	9.85	s	-

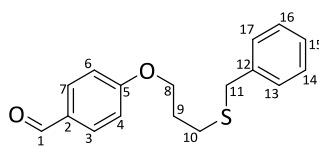
C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
11	40.4	5.36-5.38	8.66-8.71 (10)
8	66.7	4.66	-
4, 6	115.1	7.02-7.07	7.77-7.82 (3, 7)
19	124.5	8.63	8.10-8.15 (17, 21)
15, 16, 22, 23	125.3	7.51-7.62	8.10-8.15 (17, 21), 8.38-8.42 (14, 24)
14, 24	126.3	8.38-8.42	7.51-7.62 (15, 16, 22, 23)
17, 21	127.5	8.10-8.15	7.51-7.62 (15, 16, 22, 23)
18, 20	128.9	-	8.10-8.15 (17, 21), 8.63 (19)
2	129.4	-	7.77-7.82 (3, 7), 9.85 (1)
13, 25	130.0	-	8.38-8.42 (14, 24)
12	131.0	-	5.36-5.38 (11)
3, 7	131.8	7.77-7.82	7.02-7.07 (4, 6)
5	162.8	-	7.02-7.07 (4, 6)
9	166.7	-	4.66 (8), 8.66-8.71 (10)
1	191.3	9.85	-

4-FORMYL-N-(PHENYLMETHYL) BENZAMIDE (238)

H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
10	4.59-4.61	d ($J = 5.7$ Hz)	7.28-7.33 (12-16)
9	7.00	m	4.59-4.61 (10)
12-16	7.28-7.33	dd ($J = 8.4, 9.1$ Hz)	4.59-4.61 (10),
1,3,4,6	7.84-7.93	d ($J = 5.7$ Hz)	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6)
7	10.00	m	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6)

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
10	44.3	4.59-4.61	7.00 (9)
12, 16	126.9	7.28-7.33	7.28-7.33 (12-16)
14	127.9	7.28-7.33	7.28-7.33 (12-16)
4, 6	128.9	7.84-7.93	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6)
13, 15	129.8	7.28-7.33	7.28-7.33 (12-16)
1, 3	137.9	7.84-7.93	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6)
11	137.9	-	4.59-4.61 (10), 7.28-7.33 (12-16)
5	139.6	-	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6)
2	139.6	-	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6), 10.00 (7)
8	167.8	-	7.00 (9)
7	191.7	10.00	7.84-7.93 (1, 3, 4, 6), 10.00 (7)

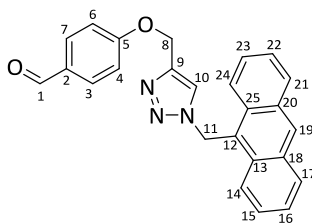
4-(3-(BENZYLTHIO)PROPOXY) BENZALDEHYDE (198)



H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
9	1.93-2.07	m	2.53-2.61 (10), 4.02-4.09 (8)
10	2.53-2.61	t ($J = 7.0$ Hz)	1.93-2.07 (9)
11	3.69	s	-
8	4.02-4.09	t ($J = 6.1$ Hz)	1.93-2.07 (9)
4, 6	6.90-6.92	d ($J = 8.7$ Hz)	7.76-7.80 (3, 7)
13, 14, 15, 16, 17	7.22-7.28	m	7.22-7.28 (13, 14, 15, 16, 17)
3, 7	7.76-7.80	d ($J = 8.8$ Hz)	6.90-6.92 (3, 7)
1	9.84	s	-

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
9	27.7	1.93-2.07	4.02-4.09 (8), 2.53-2.61 (10)
10	28.7	2.53-2.61	1.93-2.07 (9)
11	36.4	3.69	-
8	66.7	4.02-4.09	1.93-2.07 (9)
4, 6	114.9	6.90-6.92	7.76-7.80 (3,7)
15	127.2	7.22-7.28	7.22-7.28 (13, 14, 16, 17)
2	128.9	-	7.76-7.80 (3,7)
13, 14, 16, 17	129.5	7.22-7.28	7.22-7.28 (13, 14, 15, 16, 17)
3, 7	132.1	7.76-7.80	6.90-6.92 (4, 6)
12	138.1	-	7.22-7.28 (13, 14, 15, 16, 17)
1	190.9	9.84	-

4-((1-(ANTHACENE-9-YLMETHYL) -1H-1,2,3-TRIAZOL-4-YL) METHOXY) BENZALDEHYD (171)

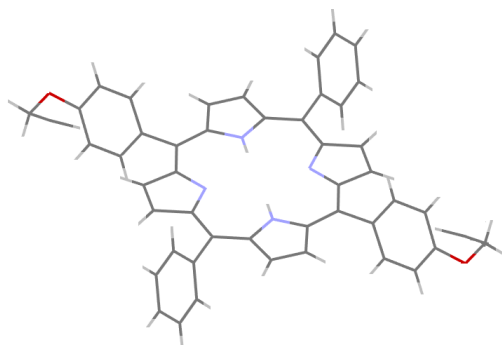


H-Atom	δ [ppm]	Multiplizität	H-H-COSY Cross-peaks [ppm]
8	5.51	s	-
11	6.68	s	-
4, 6	7.13-7.17	d ($J = 8.2$ Hz)	7.13-7.17 (4, 6), 7.80-7.84 (3, 7)
15, 16, 22, 23	7.54-7.69	m	7.54-7.69 (15, 16, 22, 23), 8.15-8.19, 8.59-8.63
3, 7	7.80-7.84	d ($J = 8.2$ Hz)	7.13-7.17 (4, 6), 7.80-7.84 (3, 7)
10	8.11	s	-
17, 21	8.15-8.19	d ($J = 8.3$ Hz)	7.54-7.69 (15, 16, 22, 23), 8.15-8.19 (17, 21), 8.59-8.63 (14, 24)
14, 24	8.59-8.63	d ($J = 8.7$ Hz)	7.54-7.69 (15, 16, 22, 23), 8.15-8.19 (17, 21), 8.59-8.63 (14, 24)
19	8.75	s	-
1	9.85	s	-

C-Atom	δ [ppm]	HSQC Cross peaks [ppm]	HMBC Cross peaks [ppm]
11	45.5	6.68	-
8	61.2	5.51	-
4, 6	115.1	7.13-7.17	7.80-7.84 (3, 7)
10	123.9	8.11	-
16, 22	125.4	7.54-7.69	7.54-7.69 (15, 23), 8.15-8.19 (17, 21)
15, 23	125.6	7.54-7.69	8.59-8.63 (14, 24), 7.54-7.69 (16, 22)
14, 24	127.0	8.59-8.63	7.54-7.69 (15, 23)
17, 21	127.1	8.15-8.19	7.54-7.69 (14, 15, 23, 24)
2	129.1	-	7.80-7.84 (3, 7), 9.85 (1)
19	129.8	8.75	-
13, 25	130.3	-	8.59-8.63 (14, 24)
3, 7	131.0	7.80-7.84	7.13-7.17 (4, 6)
9	131.7	-	5.51 (8), 8.11 (10)
12	162.9	-	6.68 (11)
1	191.2	9.85	-

7.4 DATEN ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

5,15-BIS(PHENYL)-10,20-(4-PROPYRGLYOXYPHENYL)PORPHYRIN (242)



Summenformel	$C_{50}H_{35}N_4O_2$
Molekular Gewicht (g/mol)	723,39
Messtemperatur	170 (2) K
λ (MoK α)	0.71073 Å
Kristallgitter, Raumgruppe	monoklin, P21/c (14)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 12.0757(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.00040(10)$ Å, $\beta = 108.172(2)^\circ$ $c = 15.8150(2)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2172.79 Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.324 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.641 mm ⁻¹
F(000)	757
Kristallgröße	
Messbereich	3.9-66.5
Indexbereich	-14 > h > 13 -11 < k < 11 -17 < l < 18
Zahl der gemessenen Reflexe	18783
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3198
Absorptionskorrektur	Gauß
Max. und min. Transmission	-0.399 und 0.427
Goodness of fit on F ²	1.066
R-Werte [I-2 σ (I)]	R1 = 0.05, wR2 = 0.06
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.15, wR2 = 0.16
Rasterelektronendichte (max. und min.)	-0.399 und 0.427 eÅ ⁻³

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropischen
Temperaturfaktoren (Å)

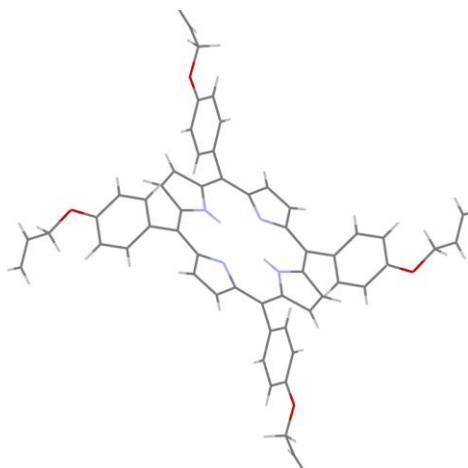
Atom	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	Uiso/eq
C1	0.06274(17)	0.55400(18)	0.69975(12)		0.0350(4)
C10	0.5369(2)	0.8612(3)	0.64429(18)		0.0603(6)
C11	0.4252(2)	0.8096(2)	0.60866(15)		0.0500(5)
C12	0.24307(17)	0.60254(19)	0.50431(13)		0.0379(4)
C13	0.31551(18)	0.6110(2)	0.44857(13)		0.0438(5)
C14	0.25320(18)	0.5679(2)	0.36634(13)		0.0423(5)
C15	0.13901(17)	0.53282(19)	0.36735(12)		0.0365(4)
C16	0.04775(17)	0.48283(18)	0.29627(12)		0.0364(4)
C17	0.07335(17)	0.46560(19)	0.21003(12)		0.0369(4)
C18	0.09549(18)	0.5761(2)	0.16376(13)		0.0412(5)
C19	0.12650(19)	0.5602(2)	0.08754(13)		0.0441(5)
C2	0.15768(17)	0.59612(19)	0.77675(12)		0.0388(4)
C20	0.13677(18)	0.4335(2)	0.05562(13)		0.0427(5)
C21	0.11253(18)	0.3221(2)	0.09899(13)		0.0438(5)
C22	0.08018(17)	0.3391(2)	0.17537(13)		0.0401(4)
C23A^a	0.1946(3)	0.3061(3)	-0.05153(17)	0.856(5)	0.0658(7)
C23B^b	0.1946(3)	0.3061(3)	-0.05153(17)	0.144(5)	0.0658(7)
C24A^a	0.2980(4)	0.2443(4)	0.0101(3)	0.856(5)	0.0650(9)
C24B^b	0.323(2)	0.242(3)	-0.0058(18)	0.144(5)	0.0650(9)
C25A^a	0.3833(3)	0.1991(4)	0.0603(3)	0.856(5)	0.0803(11)
C25B^b	0.4194(18)	0.323(2)	0.0525(14)	0.144(5)	0.0803(11)
C3	0.24729(17)	0.6276(2)	0.74703(13)		0.0397(5)
C4	0.20872(17)	0.60302(18)	0.65188(12)		0.0364(4)
C5	0.27747(17)	0.62774(19)	0.59625(12)		0.0380(4)
C6	0.39721(17)	0.6850(2)	0.63565(13)		0.0421(5)
C7	0.48328(19)	0.6143(2)	0.69859(14)		0.0481(5)
C8	0.5945(2)	0.6676(3)	0.73528(16)		0.0567(6)
C9	0.6207(2)	0.7909(3)	0.70797(17)		0.0604(6)
H1	0.078(2)	0.539(3)	0.4686(17)		0.054(7)
H10	0,55559	0,94551	0,62463		0,072
H11	0,36755	0,85955	0,5656		0,06
H13	0,3939	0,64158	0,46606		0,053

H14	0,28079	0,56204	0,31641		0,051
H18	0,08907	0,66358	0,18514		0,049
H19	0,14088	0,63658	0,05681		0,053
H2	0,15674	0,60059	0,83652		0,047
H21	0,11796	0,23494	0,07675		0,053
H22	0,06238	0,26279	0,20446		0,048
H23A^a	0,20694	0,31754	-0,1101	0.856(5)	0,079
H23B^a	0,12717	0,2455	-0,05976	0.856(5)	0,079
H23C^b	0,18028	0,3205	-0,11598	0.144(5)	0,079
H23D^b	0,13344	0,24589	-0,04365	0.144(5)	0,079
H24B^b	0,33657	0,15141	-0,0167	0.144(5)	0,078
H25A^a	0,45216	0,1626	0,10081	0.856(5)	0,096
H25B^b	0,40684	0,41402	0,06395	0.144(5)	0,096
H25C^b	0,49387	0,28359	0,07863	0.144(5)	0,096
H3	0,3216	0,65981	0,78168		0,048
H7	0,46608	0,52842	0,71689		0,058
H8	0,65219	0,61892	0,77913		0,068
H9	0,69653	0,82745	0,73298		0,072
N1	0.13701(15)	0.55593(16)	0.4526(1)		0.0361(4)
N2	0.09638(14)	0.55705(15)	0.62468(10)		0.0358(4)
O1A^a	0.1679(3)	0.4328(3)	-0.0214(2)	0.856(5)	0.0542(9)
O1B^b	0.194(2)	0.430(2)	-0.0076(16)	0.144(5)	0.0542(9)

Koeffizienten der anisotropischen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C1	0.0316(9)	0.0006(7)	0.0140(8)	-0.0007(7)	0.0010()	0.0009()
C10	0.0654(15)	-0.0184(12)	0.0272(12)	-0.0142(12)	0.0014()	0.0014()
C11	0.0479(12)	-0.0066(10)	0.0164(10)	-0.0069(10)	0.0012()	0.0012()
C12	0.037(1)	-0.0017(8)	0.0140(8)	-0.0027(8)	0.0010()	0.0010()
C13	0.0402(10)	-0.0058(9)	0.0163(9)	-0.0031(9)	0.0010()	0.0012()
C14	0.0363(10)	-0.0027(9)	0.0197(9)	-0.0013(8)	0.0011()	0.0011()
C15	0.0325(9)	0.0000(8)	0.0168(8)	0.0013(7)	0.0010()	0.0009()
C16	0.0337(10)	-0.0001(8)	0.0166(8)	0.0009(7)	0.0010()	0.0009()
C17	0.0307(9)	-0.0040(8)	0.0132(8)	-0.0014(7)	0.0010()	0.0010()

C18	0.0353(10)	-0.0046(8)	0.0144(9)	-0.0010(8)	0.0011()	0.0010()
C19	0.0364(10)	-0.0078(9)	0.0146(9)	0.0027(8)	0.0012()	0.0012()
C2	0.0310(9)	0.0010(8)	0.0133(8)	-0.0019(7)	0.0011()	0.0010()
C20	0.0308(9)	-0.0043(9)	0.0123(8)	-0.0009(8)	0.0011()	0.0012()
C21	0.0383(10)	-0.0045(9)	0.0156(9)	-0.0088(8)	0.0011()	0.0011()
C22	0.0368(10)	-0.0046(8)	0.0159(8)	-0.0004(8)	0.0010()	0.0010()
C23A^a	0.0543(14)	-0.0024(14)	0.0333(13)	-0.0087(12)	0.0018()	0.0016()
C23B^b	0.0543(14)	-0.0024(14)	0.0333(13)	-0.0087(12)	0,0018	0.0016()
C24A^a	0.070(2)	0.0041(17)	0.0595(18)	-0.0043(16)	0.0030()	0.0017()
C24B^b	0.070(2)	0.0041(17)	0.0595(18)	-0.0043(16)	0.0030()	0.0017()
C25A^a	0.084(2)	0.035(2)	0.051(2)	0.022(2)	0.0020()	0.0030()
C25B^b	0.084(2)	0.035(2)	0.051(2)	0.022(2)	0.0020()	0.0030()
C3	0.034(1)	0.0000(8)	0.0107(8)	-0.0045(8)	0.0010()	0.0011()
C4	0.0340(9)	0.0011(7)	0.0121(8)	-0.0015(7)	0.0010()	0.0009()
C5	0.036(1)	-0.0004(8)	0.0131(8)	-0.0034(8)	0.0010()	0.0010()
C6	0.0359(10)	-0.0039(9)	0.0166(8)	-0.0088(8)	0.0010()	0.0012()
C7	0.0457(12)	0.0005(9)	0.0155(10)	-0.0066(9)	0.0012()	0.0012()
C8	0.0531(13)	0.0018(11)	0.0107(10)	-0.0132(11)	0.0012()	0.0015()
C9	0.0613(15)	-0.0118(11)	0.0178(11)	-0.0192(12)	0.0012()	0.0016()
N1	0.0327(8)	-0.0022(7)	0.0148(7)	-0.0024(6)	0.0009()	0.0009()
N2	0.0325(8)	-0.0021(6)	0.0149(7)	-0.0016(6)	0.0009()	0.0008()
O1A^a	0.0404(15)	-0.0016(12)	0.0218(16)	-0.0027(9)	0.0020()	0.0010()
O1B^b	0.0404(15)	-0.0016(12)	0.0218(16)	-0.0027(9)	0.0020()	0.0010()

5,10,15,20-TETRAKIS(4-ALLYLOXYPHENYL)PORPHYRIN (60-R⁴)

Summenformel	C ₅₆ H ₄₆ N ₄ O ₄
Molekular Gewicht (g/mol)	838,97
Messtemperatur	170 (2) K
λ (MoK α)	0.71073 Å
Kristallgitter, Raumgruppe	monoklin, P21/c (14)
Dimensionen der Elementarzelle	a = 9.78690(0) Å, α = 90 ° b = 11.06340(10) Å, β = 95.8520(10) ° c = 20.1722(3) Å, γ = 90 °
Volumen	2172.79 Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1,282 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.642 mm ⁻¹
F(000)	884
Messbereich	4.4-66.5
Indexbereich	-11 > h > 9 -13 < k < 12 -23 < l < 23
Zahl der gemessenen Reflexe	21606
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3829
Absorptionskorrektur	analytisch
Goodness of fit on F ²	1.066
R-Werte [I-2 σ (I)]	R1 = 0.04, wR2 = 0.05
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.10, wR2 = 0.10
Rasterelektronendichte (max. und min.)	-0.229 und 0.227 eÅ ⁻³

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropischen Temperaturfaktoren (\AA)

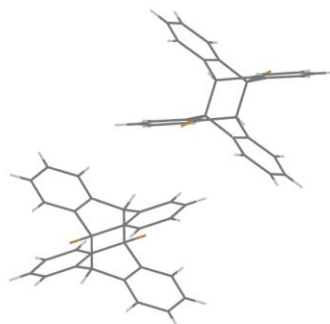
Atom	x/a	y/b	z/c	Uiso/eq
C1	0.36511(15)	0.14686(12)	0.60366(7)	0.0294(3)
C10	0.60489(15)	-0.06177(12)	0.34485(7)	0.0302(3)
C11	0.65019(15)	-0.08883(12)	0.27794(7)	0.0310(3)
C12	0.74744(17)	-0.01684(13)	0.25070(8)	0.0377(4)
C13	0.78582(17)	-0.03978(14)	0.18797(8)	0.0403(4)
C14	0.72751(16)	-0.13507(14)	0.15033(7)	0.0355(3)
C15	0.63383(16)	-0.20981(14)	0.17706(7)	0.0346(3)
C16	0.59618(16)	-0.18568(13)	0.24044(7)	0.0328(3)
C17	0.73407(19)	-0.25357(17)	0.05040(8)	0.0486(4)
C18	0.5912(2)	-0.25582(18)	0.01790(8)	0.0519(5)
C19	0.5099(2)	-0.3497(2)	0.01956(11)	0.0652(6)
C2	0.28728(16)	0.25660(13)	0.61155(7)	0.0342(3)
C20	0.31573(15)	0.39614(12)	0.41841(7)	0.0289(3)
C21	0.17732(17)	0.41183(14)	0.39790(8)	0.0398(4)
C22	0.12546(17)	0.52292(14)	0.37592(8)	0.0415(4)
C23	0.21309(16)	0.62099(13)	0.37405(7)	0.0330(3)
C24	0.35172(16)	0.60747(13)	0.39384(7)	0.0341(3)
C25	0.40177(16)	0.49506(13)	0.41608(7)	0.0323(3)
C26	0.2343(2)	0.83303(14)	0.35244(9)	0.0464(4)
C27	0.1404(3)	0.93630(16)	0.33363(11)	0.0629(6)
C28	0.1572(3)	1.01495(18)	0.28831(12)	0.0710(6)
C3	0.28417(16)	0.31743(13)	0.55374(7)	0.0334(3)
C4	0.35645(15)	0.24353(12)	0.50919(7)	0.0291(3)
C5	0.37008(15)	0.27548(12)	0.44287(7)	0.0289(3)
C6	0.42829(15)	0.20283(12)	0.39651(7)	0.0287(3)
C7	0.43963(16)	0.23093(13)	0.32842(7)	0.0335(3)
C8	0.50369(16)	0.13710(13)	0.30076(7)	0.0337(3)
C9	0.53527(15)	0.04761(12)	0.35118(7)	0.0299(3)
H1	0.4926(19)	0.0523(17)	0.4466(10)	0.051(5)
H12	0,78787	0,04903	0,27577	0,045
H13	0,85259	0,00999	0,17043	0,048

H15	0,59557	-0,27698	0,15237	0,041
H16	0,5316	-0,23711	0,25848	0,039
H17A	0,74772	-0,32404	0,0806	0,058
H17B	0,79796	-0,26233	0,01568	0,058
H18	0,55681	-0,18567	-0,0053	0,062
H19A	0,54174	-0,42101	0,04243	0,078
H19B	0,41908	-0,34651	-0,0021	0,078
H2	0,24637	0,28082	0,65017	0,041
H21	0,11672	0,34493	0,39893	0,048
H22	0,03022	0,53185	0,36219	0,05
H24	0,41235	0,67424	0,3923	0,041
H25	0,49695	0,48613	0,42993	0,039
H26A	0,30349	0,82492	0,32015	0,056
H26B	0,28294	0,84609	0,39735	0,056
H27	0,06158	0,94464	0,35712	0,075
H28A	0,23467	1,00992	0,26364	0,085
H28B	0,09215	1,07812	0,27947	0,085
H3	0,24273	0,39388	0,54395	0,04
H7	0,40794	0,30281	0,30612	0,04
H8	0,5239	0,13194	0,25578	0,04
N1	0.40511(13)	0.13972(10)	0.54055(6)	0.0295(3)
N2	0.48584(13)	0.09057(10)	0.40805(6)	0.0290(3)
O1	0.76891(13)	-0.14584(11)	0.08784(5)	0.0481(3)
O2	0.15146(12)	0.72714(9)	0.35189(6)	0.0424(3)

Koeffizienten der anisotropischen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C1	0.0251(7)	-0.0015(6)	0.0050(6)	-0.0013(5)	0.0008()	0.0007()
C10	0.0261(7)	-0.0034(6)	0.0057(6)	-0.0011(5)	0.0008()	0.0007()
C11	0.0265(7)	0.0028(6)	0.0066(6)	0.0028(5)	0.0008()	0.0007()
C12	0.0366(8)	-0.0038(6)	0.0098(7)	-0.0012(6)	0.0009()	0.0007()
C13	0.0386(8)	-0.0023(7)	0.0161(7)	0.0050(7)	0.0009()	0.0008()
C14	0.0275(7)	0.0092(6)	0.0093(6)	0.0048(6)	0.0009()	0.0008()
C15	0.0284(7)	0.0051(6)	0.0032(6)	-0.0016(6)	0.0009()	0.0008()

C16	0.0273(7)	-0.0006(6)	0.0063(6)	0.0019(6)	0.0008()	0.0007()
C17	0.0316(8)	0.0136(8)	0.0117(7)	-0.0047(7)	0.0011()	0.0011()
C18	0.0329(9)	0.0176(9)	0.0069(8)	-0.0008(8)	0.0012()	0.0012()
C19	0.0578(12)	0.0108(11)	-0.0077(10)	-0.0153(10)	0.0014()	0.0014()
C2	0.0280(7)	0.0030(6)	0.0079(6)	-0.0023(6)	0.0009()	0.0007()
C20	0.0232(7)	0.0013(6)	0.0053(6)	0.0006(5)	0.0008()	0.0007()
C21	0.0449(9)	-0.0068(6)	-0.0013(7)	0.0091(6)	0.0009()	0.0008()
C22	0.0489(10)	0.0002(7)	-0.0011(7)	0.0113(7)	0.0009()	0.0008()
C23	0.0276(7)	0.0049(6)	0.0052(6)	0.0030(6)	0.0009()	0.0007()
C24	0.0352(8)	-0.0027(6)	0.0045(6)	0.0023(6)	0.0009()	0.0007()
C25	0.0335(8)	0.0003(6)	0.0048(6)	0.0017(6)	0.0008()	0.0007()
C26	0.0437(9)	0.0007(7)	-0.0014(8)	0.0047(7)	0.0012()	0.0008()
C27	0.0623(12)	0.0147(9)	0.0191(11)	0.0076(9)	0.0016()	0.0009()
C28	0.0880(17)	0.0029(10)	-0.0030(12)	0.0211(11)	0,0015	0.0011()
C3	0.0304(8)	0.0039(6)	0.0042(6)	-0.0007(6)	0.0009()	0.0007()
C4	0.0285(7)	-0.0017(5)	0.0026(6)	-0.0005(5)	0.0008()	0.0006()
C5	0.0276(7)	-0.0028(6)	0.0027(6)	0.0009(5)	0.0008()	0.0007()
C6	0.0277(7)	-0.0018(5)	0.0034(6)	0.0019(5)	0.0008()	0.0006()
C7	0.0285(7)	0.0012(6)	0.0055(6)	0.0044(6)	0.0009()	0.0007()
C8	0.0242(7)	-0.0004(6)	0.0062(6)	0.0020(6)	0.0009()	0.0007()
C9	0.0247(7)	-0.0027(6)	0.0058(6)	0.0001(5)	0.0008()	0.0007()
N1	0.0240(6)	-0.0009(5)	0.0044(5)	0.0011(4)	0.0007()	0.0006()
N2	0.0235(6)	0.0002(5)	0.0054(5)	0.0012(5)	0.0007()	0.0006()
O1	0.0310(6)	0.0014(6)	0.0188(5)	-0.0009(5)	0.0008()	0.0007()
O2	0.0478(7)	0.0073(5)	0.0025(5)	0.0088(5)	0.0007()	0.0005()

9,11(10H,16H)-DIBROM-9,10[9',10']-ANTHRACENEOANTHRACENE (HT-144)

Summenformel	C ₂₈ H ₁₈ Br ₂
Molekular Gewicht (g/mol)	514,2
Messtemperatur	170 (2) K
λ (MoK α)	0.71073 Å
Kristallgitter, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c (14)
Dimensionen der Elementarzelle	a = 16.1905(3) Å, α = 90 ° b = 8.52510(10) Å, β = 90.530(3) ° c = 16.2527(3) Å, γ = 90 °
Volumen	1991.93 Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.715 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5.247 mm ⁻¹
F(000)	1024
Messbereich	3.5-66.5
Indexbereich	-1 > h > 19 -10 < k < 10 -19 < l < 19
Zahl der gemessenen Reflexe	19962
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3506
Absorptionskorrektur	Gauß
Goodness of fit on F ²	1.105
R-Werte [I-2 σ (I)]	R1 = 0.04, wR2 = 0.04
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.12, wR2 = 0.12
Rasterelektronendichte (max. und min.)	-1.004 und 0.764 eÅ ⁻³

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropischen
Temperaturfaktoren (Å)

Atom	x/a	y/b	z/c	Uiso/eq
Br01	0.39682(3)	0.82988(4)	0.35398(3)	0.0308(2)
Br02	0.84833(3)	0.82032(5)	0.38721(3)	0.0370(2)
C003	0.4439(2)	0.5028(4)	0.3627(2)	0.0172(6)
C004	0.5670(2)	0.6771(4)	0.4779(2)	0.0193(7)
C005	0.5038(2)	0.3748(4)	0.4012(2)	0.0174(6)
C006	0.6238(2)	0.5458(4)	0.5139(2)	0.0196(6)
C007	0.9029(2)	0.3746(4)	0.5075(2)	0.0200(6)
C008	0.5787(2)	0.3867(4)	0.5001(2)	0.0188(6)
C009	0.4922(2)	0.2397(4)	0.3492(2)	0.0215(6)
C00A	1.0022(2)	0.3939(4)	0.5817(2)	0.0206(6)
C00B	0.8619(2)	0.4985(4)	0.4445(2)	0.0203(6)
C00C	0.4621(2)	0.6436(4)	0.4269(2)	0.0185(6)
C00D	0.8523(2)	0.2386(4)	0.4998(2)	0.0244(7)
C00E	0.9242(2)	0.6400(4)	0.4577(2)	0.0206(6)
C00F	1.0133(2)	0.5567(4)	0.6217(2)	0.0215(7)
C00G	0.3713(2)	0.4901(4)	0.2735(2)	0.0242(7)
C00H	0.9743(2)	0.6823(4)	0.5610(2)	0.0222(7)
C00I	0.7200(2)	0.5637(5)	0.5634(2)	0.0275(7)
C00J	0.4199(2)	0.2287(4)	0.2596(2)	0.0251(7)
C00K	0.6069(3)	0.8247(4)	0.4937(2)	0.0271(8)
C00L	0.9858(3)	0.8334(4)	0.5956(3)	0.0286(8)
C00M	0.7223(3)	0.3441(5)	0.3669(3)	0.0302(8)
C00N	0.7618(2)	0.2230(4)	0.4298(3)	0.0283(7)
C00O	0.3596(2)	0.3531(4)	0.2227(2)	0.0273(7)
C00P	1.0613(2)	0.5834(5)	0.7170(2)	0.0297(8)
C00Q	0.7714(2)	0.4811(4)	0.3737(2)	0.0269(7)
C00R	0.7036(3)	0.8401(5)	0.5439(3)	0.0362(10)
C00S	0.7598(3)	0.7102(5)	0.5782(3)	0.0340(9)
C00T	1.0341(3)	0.8591(5)	0.6915(3)	0.0380(9)
C00U	1.0709(3)	0.7351(5)	0.7518(3)	0.0370(9)
H008	0,62683	0,30496	0,51042	0,023

H009	0,53403	0,15439	0,37499	0,026
H00A	1,01382	0,31663	0,63221	0,025
H00D	0,88001	0,1556	0,54293	0,029
H00G	0,32948	0,57528	0,24697	0,029
H00I	0,75845	0,47378	0,58712	0,033
H00J	0,41214	0,13627	0,22415	0,03
H00K	0,56879	0,91515	0,47066	0,033
H00L	0,96106	0,9197	0,55449	0,034
H00M	0,66061	0,33327	0,31839	0,036
H00N	0,72733	0,13027	0,42502	0,034
H00O	0,30934	0,34523	0,16196	0,033
H00P	1,08754	0,49762	0,75831	0,036
H00Q	0,74335	0,5631	0,33005	0,032
H00R	0,73093	0,94153	0,55448	0,043
H00S	0,82541	0,72169	0,61179	0,041
H00T	1,04151	0,96295	0,715	0,046
H00U	1,10259	0,75309	0,81677	0,044

Koeffizienten der anisotropischen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br01	0.0270(2)	0.00907(14)	0.01197(18)	0.00622(13)	0.0003()	0.0002()
Br02	0.0438(3)	0.00905(15)	0.0176(2)	0.01251(16)	0.0003()	0.0003()
C003	0.0169(14)	-0.0022(12)	0.0086(12)	-0.0018(12)	0.0014()	0.0015()
C004	0.0141(14)	-0.0050(12)	0.0101(13)	-0.0028(11)	0.0017()	0.0016()
C005	0.0163(14)	-0.0010(12)	0.0087(12)	0.0003(12)	0.0014()	0.0015()
C006	0.0182(15)	-0.0016(13)	0.0111(13)	-0.0025(12)	0.0015()	0.0016()
C007	0.0212(15)	0.0017(13)	0.0135(13)	0.0009(13)	0.0016()	0.0016()
C008	0.0174(15)	0.0029(12)	0.0081(12)	-0.0017(12)	0.0015()	0.0016()
C009	0.0217(16)	0.0002(13)	0.0119(13)	-0.0002(13)	0.0016()	0.0016()
C00A	0.0212(16)	0.0017(12)	0.0122(13)	0.0037(13)	0.0016()	0.0016()
C00B	0.0213(15)	0.0010(12)	0.0117(13)	0.0002(13)	0.0015()	0.0016()
C00C	0.0172(15)	0.0029(12)	0.0084(13)	0.0024(12)	0.0016()	0.0014()
C00D	0.0285(17)	0.0007(13)	0.0165(15)	-0.0006(14)	0.0017()	0.0017()
C00E	0.0229(16)	0.0059(13)	0.0104(13)	0.0052(13)	0.0016()	0.0015()

C00F	0.0233(16)	-0.0011(13)	0.0136(13)	-0.0004(13)	0.0015()	0.0017()
C00G	0.0194(16)	0.0030(13)	0.0080(13)	0.0007(13)	0.0016()	0.0017()
C00H	0.0260(17)	-0.0012(12)	0.0143(14)	-0.0016(13)	0.0016()	0.0017()
C00I	0.0245(17)	-0.0033(14)	0.0114(14)	-0.0096(15)	0.0016()	0.0020()
C00J	0.0215(16)	-0.0061(14)	0.0109(14)	-0.0099(14)	0.0017()	0.0017()
C00K	0.0225(17)	-0.0068(14)	0.0154(15)	-0.0018(13)	0.0020()	0.0018()
C00L	0.041(2)	-0.0018(13)	0.0227(17)	-0.0018(14)	0.0019()	0.0018()
C00M	0.0279(18)	-0.0050(15)	0.0094(15)	-0.0036(15)	0.0017()	0.0020()
C00N	0.0337(19)	-0.0066(15)	0.0166(15)	-0.0046(15)	0.0017()	0.0018()
C00O	0.0175(16)	-0.0032(14)	0.0064(14)	-0.0067(14)	0.0017()	0.0019()
C00P	0.0231(17)	-0.0082(16)	0.0143(15)	-0.0021(15)	0.0018()	0.0020()
C00Q	0.0233(16)	0.0020(14)	0.0093(14)	0.0034(14)	0.0016()	0.0019()
C00R	0.030(2)	-0.0252(18)	0.0204(18)	-0.0125(16)	0.0020()	0.0020()
C00S	0.0318(19)	-0.0144(17)	0.0160(16)	-0.0139(18)	0.0018()	0.0020()
C00T	0.048(2)	-0.0176(18)	0.032(2)	-0.0219(19)	0.0020()	0.0020()
C00U	0.0278(19)	-0.0209(19)	0.0211(17)	-0.0157(18)	0,002	0.0020()

8 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

abs.	absolut
AOT	Natriumdioctylsulfosuccinat
Äq./	
äquiv.	Äquivalent
Ar	Argon
Bez.	Bezeichnung
bp.	<i>boiling point</i>
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
d	<i>day/ Tag</i>
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
ECL	elektrochemilumineszierenden organischen Materialien
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alteri</i>
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	<i>Fast atom bombardement</i>
g	Gramm
h	Stunde
	2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-
HBTU	hexafluorophosphat
Hex	Hexan
<i>hh</i>	<i>head-to-head</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HOBT	1-Hydroxybenzotriazol
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
ht	<i>head-to-tail</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Joule

LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption ionization</i>
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minuten
mol	Mol
mp.	<i>melting point</i>
<i>m</i> TOHPP	5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenylporphyrin)
NBS	2-Nitrobenzolsulfonylchlorid
NLO	Nonlinear Optics
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Nr.	Nummer
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PAK	Polycyclische aromatische Wasserstoffe
PE	Petrolether (40/60)
ppm	<i>part per million</i>
PS	Photosensibilisator
RF	Refluxtemperatur
R _f	Retentionsfaktor
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOCH3PP	5,10,15,20-tetrakis(4-Methoxyphenyl)porphyrin
TOF	<i>time of flight</i>
TOHPP	5,10,15,20-tetrakis(4-Hydroxyphenyl)porphyrin
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
Vis	Visuell

9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1: Beispiele für Tetrapyrrol-Systeme.	1
Abbildung 1.2: Grundstrukturen des Chlorophylls (3) und des Hämoglobins (4).	1
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Zielstrukturen.	3
Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von 5 .	4
Abbildung 1.5: Photodimerisierung eines Anthracenderivats zu ht- und hh-Produkten.	5
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines meso-substituierten Porphyrins 8 .	7
Abbildung 2.2: Rothemund-Synthese von 11 .	7
Abbildung 2.3: MacDonald-Type-Kondensation zur Synthese funktionalisierter Porphyrine 14 .	8
Abbildung 2.4: Rothemund-Synthese.	8
Abbildung 2.5: Mechanismus der Adler-Longo-Rothemund-Synthese für Porphyrine 18 .	9
Abbildung 2.6: Schematische Übersicht der von Lindsey et al. ^[33] ermöglichten Porphyrin-Synthesen	10
Abbildung 2.7: Synthese eines Dipyrromethans 17 .	10
Abbildung 2.8: [3+1]-Kondensation nach Senge et al. ^[46]	11
Abbildung 2.9: Syntheschema für unsymmetrisch substituierter Porphyrine.	11
Abbildung 2.10: meso-Funktionalisierung an Porphyrinen mit R=Aryl.	12
Abbildung 2.11: Funktionalisierung an mTOHPP (29) zu 30-R₄ .	13
Abbildung 2.12: Von Senge et al. ^[25] verwendeten Substrate für die nukleophile Substitution an mTOHPP (29).	13
Abbildung 2.13: Synthese eines kofacialen bis(Porphyrin)-Systems 39 .	15
Abbildung 2.14: Beispiel für ein glykosyliertes Porphyrin. ^[97]	16
Abbildung 2.15: Synthese eines amphiphilen Porphyrinsystems. ^[60]	17
Abbildung 2.16: Synthese des tris-meso(4-Dodekyloxy)porphyrin (44-R³) von Yano et al. ^[60]	17
Abbildung 2.17: Kondensation von Dipyrromethane-1-Carbinol 47 zu trans-bis-substituierten Porphyrinen 49 .	18
Abbildung 2.18: Bis-Funktionalisierung von TOHPP 5 .	19
Abbildung 2.19: Monofunktionalisierung von mTOHPP 29 .	19
	491

Abbildung 2.20: Synthese von TOHPP 5 Synthese nach der Adler-Longo-Route. ^[68,69]	23
Abbildung 2.21: Beispiel eines Polypyrrol-Ausschnitts.	24
Abbildung 2.22: Syntheschema zur Bildung von 56-R⁴ und 5-	24
Abbildung 2.23: Reaktionsaufbau für die Methode B.	25
Abbildung 2.24: Bildung des Pyridiniumhydrochlorids (57).	25
Abbildung 2.25: Verhalten von Porphyrinen in Gegenwart von Säuren.	26
Abbildung 2.26: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von TOCH ₃ PP 56-R⁴ mit TOHPP 5 .	27
Abbildung 2.27: Induzierter Ringstrom in Porphyrinskeletten.	27
Abbildung 2.28: Williamson-Ethersynthese an TOHPP 5 mit 1-Brompentan (57).	29
Abbildung 2.29: ¹ H-NMR-Spektrum von 58-R⁴ .	30
Abbildung 2.30: ¹ H-NMR-Spektrum der Fraktion Nr. 2 - 58-R³ .	31
Abbildung 2.31: Strukturvergleich der Porphyrine 58-R⁴ und 58-R³ .	32
Abbildung 2.32: ¹³ C-NMR-Spektrum von 58-R³ .	33
Abbildung 2.33: Tautomerie der inneren Wasserstoffatome von Porphyrinen.	33
Abbildung 2.34: ¹ H-NMR-Spektrum der dritten Fraktion- trans-58-R² .	34
Abbildung 2.35: Vergleich der beiden bis-funktionalisierten Porphyrine cis-58-R² und trans-58-R² .	35
Abbildung 2.36: ¹³ C-NMR-Spektrum der Fraktion Nr. 2- trans-58-R² .	36
Abbildung 2.37: ¹ H-NMR-Spektrum der Fraktion Nr. 4- 58-R¹ .	37
Abbildung 2.38: Schematische Darstellung der Lösemitteltests.	42
Abbildung 2.39: Bildung eines Kaliumphenolats (63).	44
Abbildung 2.40: ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung cis-58-R² .	46
Abbildung 2.41: Vergleich des aromatischen Bereichs der ¹ H-NMR-Spektren von trans-58-R² (1) und cis-58-R² (2).	47
Abbildung 3.1: Beispiele für PAK.	51
Abbildung 3.2: Photodimerisierung von 64 .	51
Abbildung 3.3: IUPAC-Nummerierung von Anthracen (64).	52
Abbildung 3.4: Photodimerisierung von 7 zu ht- (ht-8) und hh-Produkten (hh-8).	52
Abbildung 3.5: Formale Reaktionsgleichung zur [4+4]-Cycloaddition.	52
Abbildung 3.6: Modifizierter Kronenether 70 zur Bildung der photogesteuerten Kryptandenform 71 .	53
Abbildung 3.7: Lichtgesteuerte Verwendung eines Hamilton-Rezeptors 72 .	54

Abbildung 3.8: Struktur des Rotaxans 75 und der beiden möglichen Photocyclisierungsprodukte ht-76 und hh-76 .	54
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der ht- und hh-Photodimere.	55
Abbildung 3.10: Steuerung der Photodimerisierung in Richtung eines head-to-head-Produktes hh-80 .	56
Abbildung 3.11: Photocyclisierung mit verketteten Anthracenen 92 und 94 .	58
Abbildung 3.12: Bildung von 9,10-Dibrom-9,10-dihydroanthracen (95) bei der Reaktion mit elementarem Brom.	60
Abbildung 3.13: Bildung der σ -Komplexe während eines elektrophilen Angriffs an Anthracen (64).	60
Abbildung 3.14: Selektive Bromierung zur Bildung von 9-Bromanthracen (96) mit elementarem Brom.	60
Abbildung 3.15: Selektive Bromierung von Anthracen (64) mit Cu(II)Br.	61
Abbildung 3.16: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Bromanthracen (96).	61
Abbildung 3.17: Katalysezyklus der Sonogashira-Kreuzkupplung.	62
Abbildung 3.18: Syntheschema zur Bildung 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (100) und 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	63
Abbildung 3.19: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 9-Bromanthracen (96) und 9-Iodanthracen (103).	64
Abbildung 3.20: ^1H -NMR-Spektrum von (9-Anthrylethynyl)(trimethyl)silan (98).	65
Abbildung 3.21: ^1H -NMR-Spektrum des Zersetzungsproduktes (64) der Sonogashira-Kupplung von 9-Ethynylanthracen (99).	67
Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Ethynylanthracen (99).	68
Abbildung 3.23: Sonogashira-Kupplung zum 9,9'-(1,2-Ethindiyldianthracen (100).	68
Abbildung 3.24: Sonogashira-Kupplung zum 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	69
Abbildung 3.25: Alternative Sonogashira-Kupplung zum 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	69
Abbildung 3.26: ^1H -NMR-Spektrum von 9-(Phenylethynyl)anthracen (97).	70
Abbildung 3.27: Katalysezyklus zur Suzuki-Kreuzkupplung.	71
Abbildung 3.28: Syntheschema zur Bildung von 9-Phenylanthracen (107).	71
Abbildung 3.29: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Anthracenboronsäure (106).	72
Abbildung 3.30: ^1H -NMR-Spektrum von 9-Phenylanthracen (107).	72

Abbildung 3.31: Darstellung der derivatisierten Anthracenform 108 .	73
Abbildung 3.32: Schematische Darstellung der Reduktion von 9-Anthraldehyd (109) zu 9-Hydroxymethylantracen (81).	73
Abbildung 3.33: Übersicht der hergestellten Anthracenderivate für die Photocycloaddition.	73
Abbildung 3.34: Syntheschema zur Herstellung von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (115).	75
Abbildung 3.35: ¹ H-NMR-Spektrum von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (115).	75
Abbildung 3.36: Syntheschema zur Herstellung von 9-(Phenoxyethyl)anthracen (120).	76
Abbildung 3.37: Syntheschema zur Herstellung von 9-Hydroxyethylantracen (119).	76
Abbildung 3.38: ¹ H-NMR-Spektrum von 9-Hydroxyethylantracen (119).	77
Abbildung 3.39: Alternative Synthesemethode für die Herstellung von 9-(Phenoxyethyl)anthracen (120).	77
Abbildung 3.40: Thioethersynthese von 9-(Phenylthiomethyl)anthracen (125).	79
Abbildung 3.41: ¹ H-NMR-Spektrum des Isothiouroniumsalzes 123 .	80
Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Synthese von 9-Mercaptomethylantracen (118).	80
Abbildung 3.43: Oxidation von Thiolen 126 zu Disulfiden 127 .	81
Abbildung 3.44: ¹ H-NMR-Spektrum von 9-Mercaptomethylantracen (118) - A= stark verunreinigtes NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden; B= NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden.	81
Abbildung 3.45: Alternative Synthese von 9-Phenylthiomethylantracen (125).	82
Abbildung 3.46: Thiol-En-Klick-Reaktion zur Synthese von 1-Phenoxy-3-[(anthrylmethyl)thio]-2-propyn (130).	83
Abbildung 3.47: Syntheschema zur Herstellung von 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (132).	83
Abbildung 3.48: ¹ H-NMR-Spektrum von 3-Phenoxypropylthioethylbenzol (132).	84
Abbildung 3.49: Vorstellung der Spacer zwischen den Anthracen- und Phenyleinheiten neuartiger	86

Abbildung 3.50: Katalyse Mechanismus der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition.	87
Abbildung 3.51: Durchgeführte 1,3-dipolare Cycloaddition.	87
Abbildung 3.52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(Phenylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (136).	88
Abbildung 3.53: Schematische Darstellung der Synthese von	89
Abbildung 3.54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (135).	89
Abbildung 3.55: Syntheschema für die Herstellung von N-Benzylbenzamid (141).	90
Abbildung 3.56: Syntheschema zur Herstellung von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (128).	91
Abbildung 3.57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (133).	91
Abbildung 3.58: H,H-COSY-Spektrum von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (133).	92
Abbildung 3.59: Ausschnitt des HSQC-Spektrums von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (133).	93
Abbildung 3.60: Syntheseroute zur Herstellung von 2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134).	94
Abbildung 3.61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Bromo-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (143).	95
Abbildung 3.62: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (134).	96
Abbildung 3.63: Photochemische Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81).	97
Abbildung 3.64: Photolyse-Apparatur.	98
Abbildung 3.65: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Monomers 9-Hydroxymethylantracen (81) und der beiden Photocyclomere (9,10[9',10']-Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethanol (hh-87) und 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10H,16H)dimethanol (ht-87).	99
Abbildung 3.66: Reaktionsschema der Photocyclisierung von 9-Bromomethylantracen (110).	107
Abbildung 3.67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Cycloaddition von 9-Bromomethylantracen (110).	108

Abbildung 3.68: Nummerierung der Protonen der Photocyclomere ht-147 und hh-147 .	109
Abbildung 3.69: Selektives NOE-Spektrum von 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10 <i>H</i> ,16 <i>H</i>)dibrommethan (ht-147).	110
Abbildung 3.70: Darstellung der Wechselwirkung räumlich benachbarter Protonen in ht-147 und hh-147 .	110
Abbildung 3.71: Schematische Darstellung der Cycloaddition von 9-Mercaptomethylantracen (118).	111
Abbildung 3.72: ¹ H-NMR-Spektrum von der Cycloaddition von 9-Mercaptomethylantracen (118).	111
Abbildung 3.73: Nummerierung der Protonen der Photocyclomere.	112
Abbildung 3.74: Selektives NOE-Spektrum 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,11(10 <i>H</i> ,16 <i>H</i>)dimethanthiol (ht-151).	112
Abbildung 3.75 Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Azidomethylantracen (114).	113
Abbildung 3.76: Schematische Darstellung der Imin-Bildung während der Photolyse von Arylaziden 114 .	113
Abbildung 3.77: 9-(Phenoxymethyl)anthracen (115).	114
Abbildung 3.78: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-(Phenoxymethyl)anthracen (115).	114
Abbildung 3.79: ¹ H-NMR-Spektrum der durch Säulenchromatographie isolierten Substanz.	115
Abbildung 3.80: Geometrische Anordnung im π -Stacking.	116
Abbildung 3.81: Zu erwartende π -Wechselwirkungen zwischen gleichnamigen Anthracenderivaten 102 und 107 .	117
Abbildung 3.82: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	118
Abbildung 3.83: ¹ H-NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs aus der Cycloaddition von 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	119
Abbildung 3.84: Diels-Alder-Reaktion während der Photolyse von 9-(Phenylethynyl)anthracen (102).	120
Abbildung 3.85: Orientierungskomplexe zweier 9-(Phenylethynyl)anthracene (102).	120

Abbildung 3.86: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Phenylanthracen (107).	121
Abbildung 3.87: Schematische Darstellung der photochemischen Cycloaddition	121
Abbildung 3.88: Zusammenfassung der wechselwirkenden Bindungspositionen in 1,2,3-Triazolen (161a , 161b).	122
Abbildung 3.89: ¹ H-NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs nach der Photolyse von	123
Abbildung 3.90: Selektives NOE-Spektrum von	124
Abbildung 3.91: Von De Schryver et al. ^[186] untersuchte Anthracenderivate 162 und 163 .	125
Abbildung 3.92: Vororientierung zur Ausbildung von head-to-head-Strukturen; 162a = Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen 9-((Anthryl)methylacetat)anthracenen (162); 163a = Wasserstoffbrückenbindung zwischen	125
Abbildung 3.93: Darstellung der Amid-funktionalisierten Anthracenderivate 133 , 134 und 143 .	125
Abbildung 3.94: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid (133).	126
Abbildung 3.95: ¹ H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz aus der Cycloaddition von	126
Abbildung 3.96: Ausschnitt des H,H-NOESY-Spektrums von	127
Abbildung 3.97: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134).	128
Abbildung 3.98: ¹ H-NMR-Spektrum der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134).	129
Abbildung 3.99: Nummerierung der Protonen der beiden Produkte der Photodimerisierung von	130
Abbildung 3.100: H,H-COSY-Spektrum der Photodimerisierung von 2-Phenoxy-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (134).	131
Abbildung 3.101: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 2-Bromo-N-(anthracen-9-ylmethyl)acetamid (143) zu 9,10[9',10']Anthracenoanthracen-9,16(10H,11H)dimethyl-2-bromoacetamid (hh-155).	132

Abbildung 3.102: Schematische Darstellung der Photodimerisierung von 9-Anthraldehyd (164).	133
Abbildung 3.103: Darstellung der Polarisierung in 9-Anthraldehyd (164).	133
Abbildung 3.104: Schematische Darstellung der Cycloaddition von N-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (169).	135
Abbildung 3.105: ¹ H-NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs aus der Cycloaddition	136
Abbildung 3.106: Ausschnitt des H,H-NOESY-Spektrums der isolierten Substanz aus der Photodimerisierung	137
Abbildung 4.1: Strukturen der wasserlöslichen Systeme nach Okura et al. ^[206,207]	142
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Elektronentransfers und der der photosensibilisierten Wasserstoffentwicklung	143
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Synthese von	145
Abbildung 4.4: Synthesestrategie für die Herstellung von	146
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Synthese von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (168).	146
Abbildung 4.6: ¹ H-NMR-Spektrum von 4-(Anthracenylmethoxy)benzaldehyd (168).	147
Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Synthese von	152
Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (181-R⁴).	153
Abbildung 4.9: ¹ H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(3-Methoxyphenyl)porphyrin (181-R⁴).	153
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung von mTOHPP (29).	154
Abbildung 4.11: ¹ H-NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(3-Hydroxyphenyl)porphyrin (29).	154
Abbildung 4.12: Synthesemethode nach Lindsey et al. ^[231]	159
Abbildung 4.13: Reaktionsschema für die Testreaktionen der Dipyrromethan-Synthese.	159
Abbildung 4.14: ¹ H-NMR-Spektrum von 5-Phenyldipyrromethan (22).	162
Abbildung 4.15: ¹ H-NMR-Spektrum von 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (183).	163
Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Dipyrromethansynthese	163

Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Synthese von 5-(4-Hydroxyphenyl)dipyrromethan (185).	164
Abbildung 4.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (185).	164
Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der Williamson Ethersynthese an 5-(4-Hydroxyphenyl)-dipyrromethan (185) zur	165
Abbildung 4.20: Synthese Schema zur Herstellung von 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (187), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (188) und	166
Abbildung 4.21: Syntheschema zur Herstellung von Dipyrrylmethan (186).	167
Abbildung 4.22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dipyrrylketon (190).	167
Abbildung 4.23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dipyrrylmethan (186).	168
Abbildung 4.24: Syntheschema zur Herstellung von 5,15-Bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (193)	170
Abbildung 4.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (194).	171
Abbildung 4.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (193).	172
Abbildung 4.27: Syntheschema zur optimierten Herstellung von 5,15-Bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (193).	174
Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der Synthese	175
Abbildung 4.29: Syntheschema zur Herstellung von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (198).	176
Abbildung 4.30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-(3-(Benzylthio)propoxy)benzaldehyd (198).	177
Abbildung 4.31: Schematische der Darstellung der Synthese von	177
Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Synthesestrategien zur Herstellung funktionalisierter Thiopropoxyphenylporphyrine 197-R¹⁻⁴ und 199-R¹⁻⁴ .	178
Abbildung 4.33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(4-(3-(Benzylthio)propoxy)phenyl)porphyrin (199-R⁴).	179
Abbildung 4.34: Schematische Darstellung der Synthese von	182
	499

Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Synthese von	183
Abbildung 4.36: ^1H -NMR-Spektrum von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (171).	184
Abbildung 4.37: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4-[1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxybenzaldehyd (171).	185
Abbildung 4.38: Schematische Darstellung der Synthese von	185
Abbildung 4.39: Huisgen-Cycloaddition an 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrin (61-R⁴) zur Bildung	186
Abbildung 4.40: ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Kupfer (Cu-61-R⁴).	187
Abbildung 4.41: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-Propoxyphenylporphyrinato-Zink (Zn-61-R⁴).	188
Abbildung 4.42: Schematische Darstellung der Synthese von	188
Abbildung 4.43: Synthesepfad zur Herstellung eines NHC-Kupferkatalysators 207 .	189
Abbildung 4.44: ^1H -NMR-Spektrum 4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-imidazol (206).	190
Abbildung 4.45: ^1H -NMR-Spektrum von [1,3-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]bromocuprat (207).	191
Abbildung 4.46: Schematische Darstellung der Synthese von	192
Abbildung 4.47: Schematische Darstellung der Porphyrinsynthesen von	193
Abbildung 4.48: 5,10,15,20-tetrakis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)benzamid)]porphyrin (211-R⁴).	194
Abbildung 4.49: Schematische Darstellung der Synthese von N-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (169).	194
Abbildung 4.50: ^1H -NMR-Spektrum von N-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (169).	195
Abbildung 4.51: Ausschnitt des H,H-COSY-NMR-Spektrums von N-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (169).	196
Abbildung 4.52: Nummerierung der Protonen von N-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-formylbenzamid (169)	196
Abbildung 4.53: Schematische Darstellung der Synthese von	197
Abbildung 4.54: Schematische Darstellung der Adler-Longo-Synthese von	198

Abbildung 4.55: ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis(4-Carboxyphenyl)porphyrin (235-R⁴).	198
Abbildung 4.56: Schematische Darstellung der Synthese von	199
Abbildung 4.57: ^1H -NMR-Spektroskopie des isolierten Feststoffs aus der Reaktion von	200
Abbildung 4.58: Darstellung der unterschiedlichen β -Protonen an	201
Abbildung 4.59: Darstellung der eingesetzten Dipyrrromethane.	202
Abbildung 4.60: Syntheschema zur Herstellung der bis-substituierten Porphyrine	202
Abbildung 4.61: Syntheschema zur Herstellung von	203
Abbildung 4.62: ^1H -NMR-Spektrum von Aldehyd N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-(4-formylphenoxy)acetamid (170).	204
Abbildung 4.63: Schematische Darstellung der Williamson-Ethersynthese zur Herstellung	205
Abbildung 4.64: ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-[4-((Ethoxycarbonyl)methoxy)phenyl]porphyrin (219-R⁴).	206
Abbildung 4.65: Syntheschema zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis[4-(2-Phenoxyessigsäure)]porphyrin (220-R⁴).	207
Abbildung 4.66: Syntheschema zur Herstellung von	207
Abbildung 4.67: 5,10,15,20-tetrakis(4-(Ethinyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (223-R⁴).	227
Abbildung 4.68: Syntheschema zur Herstellung von	228
Abbildung 4.69: Syntheschema zur Herstellung von 4-(Anthracen-9-ylethinyl)benzaldehyd (139)	228
Abbildung 4.70: ^1H -NMR-Spektrum von 4-(Anthracen-9-ylethinyl)benzaldehyd (166).	229
Abbildung 4.71: Syntheschema zur Herstellung von 4-(Anthracen-9-ylethinyl)benzaldehyd (166)	230
Abbildung 4.72: Syntheseroute zur Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis-(4-(Ethinyl-9'-anthracenyl)phenyl)porphyrin (223-R⁴) an praefunktionalisierten Porphyrinen.	231
Abbildung 4.73: ^1H -NMR-Spektrum von meso-5,10,15,20-tetrakis[4-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl]porphyrin (228-R⁴).	232
	501

- Abbildung 4.74:** ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-(4-Ethynylphenyl)porphyrin
(229-R⁴). 233
- Abbildung 4.75:** Schematische Darstellung des letzten Syntheseschritts der Herstellung
von 234
- Abbildung 4.76:** MALDI-TOF-Massenspektrum des isolierten Feststoffs aus der
Sonogashira-Kupplung von 235

10 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1: Statistische Produktverteilung für eine Williamson-Ethersynthese an tetra-Hydroxyphenylporphyrin (5) in Abhängigkeit vom Verhältnis von 5 zu einem Alkylierungsmittel ^[26]	4
Tabelle 2.1.: Ergebnisse der tetra-Substitution nach Senge et al. ^[56]	14
Tabelle 2.2: Ergebnisse der mono-Substitution (53-R¹) nach Senge et al. ^[25]	20
Tabelle 2.3: Williamson-Ethersynthese an TOHPP 5 mit 1-Brompentan (57) als Alkylierungsmittel	39
Tabelle 2.4: Williamson-Ethersynthese an TOHPP 5 mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln	40
Tabelle 2.5: Williamson-Ethersynthese an TOHPP 5 mit unterschiedlichen Alkylierungsmitteln in DMF, MeOH und DMSO bei 25 und 30 °C	41
Tabelle 2.6: Löslichkeiten der Porphyrine	43
Tabelle 3.1: Übersicht der hh- und ht-Verhältnisse nach den Ergebnissen von Tung et al. ^[102-104]	57
Tabelle 3.2: Literaturbekannte Umhalogenierungsmethoden	63
Tabelle 3.3: Übersichtstabelle zur Charakterisierung einiger Anthracenderivate	74
Tabelle 3.4: Optimierung der Thiol-En-Klick-Reaktion von Benzylmercaptan (131) mit Allyloxybenzol (129).	85
Tabelle 3.5: Produktausbeuten der Synthese von 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-4-(phenoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (135) nach verschiedenen Reaktionszeiten.	90
Tabelle 3.6: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81) in Methanol	101
Tabelle 3.7: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81) in weiteren Lösungsmitteln	102
Tabelle 3.8: Cycloaddition von 9-Hydroxymethylantracen (81) unter veränderten Reaktionsbedingungen	103
Tabelle 3.9: Übersicht der durchgeführten Photodimerisierungsreaktionen der Anthracenderivate	105
Tabelle 3.10: Übersicht der durchgeführten Cycloadditionsreaktionen zur Prüfung des Einflusses auf die Regioselektivität sterisch hindernder Substituenten	106

Tabelle 3.11: Charakteristika einiger Cyclomere und die erzielten Ausbeuten der Cycloadditionen	107
Tabelle 3.12: Übersicht der orientierenden Experimente zur Cycloaddition von Anthracenderivaten mit wechselwirkenden Substituenten	118
Tabelle 3.13: Übersicht der Anthrylbenzaldehyde, dessen photochemische Cycloaddition untersucht werden sollte	134
Tabelle 3.14: Ergebnisse der Cycloaddition von Anthracenyl-substituierten Benzaldehyden	138
Tabelle 4.1: Optimierung der Williamson Ethersynthese zur Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (178-R⁴)	149
Tabelle 4.2: Spektroskopische Daten der Ausgangssubstanzen für die Synthese von 5,10,15,20-tetrakis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)-phenyl)porphyrin (178-R⁴) sowie die publizierten Daten der ¹ H-NMR-Spektroskopie von 163-R⁴ nach Wang et al. ^[226]	151
Tabelle 4.3: Testreaktionen zur Ermittlung der Synthesevorschrift für die Herstellung von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (179-R⁴)	156
Tabelle 4.4: NMR-spektroskopische Daten der Edukt 111 und 29 , sowie die publizierten Daten von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (179-R⁴)	157
Tabelle 4.5: Theoretische und praktische Werte der Elementaranalyse von 5,10,15,20-tetrakis(3-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)porphyrin (164-R⁴)	158
Tabelle 4.6: Aus der Literatur erhaltene Synthesestrategien	160
Tabelle 4.7: Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (22) und 5-(4-Methoxyphenyl)dipyrromethan (183) unter der Verwendung verschiedener Synthesemethoden und die bei der Synthese erhaltenen Ausbeuten	160
Tabelle 4.8: Durchgeführte Porphyrinsynthese zur Synthese von 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis-phenylporphyrin (187), 5,15-bis(4-(Anthracen-1-ylmethoxy)phenyl)-10,20-bis(4-methoxyphenyl)porphyrin (188) und 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)porphyrin (189).	169
Tabelle 4.9: Versuche zur Optimierung der Synthese von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (194) durch Veränderung der Reaktionszeit.	173

Tabelle 4.10: Versuche zur Optimierung der Synthese von 5,15-bis(4-Methoxyphenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin (176) durch Veränderung der Reaktionstemperatur.	173
Tabelle 4.11: Thiol-En-Klick-Reaktion an meso-Allyloxyporphyrinen (60-R¹⁻⁴)	179
Tabelle 4.12: Optimierungsversuche für die Thiol-En-Klick-Reaktion von meso-Allyloxyphenylporphyrinen	180
Tabelle 4.13: Daten aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221) einschließlich einer möglichen Zuordnung.	213
Tabelle 4.14: Kreuzkupplungstabelle für das H,H-COSY-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221)	215
Tabelle 4.15: Kreuzkupplungstabelle zum HSQC-NMR-Spektrum von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221)	220
Tabelle 4.16: Kreuzkupplungstabelle zur Analyse des HMBC- und HSQC-Spektrums von 5,15-bis[4-(N-(Anthracen-9-ylmethyl)-2-phenoxyacetamid)]-10,20-phenylporphyrin (221)	222

11 LITERATURVERZEICHNIS

1. The Porphyrin Handbook, *Academic Press*, San Diego, **2000**.
2. O. Warburg: *The Enzyme Problem and Biological Oxidations*. In: *Bulletin of the Johns Hopkins Hospital*. Band 46, **1930**, S. 341-358.
3. M.O. Senge, M. Fazekas, E.G. Notaras, W.J. Blau, M. Zawadzka, O.B. Locos, E.M. Ni Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2737-2774.
4. U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471-1507.
5. V. Cleave, G. Yahiloglu, P. Le Barny, D.H. Hwang, A.B. Holmes, R.H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 44-47.
6. K. Kalyanasundaram, N. Vlachopoulos, V. Krishnan, A. Monnier, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2342-2347.
7. L. Schmidt-Mende, W.M. Campbell, Q. Wang, K.W. Jolley, D.L. Officer, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1253-1258.
8. T. Hasobe, H. Imahori, P.V. Kamat, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14962-14963.
9. T. Hasobe, H. Imahori, P.V. Kamat, T.K. Ahn, S.K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1216-1228.
10. H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1809-1818.
11. C.-C. You, R. Dobraza, C. Saha-Möller, F. Würthner, *Supermolecular Dye Chemistry*, Berlin Springer Verlag, **2005**, pp. 39-82.
12. F. Diederich, *Chem. Commun.* **2001**, 3, 219-227.
13. L.J. Zhiand, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1472-1472.
14. A.C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5592-5629.
15. D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 735-745.
16. L. Karki, F.W. Vance, J.T. Hupp, S.M. LeCours, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2606-2611.
17. S.M. LeCours, S.G. DiMaggio, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11854-11864.
18. S.M. LeCours, H.W. Guan, S.G. DiMaggio, C.H. Wang, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1497-1503.

19. A. Forneli, M. Planells, M.A. Sarmentero, E. Martinez-Ferrero, B.C. O'Regan, P. Ballester, E. Palomares, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1652-1652.
20. J. S. Lindsey, R.W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828-836.
21. N. Aratani, A. Osuka, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4213-4216.
22. P.N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R.T. Aplin, E. Williams, H.L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, *8*, 909-910.
23. F.C. Grozema, C. Houarner-Rassin, P.Prins, L.D.A. Siebbeles, H.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13370-13371.
24. M. Zhu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2295-2302.
25. L. Rogers, E. Burke-Murphy, M.O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *20*, 4283-4294.
26. F.Z. Dörwald, *Side Reactions in Organic Synthesis*, Weinheim, Wiley-VCH, **2005**, 333-353.
27. C.-H. Tung, J.-Q. Guan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5857-5862.
28. D.-Y. Wu, L.-P. Zhang, L.-Z. Wu, B.-J. Wang, C.-H. Tung, *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 1281-1283.
29. D.-Y. Wu, B. Chen, X.-G. Fu, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1075-1077.
30. G. McSkimming, J.H.R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M. E. Light, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3331-3342.
31. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010-2011.
32. P. Rothmund, *J. Am. Soc.* **1936**, *58*, 625-627.
33. J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
34. J.P. Celli, B.Q. Spring, I. Rizvi, C.L. Evans, K.S. Samkoe, S. Verma, B.W. Pogue, T. Hasan, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2795-2838.
35. V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, D.H. Hwang, A.B. Holmes, R.H.Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 44-47.
36. D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890-1898.
37. M.R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921.
38. E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ehteve, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 573-573.

39. P. Fackler, C. Berthold, F. Voss, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15911-15913.
40. H. Fischer, K. Zeile, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, *483*, 266-271.
41. H. Fischer, M. Neber, *Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *496*, 1-26
42. R.B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 651-662
43. G.P. Arsenault, E.S. Bullock, F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389
44. A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *32*, 476-476.
45. A.D. Adler, F.R. Longo, W.D. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149.
46. S. Hatscher, M.O. Senge, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 157-160.
47. A. Boudif, M. Momenteau, *Chem. Commun.*, **1994**, *0*, 2069-2070.
48. M.O. Senge, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1943-1960.
49. J.S. Lindsey, *The Porphyrin Handbook, Vol. 6*, New York, Academic Press, **2000**; pp. 46-112.
50. M.O. Senge, Y.M. Shaker, M. Pintea, C. Ryppa, S.S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2*, 237-258.
51. M.O. Senge, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1943-1960.
52. W.M. Sharman, J.E. Van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441-453.
53. M.O. Senge, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 733-743.
54. N.N. Sergeeva, V.L. Pablo, M.O. Senge, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2637-2640.
55. S. Horn, B. Cundell, M.O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2562-2565.
56. M.O. Senge, C. Ryppa, M. Fazekas, M. Zawadzka, K. Dahms, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13562-13573.
57. C.J. Chang, Y.Q. Deng, C.N. Shi, C.K. Chang, F.C. Anson, D.G. Nocera, *Chem. Commun.* **2000**, *0*, 1355-1356.
58. M.O. Senge, W.W. Kalisch, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **1996**, *0*, 2149-2150.
59. P.D. Harvey, C. Stern, C.P. Gros, R. Guilard, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 401-428.
60. Y. Mikata, T. Sawaguchi, T. Kakuchi, M. Gottschaldt, U.S. Schubert, H. Ohi, S. Yano, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *4*, 663-671.

61. K.W. Pollak, E.M. Sanford, J.M.J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519-527.
62. M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, *18*, 1771-1782.
63. D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205.
64. M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. Ni Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2737-2774.
65. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, K. J. Prashar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *0*, 1921-1923.
66. J.-H. Chou, Kosal, M. E.; Nalwa, H. S.; Rakow, N. A.; Suslick, K. S. *In The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: New York, **2000**; Vol. 6, pp. 43-131.
67. E. Scamporrino; P. Mineo, D. Vitalini, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3705-3713.
68. L. Smykalla, P. Shukrynau, C. Mende, R. Ruffer, H. Lang, M. Hietschold, *Surface Science* **2017**, *628*, 92-97.
69. L.-W. Zhu, L.-S. Wan, J. Jin, Z.-K. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *177*, 6185-6194.
70. S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch: *Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole-Synthetic Metals* **1989**, *31*, 3, 311-318.
71. S. Smeets, H. Roex, W. Dehaen, *ARKIVOC* **2003**, *4*, 83-92.
72. P.H. Hynninen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, *5*, 669-678.
73. T. Fukui, Sh. Kawai, S. Fujinuma, Y. Matsushita, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 493-499.
74. P. Ma, Y. Chen, H. Wang, Y. Zhang, Y. Gao, J. Jiang, *Synthetic Metals*, **2010**, *160*, 510-515.
75. J. Braun, H.-H. Limbach, P.G. Williams, H. Morimoto, D.E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7231-7232.
76. H.D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145-172.
77. D.O. Cowan, R.L. Drisko: *Elements of Photochemistry*, New York, Plenum Press, **1976**, Chap. 2.
78. H. D. Roth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1193-1207.
79. Robert B. Woodward, Roald Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Weinheim, Verlag Chemie, **1970**.
80. H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne: *Photochromism, Molecules and Systems*, Amsterdam, Elsevier, **1990**, 561-630.

81. S. McN. Sieburth, N. T. Cunard, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6251-6282.
82. S. Paul, S. Stein, W. Knoll, K. Müllen, *Acta Polymer.* **1996**, *47*, 67-73.
83. G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 609-612.
84. P. von Raguk Schleyer, H. Jiao, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209-218.
85. J. Daub, M. Beck, A. Knorr, H. Spreitzer, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1399-1404.
86. M. Irie, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1367-1371.
87. A. P. de Silva, C. P. McCoy, *Chem. Ind.* **1994**, *24*, 992-996.
88. G. McSkimming, J.H.R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M.E. Light, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3331-3342.
89. Y. Molard, D.M. Bassani, J.P. Desvergne, N. Moran, J.H.R. Tucker, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8523-8531.
90. A. Coskun, M. Banaszak, R.D. Astumian, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30.
91. A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9089-9099.
92. M.R. Panman, P. Bodis, D.J. Shaw, B.H. Bakker, A.C. Newton, E.R. Kay, A.M. Brouwer, W.J. Buma, D.A. Leighand, S. Woutersen, *Science* **2010**, *328*, 1255.
93. H. Zhang, B. Zhou, H. Li, D. Quand, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2091-2098.
94. H. Zhang, X. Kou, Q. Zhang, D. Qu, H. Tian, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4051-4060.
95. L. Scarpantonio, A. Tron, C. Destribats, P. Godard, N.D. McClenaghan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3981-3983.
96. T. Ogoshi, D. Yamafuji, T. Yamagishi, A.M. Brouwer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5468-5470.
97. E.J. Bowen, K.K. Rogagti, *Discuss. Faraday Soc.* **1953**, *14*, 146-150
98. H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.P. Desvergne, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2633-2648.
99. R. Lalande, R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 144-147.
100. D.M. Ratner, E.W. Adams, M.D. Disney, P.H. Seeberger, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 1375-1383.
101. A. Castellan, R. Lapouyade, H. Bouase-Laurent, J.Y. Lallemand, *Tetrahedron Letters* **1975**, *29*, 2467-2470.
102. C.-H. Tung, J.-Q. Guan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5857-5862.

103. D.-Y. Wu, L.-P. Zhang, L.-Z. Wu, B.-j. Wang, C.-H. Tung, *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 1281-1283.
104. D.-Y. Wu, B. Chen, X.-G. Fu, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1075-1077.
105. T. Wolff, *J. Photochem.* **1981**, *16*, 343-346.
106. T. Wolff, N. Müller, G. von Büнау, *J. Photochem.* **1983**, *22*, 61-70.
107. T. Wolff, N. Müller, *J. Photochem.* **1983**, *23*, 131-140.
108. A. Schutz, T. Wolff, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **1997**, *109*, 251-251.
109. M.J. Moreno, I.M.G. Lourtie, E. Melo, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18192-18200.
110. F. C. De Schryver, N. Boens, J. Put: *Advances in Photochemistry*; New York, Wiley, **1979**; Vol. 11, p. 489.
111. F.C. De Schryver, N. Boens, J. Huybrechts, J. Daemen, M. De Brackeleire, *Pure Appl.Chem.* **1977**, *49*, 237-237.
112. H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2633-2648.
113. D.O. Cowan, R.L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*; Plenum: New York, **1976**; p 37.
114. H.-D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145-172.
115. H.D. Becker, V. Langer, H.-C. Becker, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6394-6396.
116. T. Wolff, B. Klaussner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *59*, 31-94.
117. H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, In *Photochromism: Molecules and Systems*; H. Durr, H. Bouas-Laurent, Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1990**; Chapter 4, p 561.
118. G. Kaupp, In *Advances in Photochemistry*; D.C. Neckers, D.H. Volman, G. von Büнау, Eds.; John Wiley & Sons: New York, **1995**; Vol. 19, p 119.
119. Y. Mori, Y. Horikoshi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1755-1761.
120. T. Noh, H. Lim, H. Chem. Lett. **1997**, 495-496.
121. E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286.
122. E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310-337.
123. E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628-648.
124. E. Hückel, In *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen.*: Verlag Chem.: Berlin, **1938**, pp.77-85.
125. H. Hock, F. Ernst, *Chemische Berichte* **1959**, *92*, 2732-2740.

126. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
127. K. Sonogashira; *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46-49.
128. K. Nikitin, H. Müller-Bunz, P.J. Guiry, M.J. McGlinchey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, *880*, 1-6.
129. M. Shao, P. Dongare, L.N. Dawe, D.W. Thompson, Y. Zhao, *Organic Letters* **2010**, *12*, 3050-3053.
130. M. Hapke, K. Kral, A. Spannberg, *Synthesis* **2011**, *4*, 642-652.
131. H. Suzuki, A. Kondo, M. Inouye, T. Ogawa, *Synthesis* **1986**, *2*, 121-122.
132. I. Bylinska, M. Wierzbicka, C. Czaplewski, W. Wiczak, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 45-56.
133. T. Laue, A. Plagens: *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*. 5. Auflage. Teubner, Wiesbaden **2006**, p. 320-324.
134. N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866-867.
135. N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437-3440.
136. C. Teng, X. Yang, Ch. Yang, Sh. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9101-9110.
137. Ch. Fowelin, B. Schüpbach, A. Terfort, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *6*, 1013-1017.
138. N. Mase, T. Ando, F. Shibagaki, A. Sugita, T. Narumi, M. Toda, N. Watanabe, F. Tanaka, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 1946-1948.
139. M.D. Singh, A. Ningombam, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2010**, *49B*, 77-83.
140. STERLING DRUG INC., **1956**. Substituted 9-(aminomethyl)anthracenes. Erfinder: Wm.T. Hunter und J.S. Buck. **14.02.1956**. Anmeldung: **14.02.1956**. *US Patentschrift US 2734920*.
141. M. Hartmann, M. Raethe, *Zeitschrift für Chemie* **1979**, *10*, 373-374.
142. R.A. Gardner, J.-G. Delcros, F. Konate, F. Breitbeil III., B. Martin, M. Sigman, M. Huang, O. Phanstiel IV., *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6055-6069.
143. E. Teodori, S. Die, P. Quidu, R. Budriesi, A. Chiarini, A. Garnier-Suillerot, F. Gualtieri, D. Manetti, M.N. Romanelli, S. Scapecchi, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 1687-1697.
144. M. Maddani, K.R. Prabhu, *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 4526-4530.
145. J. Rigaudy, A.M. Seuleiman, K.C. Nguyen, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3143-3150.

146. E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1497-1505.
147. A. Bach, J.N.N. Eildal, N. Stuhr-Hansen, R. Deeskamp, M. Gottschalk, S.W. Pedersen, A.S. Kristensen, K. Strømgaard, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 1333-1346.
148. R. Leardini, D. Nanni, G.F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, E. Foresti, P. Palmieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7723-732
149. Smith, M. B., March, J., In *Advanced organic chemistry: Reaction, mechanism, and structure*. 5. Auflagen, Wiley: New York **2001**.
150. R. Gopalakrishnan, J.P. Jacob, R. Chirakandathil, P.A. Unnikrishnan, S. Prathapan, *Cogent Chemistry* **2015**, *1*, 1-9.
151. T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 646-657.
152. Eintrag zu 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropiononitril in der *GESTIS-Stoffdatenbank* des IFA, abgerufen am 10. Januar **2017**.
153. R. Huisgen, In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A., Ed.; Wiley: New York, **1984**, 1-176.
154. R. Huisgen, *Pure. Appl. Chem.* **1989**, *61*, 613-628.
155. P.H.Jacobson, Meyer, Victor, in *Allgemeine Deutsche Biographie, Vol.55, Historische Kommission beider Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, München, **1910**, pp. 833-841.
156. D.E. Applequist, R.L. Litle, E.C. Friedrich, R.E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 452-456.
157. K.L.Servis, F.R.Jerome, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1537-1538.
158. D.R. Boyd, P.B. Coulter, R. Hamilton, N.T. Thompson, N.D. Sharma, M.E. Stubbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, *10*, 2123-2127.
159. T. Matsushita, Sh. Koseki, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13493-13498.
160. M.O. Sinnokrot, E.F. Valeev, C.D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
161. O.M. Sinnokrot, D.C. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656-10668.
162. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchamaru, M. Mikami, K.J. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.
163. W. Wang, M. Pitonak, P. Hobza, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2107-2111.
164. R.A. DiStasio Jr., G. von Helden, R.P. Steele, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 277-283.

165. J. Rezac, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1835-1840.
166. O. Bludsky, M. Rubes, P. Soldan, P. Nachtigall, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114102-114111.
167. S. Tsuzuki, T. Uchimarui, M. Mikami, K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 206-210.
168. T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 27-32.
169. R.A. Distasio, G. von Helden, R.P. Steele, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 277-283.
170. E.C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K.S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3446-3457.
171. M. Pitonak, P. Neogradi, J. Rezac, P. Jurecka, M. Urban, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1829-1834.
172. M.O. Sinnokrot, C.D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7690-7697.
173. A. von Avoird, R. Podeszwa, K. Szalewicz, C. Leforestier, R. von Harrevelt, P. R. Bunker, M. Schnell, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8149-8149.
174. P. Hobza, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500-3506.
175. J.-H. Lamm, J. Horstmann, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel, Y.A. Zhabanov, N.V. Tverdova, A.A. Otlyotov, N.I. Giricheva, G.V. Girichev, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8893-8905.
176. M. Kim, J.N. Hohman, Y. Cao, K.N. Houk, H. Ma, A.K.-Y. Jen, P.S. Weiss, *Science* **2011**, *331*, 1312-1315.
177. Y.B. Zheng, J.L. Payton, T.-B. Song, B.K. Pathem, Y. Zhao, H. Ma, Y. Yang, L. Jensen, A.K.-Y. Jen, P.S. Weiss, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5362-5368.
178. J. Tanabe, D. Taura, N. Ousaka, E. Yashima, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10822-10832.
179. H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 75-77.
180. R.O. Campbell, R.S.H. Liu, *Mol. Photochem.* **1974**, *6*, 206-207.
181. A. Massarotti, S. Aprile, V. Mercalli, E. Del Grosso, G. Grosa, G. Sorba, G.C. Tron, *ChemMedChem* **2014**, *9*, 2497-2508.
182. W.-Q. Fan, A. R. Katritzky in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: Five-Membered Rings with More than Two Heteroatoms and Fused Carbocyclic*

- Derivatives, Vol. 4* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Washington DC, **1996**, pp. 1–126.
183. V.D. Bock, H. Hiemstra, J.H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51-68.
184. H.C. Kolb, K.B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
185. F.C. De Schryver, L. Anand, G. Smets, J. Switten, *Polym. Letters* **1971**, *9*, 777-780.
186. F.D. Greene, S.L. Misrock, J.R. Wolfe, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3852-3855.
187. S. Karthikeyan, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 4495-4498.
188. G. Leuschner, K. Pfordte, P.D.R.K. Pohle, *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1959**, *622*, 6-9.
189. F. D'Souza, O. Ito, *Chem. Commun.* **2009**, *33*, 4913-4928.
190. F. D'Souza, O. Ito, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 86-96.
191. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, F. D'Souza, J.L. Sessler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9801-9815.
192. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4575-4587.
193. G. Bottari, G. de la Torre, D.M. Guldi, T. Torres, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768-6816.
194. D.M. Guldi, R.D. Costa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1489-1501.
195. M.R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921.
196. G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453-2477.
197. P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7729-7744.
198. K.G. Thomas, P.V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 888-898.
199. P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834-2860.
200. M. Graetzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376-384.
201. M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, *33*, 6458-6467.
202. F. Wang, W.-G. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 407-416.
203. P.A. Brugger, P. Cuendet, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2923-2927.
204. A.J. Bard, M.A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141-145.
205. Y. Amao, T. Hiraishi, I. Okura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *126*, 21-26.
206. Y. Amao, I. Okura, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2002**, *17*, 9-21.
207. H. Ozawa, M.-A. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926-4927.

208. R. Okazaki, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2009**, 31, 6127-6133.
209. M. Zhu, Y. Lu, Y. Du, J. Li, X. Wang, P. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 4298-4304.
210. M. Zhu, Z. Li, Y. Du, Z. Mou, P. Yang, *ChemCatChem* **2012**, 4, 112-117.
211. L. Zhang, Y. Lu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 540-546.
212. M. Zhu, M. Han, Y. Du, P. Yang, X. Wang, *Dyes Pigm.* **2010**, 86, 81-86.
213. M. Zhu, Y. Dong, Y. Du, Z. Mou, J. Liu, P. Yang, X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4367-4374.
214. L.L. Tinker, N.D. McDaniel, P.N. Curtin, C.K. Smith, M.J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8726-8732.
215. H. Kotani, T. Ono, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1487-1492.
216. X. Zhang, Z. Jin, Y. Li, S. Li, G. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2630-2635.
217. M. Zhu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2295-2302.
218. Y. Liu, J. Jin, H. Deng, Y. Zheng, Ch. Yu, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7952-7957.
219. M. Sirish, B.G. Maiya, *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1995**, 85, 127-135.
220. T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 186-190.
221. A.C. Benniston, A. Harriman, *Mater. Today* **2008**, 11, 26-34.
222. K.G. Thomas, P.V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 888-898.
223. T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 186-190.
224. E.E. Dueno, F. Chu, S.-I. Kim, K.W. Jung, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1843-1846.
225. M.W. Hosseini, J.M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3525-3527.
226. B.K. Vriesema, J. Buter, R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 110-113.
227. M. Sirish, B.G. Maiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 85, 127-135
228. H. Sharghi, A.H. Nejad, *Tetrahedron* **2004**, 60, 1863-1868.
229. R. Bonnett, G. Martínez, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2013-2016.
230. P.D. Rao, S. Dhanalekshmi, B.J. Littler, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7323-7344.

231. B.J. Littler, M.A. Miller, C.-H. Hung, R.W. Wagner, D.F. O'Shea, P.D. Boyle, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
232. E.N. Durantini, J.J. Silber, *Synthetic Communications* **1999**, *29*, 3353-3368.
233. T. Rohand, E. Dolusic, T.H. Ngo, W. Maes, W. Dehaen, *ARKIVOC* **2007**, *X*, 307-324.
234. R.W. Boyle, Ch. Bruckner, J. Posakony, B.R. James, D. Dolphin, *Org. Synth.* **1999**, *76*, 287.
235. A. Wiehe, Y.M. Shaker, J.C. Brandt, S. Mebs, M.O. Senge, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5535-5564.
236. M.J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2405-2413.
237. A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem* **1967**, *32*, 476-476.
238. Eintrag zu 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropiononitril in der *GESTIS-Stoffdatenbank* des IFA, abgerufen am 10. Januar **2017**.
239. A.M. Egorov, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 664-675.
240. G. Rippen: *Handbuch der Umweltchemikalien*. Stand: **1990**; Loseblattsammlung in 3 Ordnern, 3. Auflage, ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, **1991**.
241. S. Díez-Gonzalez, A. Correa, L. Cavallo, S.P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7558-7564.
242. M. Hans, L. Delaude, *Org. Synth.* **2010**, *87*, 77-87.
243. A.J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H.A. Craig, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
244. L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A.F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749-759.
245. Y. Ma, C. Song, W. Jiang, Q. Wu, Y. Wang, X. Liu, M.B. Andrus, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3317-3319.
246. T.W. Funk, J.M. Berlin, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840-1846.
247. S. Díez-González, E.C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E.D. Stevens, A.M.Z. Slawin, S.P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595-7606.
248. J. Luo, L.-F. Chen, P. Hu, Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4184-4191.
249. G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.

250. J. Shanmugapriya, S. Singaravadivel, G. Sivaraman, D. Chellappa, *ACS Omega* **2018**, *3*, 12341-12348.
251. W. L. F. Armarego, *C. C. Purification of Laboratory Chemicals*, Sixth Edition, 6th ed.; Butterworth-Heinemann, **2009**; pp. 760.
252. Eintrag zu Allylbromid in der *GESTIS-Stoffdatenbank* des IFA, abgerufen am 8. Januar **2018**.
253. M.A. Mercadante, Ch.B. Kelly, Ch. Lee, N.E. Leadbeater, *Org. Process. Res. Dev.* **2012**, *16*, 1064-1068.
254. E. Schreiner, T. Wilcke, T.J.J. Müller, *Synlett* **2016**, *27*, 379-382.
255. M. Pal, K. Parasuraman, K.R. Yeleswarapu, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 349-352.
256. X. Creary, A. Anderson, C. Brophy, F. Crowell, Z. Funk, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8756-8761.
257. K.R. Sathisha, S.A. Khanum, J.N. Narendra Sharath Chandra, F. Ayisha, S. Balahi, G.K. Marathe, S. Gopal, K.S. Rangappa, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 211-220.
258. I. Allous, S. Comesse, M. Sanselme, A. Daich,
259. K.L. Peterson, J.V. Dang, E.A. Weitz, C. Lewandowski, V.C. Pierre, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6013-6021.
260. X.-D. Yang, X.-H. Zeng, Y.-H. Zhao, X.-Q. Wang, Z.-Q. Pan, L. Li, H.-B. Zhang, *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 307-310.
261. J. Li, F. Xu, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2575-2577.
262. B. Alimenla, A. Kumar, L. Jamir, D. Sinha, U.B. Sinha, *Radiation Effects & Defects in Solids* **2006**, *161*, 687-693.
263. T. Zdobinsky, P.S. Maiti, R. Klajn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2711-2714.
264. H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5205-5213.
265. L. Gultierrez, C.A. Guarin, W. Rodriguez-Cordoba, J. Peon, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 12175-12183.
266. A.G. Finke, E.C. Elleby, M.J. Boyd, H. Weissman, J.S. Moore, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8897-8900.
267. A. Kannan, P. Rajakumar, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 51834-51840.
268. H.D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2956-2961.

269. L. Ma, C. Xie, Y. Ma, J. Liu, M. Xiang, X. Ye, H. Zheng, Z. Chen, Q. Xu, T. Chen, J. Chen, J. Yang, N. Qiu, G. Wang, X. Liang, A. Peng, S. Yang, Y. Wei, L. Chen, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2060-2068.
270. M. Guleria, T. Das, H. Dev Sarma, S. Banerjee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *307*, 1537-1544.
271. St. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551-8553.
272. G. Pelletier, W.S. Bechara, A.B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12817-12819.
273. Schenley Industries, Inc., **1954**. *Aromatic thiosemicarbazones*. Erfinder: H. Schmidt, R. Behnisch, F. Mietzsch. **26.01.1956**. Anmeldung: **26.01.1956**. *US Patentschrift US 2667509*.
274. M. Jurasek, S. Rimpelova, E. Kmonickova, P. Drasar, T. Ruml, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 7947-7954.
275. K. Lal, P. Yadav, A. Kumar, *Med. Chem. Res.* **2016**, *25*, 644-652.
276. K. Suzuki, A. Seno, H. Tanabe, K. Ueno, *Synth. Metals* **2004**, *143*, 89-96.
277. K. Singh, A. Sharma, S. Behal, P. Kaur, *Letters in Organic Chemistry* **2007**, *4*, 374-377.
278. X. Wang, H. Wang, Y. Yang, Y. He, L. Zhang, Y. Li, X. Li, *Macromolecules* **2010**, *43*, 709-715.
279. C.E. Anderson, S.I. Vagin, W. Xia, H. Jin, B. Rieger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6840-6849.
280. M.V. Tesakova, A.S. Semeikin, V.I. Parfenyuk, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 1-7.
281. A. Kumar, S. Maji, P. Dubey, G.J. Abhilash, S. Pandey, S. Sarkar, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 7287-7290.
282. J. Cabrera-González, E. Xochitiotzi-Flores, C. Viñas, F. Teixidor, H. García-Ortega, N. Farfán, R. Santillan, T. Parella, R. Núñez, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5021-5031.
283. P. M. R. Pereira, W. Rizvi, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, N. Berisha, R. Fernandes, J. P. C. Tomé, C. M. Drain, *Bioconjugate Chemistry* **2018**, *29*, 306-315.
284. Y. Liu, C.-F. Ke, H.-Y. Zhang, J. Cui, F. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 600-605.
285. J. Zhao, H.-Y. Zhang, H.-L. Sun, Y. Liu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4457-4464.

286. J. V. Hollingsworth, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, J. Sun, E. Lochner, M. G. H. Vincente, P. S. Russo, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 792-801.
287. A.Z. McDonald, N. Franssen, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *J. Organometal. Chem.* **2009**, *694*, 2153-2162.
288. Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7413-7419.
289. H. Chen, J. Zeng, F. Deng, X. Luo, Z. Lei, H. Li, *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 1-9.
290. M. Handayani, S. Gohda, D. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7655-7664.
291. S. Thakur, J.R. Smith, E.S. Tillman, N.A. Cohen, N.D. Contrella, *J. Polym. Science* **2008**, *46*, 6016-6022.
292. M. Horigushi, Y. Ito, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12286-12293.

