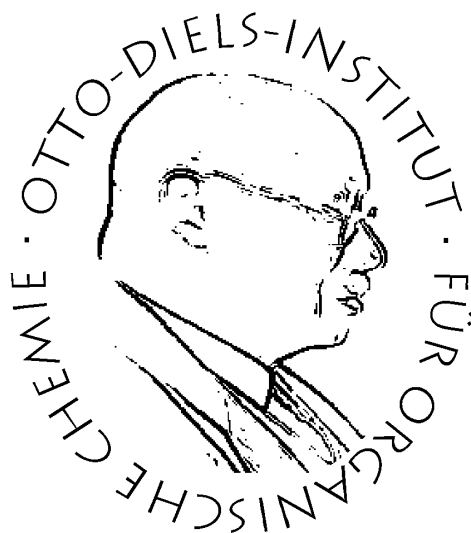


Design, Synthese und Charakterisierung von Hair-Clip-Porphyrinen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Florian Gutzeit

Otto Diels-Institut für Organische Chemie
Kiel, 2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuzek

Tag der mündlichen Prüfung: 20.08.2019
Zum Druck genehmigt: 20.08.2019

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von
September 2014 bis Juni 2019
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 677 – "Funktion durch Schalten"
und das Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gefördert.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, C. Näther und R. Herges, *Inorg. Chem.* **2019**, XX, XX–XX. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00348

F. Gutzeit, C. Näther und R. Herges, *Acta Cryst. E* **2019**, 75, 1180-1184.

A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tucek, M. Studniarek, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt und M. Gruber, *Nat. Nanotechnol.* **2019**, eingereicht.

Hiermit erkläre ich, Florian Gutzeit, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Dissertation ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges - durch mich eigenständig nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Sie hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Mir wurde kein akademischer Grad aberkannt. Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.

Kiel, 27. August 2019

Florian Gutzeit

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für das vielseitige und ambitionierte Thema, den Freiraum bei der Bearbeitung und unsere inspirierenden Diskussionen. Zudem danke ich ihm für die Möglichkeit, so zahlreiche nationale und internationale Tagungen besuchen und die Ergebnisse meiner Arbeit präsentieren zu dürfen. Schließlich danke ich für die Initiierung und Betreuung der zahlreichen Kooperationen, die dieses Projekt bereichert und zu einem noch größeren Erfolg geführt haben.

Bei Prof. Dr. Christian Näther bedanke ich mich für die vielen Kristallstrukturen und die hilfreichen Korrekturen und Diskussionen, die alle unsere Veröffentlichungen interessanter und schöner gemacht haben.

Allen Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilungen der AC und OC danke ich für ihren freundlichen, geduldigen und engagierten Einsatz bei der Messung der vielen Spektren und insbesondere bei Herausforderungen außerhalb der täglichen Routine.

Dem gesamten AK Herges danke ich für die tolle Zeit, die während und nach der Arbeitszeit nie langweilig wurde und an die ich immer mit Freude zurückdenken werde. Ich danke allen Besatzungen des Labors 217 in meiner Zeit für den Spaß, den Einsatz, die Begeisterung und die Freude, die wir jede Woche mit einem epischen Freitag gebührend gefeiert haben und ich hoffe, ich war euch stets ein guter König und Salamander!

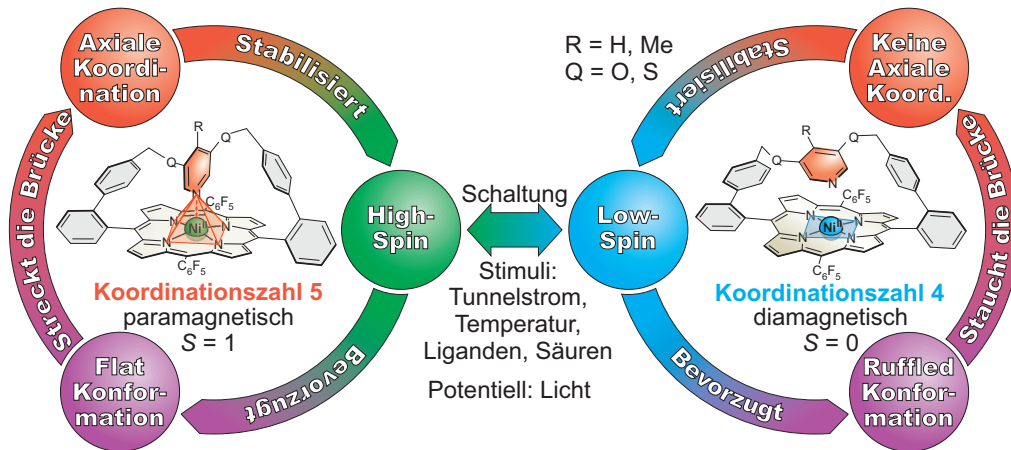
Ich danke Julia, Lisa, Darte, Tjorge, Eike, Leo und Shinichiro, die durch Praktika und Bachelorarbeiten zum Erfolg des Projektes beigetragen haben. Außerdem danke ich meinen Kooperationspartnern Gerald, Matthias, Axel, Natalia, Stefan, Alexander und Manuel für die vielen Experimente, spannenden Ergebnisse und ihren unermüdlichen Einsatz. Mein Dank geht auch an die fleißigen Korrekturleser Torsten, Christian, Lisa, Gernot und Jan.

Meinen Kommilitonen und Freunden danke ich für den Zusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung, ohne die vieles schwieriger oder unmöglich gewesen wäre. Ich danke Bene und Lisa für die vielen Spieleabende, an denen wir es noch mit jedem Monster oder Gangster aufgenommen haben, nur der Mann mit den roten Handschuhen macht mir noch Sorgen. Malte danke ich für eine unvergessliche Zeit und alles, was wir zusammen erleben durften und dürfen.

Meinen Eltern Jürgen und Sabine, meinem Bruder Tobias und meiner ganzen Familie danke ich aus tiefstem Herzen für die uneingeschränkte Unterstützung und so vieles mehr, ohne euch hätte ich es nicht geschafft. Und schließlich danke ich Lisa, danke für alles, von ganzem Herzen danke :).

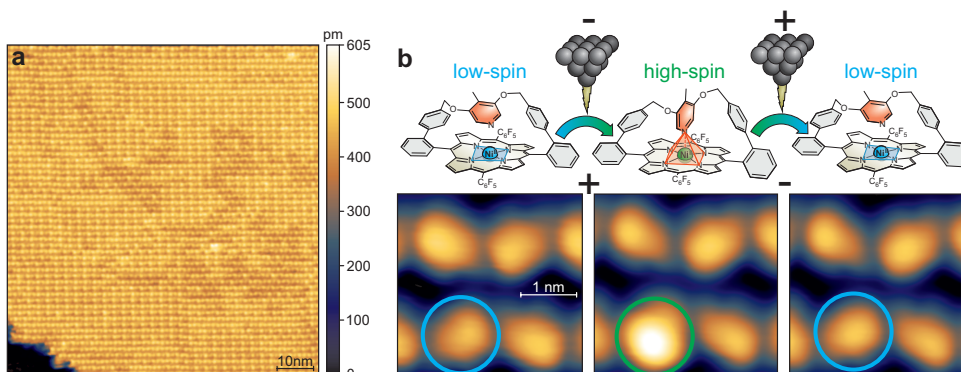
Kurzzusammenfassung

Der Spinzustand von Nickel(II)porphyrinen steht in engem Zusammenhang mit der Porphyrinkonformation und der Koordination axialer Liganden. Ein intramolekularer kooperativer Effekt zur Kontrolle der axialen Koordination soll durch die Kombination dieser Eigenschaften erzeugt und damit ein neuartiger molekularer Schalter erhalten werden.



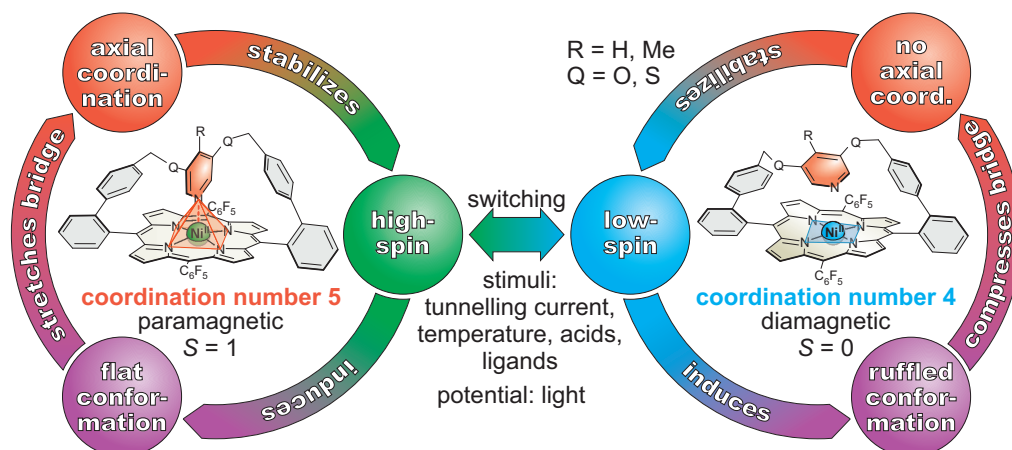
Die Kontrolle der axialen Koordination erfolgt durch eine starre Brücke, die eine Pyridineinheit enthält. Die Komplexe werden als Hair-Clip-Porphyrine bezeichnet, da die Bewegung bei der axialen Koordination an das Schließen einer Haarspange (*engl.* hair clip) erinnert. Anhand von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurde aus über 20 Strukturen ein überbrücktes Nickel(II)porphyrin ausgewählt und vier Derivate der Leitstruktur synthetisiert. Das Schwefelderivat ist das erste vollständig fünffach koordinierte Nickel(II)porphyrin in Lösung und im Kristallgitter. Die Sauerstoffderivate koordinieren in Lösung zu unterschiedlichen Anteilen im dynamischen Gleichgewicht. Mittels NMR- und UV-Vis-Experimenten wurden die intramolekulare und intermolekulare Koordination der Komplexe untersucht und der Einfluss der Brückenstruktur nachgewiesen.

Durch Sublimation wurden auf einer Silber(111)-Oberfläche bei 4 K geordnete Inseln der Porphyrinkomplexe erhalten und mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Die Anregung mit einem Tunnelstrom erlaubt die selektive, reversible Schaltung der Komplexe auf der Oberfläche zwischen dem diamagnetischen low-spin- und dem paramagnetischen high-spin-Zustand. Diese Schalter sind vielversprechende Modellsysteme für die Entwicklung molekularer spintroskopischer Einheiten auf Oberflächen dar.



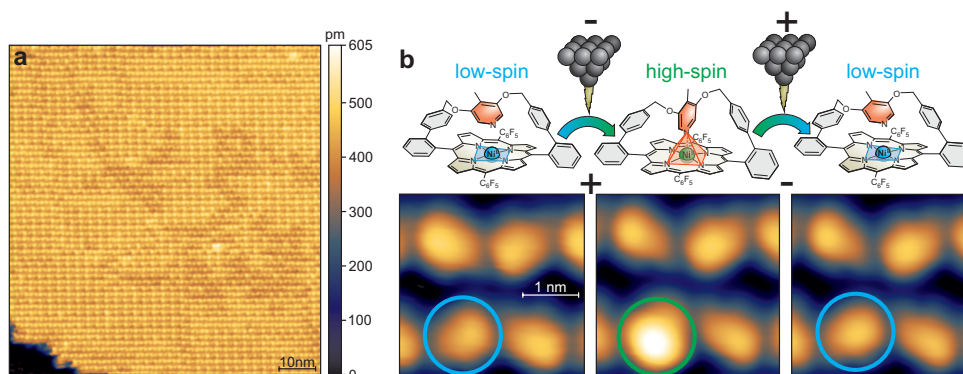
Abstract

Spin state, conformation and axial coordination are interconnected properties of nickel(II) porphyrins. Coupling the axial coordination to the conformation of the porphyrin yielding intramolecular cooperativity offers a novel approach towards molecular spin switches.



Towards this end, the axial coordination of a pyridine moiety is controlled by the introduction of a rigid strap across a porphyrin backbone. The movement necessary to achieve axial coordination in these complexes is similar to closing a hair clip and hence, these molecules were coined hair clip porphyrins. Based on density functional theory calculations, one lead structure out of over 20 candidates was chosen and four derivatives were synthesized. The thioether compound was identified as the first exclusively five-coordinate nickel(II) porphyrin in solution and in the crystal lattice. Two oxygen derivatives exhibit partial axial coordination in a dynamic equilibrium. The axial coordination of the porphyrins was quantified by NMR and UV-vis experiments, indicating the geometry of the bridge has major impact on the dynamic equilibrium.

Sublimation of the complexes resulted in ordered islands on a silver(111) surface at 4 K. Scanning tunnelling microscopy has proven selective, reversible switching between the diamagnetic low-spin and the paramagnetic high-spin state of single complexes on the surface by excitation with a tunnelling current. These new molecular spin switches therefore are promising model systems for the development of surface-mounted spintronic devices.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Spinzustand, axiale Koordination und Konformationen von Nickel(II)porphyrinen	2
1.2	Lichtinduzierte axiale Koordination von Nickel(II)porphyrinen	5
2	Aufgabenstellung	7
2.1	Strukturauswahl: Quantenchemische Modellierung	8
2.2	Syntheseplanung	9
2.3	Untersuchung des Schaltverhaltens	10
3	Computergestütztes Design der Hair-Clip-Struktur	11
3.1	Auswahl des Liganden	11
3.2	Auswahl des Porphyrins	12
3.3	Auswahl der Brückenstruktur	13
3.4	DFT-Rechnungen für die Beschreibung molekularer Eigenschaften	15
3.5	Auswahl der HCP-Struktur mittels DFT	16
3.6	Geometrien und Komplexbildungsenergien der Porphyrine 17c,d , 41a-d , 45 , 61a-d	18
3.7	Berechnung der Ringspannungsenergien der HCPs 17a-d	20
4	Synthese der Hair-Clip-Porphyrine (HCPs) 17a-d	25
4.1	Syntheseplanung zu den Porphyrinen 17a-d	25
4.2	Synthese des Me-S-HCP 17d über den Dialdehydansatz (B)	27
4.3	Synthese der HCPs 17b und 27 über den Precursoransatz (A)	39
4.4	Synthese des O-HCP 17a aus dem verbrückten Dipyrrromethan 35a (C)	41
4.5	Artikel: Structure and Properties of a Five-Coordinate Nickel(II) Porphyrin	44
5	Untersuchung der Spinzustände der HCPs 17a-d	51

5.1	Intramolekulare Koordination der HCPs 17a–d der HCPs 17a–c	51
5.2	Thermodynamische Parameter der intramolekularen Koordination	55
5.3	Titrationen der Porphyrine 5 und 17a–c mit TFA, Piperidin und Pyridin	58
5.4	Untersuchung der lichtinduzierten axialen Koordination	79
5.5	Kooperationen zur Untersuchung der Schaltung	80
5.6	Artikel: Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces	81
6	Synthese der überbrückten Porphyrine 45a und 22a	89
6.1	Synthese des doppelt überbrückten Porphyrins 45a	89
6.2	Synthese des Porphyrins 22a als alternative HCP-Struktur	90
7	Fazit	93
8	Ausblick	103
9	Experimenteller Teil	109
9.1	Chromatographie	109
9.2	Verwendete Geräte	109
9.3	Titrationen	112
9.4	Verwendete Chemikalien	126
9.5	Synthesen	127
10	Anhang	143
10.1	Abkürzungsverzeichnis	143
10.2	Artikel: Crystal structure of Porphyrin 41b	145
10.3	Kristallstrukturdaten des Scramblingporphyrins 41d	153
10.4	SI: Structure and Properties of a Five-Coordinate Nickel(II) Porphyrin	162
10.5	SI: Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces	214
10.6	NMR-Spektren	241
10.7	DFT-Ergebnisse: Energien und kartesische Koordinaten	256

1

Kapitel 1

Einleitung

Porphyrine sind macrozyklische aromatische Moleküle aus vier Pyrroleinheiten, die über sp^2 -hybridisierte *meso*-Kohlenstoffe an den α -Positionen verknüpft sind.^[1,2] In der Natur sind β -substituierte Porphyrine Liganden in Übergangsmetallkomplexen von Enzymen und Proteinen wie dem Haemoglobin oder dem Cytochrom F430.^[3-7] Aufgrund der einfacheren synthetischen Verfügbarkeit über die Methoden von ROTHEMUND, ADLER-LONGO und LINDSEY sind synthetische Porphyrine meist *meso*-substituiert.^[2,8-14] Vertreter dieser Tetraphenylporphyrine sind das 5,10,15,20-Tetraphenyl-*H22,H23*-porphyrin (TPP) (**1**) und dessen elektronenärmere Derivate 5,15-Bis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-10,20-bisphenyl-*H22,H23*-porphyrin (TPPF₁₀) (**2**) und 5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-*H22,H23*-porphyrin (TPPF₂₀) (**3**) (Abb. 1.1).

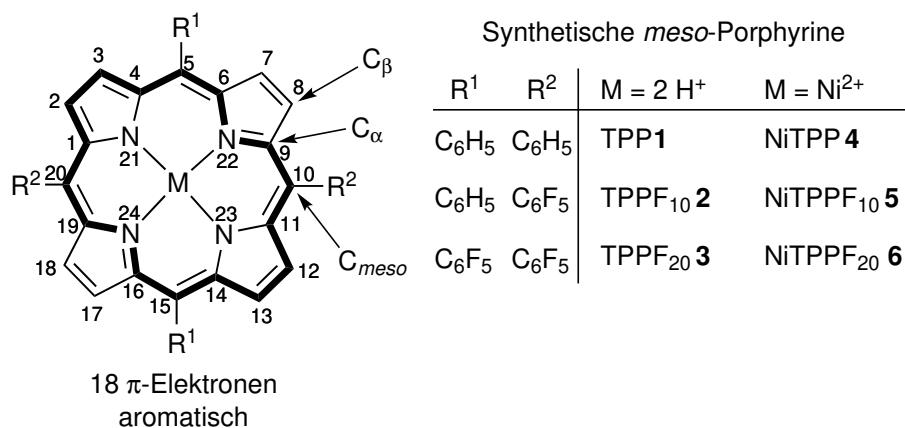


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des π -Systems und der Positionen in *meso*-substituierten Porphyrinen. Die Porphyrine TPP **1**, TPPF₁₀ **2**, TPPF₂₀ **3**, NiTPP **4**, NiTPPF₁₀ **5** und NiTPPF₂₀ **6** wurden umfassend charakterisiert.^[15-18]

Die Koordinationseigenschaften von Porphyrinen bilden die Grundlage vieler porphyrinbasierter Anwendungen wie photoschaltbarer Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT),^[19-23] Farbstoffe für die Solarenergiekonversion^[24,25] oder Redoxkatalysatoren.^[26-28]

1.1 Spinzustand, axiale Koordination und Konformationen von Nickel(II)porphyrinen

Porphyrine sind tetradentate Liganden und bilden mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen neutrale, quadratisch planare Komplexe.^[29] Das quadratisch planare 5,10,15,20-Tetraphenyl-nickel(II)porphyhrin (NiTPP) (**4**) mit der Koordinationzahl (*engl.* coordination number, CN) 4 erlaubt die Koordination von zwei axialen Liganden zu einem quadratisch bipyramidalen Komplex (CN6).^[30–36] Häufig verwendete Liganden sind Stickstoffbasen wie Pyridin (py) (**12**) und Piperidin (pip) (**11**). Die Koordination verläuft in zwei Schritten über die Zwischenstufe des quadratisch pyramidalen Komplexes (CN5) in einem schnellen, dynamischen Gleichgewicht.^[29,30,32,36] Die Verteilung der Spezies (CN4, CN5, CN6) im Gleichgewicht wird durch die Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$: CN4→CN5, K_2 : CN5→CN6) beschrieben (Abb. 1.2).

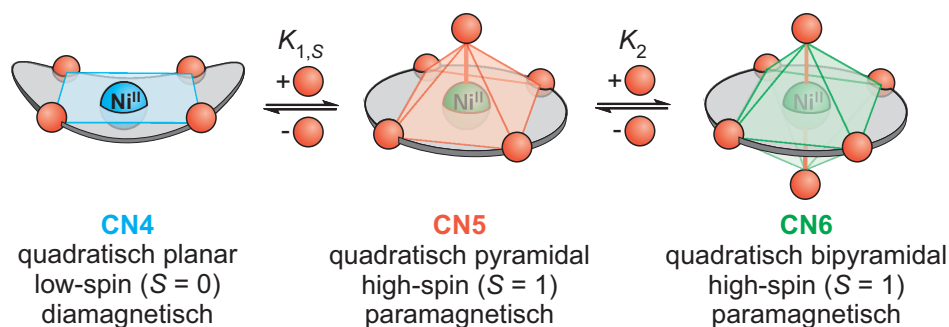


Abb. 1.2: Schema der Komplexgeometrien quadratisch planar (CN4), quadratisch pyramidal (CN5) und quadratisch bipyramidal (CN6) die für Nickel(II)porphyrine beobachtet werden.

Die Werte der Assoziationskonstanten sind abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden und der Nickel(II)porphyrine. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Porphyrin oder in *ortho*-Position zum bindenden Stickstoffatom des Liganden unterdrücken die axiale Koordination.^[32,36–39] Elektronenarme Nickel(II)porphyrine wie das 5,15-Bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-10,20-bisphenyl-nickel(II)porphyhrin (NiTPPF₁₀) (**5**) und das 5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyhrin (NiTPPF₂₀) (**6**) zeigen eine verstärkte axiale Koordination verglichen mit dem elektronenreicheren NiTPP **4**.^[38–40] Die Werte der Assoziationskonstanten steigen systematisch mit der Anzahl elektronenziehender Pentafluorphenylsubstituenten (C₆F₅) an. Die Einführung elektronenschiebender Substituenten am Liganden führt ebenfalls zu stärkerer Koordination und größeren Assoziationskonstanten. Durch die Anpassung der sterischen und elektronischen Eigenschaften von Porphyrin und Ligand kann die Speziesverteilung im Gleichgewicht systematisch eingestellt werden. Die Assoziationskonstante für die Bindung des ersten axialen Liganden ist für die meisten Kombinationen aus Porphyrin und Ligand kleiner ($K_{1,S} < K_2$).^[38,39] Daher liegt die CN5-Spezies im

Gleichgewicht nur zu einem Anteil von 2 % bis 10 % vor und wurde bisher nicht vollständig charakterisiert. In Gegenwart von elektronenreichen Liganden kehrt sich dieser Trend für sehr elektronenarme Porphyrine jedoch um ($K_{1,S} > K_2$) und der CN5-Komplex wird zur dominierenden Spezies.^[38,39,41,42]

Die Bildung der CN5- und CN6-Spezies im Gleichgewicht wird mittels der UV-Vis- und NMR-Spektroskopie verfolgt und quantifiziert. Die Bindung des ersten axialen Liganden ($K_{1,S}$) führt zum Spinübergang, dem coordination-induced spin-state switch (CISSS), vom low-spin (LS) in den high-spin (HS) Zustand, der durch den Index S angezeigt wird.^[39,43–47] Im CN4-LS-Zustand ist das Nickel(II)porphyrin diamagnetisch ($S = 0$). Die 8 d-Elektronen des Nickel(II)kations besetzen das d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} - und d_{z^2} -Orbital. Durch die Wechselwirkung mit dem axialen Liganden wird bei der Koordination das d_{z^2} -Orbital energetisch angehoben. Unterschreitet der Energieunterschied zwischen dem d_{z^2} - und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital die Spinpaarungsenergie, werden nach der Hund'schen Regel beide Orbitale einfach besetzt.^[48,49] Daher verfügen die HS-Komplexe CN5 und CN6 über zwei ungepaarte Elektronen und sind paramagnetisch ($S = 1$) (Abb. 1.3).

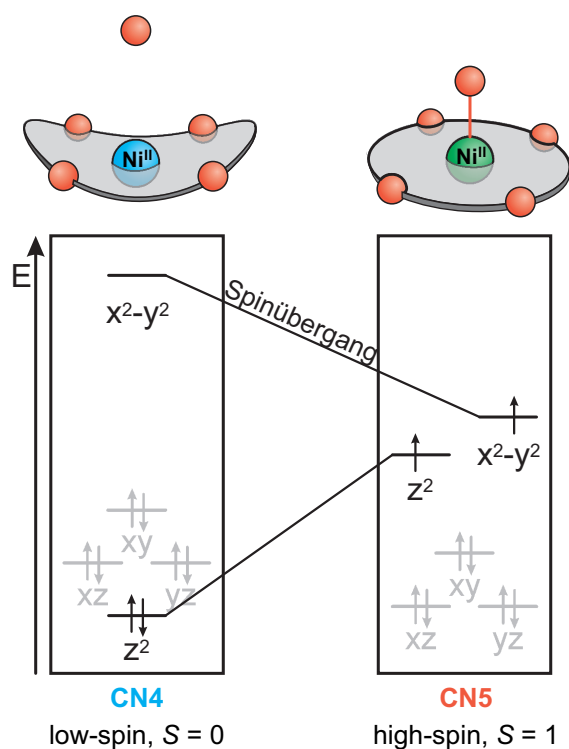


Abb. 1.3: Energieschema der 3d-Orbitale des Nickel(II)kations in quadratisch planaren (CN4) und quadratisch pyramidalen (CN5) Nickel(II)porphyrinen.

Die Bindung des zweiten axialen Liganden (K_2) hat keinen weiteren Einfluss auf den Spinzustand. Die Spektren der CN5- und CN6-Komplexe ähneln sich stark, erlauben jedoch die Unterscheidung der beiden Spezies. Das Auftreten der CN5-Spezies wurde bisher auf drei Beobachtungen zurückgeführt: Transiente UV-Vis-Spektren,^[50–52] Raman-Resonanz-Spektren^[37,53]

und das Fehlen von isosbestischen Punkten in UV-Vis-Absorptionsspektren.^[36,42] Die Unterschiede zwischen den CN5- und den CN6-Komplexen der Nickel(II)porphyrine in den UV-Vis- und NMR-Spektren liegen in der wechselseitigen Abhängigkeit von Komplexgeometrie, Spin-zustand und Porphyrinkonformation begründet.^[4,32,35,54–71]

Im LS-Zustand ist das zum Porphyrin antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unbesetzt und das Nickel(II)kation (0.63 \AA) ist kleiner als der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Stickstoffatomen des Porphyrins. Das Porphyrin wird durch die Ni-N-Wechselwirkung deformiert, um den Porphyrin-Metall-Abstand zu verkleinern (Ni-N-Abstand $\approx 1.95 \text{ \AA}$). Die Deformation wird als Moden der Porphyringerüstschwingungen in Lösung (mittels Raman-Spektroskopie) oder als Konformationen (Kristallstrukturen) im Festkörper beobachtet. Bei LS-Nickel(II)porphyrinen werden die verzerrte (*engl.* ruffled), die gesattelte (*engl.* saddle), die gewellte (*engl.* wave) und die gewölbte (*engl.* domed) Konformation unterschieden.^[38,65,67] Im HS-Zustand ist das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital einfach besetzt, die Stickstoffatome des Porphyrins werden abgestoßen und der Ionenradius des Nickel(II)kations (0.83 \AA) sowie der Porphyrin-Metall-Abstand (Ni-N-Abstand $\approx 2.05 \text{ \AA}$) nehmen zu. Das HS-Nickel(II)kation füllt die Lücke im Zentrum des Porphyrins aus, das Porphyrin nimmt die flache (*engl.* flat) Konformation ein. Beim Übergang zwischen den Konformationen verändern sich die Winkel und Abstände zwischen den peripheren β - und *meso*-Substituenten (Abb. 1.4).

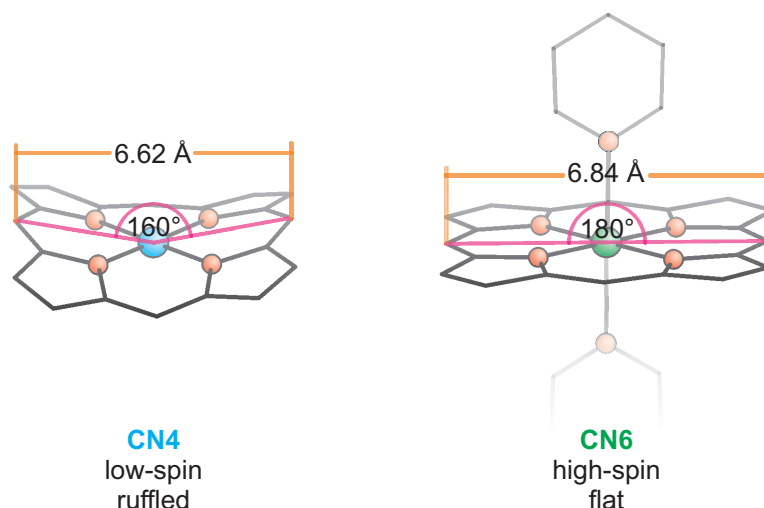


Abb. 1.4: Ruffled (links, LS, CN4) und flat (rechts, HS, CN6) Konformation von Nickel(II)porphyrinen. Abstand ($C_{5,meso}$ - $C_{15,meso}$, orange) und Winkel ($C_{5,meso}$ -Ni- $C_{15,meso}$, rot), sowie die Strukturen sind den Kristallstrukturen des NiTPPF₁₀ **5** (CN4) und **5**·(py)₂ (CN6) Komplexes entnommen.^[72]

In Komplexen von GAZEAU wurde die Konformation von intramolekularen Brücken durch die Deformation von Nickel(II)porphyrinen kontrolliert und damit eine molekulare Pinzette realisiert.^[73] Die flache Konformation des Porphyrins minimiert die sterischen Wechselwirkungen mit den axialen Liganden, deren Koordination zum HS-Zustand führt. Die Konformation ist

damit abhängig vom Spinzustand des Komplexes und der Koordination axialer Liganden. Porphyrine, die aufgrund von sterischen Wechselwirkungen die flat Konformation nicht einnehmen können, zeigen eine reduzierte Affinität für die Bindung axialer Liganden.^[56,74–81] Ursache und Wirkung der einzelnen Effekte wurden bisher nicht abschließend geklärt.

Neben dem Spinzustand beeinflussen die elektronischen Eigenschaften und der sterische Anspruch der β - und *meso*-Substituenten die Konformationen der Porphyrine. Porphyrine mit großen *meso*-Substituenten liegen im LS-Zustand zur Minimierung der sterischen Wechselwirkungen bevorzugt in der ruffled-Konformation vor.^[59,63] Porphyrine mit vielen Substituenten (*engl.* overcrowded) oder kurzen intramolekularen Brücken (*engl.* strapped) können unabhängig vom Spinzustand nicht die flache Konformation einnehmen.^[38,82–85] Der Spinzustand und die axiale Koordination der Nickel(II)porphyrine sind zudem abhängig von einer Reihe weiterer Einflüsse wie der Temperatur und der Anregung durch Licht.

1.2 Lichtinduzierte axiale Koordination von Nickel(II)porphyrinen

Nickel(II)porphyrine zeigen, anders als Porphyrinkomplexe der meisten anderen Metalle, keine Fluoreszenz.^[86] Die Anregungsenergie, die das π -System des Porphyrins durch Absorption von Photonen aufnimmt, wird nahezu quantitativ auf das Nickel(II)kation übertragen. Durch die Anregung geht das Nickel(II)kation im CN4-Komplex aus dem LS- in den HS-Zustand über. Das Porphyrin folgt durch eine Konformationsänderung (ruffled \rightarrow flat) der veränderten Orbitalbesetzung analog zur Koordination axialer Liganden (Abschnitt 1.1). Die Desaktivierung des angeregten CN4-HS-Zustands und Rückkehr in den LS-Grundzustand erfolgt in Pikosekunden ($\tau \approx 200$ ps). Der angeregte CN4-HS-Komplex bindet im Triplett-Zustand zwei axiale Liganden ($\text{CN4}_t^* \rightarrow \text{CN6}$) aus der Umgebung und stabilisiert sich im CN6-HS-Zustand ($\tau \approx 40$ ns). Die Lebensdauer beschreibt den Abbau des photochemisch angereicherten CN6-Komplexes bei der Rückkehr in das thermodynamische Gleichgewicht (Abb. 1.5).^[25,87,88]

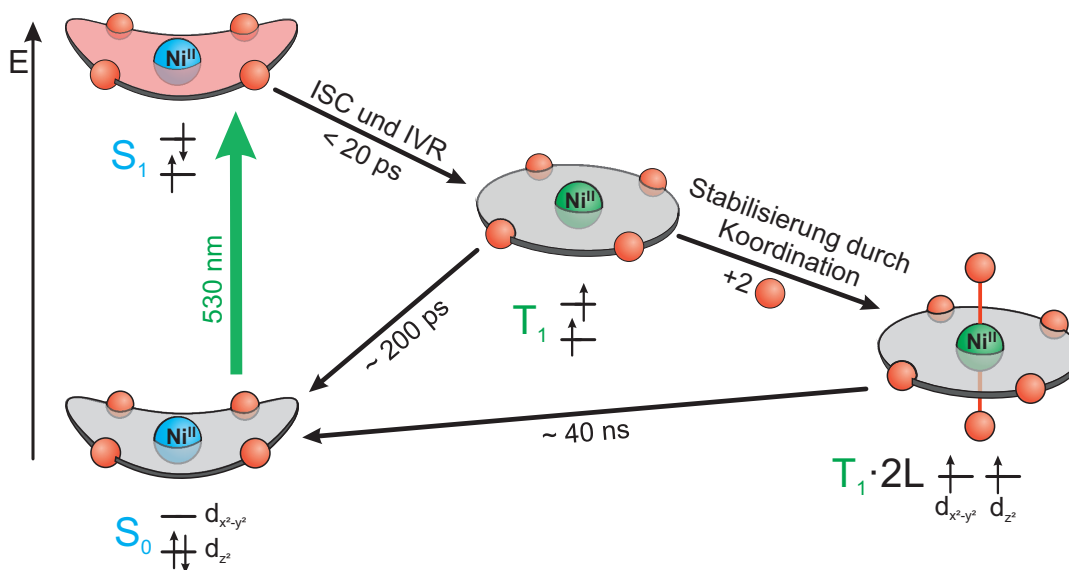


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der Prozesse beim Spinübergang (LS \rightarrow HS) durch die Photoanregung von Nickel(II)porphyrinen. Gezeigt ist eine Auswahl der Schritte die bei Nickel(II)porphyrinen zu einem nahezu quantitativen Übergang vom LS- in den HS-Zustand führen. Die Bildung der angeregten CN4-HS-Spezies wird unabhängig von verfügbaren Liganden beobachtet. Der HS-Zustand wird durch die Koordination von zwei axialen Liganden (CN4 $_t^*$ \rightarrow CN6) stabilisiert. Das System kehrt nach der Anregung schnell in das thermodynamische Gleichgewicht zurück ($\tau \approx 40 \text{ ns}$). Diese Abbildung wurde an eine Darstellung von SHELBY *et al.* angelehnt und mit Genehmigung des Elsevier Verlags verwendet.^[25]

Der gegenläufige Prozess der Abstoßung von Liganden aus dem angeregten CN6-LS-Komplex (CN6 $_s^*$ \rightarrow CN4) wurde ebenfalls nachgewiesen.^[50,51] Damit ist eine lichtgetriebene Bildung oder Zersetzung des CN6-Komplexes in Lösung in Abhängigkeit der eingesetzten Wellenlänge möglich. Die untersuchten Systeme kehren jedoch zu schnell in das thermodynamische Gleichgewicht zurück.^[25,54,59,65,87,89–92] Die Auslenkung aus dem dynamischen Gleichgewicht wird aufgrund der kurzen Lebensdauer ($\tau \approx 40 \text{ ns}$) der angeregten Spezies ausschließlich mittels zeitaufgelöster Spektroskopie nachgewiesen. Die Richtung des Prozesses ist abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und den Extinktionskoeffizienten der beteiligten Spezies. Bei der Zersetzung handelt es sich jedoch um einen unimolekularen Prozess, der mit höherer Wahrscheinlichkeit und daher mit einer höheren Quantenausbeute durchlaufen wird.^[27,37,50,51,53,93–95] Der Prozess der lichtgetriebenen Komplexbildung in Kombination mit der Wechselwirkung von Spinzustand, Koordination und Konformation der Nickel(II)porphyrine ist der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines neuartigen molekularen Schalters.

2 Kapitel 2

Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines schaltbaren magnetisch bistabilen Nickel(II)porphyrins durch die intrinsische strukturelle Stabilisierung des LS- und des HS-Zustands. Die dafür benötigte intramolekulare Kooperativität sollte durch die Kontrolle der axialen Koordination mittels der Konformation des Nickel(II)porphyrins realisiert werden. Der axiale Ligand sollte in einer starren Brücke oberhalb des Porphyrins gebunden sein, damit die Bewegung des Porphyringerüsts beim Spinübergang (ruffled \leftrightarrow flat) auf den Liganden (koordiniert \leftrightarrow dekoordiniert) übertragen wird (Abb. 2.1).

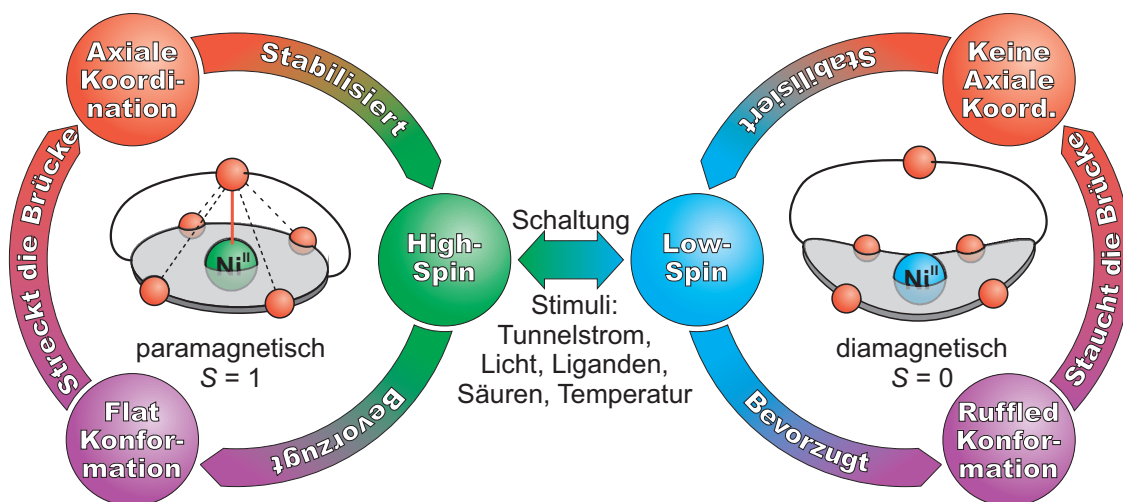


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Schaltung der Hair-Clip-Porphyrine (HCP) und der intrinsischen Stabilisierung des HS- und des LS-Zustands durch einen intramolekularen kooperativen Effekt. Im HS-Zustand liegt das Porphyrin in der flachen Konformation vor, die zur Streckung der Brücke führt. Die gestreckte Brücke führt zur Koordination des Liganden, die den HS-Zustand stabilisiert. Im LS-Zustand liegt das Porphyrin in der ruffled Konformation vor, in der die Brücke gestaucht wird. Die gestauchte Brücke unterdrückt die intramolekulare Koordination und stabilisiert damit den LS-Zustand. Der Spinzustand des Nickel(II)porphyrins wird durch Licht und weitere Stimuli beeinflusst und der angeregte Zustand soll durch die beschriebenen Schleifen stabilisiert werden.

Im HS-Zustand ist das Porphyrin flach (*engl.* flat) und die Brücke ist gestreckt. Die Streckung hält den Liganden in der axialen Position für die Koordination an das Nickel(II)kation. Die axiale Koordination stabilisiert zugleich den HS-Zustand und somit das Porphyrin in der fla-

chen Konformation. Im LS-Zustand liegt das Porphyrin deformiert (*engl.* ruffled) vor und das Porphyrin staucht die Brücke. Der Ligand wird durch die deformierte Brücke an der axialen Koordination gehindert. Durch die fehlende axiale Koordination wird der LS-Zustand stabilisiert, der wiederum die Brücke staucht. Die intramolekulare Kooperativität bezeichnet das Zusammenwirken der Komplexeigenschaften der Nickel(II)porphyrine (Abschnitt 1.1) und soll beide Spinzustände des Nickel(II)porphyrins intrinsisch stabilisieren. Die Bewegung des Komplexes bei der Schaltung und die durch konformationelle Spannung erzeugte Barriere zwischen den Zuständen ähneln der Funktion einer Haarspange (*engl.* hair clip). Daher werden die Moleküle, deren Schaltung nach dem beschriebenen Mechanismus abläuft, als Hair-Clip-Porphyrin (HCP) bezeichnet (Abb. 2.2).

Der Übergang zwischen den Zuständen soll dabei durch unterschiedliche Stimuli ausgelöst werden. Das zentrale Ziel ist die Schaltung durch Anregung mit Licht, jedoch sind auch Strom (Rastertunnelmikroskopie (*engl.* scanning tunneling microscopy) (STM) auf Oberflächen), Temperatur oder chemische Stimuli (Redoxchemie, Liganden, Säuren) möglich. Aus diesem Konzept ergeben sich die Arbeitsbereiche Strukturauswahl, Synthese und Untersuchung des Schaltverhaltens. Zunächst sollten vielversprechende Zielstrukturen durch quantenmechanische Rechnungen identifiziert und ein geeigneter Kandidat ausgewählt werden. Anschließend sollte die Synthese der ausgewählten Struktur geplant und umgesetzt werden. Abschließend sollte der erhaltene Komplex spektroskopisch auf seine Schalteigenschaften untersucht werden.

2.1 Strukturauswahl: Quantenchemische Modellierung

Die vielversprechendsten molekularen Strukturen zu identifizieren ist das Ziel des computergestützten Moleküldesigns. Die für das Projekt benötigten Strukturelemente sind das Nickel(II)porphyrin, der Ligand und die kovalente Verknüpfung von Porphyrin und Ligand (Brücke). Das Porphyrin kann in seinen elektronischen Eigenschaften (elektronenreich vs. elektronenarm) und der Substitutionsposition (β vs. *meso*) variiert werden. Der Ligand soll stabil mit der Brücke verknüpft sein und durch Koordination den HS-Zustand stabilisieren. Die Brücke soll in hohen Ausbeuten erhalten werden und über wenige Freiheitsgrade für die Einstellung des Metall-Liganden-Abstands verfügen. Potentiell geeignete Strukturen sollten gesichtet, kategorisiert und bewertet werden.

Die ausgewählten Komplexe sollten anschließend quantenchemisch modelliert und optimiert werden. Die Abschätzung der Koordinationseigenschaften sollte durch die von SCHÜTT etablierte Dichtefunktionaltheorie (*engl.* density functional theory) (DFT) basierte Methode zur Beschreibung von Nickel(II)porphyrinen erfolgen. Durch die Kombination der Geometrieoptimierung mittels PBE/SVP mit anschließender Energieberechnung (single point) auf dem Niveau B3LYP/def2TZVP wurden die Strukturen und Komplexbildungsenergien der CN5- und

CN6-Komplexe vorhergesagt.^[20] Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen wurden durch den Vergleich der berechneten Geometrien mit erhaltenen Einkristallstrukturen und der berechneten und gemessenen Komplexbildungsenthalpien (ΔH_K) verifiziert. Diese Methode wurde bereits mehrfach für die Beschreibung der axialen Koordination von elektronenarmen Nickel(II)porphyrinen eingesetzt.^[20–23,43,44] Ausgehend von den DFT-Ergebnissen sollten anhand der Verzerrung im LS- und HS-Zustand und der berechneten Komplexbildungsenthalpien (ΔH_K) die geeignetsten Strukturen ausgewählt werden (Abb. 2.2).

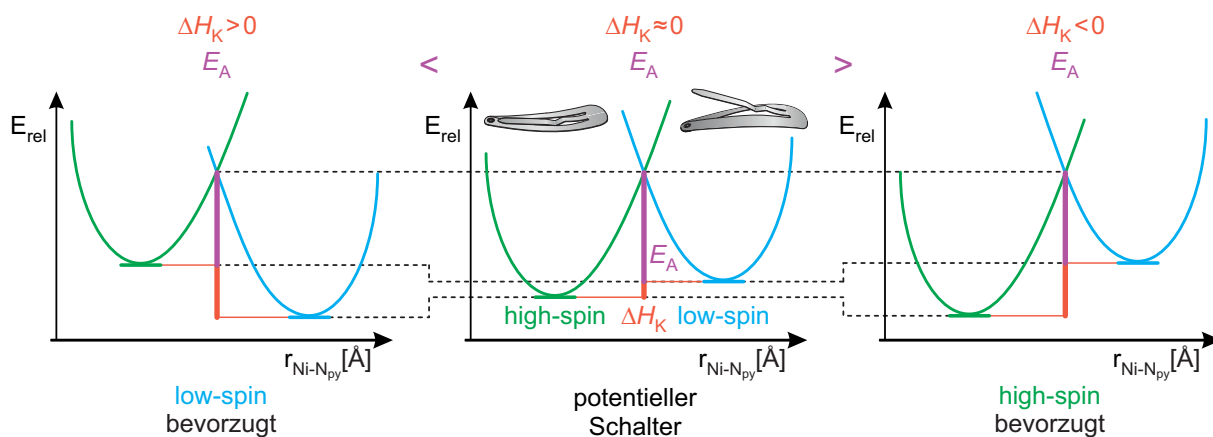


Abb. 2.2: Aktivierungsenergie (E_A) und Komplexbildungsenthalpie (ΔH_K) für die Umsetzung des Hair-Clip-Porphyrin (HCP) Konzeptes. Ziel der DFT-Rechnungen ist die Identifizierung einer Struktur mit minimaler Flexibilität der Brücke und einer niedrigen absoluten Komplexbildungsenthalpie ($\Delta H_K \approx 0$) für die Maximierung der Energiebarriere E_A .

Strukturen mit einer niedrigen der Komplexbildungsenthalpie ($\Delta H_K \approx 0$) sollten keinen Spin-zustand bevorzugen und zugleich eine maximale Energiebarriere (E_A) aufweisen um einen starken Einfluss durch einen Stimulus zu erreichen und die Schaltung zu ermöglichen. Methoden zur Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A) bei Systemen der betrachteten Größe sind mit sehr langen Rechenzeiten verbunden und daher für den Vergleich von 20 oder mehr Strukturen ungeeignet. Vorrangig sollten daher mittels DFT ungeeignete Verbindungen mit geringem Rechenaufwand identifiziert und ausgeschlossen werden. Die Auswahl des Liganden aus den geeigneten Kandidaten sollte vorrangig unter Beachtung Synthetisierbarkeit erfolgen. Die ausgewählte Struktur sollte anschließend synthetisiert, charakterisiert und auf ihre Schalteigenschaften untersucht werden.

2.2 Syntheseplanung

Überbrückte (*engl.* strapped) Porphyrine werden in der Chemie und Biochemie als Modellsysteme von Enzymen oder als Katalysatoren eingesetzt.^[96–100] Zwei Synthesestrategien werden allgemein zur Darstellung der überbrückten Porphyrine verfolgt: 1. Aufbau des Porphyrins

mit anschließender Überbrückung (Precursoransatz) oder 2. Aufbau eines Dialdehyds mit anschließender Porphyrinsynthese zwischen den verbrückten Aldehydfunktionen (Dialdehydansatz) (Abb. 2.3).^[2,98,100–102]

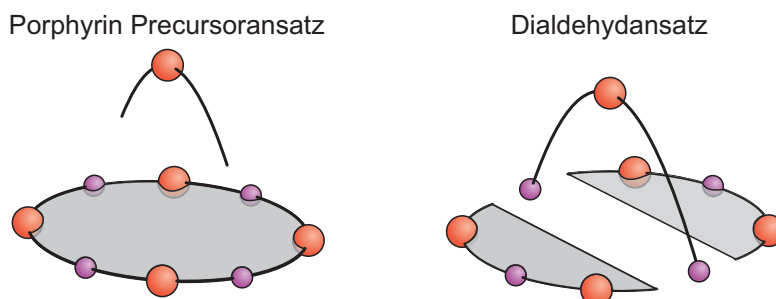


Abb. 2.3: Schema der Synthesestrategien für überbrückte (*engl.* strapped) Porphyrine. Die Synthese über den Precursoransatz (links) verläuft über die postsynthetische Funktionalisierung des Porphyrins, ist für flexible Brücken geeignet und variabel. Der Dialdehydansatz (rechts) verläuft über den Aufbau des Porphyrins zwischen den zwei Aldehydgruppen der Brücke und eignet sich für starre Brücken.

Da beide Strategien für die Synthese der Zielstrukturen geeignet sind, mehrere Zwischenprodukte teilen und unterschiedliche Vor- und Nachteile bieten, sollten beide Ansätze parallel umgesetzt werden. Eine Methode für postsynthetische Funktionalisierung von Porphyrinen (Precursoransatz) wurde von HEITMANN *et al.* entwickelt. Die dabei verwendete SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung verläuft mit hohen Ausbeuten und toleriert viele funktionelle Gruppen und Liganden.^[103] Überbrückte Porphyrine wurden mit dieser Methode bisher nicht synthetisiert. Die Synthese der Porphyrine aus dem verbrückten Dialdehyd (Dialdehydansatz) ist weniger variabel, wurde jedoch mehrfach erfolgreich für den Aufbau von starren Systemen angewendet.^[104–107] Anschließend an die Synthese und Charakterisierung sollte das Schaltverhalten der erhaltenen Moleküle untersucht werden.

2.3 Untersuchung des Schaltverhaltens

Der Spinzustand der erhaltenen HCPs sollte mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert werden und die Spinschaltung durch temperaturabhängige Belichtungsexperimente und Titrations untersucht werden. Im Rahmen von Kooperationen sollten zudem zeitaufgelöste UV-Vis-Spektroskopie, *engl.* superconducting quantum interference device (SQUID) Messungen, Cyclovoltammetrie (CV) und STM eingesetzt werden, um den CISSS der Porphyrine zu charakterisieren. Die experimentellen Daten sollten anschließend mit den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnung verglichen werden.

3 Kapitel 3

Computergestütztes Design der Hair-Clip-Struktur

Das Design der HCPs wurde aufgrund der vielfältigen Anforderungen an die Struktur in drei Teilaspekte gegliedert: Ligand, Porphyrin und deren Verknüpfung (Brücke). Die Verbindung zwischen Ligand und Porphyrin ist besonders variabel und von der gewählten Porphyrin-Ligand-Kombination abhängig. Daher wurde zunächst eine geeignete Kombination aus Porphyrin und Ligand ausgehend von bekannten Systemen ausgewählt. [19–23,39,43,44,46,47]

3.1 Auswahl des Liganden

Zunächst wurden mögliche Liganden gesammelt und nach den Kriterien Symmetrie, Ringgröße und Aromatizität kategorisiert (Abbildung 3.1). Die Wahl eines asymmetrischen Liganden

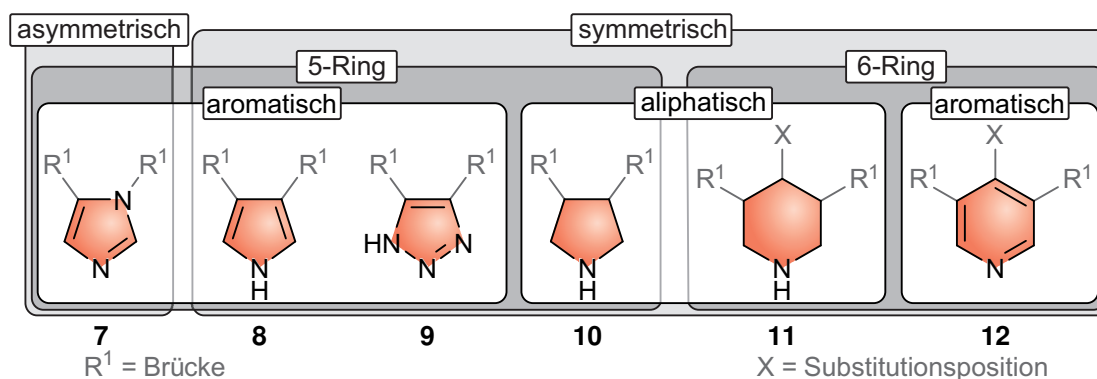


Abb. 3.1: Zusammenfassung stickstoffhaltiger Heterozyklen für die axiale Koordination an Nickel(II)porphyrine. Die Strukturen wurden eingeteilt nach Symmetrie (symmetrisch, unsymmetrisch), Ringgröße (5,6) und Aromatizität (aromatisch, aliphatisch). Substituenten in den *ortho*-Positionen (2,5- bzw. 2,6-Position) führen zu sterischen Wechselwirkungen mit dem Porphyrin und schränken die Koordination der Liganden massiv ein. Daher ist für die Anpassung der Koordinationseigenschaften ausschließlich die Variation des *para*-Substituenten (-X) verfügbar.

führt zu einem asymmetrischen HCP und erhöht die Komplexität der Synthesen und Analytik. Daher wurde das asymmetrische Imidazol (7) als Ligand ausgeschlossen. Pyrrolidin (10) und Piperidin (11) sind aliphatische zyklische Amine und damit konformationell flexibler als

entsprechende Aromaten. Die aliphatischen Liganden wurden verworfen, da sie durch Konformationsänderungen leichter einer Kraft bei der Schaltung ausweichen und damit den Schaltmechanismus unterdrücken können. Pyrrol (**8**) wird als Ausgangsmaterial für die Synthese von Porphyrinen und Dipyrrromethanen verwendet. Daher sind Nebenreaktionen dieses Liganden bei der Porphyrinsynthese zu erwarten.

Triazol (**9**) bietet keine freie Position für die Modifizierung des Systems (-X in Abb. 3.1) und führt aufgrund der Deprotonierbarkeit zu einer zusätzlichen pH-Abhängigkeit. Pyridin (**12**) ist aromatisch, führt zu einem symmetrischen HCP und erlaubt die Modifizierung des Liganden durch *para*-Substitution. Ausgehend von den Ergebnissen der Synthesen von THIES, DOMMASCHK und HEITMANN wurde Pyridin (**12**) als aussichtsreichster Kandidat unter den Liganden für die Umsetzung des HCP-Konzeptes ausgewählt.^[19–23,39,43,44,46,47]

Die Koordinationseigenschaften des ausgewählten Liganden schränken die Auswahl möglicher Porphyrine ein. Pyridin ist ein schwacher Ligand verglichen mit den Heterozyklen **7–11** und muss daher mit einem elektronenarmen Porphyrin kombiniert werden.^[32,39]

3.2 Auswahl des Porphyrins

Das Überbrücken eines Porphyrins zwischen zwei β -Positionen ist für flexible Brücken (Octylkette oder länger) literaturbekannt, jedoch synthetisch aufwendig.^[100,108–112] Der Aufbau einer Brücke zwischen zwei *meso*-Positionen wird durch effiziente Methoden zur Synthese *meso*-substituierter Porphyrine in neueren Publikationen vermehrt angewendet.^[73,83,96,97,101,105,113–121] Mit diesem Ansatz wurden bereits Porphyrine mit rigiden und sehr kurzen Brücken erhalten.^[82,104,105,107,122,123]

In der jüngeren Vergangenheit wurden ausschließlich überbrückte Tetraphenylporphyrine synthetisiert, da geeignete Benzaldehydderivate verfügbar sind. Zudem können die elektronischen Eigenschaften und darüber die Koordinationseigenschaften des Porphyrins durch die Einführung von Fluorsubstituenten oder anderen elektronenziehenden Gruppen systematisch angepasst werden.^[19–21,39,43,44,46,47] Die Tetraphenylporphyrine **4**, **5** und **6** bieten einen variablen Ausgangspunkt für die Synthese der HCPs. Zudem wurden NiTPP **4** und NiTPPF₂₀ **6** bereits umfassend untersucht und sind als Referenzsysteme für viele Methoden geeignet.

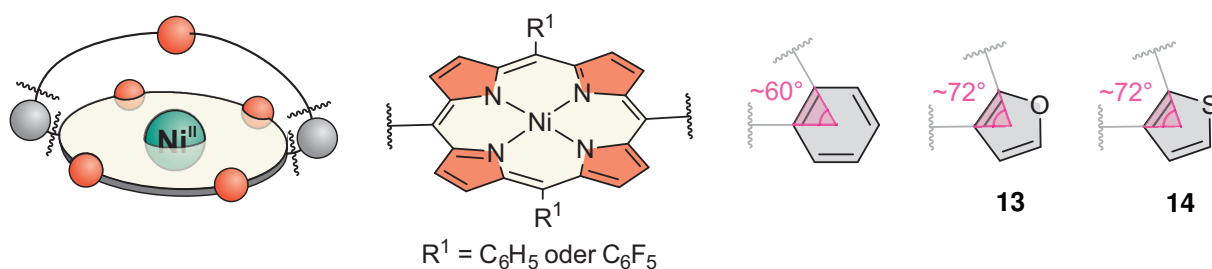


Abb. 3.2: Schema der Auswahl von *meso*-substituierten Porphyrinen für das HCP-Konzept. Die Ringgröße des *meso*-Substituenten bestimmt den Winkel zwischen der Porphyrinebene und den *meso-ortho*-Substituenten. Die Konformationen und der Winkel der Brücke beeinflussen die Positionen des axialen Liganden und damit dessen Koordination. Zugleich werden die elektronischen Eigenschaften des Porphyrins durch die *meso*-Heteroaromaten verändert.

Aufgrund der vielfältigen Anforderungen an die Geometrie des Zielmoleküls wurden zusätzlich die 5-gliedrigen elektronenreichen Heteroaromaten Furan (**13**) und Thiophen (**14**) als mögliche *meso*-Substituenten ausgewählt.^[124–133] Die Geometrie des 5-Rings führt zu veränderten Winkeln zwischen Porphyrin und Brücke und erlaubt alternative Verknüpfungsmuster. Die Auswahl des geeigneten *meso*-Substituenten ist abhängig von der gewählten Brückenstruktur.

3.3 Auswahl der Brückenstruktur

Die Verknüpfung zwischen Porphyrin und Ligand muss chemisch robust sein, hohe Ausbeuten liefern und über eine niedrige Zahl von drehbaren Einfachbindungen verfügen um die Bewegung des Porphyrins beim Konformationsübergang auf den Liganden zu übertragen. Zur Umsetzung des Hair-Clip-Schaltung muss die Brücke in der flat Konformation des Porphyrins die axiale Koordination des Liganden erlauben ohne eine zugroße Ringspannung zu erzeugen, während in der ruffled Konformation des Porphyrins die Koordination unterdrückt wird. Zudem sollen der koordinierte HS-Zustand und der dekoordinierte LS-Zustand einen geringen Enthalpieunterschied ($\Delta H_K \approx 0$) aufweisen um keinen Spinzustand zu bevorzugen und die Energiebarriere (E_A) zwischen den Spinzuständen sowie den Einfluss eines externen Stimulus zu maximieren (Abb. 2.2). Eine Auswahl von Verknüpfungen, die einige oder alle genannten Voraussetzungen erfüllen, sind in Abbildung 3.3 gezeigt.

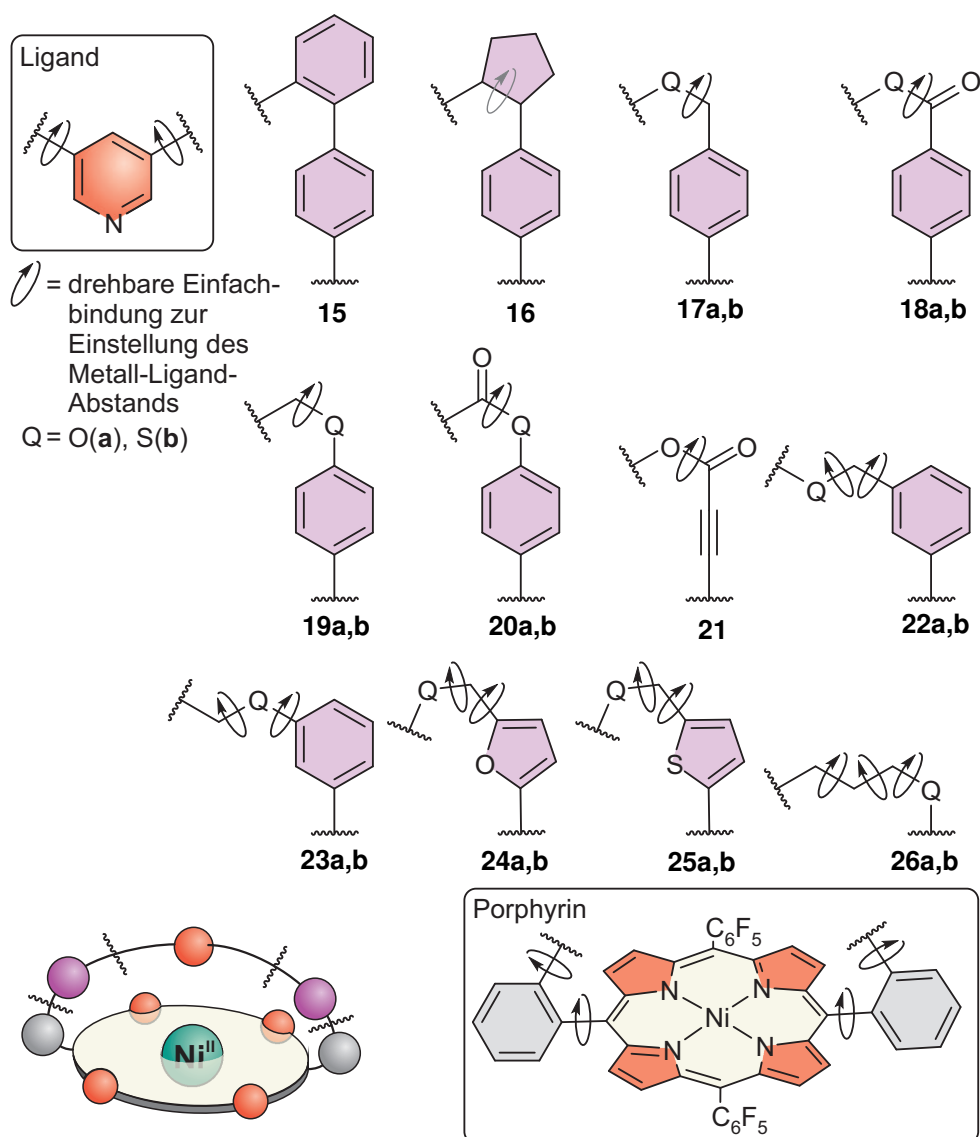


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Auswahl der Verknüpfungen von Ligand und Porphyrin mit den drehbaren Einfachbindungen zur Einstellung des Metall-Ligand-Abstandes. Die Übertragung der Bewegung des Porphyrins wird durch eine niedrige Zahl an Einfachbindungen in der Brücke begünstigt. Die gezeigten Strukturen wurden für die DFT-gestützte Modellierung ausgewählt und bezüglich der Komplexbildungsenergie (ΔE_K) und Geometrie untersucht.

Die drehbaren Einfachbindungen zur Einstellung des Metall-Ligand-Abstandes jeder Struktur sind in Abbildung 3.3 mit Pfeilen angedeutet. Die Drehung der *para*-substituierten Phenyl- oder Acetylenheiten (violett) in den Strukturen **15** bis **21** hat aufgrund der linearen Verknüpfung keinen Einfluss auf den Metall-Ligand-Abstand. Eine höhere Zahl von drehbaren Einfachbindungen entspricht einer größeren Flexibilität der Struktur und vermindert den Einfluss der Porphyrinkonformation auf die axiale Koordination des Liganden. Daher soll die Verknüpfung für die Umsetzung der Schaltung nach dem Hair-Clip-Mechanismus möglichst starr sein, ohne die Konformationsänderung des Porphyrins zu unterdrücken. Aus der Kombination der Liganden,

Porphyrine und Verknüpfungen wurden die in Abbildung 3.3 gezeigten Strukturen erhalten, die mittels DFT-Rechnungen untersucht wurden.

3.4 DFT-Rechnungen für die Beschreibung molekularer Eigenschaften

Die Dichtefunktionaltheorie (*engl.* density functional theory) (DFT) ermöglicht die quantenmechanische Beschreibung von großen Systemen (>100 Atome) mit unterschiedlichen Spinzuständen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten quantenchemischen Ergebnisse wurden mit dem Quantenchemieprogrammpaket TURBOMOLE 7.2 erhalten.^[134–136] SCHÜTT *et al.* haben für die Beschreibung von Nickel(II)porphyrinen und deren Komplexen mit axialen Liganden eine schnelle und effiziente Methode für das Screening von Strukturen entwickelt.^[20] Die Struktur des Komplexes wird zunächst mit dem Funktional PBE^[137] und dem double-zeta Basissatz SVP^[138] optimiert. Der Vergleich der berechneten Strukturen mit den jeweiligen Kristallstrukturen mehrerer Komplexe zeigte, dass eine verlässliche Beschreibung der Komplexgeometrie mit dieser Methode gelingt.

Die aus den Optimierungen erhaltenen Energien (PBE/SVP) sind keine verlässlichen Werte für die gesuchten Komplexbildungsenergien. Die Energien der optimierten Strukturen wurden daher mittels zusätzlicher Energierechnungen (single point) mit dem Hybridfunktional B3LYP^[139–141] und dem triple-zeta-Basissatz def2TZVP^[142,143] durchgeführt. In vorhergehenden Arbeiten waren die so berechneten Komplexbildungsenergien (ΔE_K , B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Komplexbildungsenthalpien (ΔH_K).^[20] Diese Methode wurde für diverse nickelporphyrinbasierte Spinschalter eingesetzt und daher auf die zu untersuchenden überbrückten Nickel(II)porphyrine unverändert übertragen.^[20–23,43–45,144]

Untersucht wurden die Grundzustände der CN4- und CN5-Spezies im jeweils zugehörigen LS- oder HS-Zustand. Berechnet wurden dabei die jeweilige Geometrie und Energie des LS-CN4- und des HS-CN5-Zustands jedes Komplexes. Die CN5-Strukturen wurden bezüglich ihrer Geometrie mit dem Referenzkomplex NiTPPF₁₀-py **5**-py verglichen und die Verzerrung des Porphyrins bei der Koordination des axialen Liganden betrachtet. Der Geometrievergleich der CN4-LS-Strukturen untereinander ist aufgrund der Flexibilität des Systems nicht sinnvoll. Die Energiedifferenz zwischen der CN4- und der CN5-Struktur ergibt die berechnete Komplexbildungsenergie (ΔE_K). Alle angegebenen Koordinationsenergien beschreiben den Prozess der Koordination ($\Delta E_K = E_{CN5} - E_{CN4}$). Negative Werte ($\Delta E_K < 0$) zeigen einen exothermen Prozess an und deuten auf eine ausgeprägte intramolekulare Koordination hin, während für positive Werte ($\Delta E_K > 0$) ein endothermer Prozess und kaum intramolekulare Koordination erwartet wird. Die berechnete Komplexbildungsenergie (ΔE_K) entspricht der experimentell bestimmten

Koordinationsenthalpie (ΔH_K) und gibt einen Hinweis auf die Lage des Gleichgewichts der intramolekularen Koordination ($K_{1,S}$).

Ziel der im Folgenden gezeigten Berechnungen ist die Identifizierung der Struktur mit einer ungespannten CN5-Geometrie und einer Koordinationsenergie nahe 0 ($\Delta E_K \approx 0$). Die Energiebarriere (E_A) für den Übergang zwischen den Spinzuständen kann aus den Ergebnissen nicht bestimmt werden. Methoden zur Berechnung der gesuchten Aktivierungsenergie in Komplexen mit mehr als 100 Atomen benötigen sehr lange Rechenzeiten und sind daher für den Vergleich von mehr als 20 Strukturen ungeeignet. Daher wird aus den durchgeführten Berechnungen keine Aussage über die Schaltbarkeit der Struktur erhalten. Die durchgeführten Berechnungen sollen vorrangig ungeeignete Strukturen identifizieren und ausschließen.

3.5 Auswahl der HCP-Struktur mittels DFT

Alle in Abbildung 3.3 gezeigten Strukturen **15** bis **26** wurden modelliert, die Geometrien wurden optimiert (PBE/SVP) und die Koordinationsenergien (ΔE_K , B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) bestimmt. Die Geometrien wurden bezüglich der Atomabstände des Nickel(II)kations zu den Stickstoffatomen der Liganden ($d_{\text{Ni-Lig}}$ und $d_{\text{Ni-Por}}$), sowie der Verschiebung des Nickel(II)kations aus der Porphyrinebene ($d_{\text{Ni-N}_4}$) ausgewertet (Abb. 3.4).

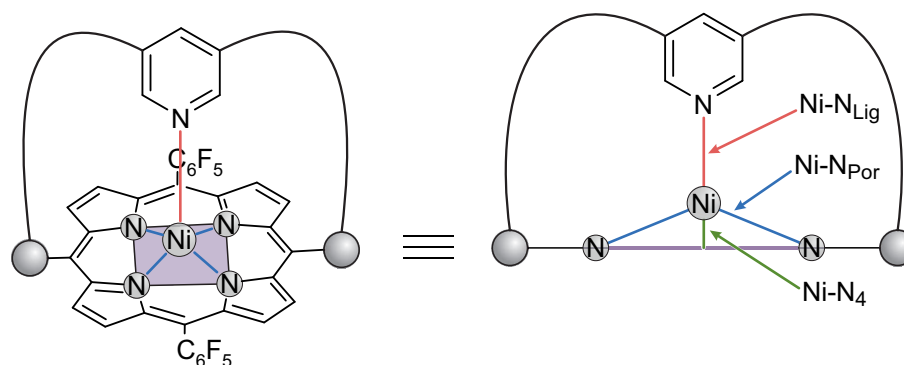


Abb. 3.4: Übersicht der ausgewerteten interatomaren Abstände $d_{\text{Ni-Lig}}$ und $d_{\text{Ni-Por}}$ und der Hebung des Nickel(II)kations aus der Porphyrinebene $d_{\text{Ni-N}_4}$ für die Bewertung des geometrischen Übereinstimmung der überbrückten Porphyrine **15** bis **26** mit der Referenz $\text{NiTPPF}_{10} \cdot \text{py}$ (**5**·py).

Die Werte für die Strukturen **15** bis **26a,b** und den Referenzkomplex $\text{NiTPPF}_{10} \cdot \text{py}$ (**5**·py) sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1: Zusammenfassung der Abstände (Å, PBE/SVP) zwischen axialem Ligand und Nickel ($d_{\text{Ni-Lig}}$) und Porphyrin und Nickel ($d_{\text{Ni-Por}}$) sowie der Hebung des Nickels aus der Porphyrinebene ($d_{\text{Ni-N}_4}$) im CN5-HS-Zustand sowie der intramolekularen Koordinationsenergie ($\Delta E_K / \text{kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) und Zahl der drehbaren Einfachbindungen zur Einstellung des Nickel-Ligand-Abstands (f) der in Abbildung 3.3 gezeigten Strukturen. Für Abstand zwischen Porphyrin und Nickel ($d_{\text{Ni-Por}}$) ist der arithmetische Mittelwert der vier Einzelwerte für die Porphyrinstickstoffatome angegeben.

Struktur	$d_{\text{Ni-Lig}}$ / Å	$d_{\text{Ni-Por}}$ / Å	$d_{\text{Ni-N}_4}$ / Å	ΔE_K / kcal mol ⁻¹	f
NiTPPF ₁₀ ·py (5 ·py)	2.05	2.06	0.24	-4.2	
15	2.08	2.05	0.29	-2.7	6
16	2.07	2.06	0.27	3.4	8
O-HCP 17a	2.08	2.06	0.28	2.3	8
S-HCP 17b	2.07	2.06	0.27	-3.5	8
18a	2.08	2.06	0.28	13.4	8
18b	2.07	2.05	0.27	-5.9	8
19a	2.07	2.06	0.27	4.8	8
19b	2.07	2.06	0.27	-6.2	8
20a	2.09	2.05	0.22	21.2	8
20b	2.08	2.06	0.29	9.1	8
21	2.06	2.05	0.23	-4.0	8
22a	2.06	2.06	0.25	-2.6	10
22b	2.06	2.06	0.25	-6.9	10
23a	2.06	2.06	0.25	-0.6	10
23b	2.06	2.05	0.25	3.9	10
24a	2.06	2.05	0.25	-8.0	10
24b	2.07	2.05	0.26	-3.1	10
25a	2.11	2.05	0.31	5.6	10
25b	2.09	2.04	0.30	6.6	10
26a	2.05	2.06	0.24	-1.7	12
26b	2.06	2.06	0.24	1.5	12

Alle in Abbildung 3.3 aufgeführten Komplexe **15** bis **26a,b** zeigen im HS-Zustand geringe Abweichungen der Atomabstände von der Referenz NiTPPF₁₀·py (**5**·py) ($\Delta d \leq 0.06$ Å). In einigen CN5-Komplexen wird jedoch eine starke Deformation des Porphyrinrings beobachtet, der im Referenzsystem NiTPPF₁₀·py (**5**·py) nahezu planar ist. Der Vergleich der berechneten Komplexbildungsenergien zeigt größere Unterschiede zwischen den untersuchten Strukturen. Wird zusätzlich die Zahl der drehbaren Einfachbindungen in der Brücke berücksichtigt (Abb. 3.3), werden die Strukturen **15**, **16** und **17** als besonders geeignet identifiziert. Ein Vergleich möglicher Syntheserouten führte für die Struktur **17** zu einem aussichtsreichen, vierstufigen Syntheseplan (Abschnitt 4.1). Zudem deuten die berechneten Komplexbildungs-

energien (ΔE_K) auf einen starken Einfluss des Heteroatoms in der Brücke (O, S) hin, der die Anpassung der Koordinationseigenschaften der Struktur **17** erlaubt. Damit sind die Strukturen 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (O-HCP) (**17a**) und 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (S-HCP) (**17b**) der aussichtsreichste Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Schalters nach dem HCP-Konzept und wurden als Zielstruktur dieser Arbeit ausgewählt.

Im Verlauf der Arbeit wurden weitere Strukturen ausgehend von der Leitstruktur **17** entwickelt, synthetisiert und untersucht, wie das doppelt überbrückte α -5,15; β -10,20-Bis(2'-(4''-(3''',5''')-pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**45a**) (Abschnitt 6). Die Geometrien und Komplexbildungsenergien dieser Porphyrine sind im folgenden Abschnitt 3.6 zusammengefasst, die Strukturen und Synthesen oder Synthesepläne sind in den Abschnitten 6 und 8 gezeigt.

3.6 Geometrien und Komplexbildungsenergien der Porphyrine **17c,d**, **41a–d**, **45**, **61a–d**

Im Verlauf der Arbeit wurden die *para*-Methylderivate 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-(4''')-Methylpyridin)yl)oxymethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (Me-O-HCP) (**17c**) und 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-(4''')-Methylpyridin)yl)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (Me-S-HCP) (**17d**) synthetisiert (Abschnitt 4).^[145] Die Einführung eines *para*-Pyridinsubstituenten in den HCPs **17c,d** beeinflussen die intramolekulare Koordination stark, in Abhängigkeit von den sterischen Wechselwirkungen der Brücke (Abschnitt 3.7). Die Strukturparameter ($d_{\text{Ni-Lig}}$, $d_{\text{Ni-Por}}$, $d_{\text{Ni-N}_4}$) und die Komplexbildungsenergien (ΔE_K) dieser und weiterer Porphyrine sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2: Zusammenfassung der Koordinationszahl (CN), Abstände (Å, PBE/SVP) zwischen axialem Ligand und Nickel ($d_{\text{Ni-Lig}}$) und Porphyrin und Nickel ($d_{\text{Ni-Por}}$), der Hebung des Nickels aus der Porphyrinebene ($d_{\text{Ni-N}_4}$) im HS-Zustand, sowie der Komplexbildungsenergie ($\Delta E_{\text{K,in}} / \text{kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) der Porphyrine **17c,d**, **41a–d**, **45a,b** und **61a–d**. Für $d_{\text{Ni-Por}}$ ist der arithmetische Mittelwert der vier Einzelwerte für die vier Porphyrinstickstoffatome angegeben.

Struktur	CN	$d_{\text{Ni-Lig}}$ / Å	$d_{\text{Ni-Por}}$ / Å	$d_{\text{Ni-N}_4}$ / Å	ΔE_{K} / kcal mol ⁻¹
Me-O-HCP 17c	5	2.09	2.06	0.30	-2.6
Me-S-HCP 17d	5	2.07	2.06	0.28	-3.1
41a	5	2.09	2.06	0.29	-0.3
41b	5	2.10	2.07	0.29	-3.4
41c	5	2.09	2.06	0.29	-1.4
41d	5	2.10	2.06	0.29	-2.9
61a	5	2.08	2.06	0.28	-5.5
61b	5	2.08	2.06	0.27	-1.1
61c	5	2.08	2.06	0.28	4.1
61d	5	2.07	2.06	0.27	-2.8
45a	6	2.31	2.06	0.00	-11.2
45b	6	2.27	2.06	0.00	2.0

Bei der Synthese der HCPs **37a–d** wurden die unmetallierten Scramblingprodukte **40a–d** (Abschnitt 4.2.4) isoliert oder nachgewiesen. Diese 5,10-verbrückten Isomere der Struktur **37** zeigen eine eingeschränkte Ringinversion der Brücke, die sich ebenfalls auf die intramolekulare Koordination der metallierten Derivate **41b,d** auswirkt. Die Scramblingprodukte **41a–d** zeigen nach DFT-Berechnungen sehr kleine absolute Komplexbildungsenergien (ΔE_{K}), experimentell wurden diese Werte für die isolierten Thioderivate **41b,d** bisher nicht bestimmt.

Die Schaltung zwischen dem CN4-LS- und dem CN6-HS-Zustand ausgehend von einer doppelt überbrückten HCP-Struktur verstärkt den Einfluss der Konformation des Porphyrins auf den Spinzustand. Zusätzlich stimmt die oktaedrische Koordinationsumgebung in den doppelt überbrückten Nickel(II)porphyrinen **45a,b** mit den im dynamischen Gleichgewicht beobachteten CN6-Komplexen wie NiTPPF₁₀·(py)₂ (**5**·(py)₂) überein und erhöht Vergleichbarkeit zwischen HCP und Referenz. Die Synthese des metallfreien, doppelt überbrückten Porphyrins **44a** erfolgt aus dem dargestellten Dialdehyden **33a** durch die Anpassung der Syntheseroute (Abschnitt 6.1). Bei der Metallierung des Porphyrins **44a** wurde keine Umsetzung beobachtet.

Abschließend wurden die Strukturen **61a–d** mit heteroaromatischen *meso*-Substituenten als aussichtsreiche Alternativen zu den TPPF₁₀ basierten HCP-Strukturen identifiziert (Abschnitt 8). Heteroaromatische Fünfringe in der *meso*-Position des Porphyrins vergrößern den Winkel zwischen Porphyrin und Brücke (Abb. 3.2). Der größere Winkel zwischen Brücke und Porphyrin verstärkt den Einfluss der Porphyrinkonformation auf die Brückenkonformation und führt zu

einer stärkeren Verzerrung des Porphyrinrings. Die verstärkte Verzerrung sollte die Wechselwirkung zwischen der Porphyrinkonformation und der axialen Koordination verstärken und zukünftig die Schaltung in Lösung durch Licht ermöglichen.

Für das Verständnis der experimentell beobachteten Koordinationseigenschaften der HCPs **17a–d** sind neben den berechneten Komplexbildungsenergien (ΔE_K) die berechneten Ringspannungsenergien (ΔE_{rs}) entscheidend.

3.7 Berechnung der Ringspannungsenergien der HCPs 17a–d

Die Ringspannung in einem Makrozyklus erlaubt Rückschlüsse auf die Synthetisierbarkeit und die Stabilität des Moleküls. In den HCPs **17a,b,d** wirkt sich die Ringspannung zusätzlich auf den Schaltmechanismus aus. Wird beim Übergang zwischen den Spinzuständen eine Konformation hoher Energie durchlaufen, kann diese als Barriere (E_A) zwischen den Spinzuständen des Schalters (Abb. 2.2) dienen. Bei der Bildung von Porphyrinen entsteht eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte (Porphyrine, Chlorine, erweiterte Porphyrine). Die Produktverteilung bei überbrückten Porphyrinen ist unter anderem von der Ringspannungsenergie der Brücke abhängig und kann zur verstärkten Bildung von Polymeren oder Scramblingprodukten führen.^[106] Diese Nebenprodukte müssen unter Verminderung der isolierten Ausbeute aufwendig abgetrennt werden. Daher beeinflussen der Unterschied der Ringspannungsenergien der Brücke zwischen dem CN4- und dem CN5-Zustand und die absolute Ringspannungsenergie die Synthese und die Schaltbarkeit der HCPs **17a–d**.

Die Ringspannungsenergien (ΔE_{rs}) der HCPs **17a–d** wurden durch ein isodesmisches Gleichungssystem bestimmt (Abb. 3.5).

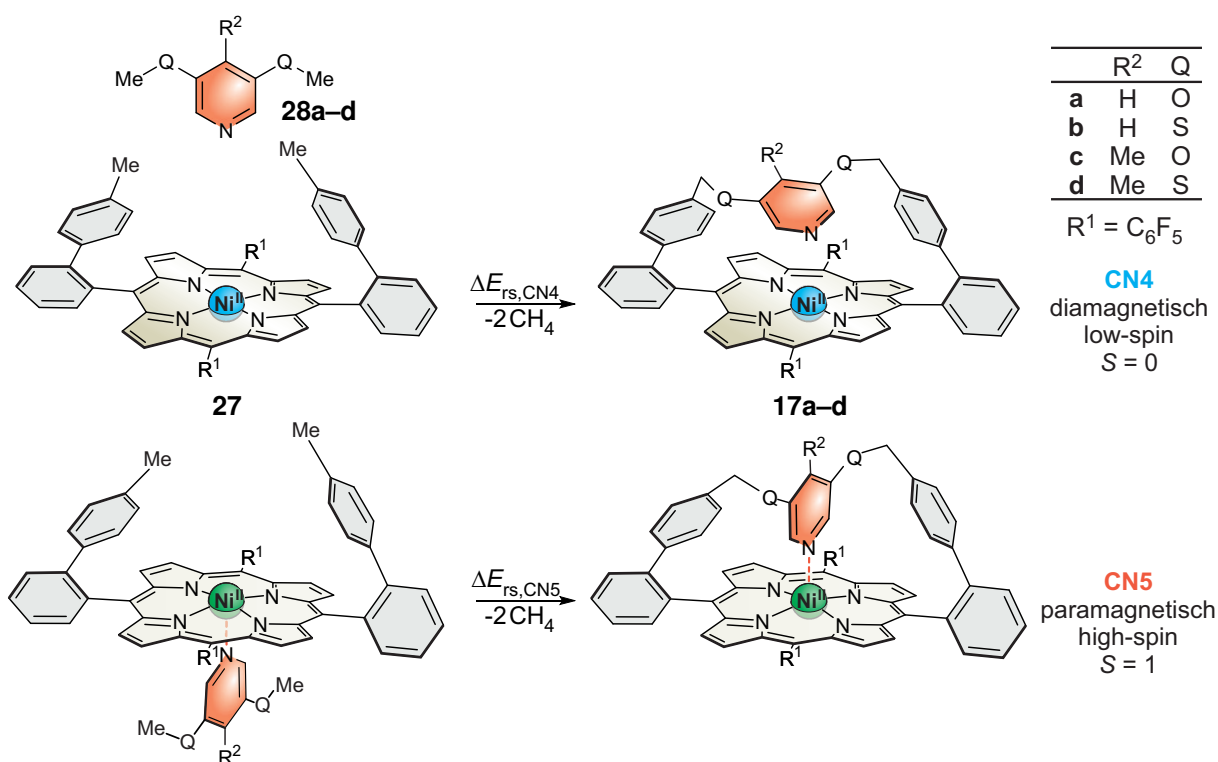


Abb. 3.5: Schematische Zusammenfassung der Strukturen für die Berechnung der Ringspannungsenergien der HCPs **17a-d** im LS- und HS-Zustand. Für jede Zielstruktur wurden vier Einzelstrukturen modelliert, optimiert (PBE/SVP) und die Energie mittels einer Energierechnung (B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) bestimmt. Die Ringspannungsenergien (ΔE_{rs}) sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Die Ringspannungsenergie wird als Differenz der Energien einer Struktur mit geöffnetem und geschlossenem Ring erhalten. Die Ringöffnung erfolgt in der isodesmischen Gleichung durch den Bruch einer oder mehrerer Bindungen und der Absättigung der erhaltenen Fragmente. Beim Bindungsbruch muss die Zahl der Bindungen einer Art (C-C, C-H, C-S, C-O, etc.) und die Hybridisierung der bindenden Orbitale (C_{sp²}-H, C_{sp³}-H) für den Ring und die Fragmente identisch sein. Der in Abbildung 3.5 gezeigte Schnitt erfüllt diese Voraussetzungen und erzeugt ein kleines Fragment (Methan) unter Erhalt der Bindungstypen (C_{sp³}-H). Die berechneten Ringspannungsenergien (B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3: Zusammenfassung der mittels DFT berechneten Ringspannungsenergien (B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) in den HCPs **17a–d** im LS-Zustand ($\Delta E_{rs,CN4}$) und im HS-Zustand ($\Delta E_{rs,CN5}$), sowie der Anteil der Ringspannung an der Komplexbildungsenergie ($\Delta E_{rs,K}$).

Komplex	$\Delta E_{rs,CN4}$ /kcal mol ⁻¹	$\Delta E_{rs,CN5}$ /kcal mol ⁻¹	$\Delta E_{rs,K}$ /kcal mol ⁻¹
O-HCP 17a	0.5	6.0	5.5
S-HCP 17b	3.4	2.4	-1.0
Me-O-HCP 17c	6.7	8.6	1.9
Me-S-HCP 17d	3.4	4.8	1.4

Die berechneten Ringspannungsenergien im flexiblen LS-Zustand der HCPs **17a,b,d** ($\Delta E_{rs,CN4}$) sind klein, nur das Me-O-HCP **17c** weist einen erhöhten Wert auf. Im HS-Zustand dagegen ist die Pyridineinheit fixiert und die Brücke in ihrer Konformation eingeschränkt. Daher werden für die HCPs **17a,c,d** erhöhte Ringspannungsenergien ($\Delta E_{rs,CN5}$) gefunden, während das S-HCP **17b** im HS-Zustand einen niedrigeren Wert aufweist.

Zur Einordnung des Anteils der Ringspannungsenergie ($\Delta E_{rs,K}$) an der Komplexbildungsenergie der HCPs **17a–d** (ΔE_K , Tab. 3.1 und 3.2) werden zunächst die Komplexbildungsenergien der freien Liganden **28a–d** ($\Delta E_{K,ex}$) berechnet (Abb. 3.6).

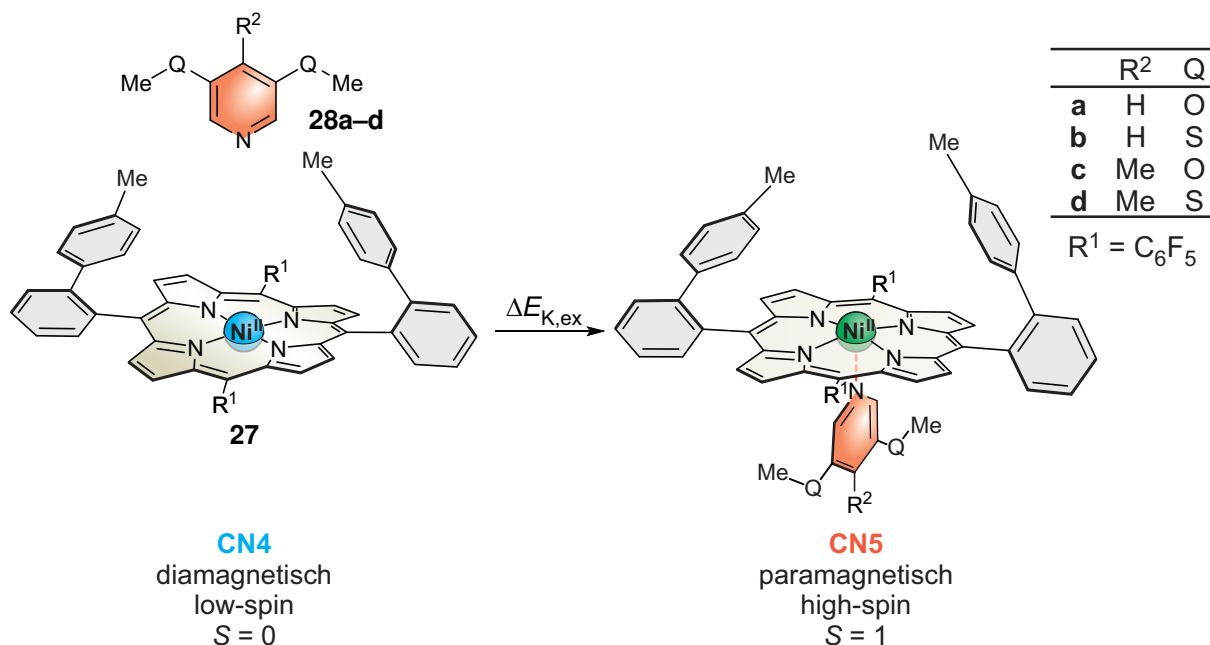


Abb. 3.6: Reaktionsschema der axialen Koordination der Liganden **28a–d** an das Porphyrin **27** zur Berechnung der Komplexbildungsenthalpie ($\Delta E_{K,ex}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) ohne den Anteil der Ringspannungsenergie ($\Delta E_{rs,K}$). Zur Minimierung der sterischen Wechselwirkungen wurde das gezeigte α,α -Atropisomer des Porphyrins **27** verwendet.

Die berechneten Komplexbildungsenergien des 5,15-Bis[2'-(4''-methylphenyl)phenyl]-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**27**) mit den Liganden **28a–d** ($\Delta E_{K,ex}$) sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Zusammenfassung der Abstände (\AA , PBE/SVP) im HS-Zustand zwischen dem Nickel(II)kation und dem axialen Liganden (d_{Ni-Lig}), den Porphyrinstickstoffen (d_{Ni-Por}) und der Porphyrinebene (N_4 -Ebene, d_{Ni-N_4}) sowie der intermolekularen Komplexbildungsenergien ($\Delta E_{K,ex} / \text{kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) der in Abbildung 3.6 gezeigten Komplexe des 5,15-Bis[2'-(4''-methylphenyl)phenyl]-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**27**). Für d_{Ni-Por} ist der arithmetische Mittelwert der vier Einzelwerte für die Porphyrinstickstoffatome angegeben.

Komplex	d_{Ni-Lig} / \AA	d_{Ni-Por} / \AA	d_{Ni-N_4} / \AA	$\Delta E_{K,ex}$ / kcal mol^{-1}
27·28a	2.06	2.06	0.25	-3.2
27·28b	2.07	2.06	0.25	-2.5
27·28c	2.06	2.06	0.25	-4.6
27·28d	2.07	2.06	0.26	-4.5

Die Summen der berechneten intermolekularen Komplexbildungsenergien ($\Delta E_{K,ex}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP, Tab. 3.4) und der Ringspannungsenergien ($\Delta E_{rs,K}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP, Tab. 3.3) stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Methode für alle HCPs **17a–d** mit den berechneten Komplexbildungsenergien (ΔE_K , Tab. 3.1 und 3.2) überein. Der Vergleich der intermolekularen Komplexbildungsenergien ($\Delta E_{K,ex}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP, Tab. 3.4) zeigt einen geringen Einfluss der Heteroatome (O, S) in den *meta*-Positionen des Pyridins und einen stärkeren Einfluss des elektronenschiebenden *para*-Methylsubstituenten. Der stärkere elektronenschiebende Effekt der *meta*-Methoxysubstituenten in den Porphyrinen **17a,c** verglichen mit den Thioderivaten **17b,d**, der sich in einer verstärkten Koordination äußert, wird durch die experimentell bestimmten Hammett-Parameter der Substituenten bestätigt.^[146]

Die Koordination des freien Liganden **28b** führt zum geringsten Energiegewinn aller vier Pyridine **28a–d**, obwohl das entsprechende S-HCP **17b** die exothermste Komplexbildungsenergie ($\Delta E_K = -3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tab. 3.1) aufweist. Diese Diskrepanz liegt im Anteil der Ringspannungsenergie ($\Delta E_{rs,K}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP, Tab. 3.3) begründet, der ausschließlich für das S-HCP **17b** exotherm ist, während bei der intramolekularen Koordination der HCPs **17a,c,d** Ringspannungsenergie aufgebaut wird. Für das O-HCP **17a** ist die aufgebaute Ringspannungsenergie ($\Delta E_{rs,K} = 5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) sogar größer als die Komplexbildungsenergie ($\Delta E_{K,ex} = -3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) und resultiert in einer schwachen intramolekularen Koordination.

Die ausgeprägtere intramolekulare Koordination des S-HCP **17b** verglichen mit dem

O-HCP **17a** ist damit hauptsächlich auf den besseren geometrischen Fit der Thioetherbrücke zurückzuführen. Das Pyridin erreicht im S-HCP **17b** die Position zur axialen Koordination ohne den Aufbau von Ringspannungsenergie und verbleibt in dieser. Im O-HCP **17a** führt die intramolekulare Koordination zu einer Erhöhung der Ringspannungsenergie, die der Koordination entgegenwirkt. Aus diesen gegenläufigen Einflüssen resultiert ein schnelles dynamisches Gleichgewicht in Lösung mit einem geringen HS-Anteil (18 % HS-Anteil, 298 K, Toluol-d₈, Abb. 5.1).

Die Methylierung der *para*-Position des Pyridins wirkt sich auf die Ringspannungsenergien der HCPs **17a,b** unterschiedlich aus. Der Vergleich zwischen dem O-HCP **17a** und dem Me-O-HCP **17c** zeigt eine stärkere Erhöhung der Ringspannungsenergie im LS-Zustand ($\Delta\Delta E_{\text{rs,CN4}} = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) verglichen mit dem HS-Zustand ($\Delta\Delta E_{\text{rs,CN5}} = 2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP). Das Me-O-HCP **17c** weicht der größeren sterischen Wechselwirkung der Methylgruppe im LS-Zustand durch verstärkte intramolekulare Koordination aus (57 % HS-Anteil, 298 K, Toluol-d₈, Abb. 5.1).

Im Fall der Thioetherderivate **17b** und **17d** führt die *para*-Methylgruppe zu einer Erhöhung der Ringspannungsenergie im HS-Zustand ($\Delta\Delta E_{\text{rs,CN5}} = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP), während der LS-Zustand unbeeinflusst bleibt. Die Geometrie des S-HCP **17b** führt zu einer Verringerung der Ringspannungsenergie durch die intramolekulare Koordination und verstärkt diese (>99 % HS-Anteil, 298 K, Toluol-d₈, Abb. 5.1). Die sterischen und elektronischen Effekte der *para*-Methylgruppe im Me-S-HCP **17d** wirken in entgegengesetzte Richtungen und haben in Summe keinen beobachtbaren Effekt auf die intramolekulare Koordination (>99 % HS-Anteil, 298 K, CDCl₃, Abb. 5.1).

4 Synthese der HCPs 17a–d

Der Aufbau überbrückter Porphyrine ähnlich den Zielstrukturen **17a–d** erfolgt über zwei Synthesewege: Funktionalisierung eines Porphyrinprecursors oder Aufbau des Porphyrins aus einem Dialdehyd (Abb. 2.3).^[98,100,117] Die Synthese starrer überbrückter Porphyrine wurde bisher ausschließlich ausgehend von Dialdehydbrücken durchgeführt.^[104,106,107,116,122,123] Die Funktionalisierung elektronenarmer Porphyrine aus einem geeigneten Precursor durch eine SUZUKI-MIYAURA-Kupplung nach HEITMANN *et al.* verläuft mit hohen Ausbeuten.^[103] Eine mehrfache Funktionalisierung oder Überbrückung eines Porphyrins wurde mit dieser Synthese bisher nicht durchgeführt. Beide Routen wurden für die Synthese der HCPs **17a–d** geplant und angewendet.

4.1 Syntheseplanung zu den Porphyrinen 17a–d

Die mittels DFT-Rechnungen ausgewählten Strukturen (Abschnitt 3.5 und 3.6) der Porphyrine **17a–d** können über mehrere Syntheserouten dargestellt werden. Für überbrückte Porphyrine sind in der Literatur zwei Synthesestrategien beschrieben: Über die postsynthetische Modifizierung des Porphyrins (Precursoransatz, Abb. 2.3)^[96,98,106,117,119,147,148] oder über den Aufbau des Porphyrins um ein Dialdehyd (Dialdehydansatz, Abb. 2.3).^[73,99,104,106,107,119,121,123,148] Die Anwendung beider Strategien führt zu den drei in der Übersicht 4.1 gezeigten Synthesewegen (Abb. 4.1, Precursor: **A**, Dialdehyd: **B** und **C**).

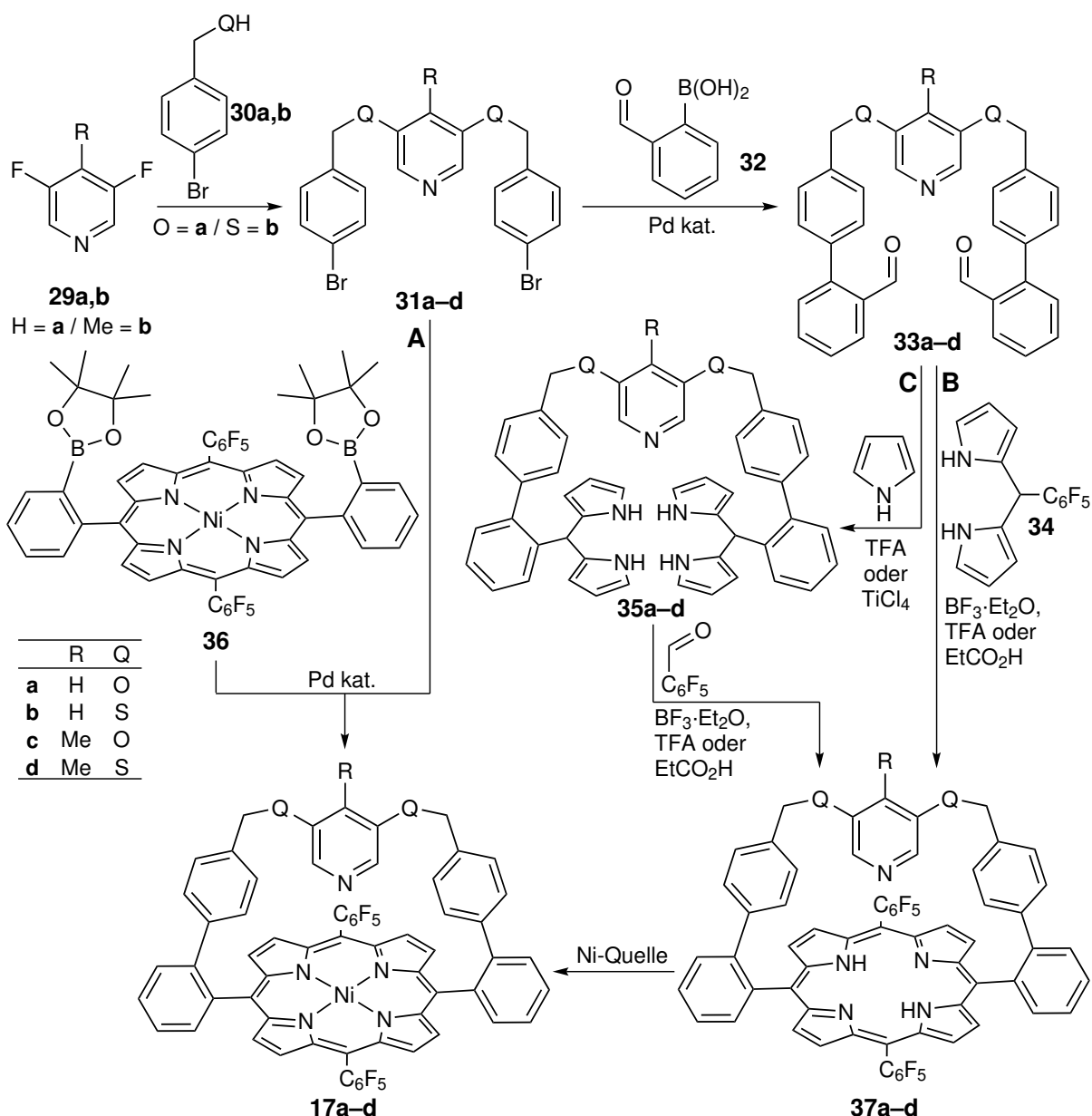


Abb. 4.1: Synthesepfad für die Synthese der Porphyrine **17a–d**. Die Syntheserouten sind an den in der Literatur beschriebenen Strategien über den Aufbau der Brücke nach der Porphyrinsynthese (Precursoransatz, **A**) oder den Aufbau des Porphyrins um ein Dialdehyd (Dialdehydansatz, **B** und **C**) orientiert.

Der Precursoransatz (Abb. 4.1 **A**) erfordert die geringste Zahl von linearen Schritten (2 bis 4) und eröffnet durch den konvergenten Verlauf eine leichtere Variation der Strukturen und potentiell höhere Ausbeuten.^[103] Der Dialdehydansatz (Abb. 4.1 **B**, 4 bis 5 lineare Schritte) wird meist für den Aufbau rigiderer und gespannterer Porphyrine verwendet. Aufgrund der verstärkten Bildung von Nebenprodukten werden unter anderem durch die aufwendigere Aufreinigung bei der Porphyrinsynthese geringere Ausbeuten erhalten. Die Variante des Dialdehydansatzes (Abb. 4.1 **C**, 5 bis 6 lineare Schritte) ist vollständig linear und lässt die geringsten Ausbeute und

den höchsten Syntheseaufwand bei der Derivatisierung erwarten. In der Literatur wird dieser Ansatz hauptsächlich für die Synthese von β -überbrückten Porphyrinen eingesetzt.^[100,108–112] Die zentrale Herausforderung der Synthese ist der Aufbau des Porphyrinrings oder dessen Funktionalisierung. Zur Maximierung der Erfolgchancen der Porphyrinsynthese wurden die drei vorgestellten Synthesewege parallel verfolgt (Abb. 4.1, **A-C**). Die Ergebnisse der Wege **A** und **B** (Abb. 4.1) wurde in zwei Artikeln veröffentlicht.^[72,145] Die Synthese der Porphyrine **17a–d** gelang über den Dialdehydansatz (Abb. 4.1 **B**). Der Precursoransatz (Abb. 4.1 **A**) zeigte keine Produktbildung beim Schritt der SUZUKI-MIYAURA-Kupplung.^[103,149,150] Im Verlauf dieser Arbeit wurden die zwei Porphyrine **45a** und **22a** ausgehend von der HCP-Struktur **17** bearbeitet, die in Abschnitt 6 vorgestellt werden.

Die Synthese des Me-S-HCP **17d** wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von NEUMANN durchgeführt.^[151] Die Synthese des Me-S-HCP **17d** wird im folgenden stellvertretend für alle dargestellten HCPs **17a–d** vorgestellt.

4.2 Synthese des Me-S-HCP **17d** über den Dialdehydansatz (**B**)

Der Ansatz für den Aufbau des Me-S-HCP **17d** ist im Schema 4.2 zusammengefasst.

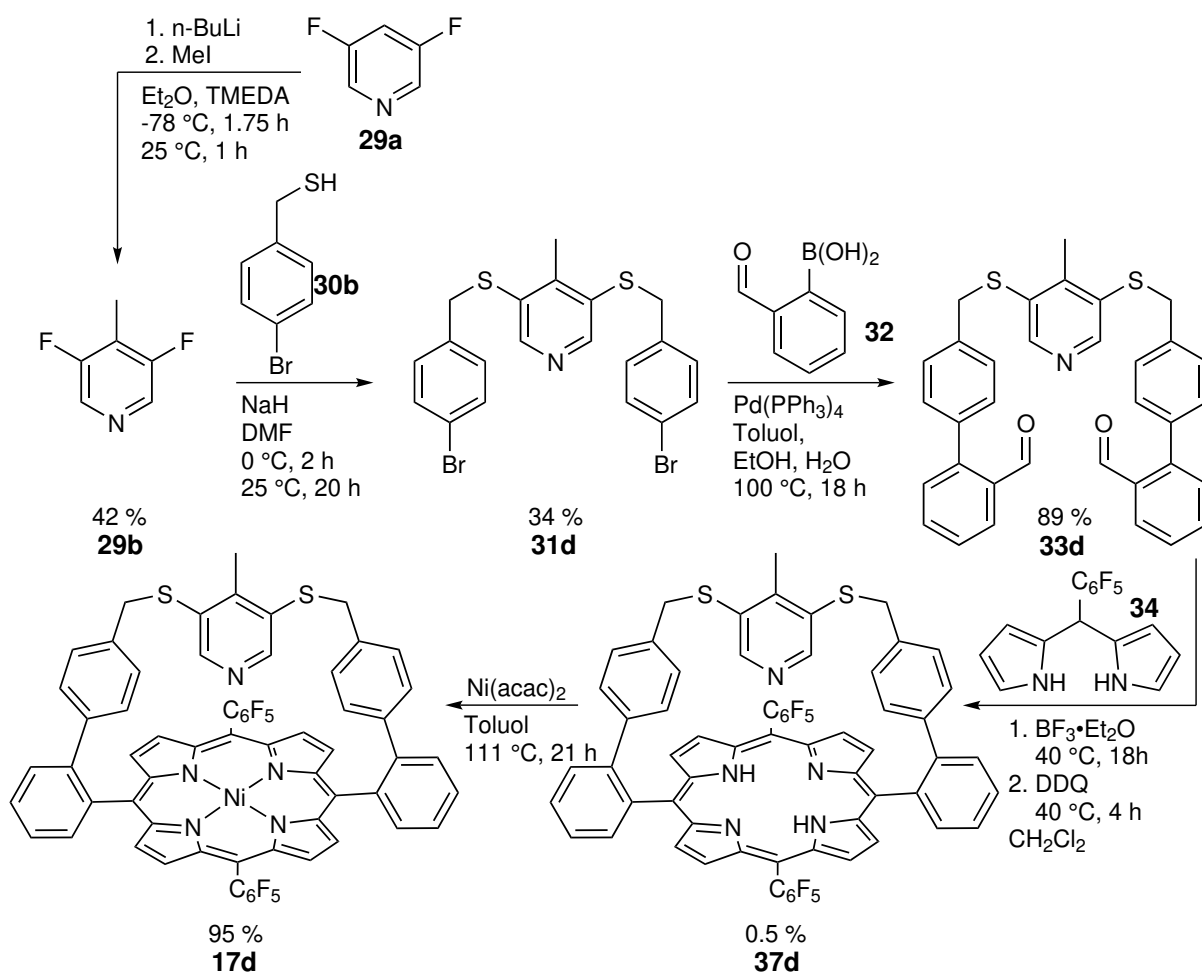


Abb. 4.2: Zusammenfassung der Synthesen für den Aufbau der HCPs 17a–d. Die sechs- bis achtstufige lineare Synthese geht vom kommerziell erhältlichen 3,5-Difluorpyridin (**29a**) aus. Der kritische Schritt der Synthesestrategie ist der Aufbau des Porphyrins **37d** in einer Synthese nach LINDSEY.^[11]

Nach den in Schema 4.2 gezeigten Synthesen wurde das Me-S-HCP **17d** in einer Gesamtausbeute von 0.06 % erhalten. Die niedrige Gesamtausbeute resultieren hauptsächlich aus der geringen Ausbeute der Porphyrinsynthese. Geringe Ausbeuten sind für die Synthese asymmetrischer Porphyrine typisch und werden auf die Bildung von Nebenprodukten wie Polymeren, Scramblingprodukten, erweiterten und kontrahierten Porphyrinen zurückgeführt.^[152] Der erste Schritt der Synthese ist die Methylierung des Pyridins **29a** über die selektive *para*-Lithiierung.

4.2.1 Methylierung des 3,5-Difluorpyridins (29a)

Das 3,5-Difluorpyridins (**29a**) sowie diverse *para*-substituierte Derivate sind kommerziell erhältlich. Die 4-Alkyl-3,5-difluorpyridine waren bisher nicht literaturbekannt. Die Synthese des 3,5-Difluor-4-methylpyridin (**29b**) erfolgte analog zur Vorschrift von CHAMBERS *et al.*^[153]

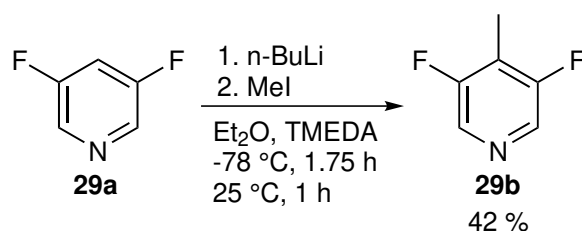


Abb. 4.3: Methylierung des Pyridins **29a** durch Methyljodid nach regioselektiver *para*-Lithiierung durch n-Butyllithium zum 3,5-Difluor-4-methylpyridin (**29b**).

Die Lithiierung mittels n-Butyllithium verläuft regioselektiv in der *para*-Position und erlaubt anschließend den nukleophilen Angriff am Methyljodid. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt mit niedrig siedenden Lösungsmitteln, um den Produktverlust beim Entfernen des Lösungsmittels zu minimieren. Der Vergleich der Ausbeuten der Folgereaktionen und der mittels DFT berechneten Ringspannungen für die methylierten Porphyrine **17c,d** deutet auf eine sterische Wechselwirkung der Methylgruppe mit den Substituenten in 3,5-Position hin. Daher wurde auf die Einführung größerer Alkylreste verzichtet. Die sterischen Wechselwirkungen in Kombination mit dem elektronenschiebenden induktiven Effekt (+I) der *para*-Methylgruppe reduziert die Reaktivität des Pyridins **29b** in der anschließenden nukleophilen Aromatensubstitution.

4.2.2 Aufbau des Dibromids **31d** durch doppelte nukleophile Aromatensubstitution ($S_{N,Ar}$)

In der Literatur wurde die Substitution des 3,5-Dichlorpyridins (**38**) mit Benzylalkohol von FÉAU *et al.* mit einer Ausbeute von 45 % beschrieben.^[154] Die Verwendung des 4-Brombenzylalkohols (**30a**) als Nukleophil führt in der Reaktion mit dem Dichlorpyridin **38** unter gleichen Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt. Daher wurden die Reaktionsbedingungen modifiziert und die in einer $S_{N,Ar}$ -Reaktion reaktiveren Difluorpyridine **29a,b** eingesetzt. Als Ausgangsstufe für die doppelte nukleophile Aromatensubstitution zum 3,5-Bis(4'-bromphenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**31d**) wurde das zuvor erhaltene Pyridin **29b** verwendet (Abb. 4.4).

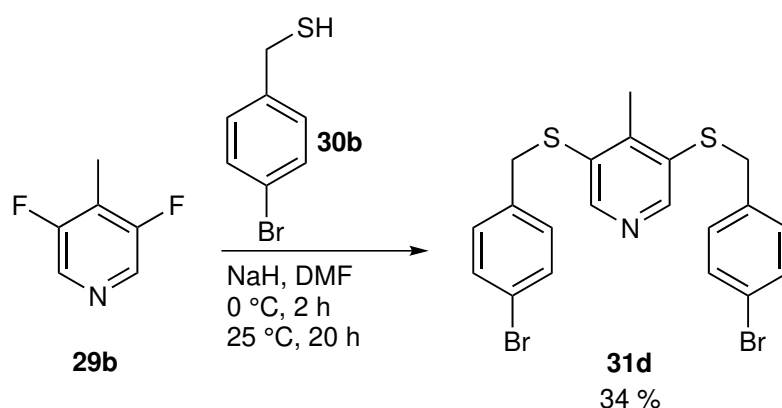


Abb. 4.4: Synthese des 3,5-Bis(4'-bromphenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridins (**31d**) durch doppelte nukleophile Aromatensubstitution ($S_{N,Ar}$) durch das 4-Brombenzylmercaptan (**30b**).

Der Einfluss der *para*-Methylgruppe des Pyridins **29b** zeigt sich deutlich in einer stark reduzierten Ausbeute von 34 % verglichen mit einer Ausbeute von 86 % für die Umsetzung des Pyridins **29a**.^[72] Das Dihalogenuid **31d** ist das Edukt für die weitere Umsetzung mit der 2-Formylphenylboronsäure (**32**) zum Dialdehyd 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**33d**) oder mit den Precursorporphyrinen 5,15-Bis(phenyl-2'-(boronsäurepinacolester))-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**42**) und 5,15-Bis(phenyl-2'-(boronsäurepinacolester))-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**36**) in einer palladiumkatalysierten SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung (Abb. 4.2 B).^[19,20,47,103,149,150]

4.2.3 Kreuzkupplung zum Dialdehyd 33d

Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung nach SUZUKI und MIYAUURA ist eine etablierte Reaktion für den Aufbau von Biphenylen unter milden Bedingungen, die eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert.^[149,150] Bei der Synthese verwandter Systeme wie den Recordplayer (RP) Molekülen wurde diese Kreuzkupplung für die Synthese von Benzaldehyden mit Azopyridinen und Azoimidazolen eingesetzt.^[19–21,47,103] Die Synthese erlaubt in hohen Ausbeuten, die für den Aufbau der Porphyrine benötigten Dialdehyd **33a–d**, zu erhalten (Abb. 4.5).

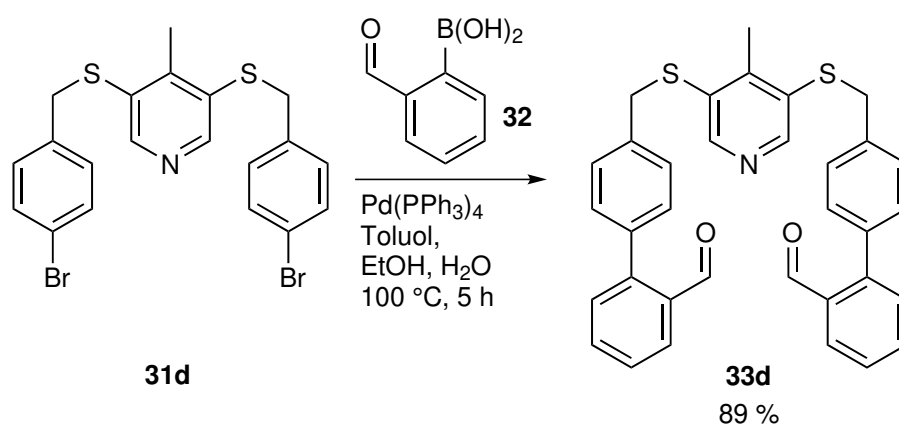


Abb. 4.5: SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung des Dibromids **31d** zum 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**33d**).

Die Synthesen zum Dialdehyd 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**33d**) verlief mit einer guten Ausbeute von 89 % (Abb. 4.5). Der Aldehyd **33d** wurde mit dem 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyldipyrromethan (**34**) im Dialdehydansatz (Abb. 4.1 **B**) zum Porphyrin umgesetzt.

4.2.4 Porphyrinsynthese nach dem Dialdehydansatz B

Die Synthese des 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-Methylpyridin)ylensulfanylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrins (**37d**) erfolgte unter Bedingungen von LINDSEY *et al.*^[11,155] Die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen wird beeinflusst durch Faktoren wie der Symmetrie des Porphyrins und den sterischen und elektronischen Eigenschaften des *meso*-Phenylsubstituenten.

In der Synthese von *meso*-Phenylporphyrinen werden Brønsted- (Propionsäure, Trifluoressigsäure (*engl.* trifluoro acetic acid) (TFA)) oder Lewissäuren (Bortrifluoriddiethyletherat) als Katalysator eingesetzt (rein oder in Lösungsmitteln, meist Dichlormethan oder Chloroform). Propionsäure wird für die Synthese symmetrischer Porphyrine bei erhöhter Temperatur in einer Einschnitt-Synthese verwendet.^[9,10] Bei dieser Methode können die Produkte häufig durch Filtration der Reaktionslösung in guter Reinheit erhalten werden. Funktionelle Gruppen werden unter den harschen Synthesebedingungen ($T \approx 140\text{ °C}$) allerdings nur bedingt toleriert. Bei der Synthese von Porphyrinen mit mindestens zwei verschiedenen *meso*-Substituenten tritt unter diesen Bedingungen zudem das sogenannte Scrambling auf (Abschnitt 4.2.4).^[152] Daher wurde Propionsäure als Katalysator für die Synthese der metallfreien Porphyrine **37a–d** ausgeschlossen.

Porphyrinsynthesen mit zwei unterschiedlichen *meso*-Substituenten (z.B. NiTPPF₁₀ **5** oder HCPs **17a–d**) werden meist mit Bortrifluoriddiethyletherat oder TFA als Katalysator in Dichlormethan durchgeführt. Bortrifluoriddiethyletherat führt in vielen Fällen zu höheren Ausbeuten

an unterschiedlichen Porphyrinen verglichen mit TFA. Allerdings wird die verstärkte Bildung von Scramblingprodukten beobachtet, die bei der Verwendung von TFA unterdrückt wird. Der Zusammenhang zwischen dem Katalysator und dem Auftreten von Scrambling sowie der Ausbeute an Porphyrinen wurde in der Literatur kontrovers diskutiert.^[102,152,155–164] Die Gründe für die unterschiedlichen Produktverteilungen in Abhängigkeit des Katalysators wurden bisher nicht vollständig aufgeklärt. Auch für den Mechanismus der Porphyrinbildung sind nicht alle ablaufenden Prozesse verstanden. Ein allgemeiner Mechanismus der säurekatalysierten Porphyrinbildung ist in Abbildung 4.6 zusammengefasst.

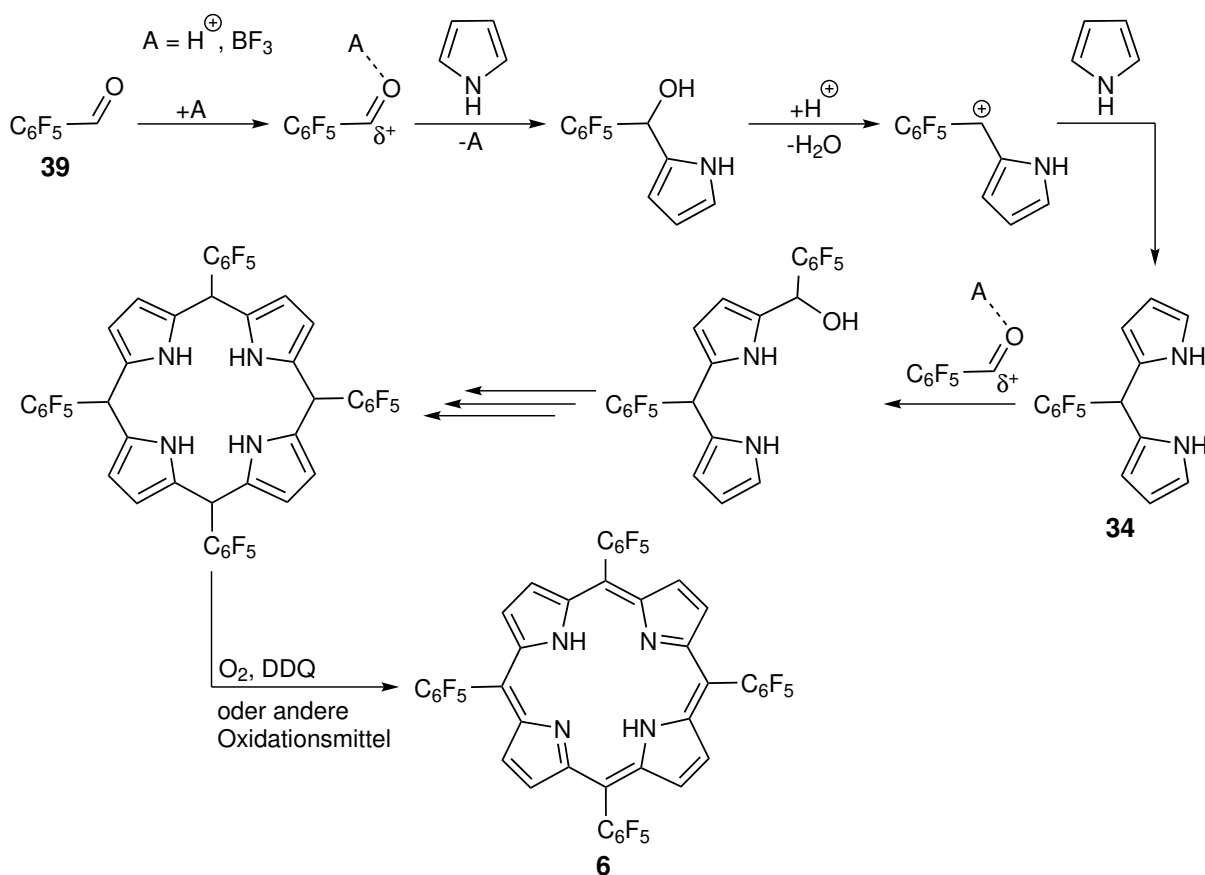


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Aktivierungs- und Kondensationschritte im Verlauf der Porphyrinsynthese mit abschließender Oxidation. Beispielhaft ist die Synthese des symmetrischen (*aaaa*) Porphyrins NiTPPF₂₀ **6** gezeigt. Die Synthese erfolgt ausgehend von 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (**39**) und Pyrrol (**8**) über das 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyldipyrrromethan (**34**). Alternativ wird das Dipyrrromethan **34** isoliert und in einer anschließenden Porphyrinsynthese als Edukt verwendet.

Der Mechanismus beginnt mit der Aktivierung des Carbonylkohlenstoffs der Aldehyde durch den Katalysator für die elektrophile Aromatensubstitution am α -Kohlenstoff des Pyrrols oder Dipyrrromethans (Abb. 4.6). Der in Benzylstellung gebildete Alkohol eliminiert nach einfacher Protonierung Wasser und bildet ein mesomeriestabilisiertes Carbokation. Das Carbokation reagiert erneut als Elektrophil mit einem α -Kohlenstoff eines Pyrrols. Die Abfolge dieser drei

Reaktionsschritte führt zur Bildung von Oligomeren, die zu unterschiedlichen zyklischen (Porphyrinogene) und linearen (Dipyrromethane, Polymere) Produkten führen. Diese Zwischenprodukte werden anschließend durch Sauerstoff (1 Schritt) oder Oxidationsmittel wie Tetrachlor-1,4-benzochinon (*p*-Chloranil) oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) (2 Schritte) oxidiert. Die Wahl des Oxidationsmittels unterliegt in den meisten Fällen keinen besonderen Einschränkungen, da die Oxidation bereits durch milde Oxidationsmittel schnell und quantitativ erfolgt. Das häufig verwendete *p*-Chloranil und dessen Reduktionsprodukte ließen sich von den HCPs **37a,b** nicht vollständig abtrennen. Daher wurde im Verlauf der Arbeit *p*-Chloranil durch DDQ als Oxidationsmittel ersetzt.

Die Synthese kann durch die Variation der Reaktionstemperatur (Raumtemperatur bis Rückfluss), der Konzentrationen der Reagenzien, deren Zugabegeschwindigkeit und -reihenfolge und den eingesetzten Katalysator angepasst werden. Die Bedingungen wurden für jedes synthetisierte Porphyrin variiert, bis das Produkt isoliert wurde, jedoch war eine umfassende Syntheseoptimierung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Für jedes Zielmolekül wäre eine separate Anpassung nötig, da die Übertragung von Bedingungen auf ein anderes Zielmolekül häufig nicht erfolgreich war.

Synthese des metallfreien Porphyrins **37d**

Bei der Umsetzung des Dialdehyds **33d** mit dem Dipyrromethan **34** bei 25 °C in Dichlormethan wurde ausschließlich das 5,10-verbrückte Isomer isoliert (Abb. 4.7). Die Entstehung dieses Produktes ist auf das Auftreten der als Scrambling bezeichneten Nebenreaktion der Porphyrinsynthese zurückzuführen (Abschnitt 4.2.4).

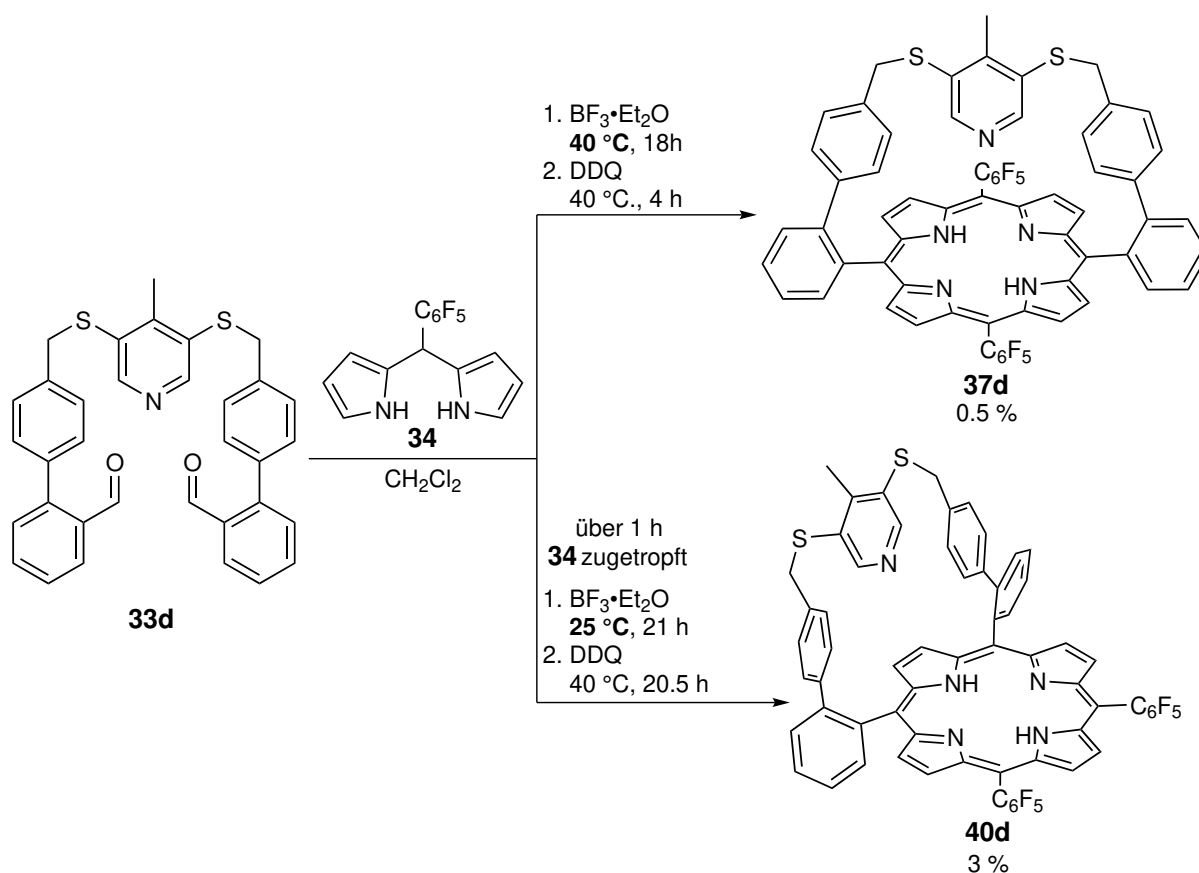


Abb. 4.7: Synthese des 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrins (**37d**) aus dem Dialdehyd **33d** unter Bedingungen nach LINDSEY.^[11] Die Verwendung unterschiedlicher Temperaturen und Katalysatoren beeinflusst die Bildung von Scramblingprodukten wie dem 5,10-(2'-(4''-(3''',5'''-4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40d**). Bei hohen Temperaturen und der Verwendung von Bortrifluoriddiethyletherat als Katalystaoor wird häufig starkes Scrambling beobachtet.

Das 5,10-verbrückte Isomer 5,10-(2'-(4''-(3''',5'''-4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40d**) wurde in einer Ausbeute von 3 % isoliert. Bei kürzeren Reaktionszeiten wurde keine Produktbildung mittels *engl.* matrix assisted laser desorption/ionization Massenspektrometrie (MALDI-MS) beobachtet. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C wurde das Porphyrin **37d** erhalten in einer sehr geringen Ausbeute von 0.5 %. Eine Ursache für die geringe Ausbeute ist die sehr geringe Löslichkeit in allen konventionellen Lösungsmitteln, die eine Filtration oder säulenchromatographische Aufreinigung erschwert. Aufgrund der geringen Produktmenge und schlechten Löslichkeit des Porphyrins **37d** sind hohe Verluste bei der mehrschrittigen Aufarbeitung des Rohproduktes zu erwarten. Die isolierte Ausbeute von 19 mg der Reaktion bei erhöhter Temperatur war für die folgende Metallierung (Abschnitt 4.2.5) ausreichend, die Synthese wurde

daher nicht weiter optimiert. Das 5,10-verbrückte Isomer **40d** zeigt eine deutlich bessere Löslichkeit in Dichlormethan und Chloroform. Die Bildung des Scramblingproduktes **40d** ist bei Verwendung des elektronenarmen Dipyrromethans **34** unerwartet und auf die Ringspannung der Brücke zurückzuführen (Abschnitt 3.7).^[162]

Scrambling durch Acidolyse in der Synthese von *meso*-Porphyrinen

Scrambling bezeichnet den Austausch von *meso*-Substituenten in Porphyrinvorstufen, der zur Bildung von statistischen Produktgemischen führt. Werden Dipyrromethane und Aldehyde mit unterschiedlichen Substituenten für die Porphyrinsynthese eingesetzt, sollte nach dem Mechanismus in Abbildung 4.6 ausschließlich das *abab*-Porphyrin erhalten werden (Abb. 4.8).^[13,108,155,160,165–171] In Abhängigkeit der Synthesebedingungen wie der Temperatur oder dem verwendeten Katalysator werden zusätzlich das *aabb*-, *aaab*- und *abbb*- oder sogar das *aaaa*- oder *bbbb*-Porphyrin isoliert. Die Bildung dieser Nebenprodukte wird durch die Acidolyse der intermediär auftretenden Oligomere erklärt.

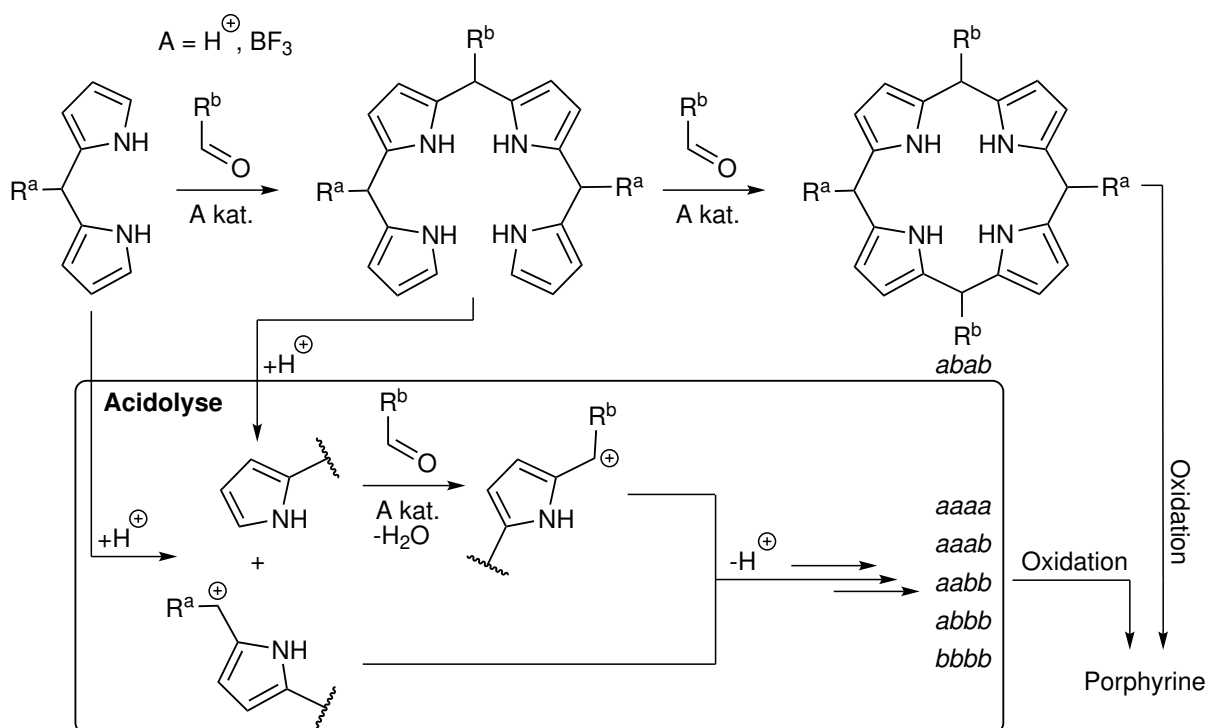


Abb. 4.8: Schematische Zusammenfassung des Scramblingmechanismus bei der Porphyrinsynthese, der zur Bildung statistischer Produktgemische führt. Ausgangspunkt ist die Acidolyse von Oligomeren oder Dipyrromethanen, die in sauren Lösungen als Konkurrenzreaktion zur Zyklisierung auftritt. Die intermediären positiven Ladungen können durch elektronenschiebende Substituenten (R^a, R^b) stabilisiert werden und zur Verstärkung des Scramblings führen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten (R = Mesityl) oder elektronenziehende Substituenten (R = C₆F₅) destabilisieren das Carbokation und unterdrücken die Acidolyse.^[162]

Die Acidolyse von Dipyrrromethanen und oligomeren Porphyrinogenvorstufen ist eine Konkurrenzreaktion zur Makrozyklisierung (Abb 4.8).^[156,157] Dabei entstehen kationische und neutrale Fragmente, die sich in zufälliger Weise neu zusammensetzen. Ausgehend von diesem Mechanismus können in einer Porphyrinsynthese alle Produkte erhalten werden, die auch bei einem statistischen Ansatz (Aldehyde + Pyrrol) erhalten werden.^[102,152,155–164] Das Auftreten der gebildeten Produktgemische ist meist aufwendig oder unmöglich. Daher wurden bereits umfassende Untersuchungen zur Vermeidung des Prozesses unternommen und sogenannte "No-Scrambling"-Bedingungen entwickelt.^[164,172] Die Struktur und elektronischen Eigenschaften der Edukte haben Einfluss auf die erhaltene Produktverteilung. Durch elektronenschiebende Reste (R = Phenyl) wird das Carbokation stabilisiert und das Scrambling verstärkt. Elektronenziehende Substituenten (R = C₆F₅) dagegen destabilisieren das Benzylkation und unterdrücken die Nebenreaktion. Sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten (R = Mesityl) verhindern die Planarisierung des Kations und destabilisieren es durch die verminderte Mesomerie.^[162] Bei der Synthese überbrückter Porphyrine führt das Scrambling zu einer Mischung von 5,10- und 5,15-verbrückten Produkten und das gewünschte Produkt wird gegebenenfalls nicht erhalten. Durch elektronenziehende *meso*-Substituenten oder die Verwendung eines verbrückten Dipyrrromethans als Edukt wird das Scrambling reduziert oder vermieden.^[162] Der genaue Ablauf sowie die Voraussetzungen für das Auftreten des Scramblings sind jedoch bisher nicht vollständig verstanden.

Da bei nahezu allen Synthesen der HCPs **37a–d** die Bildung von Scramblingprodukten beobachtet wurden, reicht die elektronenziehende Wirkung der C₆F₅-Substituenten nicht aus. Daher wurde zusätzlich die Porphyrinsynthese ausgehend vom verbrückten Dipyrrromethan 3,5-Bis(4'-(2"-dipyrrolmethylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**35a**) durchgeführt (Abschnitt 4.4). Zwei der Scramblingprodukte der HCP-Synthesen, das 5,10-(2'-(4"-3''',5''')-Pyridinyl)sulfonylmethylphenylphenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40b**) und das Porphyrin **40d**, wurden isoliert und charakterisiert (Abschnitt 4.2.6).

4.2.5 Metallierung der Porphyrine **37a–d**

Die Einlagerung des Nickel(II)kations in die Porphyrine **37a–d** erfolgte unter Bedingungen nach VENKATARAMANI *et al.*^[19] Das metallfreie Porphyrin und eine Nickelquelle (meist Ni(OAc)₂ oder Ni(acac)₂) werden in Toluol bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt.

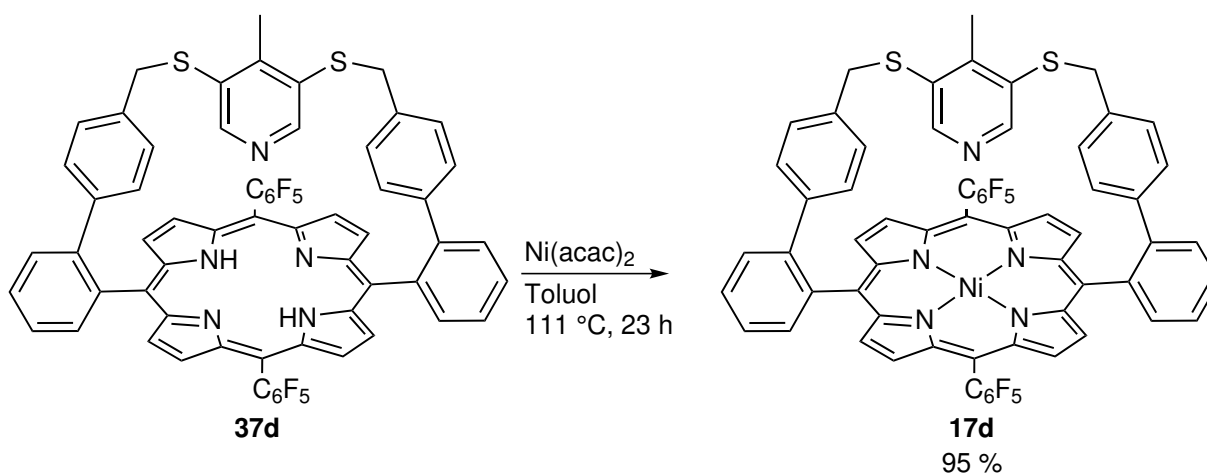


Abb. 4.9: Metallierung des Porphyrins **37d** in Toluol mit Nickel(II)-acetylacetonat (Ni(acac)_2) zum 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-(4''')-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenylphenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**17d**). Als Nickelquelle werden bevorzugt labile Komplexe mit einer hohen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verwendet.

Wurden metallfreie Porphyrine ausschließlich als Rohprodukte isoliert, war nach der Metallierung meist die vollständige Aufreinigung erfolgreich. Der Dialdehydansatz wurde zur Darstellung der vier HCPs **17a–d** angewendet mit Gesamtausbeuten von 0.06 % bis 2.2 %. Die Synthesen sowie die Strukturen der HCPs **17a–c** aus der Einkristallstrukturanalyse wurden in zwei Publikationen veröffentlicht.^[72,145] Die aus der Porphyrinsynthese als Nebenprodukt erhaltenen 5,10-verbrückten Derivate **40b** und **40d** wurden ebenfalls unter den vorgestellten Bedingungen metalliert.

4.2.6 Scramblingprodukte **41b,d** der HCP-Synthese

In den Porphyrinsynthesen aller vier HCPs **17a–d** wurde die Bildung der jeweiligen 5,10-verbrückten Porphyrine **40a–d** (Konstitutionsisomere) beobachtet. Nach der Umsetzung mit Nickel(II)-acetylacetonat analog zur Umsetzung der 5,15-verbrückten Isomere **37a–d** (Abschnitt 4.2.4) wurden das 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridin)ylen)sulfanylmethylphenylphenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**41b**) und das 5,10-(2'-(4'-(3''',5''')-(4''')-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenylphenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**41d**) isoliert und charakterisiert.

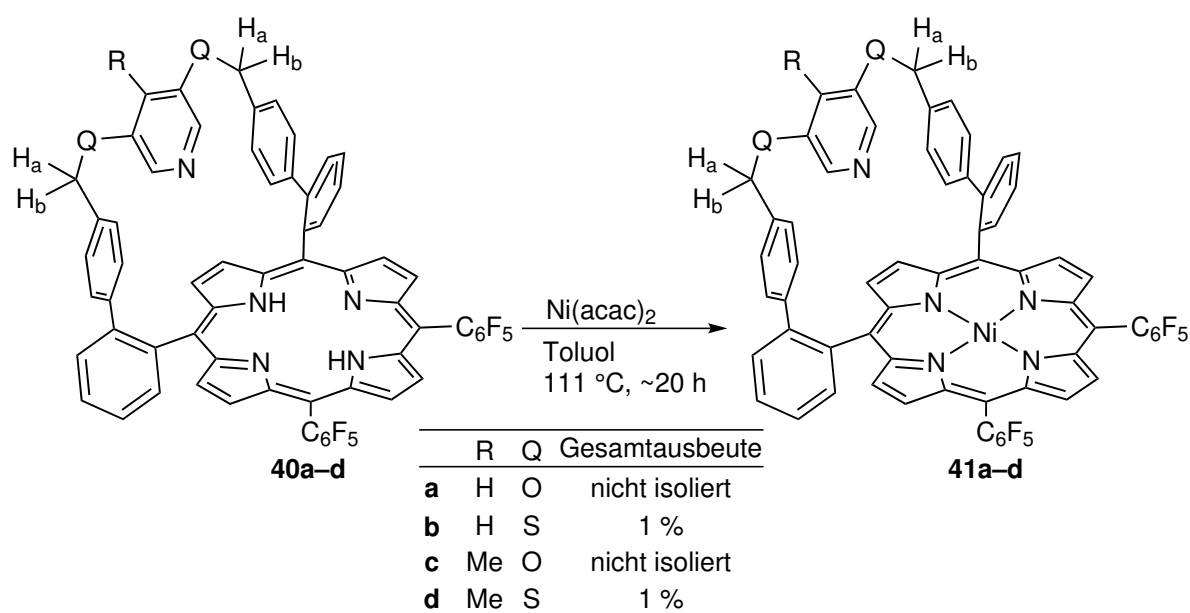


Abb. 4.10: Metallierung der 5,10-verbrückten Porphyrine **40a–d** mit Nickel(II)-acetylacetonat in Toluol zu den Nickel(II)porphyrinen **41a–d**. Die Isomere der HCPs können anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterschieden werden. Die 5,10-verbrückten Isomere **40a–d** und **41a–d** verfügen über vier chemisch nicht äquivalente β -Pyrrolprotonen und zeigen eine geminale Aufspaltung der CH_2 -Protonen (H_a, H_b).

Von beiden Komplexen **41b,d** wurden Einkristalle erhalten und die Kristallstrukturen gelöst (Abb. 4.11).^[173,174]

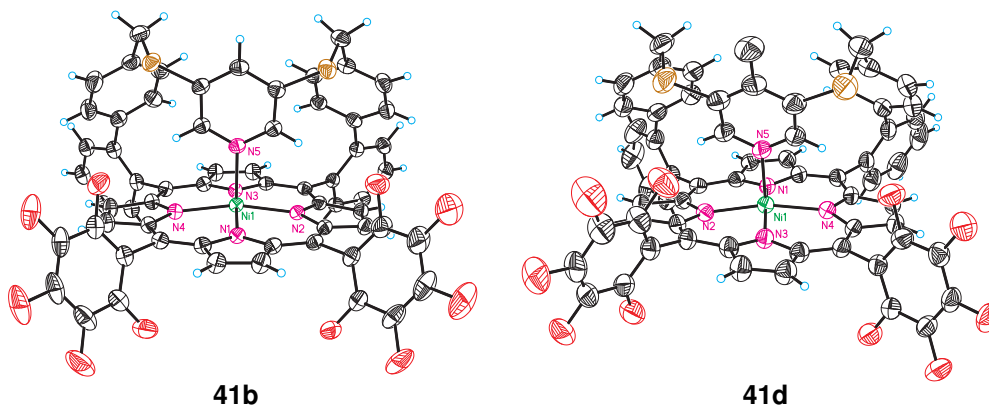


Abb. 4.11: ORTEP-Darstellungen der Kristallstrukturen der 5,10-verbrückten Porphyrine **41b,d**. Schwarz = Kohlenstoff, Blau = Wasserstoff, Grün = Nickel, Rot = Fluor, Pink = Stickstoff, Braun = Schwefel. Die Abbildungen wurden von NÄTHER zur Verfügung gestellt und die Verwendung genehmigt.^[173,174]

In Lösung können die 5,10- und die 5,15-Isomere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig unterschieden werden. Die 5,15-Isomere **17a–d** weisen C_{2v} -Symmetrie auf, die zu zwei chemisch nicht äquivalenten β -Pyrrolprotonen und damit zu zwei Signalen führt. Die 5,10-Isomere **41b,d** dagegen sind C_s -symmetrisch mit vier chemisch nicht äquivalente β -Pyrrolprotonen. Zudem

wird für die 5,10-Isomere eine Aufspaltung der Signale der CH₂-Protonen zu zwei Dubletts beobachtet. Die Aufspaltung deutet auf eine eingeschränkte Ringinversion der Brücke hin, die zu einer geminalen Kopplung (H^a-H^b, Abb. 4.10) führt. Für das 5,15-Isomer wird dagegen ein Singulett als Signal der CH₂-Protonen beobachtet. Damit ist die ¹H-NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode für die Unterscheidung der beiden Isomere.^[173]

Anhand der ¹H-NMR-Spektren wurde ebenfalls die Bildung der Scramblingprodukte 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40a**) und 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-(4''-Methylpyridin)yl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40c**) nachgewiesen. Doch sowohl die metallfreien Porphyrine **40a,c** als auch deren metallierte Derivate 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**41a**) und 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-(4''-Methylpyridin)yl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**41c**) wurden nicht isoliert.

Die 5,10-Verknüpfung in den Porphyrinen **41a–d** führt zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen Brücken- und Porphyrinkonformation und lässt zusammen mit der eingeschränkten Ringinversion der Brücke keine Schaltung erwarten, was durch erste Schaltexperimente bestätigt wurde. Die berechneten Komplexbildungsenergien (ΔE_K , B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) der Porphyrine **41a–d** sind schwach exotherm und deuten auf ein dynamisches Gleichgewicht der axialen Koordination in Lösung hin (Abschnitt 3.6).

4.3 Synthese der HCPs **17b** und **27** über den Precursoransatz (**A**)

Die Synthese der HCPs über den Precursoransatz (Abb. 4.1 **A**) verläuft über die Überbrückung der Precursorporphyrine 5,15-Bis(phenyl-2'-(boronsäurepinacolester))-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**42**) und 5,15-Bis(phenyl-2'-(boronsäurepinacolester))-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**36**) unter den von HEITMANN *et al.* entwickelten Kreuzkupplungsbedingungen.^[103] Beide Precursorporphyrine zeigten keine Umsetzung unter diesen Bedingungen im MALDI-MS. Die Synthesen der Precursorporphyrine sowie weitere Vorschriften und Ergebnisse zu diesem Ansatz wurden publiziert.^[72]

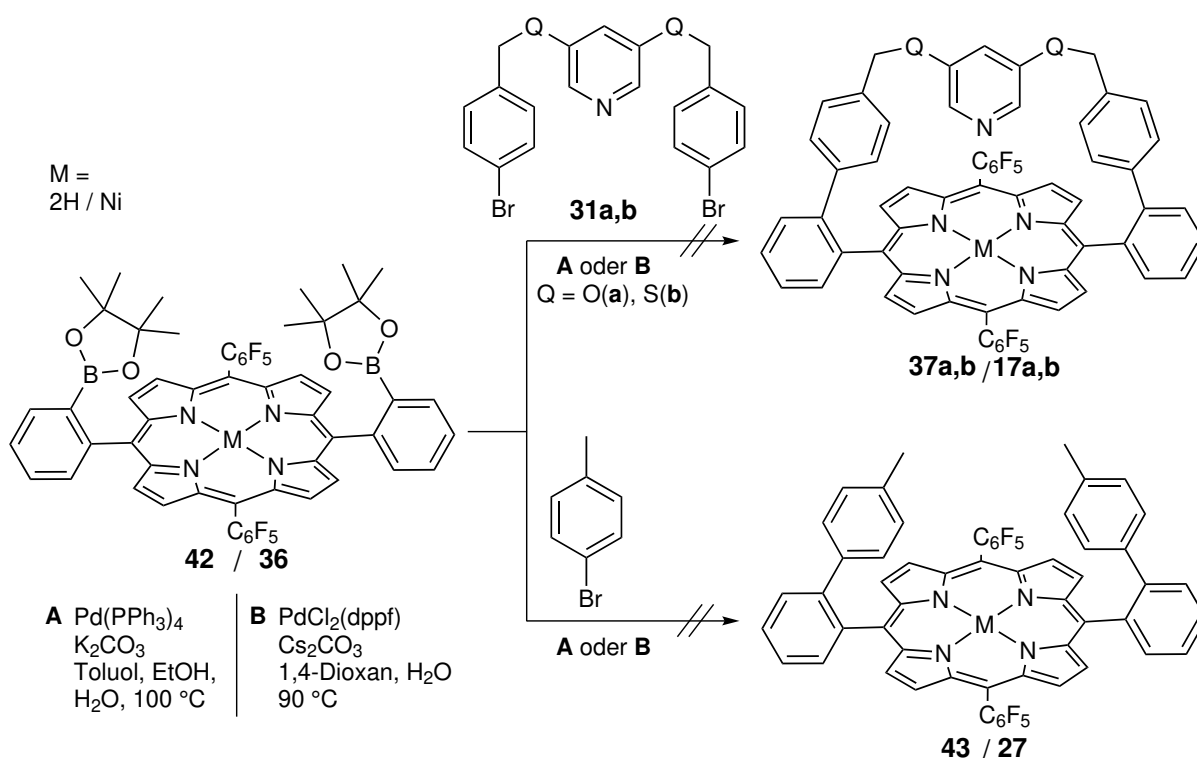


Abb. 4.12: Schematische Zusammenfassung der Synthese der HCPs **17a,b** und **37a,b** sowie der Referenzmoleküle **43** und **27** über den Precursoransatz **A** (Abb. 4.1) nach HEITMANN *et al.*^[103] Die ausbleibende Umsetzung in allen gezeigten Synthesen liegt nicht ausschließlich in der Ringspannung der Brücke begründet, sondern deutet auf eine geringe Reaktivität der doppeltfunktionalisierten Precursor **27** und **43** hin. Die Precursor **36** und **42** sowie die Porphyrine **27** und **43** wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und publiziert.^[72]

Alle untersuchten Synthesen ausgehend von den Precursorporphyrinen **42** und **36** zu den HCPs **17a–c** zeigten keine oder eine unvollständige Produktbildung. Die Ringspannung der Brücke (Abschnitt 3.7) wurde zunächst als Ursache für die geringe Reaktivität der Precursor **42** und **36** angenommen. Die Synthese der unverbrückten Porphyrine 5,15-Bis[2'-(4''-methylphenyl)phenyl]-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**43**) und 5,15-Bis[2'-(4''-methylphenyl)phenyl]-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**27**) durch Umsetzung der Precursor **42** und **36** mit 4-Bromtoluol zeigte jedoch ebenfalls keine Produktbildung (MALDI-MS). Unter den angewendeten Synthesebedingungen ist davon auszugehen, dass es zu einer nahezu uneingeschränkten Rotation der *meso*-Phenylsubstituenten kommt. Das am Gleichgewicht beteiligte α,β -Atropisomer sollte keine sterische Wechselwirkung der Boronsäureester untereinander aufweisen, da sich diese auf unterschiedlichen Seiten des Porphyrins befinden. Die doppelte Kreuzkupplung des Porphyrins ist aus dem α,β -Atropisomer jedoch ebenfalls nicht möglich. Folglich scheinen die elektronischen Eigenschaften der Porphyrine **42** und **36** die Reaktivität der Boronsäurepinakolester zu reduzieren. Werden zukünftig Synthesebedingungen für die Umsetzung dieser Syntheseroute gefunden,

bietet dieser Syntheseweg das Potential die HCPs **17a–d** schneller, flexibler und in höheren Gesamtausbeuten darzustellen.^[103] Zudem wird die Bildung von Scramblingprodukten (Abschnitt 4.2.4) vollständig ausgeschlossen. Zur Reduzierung des Scramblings bei der Porphyrinsynthese aus den Dialdehyden **33a–d** (Abb. 4.1 B, Abschnitt 4.2.4) wurde zusätzlich der Ansatz über verbrückte Dipyrromethane (Abb. 4.1 C) verfolgt.

4.4 Synthese des O-HCP **17a** aus dem verbrückten Dipyrromethan **35a** (C)

Die Porphyrinsynthese ausgehend von zwei verbrückten Dipyrromethanen hat in der Literatur die Synthese von Porphyrinen ermöglicht, die zuvor aufgrund des Scramblings nicht erhalten wurden.^[162] Die Synthesen insbesondere der S-HCPs **17b,d** zeigten ebenfalls ausgeprägtes Scrambling und geringe Ausbeuten über den Dialdehydansatz (Abb. 4.1 B). Die Synthese der Dipyrromethane verläuft analog zur Synthese der Porphyrine nach LINDSEY durch säurekatalysierte Umsetzung von Pyrrol mit Aldehyden (Abb. 4.6). Dabei wird Pyrrol (**8**) im großen Überschuss eingesetzt, um die Oligomerisierung zu unterdrücken, die beim Eduktverhältnis von 1:1 dominiert und zur Bildung der Porphyrinogene führt.

4.4.1 Synthese des verbrückten Dipyrromethans **35a** (C)

Die Synthese des verbrückten Dipyrromethans 3,5-Bis(4'-(2''-dipyrrolmethylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**35a**) wurde analog zur Synthese von SETSUNE *et al.* durchgeführt.^[170]

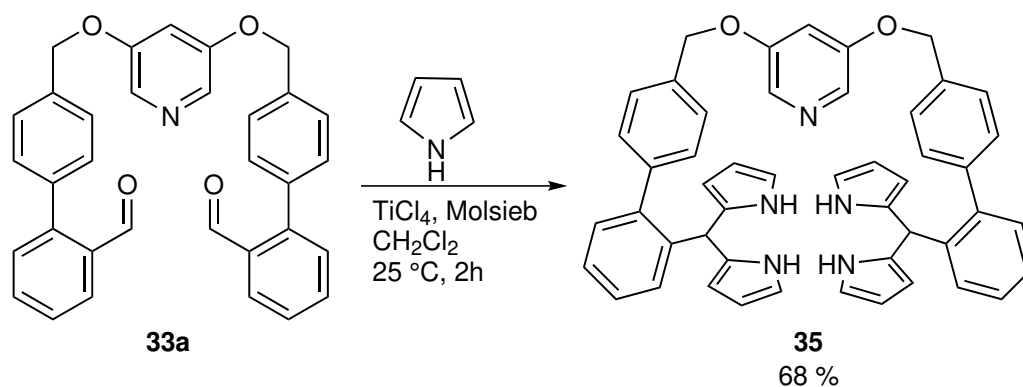


Abb. 4.13: Synthese des verbrückten Dipyrromethans 3,5-Bis(4'-(2''-dipyrrolmethylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**35a**) aus dem verbrückten Dialdehyden **33a**. Die Synthese nach den Bedingungen von SETSUNE *et al.* verläuft analog zur Porphyrinsynthese in Dichlormethan mit Titan(IV)chlorid als Katalysator. Pyrrol (**8**) wird im Überschuss (200 Eq.) eingesetzt, um die Oligomerisierung zu unterdrücken.

Die Ausbeute von 68 % stimmt mit den Werten von rund 70 % für vergleichbare publizierte Systeme überein.^[170] Die Synthese ist jedoch aufwendiger und weniger effizient als die Synthese des Dipyrrromethans **34**. Zudem verlängert sich die lineare Reaktionsfolge bis zum Porphyrin um einen Schritt verglichen mit dem Dialdehydansatz. Die Lagerung des erhaltenen Dipyrrromethans **35a** bei Raumtemperatur führte zur Zersetzung. Bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Produkt für mehrere Tage gelagert und anschließend mit dem 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (**39**) in der folgenden Porphyrinsynthese umgesetzt.

4.4.2 Porphyrinsynthese zum HCP **37a** aus dem verbrückten Dipyrrromethan **35a**

Die Porphyrinsynthese verläuft analog zur Porphyrinsynthese aus Abschnitt 4.2.4. Säurekatalysiert wird das verbrückte Dipyrrromethan **35a** in Dichlormethan mit dem Benzaldehyd **39** umgesetzt (Abb. 4.14).

Das metallfreie Porphyrin **37a** wurde aus dem erhaltenen Rohproduktgemisch nicht isoliert. Das Gemisch wurde mit Nickel(II)-acetylacetonat zum Nickel(II)porphyrin **17a** umgesetzt. Nach der Metallierung wurde Produktgemisch mittels MALDI-MS und ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. In der Mischung wurden zwei Porphyrine identifiziert: das O-HCP **17a** zu 40 % (Porphyrinanteil abgeschätzt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie) und zu 60 % das Scramblingprodukt 5,10-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**41a**). Über den Dialdehydansatz wurde in der Synthese des Porphyrins **17a** kein Scrambling beobachtet.

Weder die Steigerung der Ausbeute noch die vereinfachte Aufarbeitung oder die Minimierung des Scramblings wurde durch den Einsatz des verbrückten Dipyrrromethans **35a** erreicht. Daher wurde die Synthesestrategie für andere Porphyrine nicht weiter verfolgt. Allerdings zeigte sich im Verlauf der Arbeit, dass die Verwendung von TFA als Katalysator und von DDQ als Oxidationsmittel künftig zum erfolgreichen Einsatz dieser Methode führen kann. Zudem sind verbrückte Dipyrrromethane eine mögliche Vorstufe für die Synthese des doppelt überbrückten Porphyrins **44a**.

Teile dieser Arbeit wurden in drei Publikationen veröffentlicht, in denen die Synthesen der Moleküle **17a–c** sowie deren Charakterisierung und Kristallstrukturen beschrieben sind.^[72,145,173]

Die Koordinationseigenschaften der isolierten HCPs **17a–d** wurden anschließend mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie und Titrationsexperimenten untersucht. Die Ergebnisse zur Charakterisierung des CISSS der HCPs **17a–d** sind in Abschnitt 5 zusammengefasst.

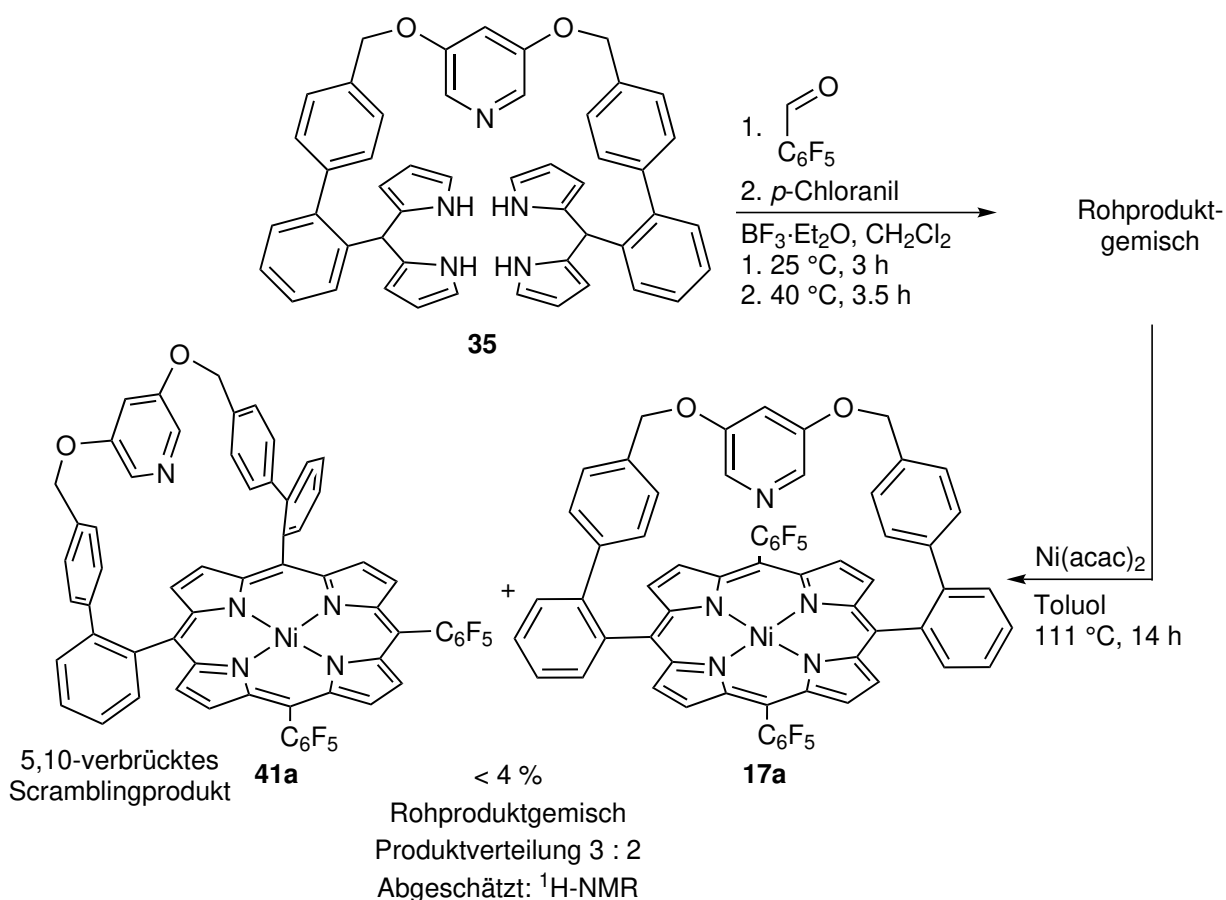


Abb. 4.14: Schematische Darstellung der Synthese des O-HCP **17a** ausgehend vom Dipyrromethan **35a** durch Umsetzung mit dem Benzaldehyd **39**. Das Rohproduktgemisch der Porphyrinsynthese wurde mit Nickel(II)-acetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) umgesetzt. In dem mit einer Ausbeute < 4 % (Bezug: Dipyrromethan **35a**) erhaltenen Rohproduktgemisch der Metallierung wurden mittels MALDI-MS und ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie die Porphyrine **17a** und **41a** identifiziert. Das Scramblingprodukt **41a** bildete mit rund 60 % den Hauptanteil des Porphyringemisches. Die Bildung des Porphyrins **41a** wurde bei der Porphyrinsynthese aus dem Dialdehyd **33a** nicht beobachtet.^[145] Die Produktverteilung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie abgeschätzt.

4.5 Artikel: Structure and Properties of a Five-Coordinate Nickel(II) Porphyrin

F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, C. Näther und R. Herges

Inorg. Chem. **2019**, *XX*, XX–XX.
DOI:10.1021/acs.inorgchem.9b00348

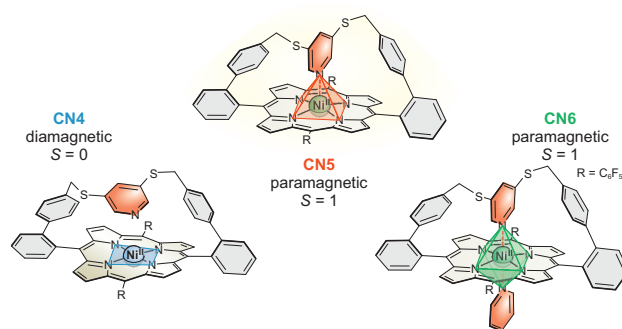
Wissenschaftliche Beiträge: Verfassen des Manuskriptes in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Herges und Dr. M. Dommaschk, Synthese und Charakterisierung (UV-Vis-, NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) der Moleküle **1**, **2**, **8-10**, Fällung der Einkristalle und alle DFT-Rechnungen.

Zusammenfassung

Die Koordination von axialen Liganden an Nickel(II)porphyrine wurden in den vergangenen 70 Jahren umfassend untersucht. Die Eigenschaften eines quadratisch pyramidalen CN5-Nickel(II)porphyrins wurde bisher nur unzureichend beobachtet. Der CN5-HS-Komplex liegt im dynamischen Gleichgewicht von Koordination und Dekoordination nur zu einem Anteil von 2 % bis 10 % vor. Hinweise auf die Existenz dieser Spezies wurden mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie erhalten. Die Struktur und Eigenschaften wurden mit diesen Methoden nicht vollständig beschrieben.

Der CN5-Komplex S-HCP **17b** ist das erste stabil quadratisch pyramidale Nickel(II)porphyrin, das in Lösung und im Festkörper vollständig charakterisiert wurde. Die Synthese, Charakterisierung, Kristallstruktur und spektroskopischen Eigenschaften der CN5-Spezies wurden erhalten. Der Spinzustand wurde als reiner HS-Zustand identifiziert und die erwartete Hebung des Nickels aus dem Porphyrin ($d_{\text{Ni}-\text{N}_4}$) wurde nachgewiesen. Die Verschiebung der Signale der β -Pyrrolprotonen für den CN5-Komplex wurde auf $\delta = 49.5$ ppm (500 MHz, 298 K, Toluol- d_8) bestimmt (CN4: $\delta \approx 9$ ppm, CN6: $\delta \approx 53$ ppm). Mit dieser maximalen Verschiebung für CN5-Nickel(II)porphyrine wurden die Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) der intramolekularen Koordination ausgewählter Plattenspielmoleküle (*engl.* record player molecules, RP) bestimmt.^[19–21,47] Zudem erlaubt der Komplex die Messung des Redoxpotentials eines axial koordinierten Nickel(II)porphyrins in Standardlösungsmittel (CH_2Cl_2 , MeCN).

Die Synthese des Porphyrins **17b** wurde über zwei Synthesansätze verfolgt: den Dialdehydansatz und den Precursoransatz. Ausschließlich der Dialdehydansatz war erfolgreich, die Synthese des Precursorporphyrins **36** und der Referenzverbindung **27**, sowie die Kristallstrukturen der Porphyrine **5**, **5**·(py)₂ und **43** sind zur Vervollständigung enthalten.



Abgedruckt mit Erlaubnis von F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, C. Näther, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2019**, *XX*, XX–XX. Copyright 2019 American Chemical Society.

Structure and Properties of a Five-Coordinate Nickel(II) Porphyrin

Florian Gutzeit,[†] Marcel Dommaschk,^{†,‡} Natalia Levin,[§] Axel Buchholz,[‡] Eike Schaub,[†] Winfried Plass,[‡] Christian Näther,^{||} and Rainer Herges^{*,†}

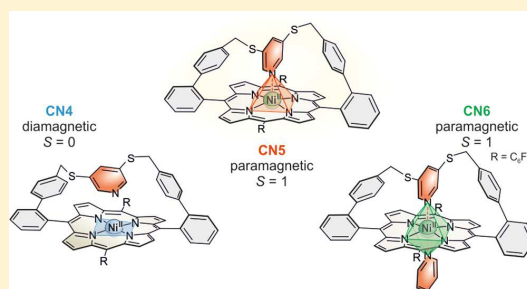
[†]Otto Diels Institute for Organic Chemistry and ^{||}Department of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Otto-Hahn-Platz 4/6, 24118 Kiel, Germany

[§]Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Stiftstrasse 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

[‡]Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich Schiller University Jena, Humboldtstrasse 8, 07743 Jena, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: Axial coordination in nickel(II) porphyrins has been thoroughly investigated and is well understood. However, isolated five-coordinate nickel(II) porphyrins are still elusive after 50 years of intense research, even though they play a crucial role as intermediates in enzymes and catalysts. Herein we present the first fully stable, thoroughly characterized five-coordinate nickel(II) porphyrin in solution and in the solid state (crystal structure). The spectroscopic properties indicate pure high-spin behavior ($S = 1$). There are distinct differences in the NMR, UV–vis, and redox behavior compared to those of high-spin six-coordinate [with two axial ligands, such as NiTPPF₁₀(py)₂] and low-spin four-coordinate (NiTPPF₁₀) nickel(II) porphyrins. The title compound, a strapped nickel(II) porphyrin, allows a direct comparison of four-, five-, and six-coordinate nickel(II) porphyrins, depending on the environment. With this reference in hand, previous results were reevaluated, for example, the switching efficiencies and thermodynamic data of nickel(II) porphyrin-based spin switches in solution.



■ INTRODUCTION

Axial coordination to metal porphyrins has been studied from a number of different perspectives for several decades.^{1,2} Those porphyrins are crucial to a variety of biological processes or technological applications such as photoswitchable magnetic resonance imaging contrast agents,^{3,4} solar energy conversion, especially dye-sensitized photovoltaics,^{5,6} hydrogen-evolution catalysis,⁷ and redox catalysis.^{8,9} Numerous studies have been conducted on *meso*- and *β*-substituted nickel(II) porphyrins. Similar to their iron counterparts, the spin state and thus their magnetic properties are strongly dependent on the coordination of axial ligands.^{1,2,10} Without axial ligands, nickel(II) porphyrins exhibit a diamagnetic low-spin state because of the doubly occupied d_z^2 orbital of the central nickel ion. Upon coordination of at least one axial ligand, one electron is transferred from the d_z^2 orbital to the $d_{x^2-y^2}$ orbital to give rise to a paramagnetic high-spin species ($S = 1$).¹¹

Upon the addition of ligands to nickel(II) porphyrins, five-coordinate (CN5) and six-coordinate (CN6) complexes are formed.¹² However, ligand exchange is very fast,¹³ and usually the first association constant (K_{1S}) is smaller than the second ($K_2 > K_{1S}$). Hence, the CN5 complex is formed in low concentration and rapidly exchanges with the four-coordinate (CN4) and CN6 complexes.^{12,14–16} Thus, a CN5 complex could never be studied in isolation.^{8,11,12,17} The properties of the CN5 complexes have been the subject of discussions and

controversies.^{12,14} Characterizations have been restricted to transient absorption or resonance Raman spectroscopy.^{10,12,14} It is widely accepted that the properties of the CN5 species are similar to those of the CN6 species. Most importantly, the UV–vis and NMR spectra are expected to be almost identical.¹⁸ There is also a general agreement that the CN5 complexes are high-spin because no evidence for a CN5 low-spin complex has been observed.¹² However, UV–vis titrations of electron-deficient porphyrins with very strong ligands exhibit a lack of true isosbestic points, indicating the presence of an additional species with an absorption profile different from those of the CN4 and CN6 complexes.^{14–16} This observation strongly suggests the presence of a significant amount of CN5 species, with a UV–vis spectrum different from that of the CN6 complex, contradicting previous assumptions.¹⁴

■ EXPERIMENTAL SECTION

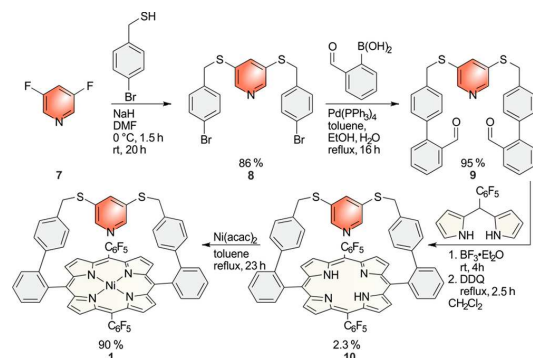
We designed and synthesized a “strapped porphyrin” with a bridge between two opposing *meso* positions. The bridge holds a pyridine (py) ligand in a perfect preorientation to bind to the central nickel ion giving rise to a well-defined CN5 porphyrin **1**. Model calculations revealed that a py unit connected to two opposing *meso* positions via

Received: February 6, 2019

thiomethylbiphenyl units exhibits an optimal geometry for efficient coordination [Supporting Information (SI), section IV].

We synthesized the CNS complex 5,15-[2'-[4''-(3''',5'''-pyridinylene)sulfonylmethylphenyl]phenyl]-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)nickel(II) porphyrin (**1**) in five steps with an overall yield of 1.7% via a bridged aldehyde approach (Scheme 1). Synthesis of the porphyrin core and subsequent strapping with the py-containing bridge **9** was not successful (SI, section VI, compounds 12–16).^{19,20}

Scheme 1. Synthesis of the CNS Porphyrin **1**



Bridged porphyrin **1** was spectroscopically characterized, and a single-crystal structure was obtained (Figure 1). Structure **1** proves monoaxial coordination (CNS) in the solid state. No additional solvent molecules were observed in the crystal.

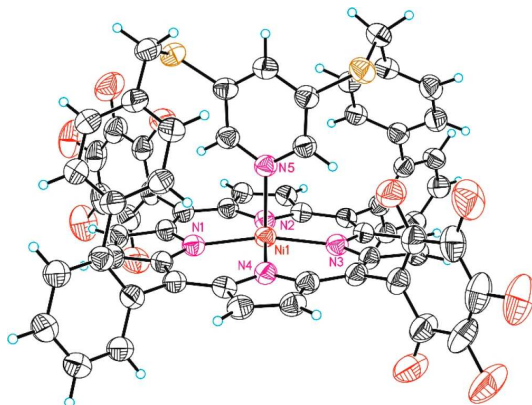


Figure 1. ORTEP plot of the CNS porphyrin **1** with labeling of selected atoms and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

RESULTS AND DISCUSSION

The crystal structure of the CNS porphyrin **1** shows that the nickel ion is displaced out of the porphyrin plane by 0.26 Å (calcd 0.25 Å), whereas for CN4 and CN6 porphyrins, the nickel ion is situated in the porphyrin plane. The positions and distances are almost independent of the porphyrin and ligand properties (Table 1). The nickel ion displacement in CNS porphyrins was predicted by Raman measurements and is comparable to that of CNS iron or zinc porphyrins.^{14,22,23}

Table 1. Selected Ni–N_{py}, Ni–N_{porph.}, and Ni–N_{4 plane} (Å) Distances from the Crystal Structures Presented in This Work (*) and Previously Published for CN4, CNS, and CN6 Porphyrins

Porphyrin·Ligand	CN	Ni–N _{py} (Å)	Ni–N _{porph.} (Å)	Ni–N _{4 plane} (Å)
NiTPPF ₁₀ (2)*	4		1.92	0
NiTPPF ₂₀ ²¹	4		1.93	0
1 *	5	2.11	2.05	0.26
(Z)-5-MeOH [†]	6	2.18	2.04	0.08
2·(py) ₂ *	6	2.21	2.05	0
NiTPPF ₂₀ (py) ₂ ²¹	6	2.22	2.05	0
NiTPPF ₂₀ (4-(NMe ₂)py) ₂ ¹⁵	6	2.19	2.06	0
NiTPPF ₂₀ (4-CNpy) ₂ ¹⁵	6	2.22	2.05	0
NiTPPF ₂₀ (4-(NO ₂)py) ₂ ¹⁵	6	2.23	2.05	0

Compared to the corresponding CN6 complex NiTPPF₁₀(py)₂ (2·(py)₂), the distance between the nickel ion and pyridine nitrogen atom in the CNS porphyrin **1** is shortened by 0.11 Å and the distance between the ligand and porphyrin is increased by 0.15 Å resulting in the displacement of 0.26 Å above the four porphyrin nitrogen atoms (SI, section VIII). Density functional theory calculations prove that the displacement of the nickel ion is not due to strain induced by the bridge but an intrinsic property of CNS nickel porphyrins (SI, section IV).

All axial ligands in the structures presented in Table 1 are py derivatives with varying para substituents (NO₂, CN, H, and NMe₂).

The electronic nature of the porphyrins (electron-deficient or electron-rich) and ligand-field strength of the axial ligands only have a minor impact on the geometry (crystal structure) and spectroscopic properties (UV–vis, NMR, and cyclic voltammetry). However, those properties strongly influence the association constants of axial coordination (K_{1S} and K_2), which determine the coordination geometry in solution (CN4 = low-spin; CNS and CN6 = high-spin) and thus dictate the observed spectra.¹⁵

In a toluene solution at room temperature, porphyrin **1** is completely CNS. No decoordination is observed within the detection limit of our spectroscopic methods. Porphyrin **1** is the first CNS nickel(II) porphyrin that can be fully characterized in solution. Upon the addition of 20000 equiv of trifluoroacetic acid (TFA) in toluene, the py unit was completely protonated and the CN4 square-planar complex 1·H⁺ was obtained. For the diamagnetic CN4 complex 1·H⁺, fully resolved diamagnetic NMR and UV–vis spectra are observed (Figures 2 and 3). For the CN4 compound **2**, no changes were observed upon the addition of TFA (SI, section I).

The absorption spectrum of the CNS species **1** in toluene (Figure 2, red) shows distinct differences from that of the CN6 complex 1·py formed in the presence of py (Figure 2, green).^{14–16} Their extinction coefficients and band shapes are similar because of the identical high-spin state. Still bathochromic shifts of 5.5–27 nm are observed for all bands (Soret, Q) upon the second axial coordination step (K_2 , CNS → CN6). The shifts arising from the first coordination (K_{1S} , CN4 → CNS) are more pronounced (19–23 nm) because of the change of the spin state (low-spin → high-spin; strongly → slightly ruffled porphyrin). The spectral differences compared to those of other nickel(II) porphyrins are small for the CN4 and CN6 complexes (SI, section I).

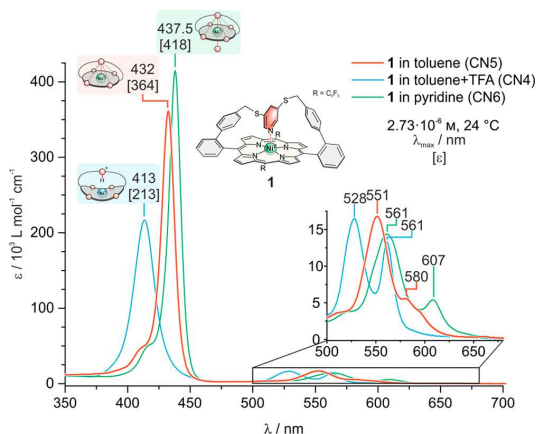


Figure 2. UV–vis spectra of the CNS porphyrin **1** in toluene (red, square pyramidal), in the presence of TFA (blue, square planar, CN4), and in py (green, octahedral, CN6). The spectra of the two high-spin complexes **1** and **1**·py (CN5 and CN6) are similar in shape. Bathochromic shifts (5.5–27 nm) are observed for both coordination steps (CN4 → CN5 → CN6) but are more pronounced for the first step because of the change of the spin state (low-spin → high-spin).

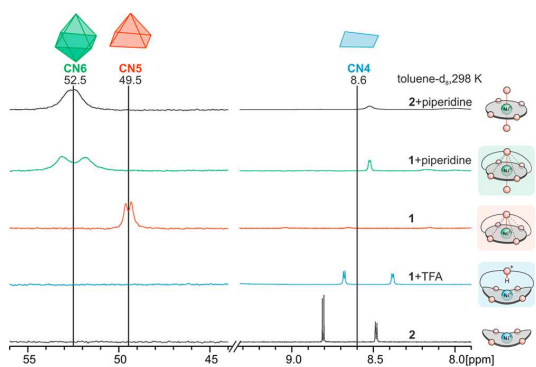


Figure 3. ^1H NMR (500 MHz, toluene- d_8 , 298 K, tetramethylsilane) signals of the β pyrrole protons of the three coordination geometries of nickel(II) porphyrins **1** and **2**. From top to bottom: CN6, **2**·(pip) $_2$ and **1**·pip; CN5, **1**; CN4, **1**·H $^+$ and **2**. The coordination geometry (CN5 vs CN6; $\Delta\delta = 3$ ppm) outweighs the substituent effects (CN6, **1**·pip vs **2**·(pip) $_2$; $\Delta\delta = 0$ ppm).

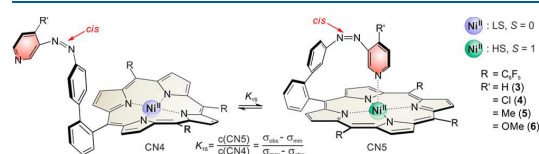
The porphyrin **1** allows the investigation of the redox chemistry of axially coordinated high-spin nickel(II) porphyrins in standard solvents. Preliminary experiments show a less positive oxidation potential of the CNS5 porphyrin **1** (1.17 eV) as compared to **2**, offering promising applications as an efficient oxidation catalyst (SI, section II).

^1H NMR is a powerful tool to observe and quantify axial coordination to nickel(II) porphyrins. The β -pyrrole proton signals gradually shift from about 9 ppm (CN4, completely diamagnetic) to 53 ppm (CN6, completely paramagnetic) (at 298 K). These minimum (9 ppm) and maximum (53 ppm) shifts respectively are largely independent of the *meso*-substituents and axial ligands.^{15,24–26} This was also found to be true for the CN4 porphyrins **1**·H $^+$ ($\delta = 8.6$ ppm) and NiTPPF $_{10}$ **2** ($\delta = 8.7$ ppm) and the corresponding CN6

piperidine (pip) complexes **1**·pip ($\delta = 52.5$ ppm) and **2**·(pip) $_2$ ($\delta = 52.5$ ppm) (Figure 3).

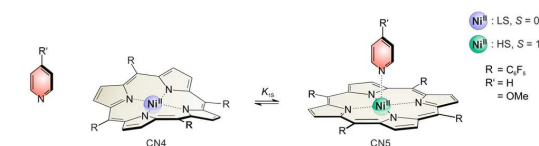
Because coordination and decoordination of the axial ligands is fast on the NMR time scale, an average signal of between 9 and 53 ppm is observed for any mixture of nickel(II) porphyrins and axial ligands. The observed shift directly reflects the ratio between the diamagnetic and paramagnetic species. Thus, the equilibrium constants and thermodynamic parameters can be obtained. To apply this method for the stepwise coordination process (CN4 → CN5 → CN6), it was assumed that the pyrrole proton shift of the CN5 intermediate is identical with that of the CN6 complex [$\delta(\text{CN5}) \sim \delta(\text{CN6})$]. This approximation was applied because the pyrrole proton shift of the CN5 complex was experimentally inaccessible.

The porphyrin **1** offers the opportunity to investigate the CN5 complex independently. The pyrrole protons of the porphyrin **1** resonate at $\delta = 49.5$ ppm (toluene- d_8 , 298 K), 3.0 ppm lower than that in the CN6 complexes **1**·pip and **2**·(pip) $_2$ (both 52.5 ppm; Figure 4). This overestimation of



Intramolecular coordination

R'	CN5 (300 K)	K_{15} (300 K)	ΔH kcal·mol $^{-1}$	ΔS cal·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$
H (3)	91%	11.2	-3.4	-6.6
Cl (4)	92%	12.7	-3.7	-7.4
Me (5)	99%	99.6	-4.7	-6.3
OMe (6)	>99%	130.2	-5.1	-7.6



Intermolecular coordination

R'	ΔH kcal·mol $^{-1}$	ΔS cal·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$
NiTPPF $_{20}$ + py 15	-5.3	-13.6
NiTPPF $_{20}$ + 4-MeOpy 15	-6.2	-14.0

Figure 4. (top) Association constants and thermodynamic parameters of the CN5 complexes RP 3–6, (bottom) compared to the thermodynamic parameters of the intermolecular association constants of NiTPPF $_{20}$ with external py (CN4 → CN5; toluene- d_8).

$\delta(\text{CN5})$ by 3.0 ppm results in a slight underestimation of K_{15} (CN4 → CN5) and thus an overestimation of K_2 (CN5 → CN6) for all previously investigated systems. The pronounced stability of a five-coordinate nickel(II) species ($K_1 \gg K_2$) was also reported for a nonporphyrin system containing a planar tridentate benzohydrazide ligand at the nickel center.²⁷ The magnetic moment of the CNS5 porphyrin **1** was determined [μ

= $2.9 \mu_B$ (Bohr magneton), toluene- d_6 , 298 K; SI, section III] by the Evans method and is in agreement with paramagnetic complexes like NiTPPF₂₀·(py)₂ ($\mu = 2.9 \mu_B$).^{15,28} The spin multiplicity ($S = 1$) of the CNS porphyrin was proven in the solid state by magnetic measurements (SI, section IV). The high-temperature value of $\mu_{\text{eff}} = 3.05 \mu_B$ is in full agreement with the data in solution.

Recently, a new group of nickel(II) porphyrins was presented carrying a photochromic azopyridine ligand attached to one of the meso positions.^{4,26,29} These molecules, also referred to as record players (RPs; 3–6), undergo light-driven coordination-induced spin-state switching (LD-CISS) changing between a CN₄ complex [(E)-azopyridine] and a CNS complex [(Z)-azopyridine]. The process is fully reversible at room temperature and compatible with a broad variety of solvents. So far, it was not possible to determine the association constant of the tethered azopyridine to the central nickel ion and thus to determine the thermodynamic parameters of intramolecular coordination of the CNS complex. With the exact CNS pyrrole shift in hand, the missing parameters were determined (Figure 4 and SI, section VII).

Obviously, the association strongly depends on the para py substituent. Electron-donating substituents as methyl (5) or methoxy (6) groups increase the binding affinity. In contrast to previous assumptions, the intramolecular coordination of these RPs is basically quantitative at room temperature (99% and >99% for 5 and 6, respectively). Hence, RP 6 can be considered to be an almost perfect on–off spin switch.⁴ The thermodynamic parameters reveal the origin of the RP's efficiency. The binding enthalpies (ΔH) are small compared to the association of external ligands to nickel(II) porphyrins, i.e., NiTPPF₂₀. ΔH for the coordination of one 4-methoxy-pyridine to NiTPPF₂₀ is $-6.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and thus more exothermic than the intramolecular coordination of RP 6 (Figure 4).¹⁵ Because bond formation involves two molecules, it suffers from a massive entropic penalty of $\Delta S = -14 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.¹⁵ The RPs rely on a covalent connection of the porphyrin and ligand. The entropic penalty is therefore less severe, on average only half as large as that for the coordination of an external ligand.¹⁵ The real gain of the RP design is an entropic advantage.

CONCLUSION

We presented the first stable, single-molecular CNS nickel(II) porphyrin in the solid state and solution. The stable, square-pyramidal geometry was obtained by the introduction of a pyridine-containing bridge. The rigidity of the bridge constrains the porphyrin in a way that makes decoordination highly unfavorable. The crystal structure and solution UV–vis and NMR spectroscopy confirm the structure and properties of the paramagnetic complex. The spectroscopic data of this first stable CNS nickel(II) porphyrin were used to determine the thermodynamic parameters of intramolecular coordination in porphyrins 3–6. UV–vis and NMR spectra of the CNS porphyrin 1 can now be used to determine the association constants of similar compounds from titration studies where CN₄, CNS, and CN₆ species are in dynamic equilibrium. The free-base porphyrin 10 can be metalated with a variety of transition metals. Thus, CNS porphyrins of iron(II)/iron(III), cobalt(II), and manganese(III) are obtainable in well-defined complexes for applications as catalysts, biological sensors, and photovoltaics.³⁰

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00348.

Additional spectroscopic data, experimental and computational details, and characterization data (PDF)

Accession Codes

CCDC 1886208–1886211 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de.

ORCID

Natalia Levin: 0000-0001-9567-8604

Winfried Plass: 0000-0003-3473-9682

Christian Näther: 0000-0001-8741-6508

Rainer Herges: 0000-0002-6396-6991

Present Address

[‡]M.D.: University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, United Kingdom.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft for the Collaborative Research Center SFB 677 Function by Switching.

REFERENCES

- (1) Caughey, W. S.; Deal, R. M.; McLees, B. D.; Alben, J. O. Species Equilibria in Nickel(II) Porphyrin Solutions: Effect of Porphyrin Structure, Solvent and Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1735–1736.
- (2) Song, Y.; Haddad, R. E.; Jia, S.-L.; Hok, S.; Olmstead, M. M.; Nurco, D. J.; Schore, N. E.; Zhang, J.; Ma, J.-G.; Smith, K. M.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J.-C.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A. Energetics and Structural Consequences of Axial Ligand Coordination in Nonplanar Nickel Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1179–1192.
- (3) Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tuczek, F.; Herges, R. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- (4) Dommaschk, M.; Peters, M.; Gutzeit, F.; Schütt, C.; Näther, C.; Sönnichsen, F. D.; Tiwari, S.; Riedel, C.; Boretius, S.; Herges, R. Photoswitchable Magnetic Resonance Imaging Contrast by Improved Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- (5) Shelby, M. L.; Mara, M. W.; Chen, L. X. New insight into metalloporphyrin excited state structures and axial ligand binding from X-ray transient absorption spectroscopic studies. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *277–278*, 291–299.
- (6) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12% Efficiency. *Science* **2011**, *334*, 629.

- (7) Han, Y.; Fang, H.; Jing, H.; Sun, H.; Lei, H.; Lai, W.; Cao, R. Singly versus Doubly Reduced Nickel Porphyrins for Proton Reduction: Experimental and Theoretical Evidence for a Homolytic Hydrogen-Evolution Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5457–5462.
- (8) Eom, H. S.; Jeoung, S. C.; Kim, D.; Ha, J.-H.; Kim, Y.-R. Ultrafast Vibrational Relaxation and Ligand Photodissociation/Photoassociation Processes of Nickel(II) Porphyrins in the Condensed Phase. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3661–3669.
- (9) Sharma, S. K.; Schaefer, A. W.; Lim, H.; Matsumura, H.; Moënné-Loccoz, P.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I.; Karlin, K. D. A Six-Coordinate Peroxynitrite Low-Spin Iron(III) Porphyrinate Complex—The Product of the Reaction of Nitrogen Monoxide (-NO(g)) with a Ferric-Superoxide Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17421–17430.
- (10) Rodriguez, J.; Holten, D. Ultrafast photodissociation of a metalloporphyrin in the condensed phase. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5944–5950.
- (11) Chen, L. X.; Jäger, W. J. H.; Jennings, G.; Gosztola, D. J.; Munkholm, A.; Hessler, J. P. Capturing a Photoexcited Molecular Structure Through Time-Domain X-ray Absorption Fine Structure. *Science* **2001**, *292*, 262–264.
- (12) Kruglik, S. G.; Ermolenkov, V. V.; Orlovich, V. A.; Turpin, P.-Y. Axial ligand binding and release processes in nickel(II)-tetraphenylporphyrin revisited: a resonance Raman study. *Chem. Phys.* **2003**, *286*, 97–108.
- (13) Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds. *The Porphyrin Handbook*; Academic Press: San Diego, CA, 2000; Vol. 3, pp 25–26.
- (14) Kim, D.; Su, Y. O.; Spiro, T. G. Resonance Raman frequencies and core size for low- and high-spin nickel porphyrins. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3988–3993.
- (15) Thies, S.; Bornholdt, C.; Köhler, F.; Sönnichsen, F. D.; Näther, C.; Tuzcek, F.; Herges, R. Coordination-Induced Spin Crossover (CISCO) through Axial Bonding of Substituted Pyridines to Nickel-Porphyrins: -Donor versus -Acceptor Effects. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- (16) La, T.; Richards, R. A.; Lu, R. S.; Bau, R.; Miskelly, G. M. Solution Chemistry and Crystal Structure of Nickel Tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N,N-trimethyl-4-aniliniumyl)porphyrin Trifluoromethanesulfonate ($\text{NiTF4TMAP}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$). *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5632–5640.
- (17) Chen, L. X.; Zhang, X.; Wasinger, E. C.; Lockard, J. V.; Stickrath, A. B.; Mara, M. W.; Attenkofer, K.; Jennings, G.; Smolentsev, G.; Soldatov, A. X-ray snapshots for metalloporphyrin axial ligation. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 642–650.
- (18) Abraham, R. J.; Swinton, P. F. Proton magnetic resonance spectra of porphyrins. Part VI. Complex formation between nickel(II)-mesoporphyrin IX dimethyl ester and piperidine. *J. Chem. Soc. B* **1969**, *0*, 903–908.
- (19) Momenteau, M.; Mispelter, J.; Loock, B.; Lhoste, J.-M. Both-faces hindered porphyrins. Part 2. Synthesis and characterization of internally five-co-ordinated iron(II) basket-handle porphyrins derived from 5,10,15,20-tetrakis(o-hydroxyphenyl)porphyrin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 61–70.
- (20) Gehrold, A. C.; Bruhn, T.; Schneider, H.; Radius, U.; Bringmann, G. Monomeric Chiral and Achiral Basket-Handle Porphyrins: Synthesis, Structural Features, and Arrested Tautomerism. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12359–12378.
- (21) Dommaschk, M.; Thoms, V.; Schütt, C.; Näther, C.; Puttreddy, R.; Rissanen, K.; Herges, R. Coordination-Induced Spin-State Switching with Nickel Chlorin and Nickel Isobacteriochlorin. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- (22) Walker, F. A.; Benson, M. Entropy, enthalpy, and side arm porphyrins. 1. Thermodynamics of axial ligand competition between 3-picoline and a series of 3-pyridyl ligands covalently attached to zinc tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5530–5538.
- (23) Reed, C. A.; Mashiko, T.; Bentley, S. P.; Kastner, M. E.; Scheidt, W. R.; Spertalian, K.; Lang, G. The missing heme spin state and a model for cytochrome c'. The mixed $S = 3/2, 5/2$ intermediate spin ferric porphyrin: perchlorato(meso-tetraphenylporphinato)iron(III). *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2948–2958.
- (24) Thies, S.; Sell, H.; Bornholdt, C.; Schütt, C.; Köhler, F.; Tuzcek, F.; Herges, R. Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching: Rational Design of Photodissociable Ligands. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 16358–16368.
- (25) Thies, S.; Sell, H.; Schütt, C.; Bornholdt, C.; Näther, C.; Tuzcek, F.; Herges, R. Light-Induced Spin Change by Photodissociable External Ligands: A New Principle for Magnetic Switching of Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- (26) Dommaschk, M.; Schütt, C.; Venkataramani, S.; Jana, U.; Näther, C.; Sönnichsen, F. D.; Herges, R. Rational design of a room temperature molecular spin switch. The light-driven coordination induced spin state switch (LD-CISS) approach. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17395–17405.
- (27) Roth, A.; Buchholz, A.; Rudolph, M.; Schütze, E.; Kothe, E.; Plass, W. Directed Synthesis of a Heterobimetallic Complex Based on a Novel Unsymmetric Double-Schiff-Base Ligand: Preparation, Characterization, Reactivity and Structures of Hetero- and Homobimetallic Nickel(II) and Zinc(II) Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 1571–1583.
- (28) Wiberg, N.; Krieger-Hauwede, M.; Chang, J.-H. *Anorganische Chemie (Band 1 und 2)*, 103rd ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, 2016; Vol. 103.
- (29) Dommaschk, M.; Näther, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Perfluorinated Porphyrins for Improved Spin Switching. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.
- (30) Meunier, B.; De Carvalho, M. E.; Bortolini, O.; Momenteau, M. Proximal effect of the nitrogen ligands in the catalytic epoxidation of olefins by the sodium hypochlorite/manganese(III) porphyrin system. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 161–164.

5 Untersuchung der Spinzustände der HCPs 17a–d

Die axiale Koordination von Nickel(II)porphyrinen in Lösung wurde in den vergangenen sieben Jahrzehnten ausführlich untersucht.^[32,33,38,39,41,43,84,94,113,147,175–179] Die etablierten Methoden für die Quantifizierung der axialen Koordination von Nickel(II)porphyrinen sind die NMR- und UV-Vis-Spektroskopie.^[86] Der Einfluss unterschiedlicher Stimuli (Abb. 2.1) auf den Spinzustand der Porphyrine **5** und **17a–d** wurde mit beiden Spektroskopiearten untersucht. Die Gleichungen, Methoden und Ergebnisse dieser Experimente werden in diesem Kapitel vorgestellt.

5.1 Intramolekulare Koordination der HCPs 17a–d der HCPs 17a–c

Die Titration von Nickel(II)porphyrinen mit Liganden wurde unter anderem von LA *et al.* NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde eine kontinuierliche Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale der untersuchten Nickel(II)porphyrine durch die Zugabe von Liganden beobachtet und daraus der eintretende CISSS quantifiziert (LS [$\delta = 9.24$ ppm] \rightarrow HS [$\delta = 53.7$ ppm], CD₃CN).^[42] Der Austausch axialer Liganden von Nickel(II)porphyrinen verläuft schnell auf der NMR-Zeitskala, daher wird das gemittelte Signal aller am Gleichgewicht beteiligten Spezies beobachtet.^[29] Aus NMR-Titrationsen von NiTPPF₂₀ **6** mit diversen Pyridinderivaten haben BORNHOLDT und THIES durch linearisierte Auftragungen die zugehörigen Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) bestimmt.^[39,43,44,180] Die beobachtete Verschiebung (δ_{obs}) der β -Pyrrolprotonensignale korreliert über Gleichung 5.1 mit den Konzentrationen diamagnetischer ([dia]) und paramagnetischer ([para]) Porphyrinspezies.

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}} \quad (5.1)$$

Die Massenwirkungsgesetze für die Bildung der paramagnetischen CN5-Spezies [Ni · L] und CN6-Spezies [Ni · L₂] ([L] = Ligandenkonzentration, [Ni] = Konzentration des diamagnetischen CN4-Nickel(II)porphyrins) sind in den Gleichungen 5.2 bis 5.4 zusammengefasst.

$$K_{1,S} = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{L}]} \quad (5.2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}_2]}{[\text{Ni} \cdot \text{L}] \cdot [\text{L}]} \quad (5.3)$$

$$\beta = K_{1,S} \cdot K_2 = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}_2]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{L}]^2} \quad (5.4)$$

Da der Spinzustand und damit der magnetische Zustand von der axialen Koordination abhängt, gilt die Zuordnung $[\text{dia}] = [\text{Ni}]$ und $[\text{para}] = [\text{Ni} \cdot \text{L}] + [\text{Ni} \cdot \text{L}_2]$. Durch Einsetzen in Gleichung 5.1 wird der Zusammenhang zwischen den Assoziationskonstanten und der Observablen δ_{obs} , der beobachteten Verschiebung, in Gleichung 5.5 erhalten.

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}} = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}] + [\text{Ni} \cdot \text{L}_2]}{[\text{Ni}]} = \frac{K_{1,S} \cdot [\text{Ni}] \cdot [\text{L}] + K_{1,S} \cdot K_2 \cdot [\text{Ni}] \cdot [\text{L}]^2}{[\text{Ni}]} \quad (5.5)$$

Die Division durch $[\text{L}]$ in Gleichung 5.5 führt zur Geradengleichung 5.6.

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}] \cdot [\text{L}]} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{(\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}) \cdot [\text{L}]} = K_{1,S} + K_{1,S} \cdot K_2 \cdot [\text{L}] \quad (5.6)$$

Aus der Auftragung von $[\text{para}] \cdot [\text{dia}]^{-1} \cdot [\text{L}]^{-1}$ gegen $[\text{L}]$ werden die Assoziationskonstanten $K_{1,S}$ und K_2 aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade bestimmt. Die Konstante $K_{1,S}$ entspricht dem y-Achsenabschnitt, K_2 wird nach Division der Geradensteigung durch $K_{1,S}$ erhalten. Diese Methode beruht auf mehreren Näherungen, die bei hohen Ligandenkonzentrationen zu einer Abweichung von der Linearität führen (Abb. 5.12).^[39] Die intramolekulare axiale Koordination von Nickel(II)porphyrinen ist unabhängig von der Ligandenkonzentration und wird durch Gleichung 5.7 beschrieben.

$$K_{1,S} = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}]}{[\text{Ni} | \text{L}]} \quad (5.7)$$

Die Konzentration der CN5-Spezies ($[\text{Ni} \cdot \text{L}]$) entspricht $[\text{para}]$, während die Konzentration der CN4-Spezies ($[\text{Ni} | \text{L}]$) gleich $[\text{dia}]$ ist. Die Konstante $K_{1,S}$ der intramolekularen Koordination ist daher einheitenlos. Die intramolekulare Assoziationskonstante $K_{1,S}$ wird nach Gleichung 5.8 aus der Verschiebung der Signale der β -Pyrrolprotonen bestimmt.

$$K_{1,S} = \frac{[\text{Ni} \cdot \text{L}]}{[\text{Ni} | \text{L}]} = \frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}} \quad (5.8)$$

Die Grenzen der Verschiebung (δ_{min} , δ_{max}) müssen für die Anwendung von Gleichung 5.8 bekannt sein. Die minimale Verschiebung (δ_{min}) wird aus den diamagnetischen NMR-Spektren der CN4-Porphyrine NiTPPF₁₀ **5** oder NiTPPF₂₀ **6** bestimmt. Die maximale Verschiebung (δ_{max}) der CN5-Spezies dagegen, wurde bisher aus der Verschiebung der CN6-Spezies ($\delta \approx 53$ ppm) genähert.^[19–21,39,43–47] Das S-HCP **17b** wurde als erstes in Lösung und im Festkörper vollständig fünffach koordiniertes Nickel(II)porphyrin identifiziert und erlaubte die Bestimmung der maximalen Verschiebung ($\delta_{\text{max}} \approx 49$ ppm) der CN5-Spezies.^[72] Mit Gleichung

5.8 wurden für die Assoziationskonstanten der intramolekularen Koordination ($K_{1,S}$) für die HCPs **17a,c** in Toluol und Chloroform bestimmt (Abb. 5.1).

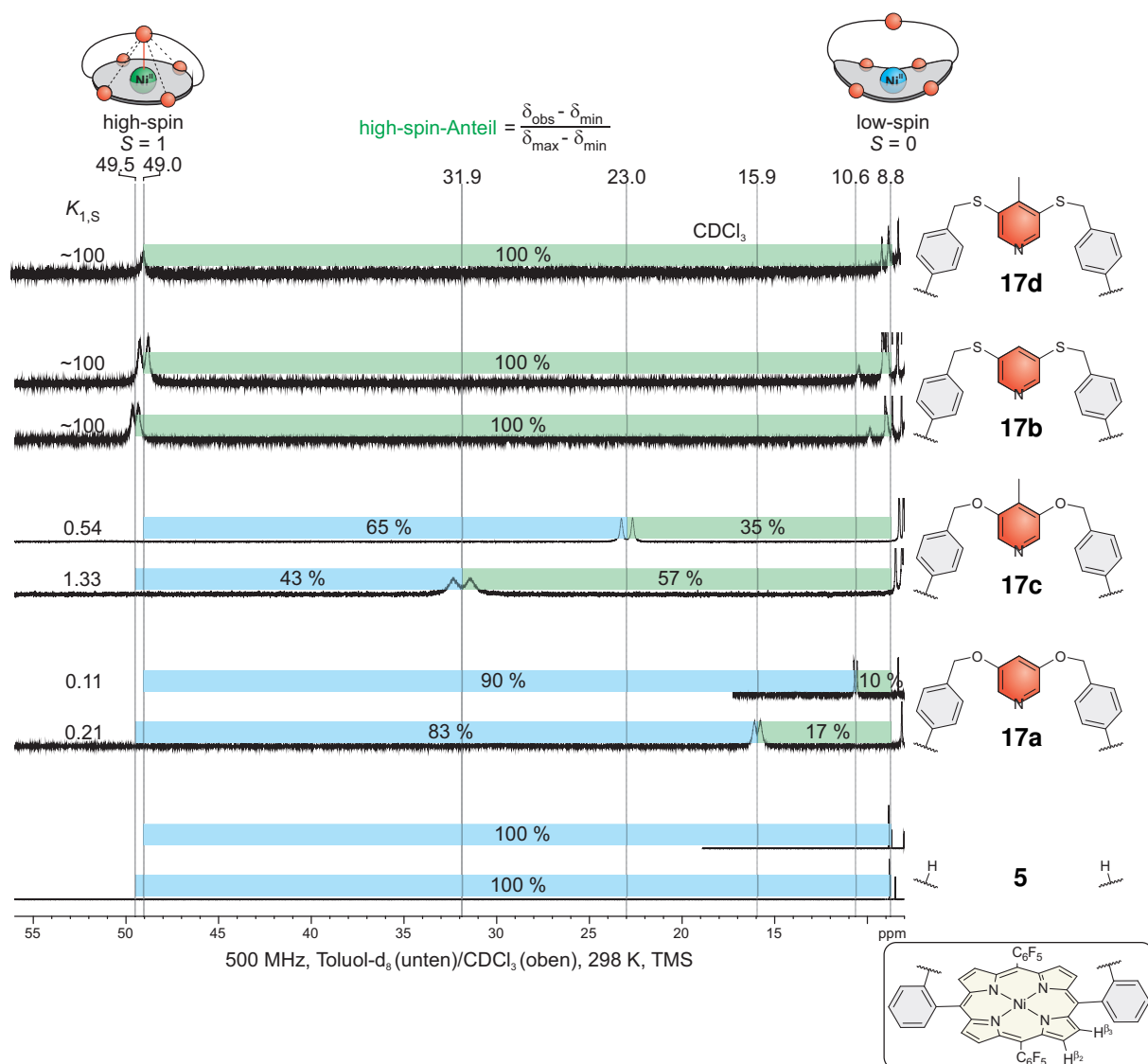


Abb. 5.1: Zusammenfassung der nativen ^1H -NMR-Spektren des NiTPPF₁₀ **5** und der HCPs **17a–d**. Aus der mittleren Verschiebung der Signale der β -Pyrrolprotonen wird der Anteil paramagnetischer Spezies bestimmt. Die Verschiebung des Signals liegt zwischen vollständigem LS-Zustand ($\delta_{\text{min}} = 8.8$ ppm, Toluol-d₈ und CDCl₃, 298 K) und vollständigem HS-Zustand ($\delta_{\text{max}} \doteq 49.5$ ppm in Toluol-d₈ und $\delta_{\text{max}} \doteq 49.0$ ppm in CDCl₃, 298 K). Die Verschiebung wird durch das Lösungsmittel, die Temperatur und die Struktur der Brücke bestimmt. Die intramolekulare Koordination der HCPs **17a,c** in CDCl₃ wird verglichen mit Toluol-d₈ durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Pyridin gehemmt. Das unkoordinierte NiTPPF₁₀ **5** und das vollständig koordinierten S-HCP **17b** bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen aus und werden daher kaum durch das Lösungsmittel beeinflusst.

Das O-HCP **17a** zeigt eine schwach ausgeprägte intramolekulare Koordination (17 % HS-Anteil, Toluol- d_8 , 298 K, Abb. 5.1). Die Einführung des *para*-Methylsubstituenten im Me-O-HCP **17c** führt zu einer verstärkten intramolekularen Koordination (57 % HS-Anteil, Toluol- d_8 , 298 K, Abb. 5.1). Das dynamische Gleichgewicht des Me-O-HCP **17c** liegt in Abhängigkeit des Lösungsmittels nahe dem Verhältnis 1:1 (LS : HS), das für energiegleiche Spinzustände erwartet wird.

Die axiale Koordination der HCPs **17a,c** wird stark durch das Lösungsmittel beeinflusst. In Chloroform ist für die HCPs **17a,c** der HS-Anteil um rund 40 % verringert, verglichen mit Toluol- d_8 (Abb. 5.1). Die reduzierte intramolekulare Koordination ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen des Pyridins zum umgebenden Chloroform zurückzuführen. Die Bildungsenthalpie der Wasserstoffbrückenbindung steht der intramolekularen Koordinationsenthalpie entgegen. Der reduzierte Enthalpiegewinn verringert die thermische Besetzung des HS-Zustands. Die Reihenfolge der mittels DFT berechneten Komplexbildungsenergien (ΔE_K , O-HCP > Me-O-HCP > Me-S-HCP > S-HCP) (Abschnitt 3) stimmt mit den beobachteten LS-Anteilen überein (O-HCP > Me-O-HCP > Me-S-HCP \approx S-HCP). Die Koordinationsenthalpie (ΔH_K) beschreibt den Energiegewinn der intramolekularen Koordination, daher entspricht ein kleinerer Wert einer verstärkten Koordination.

Der Vergleich zwischen S-HCP **17b** und Me-S-HCP **17d** (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K, Abb. 5.1) zeigte keine verstärkte intramolekulare Koordination. Die Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale ($\delta = 49.0$ ppm) zeigt die vollständige axiale Koordination in Übereinstimmung mit den DFT-Ergebnissen (ΔE_K : S-HCP \leq Me-S-HCP, Abschnitt 3). Aufgrund der niedrigen Löslichkeit und der geringen verfügbaren Menge (10 mg) des Porphyrins **17d** wurden ausschließlich in $CDCl_3$ NMR-Spektren erhalten und auf weiterführende Experimente mit dieser Verbindung verzichtet.

Das Gleichgewicht der intramolekularen Koordination der HCPs **17a–c** ist abhängig von der Struktur des Porphyrins und des Liganden, von der Temperatur und vom Lösungsmittel.^[39,46] Die intermolekulare Koordination der HCPs **17a–c** untereinander, wie sie beispielsweise für die Recordplayer Moleküle (RP) beobachtet wird, ist aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit der beobachteten Verschiebung (δ_{obs}) auszuschließen (Abb. 5.2).^[20]

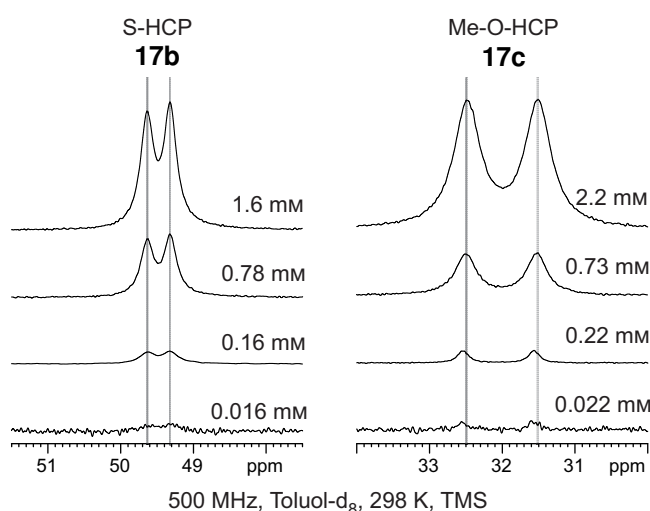


Abb. 5.2: Konzentrationsreihe der HCPs **17b,c** zeigt keine Konzentrationsabhängigkeit des ^1H -NMR-Signalverschiebung der β -Pyrrolprotonensignale. Die Konzentrationsunabhängigkeit (0.016 mM bis 2.2 mM) deutet auf fehlende intermolekulare Koordination der HCPs **17b,c** im untersuchten Konzentrationsbereich hin. UV-Vis-Experimente wurden bei Konzentrationen von 0.002 mM bis 0.004 mM durchgeführt. Damit sind intermolekulare Wechselwirkungen für alle durchgeführten Experimente vernachlässigbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale erlaubt die Bestimmung der thermodynamischen Parameter, Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS), der intramolekularen Koordination.

5.2 Thermodynamische Parameter der intramolekularen Koordination

Der Zusammenhang der Assoziationskonstante ($K_{1,S}$) und der thermodynamischen Parameter (ΔH , ΔS) ist durch die Gibbs'sche-Freieenthalpie-Beziehung 5.9 gegeben.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln(K_{1,S}) \quad (5.9)$$

Durch Umformung von Gleichung 5.9 wird die Geradengleichung 5.10 erhalten.

$$\ln(K_{1,S}) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.10)$$

Die temperaturabhängige Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_{1,S}$ erlaubt die Bestimmung der Enthalpie (ΔH) und der Entropie (ΔS) der axialen Koordination aus der Auftragung von $\ln(K_{1,S})$ gegen T^{-1} nach Gleichung 5.10. In Tabelle 5.1 sind die Verschiebungen der β -Pyrrolprotonensignale (δ_{obs}) der HCPs **17a-c** im Bereich von 248 K bis 298 K zusammenge-

fasst. Unter der Annahme der vollständigen intramolekularen Koordination des S-HCP **17b** bei allen Temperaturen wurden die Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$) der HCPs **17a,c** mit Gleichung 5.8 ermittelt.

Tab. 5.1: Temperaturabhängige Verschiebung δ (500 MHz, Toluol- d_8 , 248 K bis 298 K, TMS) für die Bestimmung der Entropie und Enthalpie der intramolekularen Koordination der HCPs **17a,c**. Der minimale Shift wurde für das diamagnetische NiTPPF₁₀ **5** bestimmt ($\delta_{\min} = 8.80$ ppm, 500 MHz, Toluol- d_8 , 298 K).

T / K	T^{-1} / K^{-1}	S-HCP 17b		O-HCP 17a		Me-O-HCP 17c		
		$\delta_{\max} / \text{ppm}$	δ / ppm	$K_{1,S}$	$\ln(K_{1,S})$	δ / ppm	$K_{1,S}$	$\ln(K_{1,S})$
298	0.00336	49.48	15.93	0.213	-1.55	31.89	1.31	0.272
288	0.00347	50.86	15.34	0.184	-1.69	32.80	1.33	0.284
278	0.00360	52.37	14.73	0.157	-1.85	33.73	1.34	0.291
268	0.00373	54.16	13.98	0.129	-2.05	34.93	1.36	0.307
258	0.00388	56.08	13.38	0.107	-2.23	36.22	1.38	0.323
248	0.00403	57.98	12.70	0.086	-2.45	37.66	1.42	0.351

Die Auftragung von $\ln(K_{1,S})$ gegen T^{-1} liefert nach Gleichung 5.10 einen linearen Zusammenhang. Von der Ausgleichsgerade werden die Steigung ($-\Delta H \cdot R^{-1}$) und der y-Achsenabschnitt ($\Delta S \cdot R^{-1}$) abgelesen und daraus die Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) bestimmt (Abb. 5.3).

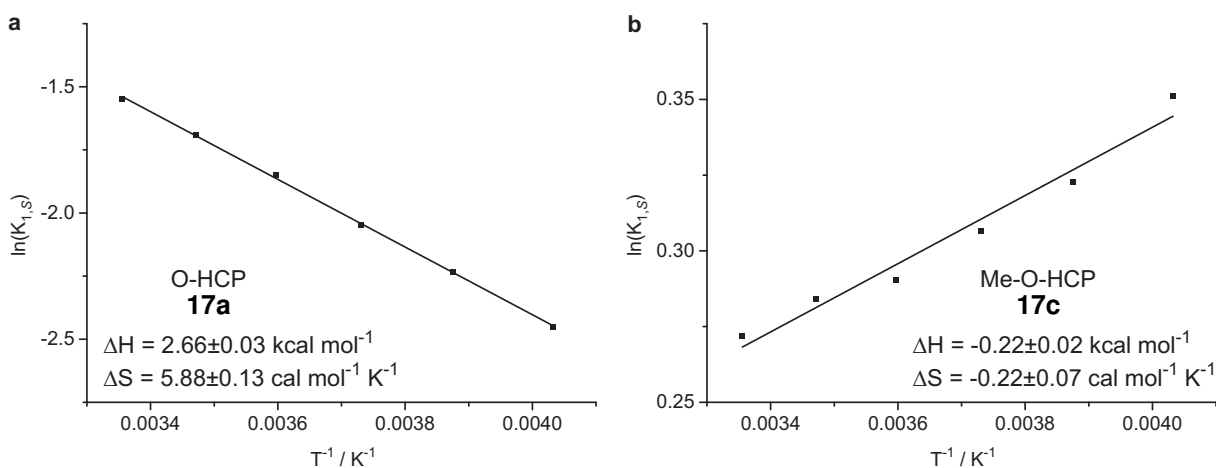


Abb. 5.3: Auftragnungen von $\ln(K_{1,S})$ gegen T^{-1} mit linearer Regression zur Bestimmung der Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) der intramolekularen Koordination der HCPs **17a,c** nach Gleichung 5.9 (Werte: Tab. 5.1, 500 MHz, Toluol- d_8). Angegebene ist der Fehler der linearen Regression.

Die Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Enthalpie ($2.66 \text{ kcal mol}^{-1}$) und der berechneten Energie ($2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) für das O-HCP **17a** unterstützt die Validität der verwendeten DFT-Methode (Abschnitt 3). Beim Me-O-HCP **17c** ist die Abweichung zwischen Rechnung ($-2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) und Experiment ($-0.22 \text{ kcal mol}^{-1}$) größer. Besonders hervorzuheben sind die kleinen Absolutwerte

der Entropie und Enthalpie für das Me-O-HCP **17c**, die jedoch mit der geringen beobachteten Temperaturabhängigkeit der intramolekularen Koordination übereinstimmen. UV-Vis-Spektren bei tiefen Temperaturen von 143 K bis 243 K (Abb. 5.19) zeigen eine Abnahme der intramolekularen Koordination. Im Bereich von 243 K bis 298 K wird in den UV-Vis-Spektren in Übereinstimmung mit den NMR-Spektren keine Veränderung des Gleichgewichtes beobachtet (Abb. 5.19). Die temperaturabhängige UV-Vis-Spektroskopie deuten auf eine Temperaturabhängigkeit der Entropie der intramolekularen Koordination des Me-O-HCP **17c** hin.

Das O-HCP **17a** dagegen zeigt eine deutliche Abnahme der axialen Koordination bei tiefen Temperaturen. Diese Beobachtung stimmt mit der positiven Entropie ($\Delta S = 5.88 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) der intramolekularen Koordination (Abb. 5.3) überein, die zu einer verstärkten Koordination bei höheren Temperaturen führt.

Im dynamischen Gleichgewicht der axialen Koordination von Porphyrinen wie NiTPP **4** mit freien Liganden wie Piperidin oder Pyridin wird bei tieferen Temperaturen eine verstärkte axiale Koordination beobachtet.^[30,32,36] Der Unterschied der Temperaturabhängigkeit und damit die veränderte Entropie der Koordination ist auf die Bindung und Vororientierung des intramolekularen Liganden zurückzuführen. Der Ligand des O-HCP **17a** ist in der Nähe des Nickel(II)kations fixiert und die intramolekulare Koordination reduziert die Bewegungsfreiheit kaum. Der Übergang vom Singulett- ($S = 0$) in den Triplettzustand ($S = 1$) erhöht die Entropie des Komplexes und führt zur Umkehr der Temperaturabhängigkeit der axialen Koordination verglichen mit der Koordination freier Liganden.

Das S-HCP **17b** zeigte keine Temperaturabhängigkeit der intramolekularen Koordination, unabhängig von Methoden und Temperaturbereich (Raumtemperatur bis 4 K, STM, SQUID, UV-Vis). Die unveränderte intramolekulare Koordination bei Temperaturen von 4 K unter Beachtung der Dekoordination bei tiefen Temperaturen der HCPs **17a,c** wird als weiterer Hinweis auf die vollständige intramolekulare Koordination des S-HCP **17b** interpretiert. Ausgehend von der temperaturunabhängigen vollständigen intramolekularen Koordination des S-HCP **17b** wurden zusätzlich die Enthalpien und Entropien der intramolekularen Koordination ausgewählter Recordplayers (RPs) bestimmt.^[72] Damit stellt das S-HCP **17b** die neue Referenz für die Charakterisierung von CN5-Porphyrinen dar, deren Eigenschaften bisher ausschließlich durch die CN6-Komplexe genähert wurden.

Neben der Temperatur wird der Spinzustand der HCPs **17a–c** durch die Zugabe von Säuren (TFA) oder Lewis-Basen (Pyridin, Piperidin) beeinflusst, die zur Bildung der CN4- oder der CN6-Komplexe führen.

5.3 Titrationsen der Porphyrine 5 und 17a–c mit TFA, Piperidin und Pyridin

Die Titration von Porphyrinen und porphyrinanalogen Polypyrrolen mit TFA wurde in der Literatur mehrfach für die Protonierung der Pyrrolstickstoffatome eingesetzt.^[181–184] Die Dissoziation von Assoziaten durch TFA wurde am Beispiel von Polymeren untersucht um die zugehörigen Dissoziationskonstanten zu bestimmen.^[185] Die Dekoordination von axial koordinierten Liganden an Eisenporphyrinen^[186] und Zinkporphyrinen^[187] wurde durch die Titration mit TFA untersucht. Ein vergleichbarer Effekt der Dekoordination durch Protonierung wird für die HCPs 17a–c beobachtet. Die diamagnetischen ($S = 0$) CN₄-Komplexe der HCPs 17a–c werden durch Zugabe von TFA erhalten und erlauben die Messung von NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexe. Die eingesetzte Säurekonzentration steht im Zusammenhang mit der Assoziationskonstante $K_{1,S}$ und wurde zur Quantifizierung der intramolekularen Koordination untersucht.

5.3.1 NMR-Titration der Pyridine 12 und 31a mit TFA

Die Auswertung der komplexen Gleichgewichte der HCPs 17a–c in Gegenwart von TFA erfordert zunächst die Quantifizierung der Protonierung einfacherer Pyridine in Toluol. Der pK_S -Wert einer Säure ist ausschließlich in Wasser und Mischungen mit hohem Wassergehalt definiert. Die Säurestärke der TFA ist daher in reinem Toluol nicht mit einer wässrigen Lösung zu vergleichen. Um die Wechselwirkung zwischen Pyridin und TFA in Toluol zu beschreiben, wurde zunächst die Protonierung von Pyridin (py) durch TFA mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (500 MHz, Toluol-d₈, 298 K). Dazu wurden ¹H-NMR-Spektren von Proben mit Pyridin/TFA-Verhältnissen ([py] konstant) von 1:0 bis 1:4 gemessen und die Verschiebung der *ortho*-Pyridinprotonensignale ausgewertet (Tab. 9.4). In der Literatur wird für vergleichbare Titrationsen die doppelt logarithmische Auftragung nach HILL eingesetzt.^[182,183,188] Angewendet auf die Titration nach Tabelle 9.4 ergibt sich der Zusammenhang nach Gleichung 5.11 mit δ_{\min} der Verschiebung bei [TFA]=0, δ_{\max} der Verschiebung bei [TFA] \gggg [py]₀, β_2 der Protonierungskonstante und n der Zahl der übertragenen Protonen.

$$\log \left(\frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}} \right) = \log \beta_2 + n \cdot \log[\text{TFA}] \quad (5.11)$$

Die Auftragung von $\log \left(\frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{obs}}} \right)$ gegen $\log[\text{TFA}]$ nach Gleichung 5.11 ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

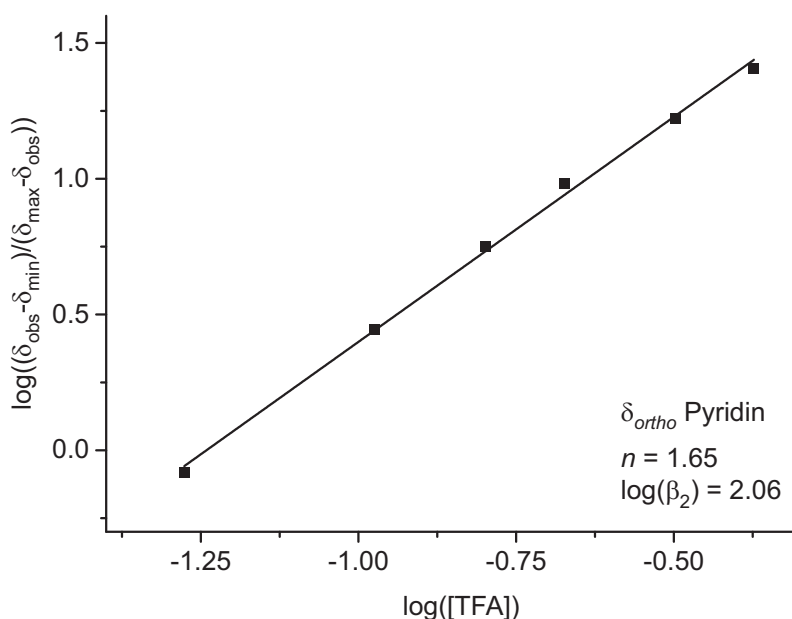


Abb. 5.4: Doppelt logarithmische Auftragung der Verschiebung der *ortho*-Protonensignale von Pyridin bei Zugabe von TFA (Werte: Tab. 9.4). Aus der Ausgleichsgeraden werden die Protonenzahl $n = 1.65$ aus der Steigung und die Protonierungskonstante $\log(\beta_2) = 2.06$ aus dem y-Achsenabschnitt bestimmt.

Durch die Ausgleichsgerade in Abbildung 5.4 wird die Protonierungskonstante (β_2) als y-Achsenabschnitt und die Zahl der übertragenen Protonen aus der Steigung der Geraden (n) erhalten.^[182,183] Die Protonenzahl $n = 1.65$ für die Protonierung von Pyridin ist physikalisch nicht sinnvoll, unter anderem da bei dem untersuchten System keine Mehrfachprotonierung zu erwarten ist. Vielmehr ist dieses Ergebnis einer unvollständigen Beschreibung des untersuchten Systems zuzuschreiben, die eine quantitative Auswertung mit dieser Methode nicht zulässt. Die Limitierungen der Auftragung nach HILL liegen in einer Reihe von Näherungen, wie einer konstanten Substratkonzentration ($[TFA] \approx [TFA]_0$), die für biologische Systeme sinnvoll sind.^[188,189] Diese Näherungen versagen jedoch bei niedrigen Substratkonzentrationen, wie sie in den folgenden TFA-Titrations verwendet wurden. Daher wurden zur quantitativen Auswertung ein computergestütztes nichtlineares Verfahren verwendet.

Nach THORDASON sind nichtlineare Näherungsverfahren für die Beschreibung supramolekularer Gleichgewichte besser geeignet als linearisierte Auftragnungen.^[190] Nichtlineare Methoden erlauben die numerische Näherung der Speziesverteilung im dynamischen Gleichgewicht und können flexibel für unterschiedliche Modelle (einfache oder mehrfache Protonierung) und in allen Konzentrationsbereichen angewendet werden. Das von DEL PIERO *et al.* entwickelte Equilibrium Speciation Tool (EST) löst die Massenwirkungsgesetze komplexer Gleichgewicht numerisch aus vorgegebenen Assoziationskonstanten (K) und gibt die Konzentrationen der Spezies im Gleichgewicht aus.^[191] Sind die Signalverschiebung im NMR-Spektrum (δ) oder die Extinktionskoeffizienten (ϵ) der am Gleichgewicht beteiligten Spezies bekannt, wird aus der

Speziesverteilung der erwartete Messwert für den jeweiligen Satz von Assoziationskonstanten berechnet.

Das Fehlerquadrat $((\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{Fit}})^2)$ aus der Differenz zwischen beobachtetem (δ_{obs}) und berechnetem (δ_{Fit}) Messwert ist ein Maß für die Übereinstimmung von Kurvenanpassung (Fit) und Messung. Durch systematische Variation der vom EST verwendeten Assoziationskonstanten (K) wird der Wert des Fehlerquadrats minimiert. Am Endpunkt der Minimierung wird ein Satz von Assoziationskonstanten erhalten, der eine Lösung des unterbestimmten Gleichungssystems darstellt. Wird dieser Prozess parallel für mehrere Messwerte (verschiedene Absorptionswellenlängen oder NMR-Signale unterschiedlicher Protonen) durchgeführt, die alle mit dem untersuchten Gleichgewicht in Verbindung stehen, handelt es sich um eine globale Optimierung. Diese bietet Vorteile wie eine höhere Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, führt in Einzelfällen jedoch auch zu größeren Abweichungen bei den einzelnen betrachteten Messwerten.^[190]

Die systematische Variation der Assoziationskonstanten erfolgt im Falle des EST durch den Solver des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft Excel (2016). Generell wird durch eine größere Zahl von angepassten Parametern eine bessere Übereinstimmung mit der Messung erreicht. Die verbesserte Übereinstimmung muss jedoch nicht mit der verbesserten Beschreibung des Gleichgewichtes einhergehen und führt gegebenenfalls zu physikalisch unsinnigen Ergebnissen.^[190] Alle nichtlinearen Regressionen wurden daher ausgehend von experimentell bestimmten Verschiebungen (δ) und Extinktionskoeffizienten (ϵ) durchgeführt, um die Zahl der Fitparameter zu minimieren und auf die Assoziationskonstanten (K) zu beschränken. Dieser Ansatz beruht auf der Näherung der vollständigen Umsetzung am Endpunkt der Titration, die ebenfalls den linearisierten Verfahren in der Literatur zugrunde liegt.^[182,188,192]

Mittels nichtlinearer Regression durch das EST wurde ausgehend von der maximalen ($\delta_{\text{max}} = 8.47$ ppm, unprotoniert) und der minimalen ($\delta_{\text{min}} = 7.96$ ppm, protoniert) Verschiebung der *ortho*-Pyridinprotonensignale eine Assoziationskonstante für die Protonierung von Pyridin durch TFA in Toluol (Toluol-d₈, 298 K) abgeschätzt (Abb. 5.5).

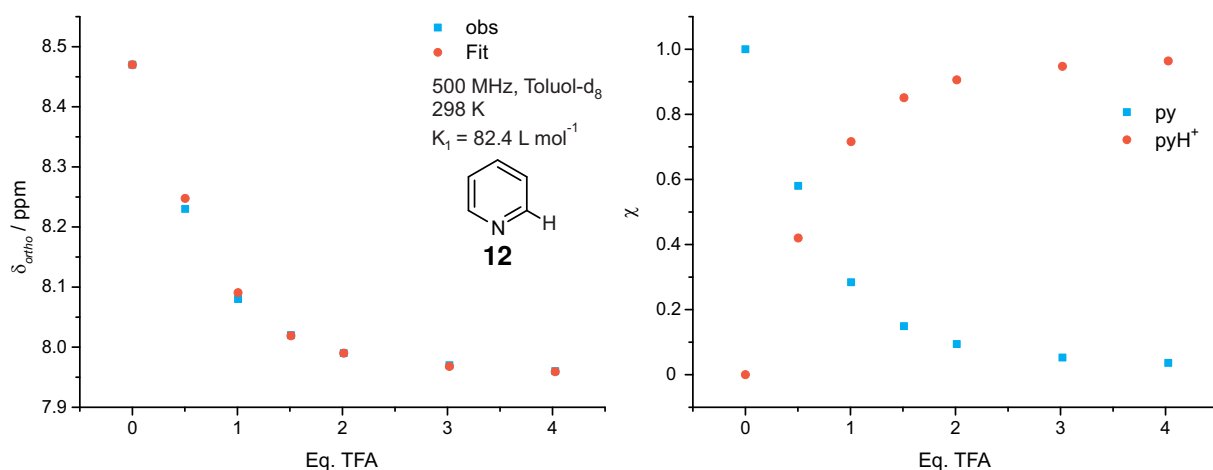


Abb. 5.5: Überlagerung der beobachteten (obs) und der simulierten (Fit) Verschiebung der *ortho*-Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, Toluol- d_8 , 298 K). Mittels nichtlinearer Regression durch das EST bestimmte Gleichgewichtsverteilung zwischen unprotoniertem ([py]) und protoniertem ([pyH]⁺) Pyridin.

Die Assoziationskonstante ($K_1 = 82.4 \text{ M}^{-1}$) ist dabei nicht mit einem K_S -Wert (pK_S) zu vergleichen, der nur in wässriger Lösung definiert ist. Ausgehend von der Protonierung des Pyridins wurde analog die Protonierung des Dibromids **31b** mittels einer NMR-Titration untersucht (Tab. 9.5). Die Auftragung der Werte aus Tabelle 9.5 zeigt die unsystematischen Verläufe der Verschiebungen der *ortho*-Pyridinprotonensignale und der CH_2 -Protonensignale (Abb. 5.6).

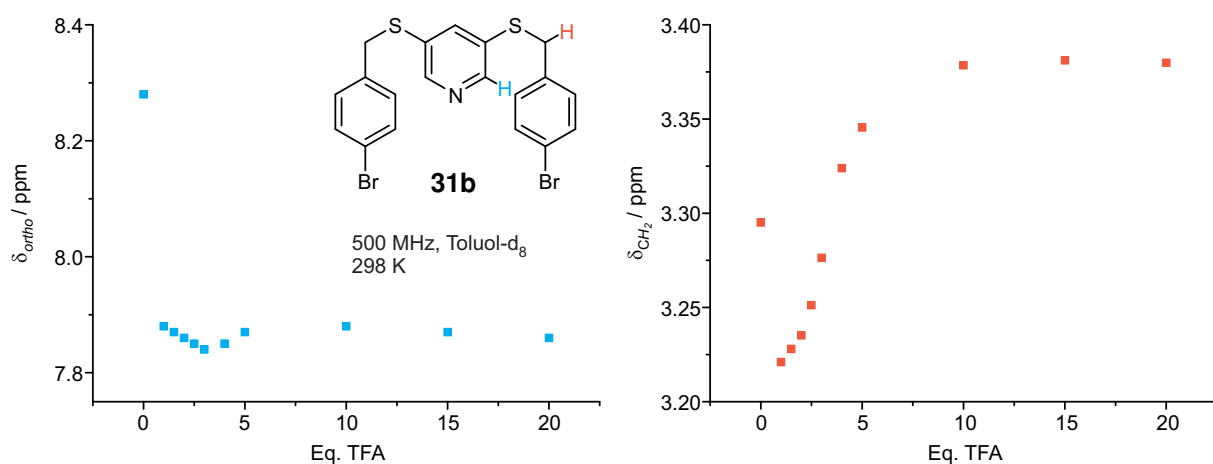


Abb. 5.6: NMR-Titration des 3,5-substituierten Pyridins **31b** mit TFA (500 MHz, Toluol- d_8 , 298 K). Aufgetragen sind die Signallage der *ortho*-Pyridinprotonen und der CH_2 -Protonen gegen die zugegebenen Äquivalente (Eq.) TFA. Die zugrundeliegenden Messwerte und Konzentrationen sind in Tabelle 9.5 zusammengefasst. Die Signalverschiebungen der einzelnen am Gleichgewicht beteiligten Spezies sind experimentell nicht zugänglich. Daher erfolgte keine quantitative Auswertung dieser Titration.

Die Verschiebung von δ_{ortho} deutet auf eine nahezu vollständige Protonierung bei Zugabe von einem Äquivalent (Eq.) TFA hin. Die Verschiebung von δ_{CH_2} deutet auf die Bildung mehrerer

Spezies mit unterschiedlichem Protonierungsgrad hin (bis 1 Eq. Hochfeldshift, ab 1 Eq. Tief-feldshift). Die Verschiebungen der untersuchten *ortho*-Pyridinprotonen (δ_{ortho}) und der CH₂-Protonen (δ_{CH_2}) für die einzelnen am Gleichgewicht der Protonierung beteiligten Spezies können aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Daher ist eine quantitative Beschreibung des Gleichgewichtes auch unter Anwendung des EST nicht sinnvoll. Qualitativ ist von einer mehrfachen Protonierung der Brücke **31b** in einem komplexen Gleichgewicht auszugehen, das ebenfalls für die HCPs **17a–c** zu erwarten ist. Eine Auswahl möglicher an den Protonierungsgleichgewichten beteiligter Spezies ist in Abbildung 5.7 für alle durchgeführten Titrations zusammengefasst.

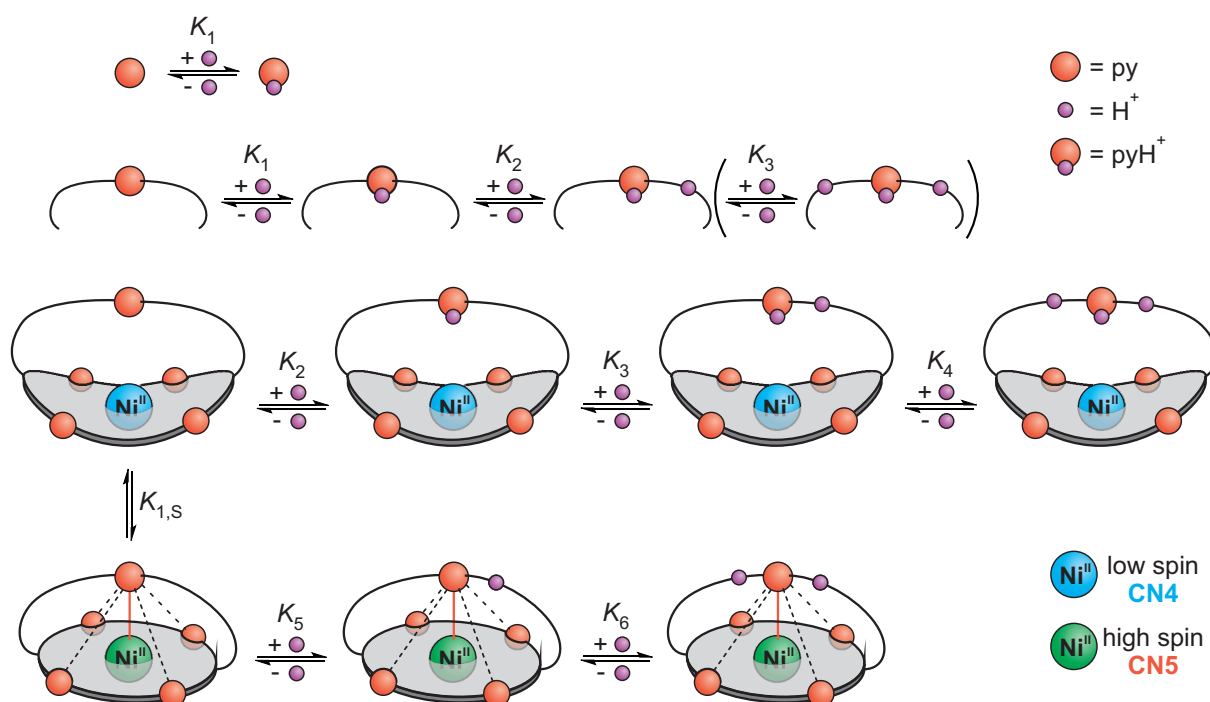


Abb. 5.7: Übersicht über mögliche Spezies im Protonierungsgleichgewicht von Pyridin, Brücke und HCPs in Gegenwart von TFA.

Die Anzahl unterschiedlicher Spezies führt für die HCPs **17a–c** zu einem vielfach unterbestimmten System. Mittels der NMR-Spektroskopie wird ausschließlich zwischen dem LS- und dem HS-Zustand experimentell unterschieden. Die Auswertung erfolgt anhand der Observablen δ_{obs} , der Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale des Porphyrins. Nach THORDARSON ist für die nichtlineare Regression eine globale Optimierung, die parallele Optimierung anhand mehrerer Messwerte, für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse empfehlenswert.^[190] UV-Vis-Titrations erlauben eine globale Optimierung durch die Auswertung mehrerer Wellenlängen eines Spektrums. Zudem ist die UV-Vis-Titration in kürzerer Zeit und mit geringeren Substanzmengen ([Porphyrin] \approx 2 μ M bis 4 μ M) durchführbar. Daher wurde die UV-Vis-Spektroskopie für die im Folgenden zusammengefassten Titrations der Porphyrine **5** und **17a–c** mit TFA, Piperidin und Pyridin verwendet.

5.3.2 Extinktionkoeffizienten ϵ der Porphyrine **5** und **17a–c**

In der UV-Vis-Spektroskopie werden Lösungen mit Porphyrinkonzentrationen von $1\ \mu\text{M}$ bis $10\ \mu\text{M}$ eingesetzt. CN4-LS-Nickel(II)porphyrine zeigen charakteristische UV-Vis-Absorptionen bei den Bereichen 380 nm bis 430 nm und 500 nm bis 700 nm, die als Soret- und Q-Banden bezeichnet werden.^[86] Die Banden resultieren aus der π - π^* -Anregung des aromatischen Systems der Porphyrine in den ersten (Q-Bande) und den zweiten (Soret-Bande) angeregten Zustand.^[92,193–195] Die Lage und Intensität der Banden wird durch die Konformation, den Spinzustand, die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Porphyrins sowie durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beeinflusst.^[36,56,58,60,84,196–199] Bei der Zugabe von stickstoffhaltigen Lewis-Basen wie Pyridin (py) (**12**), Piperidin (pip) (**11**) oder Pyrrol (**8**) (Abschnitt 3.1) werden charakteristische bathochrome Verschiebungen der Soret- und Q-Banden beobachtet.^[193,194,200] In Abhängigkeit der Kombination aus Porphyrin und Ligand werden zwei (CN4 und CN6) oder mehr Spezies im dynamischen Gleichgewicht der Koordination beobachtet.^[30,32,34,36]

Das Lösungsmittel nimmt zudem Einfluss auf die Koordination, da Wasserstoffbrücken-Donoren wie Chloroform und Dichlormethan die zugegebenen Liganden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen an der axialen Koordination hindern (Abschnitt 5.2). Daher werden meist Acetonitril, Benzol oder Toluol als Lösungsmittel eingesetzt, bei denen die Ausbildung dieser Wechselwirkungen zu vernachlässigen ist. Diese Lösungsmittel lösen viele Porphyrine ausreichend und beeinflussen die Koordinationseigenschaften der Liganden im dynamischen Gleichgewicht kaum. Die Titrations zur Untersuchung der axialen Koordination wurden daher alle in Toluol durchgeführt.

Erfolgt die axiale Koordination intramolekular, wie bei den HCPs **17a–c**, ist das beobachtete Spektrum abhängig von der Assoziationskonstante $K_{1,S}$ (Abb. 5.1). Durch Zugabe von TFA kommt es zur Dekoordination durch die Protonierung des axialen Liganden und entsprechend zu einer hypsochromen Bandenverschiebung. Die quantitative Auswertung erfolgt ausgehend von den Extinktionskoeffizienten (ϵ) der beteiligten Spezies.^[72]

Die Extinktionskoeffizienten von CN4-LS-Porphyrinen wie NiTPP **4** oder NiTPPF₂₀ **6** können durch eine Konzentrationsreihe mit hoher Genauigkeit bestimmt werden (Abb. 5.8).

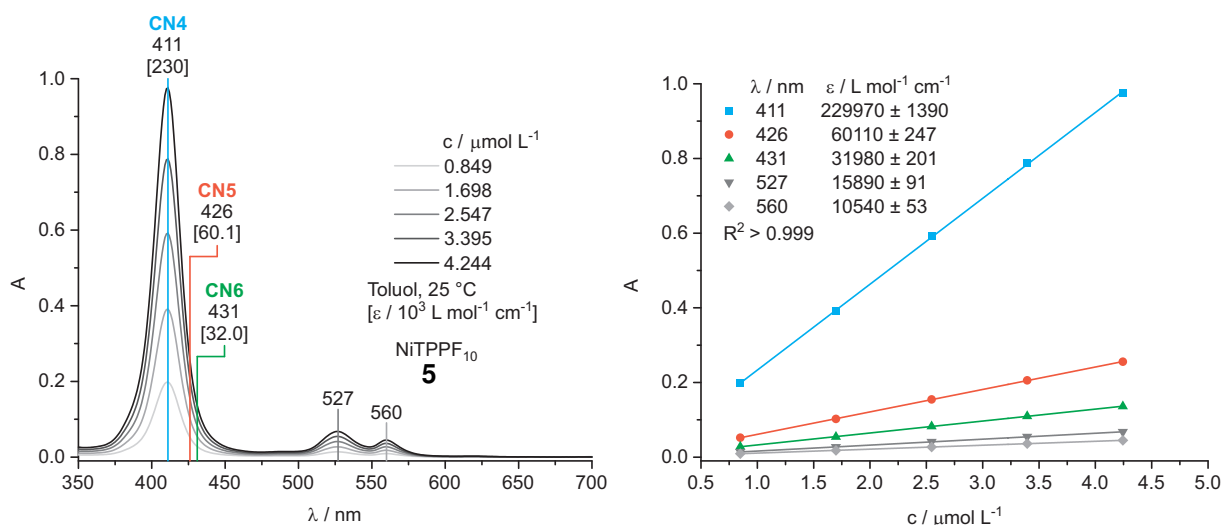


Abb. 5.8: Spektren (links) und linearer Fit (rechts) zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des NiTPPF₁₀ **5** (Toluol, 25 °C).

Die Extinktionskoeffizienten der CN5-Spezies, die für Porphyrine mit freien Liganden im Gleichgewicht zu Anteilen von 2 % bis 10 % vorliegt,^[72] können mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Daher wurden die Extinktionskoeffizienten der CN5-Spezies bisher durch die Werte der CN6-Spezies angenähert ($\epsilon_{\text{CN5}} \approx \epsilon_{\text{CN6}}$).^[180] Die Extinktionskoeffizienten der CN6-HS-Spezies können unter der Annahme vollständiger Umsetzung am Endpunkt einer Titration bestimmt werden ($[\text{Ni}]_0 = [\text{CN6}]$, bei $[\text{L}] \gg [\text{Ni}]_0$).

Das dynamische Gleichgewicht der intramolekularen Koordination der HCPs **17a–c** erfordert die Anpassung der Methoden zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. Durch Konzentrationsreihen werden die Extinktionskoeffizienten der Spezies im Gleichgewicht erhalten (Abschnitt 9.3.1). Die Beschreibung der Titrations sind mit diesen Werten jedoch nur eingeschränkt möglich, daher wurden im Folgenden die Extinktionskoeffizienten der CN4, CN5- und CN6-Spezies der Porphyrine **5** und **17a–c** bestimmt.

In Anwesenheit eines Überschusses TFA wird für die HCPs **17a–c** das Spektrum der CN4-Spezies beobachtet und die Extinktionskoeffizienten (ϵ_{CN4}) können über die Konzentration ([Porphyrin]) berechnet werden. Analog wird durch Zugabe von Piperidin (pip) das Spektrum der CN6-Spezies beobachtet und der CN6-Extinktionskoeffizient (ϵ_{CN6}) bestimmt. Eine besondere Herausforderung stellt die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der CN5-Komplexe dar. Diese Spezies wurde bisher nicht separat beobachtet, sondern durch das Fehlen von isobestischen Punkten indirekt oder durch Resonanz-Raman-Experimente direkt nachgewiesen.^[25,27,37,38,41,53,59,87,91,92,94] In einem Gleichgewicht in dem ausschließlich die CN4- und CN5-Spezies vorliegen, wird der Extinktionskoeffizient für jede Wellenlänge des Spektrums

durch die Summe der Extinktionskoeffizienten der Spezies (ε) und den Molenbruch der Spezies (χ) im Gleichgewicht nach Gleichung 5.12 beschrieben.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{CN4}} \cdot \chi_{\text{CN4}} + \varepsilon_{\text{CN5}} \cdot \chi_{\text{CN5}} \quad (5.12)$$

Durch die Titration mit TFA wird ε_{CN4} erhalten und die Anteile am Gleichgewicht (χ) werden über die Assoziationskonstante $K_{1,S}$ bestimmt. Durch Umformung von Gleichung 5.12 nach ε_{CN5} wird Gleichung 5.13 erhalten, mit der der Extinktionskoeffizient der CN5-Spezies extrapoliert wird.

$$\varepsilon_{\text{CN5}} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{CN4}} \cdot \chi_{\text{CN4}}}{\chi_{\text{CN5}}} \quad (5.13)$$

Die Extinktionskoeffizienten der CN5-Spezies (ε_{CN5}) der HCPs **17a–c** werden damit ausgehend von den NMR-spektroskopisch bestimmten intramolekularen Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, Abschnitt 5.2) über die Molenbrüche (χ) der CN4- und CN5-Spezies aus den ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 5.1 bestimmt. Die extrapolierten Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und wurden für alle nichtlinearen Fits verwendet.

Tab. 5.2: Extinktionskoeffizienten (ε) der CN4-, CN5- und CN6-Spezies der Porphyrine **5** und **17a–c** bestimmt aus den Titrationsen mit TFA, Pyridin und Piperidin. Die Extinktionskoeffizienten der CN5-Spezies wurden mittels Gleichung 5.13 extrapoliert.

	$K_{1,S}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	CN4	CN5	CN6 (pip)	CN6 (py)
			$\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$			
NiTPPF ₁₀ 5		411	229970	48430	59693	76171
		426	60113	352690	240029	258779
		431	31979	204753	354507	392959
O-HCP 17a	0.205	416	213447	72435	59559	
		432	46268	388453	216344	
		437	25884	206112	318134	
Me-O-HCP 17c	1.33	415	207375	60533	47249	
		432	40831	340617	194915	
		438	21255	171510	298106	
S-HCP 17b	100	413	212686	48430	21962	45845
		432	35852	352690	218257	243022
		437	21962	204753	350859	397756

Da für NiTPPF₁₀ **5** kein dynamisches Gleichgewicht zwischen der CN4- und CN5-Spezies beobachtet wird, wurden die Extinktionskoeffizienten des CN5 S-HCP **17b** für die CN5-Porphyrine NiTPPF₁₀ · pip (**5**·pip) und NiTPPF₁₀ · py (**5**·py) übernommen. Die Auftragung für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten im dynamischen Gleichgewicht der intramolekularen Koordination sind in Abschnitt 9.3.1 zusammengefasst. Die Wellenlängen zur Bestim-

mung der Extinktionskoeffizienten entsprechen den Absorptionsmaxima (λ_{\max}) der drei Spezies (CN4, CN5, CN6) des jeweiligen Porphyrins.

Der Vergleich der Extinktionskoeffizienten der unterschiedlichen Spezies (Tab. 5.2) zeigt eine gute Übereinstimmung, die bei der strukturellen Ähnlichkeit der Moleküle zu erwarten ist. Die CN6-Spezies des O-HCP **17a** und- Me-O-HCP **17c** zeigen niedrigere Extinktionskoeffizienten, die auf eine unvollständige Titration, einen strukturellen Unterschied (geringere Flexibilität) oder zusätzliche Spezies im Gleichgewicht hindeuten oder strukturell bedingt sind. Die Extinktionskoeffizienten der Komplexe **5** · (py)₂ und **17b** · py sind größer als die entsprechenden Piperidinkomplexe **5** · (pip)₂ und **17b** · pip, obwohl Piperidin der stärkere Ligand ist und zu einem größeren Anteil die CN6-Spezies bildet. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom axialen Liganden wurde in früheren Arbeiten beobachtet, die Ursache ist bisher ungeklärt. [34,36,86,180]

Ausgehend von den in Tabelle 5.2 zusammengestellten Extinktionskoeffizienten wurden alle folgenden Titrations der Porphyrine **5** und **17a–c** durch nichtlineare Regression (Abschnitt 5.3.1) mit dem EST ausgewertet.

5.3.3 UV-Vis-Titration der HCPs **17a–c** mit TFA

Die nichtlineare Auswertung von Titrations mit dem EST (Abschnitt 5.3.1) wird ebenfalls für UV-Vis-Titrations angewendet. Durch das EST wird die Speziesverteilung in Lösung durch numerische Lösung der Massenwirkungsgesetze bei gegebenen Assoziationskonstanten (K) bestimmt. Aus dieser Verteilung wird mittels der in Tabelle 5.2 aufgeführten Extinktionskoeffizienten die Absorption bei den Absorptionsmaxima (λ_{\max}) der beteiligten Spezies (CN4, CN5, CN6) bestimmt. Die Minimierung der Abweichung der simulierten (Fit) von der gemessenen (obs) Absorption (A) durch systematische Variation der Assoziationskonstanten (K) führt zu einer Lösung des mehrdimensionalen Problems. Die Qualität der Lösung wird durch den Vergleich zwischen Fit und Messwert (Auftragung: A gegen [Titrand] [Porphyrin]⁻¹), deren Abweichung ($A_{\text{obs}} - A_{\text{Fit}}$) und die Speziesverteilung (Molenbruch χ gegen [Titrand] [Porphyrin]⁻¹) bewertet. Auf die Auftragung der Speziesverteilung wurde für die Titration mit TFA verzichtet, da nur zwei Spezies (CN4 und CN5) spektroskopisch unterschieden werden. Voraussetzung für eine hohe Übereinstimmung (geringe Abweichung) zwischen Fit und Messung ist die Wahl eines geeigneten Modells für die Bildung der einzelnen Spezies (Bildung von 1:1, 2:1 oder 1:2 Komplexen). Bei der Titration mit TFA werden für die HCPs **17a–c** die CN4- und die CN5-Spezies erwartet, die mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtet werden. Eine Protonierung des Komplexes muss jedoch nicht zwangsläufig zur Dekoordination führen und Spezies wie CN5·H⁺ müssen daher in Betracht gezogen werden (Abb. 5.7). Als Ausgangspunkt wurde für alle HCPs **17a–c** von einer einfachen Protonierung am Pyridin ausgegangen, analog

zur Titration von Pyridin (Abb. 5.5). Ausgehend von dieser Annahme wurden die beobachteten Absorptionen des O-HCP **17a** beschrieben (Abb. 5.9).

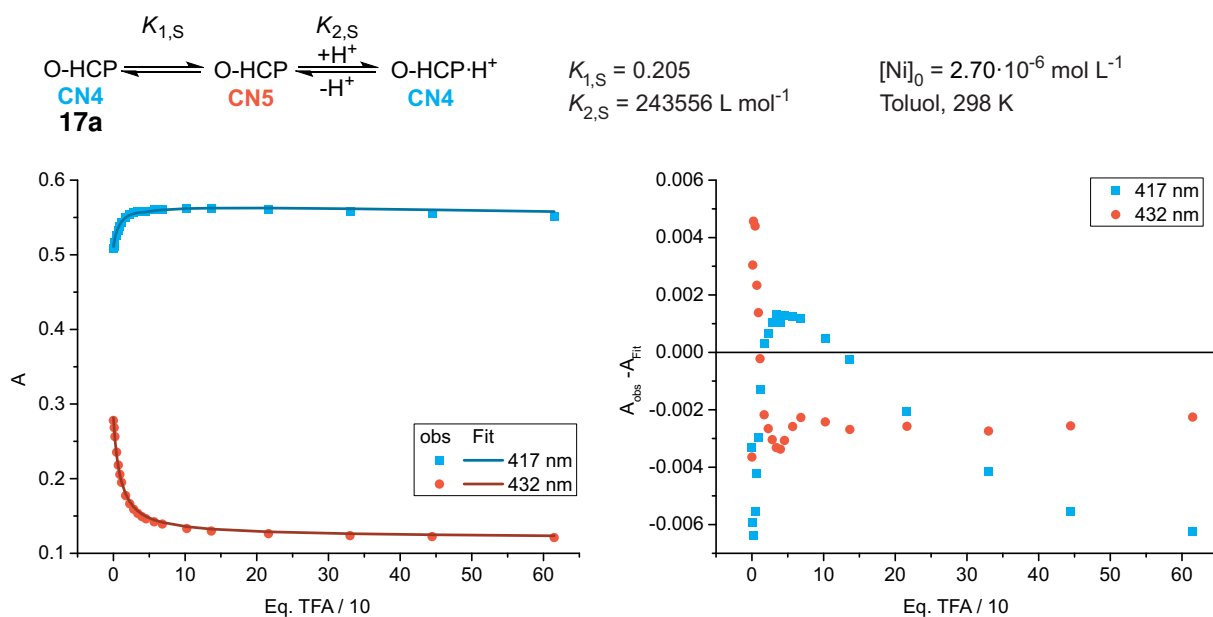


Abb. 5.9: Titration des O-HCP **17a** mit TFA und Fit zur Bestimmung der Assoziationskonstanten ($K_{2,S} = 243\,556 \text{ L mol}^{-1}$) (Daten: Tab. 9.6). Die Übereinstimmung zwischen Messung und Fit (A gegen Eq. TFA, links) und die Abweichung ($A_{\text{obs}} - A_{\text{Fit}}$ gegen Eq. TFA, rechts) zeigen systematische Abweichungen, ein Hinweis auf eine unvollständige Beschreibung des Systems durch das angewendete 1:1-Modell (einfache Protonierung führt zu Dekoordination). Die Übereinstimmung wurde durch Annahme von Modellen mit mehrfacher Protonierung nicht verbessert.

Der Vergleich der Kurvenform zwischen Fit und Messung zeigt eine ausreichende Abbildung der Messwerte mit kleinen Abweichungen der Einzelwerte. Der systematische Verlauf der Abweichung (Abb. 5.9, rechts) deutet auf die unvollständige Beschreibung durch das angenommene Modell (einfache Protonierung führt zu Dekoordination) hin. Daher wurden unterschiedliche Modelle ausgehend von den in Abbildung 5.7 gezeigten Spezies eingesetzt. Keines der Modelle führte zu einer statistischen Verteilung der Abweichung zwischen Messwert und Fit und damit zu einer verbesserten Übereinstimmung. Allerdings bildet der Fit der durch Anpassung von nur einem Parameter ($K_{2,S}$) erhalten wurde die Kurvenform ausreichend ab. Rund 15 Eq. TFA werden benötigt, bis im dynamischen Gleichgewicht (Toluol, 298 K) vollständig die CN4-Spezies des O-HCP **17a** erhalten wird.

Die Titration des Me-O-HCP **17c** mit TFA zeigt eine deutliche Abweichung zwischen Fit und Messung unter Annahme der einfachen Protonierung (1:1-Modell) (Abb. 5.10 a).

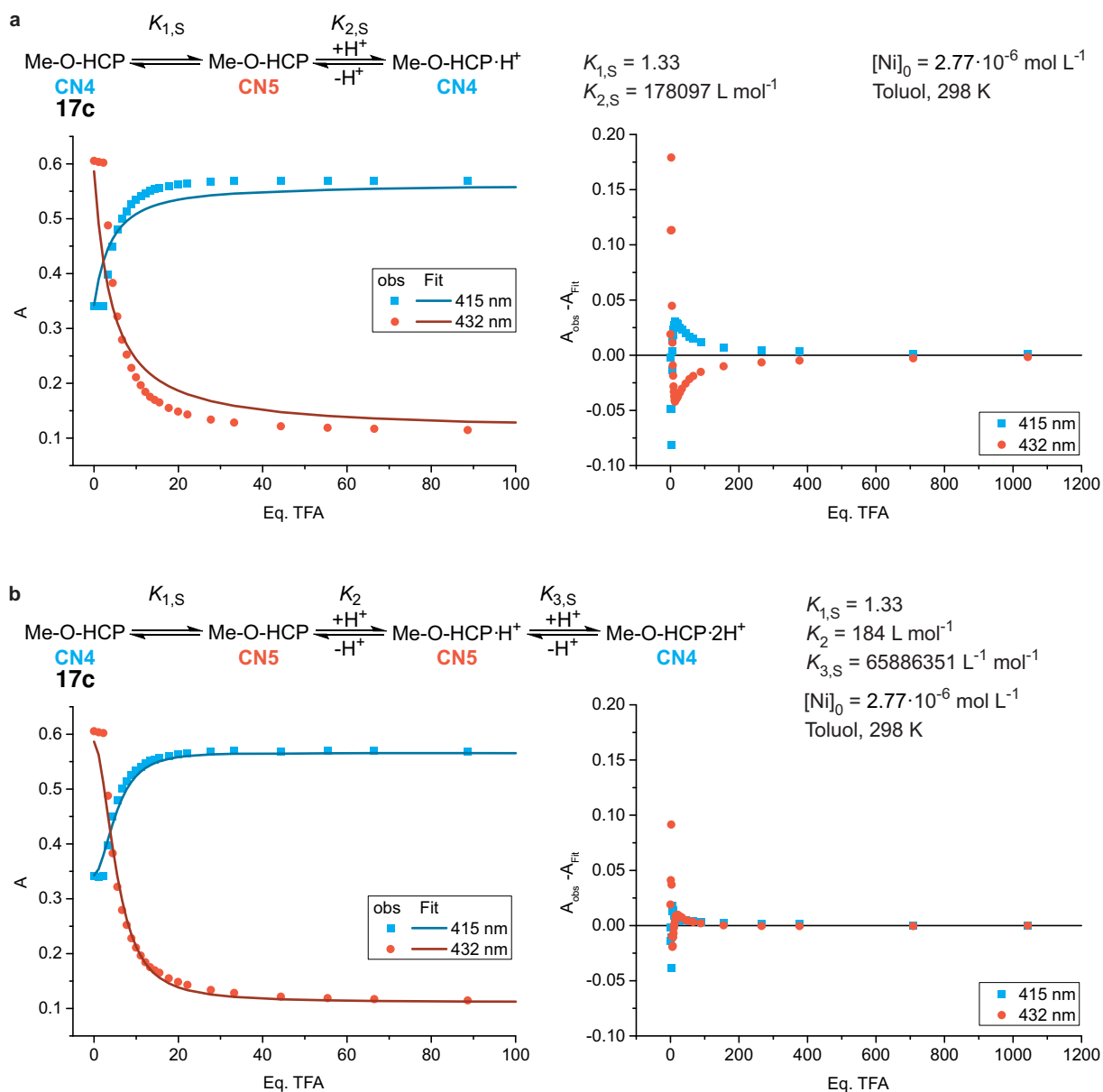


Abb. 5.10: Titration des Me-O-HCP **17c** mit TFA und nichtlineare Auswertung nach dem 1:1- (a) und dem 1:2-Modell (b). Der nichtlineare Fit unter Annahme der doppelten Protonierung (b) führt zu einer verbesserten Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messwerte. Die erste Protonierung zeigt keinen Einfluss auf das UV-Vis-Spektrum.

Die Anwendung des 1:2-Modells (Abb. 5.10 b) führte zu einer verbesserten Übereinstimmung zwischen Fit und Messung. Die erste Protonierung unterbindet die intramolekulare Koordination nicht. Ausgehend vom angewendeten Modell ist für eine quantitative Dekoordination die zweifache Protonierung des Porphyrins **17c** nötig. Beide Modelle zeigen systematische Abweichungen des Fits von der Messung, der Kurvenverlauf für die doppelte Protonierung entspricht jedoch gut dem beobachteten Verlauf. Durch die Anwendung von Modellen mit weiteren Protonierungsschritten wurde keine verbesserte Übereinstimmung erhalten. Rund 40 Eq. TFA werden benötigt für die vollständige Dekoordination des axialen Liganden im Me-O-HCP **17c**.

Die Assoziationskonstante $K_{1,S}$ der intramolekularen Koordination des S-HCP **17b** wurde bisher nicht experimentell bestimmt. Alle durchgeführten Experimente sprechen für eine vollständige intramolekulare Koordination, die im Folgenden mit $K_{1,S} = 100$ genähert wird. Das Modell der einfachen Protonierung versagt wie zuvor für die Beschreibung der Titration des Porphyrins **17b** (Abb. 5.11 a).

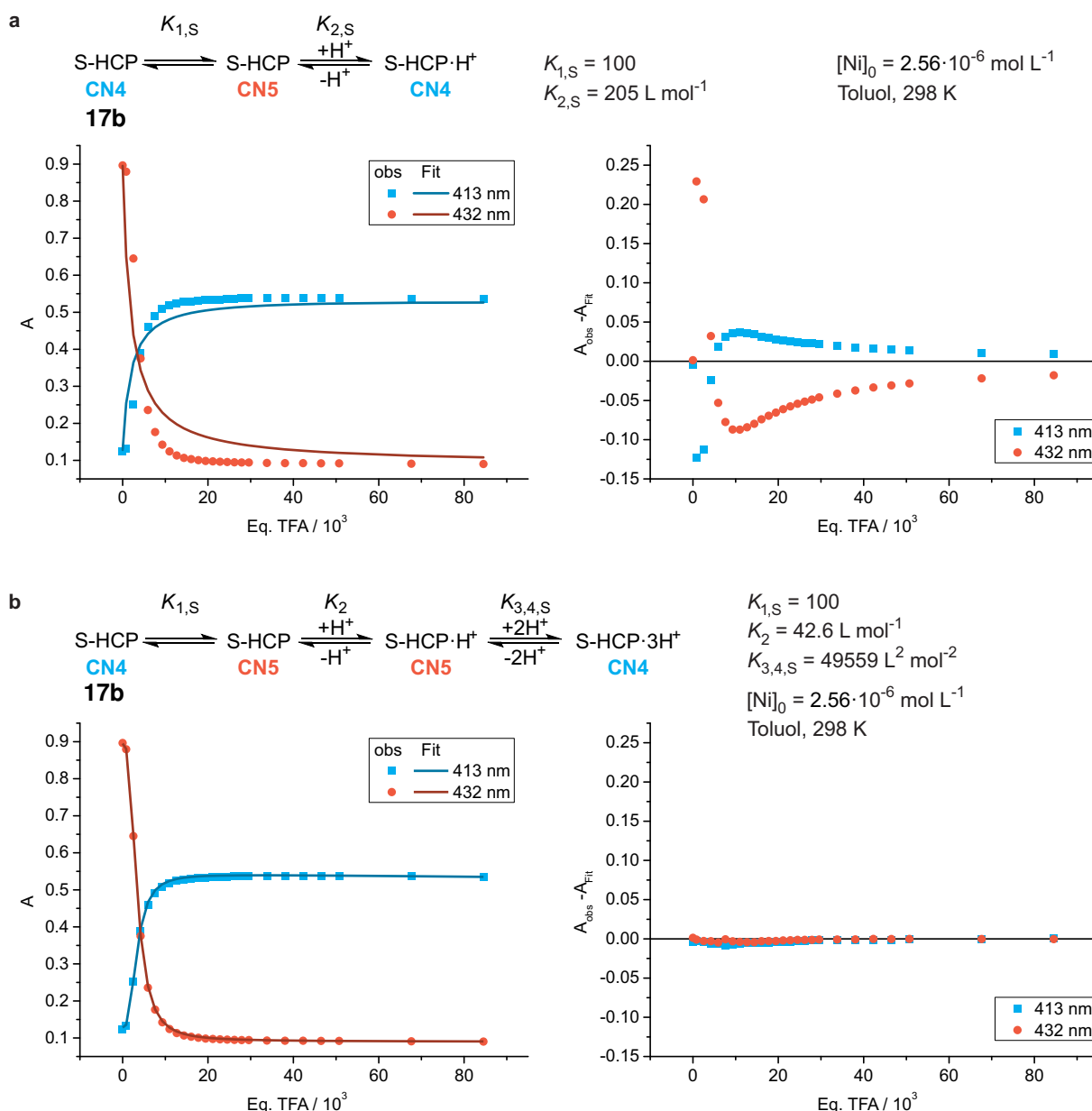


Abb. 5.11: Titration des S-HCP **17b** mit TFA und nichtlineare Auswertung nach dem 1:1- (a) und dem 1:3-Modell (b). Der nichtlineare Fit unter Annahme der dreifachen Protonierung (b) führt zu einer verbesserten Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messwerte. Die erste und zweite Protonierung zeigen keinen Einfluss auf das UV-Vis-Spektrum des Komplexes. Die separate Bestimmung der Assoziationskonstante K_3 zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Startpunkt der Optimierung und führte nicht zu einer verbesserten Beschreibung des Systems.

Aus allen angewendeten Modellen führte die Annahme vollständiger Dekoordination nach dreifacher Protonierung zur besten Übereinstimmung (Abb. 5.11 **b**). Dabei haben die erste und zweite Protonierung keine Auswirkung auf die intramolekulare Koordination. Erst durch die dritte Protonierung des Moleküls **17b** kommt es zu einer quantitativen Dekoordination. Die Übereinstimmung der Kurvenform zwischen Fit und Messung ist dabei für beide ausgewerteten Wellenlängen gut und die Abweichung gering. Der Fit wurde durch Anpassung der zwei Assoziationskonstanten K_2 und $K_{3,4,S}$ erhalten. Die separate Betrachtung der Protonierungsschritte zwei (K_3) und drei ($K_{4,S}$) führte nicht zu einer verbesserten Beschreibung. Die separate Beschreibung von K_2 führte zu einem verbesserten Fit verglichen mit dem Fit nach $K_{2,3,4,S}$. Bis zur vollständigen Dekoordination des S-HCP **17b** werden 20 000 Eq. TFA benötigt. Dies entspricht einer Steigerung um den Faktor 10^3 verglichen mit den HCPs **17a,c**.

Die Anwendung anderer Fit-Methoden sowie alternativer Modelle führte nicht zu einer verbesserten Beschreibung der experimentellen Daten. Insgesamt erscheint die Protonierung der HCPs **17a–c** durch TFA als ein komplexes Gleichgewicht verschiedener Spezies, das mittels UV-Vis- und NMR-Spektroskopie nicht ausreichend beschrieben wird. Bereits die Untersuchung des Pyridins **31b** deutet auf eine mehrfache Protonierung hin und wurde nicht quantitativ ausgewertet. Daher sind Vergleiche zwischen den Systemen und eine Quantifizierung der Protonierung ausgehend von den erhaltenen Assoziationskonstanten nicht sinnvoll. Die Daten deuten auf eine mehrfache Protonierung der HCPs **17a–c** hin, die zur vollständigen Dekoordination führt. Der Vergleich der zur Dekoordination benötigten Äquivalente (Eq.) TFA (**17a**: 15 Eq.; **17c**: 40 Eq.; **17b**: 20 000 Eq.) stimmt jedoch mit dem Trend der Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$: **17b** > **17c** > **17a**) überein. Für die Spezies O-HCP **17a** und Me-O-HCP **17c** werden nur wenige Äquivalente TFA (< 40 Eq.) benötigt, um eine vollständige Dekoordination zu erreichen. Damit kann TFA in Toluol bei Konzentrationen im μmol -Bereich nachgewiesen werden. Dagegen werden beim S-HCP **17b** über 20 000 Eq. TFA benötigt, um quantitativ den CN₄-Komplex zu bilden. Dieser hohe Überschuss deutet auf die starke intramolekulare Koordination hin, die einer Protonierung der Pyridineinheit entgegen wirkt.

5.3.4 UV-Vis-Titration der Porphyrine **5** und **17a–c** mit Piperidin und Pyridin

Die Assoziationskonstanten von Nickel(II)porphyrinen und Lewis-Basen werden mittels UV-Vis- und NMR-Titrations bestimmt.^[32,34,36,39,42,180,201,202] NMR-Titrations werden anhand der Verschiebung der β -Pyrrolprotonen der Porphyrine ausgewertet, analog zur Bestimmung der intramolekularen Assoziationskonstanten in Abschnitt 5.2. Die Auswertung der NMR-Titration erfolgt entweder anhand einer linearisierten Auftragung^[39] oder durch nichtlineare Kurvenanpassung.^[201] Bei der UV-Vis-Titration wird die Veränderung der Absorption bei einer ausgewählten Wellenlänge zur Bestimmung der Konzentrationen der beteiligten Spezies ver-

wendet. Betrachtet man die Abnahme des Absorptionsmaximums (λ_{\max}) des CN4-Komplexes, wird der Einfluss der Bildung des CN5-Komplexes bei der Auswertung minimiert. Aus dem Fit der linearisierten Auftragung werden die Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) erhalten.^[180] Alternativ wird aus einer doppelt logarithmischen Auftragung die Zahl der koordinierenden Liganden (n) und eine kombinierte Assoziationskonstante ($\beta = K_{1,S} \cdot K_2$) durch einen linearen Fit erhalten.^[32,34,36,202] Mittels nichtlinearer Kurvenanpassung wurden ebenfalls UV-Vis-Titrations anhand der Bildung des CN6-Komplexes ausgewertet und Assoziationskonstanten bestimmt.^[42,201]

Die Assoziationskonstanten der bisher untersuchten Porphyrin-Ligand-Kombinationen zeigen vier grundlegende Zusammenhänge, die sich auf das dynamische Gleichgewicht der axialen Koordination auswirken. Die elektronischen Eigenschaften des Porphyrins, die über den pK_S -Wert des metallfreien Porphyrins experimentell quantifiziert werden, beeinflussen die axiale Koordination.^[32] Elektronenärmere Nickel(II)porphyrine binden axiale Liganden stärker, verglichen mit elektronenreichen Derivaten. Der umgekehrte Zusammenhang gilt für die axialen Liganden, elektronenreichere Lewis-Basen binden Nickel(II)porphyrine stärker als elektronenarme.^[39] Das Lösungsmittel nimmt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls Einfluss und hindert die Koordination.^[201] Zudem führt eine erhöhte Temperatur zur Verringerung der axialen Koordination, während die CN5- und CN6-Komplexe bei tiefen Temperaturen verstärkt gebildet werden.^[32] Diese vier Trends wurden in allen Titrations von Nickel(II)porphyrinen mit Lewis-Basen bestätigt.

Die Werte der Assoziationskonstanten hingegen variieren stark in Abhängigkeit der untersuchten Porphyrin-Ligand-Kombinationen, der Titrationstechnik und der Auswertungsmethode. Die Ergebnisse der Titrations scheinen dabei von der spektroskopischen Methode weitgehend unabhängig zu sein. Für die meisten Systeme werden kombinierte Assoziationskonstanten (β) im Bereich von 0 M^{-1} bis 30 M^{-1} beobachtet,^[32,36,42,201,202] die jedoch auch Werte bis 1500 M^{-1} annehmen können.^[34] Ein Vergleich der Assoziationskonstanten ist aufgrund der Unterschiede im Bereich mehrerer Größenordnungen nur begrenzt möglich. Die linearisierte Auftragung nach BORNHOLDT erlaubt die Bestimmung separater Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) und wurde für die Titration von NiTPPF₂₀ **6** mit Pyridin und Piperidin angewendet.^[180] Das untersuchte Porphyrin **6** sowie die Liganden sind aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit als Referenz für die Porphyrine **5** und **17a–c** besonders interessant. Daher wurde zunächst die Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin durch die Linearisierung nach BORNHOLDT ausgewertet. In Abbildung 5.12 ist die Auftragung für die Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin und der zugehörige lineare Fit nach Gleichung 5.5 gezeigt.

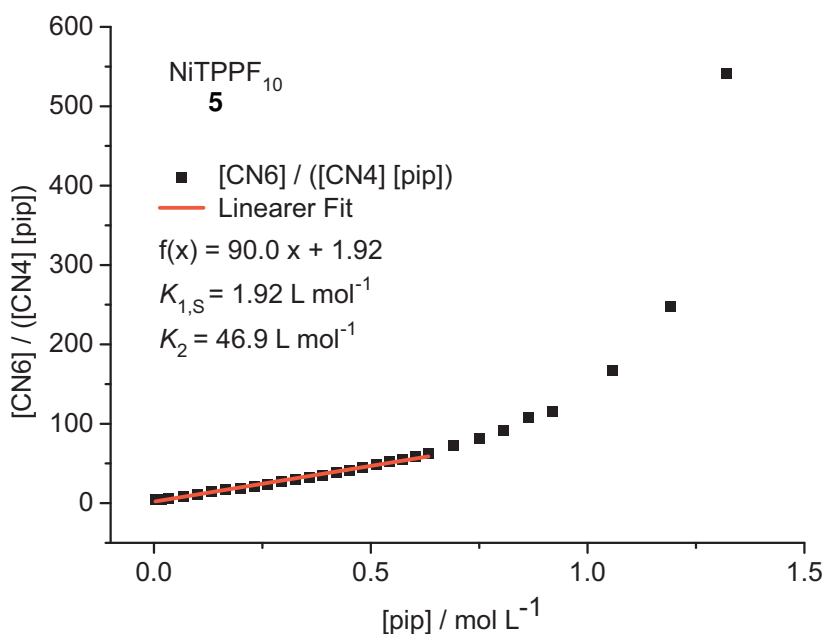


Abb. 5.12: Linearisierte Auftragung der Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin zur Bestimmung der Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2). Die Werte von $K_{1,S}$ und K_2 sind aufgrund der Abweichung vom linearen Zusammenhang abhängig vom gewählten Fitbereich. (Daten: Tab. 9.9).

Aus der linearen Regression wurden die Assoziationskonstanten $K_{1,S} = 1.92 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2 = 46.9 \text{ L mol}^{-1}$ bestimmt. Die Auftragung zeigt jedoch bei hohen Ligandkonzentrationen eine deutliche Abweichung vom angenommenen linearen Zusammenhang. Daher sind die Werte der Assoziationskonstanten abhängig vom gewählten Fitbereich und führen bei Betrachtung höherer Konzentrationen zu physikalisch nicht sinnvollen negativen Werten. Der verwendete Ansatz beschreibt die Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin nicht ausreichend. Zudem ist die Beschreibung von gleichzeitig auftretender axialer Koordination intramolekularer und externer Liganden, wie sie für die HCPs **17a–c** erwartet wird, mit dieser Methode nicht möglich. Daher wurde die nichtlineare Regression durch das EST ebenfalls für die Titrations der Porphyrine **5** und **17a–c** mit Piperidin und Pyridin angewendet (Abschnitt 5.3.1).

Die Auswertung der UV-Vis-Titrations gehen aus von den in Tabelle 5.2 angegebenen Extinktionskoeffizienten. Die Extinktionskoeffizienten der CN6-Komplexe wurden am Endpunkt der jeweiligen Titration ermittelt. Die Verdünnung der Probe durch Zugabe der Liganden wurde für jeden Titrationsschritt in der berechneten Absorption (A) korrigiert. Die Werte, aus denen die Auftragungen 5.13 bis 5.18 erhalten wurden, sind in Abschnitt 9.3.3 tabellarisch zusammengefasst. Die Bestimmung der Assoziationskonstanten erfolgte analog zu den Titrations mit TFA (Abschnitt 5.3.3) parallel für die Wellenlängen der Absorptionsmaxima (λ_{max}) der CN4-, CN5- und CN6-Spezies. Dieser globale Ansatz verbessert die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit des nichtlinearen Fits, führt jedoch in Einzelfällen zu stärkeren Abweichungen für einzelne Wellenlängen.^[190] Alle nichtlinearen Fits erfolgten ausgehend von einem 1:1-Modell der Bin-

dung eines intramolekularen und eines externen Liganden bei der Bildung der CN6-Spezies. Die intramolekularen Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$) wurden für das S-HCP **17b** abgeschätzt ($K_{1,S} = 100$) und für die HCPs **17a,c** aus Abbildung 5.1 übernommen. Zunächst wurden die Assoziationskonstanten $K_{1,S}$ und K_2 für die Bildung des NiTPPF₁₀·(pip)₂ (**5**·(pip)₂) Komplexes durch nichtlineare Regression mit dem EST bestimmt (Abb. 5.13).

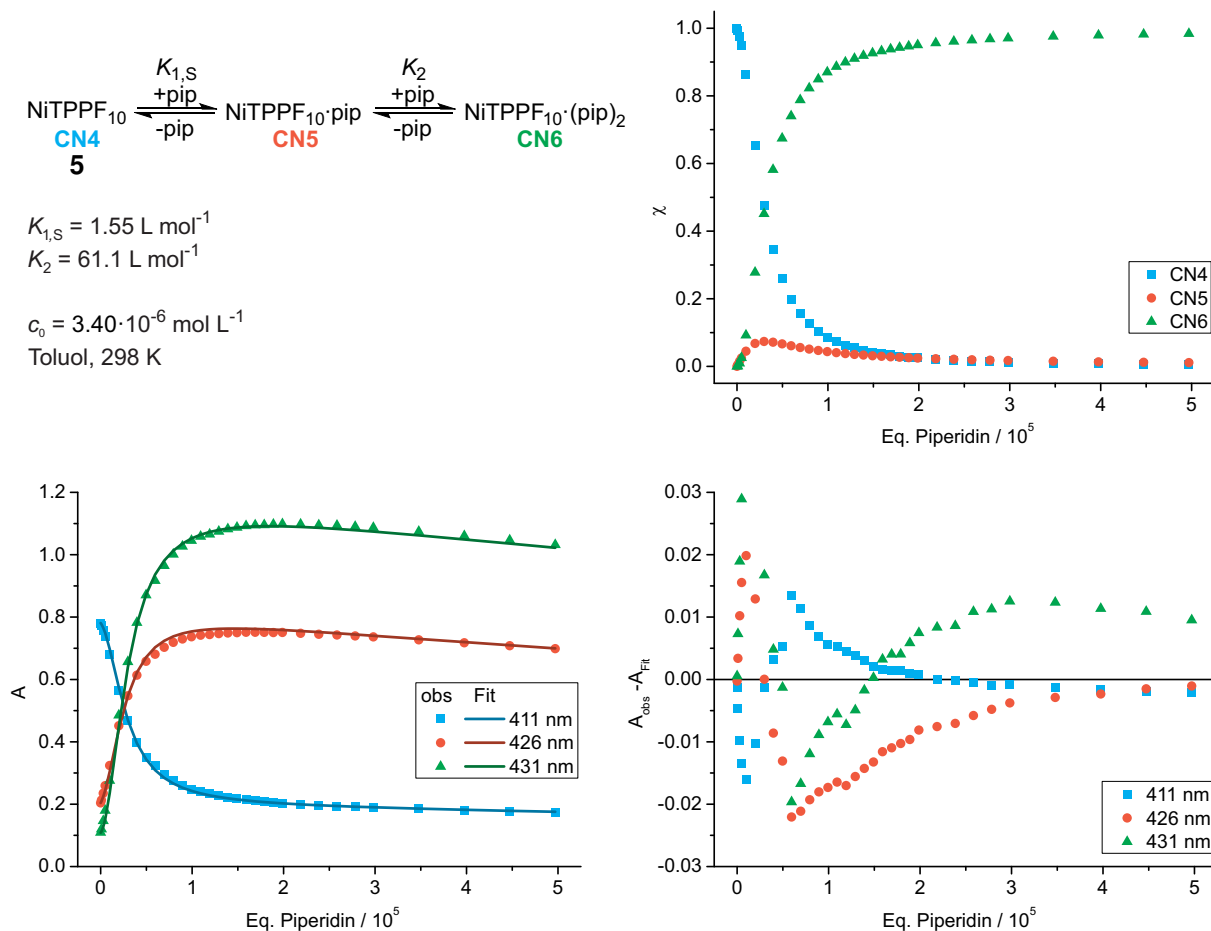


Abb. 5.13: Fit der Titration des NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin mittels nichtlinearer Regression zur Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_{1,S} = 1.6 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2 = 61.1 \text{ L mol}^{-1}$ für die Bildung des 1:1- und 1:2-Komplexes. (Daten: Tab. 9.9).

Die Assoziationskonstanten $K_{1,S} = 1.6 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2 = 61.1 \text{ L mol}^{-1}$ sind den zuvor durch linearisierte Auftragung bestimmten Werten ($K_{1,S} = 1.92 \text{ L mol}^{-1}$, $K_2 = 46.9 \text{ L mol}^{-1}$) ähnlich. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Fit ist jedoch für den nichtlinearen Ansatz bei hohen Ligandenkonzentrationen verbessert. Insgesamt gelingt mit der nichtlinearen Regression durch das EST eine ausreichende Beschreibung der durchgeführten Titration. Zudem erlaubt das EST die Beschreibung der gleichzeitigen Koordination intramolekularer und externer Liganden, die für die HCPs **17a–c** erwartet wird.

Die Ergebnisse der Titration des S-HCP **17b** mit Piperidin und der zugehörigen nichtlinearen Regression sind in Abbildung 5.14 zusammengefasst.

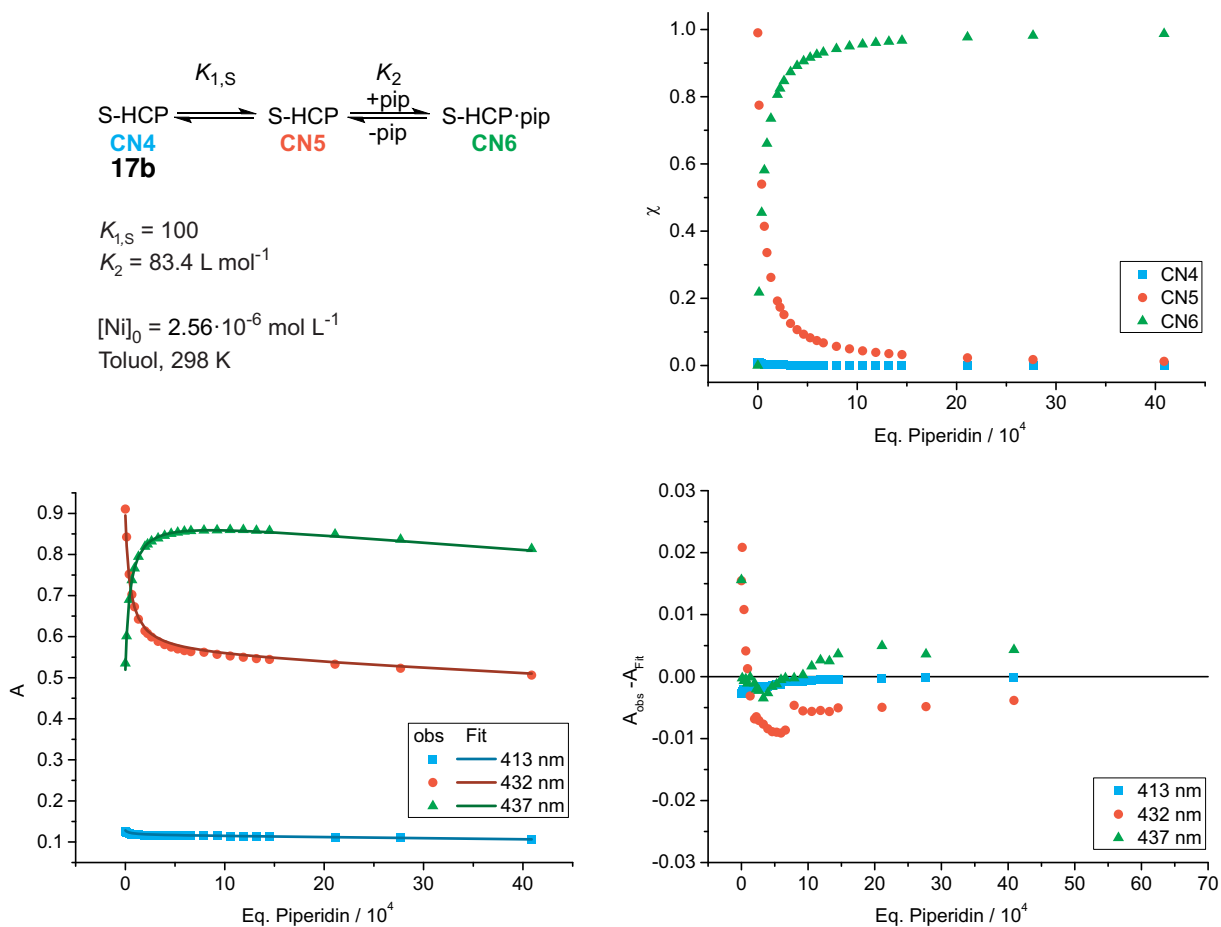


Abb. 5.14: Fit der Titration von S-HCP **17b** mit Piperidin mittels nichtlinearer Regression zur Bestimmung der Assoziationskonstante $K_2 = 83.4 \text{ L mol}^{-1}$. (Daten: Tab. 9.12).

Die Assoziationskonstante von $K_2 = 83.4 \text{ L mol}^{-1}$ stimmt gut mit der Referenz NiTPPF₁₀ **5** ($K_2 = 61.1 \text{ L mol}^{-1}$) überein. Die erhöhte Assoziation ist auf die stabilisierte CN5-Spezies des Porphyrins **17b** zurückzuführen, dessen Brücke das Porphyrin in der flachen Konformation fixiert und dadurch die Bindung des zweiten axialen Liganden begünstigt.

Die Titration des O-HCP **17a** mit Piperidin wurde analog mittels nichtlinearer Regression durch das EST ausgewertet. Unter Annahme der Bildung eines 1:1-Komplexes wurde der in Abbildung 5.15 gezeigte Fit erhalten.

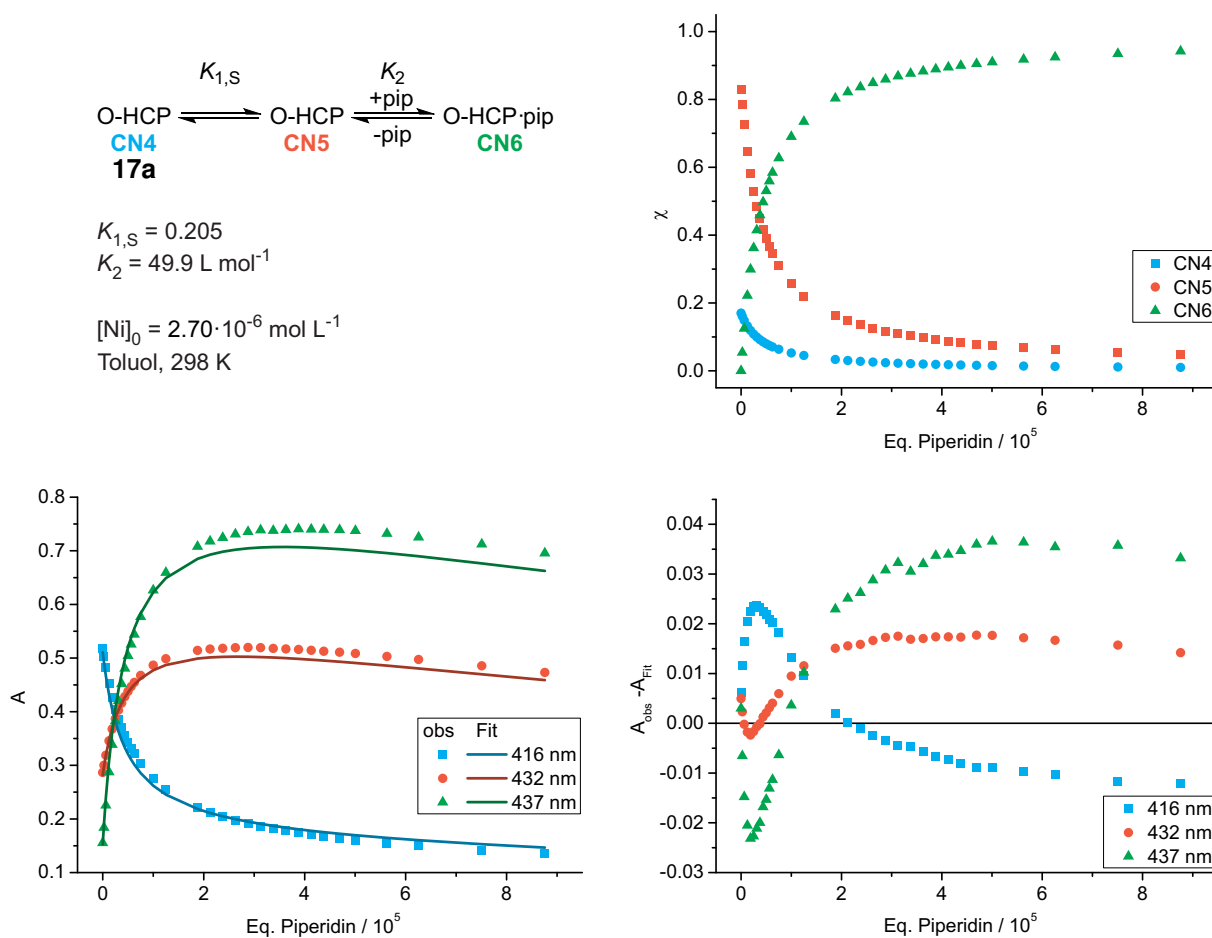


Abb. 5.15: Fit der Titration des O-HCP **17a** mit Piperidin mittels nichtlinearer Regression zur Bestimmung der Assoziationskonstante $K_2 = 49.9 \text{ L mol}^{-1}$. Das Modell der Bildung des 1:1-Komplexes **17a**·pip führt im Bereich hoher Piperidinkonzentrationen zu einer systematischen Abweichung. (Daten: Tab. 9.10)

Ausgehend von dem Fit in Abbildung 5.15 wurde die Assoziationskonstante der intermolekularen Koordination bestimmt ($K_2 = 49.9 \text{ L mol}^{-1}$). Die Überlagerung von Fit und Messwerten zeigt eine systematische Abweichung bei hohen Ligandenkonzentrationen. Eine verbesserte Übereinstimmung wird unter Annahme der Bildung eines 1:2-Komplexes, der Bildung der O-HCP·(pip)₂ (**17a**·(pip)₂) CN6-Spezies, erhalten. Die Speziesverteilung für dieses Modell ergab einen Anteil von über 70 % der CN6-Spezies **17a**·(pip)₂ im Gleichgewicht, der nicht sinnvoll erscheint. Eine höhere Zahl von Fitparametern führt im Allgemeinen zu einer verbesserten Übereinstimmung, die jedoch nicht mit einer besseren Beschreibung des untersuchten Systems gleichbedeutend ist. Die Bildung des Komplexes **17a**·(pip)₂ wurde experimentell nicht nachgewiesen, daher wird auf die Abbildung der entsprechenden Graphen verzichtet.

Die Auswertung der Titration des Me-O-HCP **17c** mit Piperidin nach dem 1:1-Modell zeigt ebenfalls eine systematische Abweichung bei hohen Konzentrationen (Abb. 5.16).

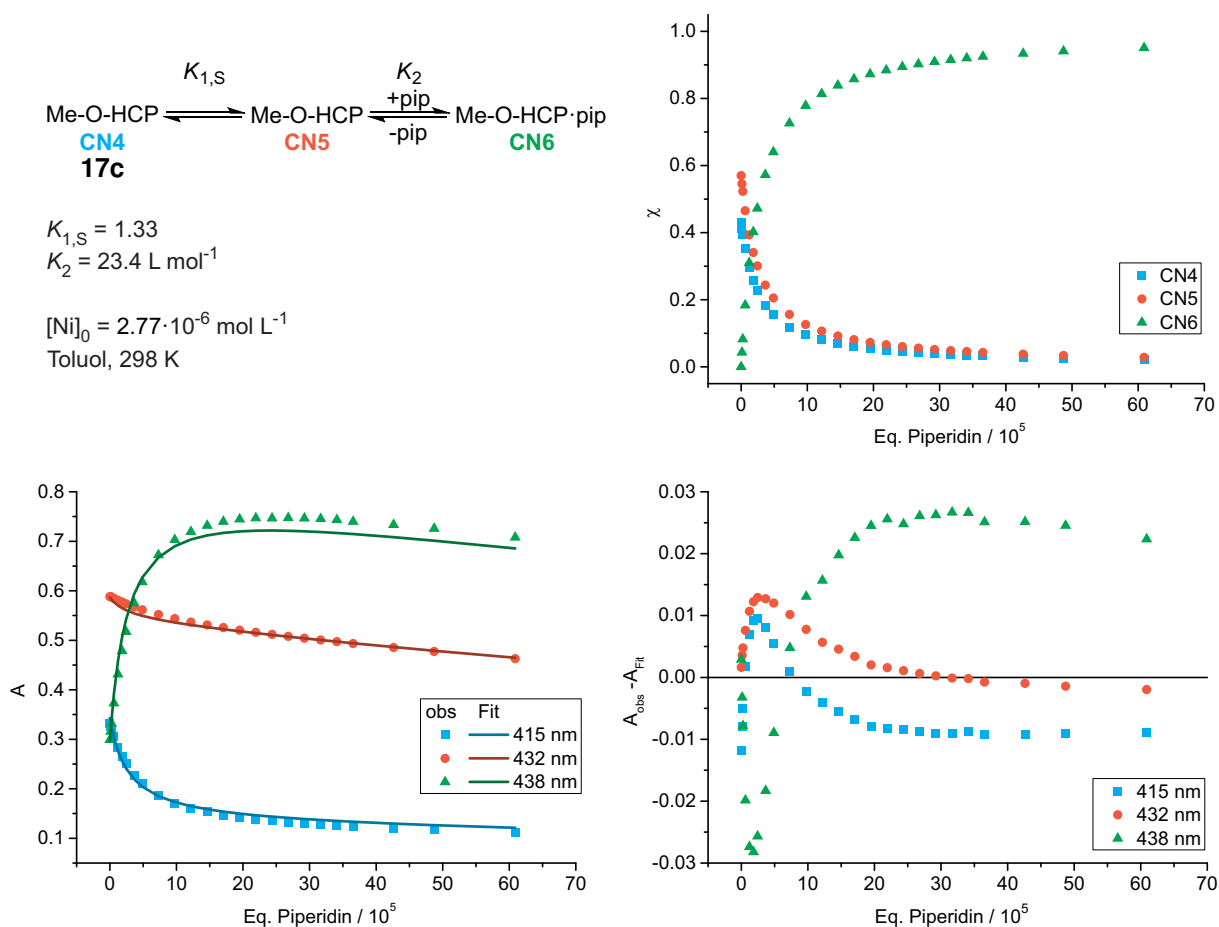


Abb. 5.16: Fit der Titration des Me-O-HCP **17c** mit Piperidin mittels nichtlinearer Regression zur Bestimmung der Assoziationskonstante $K_2 = 23.4 \text{ L mol}^{-1}$. Das Modell der Bildung des 1:1-Komplexes **17c**-pip führt im Bereich hoher Piperidinkonzentrationen zu einer systematischen Abweichung. (Daten: Tab. 9.11)

Die Assoziationskonstante $K_2 = 23.4 \text{ L mol}^{-1}$ ist vergleichbar mit den zuvor bestimmten Konstanten und den Werten in der Literatur.^[30,36,39] Die Konstanten K_2 der Porphyrine **5** und **17a-c** liegen im Bereich von 23.4 L mol^{-1} bis 83.4 L mol^{-1} , wobei der Verlauf nicht dem Trend der intramolekularen Koordinationsenthalpie (ΔH) sondern der berechneten Ringspannungsenergie im HS-Zustand folgt (Abschnitt 3).

Aus der Titration des NiTPPF₁₀ **5** mit dem Pyridin (py) wurden die Assoziationskonstanten für die Bildung des CN5- und CN6-Komplexes bestimmt (Abb. 5.17).

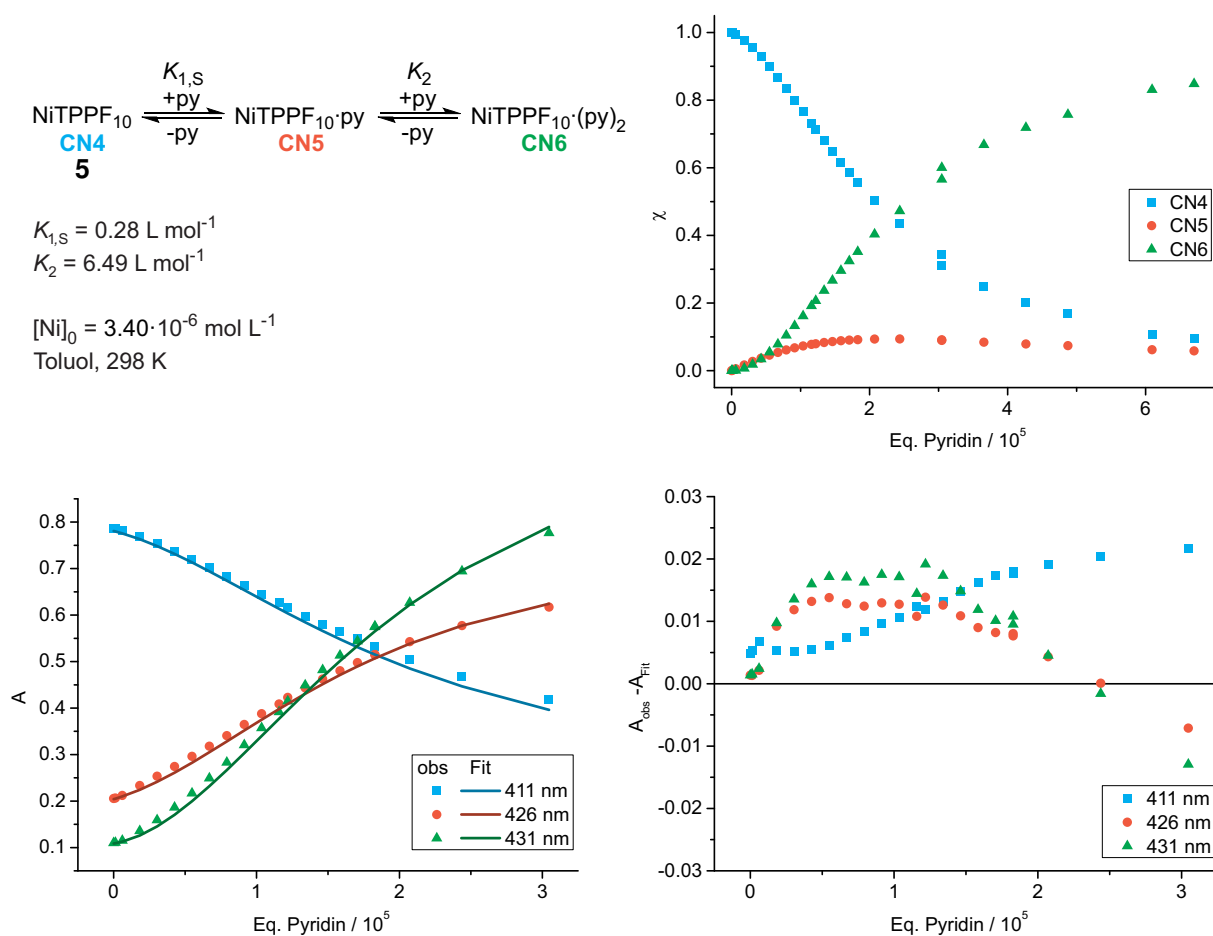


Abb. 5.17: Fit der Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Pyridin nach dem 1:2-Modell mittels nichtlinearer Regression durch das EST. Die Assoziationskonstanten für die Koordination des ersten ($K_{1,S} = 0.28 \text{ L mol}^{-1}$) und zweiten ($K_2 = 6.49 \text{ L mol}^{-1}$) axialen Liganden wurden erhalten. (Daten: Tab. 9.13)

Die Assoziationskonstanten $K_{1,S} = 0.28 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2 = 6.5 \text{ L mol}^{-1}$ für die Koordination von einem bzw. zwei Pyridinliganden sind näherungsweise eine Größenordnung kleiner verglichen mit den Werten für Piperidin. Der Unterschied resultiert aus der Ligandenfeldstärke der beiden Heterozyklen. Bei hohen Pyridinkonzentrationen werden signifikante Anteile des CN4-Komplexes NiTPPF₁₀ **5** in dynamischen Gleichgewicht der axialen Koordination beobachtet. Aus der Speziesverteilung (χ) ist zu entnehmen, dass bei einem $6 \cdot 10^5$ -fachen Überschuss des Liganden noch rund 15 % CN4-Spezies vorliegen. Die Extinktionskoeffizienten der CN6-Spezies **5**·(py)₂ wurde aus dem UV-Vis-Spektrum in reinem Pyridin bestimmt. Die Bildung des CN6-Komplexes S-HCP·(py)₂ (**17b**·(py)₂) aus dem S-HCP **17b** mit Pyridin verläuft ebenfalls unvollständig im Konzentrationsbereich der Titration (Abb. 5.18).

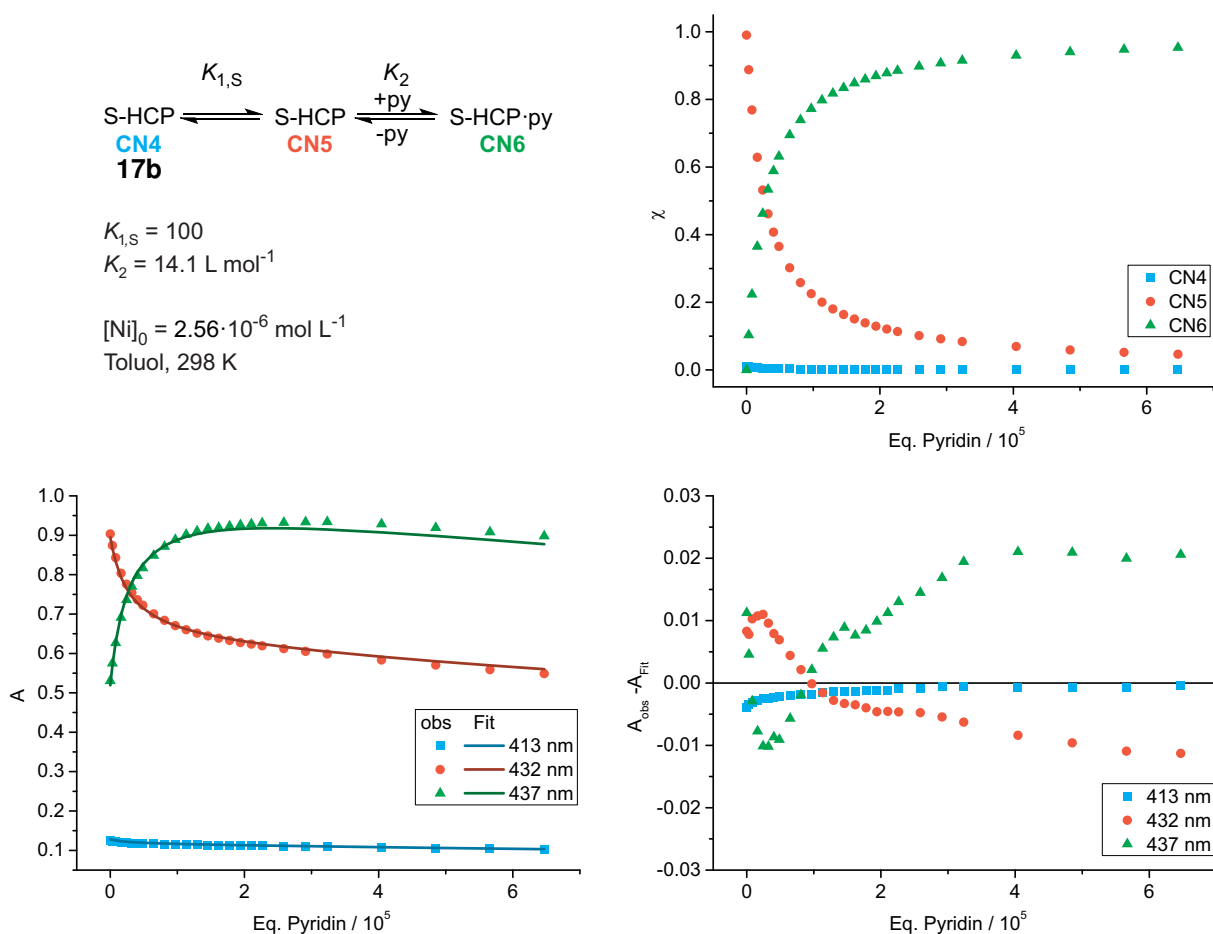


Abb. 5.18: Fit der Titration des S-HCP mit Pyridin mittels nichtlinearer Regression durch das EST nach dem 1:1-Modell. Die Assoziationskonstante für die Koordination des externen axialen Liganden wurde zu $K_2 = 14.1 \text{ L mol}^{-1}$ bestimmt. (Daten: Tab. 9.14).

Am Ende der Titration enthält das dynamische Gleichgewicht noch 5% des CN5-Komplexes **17b**. Die Assoziationskonstante für die axiale Koordination wurde zu $K_2 = 14.1 \text{ L mol}^{-1}$ bestimmt und ist analog zur Piperidintitration größer als der bei der Referenz NiTPPF₁₀ **5**. Aufgrund der unvollständigen Bildung der CN6-Komplexe durch die Porphyrine **5** und **17b** bei hohen Pyridinkonzentrationen wurde auf die Titration der HCPs **17a,c** verzichtet. Die Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) der axialen Koordination von Piperidin und Pyridin an die Porphyrine **5** und **17a–c** wurden mittels globaler, nichtlinearer Regression durch das EST bestimmt. Alle Assoziationskonstanten der Porphyrine **5** und **17a–c** sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3: Zusammenfassung aller Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) für die axiale Koordination von Piperidin und Pyridin an die Porphyrine **5** und **17a–c**. Werte in Klammern ([]) wurden für die Durchführung der nichtlinearen Kurvenanpassung abgeschätzt.

Komplex	$K_{1,S}$	$K_{1,S} / \text{L mol}^{-1}$	$K_2 / \text{L mol}^{-1}$
5 ·(pip) ₂		1.6	61.1
5 ·(py) ₂		0.3	6.5
17a ·pip	0.205		49.9
17b ·pip	[100]		83.4
17b ·py	[100]		14.1
17c ·pip	1.33		23.4

Die Titrations mit Piperidin führen zu größeren Assoziationskonstanten K_2 verglichen mit Pyridin, wie aus der Literatur zu erwarten ist.^[180] Die Werte von K_2 deuten auf eine Abhängigkeit der axialen Koordination von der Ringspannungsenergie der CN5-Komplexe ($\Delta E_{\text{rs,CN5}}$) hin (Tab. 3.3). CN5-Komplexe mit einer höheren Ringspannungsenergie ($\Delta E_{\text{rs,CN5}}$: **17c** > **17a** > **17b**) zeigen eine niedrigere Assoziationskonstante (K_2 : **17b** > **17a** > **17c**) für die Koordination eines externen Liganden. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen (Abschnitt 3) und der Titrations deuten darauf hin, dass sowohl die intramolekulare als auch die externe Koordination axialer Liganden an die HCPs **17a–c** hauptsächlich von der Ringspannungsenergie (ΔE_{rs}) und damit von der Geometrie der Brücken abhängt. Der elektronische Einfluss der Heteroatome (O, S) in der Brücke ist dagegen gering.

5.4 Untersuchung der lichtinduzierten axialen Koordination

Die lichtgetriebene axiale Koordination von Lewis-Basen an Nickel(II)porphyrine wurde für viele Komplexe nachgewiesen und bildet die Grundlage für die Umsetzung der Schaltung nach dem Hair-Clip-Mechanismus.^[37,38,50,51,59,84,94] Um eine reversible Schaltung bei Raumtemperatur in Lösung zu erreichen, muss der angeregte HS-Zustand des Nickel(II)porphyrins durch die axiale Koordination eines axialen Liganden stabilisiert und eine Energiebarriere zwischen dem LS- und dem HS-Zustand aufgebaut werden. Die Energiebarriere soll aus der intramolekularen Kooperativität zwischen Spinzustand, Porphyrinkonformation und axialer Koordination entstehen (Abb. 2.1). Die Beobachtung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen dem LS- und dem HS-Zustand (Abschnitt 5.2) deutet auf eine niedrige Energiebarriere hin, die durch thermische Anregung überwunden wird. Daher wurde bei Raumtemperatur in Lösung, im Festkörper und im Polymerfilm unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge keine Veränderung des Gleichgewichtes oder eine Schaltung beobachtet. Alle beobachteten Veränderungen waren irreversibel und sind auf die Zersetzung der Porphyrine oder den Verlust des axialen

Liganden zurückzuführen.

Daher wurden die HCPs **17a–c** in Lösung bei tiefen Temperaturen bis 143 K belichtet und die Schaltung mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht (Abb. 5.19).

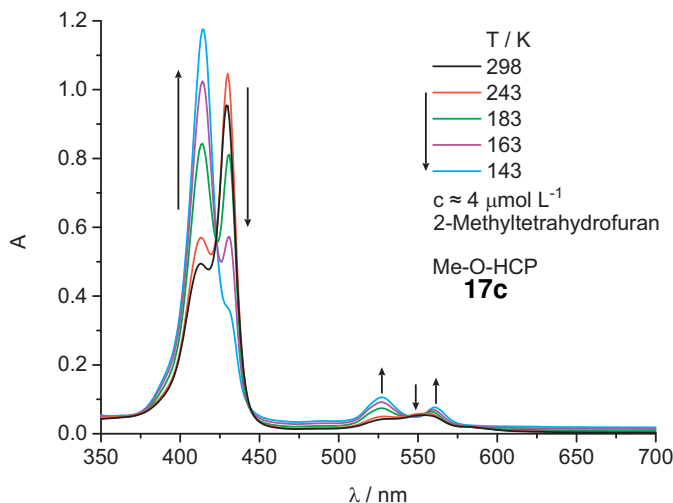


Abb. 5.19: UV-Vis-Spektren des Me-O-HCP **17c** im Temperaturbereich von 143 K bis 298 K (2-Methyltetrahydrofuran, $\sim 4 \mu\text{mol L}^{-1}$). Im Bereich von 243 K bis 298 K bleibt die intramolekulare Koordination in Übereinstimmung mit der mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Entropie (Abschnitt 5.2) unverändert, während beim Abkühlen von 243 K bis 143 K verstärkte Dekoordination und die Bildung der CN4-Spezies beobachtet wird.

Im Bereich von 243 K bis 298 K ist keine Veränderung des Gleichgewichtes der intramolekularen Koordination zu beobachten, in Übereinstimmung mit dem niedrigen Betrag der Entropie ($\Delta S = -0.22 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), der in diesem Temperaturbereich bestimmt wurde. Bei tieferen Temperaturen von 143 K bis 243 K wurde ein verringerter Anteil intramolekular koordinierter CN5-Porphyrine **17a,c** beobachtet. Die Anreicherung der CN5-HS-Spezies durch Belichtung mit den Wellenlängen 405 nm, 435 nm, 520 nm, 540 nm und 560 nm wurde auch bei 143 K nicht beobachtet.

Im Temperaturbereich von 143 K bis 298 K wurde das dynamische Gleichgewicht der intramolekularen Koordination der HCPs **17a–c** durch Licht nicht beeinflusst. Im Rahmen fachübergreifender Kooperationen wurde die Schaltung der HCPs **17a–c** mit weiteren Methoden untersucht.

5.5 Kooperationen zur Untersuchung der Schaltung

In Kooperationen wurden zusätzlich SQUID- (BUCHHOLZ, Friedrich-Schiller-Universität Jena) und CV-Experimente (LEVIN, Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion Mülheim) durchgeführt und publiziert.^[72] Durch KÖBKE und GRUBER (Christian-Albrechts-Universität Kiel) wurden die Spinzustände der HCPs **17a–c** auf einer Silber(111)-Oberfläche [Ag(111)]

mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*engl.* near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy) (NEXAFS) und STM bestimmt und die Beobachtungen in Lösung sowie die DFT-Ergebnisse bestätigt. Die reversible Schaltung der HCPs **17a,c** auf einer Silber(111)-Oberfläche [Ag(111)] wurden bei 4 K nach Anregung mit einem Tunnelstrom mittels STM ebenfalls durch KÖBKE und GRUBER nachgewiesen.^[145] Transiente UV-Vis-Spektroskopie-Experimente (HÖRNER, Technische Universität Berlin) und Tieftemperatur UV-Vis-Spektroskopie sowie Belichtungsexperimente in einer Argon-Matrix (HENKEL, Ruhr-Universität Bochum) werden zurzeit durchgeführt.

5.6 Artikel: Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces

A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuzcek, M. Studniarek, F. Chou-eikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt und M. Gruber

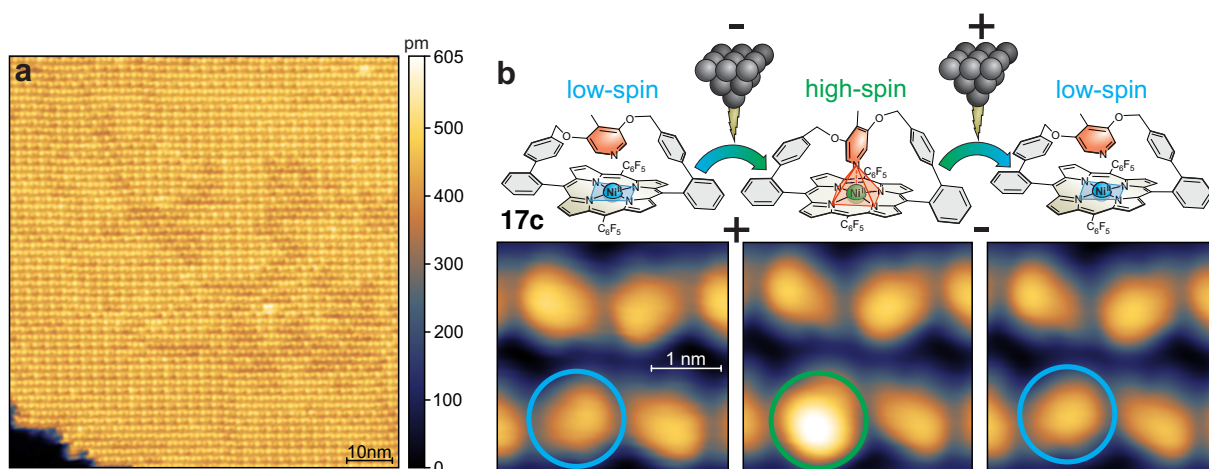
Nat. Nanotechnol. **2019**, eingereicht.

Wissenschaftliche Beiträge: Entwicklung des Schaltkonzeptes und Strukturdesign in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Herges, Verfassen des Manuskriptes (anteilig), Synthese und Charakterisierung (UV-Vis-, NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) aller Moleküle, Fällung der Einkristalle, Strukturoptimierung der Komplexe für weiterführende DFT-Rechnungen.

Zusammenfassung

Das O-HCP **17a** und das Me-O-HCP **17a** wurden als neue HCP-Komplexe synthetisiert und Kristallstrukturen wurden erhalten. Beide Komplexe zeigen in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem CN4-LS- und dem CN5-HS-Zustand, das auf einen geringen Energieunterschied und eine niedrige Barriere zwischen den Spinzuständen hindeutet. Die drei HCPs **17a–c** und das NiTPPF₁₀ **5** wurden durch Sublimation intakt auf einer Silber(111)-Oberfläche [Ag(111), T=4 K] abgeschieden. Der durch die Oberfläche unbeeinflusste Spinzustand der Komplexe wurde mittels STM, NEXAFS und DFT untersucht und die in Lösung ermittelten Eigenschaften bestätigt.

Die Nickel(II)porphyrine **5** und **17a–c** bilden auf Ag(111) geordnete Inseln mit einer konstanten scheinbaren Höhe (*engl.* apparent height). Durch Anregung einzelner Komplexe mit einem Tunnelstrom aus der STM-Spitze wird der Spinzustand des O-HCP **17a** und des Me-O-HCP **17c** reversibel zwischen dem LS- und dem HS-Zustand geschaltet. Die Schaltrichtung (LS ↔ HS) ist abhängig von der Polarisierung des Tunnelstroms. Die Schaltung ist vollständig reversibel und der metastabile HS-Zustand ist für Tage stabil. Damit wurde das Me-O-HCP **17c** als erster reversibler Spinschalter nach dem CISSS-Mechanismus auf Oberflächen etabliert.



Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces

Alexander Köbke,¹ Florian Gutzeit,² Fynn Röhrich,² Alexander Schlimm,³ Jan Grunwald,³
 Felix Tuczek,³ Michał Studniarek,⁴ Fadi Choueikani,⁵ Edwige Otero,⁵ Philippe Ohresser,⁵
 Sebastian Rohlf,^{1,6} Sven Johannsen,¹ Florian Diekmann,^{1,6} Kai Rosnagel,^{1,6,7} Torben
 Jasper-Toennies,¹ Christian Näther,³ Rainer Herges*,² Richard Berndt,¹ and Manuel Gruber^{1,*}

¹*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

²*Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

³*Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118 Kiel, Germany*

⁴*Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland*

⁵*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France*

⁶*Ruprecht-Haensel-Labor, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und Deutsches*

Elektronen-Synchrotron DESY, 24098 Kiel und 22607 Hamburg, Germany

⁷*Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 22607 Hamburg, Germany*

Switching the spin of metal-organic complexes on surfaces is attractive for its potential applications in, e.g., molecular spintronics. Intrinsic molecular switches such as spin-crossover complexes so far suffer from fragmentation or loss of functionality upon adsorption on metal surfaces with rare exceptions^{1–4}. Robust metal-organic platforms such as phthalocyanine- or porphyrin-based complexes, on the other hand, rely on external axial ligands to induce spin switching. Yet, adding and removing axial ligands require particular conditions, which tend to affect the selectivity and reversibility of the switching process^{5–11}. Here, we report on the reversible interlocked switching of spin and coordination, induced by electron injection, in a new class of Ni-porphyrin-based complexes on Ag(111). The switching is based on a mechanical movement of an axial pyridine ligand strapped to a porphyrin. The stability of the two spin and coordination states of the molecules exceeds days at 4 K. Beyond its application in molecular spintronics this new concept for molecular spin switches on surfaces may be useful for controlling the catalytic activity of surfaces¹².

Investigations of porphyrin and phthalocyanine complexes on surfaces have led to the discovery of rich physics^{13–23}. Controlling the spin state of the metal centers on surfaces has so far been realized through exposure to gases^{5–10} or through manipulation of the axial ligand with the tip of a scanning tunneling microscope (STM)¹¹. These switching processes may be viewed as extrinsic because they require an external ligand. Recently, Ni-porphyrins have been reported that rely on an azopyridine moiety for controlling the coordination and thus the spin state of the complex²⁴. These complexes exhibit remarkable intrinsic light-driven coordination-induced spin-state switching (CISSS) properties at ambient temperature in solution, but this function is lost on metal surfaces²⁵. Here we developed an alternative approach for spin switching on surfaces using strapped

porphyrins^{12,26,27} with a pyridine moiety in the strap for axial coordination (Fig. 1a). In contrast to previously synthesized strapped porphyrins, we designed rigid straps to ensure surface compatibility and to mechanically couple the pyridine moiety to the conformation of the porphyrin platform (flat/ruffled), which in turn is coupled to the Ni spin state (HS/LS). Two states – low spin (LS) $S = 0$ and high spin (HS) $S = 1$ – are accessible by changing the coordination number (CN) of the Ni²⁺ cation to 4 and 5, respectively²⁸. The goal of our molecular design is to stabilize these spin states by an intramolecular feedback mechanism: The Ni cation in the HS (LS) state favors a flat (ruffled or saddle) shape of the porphyrin. The flat (ruffled) shape of the porphyrin stretches (compresses) the strap as to keep the pyridine ligand coordinated (non-coordinated). In turn, the coordination (non-coordination) of the ligand stabilizes the HS (LS) state of the Ni²⁺ cation (Fig. 1a). As there is a degree of similarity to the opening and closing mechanism of a spring-loaded hairclip (Hc), these complexes are hereafter referred to as Hc.

Factors like the length and rigidity of the strap and the binding affinity of the pyridine ligand determine whether the LS or the HS state is the ground state of the compound. We therefore synthesized three compounds (O-Hc **1**, Me-O-Hc **2**, and S-Hc **3**, respectively shown in Figs. 1b–d), with varying constituents in the strap (O or S) and with or without a methyl group present on the pyridine ligand. At ambient temperature in solution, these compounds indeed have different properties (See Supplementary Information, SI section I). A dynamic equilibrium is observed where the fractions of molecules in the CN5 state are 18% (O-Hc **1**), 57% (Me-O-Hc **2**) and 100% (S-Hc **3**). This shows that the energy difference between the LS and the HS states is small ($\approx k_B T$) for O-Hc **1** and Me-O-Hc **2**. The coordinations found in solution are also present in the crystalline state (SI sections I and IX). O-Hc **1** is in the CN4 LS state while S-Hc **3** is in the CN5 HS state²⁹. In contrast, the CN of the Me-O-Hc **2** in the crystalline state depends on the crystallization

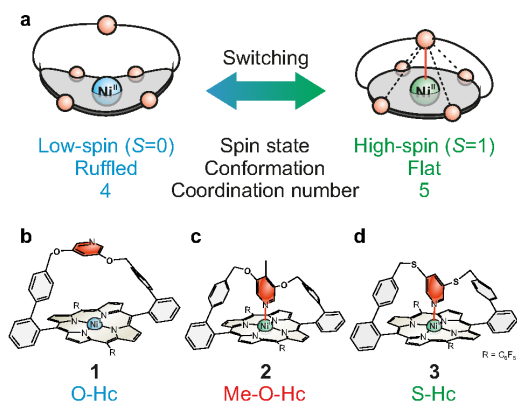


FIG. 1. Concept of a molecular switch with interlocked coordination and spin degrees of freedom. **a** In the LS state (left) the pyridin moiety is de-coordinated, the complex is square planar (CN4). In the HS state (right) the pyridin coordinates as the axial ligand of the square pyramidal (CN5) complex. We synthesized three complexes implementing this concept, **b** 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (O-Hc) (**1**), **c** 5,15-(2'-(4''-(4'''-methylpyridin-3''',5'''-ylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (Me-O-Hc) (**2**) and **d** 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-sulphonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (S-Hc) (**3**). They differ by a constituent of the strap ($X = O, S$) or by their pyridine derivatives, determining the molecular ground state (CN5 or CN4). The molecular models are based on x-ray crystallographic data acquired at ambient temperature (SI section IX).

conditions and can either be CN4 or CN5 (SI section IX). This, along with the dynamic equilibrium observed in solution, is evidence that the HS and LS states of Me-O-Hc **2** are close in energy and that the ground state of the Me-O-Hc **2** complex depends on the environment.

To further investigate the interplay between structural and electronic/magnetic properties, we employed near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements along with x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) data measured on crystalline powders. As a reference 5,15-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-10,20-bisphenyl-Ni(II)porphyrin (Ni-P) (**4**) was used, which contains no pyridine moiety and has an expected spin $S = 0$. Figures 2a – b show the x-ray absorption (XA) and the XMCD spectra at the Ni $L_{2,3}$ edges acquired on the three Hc complexes and the Ni-P **4** reference. The XA spectra of Ni-P **4** and O-Hc **1** (violet and blue curves in Fig. 2a) are very similar to data from Ni^{2+} porphyrin complexes in the LS state³⁰. The corresponding XMCD spectra show no or little dichroism (violet and blue curves in Fig. 2b), as expected for $S = 0$. The small dichroism of the O-Hc sample may actually be due to a small

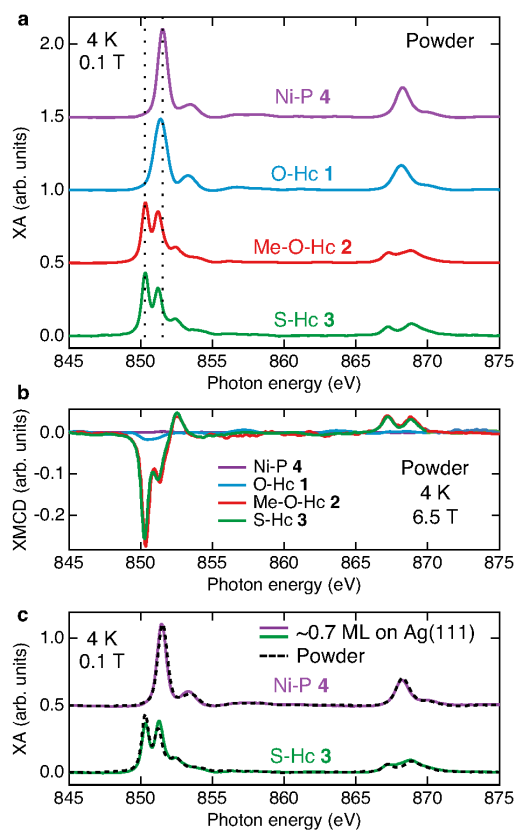


FIG. 2. Interlocking of coordination and spin states. **a** NEXAFS spectra at the Ni $L_{3,2}$ edges acquired on powder samples of Hc **1-3** complexes (Fig. 1b) and of a Ni-P **4** reference. The CN4 (CN5) complexes Ni-P **4** and O-Hc **1** (Me-O-Hc **2** and S-Hc **3**) exhibit spectra characteristic of the Ni^{2+} low spin (high spin) state. **b** XMCD performed at 4 K under a magnetic field of 6.5 T of the different powders. The strong dichroism observed for Me-O-Hc **2** and S-Hc **3** evidences that these compounds are magnetic. **c** The successful deposition, the absence of significant charge transfer, and the change of oxidation or spin state of the molecular complexes upon adsorption on Ag(111) is evident from the similar NEXAFS spectra of ≈ 0.7 ML Ni-P and S-Hc **3** on Ag(111) (colored lines) to the reference spectra acquired on the respective powders (dashed black lines).

fraction of complexes in the coordinated HS state. In contrast, the XA spectra of Me-O-Hc **2** and S-Hc **3** are significantly different and match those of HS Ni^{2+} , while their magnetic dichroism is compatible with $S = 1$ (red and green curves in Figs. 2a – b). From the NEXAFS and XMCD data we conclude that, in powder, the Me-O-Hc **2** and S-Hc **3** complexes are in a CN5 high-spin ($S = 1$) state, while Ni-P **4** and O-Hc **1** are in a CN4 LS ($S = 0$) state. These results are in agreement with

crystallographic data (SI section IX). Furthermore, we performed multiplet calculations using the positions and charges of the N atoms as inferred from gas-phase DFT calculations. A satisfactory agreement is found between the simulated multiplets and the XA spectra (SI section IV) confirming the interplay between structural and spin states.

In a next step, we verified the intactness of the compounds and their function upon *in vacuo* deposition on Ag(111). In particular, a charge transfer from the metal substrate to the molecule, as observed for phthalocyanine and porphyrin complexes^{19,21}, could alter the magnetic properties of the molecules. We selected the compounds with low (Ni-P **4**) and high (S-Hc **3**) CN to check the absence of charge transfer. XA spectra of 0.7 ML Ni-P **4** and S-Hc **3** on Ag(111) (violet and green curves in Fig. 2c) are very similar to the XA spectra of the respective powders (dashed black curves in Fig. 2c). This indicates that the molecules remain intact after sublimation onto Ag(111) and also excludes the possibility that there may be significant charge transfer from the substrate to the Ni center of either compound. We attribute the small variations observed for S-Hc **3** (green and dashed black curves in Fig. 2c) to the strong angular dependence of the L_3 edge observed for S-Hc **3** on Ag(111) and a possibly imperfect removal of the Ag(111) background (SI section III).

To probe the switching properties of the molecules, we employed STM at 4 K. For this purpose, Me-O-Hc **2** is the most interesting candidate because the data from solution and powder suggest that the energy difference between its spin states is the smallest of all investigated compounds. Fig. 3 shows a topograph of a 90 nm wide island of Me-O-Hc **2** on Ag(111). The molecule most probably adsorbs flat with the porphyrin on the metal, as observed for other porphyrin-base complexes on metals^{20,21,25}, with the strap pointing into vacuum.

Switching of individual molecules is achieved by increasing the sample voltage V to 2.4 V ($I = 100$ pA) for a few seconds (Figs. 4a – c) and increases the apparent height by ≈ 130 pm independent of the initial corrugation of the molecule. As discussed below, this change corresponds to a transition from the CN4 LS ($S = 0$) to the CN5 HS ($S = 1$) state. The molecular state may be converted back by applying $V \approx -1.8$ V ($I = 5$ pA). In total, hundreds of molecules were successfully and reversibly switched. We never observed spontaneous back switching, even after days of measurements.

Our identification of the molecular states mainly relies on the energy change of the molecular orbitals upon switching in comparison to reference systems and results from DFT calculations. The differential conductance spectrum acquired atop a Me-O-Hc **2** molecule in its pristine LS state exhibits a peak at -2.4 V (upper blue curve in Fig. 4d), corresponding to the highest-occupied molecular orbital (HOMO). The HOMO energy is essen-

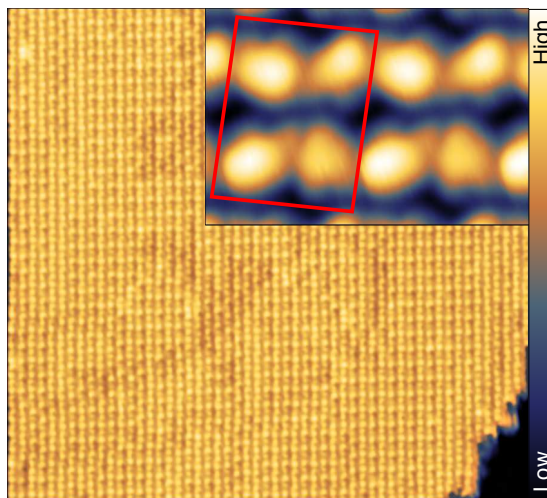


FIG. 3. Sub-ML coverage of Me-O-Hc **2** on Ag(111). Constant-current STM topograph of Me-O-Hc **2** on Ag(111) (1 V, 3 pA, 90 nm wide) exhibiting a wide molecular island (yellowish color). The inset (1 V, 10 pA, 6 nm wide) shows that the individual Me-O-Hc complexes (bright protrusion) have slightly different apparent heights (up to 80 pm variation) presumably because of intermolecular interactions. The red parallelogram frames four complexes having the repeatedly observed apparent heights. The color scale shown on the right is used throughout the manuscript. Here it spans over 610 pm (450 pm for the inset).

tially independent of the apparent height of the pristine complexes (SI section V). In the HS state, the HOMO is shifted upward by 0.6 to 0.7 eV (upper dashed green curve in Fig. 4d). The corresponding HOMO-LUMO gap change is comparable to that predicted by gas-phase DFT calculations (SI section II). The dI/dV spectrum acquired on the molecule switched back in the LS state is virtually identical to that of the pristine LS molecule.

To independently test the spin state dependence of the HOMO energy, we used dI/dV spectra of S-Hc **3** and O-Hc **1**. As the HOMO is predominantly localized to the porphyrin base (SI section II), only minor shifts of the HOMO between the different compounds are expected. The HOMO energy of O-Hc **1** on Ag(111), expected to be LS in its pristine state, is ≈ -2.3 eV (middle blue curve in Fig. 4d), *i.e.*, comparable to that of LS Me-O-Hc **2** (-2.4 eV). Similarly to Me-O-Hc/Ag(111), reversible switching of O-Hc **1** between the CN4 LS and the CN5 HS states are realized by STM (SI section VI), accompanied by a similar HOMO shift (0.55 eV). The HOMO energies of both HS O-Hc **1** and HS Me-O-Hc **2** complexes are again comparable (Fig. 4d), further confirming the spin state assignment. A further comparison is made with the HOMO of HS S-Hc **3**/Ag(111), which is in the CN5 HS state as evident from the NEXAFS

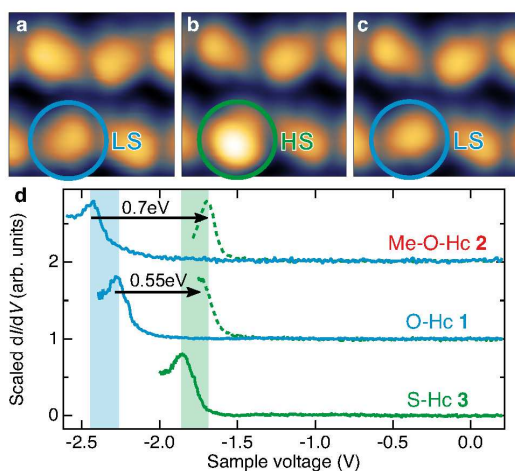


FIG. 4. Reversible CISSS of Hc 1-3 molecules on Ag(111). a – c Sequence of topographs (1 V, 5 pA, 3.3 nm wide) illustrating reversible switching of Me-O-Hc 2 on Ag(111) from LS to HS and back to LS. To induce the transition from LS to HS (HS to LS), the sample voltage V was increased (decreased) from 1.0 to 2.4 V at a current of $I \approx 100$ pA (-1.8 V at $I \approx 10$ pA). The switching leads to a large change of the apparent height of the molecule (130 pm). d dI/dV spectra of Me-O-Hc 2 and O-Hc 1 on Ag(111) displaying an upward shift of the HOMO as a molecule is switched from the pristine LS (blue curves) to the HS states (green curves). For adsorbed S-Hc 3, only the HS state (green curve) was experimentally accessible.

data (Fig. 2c). The HOMO energy (≈ -1.8 V) matches that of the other HS complexes (Fig. 4d). Therefore, all Hc compounds 1-3 have similar state-dependent HOMO energies, which allows to identify the state of a molecule through the energy of its HOMO. For completeness, we note that switching attempts of S-Hc 3 with STM were unsuccessful, as expected from the data acquired in solution (SI section I).

In conclusion, we proposed and demonstrated a novel concept for a reversible spin switch of metal-organic complexes on surfaces by integrating a ligand coordination switch in the molecules themselves. We proved the interplay between spin and coordination switch for three synthesized complexes, where the spin/coordination ground state was tuned. In addition, we evidence that the electronic and magnetic properties of the Ni center are not affected by the adsorption on Ag(111) and that the molecules can individually and reversibly undergo CISSS. Each of these states is found to be stable for days at 4 K. These results hold great promise for molecular spintronics. In addition, the coordination or non-coordination of the axial ligand influence the accessibility of the central metal ion, *e.g.*, small gaseous molecules¹². This may turn out useful for controlling the catalytic activity of a

surface.

Methods

Sample preparation

Samples for NEXAFS and STM measurements were prepared as follows. Ag(111) substrates were cleaned by repeated cycles of Ar⁺ sputtering and annealing to 550 °C. The molecules were deposited by sublimation from a Knudsen cell (T between 250 and 290 °C) onto Ag(111) surfaces held at ambient temperature. The samples were transferred to the respective measurement chambers without breaking the ultra-high vacuum.

NEXAFS

The NEXAFS measurements shown in the manuscript were performed at the DEIMOS beamline^{31–33} of the synchrotron SOLEIL. Preliminary experiments had been made at the X-TREME beamline of the Swiss Light Source³⁴. X-ray absorption was measured via the so-called total electron yield mode under a field of 0.1 T with circularly polarized photons unless otherwise specified. For the spectra of molecules on Ag(111), the angle between the x-ray beam and the sample normal was 55°. Background was removed from the spectra as described in the SI section IV. The spectra are averaged over 8 or 16 single measurements low-pass filtered to remove high-frequency noise and their integral was then normalized to 1.

STM

The measurements were carried out with a STM operating in ultrahigh vacuum at 4.4 K (Createc). STM topographs were recorded at constant tunneling current. Differential conductance spectra were acquired using a lock-in amplifier (modulation 15 mV_{RMS} at 667.8 Hz) with current feedback disabled.

References

- * rherges@oc.uni-kiel.de and gruber@physik.uni-kiel.de
- [1] Gopakumar, T. G. *et al.* Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6262–6266 (2012).
 - [2] Miyamachi, T. *et al.* Robust spin crossover and memristance across a single molecule. *Nat. Commun.* **3**, 938 (2012).
 - [3] Gopakumar, T. G. *et al.* Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers. *Chem. Eur. J.* **19**, 15702–15709 (2013).

- [4] Bairagi, K. *et al.* Molecular-scale dynamics of light-induced spin cross-over in a two-dimensional layer. *Nat. Commun.* **7**, 12212 (2016).
- [5] Wäckerlin, C. *et al.* Controlling spins in adsorbed molecules by a chemical switch. *Nat. Commun.* **1**, 61 (2010).
- [6] Seufert, K., Auwärter, W. & Barth, J. V. Discriminative Response of Surface-Confined Metalloporphyrin Molecules to Carbon and Nitrogen Monoxide. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 18141–18146 (2010).
- [7] Wäckerlin, C. *et al.* Ammonia Coordination Introducing a Magnetic Moment in an On-Surface Low-Spin Porphyrin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4568–4571 (2013).
- [8] Hermanns, C. F. *et al.* Huge magnetically coupled orbital moments of Co porphyrin molecules and their control by CO adsorption. *Phys. Rev. B* **88**, 104420 (2013).
- [9] Liu, L. *et al.* Reversible Single Spin Control of Individual Magnetic Molecule by Hydrogen Atom Adsorption. *Sci. Rep.* **3**, 1210 (2013).
- [10] Knaak, T. *et al.* Surface cis Effect: Influence of an Axial Ligand on Molecular Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7544 (2016).
- [11] Gopakumar, T. G., Tang, H., Morillo, J. & Berndt, R. Transfer of Cl Ligands between Adsorbed Iron Tetraphenylporphyrin Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11844–11847 (2012).
- [12] Sugiyasu, K., Ogi, S. & Takeuchi, M. Strapped porphyrin-based polymeric systems. *Polym. J.* **46**, 674–681 (2014).
- [13] Qiu, X. H., Nazin, G. V. & Ho, W. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science* **299**, 542–546 (2003).
- [14] Wende, H. *et al.* Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules. *Nat. Mater.* **6**, 516–520 (2007).
- [15] Chen, X. *et al.* Probing Superexchange Interaction in Molecular Magnets by Spin-Flip Spectroscopy and Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 197208 (2008).
- [16] Wang, Y., Kröger, J., Berndt, R. & Hofer, W. A. Pushing and pulling a Sn ion through an adsorbed phthalocyanine molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3639–3643 (2009).
- [17] Franke, K. J., Schulze, G. & Pascual, J. I. Competition of Superconducting Phenomena and Kondo Screening at the Nanoscale. *Science* **332**, 940–944 (2011).
- [18] Krull, C., Robles, R., Mugarza, A. & Gambardella, P. Site- and orbital-dependent charge donation and spin manipulation in electron-doped metal phthalocyanines. *Nat. Mater.* **12**, 337–343 (2013).
- [19] Gruber, M. *et al.* Exchange bias and room-temperature magnetic order in molecular layers. *Nat. Mater.* **14**, 981–984 (2015).
- [20] Auwärter, W., Écija, D., Klappenberger, F. & Barth, J. V. Porphyrins at interfaces. *Nat. Chem.* **7**, 105–120 (2015).
- [21] Gottfried, J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 259–379 (2015).
- [22] Néel, N., Lattalais, M., Bocquet, M.-L. & Kröger, J. Depopulation of Single-Phthalocyanine Molecular Orbitals upon Pyrrolic-Hydrogen Abstraction on Graphene. *ACS Nano* **10**, 2010–2016 (2016).
- [23] Pham, V. D. *et al.* Tuning the Electronic and Dynamical Properties of a Molecule by Atom Trapping Chemistry. *ACS Nano* **11**, 10742–10749 (2017).
- [24] Venkataramani, S. *et al.* Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* **331**, 445–448 (2011).
- [25] Matino, F. *et al.* Single azopyridine-substituted porphyrin molecules for configurational and electronic switching. *Chem. Commun.* **46**, 6780–6782 (2010).
- [26] Momenteau, M. & Reed, C. A. Synthetic Heme-Dioxygen Complexes. *Chem. Rev.* **94**, 659–698 (1994).
- [27] Gazeau, S., Pécaut, J. & Marchon, J.-C. Nickel porphyrin nanotweezers. *ChemComm* 1644–1645 (2001).
- [28] Jia, S.-L. *et al.* Axial coordination and conformational heterogeneity of nickel(ii) tetraphenylporphyrin complexes with nitrogenous bases. *Inorg. Chem.* **37**, 4402–4412 (1998).
- [29] Gutzeit, F. *et al.* Structure and Properties of a Five-Coordinate Ni(II) porphyrin. *submitted* (2019).
- [30] Krasnikov, S. A. *et al.* Electronic structure of Ni(II) porphyrins and phthalocyanine studied by soft X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Phys.* **332**, 318–324 (2007).
- [31] Ohresser, P. *et al.* DEIMOS: A beamline dedicated to dichroism measurements in the 350–2500 eV energy range. *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 013106 (2014).
- [32] Joly, L. *et al.* Fast continuous energy scan with dynamic coupling of the monochromator and undulator at the DEIMOS beamline. *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 502–506 (2014).
- [33] Kappler, J.-P. *et al.* Ultralow-temperature device dedicated to soft X-ray magnetic circular dichroism experiments. *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1727–1735 (2018).
- [34] Piamonteze, C. *et al.* X-Treme beamline at SLS: X-ray magnetic circular and linear dichroism at high field and low temperature. *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 661–674 (2012).

Acknowledgments

We are grateful to the SOLEIL staff for smoothly running the facility, to F. Leduc for technical assistance and acknowledge funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via the SFB 677. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No. 766726. Experiments were performed on the DEIMOS beamline at SOLEIL Synchrotron, France (proposal number 20171015) and associated costs have been supported by the project CALIPSOplus under Grant Agreement 730872 from the EU Framework Programme for Research and Innovation HORIZON 2020. This work has benefited from a funding from LabEx PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM). M.S. acknowledges funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 701647 and Swiss National Science Foundation (Grant No. 200021_165774/1).

Author contributions

F.G. and R.H. conceived and synthesized the molecules. M.G., S.R., T.J.T., S.J., F.D., A.S., J.G. and M.S. carried out the NEXAFS measurements. M.G. analyzed the corresponding data. F.G. and F.R. carried out the DFT calculations. A.K. and M.G. performed the STM measurements and analyzed the data. All authors discussed the data and their interpretation. M.G. wrote

the manuscript with input from R.B., A.K., F.G. and R.H.

Data Availability

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

6

Synthese der überbrückten Porphyrine 45a und 22a

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den HCPs **17a–d** weitere verwandte Moleküle dargestellt. Ziel aller dargestellten Moleküle und Komplexe war die Umsetzung der konformationsgesteuerten, lichtinduzierten Spinschaltung in Lösung. Der Einfluss der Brücke auf die Konformation des Porphyrins sollte durch die Synthese eines doppelt überbrückten Porphyrins **45a** verstärkt werden.

6.1 Synthese des doppelt überbrückten Porphyrins 45a

Die Synthese des doppelt überbrückten α -5,15: β -10,20-Bis(2'-(4''-(3''',5''')-pyridinyl)oxy-methylphenyl)phenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**44a**) kann entweder ausgehend vom überbrückten Dialdehyd **33a** oder vom Dipyrrromethan **35a** erfolgen. Aus den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Gründen wurde die Verwendung des Dipyrrromethans **35a** verworfen. Das metallfreie Porphyrin **44a** wird ausgehend vom Aldehyd **33a** durch Umsetzung mit Pyrrol (**8**) erhalten (Abb. 6.1). Das Porphyrin **44a** wurde als Rohprodukt aus der in Abbildung 6.1 gezeigten Synthese erhalten. Das Produkt wurde mittels MALDI-MS und ¹H- sowie ¹⁹F-NMR-Spektroskopie identifiziert, jedoch nicht vollständig aufgereinigt. Das Rohprodukt wurde daher ohne weitere Aufarbeitung mit Nickel(II)-acetylacetonat in Toluol umgesetzt. Die Bildung des Porphyrins **45a** wurde jedoch nicht beobachtet (MALDI-MS) und das Edukt anschließend nicht zurück erhalten. Die starre dreidimensionale Struktur des Porphyrins **44a** legt nahe, dass das Porphyrin keine Konformation einnehmen kann, die eine Aufnahme des Nickel(II)kations erlaubt. Die Synthese des Thioetherderivats α -5,15: β -10,20-Bis(2'-(4''-(3''',5''')-pyridinyl)sulfanyl-methylphenyl)phenyl)-nickel(II)porphyrin (**45b**) und weiterer doppelt überbrückter Porphyrine wurde aufgrund der ausbleibenden Metallierung nicht weiter verfolgt.

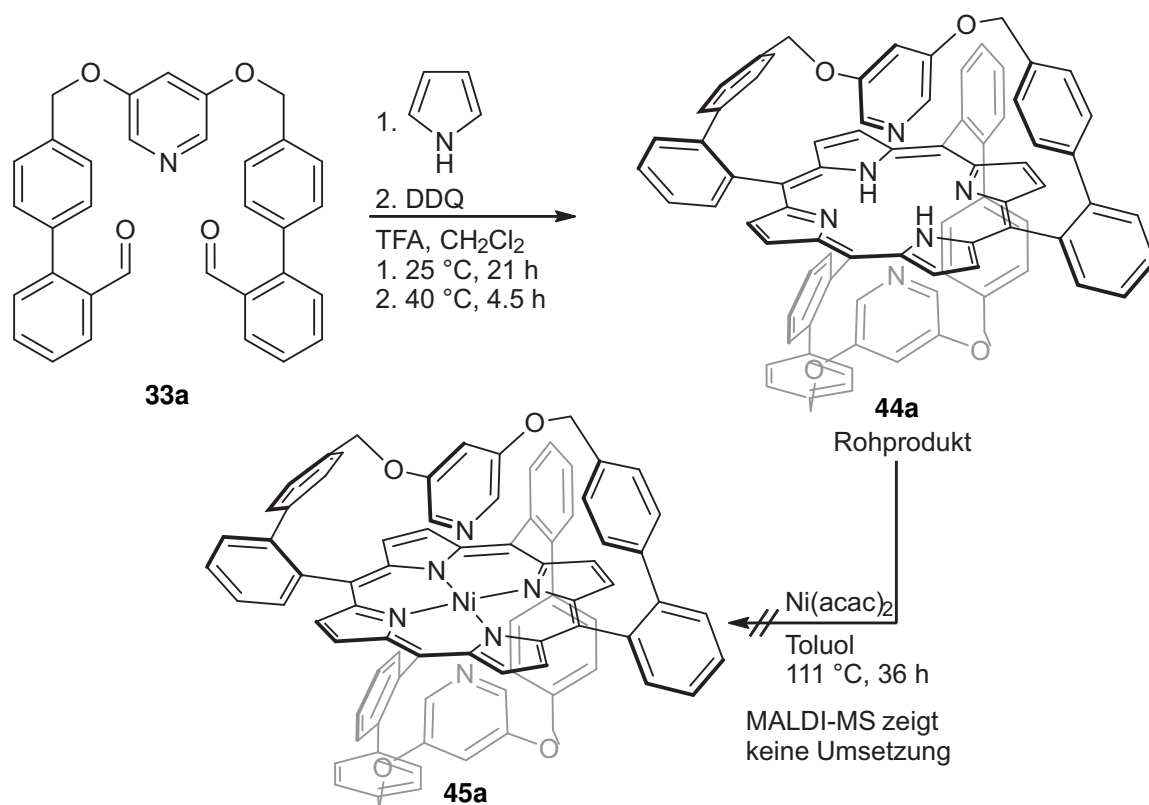


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Synthese des α -5,15; β -10,20-Bis(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-nickel(II)porphyrin (**45a**) aus dem verbrückten Dialdehyd **33a**.

6.2 Synthese des Porphyrins **22a** als alternative HCP-Struktur

Beim Design der HCPs (Abschnitt 3) wurden neben den erhaltenen Porphyrinen **17a–d** weitere vielversprechende Strukturen gefunden. Viele dieser Strukturen wurden als zu flexibel identifiziert (Abb. 3.3) und für die HCP-Struktur verworfen. Die Porphyrine **22a,b** erlauben die flexiblere Einstellung des intramolekularen Metall-Ligand-Abstands durch Rotation der *meta*-substituierten Biphenyleinheit, die zu einer niedrigeren Ringspannung im CN5-HS-Zustand führt. Der Vergleich der Koordinationseigenschaften beider Strukturen (*meta*- vs *para*-Substitution) erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluss der Flexibilität auf die Umsetzung der HCP-Schaltung. Nach der Etablierung der Syntheseroute über den Dialdehydansatz (Abb. 4.1 **B**) wurde die Synthese zum 5,10-(2'-(3''-(3''',5'''-Pyridinyl)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**22a**) analog durchgeführt (Abb. 6.2).

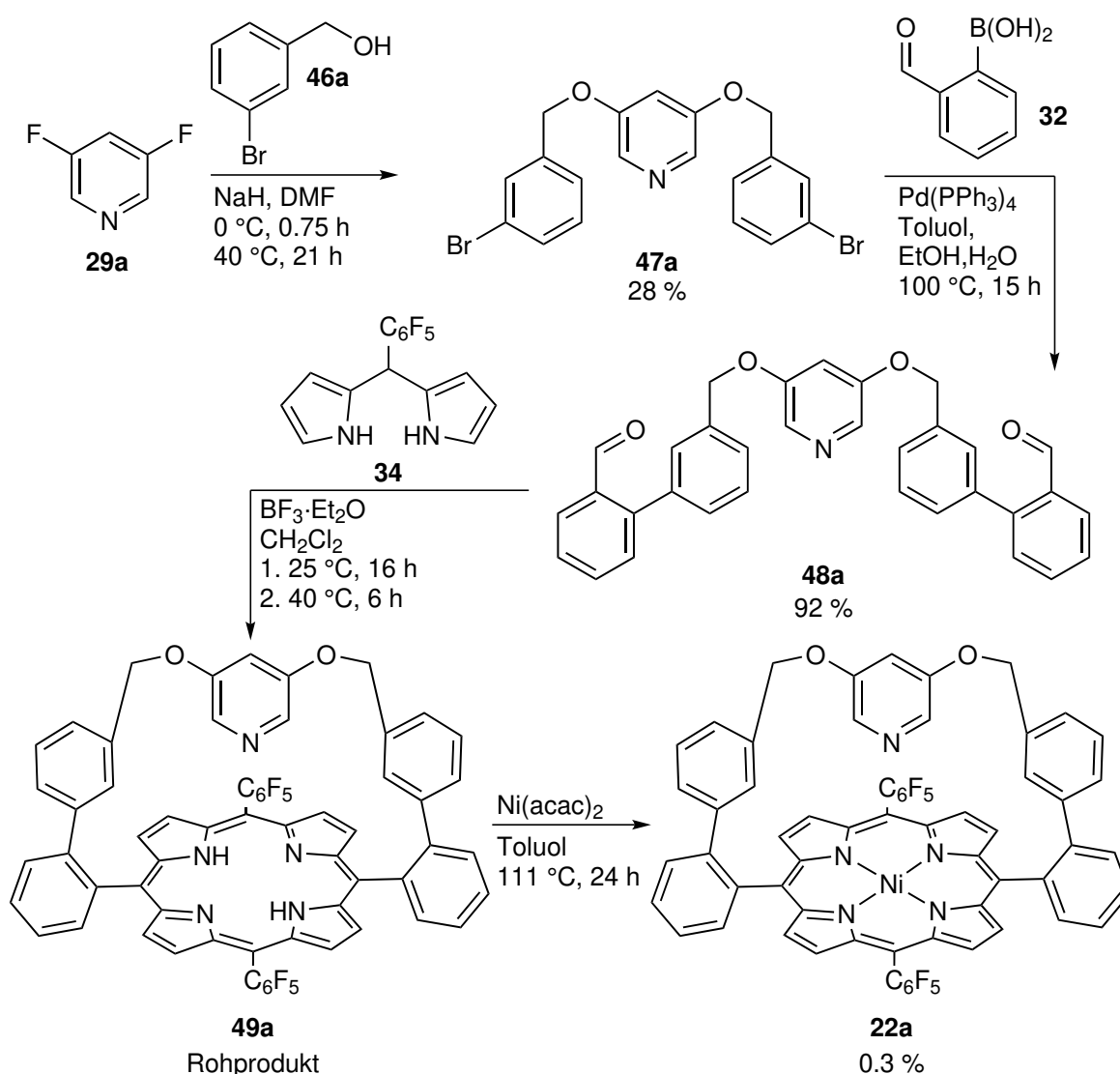


Abb. 6.2: Syntheseübersicht für das 5,10-(2'-(3''-(3''',5''')-Pyridinylen)oxymethylphenyl)-phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**22a**) in vier Schritten, die analog zur Synthese der HCPs **17a,b** in einer Gesamtausbeute von 0.08 % durchgeführt wurde.

Der Vergleich mit der Synthese des O-HCP **17a** zeigt eine niedrigere Ausbeute für die nukleophile Aromatensubstitution zum 3,5-Bis(3'-bromphenylmethoxy)pyridin (**47a**) und für die Porphyrinsynthese mit anschließender Metallierung. Die Ausbeute der Kreuzkupplung zum 3,5-Bis(3'-(2''-formylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**48a**) bleibt dagegen unabhängig vom Substitutionsmuster konstant hoch mit 92 %. Die Synthese lieferte eine Gesamtausbeute von 4 mg (0.08 %) Nickel(II)porphyrin **22a** in ausreichender Reinheit. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge wurde auf die vollständige Charakterisierung verzichtet. Die Koordinationseigenschaften des Porphyrins **22a** wurden NMR-spektroskopisch abgeschätzt und mit den HCPs **17a,b** verglichen (Abb. 6.3).

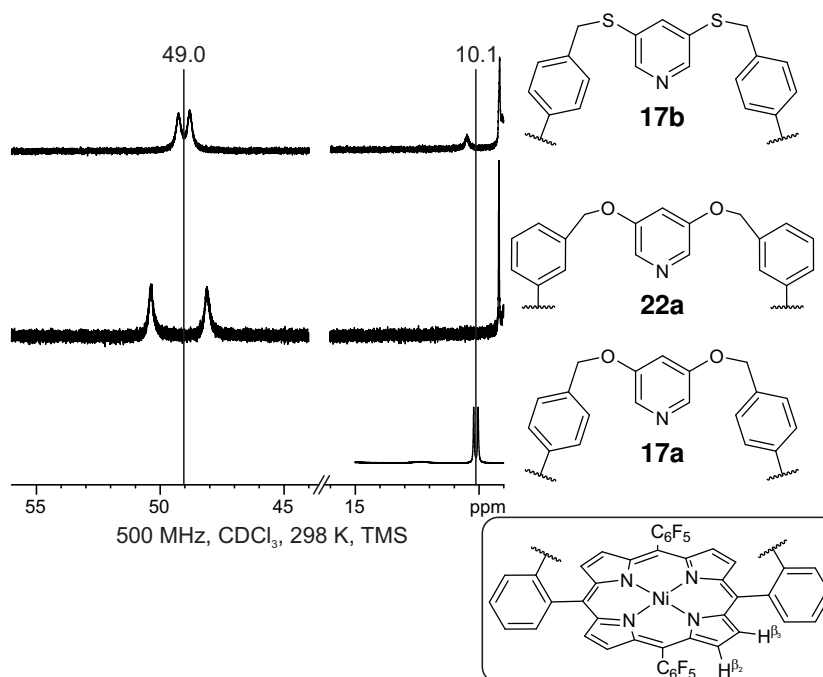


Abb. 6.3: Vergleich der Verschiebung der β -Pyrrolprotonen des Porphyrins **22a** mit den HCPs **17a,b** im ^1H -NMR-Spektrum. Die mittlere Verschiebung der β -Pyrrolprotonen des meta-O-HCP beträgt $\delta \approx 49$ ppm. Die Verschiebung entspricht dem Wert des vollständig intramolekular koordinierten S-HCP **17b**.

Die größere Flexibilität der Brücke führt zu einer drastisch verstärkten intramolekularen Koordination in Lösung für das Porphyrin **22a** (100 % HS-Anteil, CDCl_3 , 298 K) verglichen mit dem O-HCP **17a** (10 % HS-Anteil, CDCl_3 , 298 K). Die Übereinstimmung der β -Pyrrolprotonenverschiebung zwischen dem flexiblen Porphyrin **22a** und dem S-HCP **17b** ist ein weiterer Hinweis auf die vollständige intramolekulare Koordination beider Systeme. Die Verstärkung der Koordination ist auf eine Reduktion der Ringspannung im CN5-Zustand zurückzuführen. Ausgehend von dieser Beobachtung wurden weder das Schwefelderivat 5,10-(2'-(3''-(3'''',5''''-Pyridinylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (**22b**) noch weitere ähnlich flexible oder flexiblere Strukturen synthetisiert oder untersucht, da die intramolekulare Koordination unabhängig von der Porphyrinkonformation erfolgt und somit keine Schaltung für diese Systeme zu erwarten ist.

7 Kapitel 7

Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines molekularen Schalters auf Basis eines Nickel(II)porphyrins, dessen Spinzustände durch ein intramolekulares Feedback stabilisiert werden. Die Bewegung der Struktur bei der Schaltung ähnelt dem Öffnen und Schließen einer Haarspange (*engl.* hair clip) und führte zur Bezeichnung Hair-Clip-Porphyrine (HCPs). Der Zusammenhang von Spinzustand, Konformation und axialer Koordination ist für Nickel(II)porphyrine umfassend untersucht.^[25,41] Die Kombination dieser Eigenschaften in einer Struktur soll einen intramolekularen kooperativen Effekt erzeugen, der die Spinzustände des Komplexes stabilisiert und dadurch zu einer Energiebarriere zwischen diesen führt (Abb. 7.1).

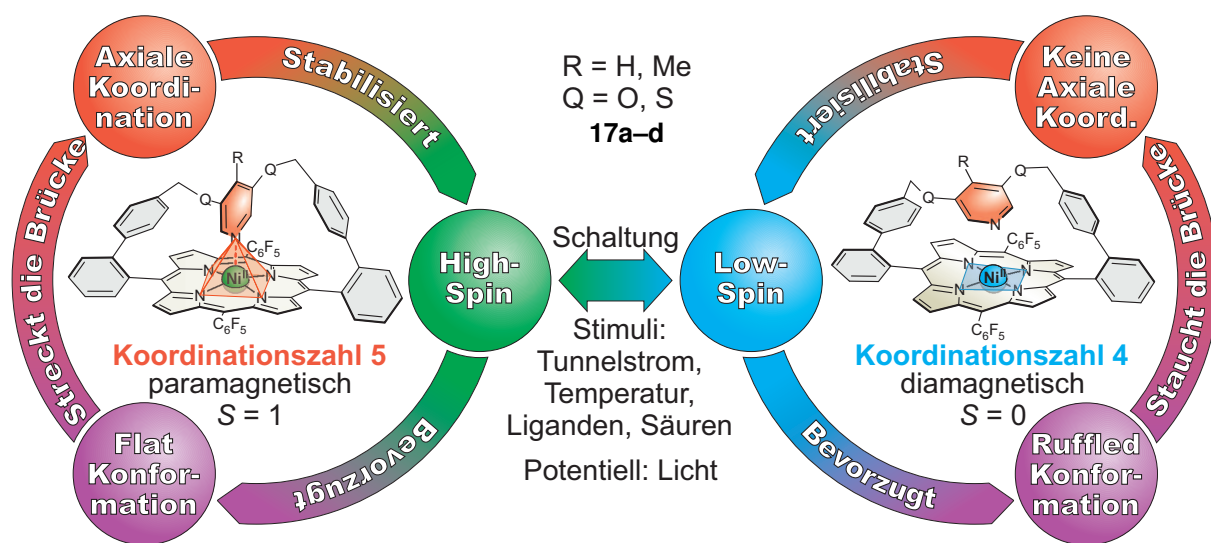


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der intramolekularen Kooperativität zur Stabilisierung der Spinzustände nach dem Hair-Clip-Konzept. Im high-spin-Zustand liegt das Porphyrin in der flachen Konformation vor, die zur Streckung der Brücke führt. Die gestreckte Brücke führt zur Koordination des Liganden, die den high-spin-Zustand stabilisiert. Im low-spin-Zustand liegt das Porphyrin in der ruffled Konformation vor, in der die Brücke gestaucht wird. Die gestauchte Brücke unterdrückt die intramolekulare Koordination und stabilisiert damit den low-spin-Zustand. Der Spinzustand des Nickel(II)porphyrins wird durch Licht und weitere Stimuli beeinflusst und der angeregte Zustand soll durch die beschriebenen Schleifen stabilisiert werden. Die gezeigten Strukturen **17a–d** wurden ausgehend von quantenchemischen Rechnungen und Synthesepilanungen aus über 20 Kandidaten ausgewählt.

Der Spinzustand des Porphyrins wird potentiell durch die Zugabe von Säuren oder Liganden, Temperaturveränderung, Licht oder einen Tunnelstrom in der Rastertunnelmikroskopie (*engl.* scanning tunneling microscopy) (STM) beeinflusst. Die Schaltung mit Licht oder einem Tunnelstrom erfordert eine Struktur, die abhängig von der Porphyrinkonformation im high-spin-Zustand die axiale Koordination stabilisiert und im low-spin-Zustand unterdrückt. Die Kontrolle der axialen Koordination erfolgt durch die Konformation des Porphyrins mittels einer starren Brücke.

Als primäre Auswahlkriterien wurden die minimale Zahl drehbarer Einfachbindungen und eine niedrige Komplexbildungsenergie ($\Delta E_K \approx 0$) identifiziert. Wenige drehbare Einfachbindungen führen zu einer geringen Flexibilität der Brücke, die die Bewegungen des Porphyrins ohne Verluste durch Deformation auf den Liganden überträgt. Eine minimale Komplexbildungsenergie führt zur Maximierung der Energiebarriere (ΔE_A) zwischen den Spinzuständen und verhindert die Bevorzugung eines Zustands (Abb. 7.2).

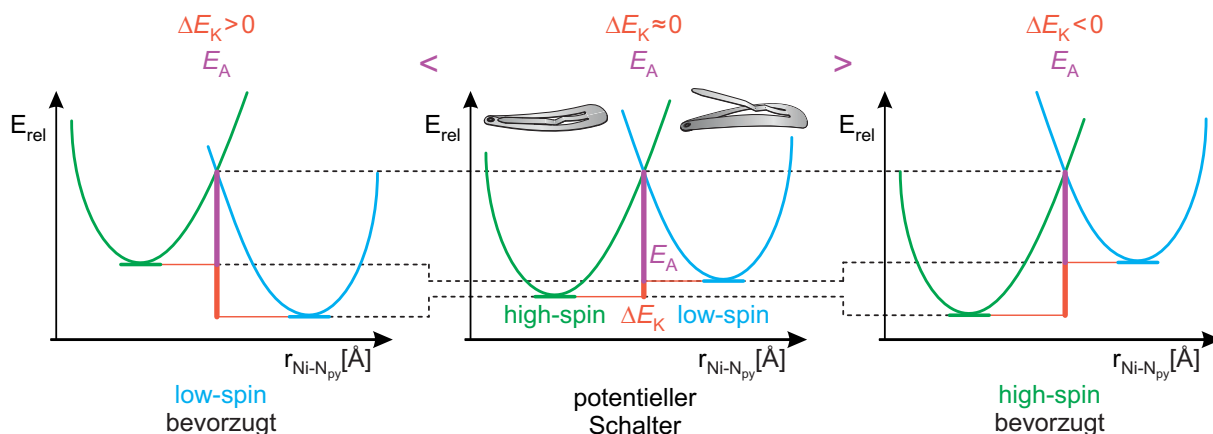


Abb. 7.2: Aktivierungsenergie (E_A) und Komplexbildungsenergie (ΔE_K) für die Umkehrung des Hair-Clip-Konzeptes. Ziel der quantenchemischen Rechnungen ist die Identifizierung einer Struktur mit minimaler Flexibilität der Brücke und einer niedrigen absoluten Komplexbildungsenergie ($\Delta E_K \approx 0$) für die Maximierung der Energiebarriere E_A .

Zur Erfüllung dieser Anforderungen wurden nach einer Vorauswahl über 20 überbrückte (*engl.* strapped) Nickel(II)porphyrine auf die Zahl drehbarer Einfachbindungen zur Einstellung des Metall-Ligand-Abstands und die Komplexbildungsenergie der axialen Koordination (ΔE_K , B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) mittels dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen untersucht. Drei potentiell geeignete Strukturen wurden identifiziert und ausgehend von der erwarteten Synthetisierbarkeit die Porphyrine **17a–d** ausgewählt (Abb. 7.1).

Die Synthese der überbrückten Porphyrine wurde über zwei Syntheserouten umgesetzt – den Precursoransatz, bei dem die Überbrückung nach der Porphyrinsynthese erfolgt, und den Dialdehydansatz, bei dem das Porphyrin aus einem verbrückten Dialdehyd aufgebaut wird. Der Dialdehydansatz war für alle vier Hair-Clip-Porphyrine **17a–d** erfolgreich und lieferte Gesamtausbeuten von 0.06 % bis 2.2 % (Abb. 7.3).

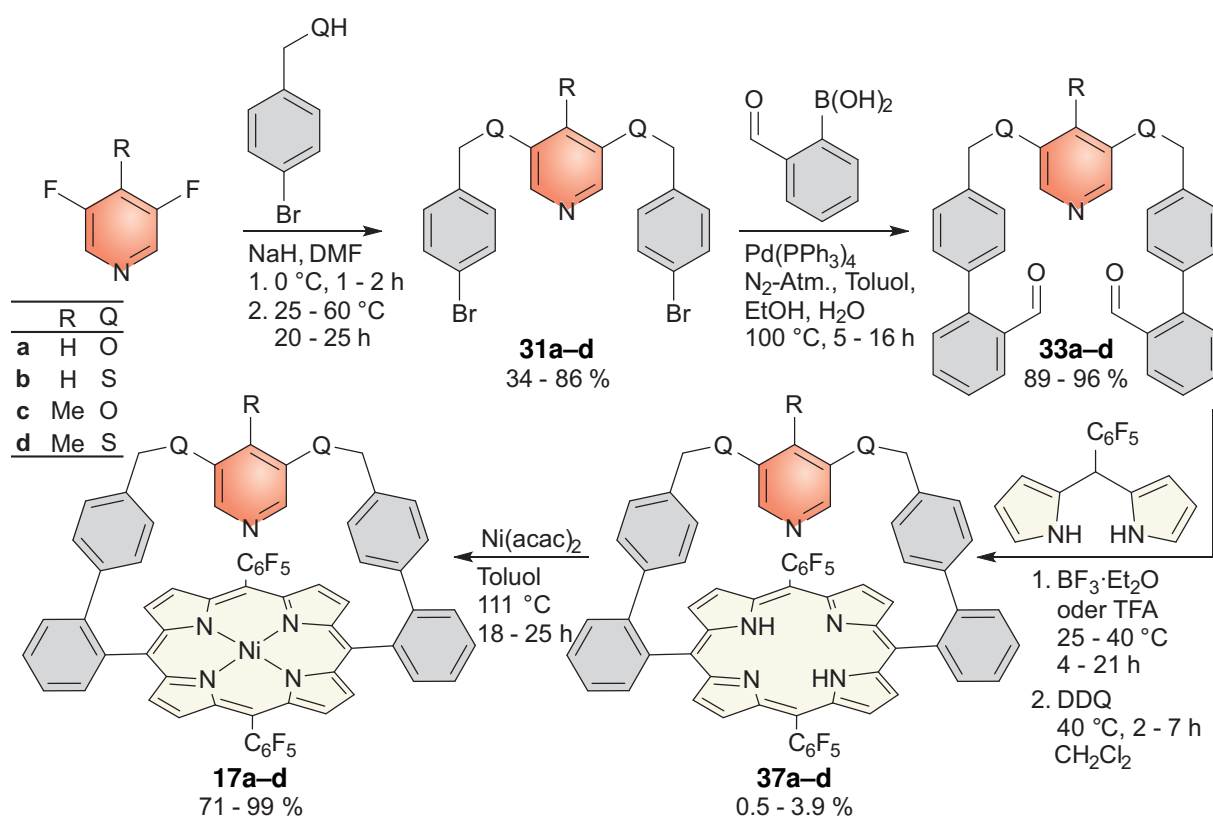


Abb. 7.3: Syntheschema zur Synthese der Porphyrine **17a-d** nach dem Dialdehydansatz, der Gesamtausbeuten von 0.06 % bis 2.2 % lieferte. Die Porphyrinsynthese erfolgte unter Bedingungen nach LINDSEY, die für jede Zielstruktur einzeln angepasst wurden.^[11]

Die Bedingungen der Porphyrinsynthesen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und angepasst wurden, sind trotz der strukturellen Ähnlichkeit der Porphyrine **37a-d** nur eingeschränkt übertragbar. Die Porphyrine **17a-d** wurden erfolgreich isoliert und die Strukturen durch spektroskopische Methoden identifiziert sowie durch Einkristallstrukturen bestätigt (Abb. 7.4).

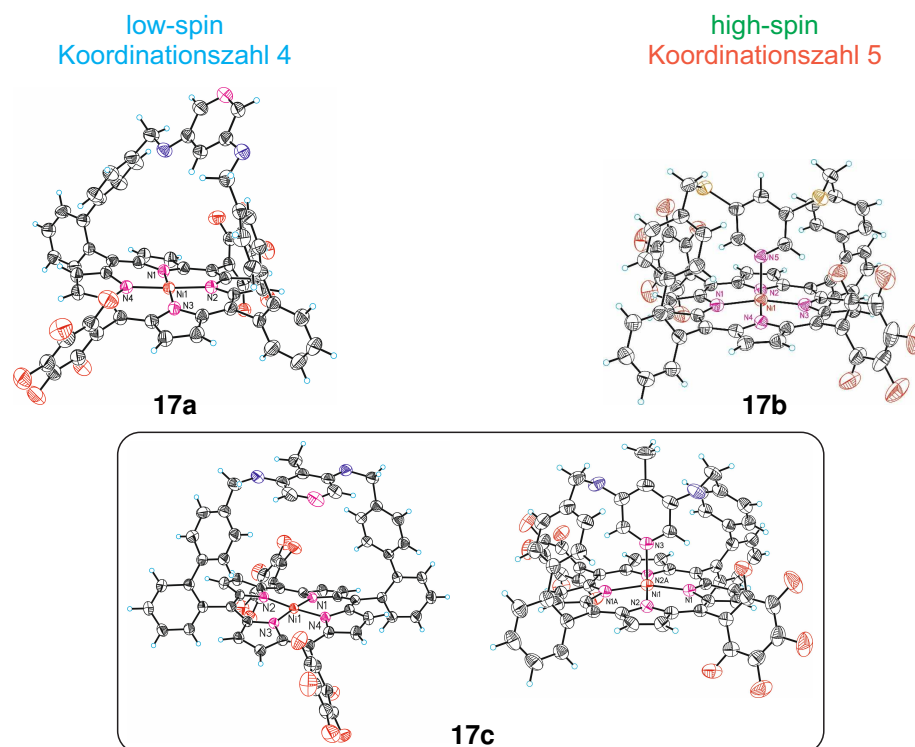


Abb. 7.4: ORTEP-Darstellungen der Einkristallstrukturen der Porphyrine **17a–c**. Die Strukturen bestätigen die mittels quantenchemischer Rechnungen vorhergesagten bevorzugten Spinzustände: vierfach koordinierter low-spin-Zustand des Porphyrins **17a**, fünffach koordinierter high-spin-Zustand des Porphyrins **17b** und vierfache oder fünffache Koordination für das Porphyrins **17c**, abhängig von den Kristallisationsbedingungen. ORTEP-Darstellung: Schwarz = Kohlenstoff, Blau = Wasserstoff, Rot = Nickel, Orange = Fluor, Pink = Stickstoff, Braun = Schwefel, Violett = Sauerstoff.

Die Einkristallstrukturen der Porphyrine **17a–c** bestätigen die quantenchemisch vorhergesagten bevorzugten Spinzustände. Das Porphyrin **17b** kristallisiert im fünffach koordinierten high-spin-Zustand, das Porphyrin **17a** im vierfach koordinierten low-spin-Zustand, während für das Porphyrin **17c** beide Koordinationszahlen beobachtet werden. Auch im dynamischen Gleichgewicht der intramolekularen Koordination in Lösung werden die entsprechenden Spinzustände der drei Komplexe **17a–c** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen (Abb. 7.5).

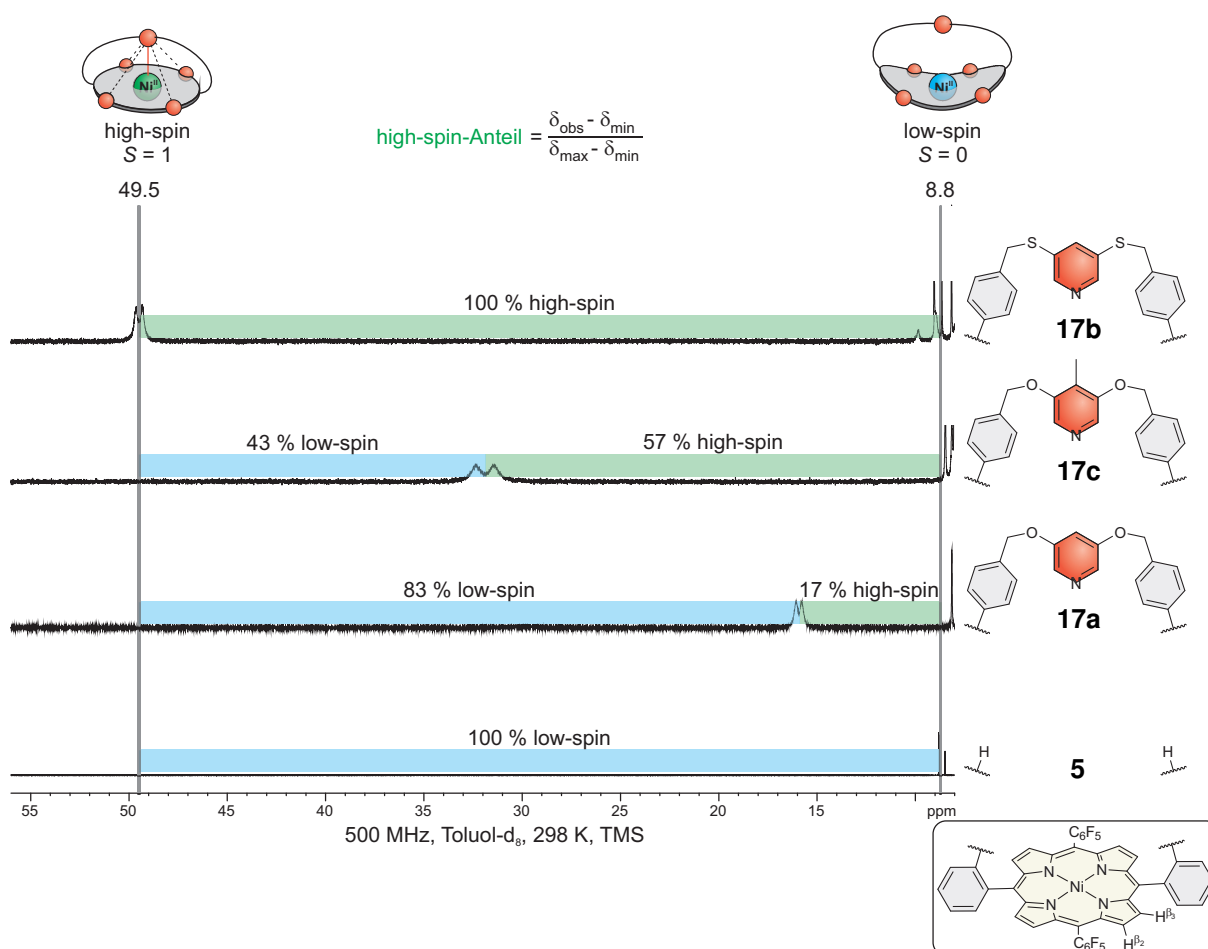


Abb. 7.5: Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale der Porphyrine **5** und **17a–d** in Lösung (500 MHz, Toluol-d₈, 298 K). Aus der Signalverschiebung ($\delta_{\text{min}} \approx 8.8$ ppm, $\delta_{\text{max}} \approx 49$ ppm) werden der Anteil an fünffach koordinierter high-spin-Spezies und die intramolekulare Assoziationskonstante ($K_{1,S}$) bestimmt.

Das Porphyrin **17b** zeigt im Festkörper, auf Oberflächen und in Lösung quantitative intramolekulare Koordination. Damit ist das Komplex **17b** das erste fünffach koordinierte (CN₅) Nickel(II)porphyrin, das vollständig charakterisiert und umfassend untersucht wurde.^[72] Das Porphyrin **17b** erlaubt die Untersuchung der Eigenschaften von vierfach, fünffach und sechsfach koordinierten Nickel(II)porphyrinen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abb. 7.6).

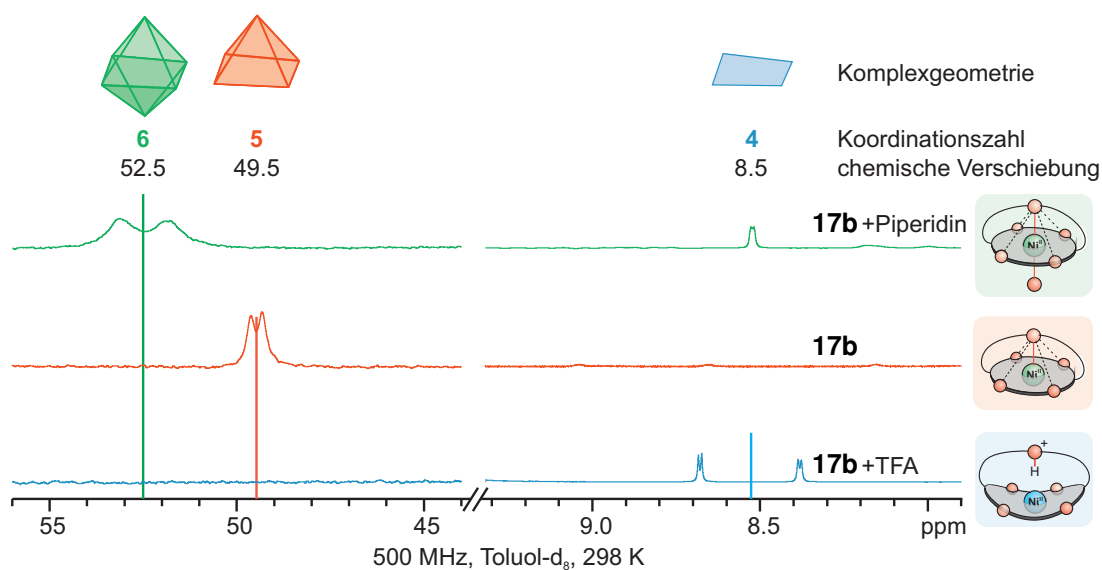


Abb. 7.6: Chemische Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum für ein vierfach, fünffach und sechsfach koordiniertes Nickel(II)porphyrin ausgehend von Komplex **17b**.

Ausgehend von der Verschiebung der β -Pyrrolprotonensignale des Komplexes **17b** wurden die Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$) und thermodynamischen Parameter (ΔH , ΔS) der intramolekularen Koordination der Porphyrine **17a,c** (Tab. 7.1) und weiterer Nickel(II)porphyrine^[72] bestimmt.

Tab. 7.1: Thermodynamische Parameter (ΔH_K , ΔS_K) und berechnete Komplexbildungsenergien (ΔE_K , B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) der Porphyrine **17a–c** für die intramolekulare Koordination.

Komplex	ΔH_K kcal mol ⁻¹	ΔS_K cal mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔE_K kcal mol ⁻¹
17a	2.7	5.9	2.3
17c	-0.2	-0.2	-2.6
17b			-3.5

Zusätzlich zur Referenzierung von NMR-Daten erlaubt der Komplex **17b** die Beobachtung der UV-Vis-Absorptionsspektren von vierfach, fünffach und sechsfach koordinierten Nickel(II)porphyrinen (Abb. 7.7).

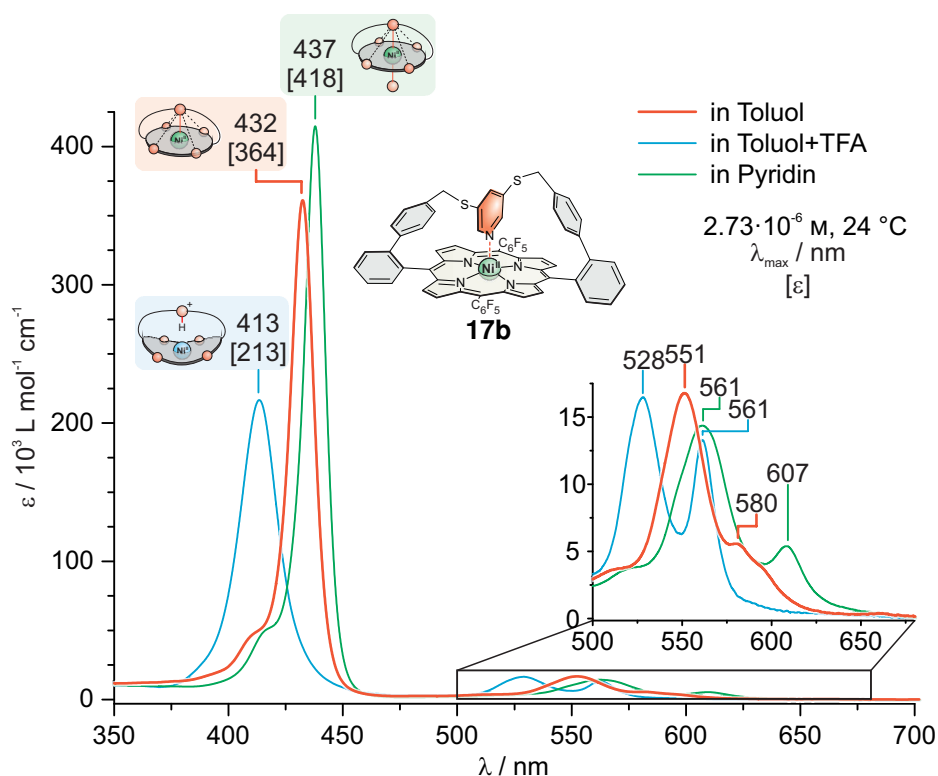


Abb. 7.7: UV-Vis-Absorptionsspektren der vierfach, fünffach und sechsfach koordinierten Spezies des Porphyrins **17b**.

Ausgehend von den Spektren des Porphyrins **17b** wurden die Assoziationskonstanten (K_2) für die Koordination eines intermolekularen Piperidinliganden (pip) an die Komplexe **17a–c** durch UV-Vis-Titrationsexperimente bestimmt (Tab. 7.2).

Tab. 7.2: Zusammenfassung aller Assoziationskonstanten $K_{1,S}$ und K_2 für die intramolekulare und intermolekulare axiale Koordination von Piperidin an die Porphyrine **17a–c**.

Komplex	$K_{1,S}$	$K_2 / \text{L mol}^{-1}$
17a ·pip	0.205	49.9
17c ·pip	1.33	23.4
17b ·pip		83.4

Für die Auswertung der Titrations wurde ein nichtlineares Verfahren aufbauend auf dem Equilibrium Speciation Tool (EST)^[191] entwickelt und die Übereinstimmung der bestimmten Assoziationskonstanten mit Literaturwerten bestätigt.^[30,36,39,180] Damit stellt der Komplex **17b** eine Referenz für alle fünffach koordinierten Nickel(II)porphyrine dar und erlaubt die umfassende Charakterisierung der zugehörigen Koordinationsgleichgewichte. Die intramolekulare und intermolekulare Koordination der Porphyrine **17a–d** ist nach allen experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen vorrangig von der Geometrie der Brücke und weniger von den elektronischen Eigenschaften der Pyridineinheit abhängig.

Im dynamischen Gleichgewicht der intramolekularen Koordination des Komplexes **17c** in Lösung liegen die vierfach und die fünffach koordinierte Spezies annähernd zu gleichen Anteilen vor, die Koordinationsenthalpie ist klein ($\Delta H = -0.22 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Geometrie hat großen Einfluss auf die axiale Koordination. Damit erfüllt das Porphyrin **17c** alle Kriterien der Strukturauswahl und bietet hervorragende Voraussetzungen für die Realisierung der Schaltung nach dem Hair-Clip-Mechanismus.

Neben den Porphyrinen **17a–d** wurde die Bildung der 5,10-verbrückten Scramblingprodukte **40a–d** beobachtet, die teilweise isoliert und charakterisiert wurden (Abb. 7.8). Die Aufspaltung der CH_2 -Protonensignale in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erlaubt die Unterscheidung von den Komplexen **17a–d** und deutet auf eine Einschränkung der Ringinversion der Brücke in den Scramblingprodukten **40a–d** hin.

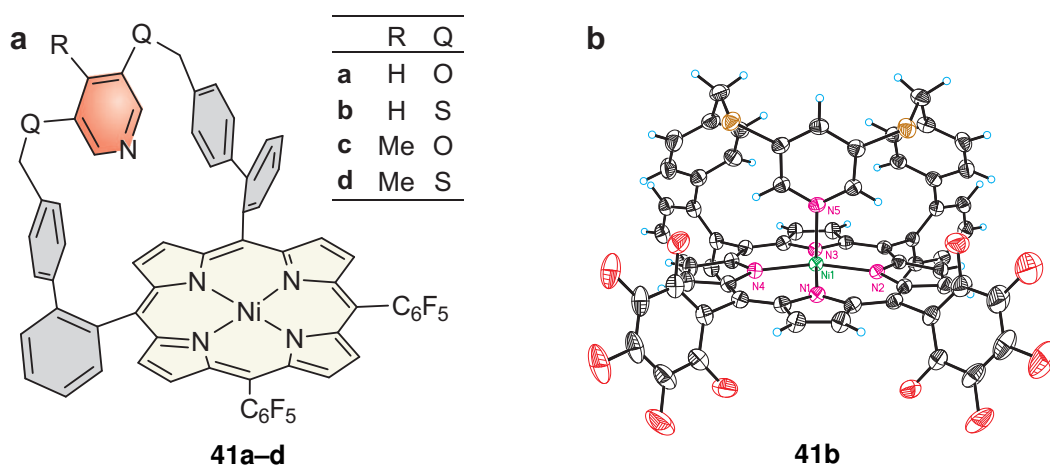
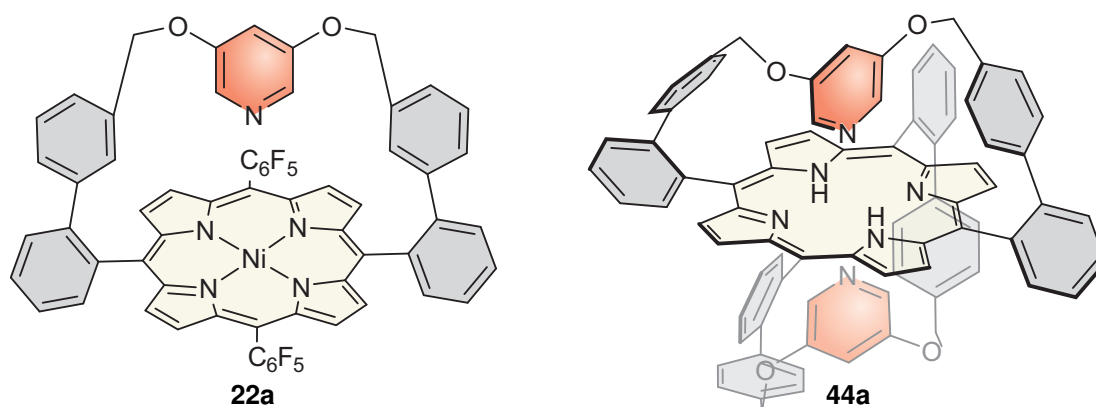


Abb. 7.8: Strukturen der 5,10-Scramblingporphyrine **41a–d** (a) und ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur des Porphyrins **41b** (b). ORTEP-Darstellung: Schwarz = Kohlenstoff, Blau = Wasserstoff, Grün = Nickel, Rot = Fluor, Pink = Stickstoff, Braun = Schwefel. ^[173]

Das doppelt überbrückte Porphyrin **44a** wurde als Rohprodukt erhalten, die anschließende Metallierung war jedoch nicht erfolgreich. Das *meta*-Substitutionsmuster der *meso*-Biphenyleinheit im ebenfalls dargestellten Porphyrin **22a** führt zu einer flexibleren Brücke durch zwei zusätzliche drehbare Einfachbindungen zur Einstellung des Metall-Ligand-Abstands verglichen mit den Porphyrinen **17a–d** (Abb. 7.9).



Ni

Abb. 7.9: Strukturen der flexibleren alternativen Hair-Clip-Porphyrin-Struktur **22a** und des doppelt überbrückten, metallfreien Porphyrins **44a**.

Die Drehung des *para*-substituierten Phenylrings in den Porphyrinen **17a–c** hat aufgrund der linearen Struktur keinen Einfluss auf den Metall-Ligand-Abstand im Gegensatz zur Rotation des *meta*-substituierten Phenylrings im Porphyrin **22a**. Die größere Flexibilität der Brücke im Porphyrin **22a** reduziert die Ringspannung im fünffach koordinierten high-spin-Zustand und führt dadurch zur verstärkten intramolekularen Koordination in Lösung (100 % high-spin-Anteil, CDCl_3 , 298 K) verglichen mit dem Porphyrin **17a** (10 % high-spin-Anteil, CDCl_3 , 298 K). Da keine Kontrolle der axialen Koordination durch die flexible Brücke des Porphyrins **22a** beobachtet wird, sind die Porphyrine **22a,b** und flexiblere Strukturen für die Umsetzung der Schaltung nach dem Hair-Clip-Mechanismus ungeeignet. Diese Beobachtung bestätigt die Flexibilität der Brücke als zentrales Kriterium der Strukturauswahl.

Trotz der niedrigen Koordinationsenthalpie der Porphyrine **17a,c** ($\Delta H_K = 2.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $-0.22 \text{ kcal mol}^{-1}$) wurde keine reversible Schaltung durch Licht bei Temperaturen von 143 K bis 298 K in Lösung, im Festkörper oder im Polymerfilm beobachtet. Das dynamische Gleichgewicht der intramolekularen axialen Koordination der Porphyrine **17a,c** im gesamten untersuchten Temperaturbereich deutet auf eine niedrige Energiebarriere (E_A) zwischen den Spinzuständen hin, die durch thermische Anregung überwunden wird. Daher folgt nach der Anregung eine schnelle Rückkehr ins thermodynamische Gleichgewicht, die bereits für Komplexe mit ausschließlich intermolekularen Liganden beobachtet wurde.^[50,51,94] Um die Koordination und die Dekoordination zu verlangsamen und den Einfluss der Energiebarriere zwischen den Spinzuständen zu erhöhen, wurden im Rahmen von Kooperationen Experimente zum Nachweis der Bistabilität der Porphyrine **17a–c** bei tiefen Temperaturen bis 4 K unter anderem auf Oberflächen durchgeführt.

Von GRUBER und KÖBKE wurden durch Sublimation der Porphyrine **17a–c** geordnete Inseln auf einer Silber(111)-Oberfläche [$\text{Ag}(111)$] erhalten und die Spinzustände der Komplexe mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*engl.* near-edge X-ray absorption fine struc-

ture spectroscopy) (NEXAFS) und Rastertunnelmikroskopie (*engl.* scanning tunneling microscopy) (STM) bestimmt. In Übereinstimmung mit den Experimenten in homogener Lösung wurden die Porphyrine **17a,c** als low-spin-Komplexe und das Porphyrin **17b** als high-spin-Komplex identifiziert. Durch einen Tunnelstrom wurden die Porphyrine **17a** und **17c** auf der Oberfläche [Ag(111), 4 K] selektiv und reversibel zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand geschaltet (Abb. 7.10).^[145]

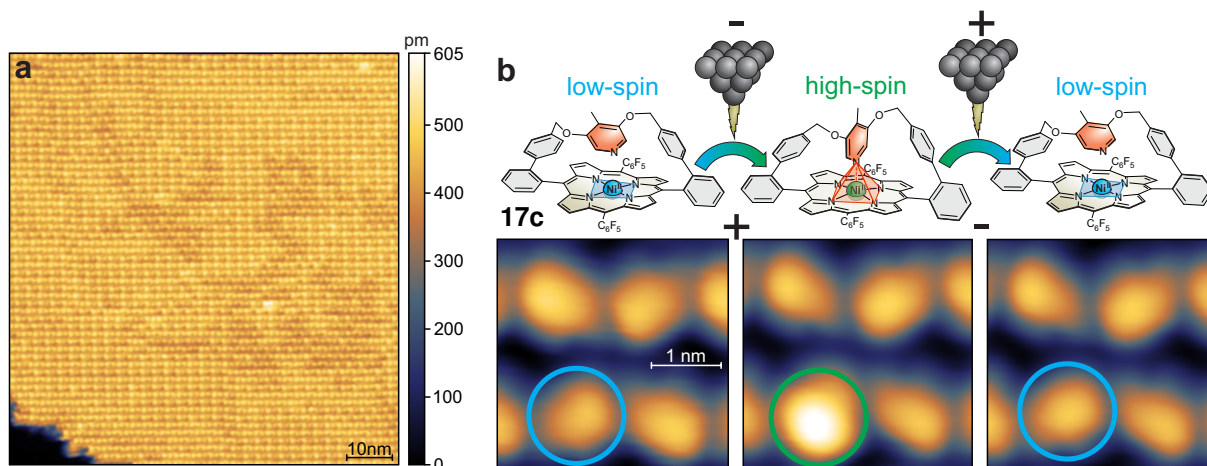


Abb. 7.10: Geordnete Insel des Porphyrins **17c** auf einer Silber(111)-Oberfläche [Ag(111)] **(a)** und reversible Schaltung des Spinzustands durch einen Tunnelstrom bei 4 K **(b)**. Die Spinzustände auf der Oberfläche wurden mittels NEXAFS und STM bestimmt. Die reversible Schaltung wird durch einen Tunnelstrom ausgelöst und der metastabile high-spin-Zustand ist für Tage stabil.^[145] Die STM-Bilder wurden von GRUBER und KÖBKE bereitgestellt und die Verwendung genehmigt.

Damit sind die Porphyrine **17a,c** die ersten reversiblen Spinschalter nach dem coordination-induced spin-state switch (CISSS) Mechanismus auf Oberflächen. Diese molekularen Spinschalter auf der Oberfläche eröffnen potentielle Anwendungen der Hair-Clip-Porphyrine auf dem Gebiet der Spintronik als Memristoren oder für den Aufbau von logischen Einheiten.

8 Kapitel 8

Ausblick

Der Einsatz der Rastertunnelmikroskopie (*engl.* scanning tunneling microscopy) (STM) führte in den vergangenen 20 Jahren zu einer Revolution in der Charakterisierung von Oberflächenreaktionen.^[203] Die Bildung von kovalenten^[204,205] und nicht-kovalenten^[206] Aggregaten auf Oberflächen wird mittels Rastertunnelmikroskopie (*engl.* scanning tunneling microscopy) (STM) mit submolekularer Auflösung abgebildet und einzelne Moleküle gezielt manipuliert.^[207–210] Reaktionen mit einzelnen Molekülen wurden durch Manipulation mit der STM-Spitze schrittweise durchgeführt.^[211–214] In jüngerer Zeit ist die Synthese von 1D- und 2D-Strukturen in den Fokus dieser Oberflächenchemie gerückt.^[215–217] Die Polymerisation von Monomeren zu einzelnen Polymersträngen oder 2D-Netzwerken wird thermisch,^[218,219] photochemisch^[204] oder durch Anregung mittels eines Strompulses induziert.^[220,221] Die Verwendung von Porphyrinen als Monomere erlaubt den Aufbau unterschiedlicher Aggregate, deren elektrische Leitfähigkeit und Wechselwirkung mit der Oberfläche für eine Reihe unterschiedlicher Anwendungen diskutiert wird.^[218,222–224] Die Verknüpfung der Porphyrine erfolgt meist durch eine metallvermittelte Kupplung wie der ULLMANN-^[225–227] oder GLASER-Kupplung^[228] oder durch die radikalische Dimerisierung nach homolytischer Dehalogenierung.^[217] Sowohl für die ULLMANN-Kupplung als auch für die radikalische Dimerisierung werden meist Brom- oder Iodderivate verwendet.

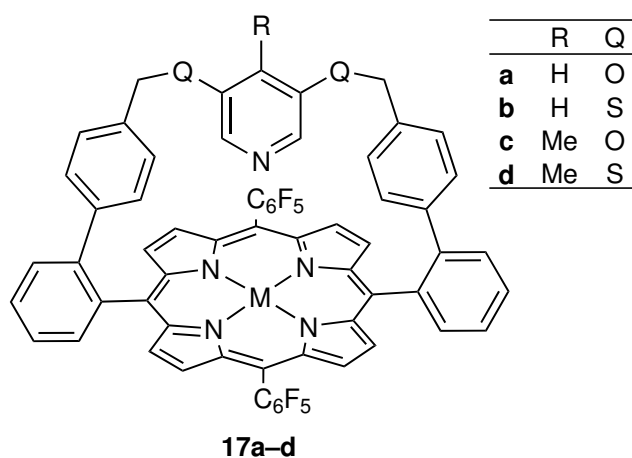


Abb. 8.1: Strukturen der Porphyrine **17a–d** für die reversible Spinschaltung durch axiale Koordination auf einer Silber(111)-Oberfläche.

Die gebildeten 2D-Strukturen der bisher publizierten Systeme verfügen außer über eine ausgehende Konjugation allerdings über keine spezifische Funktionalität und damit begrenzte Anwendungsmöglichkeiten. Die Verwendung von funktionalen Molekülen wie den schaltbaren Hair-Clip-Porphyrine **17a,c** (Abb. 8.1) ermöglicht die Synthese responsiver Aggregate mit Anwendungen in der Katalyse, Spintronik und Oberflächenfunktionalisierung.

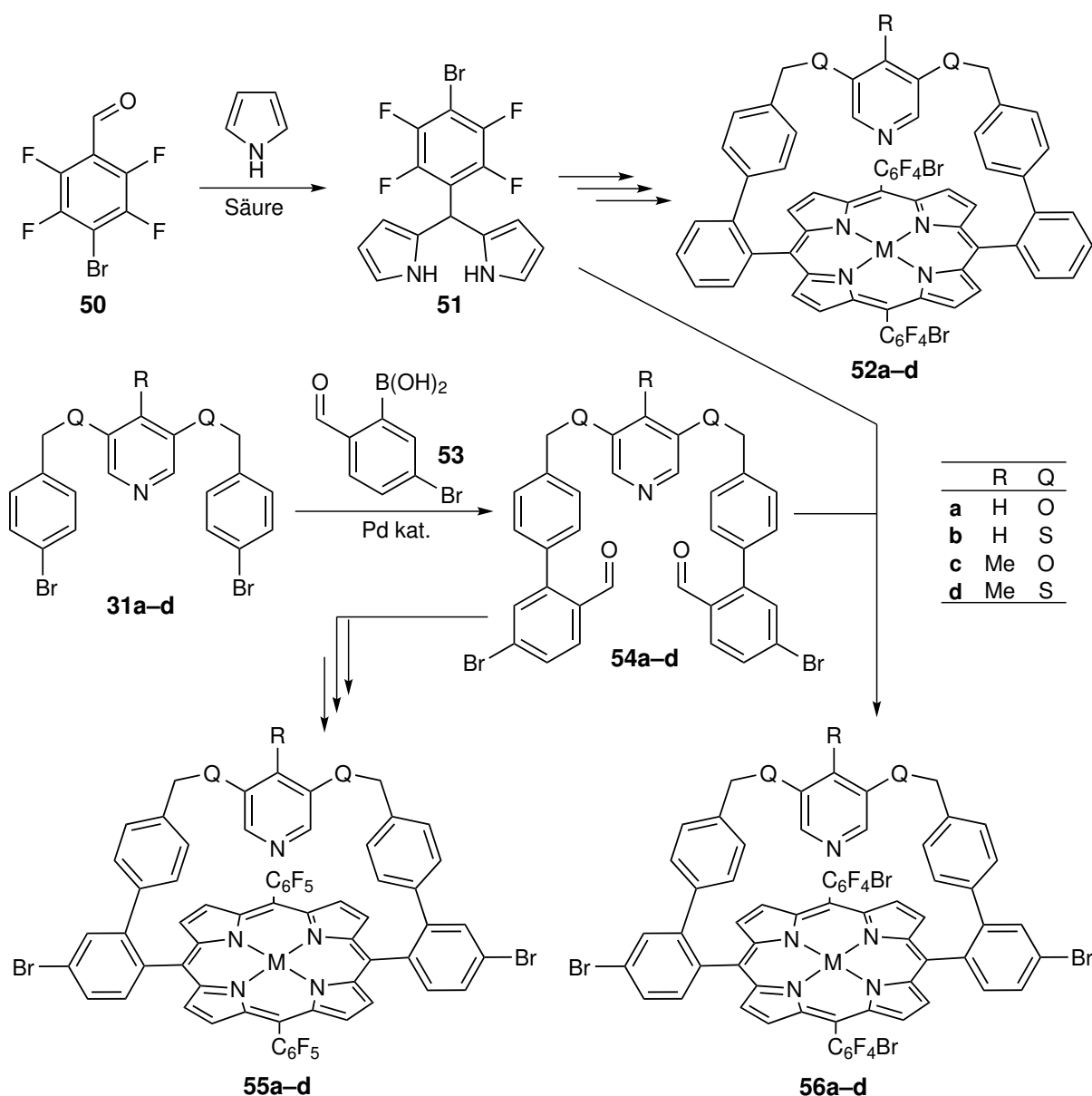


Abb. 8.2: Synthesepfad für die Darstellung bromierter Derivate der HCPs **17a-d**. Die benötigten Aldehyde **50** und **53** sind bekannt und können analog zu den unbromierten Aldehyden **39** und **32** eingesetzt werden.^[229,230] Die Porphyrine **52a-d**, **55a-d** und **56a-d** ermöglichen potentiell den Aufbau von logischen Einheiten durch ULLMANN-Kupplungen auf der Oberfläche.^[225-227]

Ein Ansatz für die Synthese dieser funktionalen Aggregate ist die Einführung von *para*-Bromsubstituenten in den *meso*-Phenylgruppen der HCPs **17a–c** für eine anschließende ULLMANN-Kupplung. Die *para*-Bromderivate **52a–d**, **55a–d** und **56a–d** können nach dem etablierten Dialdehydansatz (Abschnitt 4.2) dargestellt werden (Abb. 8.2).

Der benötigte Benzaldehyd **50**^[229] und die Boronsäure **53**^[230] sind bekannt und können unter den etablierten Bedingungen, analog zu den unbromierten Aldehyden **39** und **32**, eingesetzt werden. Die Porphyrine **52a–d**, **55a–d** und **56a–d** ermöglichen die Synthese von 1D- oder 2D-Polymerstrukturen mit integrierter magnetischer Schaltbarkeit. Vergleichbare Systeme werden für die Anwendungen in der Spintronik diskutiert.^[231–233] Bei einer Wechselwirkung der Schalter untereinander, die durch die Struktur des gebildeten Makromoleküls beeinflusst wird, wäre der Aufbau logischer Einheiten in einer Monolage möglich (Abb. 8.3).

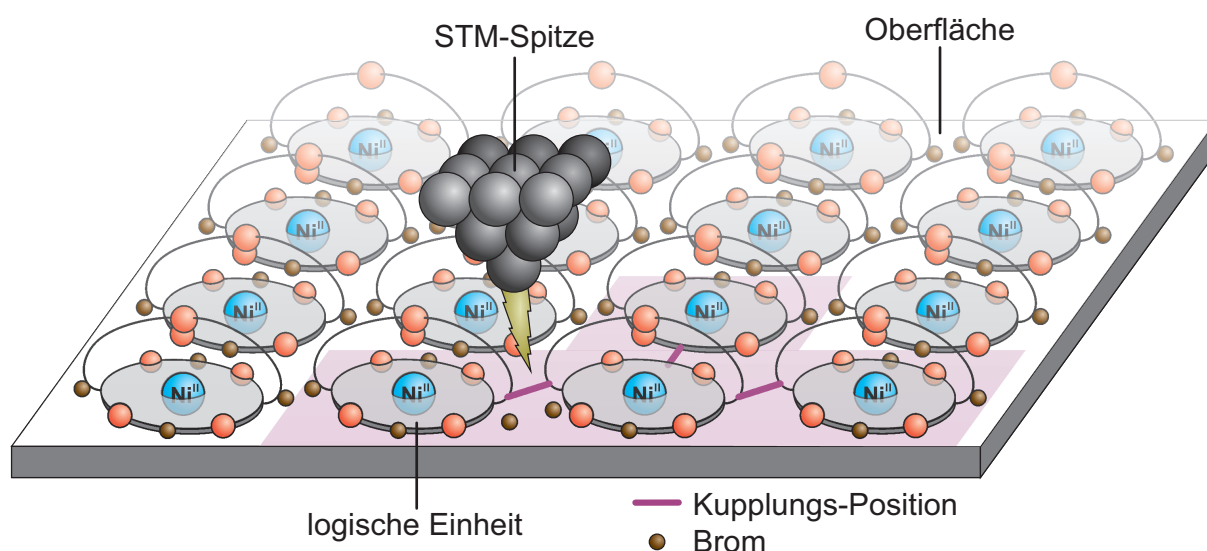


Abb. 8.3: *In situ* Synthese logischer Einheiten durch ULLMANN-Kupplung auf einer Oberfläche. Die Kupplung erfolgt selektiv durch Anregung der bromierten Porphyrine **52a–d**, **55a–d** oder **56a–d** mit einem Tunnelstromimpuls.

Die präorganisierten Komplexe werden durch gezielte Anregung mit der STM-Spitze zur Reaktion gebracht und die logischen Einheiten schrittweise aufgebaut. Dieser Prozess wäre vergleichbar mit der zur Herstellung von Mikroprozessoren verwendeten Photolithographie. Zudem kann die Bandbreite potentieller Anwendungen durch unterschiedliche Metallzentren in den Porphyrinen auch auf Bereiche wie die gesteuerte heterogene Katalyse erweitert werden.^[216]

Die Realisierung der Photoschaltung in homogener Lösung bei Raumtemperatur nach dem Hair-Clip-Mechanismus erfordert die Synthese weiterer Porphyrine. Die Ergebnisse des Me-O-HCP **17c** zeigen, dass die ausgewählte Leitstruktur **17** die gestellten Anforderungen erfüllt, die Barriere zwischen den Spinzuständen jedoch zu niedrig ist. Durch Verwendung einer starrereren Brücke wird potentiell die Koordination des axialen Liganden stärker durch die Konformation des Porphyrins beeinflusst. Der Aufbau der Brücke ausgehend von einem Terphenyl

erhöht deren Rigidität verglichen mit der Struktur **17**. Die Flexibilität der Brücke hat massiven Einfluss auf die intramolekulare Koordination des axialen Liganden, da eine flexiblere Brücke zu einer reduzierten Ringspannung im high-spin-Zustand führt und damit die Koordination begünstigt (Abschnitt 6.2). Die Verwendung einer weniger flexiblen Brücke erhöht den Einfluss der Porphyrinkonformation auf die Koordination des Liganden und sollte damit eine ausreichende Barriere zwischen den Spinzuständen erzeugen.

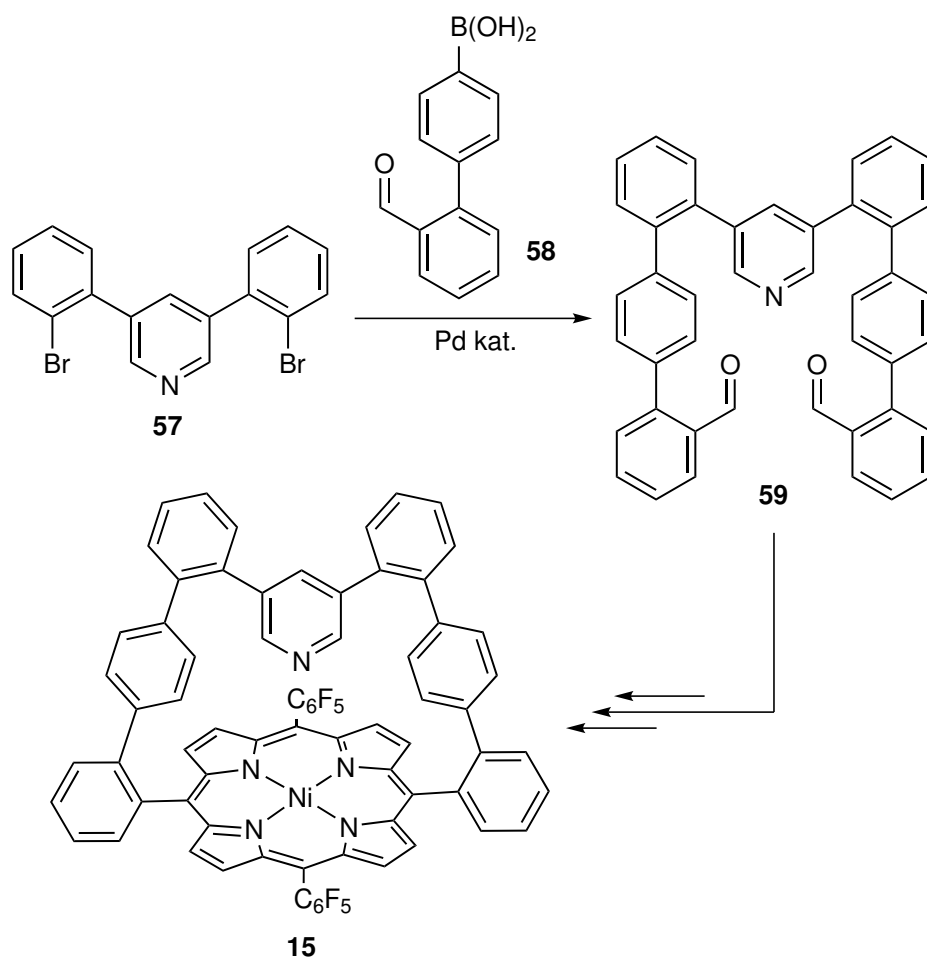


Abb. 8.4: Ansatz zur Synthese des Terphenylporphyrins **15** zur Umsetzung der Schaltung nach dem Hair-Clip-Mechanismus. Die Terphenyleinheit reduziert die Bewegungsfreiheit der Pyridineinheit in der Brücke verglichen mit den HCPs **17a–d**. Die starrere Struktur sollte zu einer stärkeren Wirkung der Porphyrinkonformation auf die axiale Koordination führen und die Schaltung in Lösung durch Licht ermöglichen.

Die mittels DFT berechnete Komplexbildungsenergie des Terphenyl-Hair-Clips **15** beträgt $-2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) und entspricht damit den Werten der HCPs **17a–d** (Abb. 8.4). Eine Auswahl unterschiedlicher Diphenylpyridine ähnlich dem Pyridin **57** ist bekannt.^[234–236] Die Synthese dieser Diphenylpyridine erfolgt aus geeigneten Aldehyden, die vielfältige Substitutionsmuster erlauben.^[237]

Das Terphenylaldehyd **59** kann durch Kreuzkupplung des Dibrompyridins **57** mit der Bo-

ronsäure **58** erhalten werden (Abb. 8.4).^[238] Alternativ verstärken *meso*-Thiophen- und *meso*-Furan-Substituenten die Deformation des Porphyrins im LS-Zustand durch Vergrößerung des Winkels zwischen Porphyrin und Brücke. Die fünfgliedrigen Heterozyklen wurden bereits für die Synthese unterschiedlicher Porphyrine eingesetzt und führen zu neuen elektronischen und konformationellen Eigenschaften der Makrozyklen.^[125–127,129,132,226,239] Die Geometrie des Fünfrings führt zu einem vergrößerten Winkel (72°) zwischen der Porphyrinebene und der Brücke, die die konformationelle Wechselwirkung zwischen Brücke und Porphyrin verstärkt (Abb. 3.2).

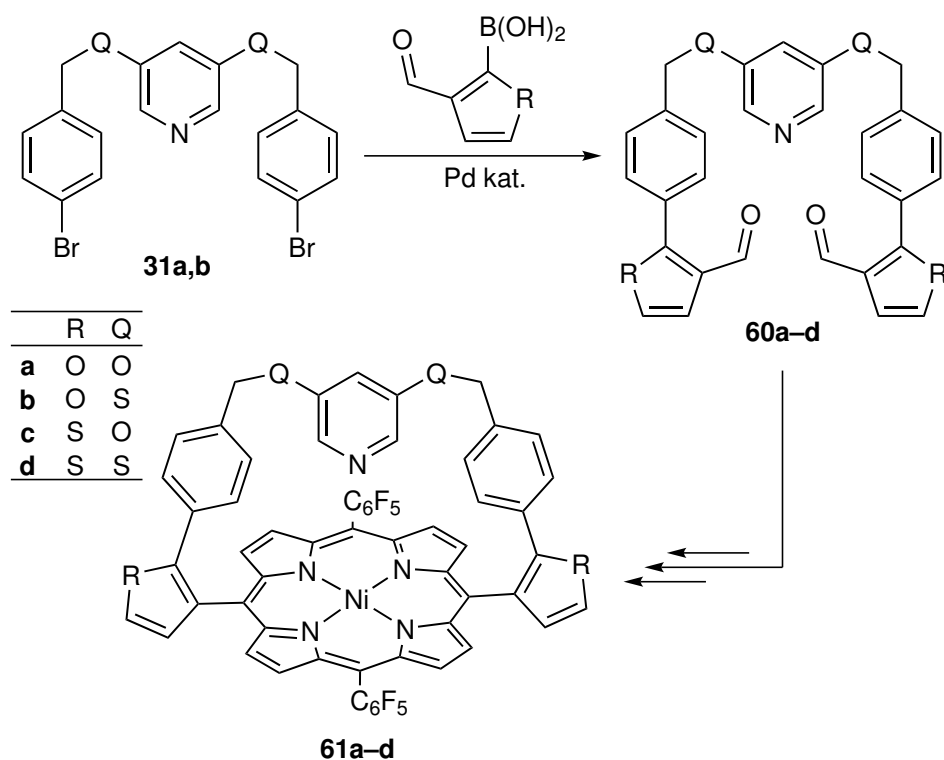


Abb. 8.5: Ansatz für die Synthese der *meso*-Furan-Porphyrine **61a,b** und der *meso*-Thiophen-Porphyrine **61c,d**. Der fünfgliedrige Heterozyklus in der *meso*-Position vergrößert den Winkel zwischen Porphyrin und Brücke und sollte zu einer verstärkten Verzerrung des Porphyrins im low-spin-Zustand führen. Dadurch wird der geometrische Unterschied zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand vergrößert und die Barriere zwischen den Spinzuständen erhöht. Die Zahl der Freiheitsgrade für die Bewegung der Pyridineinheit bleibt bei dieser Struktur gleich verglichen mit den Porphyrinen **17a–d**.

Die Aldehyde **60a–d** können ausgehend von den bekannten Dibromiden **31a,b** durch Kreuzkupplung mit den entsprechenden Heterozyklen erhalten werden.^[240] Die Synthesen der Porphyrine **61a–d** erfolgen mit dem Dipyromethan **34** analog zu den Komplexen **17a,b** (Abb. 8.5). Die stark verzerrte Geometrie des low-spin-Zustands des Komplexes **61b** sowie die geringe Komplexbildungsenergie ($-1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) und die gleich-

bleibende Zahl an Freiheitsgraden verglichen mit dem 5,15-(2'-(4''-(3''',5''')-Pyridinyl)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin **17b** (Abschnitt 3.6) sollte die Barriere zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand erhöhen. Die Porphyrine **15** und **61b** können durch erhöhte Rigidität der Brücke oder die Verzerrung der low-spin-Struktur die Schalteigenschaften verbessern, zwei Ansätze die auch in einer Struktur kombiniert werden können.

Diese Spinschalter, die auf dem Prinzip der intramolekularen Rückkopplung zwischen Spinzustand und Geometrie beruhen und bei Raumtemperatur auch in Lösung bistabil sind, würden eine neue Klasse photochromer molekularer Schalter definieren mit potentiellen Anwendungen auf den Gebieten der molekularen Elektronik und der medizinischen Bildgebung.

9 Experimenteller Teil

9.1 Chromatographie

9.1.1 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie zur Bestimmung der R_f -Werte wurde mit diversen Laufmittelgemischen auf ALUGRAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄ Aluminium-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel durchgeführt. Die Position der aromatischen Substanzen wurde unter UV-Licht (254 nm und 366 nm) bestimmt.

9.1.2 Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte mit destillativ gereinigten Lösungsmitteln, die dem Laborbestand entnommen wurden, über Kieselgel 60 (0.040 mm bis 0.063 mm) der Fa. Merck.

9.1.3 Automatische Flash-Chromatographie

Die flash-chromatographische Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte mit destillativ gereinigten Lösungsmitteln über Biotage® SNAP Ultra (HP-Sphere™ 25 µm, 25 g bis 100 g) Kartuschen in der Isolera One der Fa. Biotage®. Die Detektion der Substanzen erfolgte anhand der Absorption (254 nm und 280 nm) mittels des integrierten UV-Detektors (200 nm bis 400 nm). R_f -Werte mit Angabe des Laufmittelgemisches wurden mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt, R_f -Werte ohne diese Angabe wurden aus dem Chromatogramm bestimmt.

9.2 Verwendete Geräte

9.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-spektroskopischen Messungen wurden mit dem Hochleistungs-UV-Vis-Spektrometer Lambda 650 der Fa. Perkin Elmer in suprasil Quarzglasküvetten der Fa. Hellma mit einer Schichtdicke von 10 mm (Hellma QS-110) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind für das jeweilige Spektrum angegeben. Die Temperatur betrug sofern nicht anders

angegeben 25 °C. UV-Vis-Spektren im Tief- und Hochtemperaturbereich wurden mit dem Kryostat OptistatDN mit der Temperaturkontrolleinheit MercuryiTC der Fa. Oxford Instruments gemessen ($T = 77 \text{ K}$ bis 500 K , $\Delta T_{10 \text{ min}} = 0.1 \text{ K}$).

9.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren (IR-Spektren) wurden mit dem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) Spektrum 100 mit Totalreflektionseinheit (*engl.* attenuated total reflection, ATR) der Fa. Perkin Elmer gemessen. Die beobachteten Banden wurden nach ihrer relativen Intensität in die Kategorien weak (w), medium (m), strong (s) und very strong (vs) eingeordnet.

9.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanzspektren (*engl.* nuclear magnetic resonance, NMR) der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{19}F wurden mit den in Tabelle 9.1 angegebenen NMR-Spektrometern der Fa. Bruker gemessen. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von zweidimensionalen (2D) Spektren mit den Methoden $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC. Die Proben wurden in den in Tabelle 9.2 angegebenen deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero und Fa. VWR gelöst. Die Lösungsmittel enthielten teilweise Tetramethylsilan (TMS) für die interne Referenzierung (jeweils angegeben). Spektren ohne TMS wurden auf das Signal der Protonen des unvollständig deuterierten Lösungsmittelanteils nach FULMER *et al.* referenziert. ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach FULMER *et al.* auf das in Tabelle 9.2 angegebene Lösungsmittelsignal referenziert.^[241]

Deuteriertes Chloroform (CDCl_3) wurde vor jeder Verwendung über basisches Aluminiumoxid filtriert. Den Proben der Nickel(II)porphyrine **17a–d**, **22a**, **41b,d** wurde TFA zugesetzt und beim jeweiligen Spektrum angegeben. Durch die Protonierung des Pyridinstickstoffs wird die intramolekulare Koordination unterbunden und das diamagnetische LS-Spektrum erhalten.

Die Multiplizität der Signale wurde mit Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Dublett von Dubletts (dd), Triplett von Dubletts (td) und Multipllett (m) bezeichnet.

Die Porphyrine **17d**, **22a**, **37d**, **40b**, **40d**, **41b**, **41d**, **49a** verfügen über eine definierte Ober- und Unterseite, die chemisch nicht äquivalent sind und durch die eingeschränkte Rotationsfreiheit der Pentafluorphenyleinheiten zu einer Aufspaltung der ^{19}F -NMR-Signale führen. Die ^{19}F -NMR-Signale wurden den Positionen *ortho* (o), *meta* (m) und *para* (p) zugeordnet, auf die Zuordnung zu den zwei Hemisphären des Porphyrins wurde verzichtet. War eine eindeutige Zuordnung der α - ^{13}C , β - ^{13}C und β - ^1H -Signale über Kopplungen nicht möglich, wurde die jeweilige Position mit $C_{\alpha/\beta}$ und $C_{\beta}H$ angegeben.

Erwartete Signale (^1H und ^{13}C), die aufgrund schneller Relaxation oder geringer Probenkonzentration nicht beobachtet wurden, sind nach der Auswertung des jeweiligen Spektrums an-

gegeben. Insbesondere die Resonanzen der ^{13}C -Kohlenstoffe in den metallfreien Porphyrinen sowie in allen C_6F_5 -*meso*-Substituenten sind betroffen.

Tab. 9.1: Verwendete NMR-Spektrometer der Fa. Bruker für die Messung der 1D- und 2D-NMR-Spektren der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{19}F .

Gerätebezeichnung	^1H -NMR / MHz	^{13}C -NMR / MHz	^{19}F -NMR
Bruker AC200	200		
Bruker DRX500	500	126	471
Bruker AV600	600	151	

Tab. 9.2: Verwendete deuterierte Lösungsmittel der Fa. Deutero und Fa. VWR teilweise unter Zusatz von TMS als internen Standard.

Lösungsmittel	^1H -NMR / ppm	^{13}C -NMR / ppm	Deuterierungsgrad / %
CDCl_3	7.26	77.16	99.8
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.05	29.84	99.8
Toluol- d_8	2.08	20.43	99.0
TMS	0.00	0.00	0

9.2.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der Feststoffe wurden mit dem Vario Micro Cube der Fa. Elementar gemessen. Bestimmt wurden die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel.

9.2.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der Feststoffe wurden mit einseitig offenen Schmelzpunktröhrchen in dem Melting Point M 560 der Fa. Büchi gemessen, in $^\circ\text{C}$ angegeben und unkorrigiert übernommen.

9.2.6 Massenspektrometrie

Die Elektronenionisations (EI) Massenspektren (MS/HRMS) wurden mit einem AucCTOF 4GCV Massenspektrometer der Fa. Jeol gemessen. Die Sublimation der Substanzen erfolgte bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar und Temperaturen von bis zu 500°C . Die Ionisation erfolgte mit einer Energie von 70 eV. Als interne Referenz für die Referenzierung der hochaufgelösten (*engl.* high resolution, HR) Massenspektren wurden Perfluorkerosin und zugehörige Fragmente verwendet. Die Massenseparation erfolgt mittels eines Flugzeitmassenseparators (*engl.* time of flight, ToF). Bei der Messung metallfreier Porphyrine wurde bei allen Messungen die Einlagerung von Kupfer beobachtet. Wurde ausschließlich das metallierte Derivat beobachtet, ist die entsprechende

Masse bei der Auswertung angegeben. Alle verwendete Analytik beweist, dass die Metallierung ausschließlich bei der Messung mit dem angegebenen MS-Spektrometer auftritt.

Die *engl.* matrix assisted laser desorption/ionization Massenspektrometrie (MALDI-MS) wurde mit dem Spektrometer Biflex III der Fa. Bruker-Daltonics mit einer Beschleunigungsspannung von 19 kV und einer Laserwellenlänge von 337 nm durchgeführt. Als Matrix wurde 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

9.2.7 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe NÄTHER mit einem Image Plate Diffraction System IPDS-2 der Fa. STOE & CIE mit Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm gemessen. Die Kristallstrukturen wurden unter Verwendung der Software SHELXT^[242] gelöst und gegen F^2 verfeinert mittels SHELXL-2014.^[243] Alle C-H-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen modelliert. Alle Kristallstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe NÄTHER erhalten und gelöst.^[72,145,174]

9.3 Titrationsen

Die UV-Vis-Titrationsen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten der axialen Koordination externer Liganden (K_2) sowie zur Protonierung durch TFA wurden mit den unter Abschnitt 9.2.1 aufgeführten Geräten durchgeführt. Verwendet wurden Toluol (extra dry, 99.85 %), Trifluoressigsäure (*engl.* trifluoro acetic acid) (TFA) (99 %), Piperidin (99.5 %) und Pyridin (>99.5 %). Lösungen wurden in 50 mL bzw. 100 mL Maßkolben mit eingewogenen Substanzen angesetzt (Tab. 9.3).

Tab. 9.3: Einwaagen und Konzentrationen der zur Titration verwendeten Stammlösungen.

Substanz	m / mg	n / μ mol	V / mL	$c_{\text{Stamm}} / \mu\text{M}$
NiTPPF ₁₀ 5	10.84	12.73	100	127.3
O-HCP 17a	6.58	5.79	50	115.6
Me-O-HCP 17c	7.98	6.93	50	138.5
S-HCP 17b	12.84	10.97	100	109.7
TFA	525	4604	50	92089
	52.5	460.4	50	9208.9

Die für die Probenpräparation verwendeten Volumina der Stammlösungen der Porphyrine **5**, **17a–c**, Liganden (Pyridin, Piperidin), Säure (TFA) und Lösungsmittel wurden mit Mikropipetten (Fa. Eppendorf, 100 μ L oder 1000 μ L) oder Mikroliterspritzen (Fa. Hamilton, 10 μ L) abgemessen.

9.3.1 Auftragungen zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der HCPs 17a–c

Die Extinktionskoeffizienten der Porphyrine **5** und **17a–c** wurden bestimmt als Steigung des linearen Fits an die Absorptionen mehrerer Lösungen unterschiedlicher Konzentration (Abb. 5.8 und 9.1 bis 9.3).

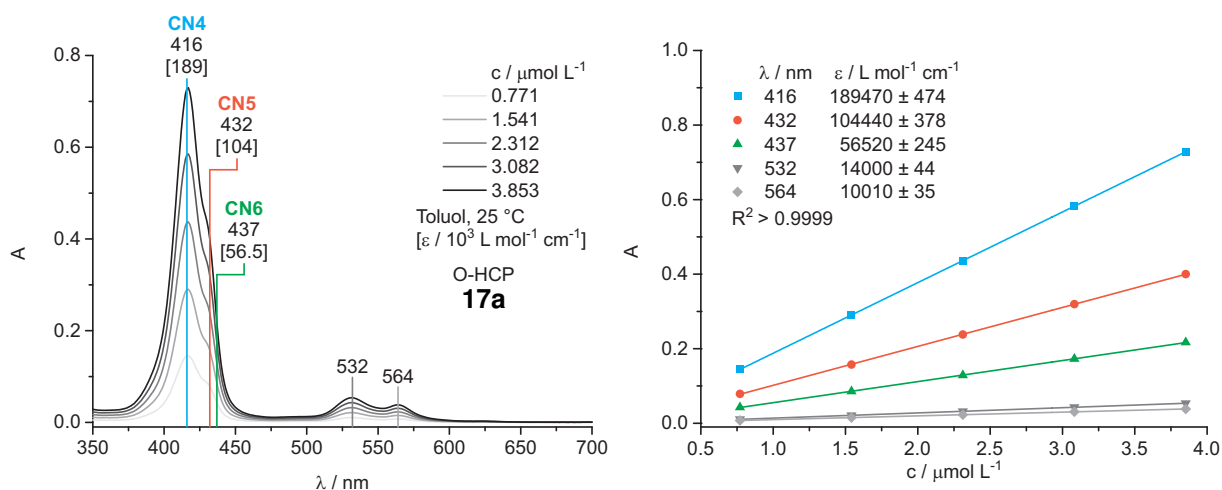


Abb. 9.1: Spektren (links) und linearer Fit (rechts) zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des O-HCP **17a** (Toluol, 25 °C).

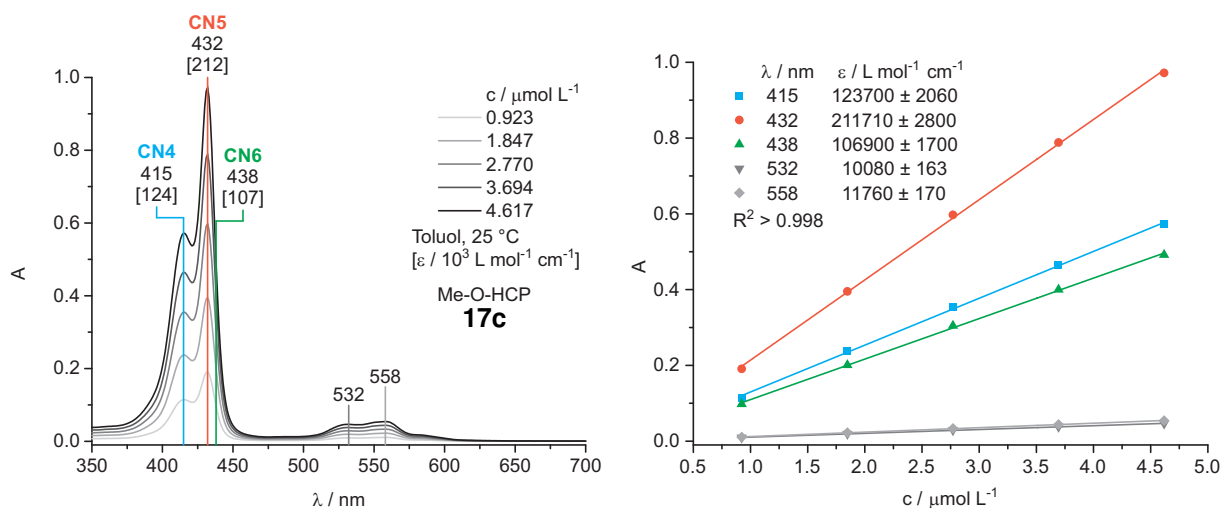


Abb. 9.2: Spektren (links) und linearer Fit (rechts) zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des Me-O-HCP **17c** (Toluol, 25 °C).

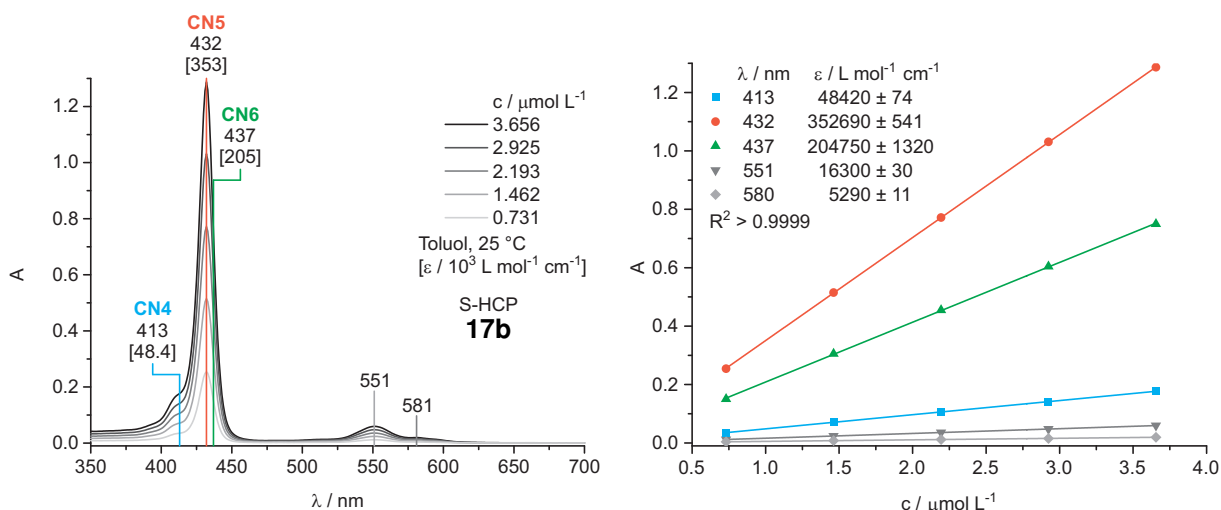


Abb. 9.3: Spektren (links) und linearer Fit (rechts) zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des S-HCP **17b** (Toluol, 25 °C).

Die Extinktionskoeffizienten der CN4-, CN5- und CN6-Spezies wurden aus dem dynamischen Gleichgewicht der intramolekularen Koordination extrapoliert (Abschnitt 5.3.2) und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

9.3.2 Methodik der Titrationsen

Zunächst wurde eine Lösung bekannter Startkonzentration ($[\text{Porphyrin}]_0$) in einer sauberen und trockenen Quarzglaszuvette (Abschnitt 9.2.1) angesetzt. Die Konzentration der Ausgangslösung wurde in Abhängigkeit der erwarteten Endabsorption gewählt, im Allgemeinen wurden zwischen 50 μL und 100 μL Porphyrinstammlösung verwendet und mit Toluol auf 3 mL aufgefüllt. Von jeder Startlösung wurde ein Spektrum vor der Zugabe des Titranden gemessen. Anschließend wurde schrittweise der Titrand (Ligand oder TFA) hinzugefügt, die Probe durch Schütteln (3 bis 5 Drehungen) vermischt und anschließend ein Spektrum gemessen. Die auftretende Verdünnung durch die Zugabe des Titranden wurde ausgehend vom zugesetzten Volumen für die Fits korrigiert. Weitere systematische Fehler wie das Verdampfen des Lösungsmittels und Probenverlust durch das Öffnen der Zuvette wurden nicht korrigiert.

Mehrere Titrationsversuche mit anderen Methoden (z.B. Leeren und Befüllen der Zuvette bei jedem Titrationschritt) führten zu erheblichen statistischen Fehlern und einem drastisch erhöhten Materialverbrauch. Daher wurde die zuvor beschriebene Methode für alle folgenden Titrationsen angewendet.

In den Tabellen 9.6 bis 9.14 sind die Zusammensetzungen und Absorptionen ($A_{\lambda_{\text{max}}}$) der verwendeten Lösungen zusammengefasst.

9.3.3 Zusammensetzungen der Titrationschritte der NMR- und UV-Vis-Titrationsen

NMR-Titrationsen der Pyridine 12 und 33a mit TFA

Tab. 9.4: Untersuchte Pyridin/TFA-Verhältnisse bei konstanter Pyridinkonzentration ($[\text{Py}]_0 = 105 \text{ mM}$) (500 MHz, Toluol- d_8 , 298 K). Ausgewertet wurde die Verschiebung der *ortho*-Pyridinprotonensignale (δ_{ortho}). Die Assoziationskonstante ($K_1 = 82.4 \text{ M}^{-1}$) sowie die Gleichgewichtsverteilung der Spezies ($[\text{Py}]$, $[\text{PyH}]^+$) wurden mittels nichtlinearer Regression durch das EST bestimmt.

[TFA] ₀ / M	Eq. TFA	δ_{ortho} / ppm		Verteilung / %	
		obs	Fit	[Py]	[PyH] ⁺
0.00	0.0	8.47	8.47	100	0
0.05	0.5	8.23	8.25	58	42
0.11	1.0	8.08	8.09	28	72
0.16	1.5	8.02	8.02	15	85
0.21	2.0	7.99	7.99	9	91
0.32	3.0	7.97	7.97	5	95
0.42	4.0	7.96	7.96	4	96

Tab. 9.5: Beobachtete Verschiebungen der *ortho*-Pyridinprotonensignale (δ_{ortho}) und CH₂-Protonensignale (δ_{CH_2}) bei konstanter Pyridinkonzentration ($[\text{py}]_0 = 173 \text{ mM}$) (500 MHz, Toluol- d_8 , 298 K) unter Zugabe von TFA.

[TFA] ₀ / M	Eq. TFA	δ_{ortho} / ppm	δ_{CH_2} / ppm
0.000	0.0	8.28	3.30
0.017	1.0	7.88	3.22
0.026	1.5	7.87	3.23
0.035	2.0	7.86	3.24
0.043	2.5	7.85	3.25
0.052	3.0	7.84	3.28
0.069	4.0	7.85	3.32
0.087	5.0	7.87	3.35
0.173	10.0	7.88	3.38
0.260	15.0	7.87	3.38
0.346	20.0	7.86	3.38
1.854	124.9	7.8	3.37

UV-Vis-Titrationsen der Porphyrine 17a–c mit TFA

Tab. 9.6: Konzentrationen und Absorptionen ($A(417\text{ nm}, 432\text{ nm})$) der Titration von O-HCP 17a mit TFA.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{417}	A_{432}
3.000	2.697	0	0	0.50764	0.2780
3.001	2.696	3	1	0.51157	0.26836
3.002	2.695	6	2	0.51645	0.25641
3.004	2.693	12	5	0.52543	0.23544
3.006	2.691	18	7	0.53262	0.21817
3.008	2.690	24	9	0.53822	0.20567
3.010	2.688	31	11	0.5432	0.19502
3.015	2.683	46	17	0.5503	0.17723
3.020	2.679	61	23	0.55383	0.16651
3.025	2.674	76	28	0.55612	0.15895
3.030	2.670	91	34	0.55759	0.15335
3.035	2.666	106	40	0.55798	0.14918
3.040	2.661	121	46	0.55854	0.14619
3.041	2.660	151	57	0.5602	0.14208
3.042	2.660	182	68	0.56128	0.13915
3.045	2.657	272	102	0.56235	0.13321
3.048	2.654	363	137	0.56229	0.12983
3.055	2.648	573	216	0.56061	0.12621
3.065	2.640	871	330	0.55756	0.12354
3.075	2.631	1168	444	0.55476	0.12227
3.090	2.618	1609	615	0.55167	0.12114

Tab. 9.7: Konzentrationen und Absorptionen ($A(415\text{ nm}, 432\text{ nm})$) der Titration von Me-O-HCP 17c mit TFA.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{415}	A_{432}
3.000	2.770	0	0	0.34074	0.60557
3.001	2.769	3	1	0.34043	0.60341
3.002	2.769	6	2	0.34075	0.60213
3.003	2.768	9	3	0.39742	0.4879
3.004	2.767	12	4	0.44954	0.38303
3.005	2.766	15	6	0.47996	0.32184
3.006	2.765	18	7	0.50057	0.27937
3.007	2.764	21	8	0.51375	0.25226
3.008	2.763	24	9	0.52593	0.228
3.009	2.762	28	10	0.53376	0.21106
3.010	2.761	31	11	0.54075	0.19652
3.011	2.760	34	12	0.54654	0.18432
3.012	2.759	37	13	0.55116	0.17521
3.013	2.758	40	14	0.55381	0.16969
3.014	2.758	43	16	0.55591	0.16507
3.016	2.756	49	18	0.55986	0.15509
3.018	2.754	55	20	0.56296	0.1484
3.020	2.752	61	22	0.56484	0.14307
3.025	2.748	76	28	0.56754	0.13383
3.030	2.743	91	33	0.56902	0.12846
3.040	2.734	121	44	0.56898	0.12169
3.041	2.733	151	55	0.56938	0.11894
3.042	2.732	182	66	0.56931	0.11709
3.044	2.730	242	89	0.56888	0.11478
3.050	2.725	423	155	0.56707	0.11191
3.060	2.716	722	266	0.56468	0.11065
3.070	2.707	1020	377	0.56261	0.11018
3.100	2.681	1901	709	0.55608	0.10904
3.130	2.655	2766	1042	0.55065	0.10842

Tab. 9.8: Konzentrationen und Absorptionen (A_{413} nm, A_{432} nm) der Titration von S-HCP **17b** mit TFA.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{413}	A_{432}
3.000	2.559	0	0	0.12361	0.89644
3.001	2.559	2163	845	0.13257	0.87933
3.002	2.558	6487	2536	0.25198	0.64497
3.003	2.557	10808	4227	0.38931	0.37529
3.004	2.556	15126	5918	0.46013	0.2359
3.005	2.555	19441	7609	0.49058	0.17641
3.006	2.554	23753	9299	0.50816	0.1423
3.007	2.553	28063	10990	0.5178	0.12417
3.008	2.553	32370	12681	0.52409	0.11324
3.009	2.552	36673	14372	0.52775	0.10664
3.010	2.551	40974	16062	0.52917	0.10345
3.011	2.550	45272	17753	0.53156	0.10056
3.012	2.549	49567	19444	0.53288	0.09836
3.013	2.548	53860	21135	0.53378	0.09733
3.014	2.548	58149	22826	0.53431	0.09628
3.015	2.547	62436	24516	0.53528	0.09563
3.016	2.546	66720	26207	0.53601	0.09481
3.017	2.545	71000	27898	0.53695	0.09424
3.018	2.544	75279	29589	0.53713	0.09416
3.020	2.542	85961	33816	0.53746	0.09308
3.023	2.540	96627	38043	0.53777	0.09254
3.025	2.538	107274	42270	0.53772	0.09252
3.028	2.536	117904	46497	0.53754	0.09207
3.030	2.534	128517	50724	0.53752	0.09188
3.040	2.525	170792	67632	0.53639	0.09091
3.050	2.517	212790	84539	0.53534	0.09024

UV-Vis-Titrationsen der Porphyrine 5, 17a–c mit Piperidin
Tab. 9.9: Konzentrationen und Absorptionen (A_{411} nm, 426 nm, 431 nm) der Titration von NiTPPF₁₀ **5** mit Piperidin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{411}	A_{426}	A_{431}
3.000	3.395	0	0	0.77963	0.20385	0.10914
3.001	3.394	3373	994	0.77207	0.21324	0.12007
3.003	3.392	10113	2981	0.75549	0.23503	0.14668
3.005	3.390	16844	4969	0.73608	0.25942	0.17968
3.010	3.384	33632	9938	0.68142	0.32397	0.27581
3.020	3.373	67042	19876	0.56412	0.4514	0.48506
3.030	3.362	100231	29814	0.46848	0.54761	0.65638
3.040	3.351	133201	39752	0.39837	0.61367	0.7821
3.050	3.340	165956	49690	0.34942	0.65802	0.87047
3.060	3.329	198496	59628	0.32256	0.6809	0.91673
3.070	3.318	230825	69566	0.29567	0.70287	0.9645
3.080	3.307	262943	79504	0.27499	0.71878	1.0009
3.090	3.297	294854	89442	0.25992	0.7295	1.02666
3.100	3.286	326558	99381	0.24834	0.73656	1.04518
3.110	3.275	358059	109319	0.24003	0.74162	1.05849
3.120	3.265	389358	119257	0.23291	0.74372	1.06563
3.130	3.254	420457	129195	0.22695	0.74672	1.07441
3.140	3.244	451358	139133	0.22182	0.74876	1.08223
3.150	3.234	482062	149071	0.21721	0.74991	1.08748
3.160	3.224	512573	159009	0.21347	0.75122	1.09261
3.170	3.213	542891	168947	0.21057	0.75114	1.09471
3.180	3.203	573018	178885	0.20817	0.75084	1.09534
3.190	3.193	602956	188823	0.20562	0.75028	1.09724
3.200	3.183	632707	198761	0.20347	0.75041	1.09848
3.220	3.163	691655	218637	0.19934	0.74782	1.09755
3.240	3.144	749875	238513	0.19637	0.7448	1.09496
3.260	3.125	807381	258389	0.19362	0.74232	1.09366
3.280	3.106	864185	278265	0.19101	0.7394	1.08999
3.300	3.087	920301	298142	0.18917	0.73643	1.08678
3.350	3.041	1057659	347832	0.18443	0.7271	1.07439
3.400	2.996	1190978	397522	0.18056	0.7174	1.06037
3.450	2.953	1320432	447212	0.17695	0.70808	1.04654
3.500	2.910	1446187	496903	0.17373	0.69858	1.03176

Tab. 9.10: Konzentrationen und Absorptionen (A_{417} nm, 432 nm, 437 nm)) der Titration von O-HCP **17a** mit Piperidin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{417}	A_{432}	A_{437}
3.000	2.697	0	0	0.51715	0.2866	0.15546
3.002	2.695	6744	2503	0.50337	0.30007	0.18391
3.005	2.692	16844	6256	0.48292	0.31862	0.22539
3.010	2.688	33632	12513	0.45224	0.34565	0.28739
3.015	2.683	50365	18769	0.42662	0.36771	0.33855
3.020	2.679	67042	25026	0.40491	0.38676	0.38269
3.025	2.674	83664	31282	0.3862	0.40281	0.42036
3.030	2.670	100231	37539	0.36984	0.41603	0.45181
3.035	2.666	116743	43795	0.35521	0.42805	0.48073
3.040	2.661	133201	50052	0.34282	0.43798	0.50431
3.045	2.657	149606	56308	0.33136	0.44682	0.52572
3.050	2.653	165956	62565	0.32142	0.45457	0.54421
3.060	2.644	198496	75078	0.30376	0.46765	0.57691
3.080	2.627	262943	100103	0.27531	0.48672	0.62646
3.100	2.610	326558	125129	0.25496	0.49866	0.65929
3.150	2.568	482062	187694	0.2205	0.51421	0.70791
3.170	2.552	542891	212720	0.21142	0.51671	0.71785
3.190	2.536	602956	237746	0.20393	0.51809	0.72451
3.210	2.520	662273	262771	0.19718	0.51925	0.73089
3.230	2.505	720855	287797	0.1914	0.51974	0.73547
3.250	2.489	778716	312823	0.18626	0.51941	0.73854
3.270	2.474	835870	337849	0.18237	0.5179	0.73756
3.290	2.459	892328	362875	0.17799	0.5169	0.73926
3.310	2.444	948105	387901	0.17409	0.51589	0.74052
3.330	2.430	1003211	412927	0.17065	0.51438	0.73998
3.350	2.415	1057659	437952	0.16728	0.51267	0.73958
3.375	2.397	1124812	469235	0.16354	0.51086	0.73903
3.400	2.379	1190978	500517	0.16059	0.50845	0.73747
3.450	2.345	1320432	563082	0.15488	0.503	0.73209
3.500	2.312	1446187	625646	0.14996	0.49724	0.7252
3.600	2.247	1687219	750776	0.14129	0.48546	0.71226
3.700	2.187	1915221	875905	0.13464	0.47305	0.69562

Tab. 9.11: Konzentrationen und Absorptionen (A(415 nm, 432 nm, 438 nm)) der Titration von Me-O-HCP 17c mit Piperidin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A ₄₁₅	A ₄₃₂	A ₄₃₈
3.000	2.770	0	0	0.33084	0.58815	0.29907
3.001	2.769	3373	1218	0.32541	0.58791	0.31565
3.002	2.769	6744	2436	0.31992	0.58704	0.33185
3.005	2.766	16844	6090	0.30493	0.58461	0.37293
3.010	2.761	33632	12180	0.28307	0.58088	0.43147
3.015	2.757	50365	18270	0.26538	0.57721	0.47846
3.020	2.752	67042	24361	0.25056	0.57371	0.51713
3.030	2.743	100231	36541	0.22729	0.56705	0.57515
3.040	2.734	133201	48721	0.20988	0.56142	0.61799
3.060	2.716	198496	73082	0.18611	0.55205	0.67225
3.080	2.698	262943	97443	0.17085	0.54377	0.70315
3.100	2.681	326558	121803	0.16088	0.53664	0.71931
3.120	2.664	389358	146164	0.15321	0.53099	0.73174
3.140	2.647	451358	170525	0.14704	0.52564	0.73964
3.160	2.630	512573	194885	0.14201	0.52029	0.74449
3.180	2.614	573018	219246	0.13828	0.51608	0.74697
3.200	2.597	632707	243606	0.13531	0.51194	0.7465
3.220	2.581	691655	267967	0.13251	0.50796	0.74736
3.240	2.565	749875	292328	0.13	0.50414	0.74644
3.260	2.549	807381	316688	0.12791	0.50045	0.74532
3.280	2.534	864185	341049	0.12637	0.4971	0.74336
3.300	2.519	920301	365410	0.12432	0.49334	0.73969
3.350	2.481	1057659	426311	0.12054	0.48536	0.73338
3.400	2.444	1190978	487213	0.11745	0.47747	0.72561
3.500	2.375	1446187	609016	0.1122	0.46285	0.70789

Tab. 9.12: Konzentrationen und Absorptionen (A_{413} nm, 432 nm, 437 nm)) der Titration von S-HCP **17b** mit Piperidin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{413}	A_{432}	A_{437}
3.000	2.559	0	0	0.12416	0.90339	0.53058
3.002	2.557	8271	3234	0.12341	0.87407	0.57505
3.005	2.555	20657	8086	0.1221	0.84292	0.62681
3.010	2.550	41245	16171	0.12052	0.80348	0.69123
3.015	2.546	61765	24257	0.11949	0.7759	0.73609
3.020	2.542	82216	32342	0.11848	0.75384	0.77013
3.025	2.538	102601	40428	0.11779	0.73618	0.7973
3.030	2.534	122917	48514	0.11732	0.72236	0.81677
3.040	2.525	163351	64685	0.11635	0.70041	0.84862
3.050	2.517	203519	80856	0.11565	0.68388	0.87143
3.060	2.509	243425	97027	0.11493	0.67056	0.88876
3.070	2.501	283071	113199	0.11442	0.66015	0.90167
3.080	2.493	322459	129370	0.11398	0.65138	0.91038
3.090	2.484	361592	145541	0.1135	0.6444	0.91697
3.100	2.476	400473	161712	0.11295	0.63851	0.91937
3.110	2.468	439104	177884	0.11255	0.63292	0.92276
3.120	2.461	477487	194055	0.11223	0.62769	0.92595
3.130	2.453	515625	210226	0.11175	0.6235	0.92847
3.140	2.445	553520	226397	0.11152	0.61948	0.93083
3.160	2.429	628591	258740	0.11076	0.61222	0.93232
3.180	2.414	702717	291082	0.11021	0.60512	0.93353
3.200	2.399	775917	323425	0.10942	0.59842	0.93413
3.250	2.362	954974	404281	0.10748	0.5833	0.92844
3.300	2.326	1128606	485137	0.10566	0.5706	0.91916
3.350	2.292	1297055	565994	0.10398	0.55882	0.90808
3.400	2.258	1460549	646850	0.10268	0.54873	0.89811

UV-Vis-Titrationsen der Porphyrine 5, 17b mit Pyridin
Tab. 9.13: Konzentrationen und Absorptionen (A_{411} nm, 426 nm, 431 nm) der Titration von NiTPPF₁₀ 5 mit Pyridin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{411}	A_{426}	A_{431}
3.000	3.395	0	0	0.78568	0.20549	0.10996
3.001	3.394	4137	1219	0.78526	0.20654	0.11078
3.005	3.390	20657	6094	0.78232	0.21211	0.1151
3.015	3.379	61765	18281	0.76854	0.23344	0.13581
3.025	3.367	102601	30469	0.75357	0.25332	0.15917
3.035	3.356	143167	42656	0.73695	0.27426	0.18645
3.045	3.345	183468	54844	0.71938	0.29624	0.21675
3.055	3.334	223505	67031	0.70143	0.31784	0.24909
3.065	3.323	263280	79219	0.68242	0.34072	0.28305
3.075	3.313	302797	91406	0.66337	0.36474	0.32055
3.085	3.302	342057	103594	0.64413	0.38783	0.35718
3.095	3.291	381064	115781	0.6258	0.40872	0.39161
3.100	3.286	400473	121875	0.61551	0.42296	0.41475
3.110	3.275	439104	134062	0.5976	0.44337	0.44927
3.120	3.265	477487	146250	0.58074	0.46237	0.48213
3.130	3.254	515625	158437	0.56431	0.48015	0.51324
3.140	3.244	553520	170625	0.54851	0.49787	0.54412
3.150	3.234	591175	182812	0.53273	0.51508	0.57591
3.150	3.234	591175	182812	0.53304	0.51472	0.57461
3.170	3.213	665771	207187	0.50432	0.54272	0.62689
3.200	3.183	775917	243749	0.46712	0.57745	0.69443
3.250	3.134	954974	304687	0.41794	0.6172	0.77664
2.750	3.704	0	0	0.86297	0.22528	0.12042
3.000	3.395	1034555	304687	0.42681	0.68489	0.88261
3.050	3.340	1221115	365624	0.38935	0.70739	0.93672
3.100	3.286	1401656	426562	0.36147	0.71944	0.97033
3.150	3.234	1576465	487499	0.33689	0.72792	0.99855
2.500	4.075	0	0	0.96334	0.2529	0.13492
3.000	3.395	2069111	609374	0.31472	0.81869	1.17293
3.050	3.340	2238710	670311	0.30285	0.8113	1.16742
2.970	2.144	4180022	1949996	0.16328	0.55472	0.84235
3.000	3.395	4138222	1218747	0.25679	0.85877	1.30706

Tab. 9.14: Konzentrationen und Absorptionen ($A(413 \text{ nm}, 432 \text{ nm}, 437 \text{ nm})$) der Titration von S-HCP **17b** mit Pyridin.

V / mL	$c_{\text{Porphyrin}} / \mu\text{M}$	$c_{\text{Titrand}} / \mu\text{M}$	Eq. Titrand	A_{413}	A_{432}	A_{437}
3.000	2.559	0	0	0.12416	0.90339	0.53058
3.002	2.557	8271	3234	0.12341	0.87407	0.57505
3.005	2.555	20657	8086	0.1221	0.84292	0.62681
3.010	2.550	41245	16171	0.12052	0.80348	0.69123
3.015	2.546	61765	24257	0.11949	0.7759	0.73609
3.020	2.542	82216	32342	0.11848	0.75384	0.77013
3.025	2.538	102601	40428	0.11779	0.73618	0.7973
3.030	2.534	122917	48514	0.11732	0.72236	0.81677
3.040	2.525	163351	64685	0.11635	0.70041	0.84862
3.050	2.517	203519	80856	0.11565	0.68388	0.87143
3.060	2.509	243425	97027	0.11493	0.67056	0.88876
3.070	2.501	283071	113199	0.11442	0.66015	0.90167
3.080	2.493	322459	129370	0.11398	0.65138	0.91038
3.090	2.484	361592	145541	0.1135	0.6444	0.91697
3.100	2.476	400473	161712	0.11295	0.63851	0.91937
3.110	2.468	439104	177884	0.11255	0.63292	0.92276
3.120	2.461	477487	194055	0.11223	0.62769	0.92595
3.130	2.453	515625	210226	0.11175	0.6235	0.92847
3.140	2.445	553520	226397	0.11152	0.61948	0.93083
3.160	2.429	628591	258740	0.11076	0.61222	0.93232
3.180	2.414	702717	291082	0.11021	0.60512	0.93353
3.200	2.399	775917	323425	0.10942	0.59842	0.93413
3.250	2.362	954974	404281	0.10748	0.5833	0.92844
3.300	2.326	1128606	485137	0.10566	0.5706	0.91916
3.350	2.292	1297055	565994	0.10398	0.55882	0.90808
3.400	2.258	1460549	646850	0.10268	0.54873	0.89811

9.3.4 Methodik der nichtlinearen Regression mit dem EST

Die in Abschnitt 9.3.3 zusammengefassten Tabellen der Titrationsen wurden mit dem Equilibrium Speciation Tool (EST) durch nichtlineare Regression ausgewertet.^[191] Das EST löst numerisch die Massenwirkungsgesetze von Gleichgewichten mit diversen Spezies. Damit können unter anderem Assoziationskonstanten (K) und Säurekonstanten (pK_S) aus Titrationsen unter Verwendung des Microsoft Excel Solvers bestimmt werden. Das EST löst mit einem Satz vorgegebener Assoziationskonstanten (K) die Massenwirkungsgesetze für jedes einzelne erwartete Assoziat im Gleichgewicht und gibt die zugehörige Konzentration aus. Die Konzentration wird mit den Messwerten (obs) über bekannte NMR-Verschiebungen (δ) oder Extinktionskoeffizienten (ϵ) der jeweiligen Spezies korreliert. Durch den Microsoft Excel Solver wird anschließend die Abweichung zwischen Fit und Messwert ($(y_{\text{obs}} - y_{\text{Fit}})^2 \rightarrow 0$) durch Variation der Assozia-

tionskonstanten (K) minimiert. So wird ein Satz von Assoziationskonstanten erhalten, der zur größtmöglichen Übereinstimmung zwischen Modell und Messung führt und damit eine Lösung des zugrundeliegenden Gleichungssystems darstellt.

Die Qualität des Fits muss bei der Anwendung dieser Methode stets kritisch hinterfragt werden, da in jedem Fall ein Ergebnis erhalten wird. Beispielsweise kann ein falsches Modell (Bildung anderer/zusätzlicher Spezies) oder falsche Extinktionskoeffizienten (Bestimmung bei unvollständiger Komplexbildung) zu falschen Ergebnissen trotz einer guten Übereinstimmung führen. Trotzdem bietet die Methode eine größere Flexibilität für die Modellbildung als die bisher verwendete Linearisierungsmethode. Zudem werden viele der für die nichtlineare Bestimmung verwendeten Näherungen ebenfalls für die linearen Methoden angewendet.^[34,36,180,190]

Ziel der nichtlinearen Regression war die Bestimmung der Assoziationskonstanten ($K_{1,S}$, K_2) für die Bildung der Spezies CN4, CN5 und CN6 ausgehend von experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten und durch Variation möglichst weniger Parameter. Die Regression wurde für mehrere Wellenlängen parallel (global) durchgeführt. Ausgewählt wurden die Absorptionsmaxima der CN4-, CN5- und CN6-Spezies für die nichtlineare Regression. In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Extinktionskoeffizienten zusammengefasst, die aus Messwerten bestimmt oder abgeschätzt wurden. Die Auswertung der Titrations der HCPs **17a–c** mit TFA gelang nur unter Annahme einer mehrfachen Protonierung der Komplexe. Dabei wurden mehrere protonierte Spezies simuliert und anschließend die Konzentrationen der einzelnen protonierten Spezies entweder dem intramolekular koordinierten (CN5, HS) oder dem unkoordinierten (CN4, LS) Zustand zugeordnet. Die Zuordnung der Spezies ist im jeweils angegebenen Fitmodell angegeben.

9.4 Verwendete Chemikalien

Tab. 9.15: Liste aller für Synthesen und Messungen eingesetzter Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller
Aceton-d ₆	Fa. Deutero, 99.8 %
Bortrifluoriddiethyletherat	Fa. TCI, >98 %
3-Brombenzylalkohol	Fa. TCI, 98 %
4-Brombenzylalkohol	Fa. TCI, 98 %
4-Brombenzylbromid	Fa. ABCR, 98 %
4-Bromtoluol	Fa. TCI, >99 %
Celite® 545	Fa. Serva
CDCl ₃	Fa. Deutero, 99.8 %
2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	Fa. Matrix Scientific, 98 %
Dichlormethan	Laborbestand
3,5-Difluorpyridin	Fa. Matrix Scientific, 98 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid, Extra Dry	Fa. Acros, 99.8 %
1,4-Dioxan	Fa. Grüssing GmbH, 99 %
Essigsäure	Fa. Merck, 100 %
Ethanol	Laborbestand
2-Formylphenylboronsäure	Fa. Matrix Scientific, 97 %
Iodmethan	Fa. Merck-Schuchardt, >99 %
Kaliumcarbonat	Fa. Grüssing, 99 %
Magnesiumsulfat	Fa. Merck
2-Methyltetrahydrofuran	Fa. Acros, 99 %
Natriumhydrid	Fa. Acros, 60 % in Mineralöl
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
Nickel(II)-acetylacetonat	Fa. ABCR, 95 %
2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd	Fa. ABCR, 98 %
Piperidin	Fa. Sigma-Aldrich, 99.5 %
Piperidin "purified by redistillation"	Fa. Sigma-Aldrich, 99.5 %
Pyridin, ACS reagent	Fa. Alfa Aesar, >99 %
Pyrrol	Fa. Alfa Aesar, 98 %
Salzsäure	Fa. Merck, 37 % wässr. Lösung
Tetrahydrofuran	Laborbestand
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Fa. Matrix Scientific, Tech.
Tetramethylsilan (TMS)	Fa. Acros, NMR grade
Titan(IV)chlorid	Fa. Sigma-Aldrich, 98 %
Thioessigsäure	Fa. ABCR, 97 %
Toluol	Laborbestand
Toluol-d ₈	Fa. Deutero, 99.0 %
Toluol, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal	Fa. Acros, 99.85 %
Trifluoressigsäure (<i>engl.</i> trifluoro acetic acid) (TFA)	Fa. Acros, 99 %

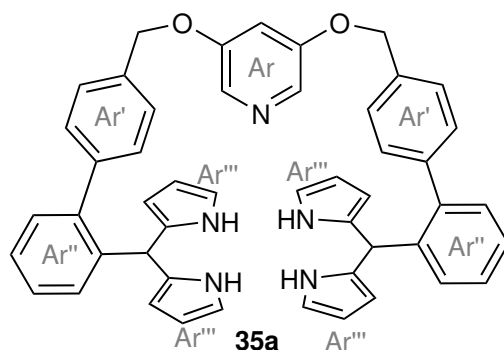
9.5 Synthesen

9.5.1 3,5-Bis(4'-(2''-dipyrrolmethylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (35a)^[170]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (200 μmol) 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**33a**) und 2.76 mL (40.0 mmol) Pyrrol in 12 mL Dichlormethan gelöst. In die Lösung wurden Molsieb (3 Å) und 1.10 μL (10.0 μmol) Titan(IV)chlorid gegeben. Die Mischung wurde für 2 h bei Raumtemp. stehen gelassen, anschließend filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 49:1 \rightarrow 9:1, $R_f(19:1)=0.52$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als hellgelbes viskoses Öl erhalten.

Diese Vorschrift wurde analog zu den Synthesen nach SETSUNE *et al.* durchgeführt.^[170]

Ausbeute: 100 mg (137 μmol , 68 %).



¹H-NMR (600 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 9.54 (s, 4 H, NH), 8.04 (d, $^4J=2.4$ Hz, 2 H, $H-2$), 7.48 (d, $^3J=8.3$ Hz, 4 H, $H-2'$), 7.32-7.25 (m, 10 H, $H-3'$, $H-3''$, $H-4''$, $H-5''$), 7.22-7.20 (m, 2 H, $H-6''$), 7.16 (t, $^4J=2.4$ Hz, 1 H, $H-4$), 6.65-6.62 (m, 4 H, $H-5'''$), 5.96-5.93 (m, 4 H, $H-4'''$), 5.61-5.59 (m, 4 H, $H-3'''$), 5.48 (s, 2 H, CH), 5.24 (s, 4 H, CH_2) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 156.8 ($C3$), 142.2 ($C4'$), 142.0 ($C1''$), 141.5 ($C2''$), 136.4 ($C1'$), 134.3 ($C1'''$), 131.4 ($C2$), 130.7 ($C6''$), 130.3 ($C3'$), 130.1 ($C3''$), 128.3 ($C2'$), 128.2 ($C4''$), 127.1 ($C5''$), 117.9 ($C5'''$), 108.9 ($C4$), 108.1 ($C4'''$), 107.9 ($C3'''$), 70.9 (CH_2), 41.4 (CH) ppm.

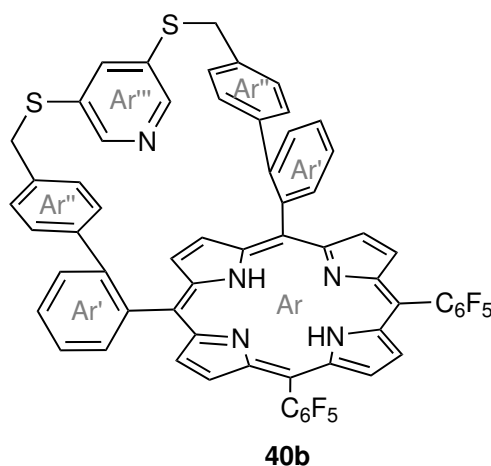
MS (EI): m/z (%) = 731.32 (4) $[\text{M}]^+$, 664.27 (7) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_5\text{N}]^+$, 597.23 (1) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 420.17 (6) $[\text{M}-\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$, 310.14 (100) $[\text{M}-\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 244.11 (44) $[\text{M}-\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 178.08 (19) $[\text{M}-\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_2$: 731.3260 u, gefunden: 731.3231 u, Differenz: 4.1 ppm.

9.5.2 5,10-(2'-(4''-(3''',5'''-Pyridinylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H-porphyrin (40b)

1.00 g (1.88 mmol) 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)pyridin(**33b**) und 1.17 g (3.76 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluorophenyldipyrromethan(**34**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 300 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde für 15 min mit einem Stickstoffstrom gespült. 347 mg (2.44 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat wurden hinzugegeben und die Lösung wurde unter Rückfluss für 17 h gerührt. Nach der Zugabe von 1.28 g (5.64 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon wurde die Suspension unter Rückfluss für 3 h gerührt. Die Suspension wurde mit Dichlormethan über Celite® 545 filtriert, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.52$) aufgetrennt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol, $R_f = 0.45$) aufgetrennt. Das Rohprodukt wurde mit Methanol aus Dichlormethan gefällt, die Suspension wurde filtriert und der Rückstand wurde mit Methanol und n-Pentan gewaschen. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 23.0 mg (20.6 μmol , 1.1 %).



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.95$ (s, 2 H, C_βH), 8.65 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2 H, C_βH), 8.63 (s, 2 H, C_βH), 8.54 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2 H, C_βH), 8.28 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, $H-6'$), 7.90 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, $H-4'$), 7.80 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, $H-3'$), 7.75 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, $H-5'$), 7.29 (s, 1 H, $H-4'''$), 6.68 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, $H-2''$), 5.81 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, $H-3''$), 3.18 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{a}}$), 3.05 (d, $^2J = 14.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{b}}$), -2.80 (s, 2 H, NH) ppm.

Nicht beobachtet: $H-2'''$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 151.8$ ($\text{C}3'''$), 145.1 ($\text{C}4'''$), 144.7 ($\text{C}2'$), 140.4 ($\text{C}1''$), 139.9 ($\text{C}1'$), 135.7 ($\text{C}4''$), 134.7 ($\text{C}6'$), 129.4 ($\text{C}2''$), 129.3 ($\text{C}3'$), 129.2 ($\text{C}4'$), 127.3 ($\text{C}3''$), 125.9 ($\text{C}5'$), 121.4 ($\text{C}5,10$), 101.1 ($\text{C}15,20$), 40.5 (CH_2) ppm.

Nicht beobachtet: $\text{C}2'''$, C_α , C_β , C_6F_5 .

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -136.96$ (dd, $^3J = 24.4$ Hz, $^4J = 7.8$ Hz, *o*-F), -137.27 (dd, $^3J = 24.0$ Hz, $^4J = 7.8$ Hz, *o*-F), -153.03 (t, $^3J = 21.0$ Hz, *p*-F), $-(162.35-162.62)$ (m, *m*-F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3310.3$ (w), 3026.7 (w), 1650.5 (w), 1519.6 (s), 1496.0 (vs), 1474.9 (s), 1440.4 (m), 1393.7 (m), 1349.2 (m), 1266.0 (w), 1126.8 (w), 1042.1 (m), 975.3 (vs), 971.2 (s), 917.3 (vs), 882.7 (m), 837.3 (m), 800.1 (vs), 762.9 (vs), 746.9 (vs), 713.0 (s), 701.2 (vs), 664.7 (s), 650.2 (s), 638.3 (m), 598.1 (m), 553.9 (m), 529.6 (m), 505.2 (m), 460.0 (w), 430.2 (w), 407.2 (m) cm^{-1} .

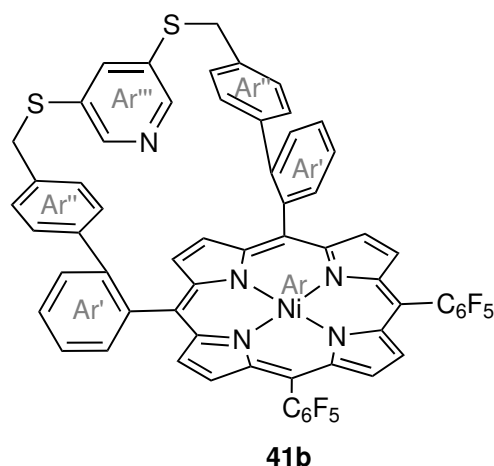
MS (EI): m/z (%) = 1113.20 (100) $[\text{M}]^+$, 556.59 (13) $[\text{M}]^{2+}$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{33}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{S}_2$: 1113.2018 u, gefunden: 1113.2023 u, Differenz: 0.5 ppm.

9.5.3 5,10-(2'-(4''-(3''',5'''-Pyridinylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (41b)

20.0 mg (18.0 μmol) 5,10-(2'-(4''-(3''',5'''-Pyridinylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40b**) und 82 mg (311 μmol) Nickel(II)-acetylacetonat wurden in 15 mL Toluol gelöst, die Lösung wurde unter Rückfluss für 23 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 21.5 mg (16.1 μmol , 89 %).



MP: >400 °C. Zersetzung ab 327 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TFA): δ = 8.68 (s, 6 H, C _{β} H), 8.54 (s, 2 H, C _{β} H), 8.05 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H, H-6'), 7.90-7.84 (m, 3 H, H-4', H-4'''), 7.79 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H-3'), 7.72 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, H-5'), 7.52 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, H-2'''), 6.73 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H-2''), 6.39 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H-3''), 3.61 (d, ²J = 14.9 Hz, 2 H, CH_{2,a}), 3.56 (d, ²J = 14.9 Hz, 2 H, CH_{2,b}) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K, TFA): δ = 145.8 (C4'''), 143.1 (C2'), 141.6 (C1''), 140.7 (C3'''), 138.5 (C1'), 137.5 (C2'''), 135.0 (C6'), 134.2 (C _{β}), 133.3 (C _{β}), 132.9 (C4''), 131.6 (C _{β}), 130.6 (C _{β}), 129.8 (C2''), 129.6 (C3'), 129.6 (C4'), 128.0 (C3''), 126.6 (C5'), 38.4 (CH₂) ppm.

Nicht beobachtet: C_{meso}, C _{α} , C₆F₅.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃, 300 K, TFA): δ = -137.04 (dd, ³J = 23.6 Hz, ⁴J = 7.4 Hz, *o*-F), -138.11 (dd, ³J = 23.6 Hz, ⁴J = 6.3 Hz, *o*-F), -152.14 (t, ³J = 20.6 Hz, *p*-F), -161.67 (td, ³J = 22.0 Hz, ⁴J = 8.3 Hz, *m*-F), -162.01 (td, ³J = 22.2 Hz, ⁴J = 8.3 Hz, *m*-F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3023.7 (w), 2920.4 (w), 2843.3 (w), 2748.1 (w), 1685.6 (s), 1595.8 (m), 1517.3 (m), 1477.2 (s), 1440.8 (m), 1390.9 (m), 1339.2 (m), 1297.2 (m), 1254.9 (m), 1177.5 (m), 1072.9 (m), 984.0 (vs), 949.2 (s), 930.4 (m), 832.6 (s), 815.7 (m), 798.9 (m), 752.5 (vs), 729.9 (s), 700.8 (vs), 655.2 (m), 535.4 (m), 464.7 (m), 441.2 (m), 416.9 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 1169.16 (100) [M]⁺, 1027.11 (5) [M-C₅H₄NS₂]⁺, 584.54 (12) [M]²⁺ u.

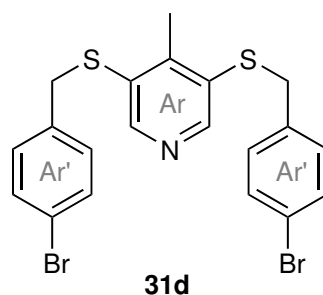
HRMS (EI) berechnet für C₆₃H₃₁F₁₀N₅NiS₂: 1169.1215 u, gefunden: 1169.1159 u, Differenz: 4.7 ppm.

9.5.4 3,5-Bis(4'-bromphenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (31d)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.32 g (58.1 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) in 80 mL *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und die Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt. 11.3 g (55.8 mmol) 4-Brombenzylmercaptan (**30b**) wurden in die Suspension getropft, die bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt wurde. 2.88 g (22.3 mmol) 3,5-Difluor-4-methylpyridin (**29b**) wurden hinzugegeben. Die Suspension wurde bei 0 °C für 2 h gerührt, auf 25 °C aufwärmen gelassen und bei 25 °C für 20 h gerührt. Die Suspension wurde auf 200 mL deion. Wasser gegeben, mit 2 M Salzsäure angesäuert und anschließend mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 200 mL Dichlormethan und einmal mit 70 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde mit 150 mL ges. Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Biotage,

SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:0→3:2, $R_f=0.13$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.80 g (7.67 mmol, 34 %).



MP: 97.9 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.27$ (s, 2 H, $H-2$), 7.39 (d, $^3J=8.4$ Hz, 4 H, $H-3'$), 7.06 (d, $^3J=8.4$ Hz, 4 H, $H-2'$), 3.98 (s, 4 H, CH_2), 2.32 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 149.7$ ($\text{C}2$), 149.5 ($\text{C}4$), 135.9 ($\text{C}1'$), 132.4 ($\text{C}3$), 131.9 ($\text{C}3'$), 130.6 ($\text{C}2'$), 121.6 ($\text{C}4'$), 38.6 (CH_2), 17.7 (CH_3) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3046.4$ (w), 3032.9 (w), 3027.1 (w), 2956.3 (w), 2927.8 (w), 2915.1 (w), 1907.2 (w), 1763.7 (w), 1588.6 (w), 1547.2 (w), 1522.2 (w), 1484.2 (vs), 1438.4 (m), 1408.6 (s), 1372.1 (w), 1310.3 (w), 1239.3 (m), 1222.4 (m), 1195.6 (m), 1100.9 (s), 1069.9 (vs), 1010.5 (vs), 876.9 (m), 837.1 (s), 814.8 (vs), 745.4 (s), 714.8 (s), 626.6 (m), 610.5 (s), 582.5 (m), 523.1 (m), 505.9 (vs), 492.0 (s), 477.3 (vs), 431.7 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 492.92 (7) $[\text{M}]^+$, 323.95 (5) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}]^+$, 168.96 (100) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrNS}_2]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NS}_2$: 492.9169 u, gefunden: 492.9163 u, Differenz: 1.3 ppm.

EA ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NS}_2$):

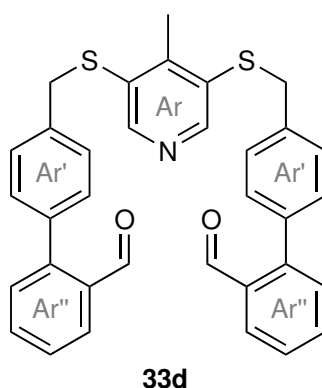
	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet	48.50	3.46	2.83	12.95
gefunden	48.95	3.48	2.80	12.53

9.5.5 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**33d**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.03 g (2.02 mmol) 3,5-Bis(4'-bromphenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**31d**) und 660 mg (4.44 mmol) 2-Formylphenylboronsäure (**32**) in 50 mL Toluol und 15 mL Ethanol gelöst. 1.61 g (13.1 mmol) Kaliumcarbonat wurden in

10 mL deion. Wasser gelöst und langsam in die Reaktion getropft. Die Suspension wurde für 10 min mit einem Stickstoffstrom gespült, 187 mg (162 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) wurden hinzugegeben und bei 100 °C gerührt für 5 h, Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL Chloroform versetzt und mit 80 mL halbkonz. Kaliumcarbonatlösung und zweimal je 40 mL deion. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Biotage, SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 25:2 \rightarrow 1:2, $R_f=0.12$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als blass oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 982 mg (1.80 mmol, 89 %).



MP: 107.8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 9.94 (s, 2 H, CHO), 8.35 (s, 2 H, H-2), 8.01 (dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, 2 H, H-3''), 7.62 (td, $^3J=7.5$ Hz, $^4J=1.4$ Hz, 2 H, H-5''), 7.49 (t, $^3J=7.6$ Hz, 2 H, H-4''), 7.40 (d, $^3J=7.6$ Hz, 2 H, H-6''), 7.32 (d, $^3J=8.0$ Hz, 4 H, H-2'), 7.28 (d, $^3J=8.0$ Hz, 4 H, H-3'), 4.13 (s, 4 H, CH_2), 2.38 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 192.4 (CHO), 149.3 (C2), 149.2 (C4), 145.4 (C1''), 137.2 (C4'), 136.9 (C1'), 133.8 (C2''), 133.7 (C5''), 132.6 (C3), 130.9 (C6''), 130.5 (C3'), 129.1 (C2'), 128.0 (C4''), 127.9 (C3''), 38.8 (CH_2), 17.7 (CH_3) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059.4 (w), 3026.6 (w), 2834.2 (w), 2745.3 (w), 2354.3 (w), 2348.8 (w), 2326.4 (w), 2311.7 (w), 1681.0 (s), 1596.2 (s), 1474.5 (m), 1449.7 (m), 1438.3 (m), 1407.0 (m), 1254.9 (m), 1193.5 (s), 1100.5 (m), 1004.1 (m), 902.5 (w), 825.5 (s), 753.6 (vs), 647.8 (s), 629.3 (m), 578.3 (w), 555.3 (m), 520.8 (m), 477.0 (m), 444.3 (m), 408.7 (w) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 545.15 (6) $[\text{M}]^+$, 489.15 (7) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$, 350.06 (15) $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 322.07 (21) $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 195.08 (48) $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NOS}_2]^+$, 167.08 (100) $[\text{M}-\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$, 165.07 (57) $[\text{M}-\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$, 152.06 (39) $[\text{M}-\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}_2$: 545.1483 u, gefunden: 545.1472 u, Differenz: 2.0 ppm.

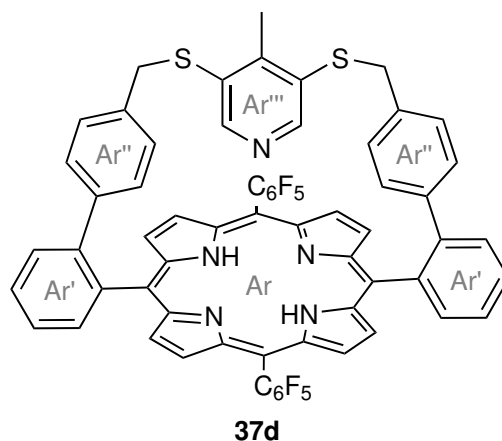
EA (C₃₄H₂₇NO₂S₂ · CH₂Cl₂):

	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet	66.66	4.64	2.22	10.17
gefunden	68.06	4.57	2.14	10.15

9.5.6 5,15-(2'-(4''-(3'''',5''''-(4'''-Methylpyridin)phenyl)sulfanyl)methylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H-porphyrin (37d)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.75 g (3.21 mmol) 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenyl)methylsulfanyl-4-methylpyridin (**33d**) und 2.00 g (6.42 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyldipyrromethan (**34**) in 850 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde für 15 min mit Stickstoffstrom gespült. 591 mg (4.17 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat wurden hinzugegeben und unter Rückfluss für 18 h gerührt. 1.82 g (8.03 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon wurden hinzugegeben und unter Rückfluss für 4 h gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen, Celite® 545 wurde hinzu gegeben und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan gewaschen und aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.66$) aufgetrennt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol/Dichlormethan, 1:0→0:1, $R_f(1:0) = 0.35$) aufgetrennt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet, die Suspension wurde filtriert und der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde als violetter kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 19 mg (16.8 µmol, 0.5 %).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS, TFA): δ = 8.93 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 4 H, C_βH), 8.79 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 4 H, C_βH), 8.40 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 2 H, H-6'), 8.07 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, H-4'), 7.98-7.91 (m, 4 H, H-3', H-5'), 7.40 (s, 2 H, H-2'''), 6.79 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H, H-2''), 6.48 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H, H-3''), 3.74 (s, 4 H, CH₂), 1.76 (s, 3 H, CH₃) -1.62 (br, 2 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA): δ = 156.6 (C4'''), 146.6 (C_α), 145.3 (C2'), 144.4 (C_α), 139.7 (C1''), 139.4 (C3'''), 136.8 (C6'), 136.2 (C1'), 134.1 (C4''), 133.3 (C2'''), 131.7 (C_β), 131.7 (C4'), 131.3 (C3'), 130.5 (C2''), 128.7 (C_β), 127.6 (C5'), 127.5 (C3''), 123.7 (C5,15), 36.4 (CH₂), 18.1 (CH₃) ppm.

Nicht beobachtet: C10, C20, C₆F₅.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA): δ = -138.39 (d, ³*J* = 22.0 Hz, *o*-F), -139.41 (d, ³*J* = 19.0 Hz, *o*-F), -146.80 (t, ³*J* = 20.4 Hz, *p*-F), -160.00 (td, ³*J* = 21.4 Hz, ⁴*J* = 8.0 Hz, *m*-F), -160.40 (td, ³*J* = 21.5 Hz, ⁴*J* = 8.0 Hz, *m*-F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303.8 (w), 3051.2 (w), 3023.9 (w), 2926.6 (w), 1651.5 (w), 1518.6 (s), 1495.24 (vs), 1475.1 (s), 1423.5 (m), 1348.1 (m), 1266.3 (w), 1228.7 (w), 1202.9 (w), 1156.8 (w), 1126.7 (w), 1099.2 (w), 1074.7 (m), 1026.8 (m), 987.3 (vs), 969.2 (vs), 917.8 (s), 881.7 (m), 838.1 (m), 799.5 (vs), 763.2 (vs), 747.4 (vs), 736.3 (vs), 723.0 (vs), 706.7 (s), 658.3 (s), 644.7 (m), 628.1 (m), 597.4 (m), 554.1 (m), 526.6 (m), 505.4 (s), 429.3 (m), 411.1 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 1188.13 (100) [M-H₂ + Cu]⁺, 594.04 (19) [M-H₂ + Cu]²⁺ u.

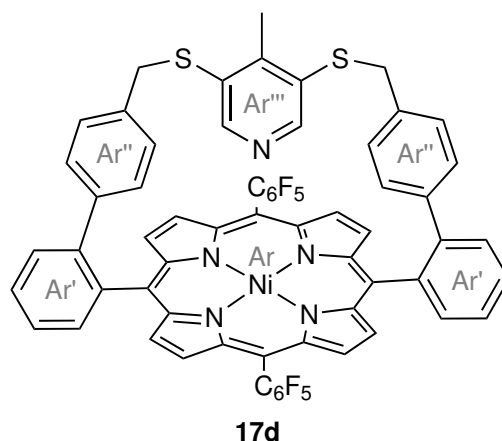
HRMS (EI) berechnet für C₆₄H₃₃CuF₁₀N₅S₂: 1188.1371 u, gefunden: 1188.1399 u, Differenz: 2.3 ppm.

9.5.7 5,15-(2'-(4''-(3'''',5''''-(4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-nickel(II)porphyrin (17d)

10.0 mg (8.86 μmol) 5,15-(2'-(4''-(3'''',5''''-(4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**37d**) und 22.8 mg (88.6 μmol) Nickel(II)-acetylacetonat wurden in 15 mL Toluol gelöst und unter Rückfluss für 23 h gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.49) aufgetrennt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen.

Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Celite® 545 filtriert. Das Produkt wurde als violette Kristalle erhalten.

Ausbeute: 10.1 mg (8.52 mmol, 96 %).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS, TFA): δ = 8.86 (d, ³J = 5.0 Hz, 4 H, C _{β} H), 8.65 (d, ³J = 5.0 Hz, 4 H, C _{β} H), 8.01 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-6'), 7.87 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, H-4'), 7.73-7.68 (m, 4 H, H-3', H-5') 7.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H-2''), 6.46 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H-3''), 6.28 (s, 2 H, H-2'''), 5.30 (s, 4 H, CH₂), 1.91 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA): δ = 159.4 (C4'''), 145.0 (C _{α}), 143.8 (C2'), 142.8 (C _{α}), 141.8 (C1''), 138.6 (C3'''), 138.5 (C1'), 135.4 (C6'), 134.3 (C _{β}), 134.2 (C2'''), 133.0 (C4''), 130.8 (C _{β}), 130.1 (C2''), 129.8 (C3'), 129.4 (C4'), 127.6 (C3''), 126.4 (C5'), 120.7 (C5,15), 36.8 (CH₂), 18.6 (CH₃) ppm.

Nicht beobachtet: C10, C20, C₆F₅.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA): δ = -137.59 (dd, ³J = 23.7 Hz, ⁴J = 7.5 Hz, *o*-F), -138.57 (dd, ³J = 23.7 Hz, ⁴J = 6.8 Hz, *o*-F), -152.04 (t, ³J = 20.7 Hz, *p*-F), -161.76 (td, ³J = 22.0 Hz, ⁴J = 6.8 Hz, *m*-F), -161.97 (td, ³J = 22.3 Hz, ⁴J = 7.5 Hz, *m*-F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.7 (w), 2855.8 (w), 1778.0 (w), 1652.4 (w), 1594.7 (w), 1519.1 (s), 1494.2 (vs), 1422.8 (m), 1393.3 (w), 1381.0 (w), 1338.0 (s), 1307.1 (w), 1206.4 (m), 1161.1 (s), 1102.7 (w), 1069.5 (s), 1054.4 (s), 981.8 (vs), 936.7 (vs), 878.5 (w), 844.5 (s), 800.9 (s), 763.7 (vs), 741.7 (s), 710.4 (s), 661.5 (s), 635.3 (w), 599.8 (w), 566.2 (m), 535.8 (m), 527.9 (m), 495.1 (m), 431.7 (m), 405.0 (m) cm⁻¹.

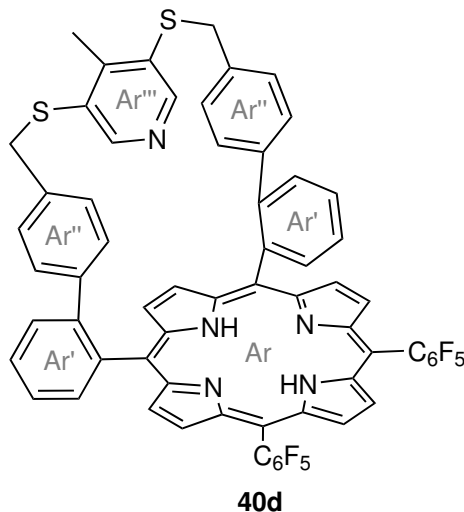
MS (EI): *m/z* (%) = 1183.1399 (21) [M]⁺, 334.97 (14) [M-C₄₄H₁₆F₁₀N₄Ni]⁺, 168.99 (100) [M-C₅₇H₂₆F₁₀N₄Ni]⁺ u.

HRMS (EI) berechnet für C₆₄H₃₃F₁₀N₅NiS₂: 1183.1371 u, gefunden: 1183.1399 u, Differenz: 2.3 ppm.

9.5.8 5,10-(2'-(4''-(3'''',5'''-(4''''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (40d)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 953 mg (1.75 μmol) 3,5-Bis(4'-(2''-formylphenyl)phenylmethylsulfanyl)-4-methylpyridin (**33d**) in 500 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung für 15 min mit einem Stickstoffstrom gespült, anschließend wurde 322 mg (2.27 μmol) Bortrifluorid-diethyletherat hinzugegeben. 1.09 g (3.49 μmol) 2,3,4,5,6-Pentafluorophenyldipyrromethan (**34**) wurde in 20 mL Dichlormethan gelöst und über 1 h in die Reaktion getropft. Die Lösung wurde für 21 h bei Raumtemp. gerührt, 991 mg (4.37 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon wurde hinzugegeben und das Rühren für 20 h fortgesetzt. Celite[®] 545 wurde hinzugegeben, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff wurde mit Dichlormethan gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.45$), (Kieselgel, Dichlormethan / *n*-Pentan, 1:1 \rightarrow 2:1, $R_f(2:1) = 0.15$) und (Kieselgel, Toluol, $R_f = 0.48$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als violette Kristalle erhalten.

Ausbeute: 59.0 mg (52.0 μmol , 3 %).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): $\delta = 8.97$ (s, 2 H, C _{β} H), 8.65-8.58 (m, 4 H, C _{β} H), 8.51 (d, ³*J* = 4.81 Hz, 2 H, *H*- β), 8.26 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, *H*-6'), 7.91 (td, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H, *H*-4'), 7.83 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, *H*-3'), 7.75 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H, *H*-5'), 6.66 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4 H, *H*-2'), 5.67 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4 H, *H*-3'), 3.00-2.90 (m, 4 H, CH_{2,a+b}), 2.21 (s, 3 H, CH₃), -2.82 (s, 2 H, NH) ppm.

Das Signal der *ortho*-Pyridinprotonen (C-2''',4''') konnte nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Ein stark verbreitertes Signal wurde bei $\delta = 6.00$ ppm beobachtet, das vermutlich diesen Protonen zuzuordnen ist.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 153.5$ ($\text{C}4''''$), 144.5 ($\text{C}2'$), 140.2 ($\text{C}1''$), 139.9 ($\text{C}1'$), 135.9 ($\text{C}4''$), 134.7 ($\text{C}6'$), 129.9 ($\text{C}3''''$), 129.4 ($\text{C}3'$), 129.3 ($\text{C}2''$), 129.2 ($\text{C}4'$), 127.4 ($\text{C}3''$), 125.8 ($\text{C}5'$), 121.4 ($\text{C}5,10$), 38.3 (CH_2), 17.6 (CH_3) ppm.

Nicht beobachtet: $\text{C}15$, $\text{C}20$, C_α , C_β , C_6F_5 .

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -136.96$ (dd, $^3J = 24.3$ Hz, $^4J = 8.3$ Hz, *o*-F), -137.26 (dd, $^3J = 24.7$ Hz, $^4J = 8.1$ Hz, *o*-F), -153.08 (t, $^3J = 20.0$ Hz, *p*-F), -162.43 bis -162.65 (m, *m*-F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2342.6$ (w), 2326.3 (w), 1742.5 (w), 1516.5 (s), 1493.9 (s), 1474.0 (s), 1422.1 (w), 1348.9 (w), 1217.9 (w), 1078.8 (w), 1041.7 (w), 985.4 (s), 917.9 (s), 839.4 (w), 800.8 (s), 763.4 (s), 737.1 (s), 716.5 (s), 700.0 (m), 659.5 (m), 526.8 (w), 506.0 (w), 467.0 (w), 407.2 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 1188.10 (43) $[\text{M}-\text{H}_2 + \text{Cu}]^+$, 334.96 (14) $[\text{M}-\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{F}_{10}\text{N}_4]^+$, 168.99 (100) $[\text{M}-\text{C}_{57}\text{H}_{28}\text{F}_{10}\text{N}_4]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{33}\text{CuF}_{10}\text{N}_5\text{S}_2$: 1188.1314 u, gefunden: 1188.12833 u, Differenz: 2.6 ppm.

Metallfreie Porphyrine nehmen unter den angewendeten Ionisierungsbedingungen zu großen Anteilen Kupfer auf. Für das Porphyrin **40d** wurde ausschließlich die Masse des metallierten Porphyrins beobachtet.

EA ($\text{C}_{64}\text{H}_{35}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{S}_2 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$):

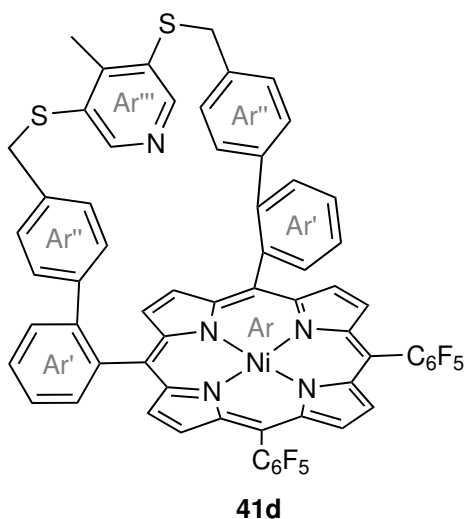
	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet	66.18	3.10	5.98	5.48
gefunden	66.77	3.39	5.44	5.33

9.5.9 5,10-(2'-(4'-(3''',5'''- (4'''-Methylpyridin) ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (41d)

31.0 mg (26.6 μmol) 5,10-(2'-(4'-(3''',5'''- (4'''-Methylpyridin) ylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (**40d**) und 68.1 mg (266 μmol) Nickel(II)-acetylacetonat wurden in 30 mL Toluol gelöst und für 21 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan und Methanol

kristallisiert und die Kristalle wurden mit Methanol und n-Pentan gewaschen. Das Produkt wurde als violette Kristalle erhalten.

Ausbeute: 10.8 mg (9.12 μmol , 34 %).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS, TFA): δ = 9.00-8.32 (m, 8 H, C_βH), 7.97 (dd, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.3$ Hz, 2 H, $H-6'$), 7.87 (td, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, 2 H, $H-4'$), 7.79 (dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, 2 H, $H-3'$), 7.69 (td, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.3$ Hz, 2 H, $H-5'$), 6.76 (d, $^3J=8.1$ Hz, 4 H, $H-2''$), 6.56 (s, 2 H, $H-2'''$), 6.08 (d, $^3J=8.1$ Hz, 4 H, $H-3''$), 3.54-3.42 (m, 4 H, $\text{CH}_{2,\text{a+b}}$), 2.38 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, TFA): δ = 165.0 ($\text{C}4'''$), 143.0 ($\text{C}2'$), 141.5 ($\text{C}1''$), 138.9 ($\text{C}2'''$), 137.3 ($\text{C}3'''$), 135.0 ($\text{C}6'$), 133.3 ($\text{C}4''$), 129.9 ($\text{C}3'$), 129.7 ($\text{C}4'$), 129.6 ($\text{C}2''$), 127.8 ($\text{C}3''$), 126.6 ($\text{C}5'$), 37.8 (CH_2), 19.3 (CH_3) ppm.

Nicht beobachtet: C_{meso} , C_α , C_β , C_6F_5 .

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K, TFA): δ = -137.27 (br, $o\text{-F}$), -138.66 (br, $o\text{-F}$), -152.09 (t, $^3J=20.5$ Hz, $p\text{-F}$), -161.65 (td, $^3J=22.0$ Hz, $^4J=8.2$ Hz, $m\text{-F}$), -162.06 (td, $^3J=22.0$ Hz, $^4J=8.3$ Hz, $m\text{-F}$) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1517.8 (m), 1487.0 (m), 1338.8 (w), 1065.1 (w), 986.5 (s), 948.7 (m), 928.9 (s), 835.3 (w), 799.5 (m), 766.4 (m), 752.8 (m), 707.9 (w), 664.1 (w), 599.9 (w), 535.7 (w), 431.5 (w), 418.6 (w) cm^{-1} .

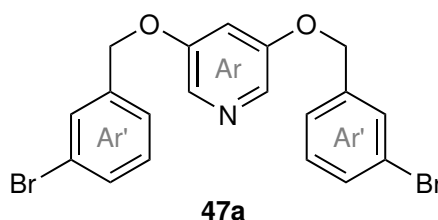
MS (EI): m/z (%) = 1183.10 (32) $[\text{M}]^+$, 169.00 (86) $[\text{M}-\text{C}_{57}\text{H}_{26}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{Ni}]^+$, 131.00 (100) $[\text{M}-\text{C}_{57}\text{H}_{33}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{NiS}]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{33}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{NiS}_2$: 1183.1371 u, gefunden: 1183.1362 u, Differenz: -0.8 ppm.

9.5.10 3,5-Bis(3'-bromphenylmethoxy)pyridin (47a)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 640 mg (16.0 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) vorgelegt und in 15 mL *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und 1.92 mL (16.0 mmol) 3-Brombenzylalkohol (**46a**) wurden langsam hinzugegeben. Die Suspension wurde bis zum Ende der Gasentwicklung bei 0 °C gerührt (45 min). 693 µL (7.64 mmol) 3,5-Difluorpyridin (**29**) wurden in die Lösung gegeben, die anschließend bei 40 °C für 21 h gerührt wurde. Die Suspension wurde mit 100 mL deion. Wasser versetzt, mit 1 M Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Biotage, SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 19:1 → 3:2, $R_f(4:1) = 0.12$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als farblos-er Feststoff erhalten.

Ausbeute: 950 mg (2.11 mmol, 28 %).



MP: 83.9 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K, TMS): $\delta = 8.03$ (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, *H*-2), 7.70-7.68 (m, 2 H, *H*-2'), 7.55-7.52 (m, 2 H, *H*-4'), 7.51-7.48 (m, 2 H, *H*-6'), 7.37 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, *H*-5'), 7.12 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, *H*-4), 5.22 (s, 4 H, *CH*₂) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): $\delta = 156.4$ (*C*3), 140.4 (*C*1'), 131.9 (*C*4'), 131.5 (*C*2), 131.4 (*C*5'), 131.3 (*C*2'), 127.3 (*C*6'), 123.0 (*C*3'), 109.0 (*C*4), 70.0 (*CH*₂) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3066.4$ (w), 3047.6(w), 2937.8(w), 2926.1(w), 2864.1(w), 1751.4(w), 1565.8(s), 1475.0(m), 1457.5(m), 1433.5(s), 1378.9(s), 1300.7(s), 1207.1(s), 1183.2(vs), 1160.4(s), 1070.7(m), 1032.1(s), 1016.0(s), 996.7(m), 885.4(s), 873.7(m), 840.9(s), 772.3(vs), 757.4(s), 701.3(m), 685.7(s), 675.0(vs), 644.0(m), 612.2(m), 530.0(m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 446.95 (8) [*M*]⁺, 168.96 (100) [*M*-C₁₂H₉BrNO₂]⁺ u.

HRMS (EI) berechnet für C₁₉H₁₅Br₂NO₂: 446.9470 u, gefunden: 446.9464 u, Differenz: -1.3 ppm.

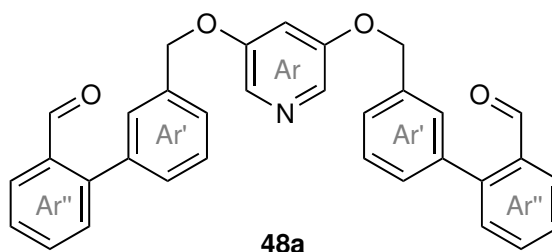
EA (C₁₉H₁₅NO₂Br₂):

	C / %	H / %	N / %
berechnet	50.8	3.37	3.12
gefunden	50.8	3.53	3.14

9.5.11 3,5-Bis(3'-(2''-formylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (48a)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 700 mg (1.56 mmol) 3,5-Bis(3'-bromphenylmethoxy)pyridin (**47a**) und 515 mg (3.43 mmol) 2-Formylphenylboronsäure (**32**) in einer Mischung von 30.3 mL Toluol und 9.33 mL Ethanol gelöst. In 7 mL deion. Wasser wurden 1.30 g (9.36 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und langsam in die Reaktionsmischung getropft. Die Suspension wurde für 15 min mit einem Stickstoffstrom gespült, 144 mg (125 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 15 h bei 95 °C gerührt. Die Suspension wurde mit 100 mL deion. Wasser versetzt und zweimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Biotage, SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 50 g, Dichlormethan/Ethylacetat, 19:1 \rightarrow 4:1, $R_f(9:1) = 0.37$) aufgetrennt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 719 mg (1.44 mmol, 92 %). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeschätzt.



MP: 112.4 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 9.97$ (d, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H, CHO), 8.06 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, H-2), 8.03 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, H-3''), 7.65 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, H-5''), 7.54-7.49 (m, 6 H, H-4', H-6', H-4''), 7.47-7.44 (m, 4 H, H-2', H-6''), 7.39-7.34 (m, 2 H, H-5'), 6.92 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, H-4), 5.17 (s, 4 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 192.3$ (CHO), 155.7 (C3), 145.5 (C1''), 138.5 (C3'), 136.6 (C1'), 133.8 (C2''), 133.8 (C5''), 130.9 (C6''), 130.8 (C2), 130.2 (C5'), 129.2 (C2'), 129.0 (C4'), 128.2 (C4''), 127.9 (C3''), 127.3 (C6'), 109.0 (C4), 70.3 (CH_2) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059.6$ (w, br), 2877.3 (w, br), 1687.8 (vs), 1594.9 (s), 1469.6 (m), 1437.6 (s), 1391.0 (m), 1365.9 (m), 1317.3 (m), 1299.0 (m), 1257.9 (m), 1192.3 (s), 1162.3 (vs), 1102.6 (m), 1042.8 (s), 1011.2 (m), 963.4 (w), 894.3 (w), 848.8 (s), 751.9 (vs), 741.9 (s), 700.7 (vs), 636.7 (s), 581.0 (m), 543.9 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 499.18 (5) $[M]^+$, 195.08 (50) $[M-C_{19}H_{14}NO_3]^+$ u.

HRMS (EI) berechnet für $C_{33}H_{25}NO_4$: 499.1784 u, gefunden: 499.1773 u, Differenz: -2.1 ppm.

EA ($C_{33}H_{25}NO_4$):

	C / %	H / %	N / %
berechnet	79.3	5.04	2.80
gefunden	77.8	5.14	2.76

9.5.12 5,10-(2'-(3''-(3'''',5'''-Pyridinylen)oxymethylphenyl)phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (22a)

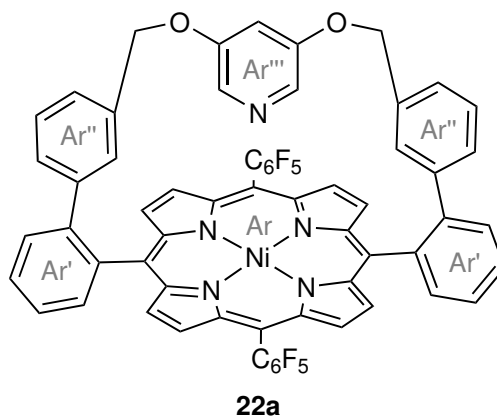
604 mg (1.21 mmol) 3,5-Bis(3'-(2''-formylphenyl)phenylmethoxy)pyridin (**48a**) und 756 mg (2.42 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyldipyrromethan (**34**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 400 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde für 35 min mit einem Stickstoffstrom gespült. Nach der Zugabe von 223 mg (1.57 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat wurde die Lösung bei Raumtemp. für 16 h gerührt. 824 mg (3.63 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon wurden hinzugegeben und die Suspension wurde unter Rückfluss für 6 h gerührt. Die Suspension wurde mit Dichlormethan über Celite® 545 filtriert, das Rohprodukt aus dem Filtrat wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, n-Pentan / Dichlormethan, 3:1, $R_f(0:1) = 0.07$) aufgetrennt.

Da die Rohproduktmenge bereits weniger als 10 mg betrug, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet und das erhaltene Rohprodukt unter Standardbedingungen metalliert.

Das Rohprodukt und ein Überschuss an Nickel(II)-acetylacetonat wurden in Toluol gelöst und unter Rückfluss für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mit Methanol aus

Dichlormethan gefällt, filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde als violette Kristalle erhalten.

Ausbeute: 4.01 mg (3.52 μmol , 0.3 %).



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS, TFA): δ = 8.63 (d, 3J = 4.8 Hz, 4 H, C_βH), 8.46 (d, 3J = 4.8 Hz, 4 H, C_βH), 8.02 (d, 3J = 7.9 Hz, 2 H, $\text{H-3}'$), 7.92-7.82 (m, 4 H, $\text{H-4}'$, $\text{H-6}''$), 7.58 (t, 3J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{H-5}'$), 7.47 (d, 3J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{H-6}'$), 7.41-7.37 (m, 2 H, $\text{H-5}''$), 6.92 (s, 2 H, $\text{H-2}''$), 6.75 (d, 3J = 6.1 Hz, 2 H, $\text{H-4}''$), 6.28 (s, 2 H, $\text{H-2}'''$), 4.18 (s, 1 H, $\text{H-4}'''$), 3.99 (s, 4 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K, TFA): δ = 156.6 ($\text{C3}'''$), 143.8 (C_α), 142.9 ($\text{C2}'$), 142.4 ($\text{C1}''$), 141.6 (C_α), 138.5 ($\text{C1}'$), 134.8 ($\text{C6}'$), 134.4 (C_β), 133.0 ($\text{C3}''$), 131.2 (C_β), 130.8 ($\text{C6}''$), 129.7 ($\text{C4}'$), 129.6 ($\text{C5}''$), 129.5 ($\text{C3}'$), 129.5 ($\text{C2}''$), 126.8 ($\text{C5}'$), 125.9 ($\text{C4}''$), 121.2 ($\text{C4}'''$), 119.3 ($\text{C5,15,2}'''$), 100.9 (C10,20), 72.7 (CH_2) ppm.

Nicht beobachtet: C_6F_5 .

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K, TFA): δ = -137.18 (dd, 3J = 24.0 Hz, 4J = 8.0 Hz, o -F), -140.26 (dd, 3J = 24.4 Hz, 4J = 6.4 Hz, o -F), -152.60 (t, 3J = 20.7 Hz, p -F), -161.96 (td, 3J = 22.2 Hz, 4J = 8.2 Hz, m -F), -162.31 (td, 3J = 22.2 Hz, 4J = 8.7 Hz, m -F) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2949.2 (w), 1648.5 (w), 1599.9 (w), 1514.6 (s), 1486.4 (s), 1444.9 (m), 1339.0 (m), 1299.6 (w), 1262.2 (m), 1206.1 (w), 1152.1 (s), 1072.0 (m), 1044.7 (s), 985.7 (vs), 934.9 (vs), 888.7 (m), 837.1 (m), 797.7 (s), 759.9 (vs), 737.3 (vs), 706.8 (vs), 691.0 (m), 663.2 (m), 561.2 (m), 495.8 (m), 430.5 (m), 420.7 (m), 406.0 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 1137.16 (100) $[\text{M}]^+$, 1028.10 (3) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}_2]^+$, 568.55 (14) $[\text{M}]^{2+}$ u.

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{31}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{NiO}_2$: 1137.1672 u, gefunden: 1137.1643 u, Differenz: -2.5 ppm.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Acronym	Bedeutung
acac	Acetylacetonat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.</i> attenuated total reflection)
CISSS	coordination-induced spin-state switch
Cl-CCA	4-Chlor- α -cyanozimtsäure
CN	Koordinationszahl (<i>engl.</i> coordination number)
CV	Cyclovoltammetrie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
deion.	deionisiert
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.</i> density functional theory)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenionisation
Eq.	Äquivalente
EST	Equilibrium Speciation Tool
Fa.	Firma
FT	Fourier-Transformation
ges.	gesättigt
HCP	Hair-Clip-Porphyrin
HR	Hochauflösung (<i>engl.</i> high resolution)
HS	high-spin
IR	Infrarot
ISC	<i>engl.</i> Intersystem Crossing
i. Vak.	im Vakuum
IVR	<i>engl.</i> Intramolecular Vibrational Energy Redistribution
LS	low-spin
MALDI	<i>engl.</i> matrix assisted laser desorption/ionization
Me-O-HCP	5,15-(2'-(4''-(3''' ,5'''-(4'''-Methylpyridin)ylen)oxymethylphenyl)phenyl)-

	10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin
Me-S-HCP	5,15-(2'-(4''-(3''' ,5'''-(4'''-Methylpyridin)ylen)sulfanylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometrie
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (<i>engl.</i> near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy)
NiTPP	5,10,15,20-Tetraphenyl-nickel(II)porpyhrin
NiTPPF ₁₀	5,15-Bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-10,20-bisphenyl-nickel(II)porpyhrin
NiTPPF ₂₀	5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porpyhrin
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
obs	Beobachtet (<i>engl.</i> observed)
O-HCP	5,15-(2'-(4''-(3''' ,5'''-Pyridinylen)oxymethylphenyl)phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin
org.	organisch
ORTEP	<i>engl.</i> Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
pip	Piperidin
py	Pyridin
R _f	Retentionsfaktor
RP	Recordplayer
S-HCP	5,15-(2'-(4''-(3''' ,5'''-Pyridinylen)sulfanylmethylphenyl)phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin
SQUID	<i>engl.</i> superconducting quantum interference device
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>engl.</i> scanning tunneling microscopy)
TFA	Trifluoressigsäure (<i>engl.</i> trifluoro acetic acid)
TMS	Tetramethylsilan
TPP	5,10,15,20-Tetraphenyl- <i>H22,H23</i> -porpyhrin
TPPF ₁₀	5,15-Bis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-10,20-bisphenyl- <i>H22,H23</i> -porpyhrin
TPPF ₂₀	5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)- <i>H22,H23</i> -porpyhrin
UV	Ultraviolett
ver.	vereinigt
Vis	sichtbar (<i>engl.</i> visible)
wässr.	wässrig

10.2 Artikel: Crystal structure of 5,10-(2'-(4'-(3'',5''-Pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (dichloromethane)_x solvate ($x > 1/2$) showing a rare CN5 coordination

F. Gutzeit, C. Näther und R. Herges

Acta Cryst. E 2019, akzeptiert.

Wissenschaftliche Beiträge: Verfassen des Manuskriptes in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Herges und Prof. Dr. C. Näther, Synthese und Charakterisierung der Moleküle, Fällung der Einkristalle.

1 **Crystal structure of 5,10-(2'-(4'-(3'',5''-Pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-**
2 **phenyl)-15,20-bis(2,3,4,5,6- pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (dichloro-**
3 **methane)_x solvate ($x > 1/2$) showing a rare CN5 coordination**

4 **Florian Gutzeit,^a Christian Näther^b and Rainer Herges^{**}**

5 ^aOtto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany, and ^bInstitut für
6 Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth Str. 2, D-24118 Kiel, Germany
7 Correspondence email: rherges@oc.uni-kiel.de

8 **Abstract**

9 The crystal structure of the title compound, (C₆₃H₃₁F₁₀N₅NiS₂) (CH₂Cl₂)_x ($x > 1/2$), consists of Ni porphyrin complexes
10 that are located in general positions and dichloromethane solvate molecules that are disordered around centers of inver-
11 sion. The Ni(II) cations are in a square-pyramidal (CN5) coordination with four porphyrine N atoms in the equatorial and
12 a pyridine N atom in the apical position and are shifted out of the porphyrine N₄ plane towards the coordinating pyridine
13 N atom. The pyridine substituent is not exactly perpendicular to the N₄ plane with an dihedral angle between both planes
14 of 80.48 (6)°. The dichloromethane solvate molecules are hydrogen bonded to one of the four porphyrine N atoms. Each
15 two complexes are linked into dimers by two symmetry equivalent C—H⋯S hydrogen bonds. These dimers are closely
16 packed leading to cavities, in which additional dichloromethane solvate molecules are embedded. These solvate
17 molecules are disordered and because no reasonable split model was found, the data were corrected for disordered sol-
18 vent using Squeeze.

19 **1. Chemical context**

20 Nickelporphyrins and their axial coordination have been studied in the last six decades from numerous different angles.
21 Their rich coordination behaviour (Caughey *et al.*, 1962; McLees & Caughey, 1968; Walker *et al.* 1975), conformations
22 (Jia *et al.*, 1998) and photophysics (Kim *et al.*, 1983; Kim & Holten, 1983) have given rise to several areas of interest
23 like, *e.g.* as model compounds for the F430 cofactor (Renner *et al.*, 1991) or heme (Jentzen *et al.*, 1995), as complexes to
24 applications in solar energy conversion (Shelby *et al.*, 2014), in hydrogen-evolution (Han *et al.*, 2016) or redox catalysis
25 (Eom *et al.*, 1997) and as responsive MRI contrast agents (Venkataramani *et al.*, 2011; Dommaschk *et al.*, 2014a, 2014b,
26 2015a, 2015b). Square planar (coordination number (CN) 4) nickelporphyrins are diamagnetic ($S = 0$) low spin (LS)
27 complexes. Upon coordination of one (CN5) or two (CN6) axial ligands like pyridine or piperidine the nickel cation
28 undergoes spin transition to the high spin (HS) state. This coordination-induced spin state switch (CISSS) leads to a vast
29 change of the spectra and properties of the HS complexes. The coordination and decoordination of the axial ligands in
30 solution is a fast dynamic equilibrium (Kadish *et al.*, 2000), thus the observed properties are dependent on the speciation
31 in the equilibrium defined by the association constants (K_{1S} , K_2) (Thies *et al.*, 2010). In these equilibria the dominating
32 species are the CN4 and CN6 complexes, with the CN5 species only formed by upto 10% of the porphyrins in solution
33 (Kruglik *et al.*, 2003). Thus the characterization of CN5 Nickelporphyrins was restricted to transient UV-vis (Kim *et al.*,
34 1983) and resonance Raman measurements (Findsen *et al.*, 1986; Kim *et al.*, 1986) sofar. Recently the first fully five-
35 coordinate (CN5) nickel porphyrin in solution and the crystal lattice was presented (Gutzeit *et al.*, 2019), offering a new
36 approach towards afore mentioned applications. The axial ligand of the CN5 porphyrin is hold in the coordination
37 position by a rigid strap, which was designed to undergo conformation dependent spin state switching. Similar strapped
38 nickelporphyrins were obtained and showed incomplete axial coordination in solution (Köbke *et al.*, 2019). The title

39 compound (Figure 1) was obtained as a byproduct of the synthesis of the CN5 porphyrin with a similar structure (Gutzeit
40 *et al.*, 2019) and was metallated under standard conditions. Due to the interaction of the porphyrin conformation and the
41 ligand holding strap, switching of the title compound is not expected. ¹H-NMR-spectroscopy (500 MHz, CDCl₃, 298 K)
42 indicates incomplete intramolecular coordination (82% CN5 HS, 18% CN4 LS) of the title compound, holding promise
43 towards applications in the detection of acids in solution. The NMR spectra revealed an unexpected behaviour of the title
44 compound, because the geminal coupling of the methylengroups protons indicates confined movement of the pyridin
45 moiety and hindered ring inversion of the strap (Figure S1).

46 2. Structural commentary

47 In the crystal structure of the title compound, (C₆₃H₃₁F₁₀N₅NiS₂) (CH₂Cl₂)_x (x > 1/2), the Ni(II) cations are four-coordinate
48 by the four N atoms of the porphyrine moiety within a square-planar coordination and the Ni coordination is completed
49 by a pyridine N atom in the apical position leading to a square-pyramidal coordination environment (CN5) (Figure 1–3).
50 The porphyrine ring plane is not fully planar with maximum deviations of the C atoms from the mean plane of 0.137 (3)
51 Å. The Ni cation is shifted 0.250 (3) Å out of the N₄ plane towards the coordinating pyridine N atom (Figure 4). The Ni—
52 N bond lengths to the porphyrine N atoms ranges from 2.0350 (17) to 2.0434 (17) Å and are in agreement with values
53 retrieved from literature indicating that the Ni(II) cation is in the high spin state (Thies *et al.*, 2010) (Table 1). The Ni—N
54 bond lengths to the pyridine N atom of 2.1122 (17) Å is significantly longer and agrees well with the 2.11 Å that are
55 observed in the CN5 porphyrin (Gutzeit *et al.*, 2019). Compared to octahedral (CN6) nickelporphyrins with two axial
56 pyridin ligands Ni—N distance is shortened by ~0.10 Å (Thies *et al.*, 2010). The pyridine ring is not exactly
57 perpendicular to the N₄ plane (Figure 4) and the dihedral angle between them amount to 80.48 (6)° in good agreement
58 with similar complexes (Thies *et al.*, 2010). The tetrafluoro phenyl rings are rotated out of the N₄ plane by 67.43 (5)° and
59 68.74 (6)° and the phenyl rings (C39—C44 and C58—C63) by 58.82 (6)° and 72.59 (5)°. The dihedral angles between
60 the biphenyl units amount to 63.02 (9)° and 53.45 (8)°.

61 3. Supramolecular features

62 In the crystal structure of the title compound the discrete Ni porphyrine complexes are linked into dimers *via*
63 centrosymmetric pairs of intermolecular C—H⋯S hydrogen bonds between the porphyrine H atoms and the sulfur atoms
64 (Figure 5 and Table 2). Between the dimers cavities are formed that are occupied by the dichloromethane solvate
65 molecules that are disordered around centers of inversion. These solvate molecules are linked by intermolecular C—
66 H⋯Cl hydrogen bonding to the nitrogen atom N1 of the porphyrine unit that is not shielded by the strap (Figure 5). The C
67 —H⋯S angle is close to linearity, indicating that this is a relative strong interaction (Table 2). The dimeric units are
68 packed in a way that cavities are formed, in which additional, completely disordered dichloromethane solvate molecules
69 are embedded, for which no reasonable structure model was found.

70 4. Database survey

71 According to a search in the CCDC database, axial coordination of metal porphyrins is highly metal dependent. Two
72 examples of CN5 nickelporphyrins are known that were characterized by single-crystal structure analysis (Kumar &
73 Sankar, 2014; Gutzeit *et al.*, 2019), while zinc porphyrins almost form CN5 complexes (Paul *et al.*, 2003; Deutman *et al.*,
74 2014). Application of strapped porphyrins for controlling axial coordination is an established approach (Richard *et al.*,
75 1998) for mimicing heme complexes (Hijazi *et al.*, 2010; Melin *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2012). With nitrogen containing
76 ligands nickelporphyrins almost exclusively form CN4 (Nurco *et al.*, 2002; Halime *et al.*, 2007; Bediako *et al.*, 2014) or
77 CN6 (Thies *et al.*, 2010; Dommaschk *et al.*, 2014) complexes, in rare cases the CN6 complex is formed with oxygen
78 containing ligands (Ozette *et al.*, 1997).

79 **5. Synthesis and crystallization**

80 The freebase porphyrin of the title compound was obtained as a byproduct of a variant of the published procedure
 81 (Gutzeit *et al.*, 2019). The reaction was performed under reflux for 17 h before the addition of DDQ. The freebase
 82 porphyrins were separated by column chromatography (silicagel, dichloromethane and silicagel, toluene) and precipitated
 83 from dichloromethane by diffusion of methanol (89 mg, 4.3%).

84 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 8.95 (s, 2 H, *H_{\beta}*), 8.65 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2 H, *H_{\beta}*), 8.63 (s, 2 H, *H_{\beta}*), 8.54
 85 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2 H, *H_{\beta}*), 8.28 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H, *H-6'*), 7.90 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, *H-4'*), 7.80
 86 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H, *H-3'*), 7.75 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, *H-5'*), 7.29 (s, 1 H, *H-4''*), 6.68 (d, ³*J* = 8.2
 87 Hz, 4 H, *H-2''*), 5.81 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4 H, *H-3''*), 3.18 (d, ²*J* = 14.6 Hz, 2 H, *CH_{2,a}*), 3.05 (d, ²*J* = 14.6 Hz, 2 H, *CH_{2,b}*),
 88 -2.80 (s, 2 H, *NH*) p.p.m.. Unobserved signals: *H-2'''*. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 151.8 (*C3'''*), 145.1
 89 (*C4'''*), 144.7 (*C2'*), 140.4 (*C1''*), 139.9 (*C1'*), 135.7 (*C4''*), 134.7 (*C6'*), 129.4 (*C2''*), 129.3 (*C3'*), 129.2 (*C4'*), 127.3
 90 (*C3''*), 125.9 (*C5'*), 121.4 (*C5*, *C10*), 101.1 (*C15*, *C20*), 40.5 (*CH₂*) p.p.m.. Unobserved signals: *C2'''*, *C_α*, *C_β*, *C₆F₅*. ¹⁹F
 91 NMR (471 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = -136.96 (dd, ³*J* = 24.4 Hz, ⁴*J* = 7.8 Hz, *F-ortho*), -137.27 (dd, ³*J* = 24.0 Hz, ⁴*J* = 7.8
 92 Hz, *F-ortho*), -153.03 (t, ³*J* = 21.0 Hz, *F-para*), -162.35–162.62 (m, *F-meta*) p.p.m.. FT—IR (ATR): ν = 3310.3 (w),
 93 3026.7 (w), 1650.5 (w), 1519.6 (s), 1496.0 (*versus*), 1474.9 (s), 1440.4 (m), 1393.7 (m), 1349.2 (m), 1266.0 (w), 1126.8
 94 (w), 1042.1 (m), 975.3 (*versus*), 971.2 (s), 917.3 (*versus*), 882.7 (m), 837.3 (m), 800.1 (*versus*), 762.9 (*versus*), 746.9
 95 (*versus*), 713.0 (s), 701.2 (*versus*), 664.7 (s), 650.2 (s), 638.3 (m), 598.1 (m), 553.9 (m), 529.6 (m), 505.2 (m), 460.0 (w),
 96 430.2 (w), 407.2 (m) cm⁻¹. MS (EI): *m/z* (%) = 1113.20 (100) [*M*]⁺, 556.59 (13) [*M*]²⁺ u. HRMS (EI) calculated for
 97 C₆₃H₃₃F₁₀N₅S₂: 1113.2018 u, found: 1113.2023 u, *DIF*: 0.5 p.p.m..

98 The nickel cation was introduced under standard conditions (20 mg porphyrin, 80 mg Ni(acac)₂, 15 ml toluene, reflux,
 99 23 h) followed by filtration through a pluck of silica (dichloromethane) (21 mg, 99%). Single crystals were obtained by
 100 dissolving the compound in dichloromethane and gasphase diffusion of methanol.

101 MP: >400 °C. Decomposition starting from 327 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TFA): δ = 8.68 (s, 6 H, *H_{\beta}*),
 102 8.54 (s, 2 H, *H_{\beta}*), 8.05 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, *H-6'*), 7.90–7.84 (m, 3 H, *H-4'*, *H-4''*), 7.79 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H, *H-3'*), 7.72 (t,
 103 ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, *H-5'*), 7.52 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, *H-2'''*), 6.73 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H, *H-2''*), 6.39 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H,
 104 *H-3''*), 3.61 (d, ²*J* = 14.9 Hz, 2 H, *CH_{2,a}*), 3.56 (d, ²*J* = 14.9 Hz, 2 H, *CH_{2,b}*) p.p.m.. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K,
 105 TFA): δ = 145.8 (*C4'''*), 143.1 (*C2'*), 141.6 (*C1''*), 140.7 (*C3'''*), 138.5 (*C1'*), 137.5 (*C2''*), 135.0 (*C6'*), 134.2 (*C_{\beta}*), 133.3
 106 (*C_{\beta}*), 132.9 (*C4''*), 131.6 (*C_{\beta}*), 130.6 (*C_{\beta}*), 129.8 (*C2''*), 129.6 (*C3'*), 129.6 (*C4'*), 128.0 (*C3''*), 126.6 (*C5'*), 38.4 (*C_{H2}*)
 107 p.p.m.. Unobserved signals: *C_{meso}*, *C_α*, *C₆F₅*. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃, 300 K, TFA): δ = -137.04 (dd, ³*J* = 23.6 Hz, ⁴*J*
 108 = 7.4 Hz, *F-ortho*), -138.11 (dd, ³*J* = 23.6 Hz, ⁴*J* = 6.3 Hz, *F-ortho*), -152.14 (t, ³*J* = 20.6 Hz, *F-para*), -161.67 (td, ³*J* =
 109 22.0 Hz, ⁴*J* = 8.3 Hz, *F-meta*), -162.01 (td, ³*J* = 22.2 Hz, ⁴*J* = 8.3 Hz, *F-meta*) p.p.m.. FT—IR (ATR): ν = 3023.7 (w),
 110 2920.4 (w), 2843.3 (w), 2748.1 (w), 1685.6 (s), 1595.8 (m), 1517.3 (m), 1477.2 (s), 1440.8 (m), 1390.9 (m), 1339.2 (m),
 111 1297.2 (m), 1254.9 (m), 1177.5 (m), 1072.9 (m), 984.0 (*versus*), 949.2 (s), 930.4 (m), 832.6 (s), 815.7 (m), 798.9 (m),
 112 752.5 (*versus*), 729.9 (s), 700.8 (*versus*), 655.2 (m), 535.4 (m), 464.7 (m), 441.2 (m), 416.9 (m) cm⁻¹. MS (EI): *m/z* (%) =
 113 1169.16 (100) [*M*]⁺, 1027.11 (5) [*M* - C₅H₄NS₂]⁺, 584.54 (12) [*M*]²⁺ u. HRMS (EI) calculated for C₆₃H₃₁F₁₀N₅NiS₂:
 114 1169.1215 u, found: 1169.1159 u, *DIF*: 4.7 p.p.m..

115 **6. Refinement**

116 The C—H hydrogen atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined
 117 isotropic with *U*_{iso}(H) = 1.2 *U*_{eq}(C) using a riding model. After structure refinement using a model with one Ni porphyrine
 118 complex and a half dichloromethane solvate molecule that is disordered around a center of inversion there was significant
 119 residual electron density that definitely corresponds to additional dichloromethane that is disordered in several

research papers

120 orientations. A number of different split models were tried using restraints for the geometry and for the components of the
 121 anisotropic displacement parameters but no reasonable structure model was found and very large anisotropic
 122 displacement parameters were obtained. Therefore, the contribution of this solvent to the electron density was removed
 123 with Squeeze in *PLATON*, which leads to a reasonable structure model and very good reliability factors (Spek, 2009). By
 124 this procedure the amount of dichloromethane cannot accurately be determined and there is indication that this position is
 125 not fully occupied, which is highly likely because this solvate is very unstable and start to decompose already during the
 126 sample preparation.

127 Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3.

128 **Table 1**

129 Selected geometric parameters (Å, °)

130	Ni1—N4	2.0350 (17)	Ni1—N2	2.0434 (17)
131	Ni1—N3	2.0402 (17)	Ni1—N5	2.1122 (17)
132	Ni1—N1	2.0407 (17)		
133				
134	N4—Ni1—N3	89.66 (7)	N1—Ni1—N2	89.29 (7)
135	N4—Ni1—N1	89.03 (7)	N4—Ni1—N5	96.84 (7)
136	N3—Ni1—N1	166.05 (7)	N3—Ni1—N5	100.53 (7)
137	N4—Ni1—N2	165.76 (7)	N1—Ni1—N5	93.42 (7)
138	N3—Ni1—N2	88.58 (7)	N2—Ni1—N5	97.37 (7)

139 **Table 2**

140 Hydrogen-bond geometry (Å, °)

141	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
142	C2—H2 \cdots S2 ⁱ	0.95	3.02	3.886 (2)	153
143	C47—H47 \cdots N4	0.95	2.59	3.176 (3)	120
144	C48—H48 \cdots N2	0.95	2.56	3.173 (3)	122
145	C71—H71B \cdots N1 ⁱ	0.96	2.61	3.555 (8)	169

146 Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

147 **Table 3**

148 Experimental details

149	Crystal data	
150	Chemical formula	(C ₆₃ H ₃₁ F ₁₀ N ₅ NiS ₂)(CH ₂ Cl ₂) _{0.5} (<i>x</i> >0.5)
151	<i>M_r</i>	1213.22
152	Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
153	Temperature (K)	170
154	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.0919 (3), 22.0127 (4), 17.9648 (3)
155	β (°)	93.950 (1)
156	<i>V</i> (Å ³)	5559.46 (18)
157	<i>Z</i>	4
158	Radiation type	Mo <i>K</i> α
159	μ (mm ⁻¹)	0.55
160	Crystal size (mm)	0.12 × 0.10 × 0.07
161		

162	Data collection	
163	Diffractionmeter	STOE <i>IPDS2</i>
164	Absorption correction	Numerical <i>X-RED</i> and <i>X-SHAPE</i> (STOE, 2008)
165	T_{\min} , T_{\max}	0.855, 0.932
166	No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	55497, 12087, 10733
167	R_{int}	0.041
168	$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.639
169	Refinement	
171	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.044, 0.129, 1.05
172	No. of reflections	12087
173	No. of parameters	758
174	H-atom treatment	H-atom parameters constrained
175	$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.66, -1.07

176 Computer programs: *X-AREA* (STOE, 2008), *SHELXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *XP* (Sheldrick, 2008) and Diamond
177 (Brandenburg, 2014), *publCIF* (Westrip, 2010).

178 Acknowledgements

179 The authors gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgesellschaft within the
180 Sonderforschungsbereich 677. We thank Professor Dr. Wolfgang Bensch for access to his experimental facility.

181 Funding information

182 References

- 183 Bediako, D. K., Solis, B. H., Dogutan, D. K., Roubelakis, M. M., Maher, A. G., Lee, C. H., Chambers, M. B., Hammes-
184 Schiffer, S. & Nocera, D. G. (2014). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** (42), 15001.
- 185 Brandenburg, K. (2014). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- 186 Caughey, W. S., Deal, R. M., McLees, B. D. & Alben, J. O. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**(9), 1735–1736.
- 187 Deutman, A. B. C., Smits, J. M. M., de Gelder, R., Elemans, J. A. A. W., Nolte, R. J. M. & Rowan, A. E. (2014). *Chem. Eur. J.* **20**(36), 11574–11583.
- 189 Dommaschk, M., Gutzeit, F., Boretius, S., Haag, R. & Herges, R. (2014a). *Chem. Commun.* (50), 12476–12478.
- 190 Dommaschk, M., Näther, C. & Herges, R. (2015a). *J. Org. Chem.* **80**(17), 8496–8500.
- 191 Dommaschk, M., Schütt, C., Venkataramani, S., JANA, U., Näther, C., Sönnichsen, F. D. & Herges, R. (2014b). *Dalton Trans.* **43**(46), 17395–17405.
- 193 Dommaschk, M., Thoms, V., Schütt, C., Näther, C., Puttreddy, R., Rissanen, K. & Herges, R. (2015b). *Inorg. Chem.* **54**(19), 9390–9392.
- 195 Eom, H. S., Jeoung, S. C., Kim, D., Ha, J.-H. & Kim, Y.-R. (1997). *J. Phys. Chem. A* **101**(20), 3661–3669.
- 196 Findsen, E., Shelnutt, J., Friedman, J. & Ondrias, M. (1986). *Chem. Phys. Lett.* **126**(5), 465–471.
- 197 Gutzeit, F., Dommaschk, M., Levin, N., Buchholz, A., Schaub, E., Plass, W., Näther, C. & Herges, R. (2019). *Inorg. Chem.*, asap.
- 199 Halime, Z., Lachkar, M., Roisnel, T., Richard, P. & Boitrel, B. (2007). *Inorg. Chem.* **46**(16), 6338–6346.

research papers

- 200 Han, Y., Fang, H., Jing, H., Sun, H., Lei, H., Lai, W. & Cao, R. (2016). *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**(18), 5457–5462.
- 201 Hijazi, I., Roisnel, T., Even-Hernandez, P., Furet, E., Halet, J.-F., Cador, O. & Boitrel, B. (2010). *J. Am. Chem. Soc.*
202 132 (31), 10652–10653.
- 203 Jentzen, W., Simpson, M. C., Hobbs, J. D., Song, X., Ema, T., Nelson, N. Y., Medforth, C. J., Smith, K. M. & Veyrat, M.
204 (1995). *J. Am. Chem. Soc.* **117**(45), 11085–11097.
- 205 Jia, S.-L., Jentzen, W., Shang, M., Song, X.-Z., Ma, J.-G., Scheidt, W. R. & Shelnutt, J. A. (1998). *Inorg. Chem.* **37** (17),
206 4402–4412.
- 207 Kadish, K. M., Smith, K. M. & Guilard, R. (2000). *The Porphyrin Handbook - Inorganic, Organometallic and*
208 *Coordination Chemistry*, vol. 3. San Diego, Calif.; London: Academic Press.
- 209 Kim, D. & Holten, D. (1983). *Chem. Phys. Lett.* **98**(6), 584–589.
- 210 Kim, D., Kirmaier, C. & Holten, D. (1983). *Chem. Phys.* **75**(3), 305–322.
- 211 Kim, D., Su, Y. O. & Spiro, T. G. (1986). *Inorg. Chem.* **25**(22), 3988–3993.
- 212 Köbke, A., Gutzeit, F., Röhrich, F., Schlimm, A., Grunwald, J., Tuczek, F., Studniarek, M., Choueikani, F., Otero, E.,
213 Ohresser, P., Rohlf, S., Johannsen, S., Diekmann, F., Rossnagel, K., Jasper-Toennies, T., Näther, C., Herges, R., Berndt,
214 R. & Gruber, M. (2019). *Nat. Nanotechnol.*, submitted.
- 215 Kruglik, S. G., Ermolenkov, V. V., Orlovich, V. A. & Turpin, P.-Y. (2003). *Chem. Phys.* **286**(1), 97–108.
- 216 Kumar, R. & Sankar, M. (2014). *Inorg. Chem.* **53**(24), 12706–12719.
- 217 McLees, B. D. & Caughey, W. S. (1968). *Biochemistry*, **7**(2), 642–652.
- 218 Melin, F., Trivella, A., Lo, M., Ruzié, C., Hijazi, I., Oueslati, N., Wytko, J. A., Boitrel, B., Boudon, C., Hellwig, P. &
219 Weiss, J. (2012). *J. Inorg. Biochem.* **108**, 196–202.
- 220 Nurco, D. J., Smith, K. M. & Fajer, J. (2002). *Chem. Commun.* (24), 2982–2983.
- 221 Ozette, K., Leduc, P., Palacio, M., Bartoli, J.-F., Barkigia, K. M., Fajer, J., Battioni, P. & Mansuy, D. (1997). *J. Am.*
222 *Chem. Soc.* **119**(27), 6442–6443.
- 223 Paul, D., Melin, F., Hirtz, C., Wytko, J., Ochsenbein, P., Bonin, M., Schenk, K., Maltese, P. & Weiss, J. (2003). *Inorg.*
224 *Chem.* **42**(12), 3779–3787.
- 225 Renner, M. W., Furenlid, L. R., Barkigia, K. M., Forman, A., Shim, H. K., Simpson, D. J., Smith, K. M. & Fajer, J.
226 (1991). *J. Am. Chem. Soc.* **113**(18), 6891–6898.
- 227 Richard, P., Rose, E. & Boitrel, B. (1998). *Inorg. Chem.* **37**(25), 6532–6534.
- 228 Shelby, M. L., Mara, M. W. & Chen, L. X. (2014). *Coord. Chem. Rev.* **277–278**(0), 291–299.
- 229 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- 230 Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- 231 Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- 232 STOE (2008). *X-AREA, X-RED and X-SHAPE*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- 233 Thies, S., Bornholdt, C., Köhler, F., Sönnichsen, F. D., Näther, C., Tuczek, F. & Herges, R. (2010). *Chem. Eur. J.* **16**(33),
234 10074–10083.
- 235 Venkataramani, S., JANA, U., Dommaschk, M., Sönnichsen, F. D., Tuczek, F. & Herges, R. (2011). *Science* **331**(6016),
236 445–448.

- 237 Walker, F. A., Hui, E. & Walker, J. M. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**(9), 2390–2397
238 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
239 Zhou, Z., Shen, M., Cao, C., Liu, Q. & Yan, Z. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**(25), 7675–7679.

240 **Figure 1**

241 Crystal structure of the title compound with labeling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. The
242 H atoms are omitted for clarity.

243 **Figure 2**

244 Crystal structure of the title compound with view onto the porphyrin plane.

245 **Figure 3**

246 Crystal structure of the title compound with view of the Ni coordination.

247 **Figure 4**

248 Side-view of the complex showing the orientation of the pyridine ring relative to the N₄ plane. The intermolecular
249 hydrogen bond is shown as dashed line and the disorder of the dichloromethane molecule is omitted for clarity.

250 **Figure 5**

251 Crystal structure of the title compound with view of a centrosymmetric dimer with intermolecular hydrogen bonding
252 shown as dashed lines. The two orientations of the disordered dichloromethane molecule is shown with black and grey
253 bonds.

10.3 Kristallstrukturdaten des Scramblingporphyrins 41d

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges122.

Identification code	herges122	
Empirical formula	$C_{64}H_{30}F_{10}N_5NiS_2$	
Formula weight	1181.76	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 12.6269(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 18.0525(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 24.9524(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	5687.83(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.380 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.492 mm ⁻¹	
F(000)	2396	
Crystal size	0.05 x 0.10 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.392 to 27.003°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 20, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	44396	
Independent reflections	12416 [R(int) = 0.0532]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12416 / 0 / 739	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0988	
R indices (all data)	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1036	
Absolute structure parameter	0.004(7)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.330 and -0.411 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8102/0.9646). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ using a riding model. After structure refinement there are some residual electron density peaks, indicating for disordered dichloromethane. Because no reasonable structure model was found, the data were corrected for disordered solvent using the Squeeze option in Platon.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3687(1)	6135(1)	5734(1)	32(1)
N(1)	3385(2)	7164(2)	6038(1)	33(1)
N(2)	2384(3)	5749(2)	6123(1)	34(1)
N(3)	3744(3)	5180(2)	5299(1)	37(1)
N(4)	4729(3)	6607(2)	5214(1)	34(1)
C(1)	3978(3)	7789(2)	5961(1)	36(1)
C(2)	3624(4)	8368(2)	6305(2)	41(1)
C(3)	2784(3)	8099(2)	6583(2)	39(1)
C(4)	2635(3)	7342(2)	6414(1)	34(1)
C(5)	1882(3)	6866(2)	6627(1)	35(1)
C(6)	1781(3)	6117(2)	6495(1)	34(1)
C(7)	1073(3)	5608(2)	6755(2)	39(1)
C(8)	1251(4)	4938(2)	6538(2)	43(1)
C(9)	2067(3)	5023(2)	6140(2)	38(1)
C(10)	2490(3)	4456(2)	5832(1)	39(1)
C(11)	3251(4)	4528(2)	5429(2)	39(1)
C(12)	3606(4)	3949(2)	5074(2)	50(1)
C(13)	4296(4)	4260(3)	4730(2)	50(1)
C(14)	4398(3)	5024(2)	4875(2)	39(1)
C(15)	5084(3)	5532(2)	4634(1)	38(1)
C(16)	5223(3)	6269(2)	4790(1)	34(1)
C(17)	5938(3)	6782(2)	4534(2)	42(1)
C(18)	5870(3)	7423(2)	4802(2)	42(1)
C(19)	5114(3)	7317(2)	5228(1)	36(1)
C(20)	4804(3)	7865(2)	5590(1)	37(1)
C(21)	1169(3)	7201(2)	7042(2)	39(1)
C(22)	1415(4)	7146(3)	7588(2)	48(1)
C(23)	782(5)	7527(3)	7953(2)	71(2)
C(24)	-61(6)	7951(4)	7785(2)	77(2)
C(25)	-321(5)	7983(3)	7249(2)	64(1)
C(26)	293(4)	7611(3)	6877(2)	48(1)
C(27)	2296(4)	6653(3)	7767(2)	50(1)
C(28)	3349(4)	6798(3)	7660(2)	56(1)
C(29)	4123(4)	6278(3)	7780(2)	59(1)
C(30)	3861(4)	5589(3)	7990(2)	58(1)
C(31)	2807(4)	5462(4)	8117(2)	63(1)
C(32)	2040(4)	5980(3)	8009(2)	58(1)
C(33)	4667(4)	4990(4)	8058(2)	67(2)
S(1)	4595(1)	4291(1)	7527(1)	65(1)
C(34)	5136(4)	4797(3)	6978(2)	49(1)
C(35)	4473(4)	5274(3)	6699(2)	44(1)
N(5)	4789(3)	5661(2)	6268(1)	40(1)
C(36)	5793(3)	5587(3)	6117(2)	45(1)
C(37)	6515(4)	5135(3)	6374(2)	52(1)
C(38)	6191(4)	4711(3)	6814(2)	50(1)
C(39)	6930(5)	4163(3)	7083(2)	67(2)
S(2)	7831(1)	5114(1)	6129(1)	70(1)
C(40)	8382(4)	5903(4)	6495(2)	80(2)
C(41)	7925(4)	6634(4)	6330(2)	64(1)
C(42)	7112(4)	6971(4)	6611(2)	65(2)
C(43)	6641(4)	7615(3)	6430(2)	61(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(44)	6990(4)	7951(3)	5964(2)	52(1)
C(45)	7834(4)	7633(3)	5694(2)	63(1)
C(46)	8303(4)	6983(4)	5873(2)	66(1)
C(47)	6448(4)	8619(3)	5745(2)	52(1)
C(48)	5389(4)	8580(2)	5578(2)	45(1)
C(49)	4885(5)	9217(3)	5385(2)	55(1)
C(50)	5427(6)	9883(3)	5369(2)	74(2)
C(51)	6481(6)	9913(3)	5521(2)	77(2)
C(52)	6982(5)	9295(3)	5702(2)	67(2)
C(53)	2098(4)	3686(2)	5938(2)	43(1)
C(54)	1117(4)	3441(2)	5762(2)	50(1)
C(55)	756(4)	2732(3)	5857(2)	56(1)
C(56)	1361(5)	2255(2)	6140(2)	61(1)
C(57)	2320(5)	2468(3)	6322(3)	67(2)
C(58)	2687(4)	3179(3)	6223(2)	57(1)
F(1)	479(3)	3900(2)	5493(1)	74(1)
F(2)	-199(3)	2513(2)	5681(1)	79(1)
F(3)	995(3)	1574(2)	6251(2)	86(1)
F(4)	2920(4)	2007(2)	6616(2)	109(2)
F(5)	3641(3)	3379(2)	6405(2)	82(1)
C(59)	5741(3)	5266(2)	4177(2)	40(1)
C(60)	6773(4)	5038(3)	4243(2)	48(1)
C(61)	7406(4)	4802(3)	3828(2)	47(1)
C(62)	6995(4)	4790(2)	3319(2)	46(1)
C(63)	5980(4)	5028(3)	3230(2)	45(1)
C(64)	5366(3)	5259(3)	3655(2)	44(1)
F(6)	7198(2)	5044(2)	4741(1)	69(1)
F(7)	8392(2)	4565(2)	3915(1)	71(1)
F(8)	7586(2)	4535(2)	2913(1)	61(1)
F(9)	5581(3)	5016(2)	2732(1)	69(1)
F(10)	4374(2)	5486(2)	3555(1)	60(1)

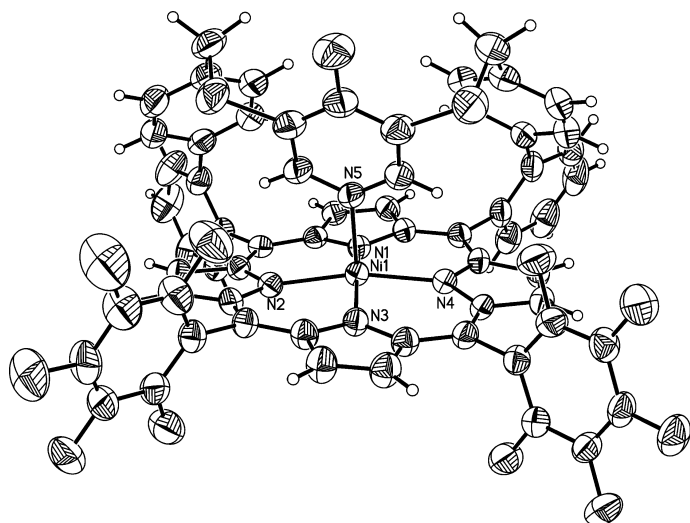


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Ni(1)-N(2)	2.032(3)	Ni(1)-N(1)	2.042(3)
Ni(1)-N(4)	2.036(3)	Ni(1)-N(5)	2.107(3)
Ni(1)-N(3)	2.038(3)		
N(2)-Ni(1)-N(4)	166.13(12)	N(3)-Ni(1)-N(1)	166.74(13)
N(2)-Ni(1)-N(3)	89.65(13)	N(2)-Ni(1)-N(5)	95.41(13)
N(4)-Ni(1)-N(3)	89.45(12)	N(4)-Ni(1)-N(5)	98.40(13)
N(2)-Ni(1)-N(1)	89.05(12)	N(3)-Ni(1)-N(5)	88.31(14)
N(4)-Ni(1)-N(1)	88.66(12)	N(1)-Ni(1)-N(5)	104.95(13)
N(1)-C(1)	1.368(5)	C(5)-C(21)	1.499(5)
N(1)-C(4)	1.373(5)	C(6)-C(7)	1.437(6)
N(2)-C(9)	1.372(5)	C(7)-C(8)	1.344(6)
N(2)-C(6)	1.372(5)	C(8)-C(9)	1.438(6)
N(3)-C(14)	1.370(5)	C(9)-C(10)	1.388(6)
N(3)-C(11)	1.372(5)	C(10)-C(11)	1.396(6)
N(4)-C(16)	1.371(5)	C(10)-C(53)	1.498(6)
N(4)-C(19)	1.372(5)	C(11)-C(12)	1.441(6)
C(1)-C(20)	1.402(5)	C(12)-C(13)	1.346(6)
C(1)-C(2)	1.426(6)	C(13)-C(14)	1.432(6)
C(2)-C(3)	1.356(6)	C(14)-C(15)	1.396(6)
C(3)-C(4)	1.442(6)	C(15)-C(16)	1.397(6)
C(4)-C(5)	1.387(5)	C(15)-C(59)	1.490(5)
C(5)-C(6)	1.398(6)	C(16)-C(17)	1.442(6)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(17)-C(18)	1.338(6)	C(41)-C(46)	1.388(7)
C(18)-C(19)	1.443(5)	C(42)-C(43)	1.381(8)
C(19)-C(20)	1.394(6)	C(43)-C(44)	1.386(7)
C(20)-C(48)	1.487(6)	C(44)-C(45)	1.385(7)
C(21)-C(26)	1.393(6)	C(44)-C(47)	1.490(7)
C(21)-C(22)	1.401(6)	C(45)-C(46)	1.388(8)
C(22)-C(23)	1.394(7)	C(47)-C(52)	1.398(7)
C(22)-C(27)	1.493(7)	C(47)-C(48)	1.402(7)
C(23)-C(24)	1.377(9)	C(48)-C(49)	1.400(7)
C(24)-C(25)	1.378(8)	C(49)-C(50)	1.384(8)
C(25)-C(26)	1.383(6)	C(50)-C(51)	1.385(10)
C(27)-C(28)	1.381(7)	C(51)-C(52)	1.359(9)
C(27)-C(32)	1.395(7)	C(53)-C(58)	1.377(7)
C(28)-C(29)	1.387(8)	C(53)-C(54)	1.386(7)
C(29)-C(30)	1.390(8)	C(54)-F(1)	1.336(5)
C(30)-C(31)	1.388(7)	C(54)-C(55)	1.380(6)
C(30)-C(33)	1.494(8)	C(55)-F(2)	1.343(6)
C(31)-C(32)	1.373(7)	C(55)-C(56)	1.350(8)
C(33)-S(1)	1.833(6)	C(56)-F(3)	1.343(5)
S(1)-C(34)	1.783(5)	C(56)-C(57)	1.350(9)
C(34)-C(35)	1.386(6)	C(57)-F(4)	1.345(6)
C(34)-C(38)	1.401(7)	C(57)-C(58)	1.387(7)
C(35)-N(5)	1.344(5)	C(58)-F(5)	1.337(6)
N(5)-C(36)	1.330(5)	C(59)-C(60)	1.377(6)
C(36)-C(37)	1.382(6)	C(59)-C(64)	1.387(6)
C(37)-C(38)	1.400(6)	C(60)-F(6)	1.352(5)
C(37)-S(2)	1.771(5)	C(60)-C(61)	1.377(6)
C(38)-C(39)	1.516(7)	C(61)-F(7)	1.334(5)
S(2)-C(40)	1.830(8)	C(61)-C(62)	1.370(6)
C(40)-C(41)	1.497(9)	C(62)-F(8)	1.340(5)
C(41)-C(42)	1.384(8)	C(62)-C(63)	1.371(7)
		C(63)-F(9)	1.343(5)
C(1)-N(1)-C(4)	106.3(3)	C(63)-C(64)	1.377(6)
C(9)-N(2)-C(6)	106.2(3)	C(64)-F(10)	1.341(5)
C(14)-N(3)-C(11)	106.3(3)		
C(16)-N(4)-C(19)	105.9(3)		
N(1)-C(1)-C(20)	125.5(4)	C(8)-C(7)-C(6)	106.8(4)
N(1)-C(1)-C(2)	110.4(3)	C(7)-C(8)-C(9)	107.6(4)
C(20)-C(1)-C(2)	124.1(4)	N(2)-C(9)-C(10)	125.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	106.9(4)	N(2)-C(9)-C(8)	109.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	107.0(4)	C(10)-C(9)-C(8)	125.4(4)
N(1)-C(4)-C(5)	126.1(3)	C(9)-C(10)-C(11)	126.5(4)
N(1)-C(4)-C(3)	109.4(3)	C(9)-C(10)-C(53)	117.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	124.4(3)	C(11)-C(10)-C(53)	116.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	124.9(3)	N(3)-C(11)-C(10)	124.3(4)
C(4)-C(5)-C(21)	115.2(3)	N(3)-C(11)-C(12)	109.6(3)
C(6)-C(5)-C(21)	119.8(3)	C(10)-C(11)-C(12)	126.1(4)
N(2)-C(6)-C(5)	125.2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	107.0(4)
N(2)-C(6)-C(7)	110.0(4)	C(12)-C(13)-C(14)	107.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	124.7(3)	N(3)-C(14)-C(15)	124.8(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(3)-C(14)-C(13)	109.8(4)	C(46)-C(41)-C(40)	119.5(5)
C(15)-C(14)-C(13)	125.4(4)	C(43)-C(42)-C(41)	121.6(5)
C(14)-C(15)-C(16)	125.7(3)	C(42)-C(43)-C(44)	120.5(5)
C(14)-C(15)-C(59)	117.6(4)	C(45)-C(44)-C(43)	118.1(5)
C(16)-C(15)-C(59)	116.6(4)	C(45)-C(44)-C(47)	120.8(4)
N(4)-C(16)-C(15)	125.5(3)	C(43)-C(44)-C(47)	121.1(5)
N(4)-C(16)-C(17)	109.9(3)	C(44)-C(45)-C(46)	121.5(5)
C(15)-C(16)-C(17)	124.6(3)	C(41)-C(46)-C(45)	120.1(5)
C(18)-C(17)-C(16)	107.2(3)	C(52)-C(47)-C(48)	118.8(5)
C(17)-C(18)-C(19)	107.2(4)	C(52)-C(47)-C(44)	120.9(5)
N(4)-C(19)-C(20)	125.5(3)	C(48)-C(47)-C(44)	120.4(4)
N(4)-C(19)-C(18)	109.8(3)	C(49)-C(48)-C(47)	119.6(4)
C(20)-C(19)-C(18)	124.7(4)	C(49)-C(48)-C(20)	119.6(4)
C(19)-C(20)-C(1)	124.5(4)	C(47)-C(48)-C(20)	120.8(4)
C(19)-C(20)-C(48)	117.6(3)	C(50)-C(49)-C(48)	120.0(6)
C(1)-C(20)-C(48)	117.9(4)	C(49)-C(50)-C(51)	120.0(6)
C(26)-C(21)-C(22)	120.1(4)	C(52)-C(51)-C(50)	120.4(5)
C(26)-C(21)-C(5)	119.1(3)	C(51)-C(52)-C(47)	121.2(5)
C(22)-C(21)-C(5)	120.7(4)	C(58)-C(53)-C(54)	115.7(4)
C(23)-C(22)-C(21)	118.3(5)	C(58)-C(53)-C(10)	121.9(4)
C(23)-C(22)-C(27)	121.7(4)	C(54)-C(53)-C(10)	122.3(4)
C(21)-C(22)-C(27)	119.9(4)	F(1)-C(54)-C(55)	117.6(4)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(5)	F(1)-C(54)-C(53)	120.0(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.2(5)	C(55)-C(54)-C(53)	122.4(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(5)	F(2)-C(55)-C(56)	119.4(4)
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(4)	F(2)-C(55)-C(54)	120.9(5)
C(28)-C(27)-C(32)	118.2(5)	C(56)-C(55)-C(54)	119.7(5)
C(28)-C(27)-C(22)	123.1(4)	F(3)-C(56)-C(57)	120.0(5)
C(32)-C(27)-C(22)	118.4(4)	F(3)-C(56)-C(55)	119.9(5)
C(27)-C(28)-C(29)	120.5(5)	C(57)-C(56)-C(55)	120.1(4)
C(28)-C(29)-C(30)	121.3(5)	F(4)-C(57)-C(56)	120.9(5)
C(31)-C(30)-C(29)	117.5(5)	F(4)-C(57)-C(58)	118.8(5)
C(31)-C(30)-C(33)	120.5(5)	C(56)-C(57)-C(58)	120.3(5)
C(29)-C(30)-C(33)	121.9(5)	F(5)-C(58)-C(53)	118.8(4)
C(32)-C(31)-C(30)	121.3(5)	F(5)-C(58)-C(57)	119.4(5)
C(31)-C(32)-C(27)	120.9(5)	C(53)-C(58)-C(57)	121.8(5)
C(30)-C(33)-S(1)	112.4(3)	C(60)-C(59)-C(64)	115.7(4)
C(34)-S(1)-C(33)	100.6(2)	C(60)-C(59)-C(15)	122.1(4)
C(35)-C(34)-C(38)	119.8(4)	C(64)-C(59)-C(15)	122.1(4)
C(35)-C(34)-S(1)	118.1(4)	F(6)-C(60)-C(59)	118.9(4)
C(38)-C(34)-S(1)	122.0(3)	F(6)-C(60)-C(61)	117.7(4)
N(5)-C(35)-C(34)	123.0(4)	C(59)-C(60)-C(61)	123.5(4)
C(36)-N(5)-C(35)	117.2(4)	F(7)-C(61)-C(62)	120.0(4)
N(5)-C(36)-C(37)	123.9(4)	F(7)-C(61)-C(60)	121.1(4)
C(36)-C(37)-C(38)	119.7(4)	C(62)-C(61)-C(60)	118.9(4)
C(36)-C(37)-S(2)	118.1(3)	F(8)-C(62)-C(61)	119.7(4)
C(38)-C(37)-S(2)	122.3(4)	F(8)-C(62)-C(63)	120.4(4)
C(37)-C(38)-C(34)	116.4(4)	C(61)-C(62)-C(63)	119.9(4)
C(37)-C(38)-C(39)	121.6(5)	F(9)-C(63)-C(62)	119.7(4)
C(34)-C(38)-C(39)	122.0(4)	F(9)-C(63)-C(64)	120.5(4)
C(37)-S(2)-C(40)	99.6(3)	C(62)-C(63)-C(64)	119.8(4)
C(41)-C(40)-S(2)	113.8(4)	F(10)-C(64)-C(63)	118.4(4)
C(42)-C(41)-C(46)	118.2(6)	F(10)-C(64)-C(59)	119.4(4)
C(42)-C(41)-C(40)	122.3(5)	C(63)-C(64)-C(59)	122.2(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni(1)	32(1)	34(1)	31(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	34(2)	33(2)	32(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
N(2)	35(2)	32(2)	36(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
N(3)	40(2)	36(2)	36(1)	1(1)	4(1)	-3(2)
N(4)	33(2)	35(2)	32(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	37(2)	36(2)	36(2)	1(2)	1(1)	-6(2)
C(2)	42(2)	38(2)	44(2)	-2(2)	-1(2)	-7(2)
C(3)	39(2)	39(2)	38(2)	-3(2)	1(2)	-1(2)
C(4)	34(2)	35(2)	32(2)	1(1)	-2(1)	2(2)
C(5)	33(2)	39(2)	34(2)	0(2)	-4(1)	0(2)
C(6)	30(2)	39(2)	34(2)	2(2)	2(1)	1(2)
C(7)	37(2)	42(2)	37(2)	2(2)	4(2)	-2(2)
C(8)	45(2)	37(2)	48(2)	6(2)	5(2)	-6(2)
C(9)	37(2)	36(2)	41(2)	4(2)	0(2)	-8(2)
C(10)	41(2)	34(2)	41(2)	3(2)	4(2)	0(2)
C(11)	44(2)	31(2)	44(2)	-2(2)	3(2)	-3(2)
C(12)	60(3)	35(2)	55(2)	-7(2)	12(2)	-7(2)
C(13)	58(3)	44(2)	47(2)	-6(2)	11(2)	-2(2)
C(14)	41(2)	37(2)	38(2)	-3(2)	5(2)	1(2)
C(15)	38(2)	43(2)	34(2)	0(2)	3(2)	1(2)
C(16)	36(2)	39(2)	27(1)	2(1)	3(1)	-1(2)
C(17)	41(2)	49(2)	38(2)	1(2)	7(2)	-2(2)
C(18)	39(2)	45(2)	41(2)	2(2)	8(2)	-7(2)
C(19)	37(2)	38(2)	34(2)	4(2)	4(2)	-8(2)
C(20)	36(2)	36(2)	38(2)	2(2)	1(2)	-3(2)
C(21)	37(2)	36(2)	43(2)	0(2)	7(2)	-1(2)
C(22)	51(3)	53(2)	41(2)	-1(2)	9(2)	0(2)
C(23)	94(4)	75(4)	44(2)	-4(2)	24(3)	14(3)
C(24)	95(5)	72(4)	63(3)	0(3)	32(3)	30(4)
C(25)	64(3)	55(3)	73(3)	11(2)	32(3)	21(3)
C(26)	43(2)	49(3)	52(2)	5(2)	7(2)	8(2)
C(27)	52(3)	63(3)	35(2)	1(2)	0(2)	0(2)
C(28)	51(3)	69(3)	48(2)	4(2)	-1(2)	-7(2)
C(29)	47(3)	84(4)	45(2)	5(2)	0(2)	-6(3)
C(30)	49(3)	85(4)	40(2)	11(2)	-4(2)	5(3)
C(31)	52(3)	84(4)	54(2)	26(3)	1(2)	2(3)
C(32)	45(2)	80(4)	50(2)	20(2)	2(2)	-3(3)
C(33)	54(3)	106(5)	42(2)	21(3)	-3(2)	16(3)
S(1)	67(1)	70(1)	59(1)	28(1)	-1(1)	4(1)
C(34)	51(3)	53(3)	44(2)	5(2)	-9(2)	5(2)
C(35)	43(2)	49(2)	41(2)	9(2)	-4(2)	2(2)
N(5)	36(2)	48(2)	35(2)	8(1)	-2(1)	1(2)
C(36)	37(2)	55(3)	44(2)	7(2)	-1(2)	7(2)
C(37)	46(3)	63(3)	49(2)	4(2)	-4(2)	12(2)
C(38)	48(3)	52(3)	48(2)	3(2)	-6(2)	9(2)
C(39)	65(3)	66(3)	68(3)	17(3)	-10(3)	21(3)
S(2)	46(1)	99(1)	67(1)	15(1)	5(1)	23(1)
C(40)	42(3)	129(6)	68(3)	26(3)	-9(2)	7(3)
C(41)	39(2)	101(4)	51(2)	5(3)	-10(2)	-5(3)
C(42)	48(3)	105(5)	43(2)	9(3)	-4(2)	-11(3)
C(43)	52(3)	89(4)	41(2)	1(2)	0(2)	-11(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(44)	41(2)	72(3)	43(2)	-5(2)	-2(2)	-16(2)
C(45)	46(3)	89(4)	55(2)	5(3)	8(2)	-12(3)
C(46)	39(2)	98(4)	59(3)	4(3)	5(2)	-11(3)
C(47)	53(3)	60(3)	44(2)	-5(2)	13(2)	-20(2)
C(48)	47(2)	43(2)	44(2)	-2(2)	12(2)	-12(2)
C(49)	70(3)	43(2)	53(2)	3(2)	13(2)	-7(2)
C(50)	111(5)	45(3)	66(3)	1(2)	26(3)	-13(3)
C(51)	108(6)	54(3)	70(3)	-9(3)	32(3)	-40(4)
C(52)	72(3)	74(4)	54(2)	-17(3)	14(3)	-40(3)
C(53)	47(2)	36(2)	46(2)	3(2)	6(2)	-2(2)
C(54)	60(3)	43(2)	47(2)	8(2)	-3(2)	-10(2)
C(55)	64(3)	44(2)	58(3)	-1(2)	0(2)	-18(2)
C(56)	75(3)	30(2)	79(3)	5(2)	9(3)	-13(3)
C(57)	68(4)	38(3)	96(4)	21(2)	-7(3)	7(2)
C(58)	49(3)	44(3)	77(3)	5(2)	-1(2)	0(2)
F(1)	75(2)	63(2)	84(2)	28(2)	-28(2)	-20(2)
F(2)	83(2)	67(2)	87(2)	7(2)	-19(2)	-36(2)
F(3)	102(3)	37(2)	117(3)	14(2)	2(2)	-14(2)
F(4)	96(3)	58(2)	174(4)	48(2)	-27(3)	5(2)
F(5)	60(2)	64(2)	123(3)	21(2)	-25(2)	-2(2)
C(59)	39(2)	44(2)	38(2)	-2(2)	4(2)	-3(2)
C(60)	44(2)	60(3)	39(2)	-5(2)	-1(2)	1(2)
C(61)	39(2)	52(3)	51(2)	-6(2)	8(2)	4(2)
C(62)	51(3)	46(2)	41(2)	-7(2)	15(2)	-4(2)
C(63)	52(3)	51(2)	34(2)	-3(2)	4(2)	-7(2)
C(64)	41(2)	49(2)	42(2)	-1(2)	4(2)	-2(2)
F(6)	51(2)	111(3)	44(1)	-10(2)	-3(1)	16(2)
F(7)	44(2)	96(2)	71(2)	-10(2)	8(1)	19(2)
F(8)	66(2)	68(2)	51(1)	-12(1)	22(1)	3(2)
F(9)	72(2)	98(2)	38(1)	-11(1)	0(1)	0(2)
F(10)	47(2)	84(2)	48(1)	-3(1)	-1(1)	10(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3919	8851	6335	50
H(3)	2373	8360	6840	46
H(7)	575	5722	7028	47
H(8)	902	4490	6630	52
H(12)	3393	3445	5081	60
H(13)	4649	4018	4443	60
H(17)	6376	6684	4233	51
H(18)	6249	7865	4725	50
H(23)	936	7494	8325	85
H(24)	-465	8223	8039	92
H(25)	-920	8260	7135	77
H(26)	117	7635	6507	58
H(28)	3545	7258	7504	67
H(29)	4845	6395	7717	71
H(31)	2612	5008	8282	76
H(32)	1324	5879	8101	70
H(33A)	4558	4747	8409	81
H(33B)	5383	5214	8059	81
H(35)	3764	5329	6819	53
H(36)	6027	5859	5814	54
H(40A)	8254	5830	6882	96
H(40B)	9157	5915	6438	96
H(42)	6872	6754	6936	78
H(43)	6074	7828	6627	73
H(45)	8098	7865	5379	76
H(46)	8883	6777	5682	79
H(49)	4172	9192	5265	66
H(50)	5076	10320	5253	89
H(51)	6856	10368	5499	93
H(52)	7708	9323	5800	80

10.4 Supporting Information zum Artikel: Structure and Properties of a Five-Coordinate Nickel(II) Porphyrin

Supporting Information

Structure and Properties of the Five-Coordinate Ni(II)porphyrin

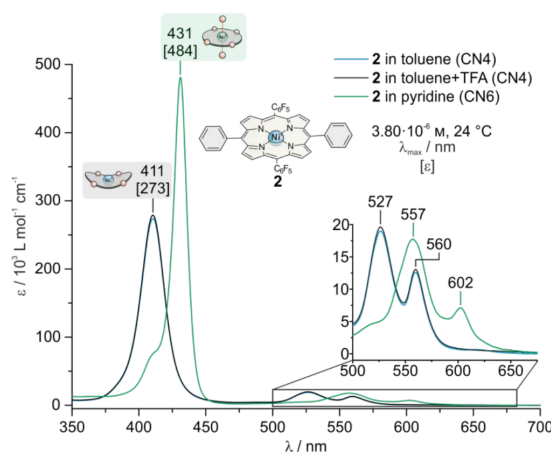
Florian Gutzeit, Marcel Dommaschk, Natalia Levin, Axel Buchholz, Eike Schaub, Winfried Plass, Christian Näther, Rainer Herges

Table of Contents

I.	UV-Vis spectroscopy of NiTPPF ₁₀ (2)	1
II.	Redox chemistry	2
III.	Evans measurement	2
IV.	SQUID measurements	3
V.	Computational details	4
VI.	Methods and Equipment	6
VII.	Synthesis	9
VIII.	Thermodynamic parameters of photoswitchable CN5 Ni(II)porphyrins 3-6	17
IX.	Crystal structure determinations	20
X.	NMR Spectra	23
XI.	Cartesian coordinates and energies of calculated complexes	38
XII.	References	49

I. UV-Vis spectroscopy of NiTPPF₁₀ (2)

UV-vis spectroscopy is a powerful tool for the investigation of Ni(II)porphyrins. Two major features are commonly observed: a Soret-band with a large extinction coefficient between 400 and 450 nm and one to four less intense Q bands between 500 and 650 nm.



II. Redox chemistry

Ni(II)porphyrins have been assessed as reduction catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) and shown high turnover numbers and low overpotentials.^{6,7} The redox chemistry of Ni(II)porphyrins is of increased interest for application opportunities. The effects of axial coordination on the redox potentials have not been investigated thoroughly so far. A major challenge is the solvent dependency of the redox properties, but axial coordination in Ni(II)porphyrins requires the addition of thousands of equivalents of ligands, changing the solvent properties significantly. Porphyrin **1** offers the opportunity to investigate the influence of quantitative axial coordination on the redox properties of a Ni(II)porphyrin without solvent restraints. Half-wave potentials of the electrochemical reduction and oxidation observed for CN5 porphyrin **1**, NiTPP, NiTPPF₁₀ (**2**) and NiTPPF₂₀ (reduction only) in dichloromethane are given below (Figure S2 and Table S1).

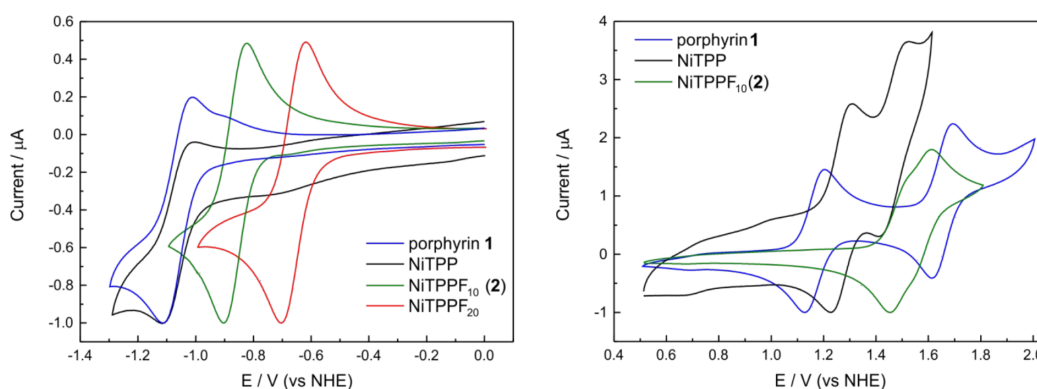


Figure S2. Comparative normalized cyclic voltammograms for the first reduction (left) and the first two oxidations (right) of CN5 porphyrin **1** (blue), NiTPP (black), NiTPPF₁₀ (**2**) (green) and NiTPPF₂₀ (red, oxidations not shown). The employed solutions contained 2 mM of the nickel species in dichloromethane, with 100 mM tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte. The measurements were performed at room temperature inside an Ar glove box at a scan rate of 50 mV/s. The employed electrochemical cell contains a glassy carbon working electrode, platinum counter electrode and Ag/AgNO₃ reference electrode.

Table S1. Half-wave potentials (vs NHE, [V]) for porphyrin **1**, NiTPP, NiTPPF₁₀ (**2**) and NiTPPF₂₀ in dichloromethane with 100 mM tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte.

Porphyrin	Red ₁ [V]	Ox ₁ [V]	Ox ₂ [V]
CN5 porphyrin 1	-1.06	1.17	1.65
NiTPP	-1.06	1.27	1.47
NiTPPF ₁₀ (2)	-0.86	1.51	1.60
NiTPPF ₂₀	-0.66		
NiTPP ⁸	-1.07	1.25	1.55
NiTPPF ₂₀ ⁸	-0.66	1.66	1.91

The redox potential of NiTPPF₁₀ (**2**) is in full agreement with the trend of higher redox potentials observed in more electron deficient porphyrins. Starting with the least electron deficient NiTPP the redox potential shifts towards higher voltages for NiTPPF₁₀ (**2**) to the most electron deficient NiTPPF₂₀ investigated. The redox potential of CN5 porphyrin **1** is shifted towards less positive potentials compared to the roughly equally electron deficient NiTPPF₁₀ (**2**), matching the properties of the less electron deficient NiTPP. The lowered redox voltage and well-defined complex structure offer the opportunity for applications of porphyrin **1** as potential oxidation catalyst. The introduction of axial ligands in electron rich Ni(II)porphyrins might lead to easily generated oxidation catalysts.

III. Evans measurement

The Evans NMR experiment is widely used for the determination of the magnetic susceptibility of paramagnetic compounds in solution.⁹⁻¹¹ Especially magnetic properties of transition metal complexes can be determined

directly and thus solution spin states can be derived at ambient temperatures. The procedure and evaluation methods are described elsewhere.¹² The solvent was toluene-*d*₈, containing 2 vol% tetramethyl silane (TMS) at 298 K. The outer tube contained a solution of the CN5 porphyrin **1** ($m = 0.00160 \text{ g cm}^{-3}$), the inner tube contained a solution of the metal free reference porphyrin **10** ($m = 0.00152 \text{ g cm}^{-3}$). Both solutions were prepared with the same molar concentration ($c = 1.37 \text{ mmol L}^{-1}$). With this approach, only a minor diamagnetic correction (nickel ion) is needed because the contribution of the porphyrin and its aromatic ring current is canceled out.

Mass susceptibility χ_g was calculated from the chemical shift difference $\Delta f = 12.2 \text{ Hz}$ of the TMS signal between the inner and the outer tube. The susceptibility was correct by the diamagnetic contributions of the solvent (toluene-*d*₈, $\chi_{g,\text{tol}} = -66.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)¹³ and the nickel ion ($\chi_{g,\text{Ni}} = -10 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)¹⁴ [Eq. 1]:

$$\chi_g = \frac{3\Delta f}{4\pi f m} + \chi_{g,\text{tol}} - \chi_{g,\text{Ni}} \quad [1]$$

Explanation: f is the NMR instrument frequency (500 MHz), Δf is the frequency shift of the TMS signal (12.2 Hz), m is the concentration of the porphyrin **1** ($0.00160 \text{ g cm}^{-3}$), $\chi_{g,\text{tol}}$ is the mass susceptibility of toluene ($\chi_{g,\text{tol}} = -7.17 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)¹³ and $\chi_{g,\text{Ni}}$ is the correction for the nickel ion ($\chi_{g,\text{Ni}} = -1.70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). The molar susceptibility χ_m was obtained by multiplication of the mass susceptibility ($\chi_g = 3.09 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) with the molecular weight M ($M = 1170.77 \text{ g mol}^{-1}$) [Eq. 2]:

$$\chi_m = \chi_g M \quad [2]$$

With the molar susceptibility ($\chi_m = 3.63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) the magnetic moment μ in Bohr magnetons (μ_B) at a temperature T ($T = 298 \text{ K}$) can be determined [Eq. 3]:

$$\mu = 2.828 \sqrt{\chi_m T} \quad [3]$$

The magnetic moment CN5 porphyrin **1** ($\mu = 2.9 \mu_B$) obtained at 298 K is in good agreement with results for other porphyrins like NiTPPF_{20'}(py)₂ ($\mu = 2.9 \mu_B$)¹² and other paramagnetic Ni(II)complexes (2.8 to $3.5 \mu_B$)¹⁵.

IV. SQUID measurements

Instrumentation: Magnetic measurements were performed on a Quantum Design MPMS-5 SQUID magnetometer. Susceptibility data were obtained in the temperature range from 2 to 300 K at an applied field of 1000 and 2000 Oe for a polycrystalline sample, which was placed in a gelatine capsule (Figure S3). The collected data were corrected for the diamagnetism of the sample holder, the capsule, and the diamagnetic contribution of the ligand. Fitting of the magnetic susceptibility data was performed using DAVE program package.¹⁶

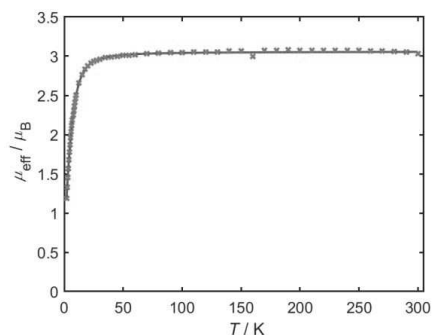


Figure S3. Temperature dependence of the magnetic moment of CN5 porphyrin **1**. The measure data at 1000 Oe is represented at red cross, the blue line represent the best fit (see text below).

The magnetic moment (μ_{eff}) of CN5 porphyrin **1** at room temperature is $3.05 \mu_B$ and fully consistent with a high spin nickel(II) ion with $S = 1$. On lowering the temperature this value is virtual constant to 30 K. Below 30 K μ_{eff} decreases rapidly to $1.2 \mu_B$ at 2 K. The data could be fitted using a model containing the Zeeman splitting, zero-field-splitting ($\mathbf{H} = D[\mathbf{S}_z^2 - 1/3 \mathbf{S}(\mathbf{S}+1)]$) and an interaction between the mononuclear complexes by using the molecular field approach (λ) implemented in DAVE. The best results were obtained with $g_{\text{iso}} = 2.16$, $D = 18 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda = -0.5$.

V. Computational details

According to literature Ni(II)porphyrins and their axial coordination are well described by density functional theory (DFT) methods.¹⁷ TURBOMOLE 7.2 was used for all presented calculations.¹⁸⁻²³ All calculations were performed using the multipole accelerated resolution of identity method (MARIJ).²⁴⁻³¹ Geometries of porphyrins, ligands and complexes were optimized with the functional PBE using the SVP basis set.^{20,21,29,30,32-38} Harmonic frequency analysis were performed on the same level of theory. Relative enthalpies (ΔH) were calculated based on the optimized structures using the hybrid functional B3LYP in conjunction with the triple-zeta basis set def2-TZVP.^{19,21,36,39-46}

Structure comparison for CN5 and CN6 porphyrins **1**, **2** and **14 syn**

DFT calculations were applied to find an appropriate design to realize a CN5 Ni(II)porphyrin. The results for the synthesized porphyrins and reference complexes are presented in this chapter. The optimized structures of the porphyrins **1**, **2** and **14 syn** are compared in various CN5 and CN6 complexes with two pyridines (py, (MeS)₂py) (Figure S4). NiTPPF₁₀ (**2**) was chosen as a reference compound to compare the obtained results to experiments and calculations for NiTPP and NiTPPF₂₀ presented in previous publications. Additionally, crystal structures were obtained for NiTPPF₁₀ (**2**) and NiTPPF₁₀·(py)₂ (**2**·(py)₂) allowing direct comparison between calculated and experimental results. Porphyrin **14 syn** was chosen as reference to reflect the steric and electronic influences of the biphenyl *meso* substituents, which have not been investigated yet. Pyridine (py) was chosen for comparison with experimental results (UV-vis, crystal structures) and literature. The 3,5-bis(methylsulfanyl) pyridine ((MeS)₂py) was chosen to reflect the steric and electronic effects of the substituents on the coordination behavior of the pyridine moiety. The most important parameters for the evaluation of the complex properties are distances between the nickel ion and the nitrogen atoms in the ligands (porphyrins and pyridines) and the coordination enthalpies (ΔH). An overview over the most important distances (Table S2) and enthalpies (Figure S5) are presented.

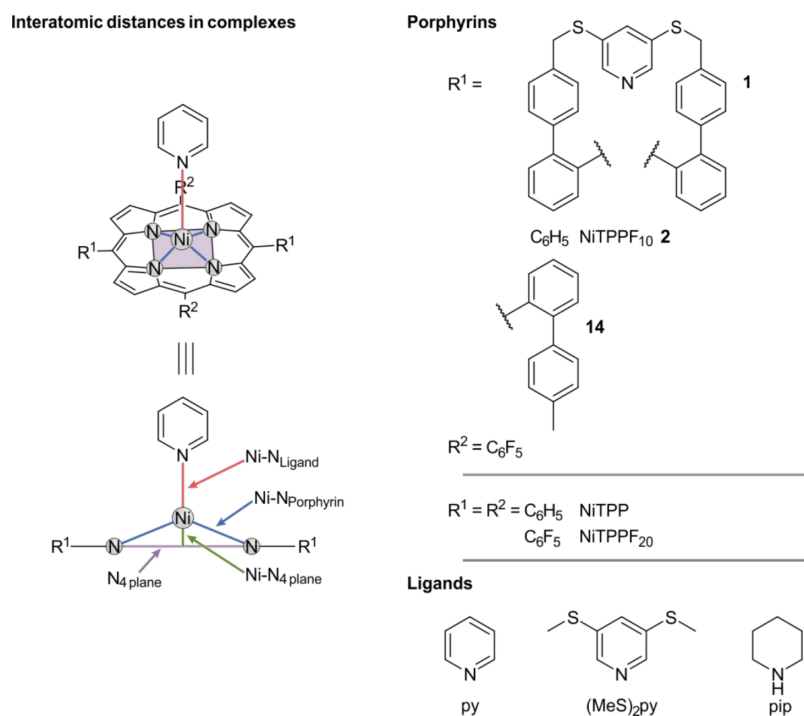


Figure S4. Definitions for the interatomic distances, porphyrins and ligands used in the presented experiments and theoretical investigations. The most important interatomic distances [\AA] are Ni-N_{Ligand} (red), Ni-N_{Porphyrin} (blue) and Ni-N_{4 plane} (green).

Table S2. Interatomic distances [\AA] between the nickel ion and the axial pyridine ligands (Ni-N_{Ligand}), the porphyrin nitrogen atoms (Ni-N_{Porphyrin}) and the displacement of the nickel ion out of the porphyrin plane (Ni-N_{4 plane}) for the

porphyrins **1**, **2** and **14 syn**. Experimental results from single crystal analysis are indicated (exp.), calculated structures were optimized by DFT calculations on the PBE/SVP level of theory.

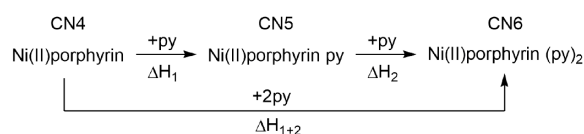
Porphyrin·Ligand	CN	Ni-N _{Ligand} [Å]	Ni-N _{Porphyrin} [Å]	Ni-N _{4 plane} [Å]
1 (exp.)	5	2.11	2.05	0.26
1	5	2.08	2.06	0.25
2 ·py	5	2.05	2.06	0.24
2 ·(MeS) ₂ py	5	2.06	2.06	0.25
14 syn ·py	5	2.06	2.06	0.25
14 syn ·(MeS) ₂ py	5	2.07	2.06	0.25
1 ·py	6	2.24 _{intra} / 2.19 _{extra}	2.06	0.01
2 ·(py) ₂ (exp.)	6	2.21	2.05	0.00
2 ·(py) ₂	6	2.20	2.06	0.00

Comparing the interatomic distances in five different CN5 complexes all structures show almost identical distances between the nickel ion and the surrounding nitrogen atoms. The displacement of the nickel ion out of the porphyrin plane (N₄ plane) is almost identical for all CN5 complexes (0.25 Å), independent of porphyrin and axial ligand structure and in agreement with the experimental results (crystal structure) and predictions in the literature.⁴⁷⁻⁴⁹ This displacement is not observed for CN6 complexes in experimental or theoretical results. These results support the assumption that the coordination number (CN4, CN5, CN6) has a higher impact on the nickel-nitrogen distances than structural differences in the ligands (porphyrins and pyridines). The coordination of a second axial ligand (CN5 → CN6) increases the distance between the axial ligand and the nickel ion significantly. The distances in CN6 complex **1**·py are increased comparable to the CN6 complex **2**·(py)₂ from the corresponding CN5 complexes.

Additionally, a trend is observed towards an increase in distance for the axial ligand (MeS)₂py compared to pyridine (py). The increased bond length is associated with a decreasing coordination enthalpy (Figure S5).

Coordination enthalpies in complexes of porphyrins **1**, **2** and **14 syn**

Relative enthalpies (ΔH) of the coordination of axial ligands to nickel porphyrins (K_{1s} , K_2) give a reasonable estimation of the expected complex formation.

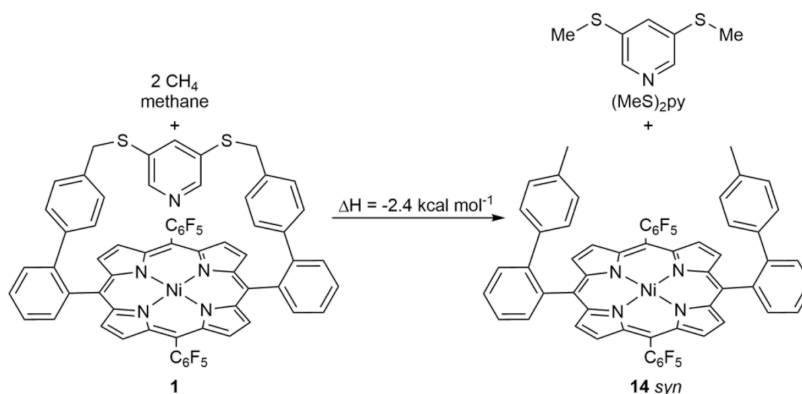


Porphyrin	Ligand	ΔH_1 [kcal mol ⁻¹]	ΔH_2 [kcal mol ⁻¹]	ΔH_{1+2} [kcal mol ⁻¹]
1	py _{intra} /py _{extra}	-3.5	-2.6	-6.1
	py _{extra} /py _{intra}	-4.6	-1.4	-6.1
NiTPP ¹⁷	py	-2.0	-2.2	-4.2
NiTTPPF ₁₀ (2)	py	-5.1	-3.0	-8.1
NiTTPPF ₂₀ ¹⁷	py	-7.0	-4.7	-11.7
14 syn	py	-4.2	-1.8	-6.0
NiTTPPF ₁₀ (2)	(MeS) ₂ py	-3.5	-1.4	-4.9
14 syn	(MeS) ₂ py	-2.5	-0.1	-2.6

Figure S5. Calculated enthalpies (ΔH) for the axial coordination of pyridine (py) and 3,5-bismethylsulfanylpyridine ((MeS)₂py) to CN4 porphyrins (NiTPP, NiTTPPF₁₀ (**2**), NiTTPPF₂₀, porphyrin **14 syn**) and for the intramolecular (intra) and extramolecular (extra, py) coordination in CN5 porphyrin **1**.

The calculations show identical trends compared to experiments and calculations confirming increased coordination for more electron deficient porphyrins (NiTPP < NiTTPPF₁₀ < NiTTPPF₂₀). The association enthalpy for the binding of the second ligand (ΔH_2 , between the biphenyl groups) in porphyrin **14 syn** compared to

NiTPPF₁₀ (**2**) is lower for both investigated ligands (py, (MeS)₂py). For these calculations the ligand was on the side of the porphyrin away from the biphenyl groups, thus the smaller enthalpy ($\Delta\Delta H_1 = 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) can either arise from a stronger sterical clash between the two biphenyl groups in the high-spin state or stronger electron donating effects of the biphenyl group compared to a phenyl group. A lower coordination enthalpy (ΔH) in accordance with an increased Ni-N_{ligand} distance is observed for all investigated 3,5-bismethylsulfanylpyridine ((MeS)₂py) complexes compared to their pyridine (py) counterparts. These results suggest the 3,5-bismethylsulfanylpyridine ((MeS)₂py) to be the weaker ligand compared to pyridine. The ring strain of the bridge was calculated to be $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the CN5 (high-spin) state and $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the CN4 (low-spin) state (Scheme S1).



Scheme S1. Isodesmic reaction for the calculation of the ring strain introduced by the intramolecular bridge. The ring strain is dependent on the spin state (CN4, $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ vs CN5, $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). The spin state dependency can be based on the difference in porphyrin conformations. The bridge of porphyrin **1** has a better fit for the flat high-spin porphyrin conformation independent of the coordination of the pyridine moiety bound in the bridge. The lower ring strain in the high-spin state indicates a better fit for the bridge on top of a flat high-spin Ni(II)porphyrin compared to the distorted low-spin conformation.

The combination of a low ring strain in the high-spin state ($2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), the almost ideal geometrical fit (Δ distances $\approx 0.01 \text{ \AA}$) comparing the two CN5 complexes **1** and **14 syn**·(MeS)₂py and the favorable coordination enthalpy ($\Delta H_1 = -3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) strongly suggest that design **1** will exist as a CN5 complex. The calculated results were found to be in good agreement with the experimental results (crystal structures, UV-vis, NMR, CV).

VI. Methods and Equipment

The reactions mixtures were heated by silicon oil baths and the temperature was controlled in the heating bath. For cooling to $0 \text{ }^\circ\text{C}$, a mixture of deionized water and ice was used.

Solvents and reagents

N,N-Dimethylformamide indicated with 'dry' was purchased from Acros Organics as 'extra dry, over molecular sieve' and was used as purchased. Diethyl ether indicated with 'dry' was refluxed over sodium and distilled under nitrogen atmosphere. All other solvents were purchased as technical grade and purified by distillation. All reactants were purchased from commercial sources and used without further purification.

Column chromatography

Column chromatography was carried out on Merck silica gel 60 (0.040 mm to 0.063 mm). Analytical TLC was carried out on Machery-Nagel ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 precoated aluminum foil plates and evaluated with ultraviolet light (254 nm and 366 nm). Automated flash column chromatography was performed with a Biotage® Isolera One using silica gel cartridges Biotage® SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 50 g or 100 g.

Melting points

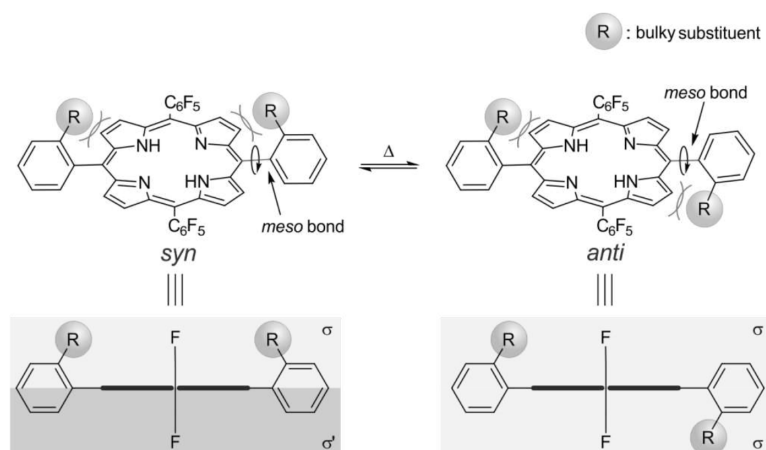
Melting points were measured with a Büchi Melting Point M 560 in one-sided open tubes and are given in $^\circ\text{C}$, the values are uncorrected.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy

NMR spectra were measured on a Bruker DRX 500 or a Bruker AV 600 spectrometer. ^1H NMR spectra were recorded at 500 MHz or 600 MHz in the following solvents: Deuterated chloroform (CDCl_3), toluene- d_8 and acetone- d_6 . The signal of the residual protons were used as internal reference (CHCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, acetone- d_6 : $\delta = 2.05$ ppm).⁵⁰ Samples infused with tetramethyl silane (TMS) as internal standard (TMS: $\delta = 0.00$ ppm) are indicated. NMR spectra in deuterated toluene- d_8 always contained TMS as internal standard. CDCl_3 was filtrated through basic aluminum oxide prior to use to remove acid and improve consistency. Trifluoroacetic acid (TFA) was added to solutions of the Ni(II)porphyrin **1** to obtain fully resolved diamagnetic spectra. The addition of TFA is indicated at the spectrum. Chemical shifts in ^1H NMR are given part per million (ppm) on the δ scale, signal form is given as follows: chemical shift in ppm (multiplicity, coupling constant(s) J in Hz, number of nuclei). Multiplicity is given as: s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet of doublets, td = triplet of doublets, m = multiplet. ^{13}C NMR was realized on the spectrometers given above at 126 MHz and 151 MHz, as internal reference served the central resonance of the solvents (CDCl_3 : $\delta = 77.16$, acetone- d_6 : $\delta = 29.84$, TMS: $\delta = 0.00$). Even though all experiments were conducted with high standards, not all expected ^{13}C NMR signals were observable due to coupling (^{11}B and ^{19}F , in *meso* C_6F_5 and *meso* 2-boronic acid pinacol ester phenyl substituents) or fast relaxation (β and *meso* carbon atoms, especially in free base porphyrins). For the assignment of each signal standard 2D-spectra (COSY, HSQC, HMBC) were recorded and evaluated. ^{19}F NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 MHz at 471 MHz, for which no internal reference was used.

Signal assignment of atropisomers

Porphyrins with two or more asymmetrical *meso* phenyl substituents exist as different rotational isomers (atropisomers) due to hindered rotation around the *meso* bond. In this work atropisomers are observed in porphyrins **13-16**, and a general introduction is given here (Figure S6).



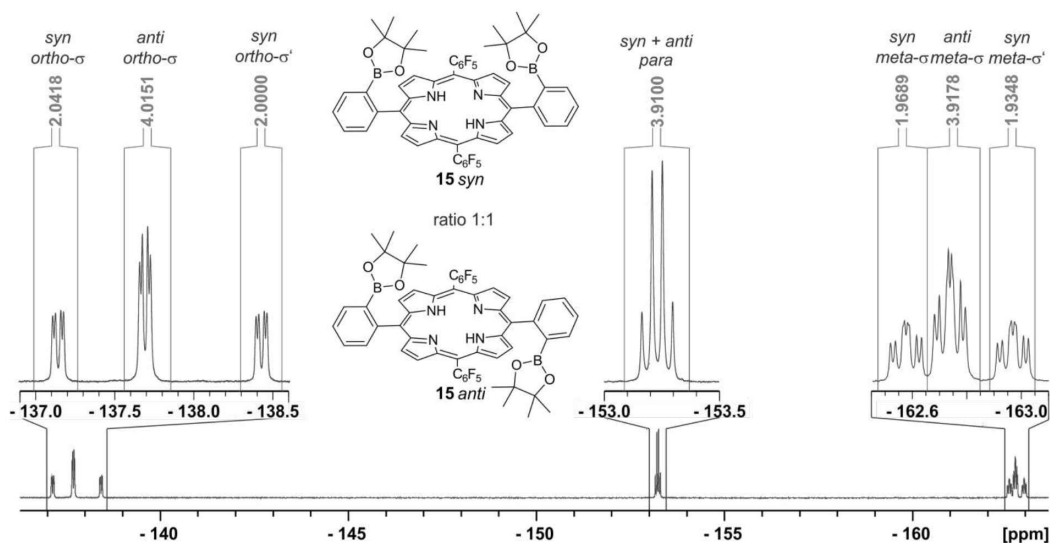


Figure S6. (Top) Hindered rotation of two asymmetric *meso* substituents with bulky groups (R) induces atropisomerism in porphyrins **13-16**. The *syn* ($\alpha\alpha$, mirror plane) isomer has two different sides (σ , σ') giving rise to five signals (integrals: 2:2:2:2:2, *ortho*- σ , *ortho*- σ' , *para*, *meta*- σ , *meta*- σ') in the ^{19}F NMR spectra. The *anti* ($\alpha\beta$, point symmetry) isomer has two identical sides (σ) giving rise to three signals (integrals: 4:2:4, *ortho*- σ , *para*, *meta*- σ). Integration of the well separated *ortho*-F signals gives the ratio of the isomers in a mixture. For mixtures different from 1:1 ^1H NMR signals can be assigned based on isomer ratio. Atropisomers can interconvert at elevated temperature (100 °C, toluene) or during metalation. (Bottom) ^{19}F NMR spectrum of porphyrin **15** in deuterated chloroform (CDCl_3) at 298 K. The signals of the two atropisomers are well separated and the integrals can be compared. The ratio of the integrals of the *ortho*-F (2:4:2) is expected for a 1:1 ratio of the two isomers *syn* and *anti*.

Both *meso* substituent (R-phenyl, pentafluoro phenyl) do not rotate past the porphyrin plane on the NMR timescale at 298 K. The two resulting isomers have a different symmetry (*syn*, $\alpha\alpha$, mirror plane; *anti*, $\alpha\beta$, point symmetry) due to the orientation of the *ortho* substituent (R). The *syn* isomer has two different sides (σ , σ'), which induces different chemical shifts for all nuclei that are located outside of the porphyrin plane. Five signals with a ratio of 2:2:2:2:2 (integrals) are observed for the five chemically different fluorine atoms (C_6F_5 , *ortho*- σ , *ortho*- σ' , *para*, *meta*- σ , *meta*- σ'). For the *anti* isomer with two identical sides (σ) three signals with a ratio of 4:2:4 (C_6F_5 , *ortho*- σ , *para*, *meta*- σ) are observed in the ^{19}F NMR. From the integrals of the well separated *ortho* signals observed for the mixture the ratio of the two atropisomers was derived (Figure S6). This ratio was applied for the assignment of the ^1H NMR signals *via* comparison of the integrals (not possible for ratios close to 1:1). Atropisomers can be interconverted by rotation around the *meso* bond at elevated temperatures (100 °C, toluene) or by introduction of metal ions.

Fourier transform infrared spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was carried out on the Perkin Elmer Spektrum 100 equipped with an attenuated total reflection unit (ATR). The signals are given as follows: wavenumber / cm^{-1} (relative intensity). The relative intensity is given as vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, br = broad.

Mass spectrometry

Mass spectrometry (MS) was carried out on the Joel AucTOF 4GCV mass spectrometer (high resolution (HR) and low resolution (LR)) after electron ionization (EI) at 70 eV.

Elemental analysis

Elemental analysis (EA) was carried out on Elementar Vario Micro Cube to measure the contained amounts of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur. The elemental composition, calculated and found, are given in% for each of the four elements.

Ultraviolet visible spectroscopy

Ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis) was carried out on a Perkin Elmer Lambda 650 high-performance spectrometer equipped with an Oxford Instruments OptistatDN cryostat for temperature control between 77 K and 500 K.

Single crystal X-ray diffraction analysis

Data collections were performed with an imaging plate diffraction system IPDS-2 from STOE & CIE using Mo-K α -radiation. For NiTPPF₁₀ (**2**), NiTPPF₁₀-(py)₂ (**2**·(py)₂) and porphyrin **13** a numerical absorption correction was applied using programs X-RED and X-SHAPE of the program package X-Area.⁵¹ The crystal structure solution was performed with SHELXT⁵² and structure refinement was performed against F^2 using SHELXL-2014.⁵³ All non-hydrogen atoms except some disordered atoms of lower occupancy were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometries (methyl H atoms of the acetonitrile molecules allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. Porphyrin **1** and porphyrin **13** contain disordered solvent molecules for which no reasonable structure model was found. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using the Squeeze option in Platon.⁵⁴ In NiTPPF₁₀ (**2**) the complex is disordered by rotation of 90° perpendicular to the ring plane and therefore, the pentafluoro phenyl and the phenyl rings are superimposed in ratio 9:1. The fluoro atoms of lower occupancy were refined isotropic with restraints (DFIX) for the bond lengths. Selected crystal data and results of the structure refinements are given in Table S4, selected bond lengths and angles in Table S5 and ORTEP plots can be found in Figure 1 and S9.

CCDC-1886208 (NiTPPF₁₀·(py)₂ (**2**·(py)₂)), CCDC-1886209 (NiTPPF₁₀ (**2**)), CCDC-1886210 (Porphyrin **1**) and CCDC-1886211 (Porphyrin **13**), contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Redox measurements

The electrochemical determinations were performed with a three-electrode cell, containing a glassy carbon working electrode (3 mm diameter, BASi), a platinum wire as counter electrode and an Ag/AgNO₃ reference electrode. The studied solutions had a 2 mM concentration of the nickel species in dry dichloromethane with 100 mM tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte. The counter and the reference electrodes were separated from the solution by means of frits and they both contained solvent with electrolyte. The measurements were performed with an AUTOLAB PGSTAT204 in an Ar glove box at a scan rate of 50 mV/s at room temperature. At the end of each run the potential was calibrated with Ferrocene and converted to NHE.

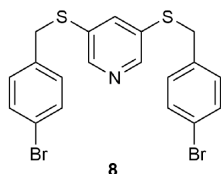
VII. Synthesis

The bridge was synthesized starting from 3,5-difluoropyridine (**7**). The first step is an electrophilic aromatic substitution with 4-bromobenzyl mercaptan. A similar reaction was previously reported by FÉAU *et al.* for benzyl alcohol.⁵⁵ The reaction conditions were adapted to obtain compound **8**. Dialdehyde **9** was obtained *via* a SUZUKI type cross coupling reaction. The pentafluoro dipyrromethane was prepared according to a literature procedure.^{56,57} The dialdehyde and the pentafluoro dipyrromethane react under LINDSEY conditions to the freebase porphyrin **10**.⁵⁸⁻⁶⁰ The nickel introduction was achieved under standard conditions with Ni(II)acetylacetonate in toluene (Scheme 1). The 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane and the 4-bromobenzyl mercaptan were synthesized according to literature.^{56,61} The yields and spectra were in excellent agreement with the given data.

Synthesis *via* bridged aldehyde approach**Synthesis of 3,5-bis-(4'-bromophenylmethylsulfanyl) pyridine (**8**)**

Under nitrogen atmosphere sodium hydride (60% in mineral oil) (2.72 g, 67.9 mmol) was suspended in dry *N,N*-dimethylformamide (DMF) (100 mL). The suspension was cooled to 0 °C, 4-bromobenzyl mercaptan (13.8 g, 67.9 mmol) was added dropwise. After the bubbling stopped, 3,5-difluoropyridine (**7**) (2.46 mL, 27.2 mmol) was added slowly and the reaction mixture was stirred for 1.5 h at 0 °C. The mixture warmed up to 25 °C and stirred for 20 h. Water (200 mL) was added, 2 M hydrochloric acid was added until the layers separated, and the mixture was brought to pH 7 by addition of solid sodium bicarbonate. The aqueous layer was extracted with chloroform (200 mL) three times, the combined organic layer was dried over magnesium sulfate and the solvent was

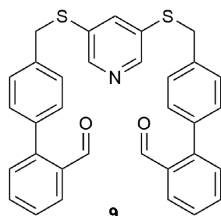
removed under reduced pressure. The residue was washed with acetone. The product was obtained as a colorless solid (11.2 g, 23.3 mmol, 86%).



Mp: 134.3 °C; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8.30 (d, J = 2.1 Hz, 2 H), 7.43-7.39 (m, 4 H), 7.34 (t, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.10-7.07 (m, 4 H), 3.96 (s, 4 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 149.2, 139.7, 135.8, 132.8, 131.9, 130.6, 121.7, 38.6 ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 3016.8 (w), 2916.9 (w), 1905.7 (w), 1737.1 (w), 1672.7 (w), 1588.3 (w), 1544.3 (m), 1485.8 (s), 1415.8 (m), 1399.7 (m), 1312.7 (m), 1276.4 (m), 1260.9 (m), 1211.9 (m), 1159.7 (w), 1098.1 (s), 1067.0 (s), 1009.3 (s), 964.2 (m), 876.9 (m), 851.7 (s), 831.3 (s), 805.8 (vs), 764.5 (vs), 750.2 (vs), 723.7 (s), 693.9 (vs), 656.7 (m), 610.7 (s), 520.97 (w), 487.9 (vs), 416.7 (m), 402.9 (m) cm^{-1} ; **LRMS:** (EI): 478.90 (9) $[\text{M}]^+$, 168.96 (100) $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}_2\text{Br}]^+$; **HRMS:** (EI): Calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{Br}_2$: 478.9013. Found m/z 478.9004; **EA:** Calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NS}_2$: C 47.42, H 3.14, N 2.91, S 13.32. Found C 47.39, H 3.15, N 2.91, S 13.29.

Synthesis of 3,5-bis-(4'-(2''-formylphenyl)-phenylmethylsulfanyl) pyridine (9)

3,5-Bis-(4'-bromophenyl-methyl-sulfanyl) pyridine (**8**) (3.00 g, 6.23 mmol) and 2-formylphenyl boronic acid (2.06 g, 13.7 mmol) were dissolved in toluene (180 mL) and ethanol (56 mL) under nitrogen atmosphere. Potassium carbonate (5.56 g, 40.5 mmol) was dissolved in water (40 mL) and added dropwise to the solution. The suspension was purged by nitrogen bubbling for 15 minutes. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (360 mg, 312 μmol) was added and the suspension was refluxed for 16 h. Water (150 mL) was added and the aqueous phase was extracted with chloroform (150 mL) twice. The combined organic layer was dried over magnesium sulfate, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was separated by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge HP-Sphere 50 g, dichloromethane / ethyl acetate, 19:1 \rightarrow 4:1, R_f = 0.18). The product was obtained as colorless solid (3.14 g, 5.91 mmol, 95%).

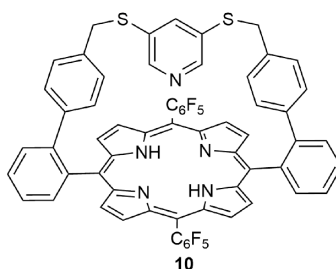


Mp: 117.1 °C; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K) δ = 9.92 (d, J = 0.8 Hz, 2 H), 8.34 (d, J = 2.0 Hz, 2 H), 7.94 (dd, J = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.70 (td, J = 7.5 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.67 (t, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.55 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.48-7.44 (m, 6 H), 7.38 (d, J = 8.2 Hz, 4 H), 4.32 (s, 4 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K) δ = 191.9, 149.0, 146.1, 139.4, 138.3, 137.8, 134.7, 134.5, 134.1, 131.7, 131.1, 130.0, 128.8, 128.2, 38.3 ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 3021.3 (w), 2844.3 (w), 2750.2 (w), 2332.9 (w), 1738.4 (w), 1685.5 (vs), 1595.4 (s), 1547.9 (m), 1475.1 (m), 1411.3 (m), 1389.6 (m), 1296.8 (m), 1254.4 (m), 1194.5 (s), 1177.6 (s), 1112.7 (m), 1097.4 (m), 1004.7 (m), 849.9 (s), 831.0 (s), 814.9 (s), 757.6 (vs), 723.3 (s), 700.3 (vs), 645.7 (s), 630.5 (m), 561.3 (m), 534.8 (m), 471.1 (m), 440.4 (s), 427.4 (m) cm^{-1} ; **LRMS:** (EI): 531.13 (14) $[\text{M}]^+$, 503.13 (15) $[\text{M}-\text{CO}]^+$, 475.14 (5) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$, 336.05 (4) $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 308.05 (4) $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 195.08 (50) $[\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NOS}_2]^+$, 167.08 (100) $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$; **HRMS:** (EI): Calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_2$: 531.1327. Found m/z 531.1313; **EA:** Calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_2$: C 74.6, H 4.74, N 2.63, S 12.06. Found C 73.5, H 4.67, N 2.63, S 12.09.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H porphyrin (10)

Under nitrogen atmosphere 3,5-bis-(4'-(2''-formylphenyl)-phenylmethylsulfanyl) pyridine (**9**) (1.00 g, 1.88 mmol) and 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane (1.17 g, 3.76 mmol) were dissolved in dichloromethane (300 mL). The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 minutes, boron trifluoride diethyl etherate (0.31 mL, 2.44 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 4 h at room temperature. 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) (1.28 g, 5.64 mmol) was added, the reaction mixture was refluxed for 2.5 h,

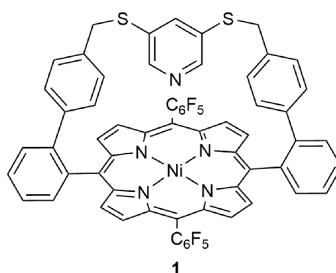
Celite® was added and the solvent was removed under reduced pressure. The solid was washed with diethyl ether and the filtrate was discarded. The solid was washed with dichloromethane, the obtained solution (containing the product) was concentrated under reduced pressure. The residue was separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane, $R_f = 0.50$). The porphyrin containing fractions were combined and the solvent was evaporated. The residue was crystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as deep red crystals (48.0 mg, 43.1 μmol , 2.3%).



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) $\delta = 8.77$ (d, $J = 4.7$ Hz, 4 H), 8.61 (d, $J = 4.7$ Hz, 4 H), 8.19 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.1 Hz, 2 H), 7.86 (td, $J = 7.7$ Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.77-7.70 (m, 4 H), 6.94 (t, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 6.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 5.69 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 3.06 (s, 4 H), 3.04 (d, $J = 2.1$ Hz, 2 H), -2.56 (s, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) $\delta = 151.9, 148.0, 145.6, 140.7, 140.5, 135.1, 134.9, 129.5, 128.9, 128.7, 127.9, 127.4, 126.0, 120.4, 41.1$ ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all (except 5, 15), C_6F_5); **$^{19}\text{F NMR}$** (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) $\delta = -136.52$ (dd, $J = 24.3$ Hz, 8.2 Hz), -137.25 (dd, $J = 24.3$ Hz, 8.2 Hz), -153.46 (t, $J = 20.8$ Hz), -162.61 (td, $J = 23.0$ Hz, 8.2 Hz), -162.83 (td, $J = 23.0$ Hz, 8.2 Hz) ppm; **FT-IR:** (ATR): $\nu = 3298.2$ (w), 3022.6 (w), 2986.2 (w), 1650.4 (w), 1515.0 (s), 1495.0 (vs), 1479.9 (s), 1440.9 (m), 1421.9 (m), 1399.3 (m), 1351.3 (m), 1241.3 (w), 1144.8 (w), 1068.5 (m), 1041.2 (m), 985.7 (vs), 972.0 (s), 919.1 (vs), 877.9 (w), 847.6 (s), 802.1 (s), 776.0 (m), 756.8 (vs), 741.9 (s), 703.2 (vs), 664.9 (m), 651.7 (m), 599.9 (w), 555.2 (m), 532.7 (m), 518.1 (m), 494.2 (w), 429.2 (w), 409.1 (w) cm^{-1} ; **LRMS:** (EI): 1113.21 (100) $[\text{M}]^+$; **HRMS:** (EI): Calculated for $\text{C}_{63}\text{H}_{33}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{S}_2$: 1113.2018. Found m/z 1113.1988.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (1)

5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-Pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H porphyrin (**10**) (20.0 mg, 18.0 μmol) and Ni(II)acetylacetonate (142 mg, 553 μmol) were dissolved in toluene (15 mL), and the solution was stirred under reflux for 23 h. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was filtrated through silica gel (dichloromethane) and recrystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as deep red crystals (18.9 mg, 16.1 μmol , 90%).



Mp: >400 °C decomposition starting at 327 °C; **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TFA) $\delta = 8.81$ (d, $J = 4.8$ Hz, 4 H), 8.62 (d, $J = 4.8$ Hz, 4 H), 8.18 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 7.85 (td, $J = 7.8$ Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.71 (td, $J = 7.7$ Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.65 (dd, $J = 7.9$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 7.52-7.44 (m, 2 H), 7.35-7.33 (m, 1 H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 6.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 3.74 (s, 4 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3 , 300 K, TFA) $\delta = 144.8, 143.3, 142.6, 141.5, 141.0, 138.2, 136.2, 134.3, 133.9, 132.9, 131.0, 130.1, 130.0, 129.3, 127.7, 126.1, 120.3, 36.1$ ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: 10, 20, C_6F_5 ; 3''' (*meta* py)); **$^{19}\text{F NMR}$** (471 MHz, CDCl_3 , 300 K, TFA) $\delta = -137.35$ (dd, $J = 23.6$ Hz, 7.4 Hz), -137.43 (dd, $J = 23.9$ Hz, 7.7 Hz), -151.92 (t, $J = 20.7$ Hz), -161.54 (td, $J = 22.2$ Hz, 7.7 Hz), -161.67 (td, $J = 22.4$ Hz, 7.7 Hz) ppm; **FT-IR:** (ATR): $\nu = 2929.2$ (w), 2367.7 (w), 2343.8 (w), 2234.2 (w), 2146.8 (w), 1651.7

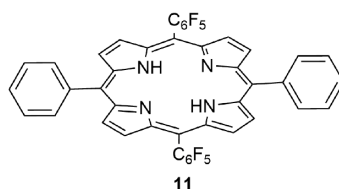
(w), 1517.1 (s), 1487.7 (s), 1423.0 (m), 1338.6 (s), 1206.0 (m), 1162.7 (w), 1071.0 (s), 1053.6 (s), 984.0 (vs), 936.3 (vs), 837.4 (s), 800.1 (s), 762.7 (vs), 750.1 (vs), 709.6 (s), 693.3 (m), 662.1 (s), 556.9 (m), 535.6 (m), 523.6 (m), 494.7 (m), 437.8 (m), 402.4 (s) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 1169.10 (100) $[\text{M}]^+$, 584.53 (15) $[\text{M}]^{2+}$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{63}\text{H}_{31}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{NiS}_2$: 1169.1215. Found m/z 1169.1193.

Synthesis of reference compounds 2 and 14

Synthesis of 5,15-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-10,20-bisphenyl-21H,23H porphyrin (11)

Benzaldehyde (305 μL , 3.02 mmol) and 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane (940 mg, 3.01 mmol) were dissolved in dichloromethane (300 mL) under nitrogen atmosphere. The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 min and trifluoroacetic acid (412 μL , 5.36 mmol) was added. The mixture was stirred under reflux for 1.5 h. 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) (1.00 g, 4.41 mmol) was added and stirring was continued for 1 h. Triethylamine (3 mL) was added and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was separated by column chromatography (silica gel, n-pentane/dichloromethane, 3:1, R_f (2:1) = 0.57). The residue was recrystallized from dichloromethane and methanol and the obtained crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as purple crystals (293 mg, 369 μmol , 25%).

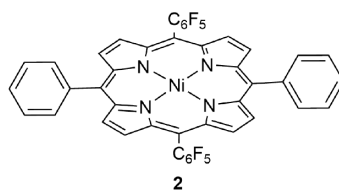
A similar method was introduced by Han *et al.* with 17% yield.⁷



Mp: >400 $^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.95 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 8.80 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 8.22-8.20 (m, 4 H), 7.84-7.75 (m, 6 H), -2.83 (s, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 141.4, 134.7, 128.3, 127.1, 121.6 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all (except 10, 20), C_6F_5); **$^{19}\text{F NMR}$** (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.27 (dd, J = 24.1 Hz, 8.0 Hz), -152.83 (t, J = 20.7 Hz), -162.48 (td, J = 22.0 Hz, 8.0 Hz) ppm; **FT-IR**: (ATR): ν = 3322.2 (w), 1648.9 (w), 1495.9 (vs), 1475.5 (s), 1441.5 (m), 1401.2 (m), 1344.0 (m), 1244.7 (w), 1223.6 (w), 1195.8 (w), 1176.4 (w), 1144.3 (m), 1077.8 (m), 1041.2 (s), 1028.7 (m), 984.1 (vs), 970.1 (s), 918.9 (vs), 877.0 (m), 830.1 (m), 802.0 (vs), 777.4 (s), 757.0 (vs), 724.7 (vs), 695.3 (vs), 661.8 (s), 636.3 (m), 557.5 (m), 522.3 (m) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 794.15 (100) $[\text{M}]^+$, 397.07 (13) $[\text{M}]^{2+}$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{N}_4$: 794.1528. Found m/z 794.1513.

Synthesis of 5,15-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-10,20-bisphenyl-Ni(II)porphyrin (2)

5,15-Bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-10,20-bisphenyl-21H,23H porphyrin (**11**) (150 mg, 189 μmol) and Ni(II)acetylacetonate (243 mg, 944 μmol) were dissolved in toluene (60 mL) and stirred under reflux for 19 h. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was filtered through silica gel (n-pentane/dichloromethane, 4:1), the solvent was removed under reduced pressure and the solid was recrystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as purple crystals (152 mg, 179 μmol , 95%).

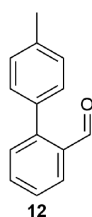


Mp: >400 $^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.84 (d, J = 4.9 Hz, 4 H), 6.67 (d, J = 4.9 Hz, 4 H), 8.03-7.99 (m, 4 H), 7.75-7.66 (m, 6 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 143.7, 142.2, 140.3, 134.1, 133.8, 130.8, 128.3, 127.2, 120.4, 101.9 ppm (unobserved carbon resonances: C_6F_5); **$^{19}\text{F NMR}$** (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.39 (dd, J = 23.7 Hz, 8.0 Hz), -152.84 (t, J = 20.8 Hz), -162.27 (td, J = 22.2 Hz, 8.0 Hz) ppm; **FT-IR**: (ATR): ν = 3052.5 (w), 3001.4 (w), 2251.2 (w), 1790.4 (w), 1651.3 (w), 1598.2 (w), 1556.9 (w), 1515.7 (s), 1487.4 (vs), 1441.2 (m), 1432.4 (m), 1350.6 (m), 1318.2 (w), 1213.1 (w), 1077.9 (m), 1060.0 (m), 1005.7 (s), 987.5 (vs), 942.0

(vs), 915.7 (m), 838.8 (m), 798.0 (s), 773.0 (s), 761.7 (vs), 728.8 (m), 699.0 (vs), 671.2 (m), 653.4 (m), 636.4 (m), 562.3 (w), 524.0 (m) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 850.07 (100) $[\text{M}]^+$, 425.03 (13) $[\text{M}]^{2+}$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{Ni}$: 850.0725. Found m/z 850.0701.

Synthesis of 4'-methylbiphenyl-2-carboxaldehyde (12)

4-Bromotoluene (6.00 g, 35.1 mmol) and 2-formylphenyl boronic acid (2.89 g, 19.3 mmol) were dissolved in toluene (390 mL) and ethanol (120 mL) under nitrogen atmosphere. Potassium carbonate (16.0 g, 115.6 mmol) was dissolved in water (90 mL) and added dropwise to the previously prepared solution. The suspension was purged by nitrogen bubbling for 15 min and tetrakis(triphenylphosphane)palladium(0) (1.61 g, 1.40 mmol) was added. The mixture was refluxed for 22 h. Water (250 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with chloroform (250 mL), the combined organic layers were dried over magnesium sulfate. The crude product was separated by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge HP-Sphere 100 g, cyclohexane / ethyl acetate, 23:2 to 7:3, R_f (2:1) = 0.63). The product was obtained as a colorless oil (3.38 g, 17.2 mmol, 89%).

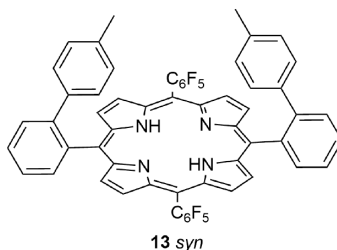


$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS) δ = 9.99 (d, J = 0.8 Hz, 1 H), 8.02 (dd, J = 7.8 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 7.63 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.4 Hz, 1 H), 7.48 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.44 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.2 Hz, 1 H), 7.29-7.27 (m, 4 H), 2.43 (s, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 192.8, 146.2, 138.2, 134.9, 133.9, 133.7, 130.9, 130.2, 129.3, 127.7, 127.7, 21.3 ppm; **FT-IR**: (ATR): ν = 3024.9 (w), 2920.2 (w), 2847.9 (w), 2751.6 (w), 1688.1 (vs), 1596.0 (s), 1515.7 (w), 1474.6 (m), 1448.4 (m), 1391.8 (m), 1252.5 (s), 1194.0 (s), 1160.5 (w), 1113.5 (w), 1005.5 (w), 821.2 (vs), 760.4 (vs), 713.7 (s), 645.9 (m), 632.7 (s), 565.6 (m), 553.1 (m), 530.6 (m), 460.6 (m), 443.0 (s), 422.0 (w) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 196.09 (88) $[\text{M}]^+$, 181.06 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 167.09 (40) $[\text{M}-\text{CHO}]^+$, 165.07 (46) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 152.06 (50) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$: 196.0888. Found m/z 196.0884.

Synthesis of 5,15-bis(2'-(4''-methylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H porphyrin (13)

4'-Methylbiphenyl-2-carboxaldehyde (1.05 g, 5.35 mmol) and 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane (1.67 g, 5.35 mmol) were dissolved in dichloromethane (450 mL) under nitrogen atmosphere. The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 min and trifluoroacetic acid (409 μL , 5.35 mmol) was added. The mixture was stirred at room temperature for 7.5 h. 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) (3.63 g, 16.0 mmol) was added and stirring at room temperature was continued for 16 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was separated by column chromatography (silica gel, n-pentane / dichloromethane, 3:1, R_f (4:1) = 0.29 and silica gel, cyclohexane / ethyl acetate, 4:1, R_f (3:1) = 0.70). The product was obtained as a red solid (64.0 mg, 65.4 μmol , 2.5%).

The product was obtained as a mixture of 95% *syn* and 5% *anti* atropisomer.



syn atropisomer (>95%): **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.85 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 8.64 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 7.95 (dd, J = 7.5 Hz, 0.9 Hz, 2 H), 7.89-7.84 (m, 2 H), 7.82 (dd, J = 7.9 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 7.63 (td, J = 7.3 Hz, 1.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 6.41 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 1.73 (s, 3 H), -2.93 (s, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 144.6, 139.5, 138.6, 136.4, 135.8, 130.0, 129.5, 120.9, 20.7 ppm (unobserved carbon resonances:

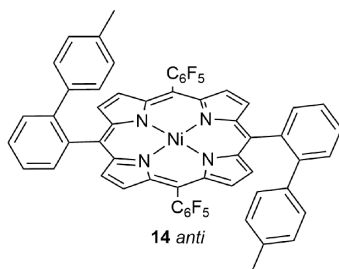
porphyrin: all (except 5, 15), C₆F₅; ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = -136.77 (dd, *J* = 24.5 Hz, 8.1 Hz), -137.20 (dd, *J* = 24.3 Hz, 8.0 Hz), -153.10 (t, *J* = 20.8 Hz), -162.44 to -162.79 (m) ppm; FT-IR: (ATR): ν = 3315.1 (w), 2923.1 (w), 1806.2 (w), 1649.4 (w), 1562 (w), 1515.2 (s), 1494.4 (vs), 1479.8 (s), 1435.8 (m), 1400.0 (m), 1342.8 (m), 1242.2 (w), 1216.8 (w), 1185.8 (w), 1143.3 (w), 1073.9 (w), 1041.1 (m), 1031.0 (m), 986.2 (vs), 970.5 (s), 919.8 (vs), 878.7 (w), 830.4 (w), 818.7 (m), 800.2 (s), 778.0 (m), 756.7 (vs), 724.2 (vs), 700.4 (s), 654.1 (m), 636.9 (w), 582.8 (w), 555.6 (w), 522.4 (w), 439.8 (w), 420.4 (w) cm⁻¹; LRMS: (EI): 974.24 (100) [M]⁺; HRMS: (EI): Calculated for C₅₈H₃₂F₁₀N₄: 974.2467. Found *m/z* 974.2451.

The interpretation of the NMR signals towards the *syn* compound is supported by the obtained crystal structure of porphyrin **13** (SI VIII).

Synthesis of 5,15-bis(2'-(4''-methylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (**14**)

5,15-bis(2'-(4''-methylphenyl)phenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H* porphyrin (**13**) (9.30 mg, 9.55 μ mol) and Ni(II)acetylacetonate (435 mg, 1.38 mmol) were dissolved in toluene (40 mL) and stirred under reflux for 32 h. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was filtered through silica gel (dichloromethane), the solvent was removed under reduced pressure and the solid was recrystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and *n*-pentane. The product was obtained as purple crystals (6.70 mg, 6.49 μ mol, 68%).

The product was obtained as a mixture of 14% *syn* and 86% *anti* atropisomer.



anti atropisomer (86%): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ = 8.76-8.73 (m, 4 H), 8.54-8.50 (m, 4 H), 7.93-7.88 (m, 2 H), 7.82-7.77 (m, 2 H), 7.77-7.73 (m, 2 H), 7.63-7.58 (m, 2 H), 6.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H), 6.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H), 1.76 (s, 6 H) ppm; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = 144.3, 144.3, 144.2, 142.2, 138.6, 135.9, 135.3, 133.9, 130.5, 130.0, 129.1, 128.5, 125.7, 119.9, 20.7 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: 10, 20, C₆F₅); ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = -137.24 (dd, *J* = 23.6 Hz, 8.0 Hz), -153.10 (t, *J* = 20.7 Hz), -162.28 to -162.57 (m) ppm; FT-IR: (ATR): ν = 3020.7 (w), 1650.8 (w), 1565.6 (w), 1519.0 (s), 1487.3 (s), 1432.2 (w), 1347.8 (s), 1188.2 (w), 1162.3 (w), 1108.8 (w), 1080.1 (m), 1059.2 (s), 989.6 (vs), 937.2 (vs), 879.8 (w), 839.9 (m), 820.6 (s), 803.2 (m), 765.0 (vs), 742.4 (m), 731.0 (m), 705.1 (s), 659.9 (m), 585.4 (w), 555.2 (m), 535.3 (w), 515.4 (m), 446.4 (m) cm⁻¹; LRMS: (EI): 1030.14 (100) [M]⁺, 515.07 (13) [M]²⁺; HRMS: (EI): Calculated for C₅₈H₃₀F₁₀N₄Ni: 1030.1664. Found *m/z* 1030.1634.

Under standard conditions (Ni(acac)₂, toluene, reflux) a mixture of 14% *syn* and 86% *anti* was obtained. Insertion of nickel at room temperature (NiCOD, toluene, room temperature) yielded a mixture of two atropisomers: 70% *syn* and 30% *anti*.⁶² The mixtures could not be separated and therefore, are not suitable for further experiments. The synthetic approach was discarded and NiTPPF₁₀ (**2**) was chosen as reference compound for all experiments.

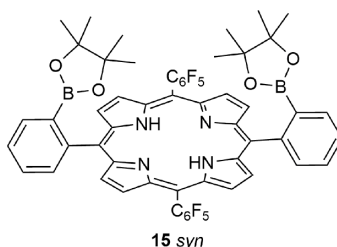
Synthesis via the precursor approach

Synthesis of 5,15-bis(2'-boronic acid pinacol esterphenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H* porphyrin (**15**)

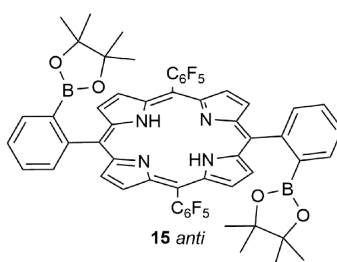
2-Formylphenylboronic acid pinacol ester (1.49 g, 6.41 mmol) and 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane (2.00 g, 3.01 mmol) were dissolved in dichloromethane (700 mL) under nitrogen atmosphere. The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 min and boron trifluoride diethyl etherate (273 mg, 1.92 mmol) was added. The mixture was stirred under reflux for 18.5 h. 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) (1.46 g, 6.41 mmol) was added and stirring was continued for 4.5 h. The crude product was filtered through Celite® with dichloromethane. The residue was separated by column chromatography (silica gel, *n*-pentane/dichloromethane, 4:1→3:2, R_f (1:1) = 0.46). The residue was recrystallized from dichloromethane and

methanol and the crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as purple crystals (225 mg, 215 μmol , 6.7%).

The product was obtained as a mixture of 50% *syn* and 50% *anti* atropisomer. The NMR signals were assigned according to the results from 5,15-bis(2'-boronic acid pinacol esterphenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (**16**).



syn atropisomer (50%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.91-8.80 (m, 4 H), 8.77-8.69 (m, 4 H), 8.38 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 8.11 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.82 (td, J = 7.5 Hz, 1.6 Hz, 2 H), 7.82-7.76 (m, 2 H), -0.05 (s, 24 H), -2.70 (s, 2 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 146.8, 134.1, 133.5, 128.6, 127.5, 123.2, 82.7, 23.4 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all (except 5, 15), 2', C_6F_5); $^{19}\text{F NMR}$ (470 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.16 (dd, J = 24.1 Hz, 8.0 Hz), -138.43 (dd, J = 24.0 Hz, 8.0 Hz), -153.13 to -153.33 (m), -162.59 (dd, J = 22.7 Hz, 8.0 Hz), -162.97 (dd, J = 22.5 Hz, 8.0 Hz) ppm;



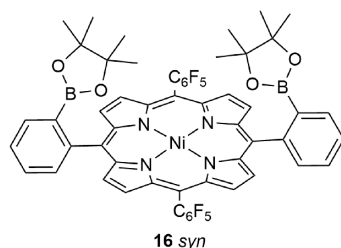
anti atropisomer (50%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.91-8.80 (m, 4 H), 8.77-8.69 (m, 4 H), 8.21-8.16 (m, 4 H), 7.82-7.76 (m, 4 H), 0.18 (s, 24 H), -2.70 (s, 2 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 146.6, 135.0, 133.8, 128.6, 127.6, 123.3, 83.1, 23.6 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all (except 5, 15), 2', C_6F_5); $^{19}\text{F NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.71 (dd, J = 24.0 Hz, 8.0 Hz), -153.13 to -153.33 (m), -162.75 (dd, J = 23.3 Hz, 8.0 Hz) ppm;

mixture: **MP**: 349.8 $^\circ\text{C}$; **FT-IR**: (ATR): ν = 3319.7 (w), 2976.1 (w), 1649.3 (w), 1594.1 (w), 1565.5 (w), 1518.0 (s), 1497.0 (vs), 1440.1 (m), 1378.9 (m), 1347.9 (vs), 1319.3 (s), 1268.6 (w), 1143.2 (s), 1118.5 (m), 1071.1 (m), 1041.0 (m), 987.8 (vs), 972.0 (s), 920.8 (vs), 856.1 (m), 800.4 (s), 778.2 (m), 758.2 (vs), 738.8 (s), 701.6 (m), 676.8 (m), 658.3 (vs), 638.6 (m), 576.3 (w), 528.8 (w), 496.2 (w) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 1046.32 (100) [M] $^+$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$: 1046.3232. Found m/z 1046.3213.

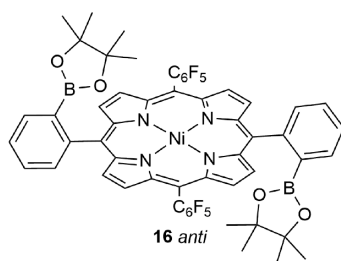
Synthesis of 5,15-bis(2'-boronic acid pinacol esterphenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)Ni(II)porphyrin (**16**)

5,15-bis(2'-boronic acid pinacol esterphenyl)-10,20-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H* porphyrin (**15**) (75.0 mg, 71.7 μmol) and Ni(II)acetylacetonate (500 mg, 1.95 mmol) were dissolved in toluene (25 mL) and stirred under reflux for 2 d. The solvent was removed, and the crude product was filtered through silica gel (cyclohexane/chloroform, 1:1). The product was obtained as a red solid (68.1 mg, 61.7 μmol , 86%).

The product was obtained as a mixture of 40% *syn* and 60% *anti* atropisomer.



syn atropisomer (40%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.78 (d, J = 4.9 Hz, 4 H), 8.63-8.58 (m, 4 H), 8.32 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 8.04 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.81 (td, J = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 7.77-7.72 (m, 2 H), 0.12 (s, 24 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 145.7, 144.5, 142.3, 134.2, 133.8, 133.6, 130.0, 128.8, 127.6, 122.3, 82.9, 23.7 ppm (unobserved carbon resonances: 10, 20, C_6F_5 , 2'); $^{19}\text{F NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.48 (dd, J = 24.0 Hz, 8.0 Hz), -138.30 (dd, J = 24.0 Hz, 8.0 Hz), -153.26 (t, J = 21.0 Hz), -162.43 (td, J = 22.5 Hz, 8.0 Hz), -162.77 (td, J = 22.7 Hz, 8.0 Hz) ppm;

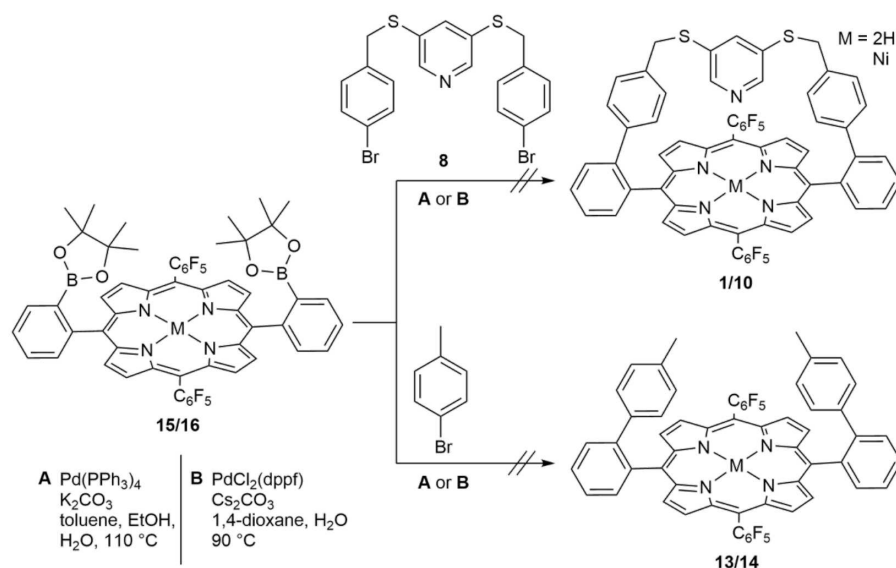


anti atropisomer (60%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 8.74 (d, J = 4.9 Hz, 4 H), 8.63-8.58 (m, 4 H), 8.12-8.05 (m, 4 H), 7.77-7.72 (m, 4 H), 0.17 (s, 24 H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) δ = 145.7, 144.5, 142.3, 133.9, 133.6, 133.5, 130.0, 128.7, 127.7, 122.2, 83.1, 23.7 ppm (unobserved carbon resonances: 10, 20, C_6F_5 , 2'); $^{19}\text{F NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = -137.89 (dd, J = 24.0 Hz, 8.0 Hz), -153.26 (t, J = 21.0 Hz), -162.58 (td, J = 22.2 Hz, 8.0 Hz) ppm;

mixture: **MP**: 312.7 °C; **FT-IR**: (ATR): ν = 2971.5 (w), 2926.3 (w), 1722.1 (w), 1651.7 (w), 1595.3 (w), 1564.5 (w), 1519.5 (s), 1487.3 (s), 1439.5 (w), 1349.2 (vs), 1319.9 (s), 1265.1 (m), 1165.9 (w), 1142.5 (m), 1118.0 (w), 1077.7 (m), 1060.6 (s), 1039.0 (w), 999.5 (s), 855.4 (m), 840.5 (m), 801.6 (s), 779.9 (m), 767.4 (vs), 746.6 (m), 726.3 (m), 704.3 (s), 677.3 (m), 658.3 (s), 577.3 (w), 540.1 (w), 447.5 (w), 409.9 (w) cm^{-1} ; **LRMS**: (EI): 1102.24 (100) [M] $^+$; **HRMS**: (EI): Calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_4\text{NiO}_4$: 1102.2429. Found m/z 1102.2418.

Precursor approach: Cross coupling *via* Suzuki method

The precursors **15** and **16** were used in different cross coupling reactions analogous to literature procedures but no conversion was observed.⁶³ Neither 5,15-bis(2-(4-methylphenyl)phenyl)-10,20-bisphenyl-Ni(II)porphyrin (**14**) nor 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-sulfonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(pentafluoro-phenyl)-Ni(II)porphyrin (**1**) could be obtained. Due to the unreactive behavior of the precursor porphyrins **15** and **16** the approach was discontinued (Scheme S2).



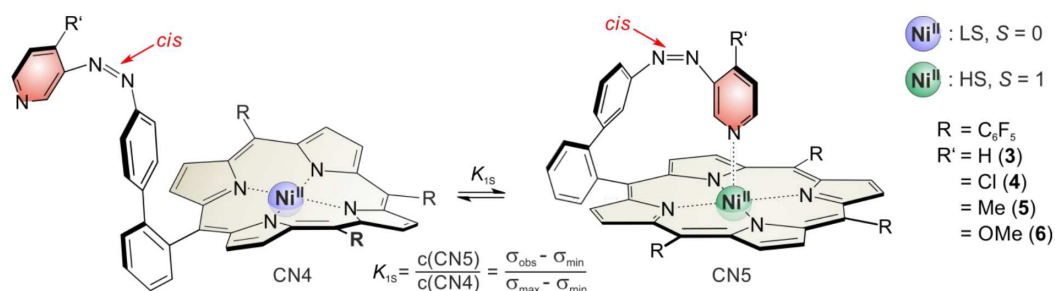
Scheme S2. Synthesis of bridged porphyrin **1** and the reference compound **14** via the precursor approach. Suzuki type coupling reactions have proven a powerful tool for the synthesis of mono biphenyl porphyrins **3-6** and other comparable systems.⁶³ This approach should allow a faster and variable synthesis of the porphyrins **1** and **14** but no conversion under standard conditions was observed.

VIII. Thermodynamic parameters of photoswitchable CN5 Ni(II)porphyrins 3-6

Table S3. The shift of the pyrrole proton of **1** was measured in toluene-d₈ at temperatures from 300 K to 340 K. δ_{av} is the arithmetic mean of the two observed signals and is considered as the maximum possible shift of a CN5 Ni(II)porphyrin (δ_{max}).

T [K]	δ (pyrrole) [ppm]		$\delta_{av} = \delta_{max}$ [ppm]
300	49.28	48.98	49.13
310	47.69	47.42	47.56
320	46.27	45.99	46.13
330	44.89	44.63	44.76
340	43.74	43.48	43.61

The porphyrins **1** and **3-6** have different symmetry and therefore a different number of pyrrole proton signals. To compare the shifts of Ni(II)porphyrins of different symmetry the average chemical shifts (δ_{av}) are used. Assuming a complete coordination of **1**, its δ_{av} can be considered as the maximum shift of a CN5 Ni(II)porphyrin (δ_{max}). This allows the determination of the intramolecular association constant K_{1S} (Figure S7) and the thermodynamic parameter of this process (Figure S8).



R'	T [K]	$\delta(\text{pyrrole})$ [ppm]			$\delta_{\text{av}} = \delta_{\text{obs}}$ [ppm]	CN5 [%]	CN4 [%]	K_1	$\ln(K)$
		pyr ₁	pyr ₂	pyr ₃					
H (3)	300	46.32	45.74	45.04	45.86	91.8	8.2	11.2	2.42
	310	44.28	43.74	43.09	43.85	90.4	9.6	9.4	2.24
	320	42.36	41.85	41.24	41.96	88.7	11.3	7.9	2.06
	330	40.54	40.05	39.49	40.16	87.1	12.9	6.7	1.91
	340	38.83	38.37	37.84	38.47	85.1	14.9	5.7	1.74
Cl (4)	300	46.65	46.01	45.51	46.20	92.7	7.3	12.7	2.54
	310	44.64	44.06	43.58	44.23	91.4	8.6	10.6	2.36
	320	42.76	42.24	41.78	42.38	89.9	10.1	8.9	2.18
	330	40.96	40.46	40.02	40.60	88.3	11.7	7.6	2.02
	340	38.96	38.52	38.11	38.64	85.6	14.4	5.9	1.78
Me (5)	300	49.26	48.56	47.84	48.73	99.0	1.0	99.5	4.60
	310	47.61	46.94	46.28	47.11	98.8	1.2	84.8	4.44
	320	46.06	45.41	44.78	45.58	98.5	1.5	65.9	4.19
	330	44.55	43.95	43.35	44.10	98.1	1.9	52.9	3.97
	340	43.20	42.62	42.06	42.77	97.6	2.4	39.8	3.68
OMe (6)	300	49.35	48.64	47.96	48.82	99.2	0.8	130.2	4.87
	310	47.62	46.94	46.26	47.11	98.9	1.2	85.8	4.45
	320	45.99	45.35	44.64	45.49	98.3	1.7	57.2	4.05
	330	44.57	43.95	43.33	44.10	98.2	1.8	53.2	3.97
	340	43.34	42.77	42.15	42.90	97.9	2.1	47.4	3.86

Figure S7. The equilibrium between CN5 and CN4 is described by the association constant K_{15} . The relative concentrations can be determined by the formula $K_1 = (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{max}}) / (\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{min}})$. δ_{obs} = average of the observed pyrrole signals $(2 \cdot \text{pyr}_1 + \text{pyr}_2 + \text{pyr}_3) / 4$. $\delta_{\text{max}} = \delta_{\text{av}}$ of 1. δ_{min} = shift of the diamagnetic Ni(II)porphyrin (9.07 ppm).⁶⁴

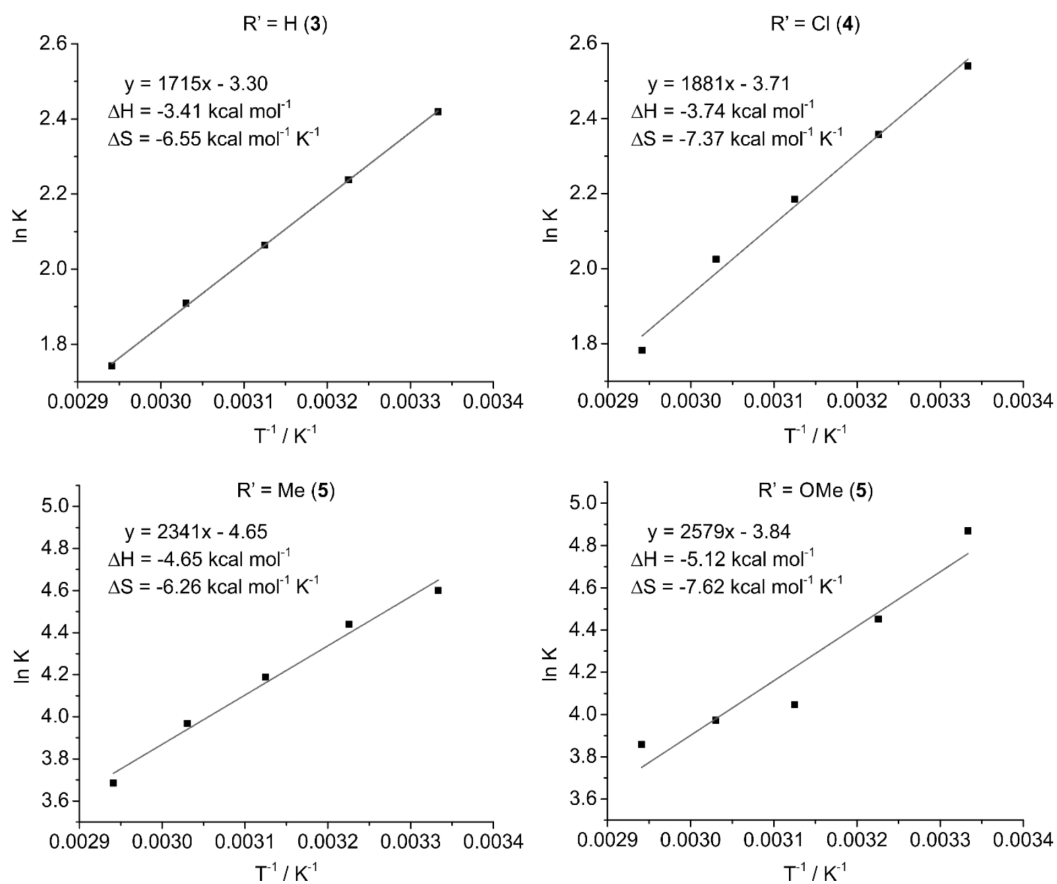


Figure S8. Linear fits to obtain the thermodynamic parameters of the intramolecular coordination of porphyrins 3-6 via the van't Hoff equation ($-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$).

IX. Crystal structure determinations

Table S4. Selected crystal data and details of the structure refinements for porphyrin **1**, NiTPPF₁₀ (**2**), NiTPPF₁₀·(py)₂ (2·(py)₂) and porphyrin **13**.

compound	Porphyrin 1	NiTPPF ₁₀ (2)	NiTPPF ₁₀ ·(py) ₂ (2·(py) ₂)	Porphyrin 13
formula	C ₆₃ H ₃₁ F ₁₀ N ₅ NiS ₂	C ₄₄ H ₁₈ F ₁₀ N ₄ Ni	C ₆₄ H ₃₈ F ₁₀ N ₈ Ni	C ₅₈ H ₃₂ F ₁₀ N ₄
MW / g mol ⁻¹	1170.76	851.33	1167.73	974.87
crystal system	triclinic	orthorhombic	monoclinic	tetragonal
space group	<i>P</i> -1	<i>Fdd</i> 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> / Å	9.3438(2)	21.3346(5)	10.4668(3)	14.1816(3)
<i>b</i> / Å	14.8874(4)	21.8686(7)	22.3597(6)	14.1816(3)
<i>c</i> / Å	21.8984(6)	14.5610(4)	11.6871(3)	27.1530(10)
<i>a</i> / °	96.824(2)	90	90	90
<i>β</i> / °	93.770(2)	90	106.666(2)	90
<i>γ</i> / °	108.109(2)	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	2857.71(13)	6793.5(3)	2620.29(13)	5461.0(3)
<i>T</i> / K	170(2)	170(2)	200(2)	200(2)
<i>Z</i>	2	8	2	4
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.361	1.665	1.480	1.186
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.489	0.669	0.458	0.094
<i>θ</i> _{max} / deg	26.005	26.997	27.003	25.328
measured refl.	33539	19557	28566	25341
unique refl.	11226	3509	5690	4964
refl. <i>F</i> ₀ >4σ(<i>F</i> ₀)	9583	3153	5038	4491
parameter	731	287	377	327
<i>R</i> _{int}	0.0697	0.0632	0.0268	0.0839
min/max transm.	.	0.8624/0.9379	0.8842/0.9668	8102/0.9646
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	0.0518	0.0396	0.0394	0.0574
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1496	0.0819	0.0981	0.1540
Flack <i>x</i> -parameter	-	0.009(10)	-	-*
GOF	1.044	1.075	1.063	1.079
<i>Δρ</i> _{max/min} / e Å ⁻³	0.547/-0.764	0.586/-0.848	0.282/-0.349	0.248/-0.199

* Because no strong anomalous scattering atoms are present, the absolute structure cannot be determined and therefore, no reasonable Flack *x*-parameter can be given.

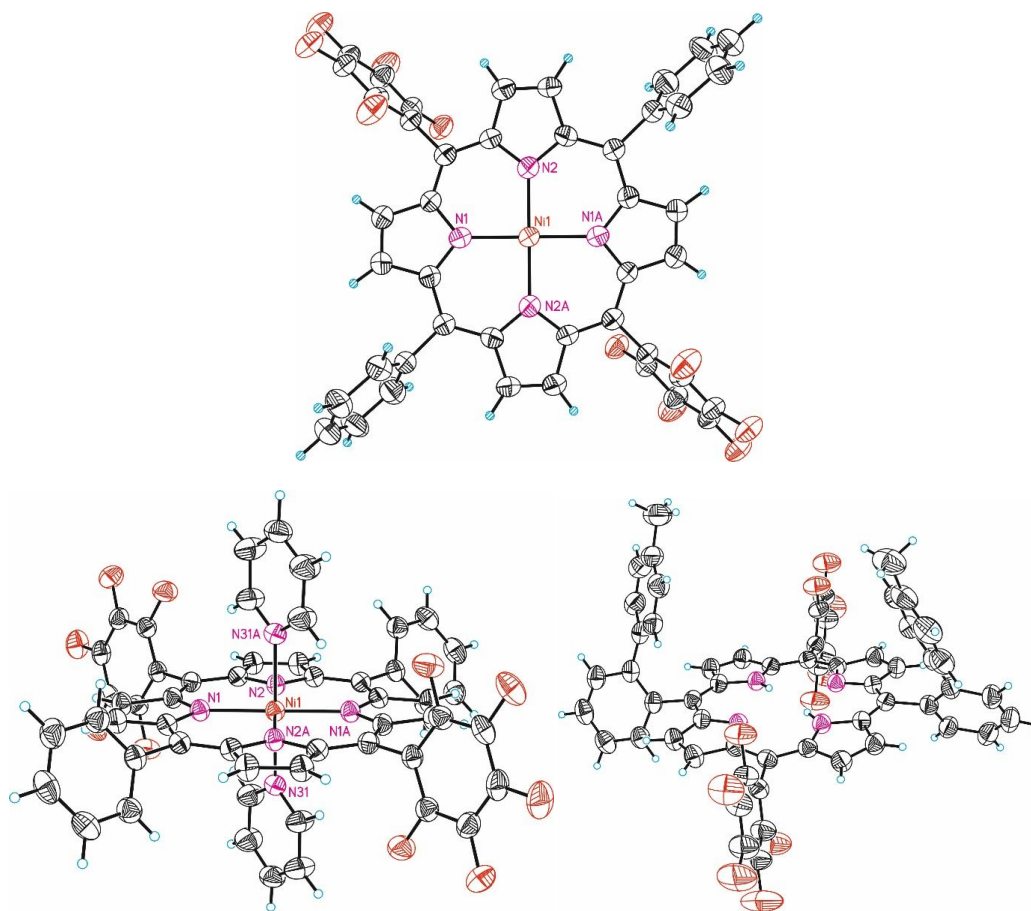
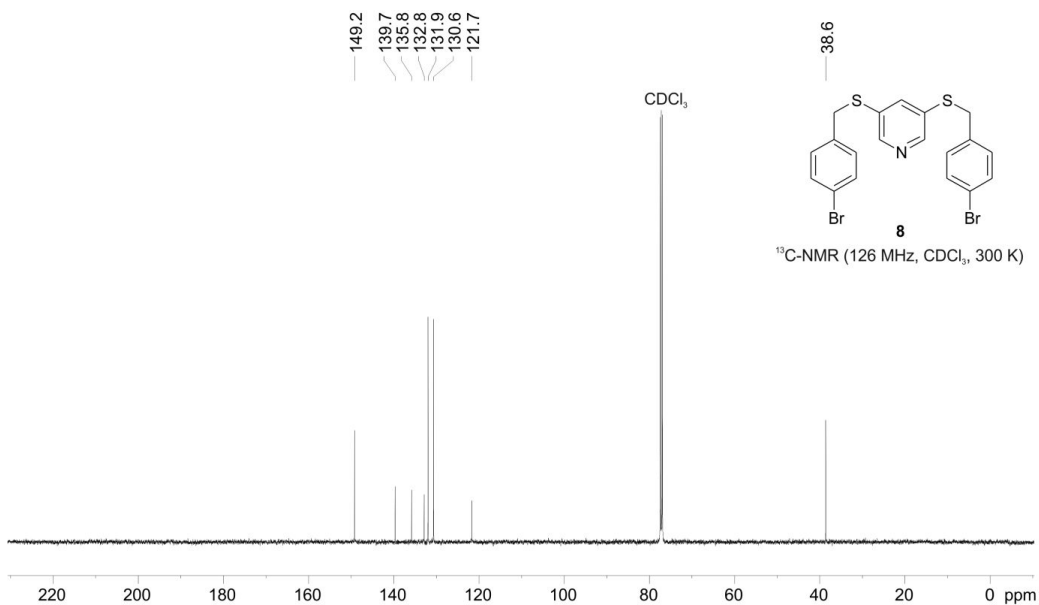
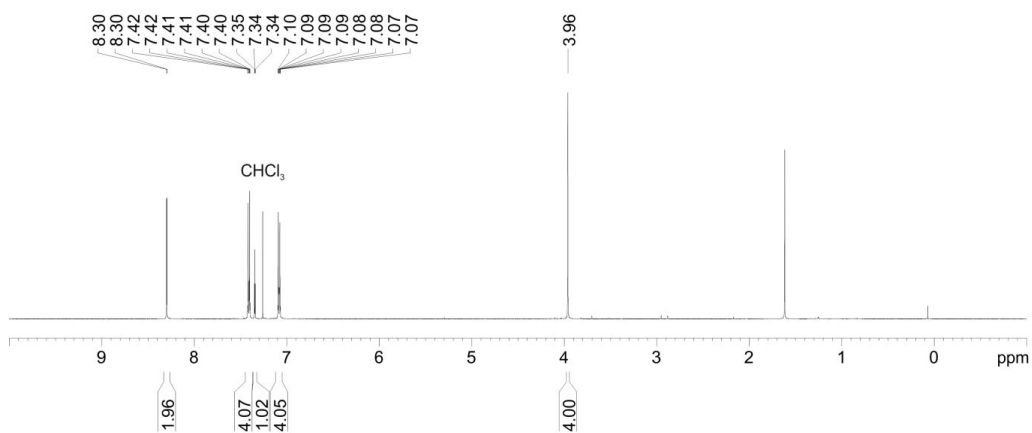
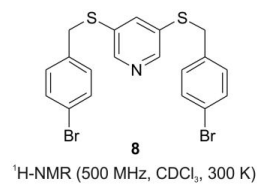
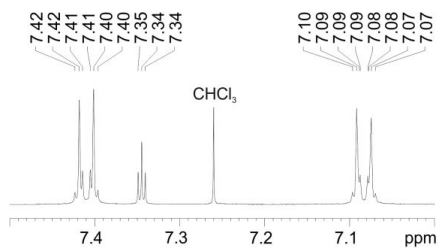


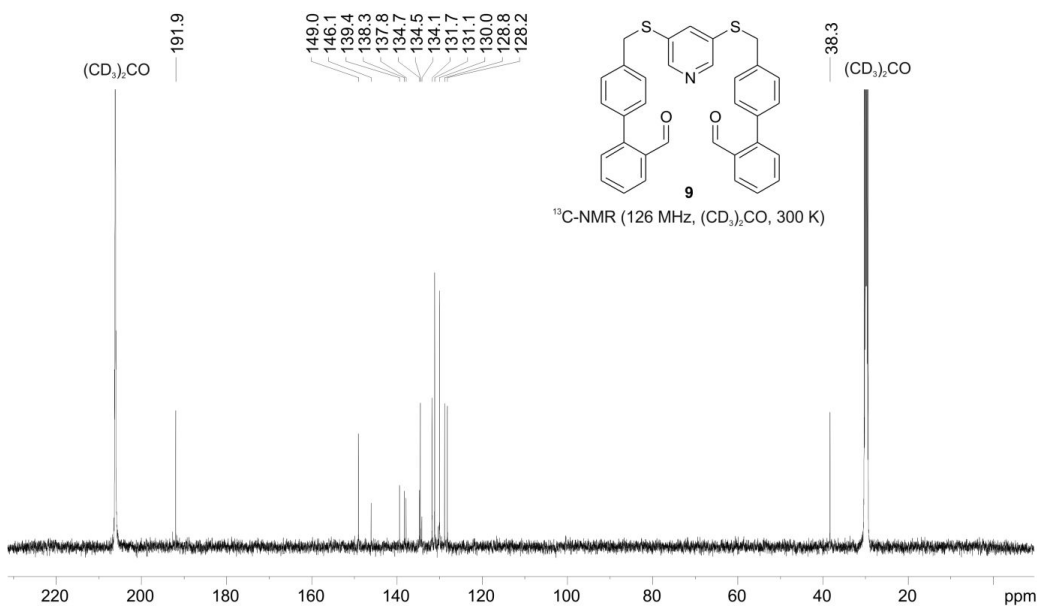
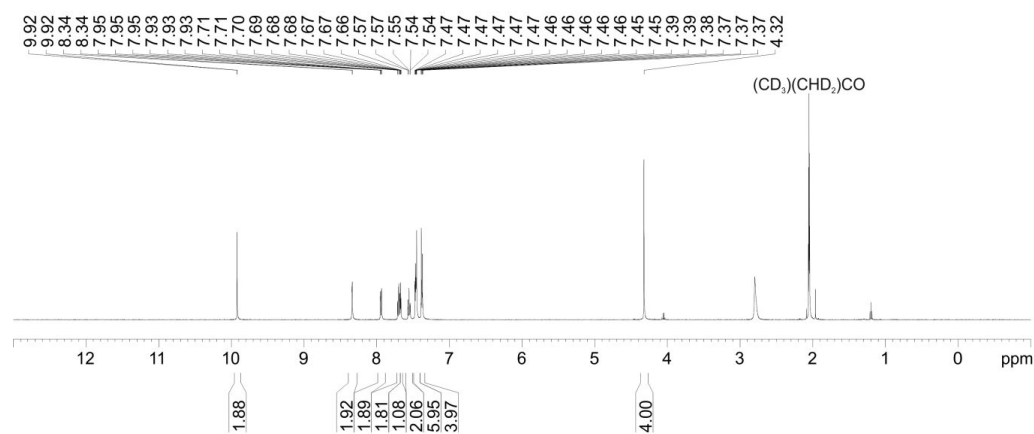
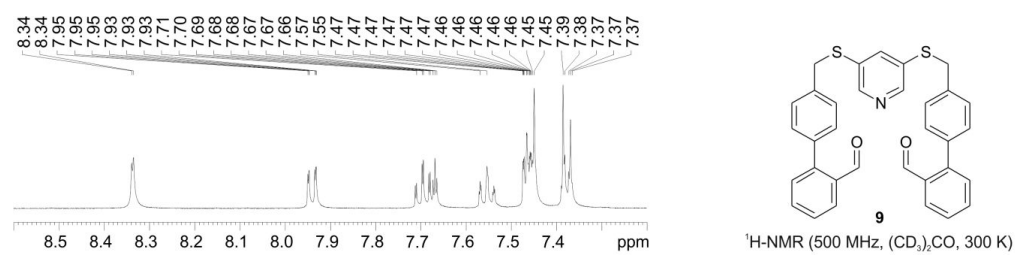
Figure S9. Ortep plots of NiTPPF₁₀ (**2**) (top), NiTPPF₁₀·(py)₂ (**2**·(py)₂) (bottom, left) and porphyrin **13** (bottom, right) with labeling of selected atoms and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Please note that the disorder of the phenyl rings in NiTPPF₁₀ (**2**) is not shown for clarity.

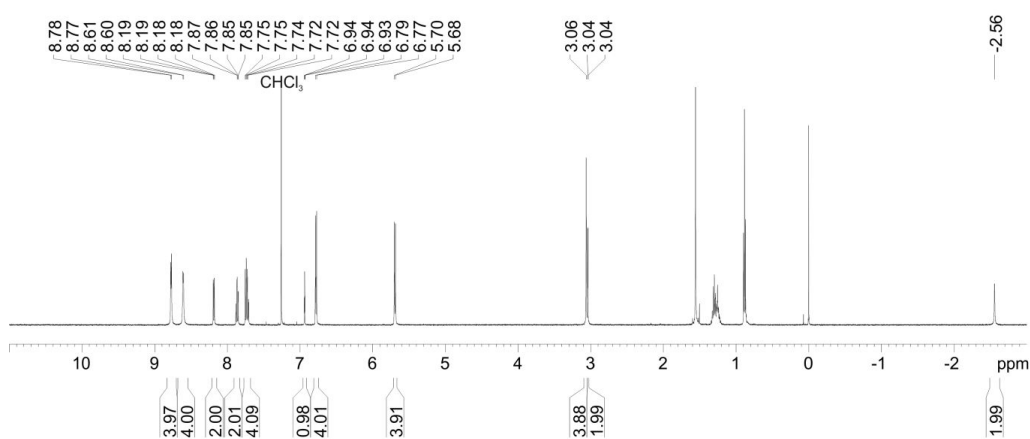
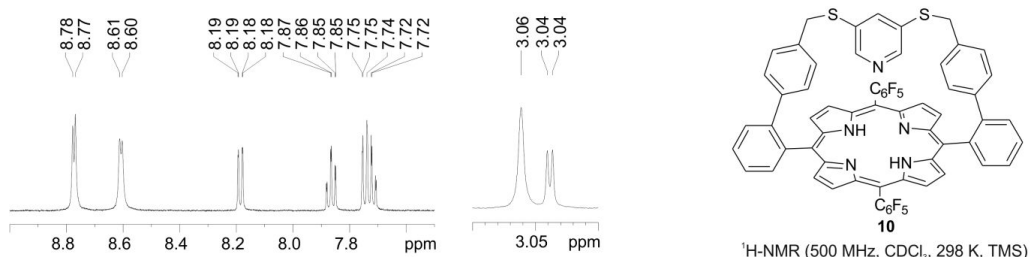
Table S5. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for the Ni coordination in porphyrin **1**, NiTPPF₁₀ (**2**), and NiTPPF₁₀(py)₂ (**2**·(py)₂). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: -x+1/2,-y+3/2,z (NiTPPF₁₀ (**2**)) and A: -x,-y+1,-z+1 (NiTPPF₁₀(py)₂ (**2**·(py)₂)).

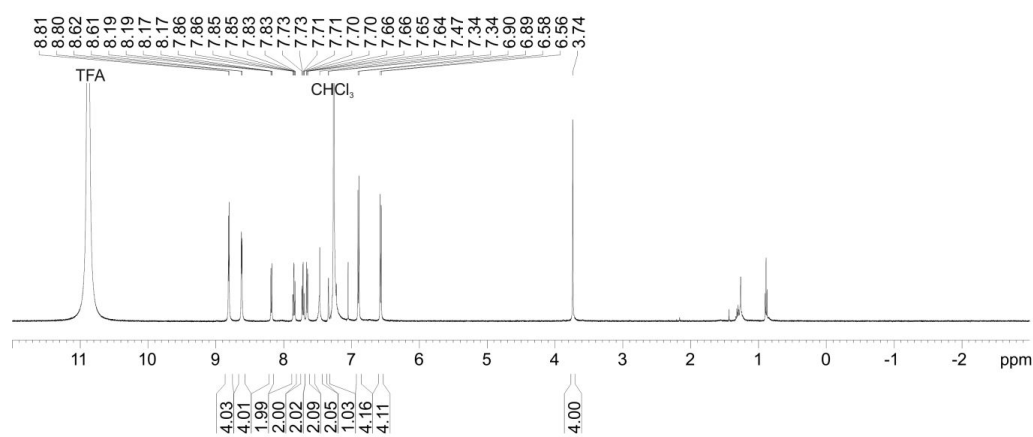
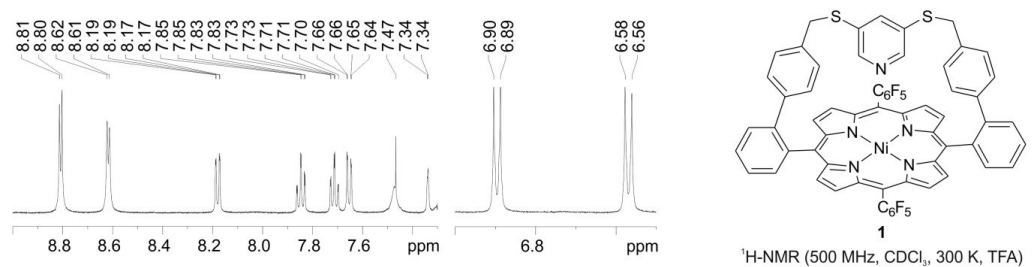
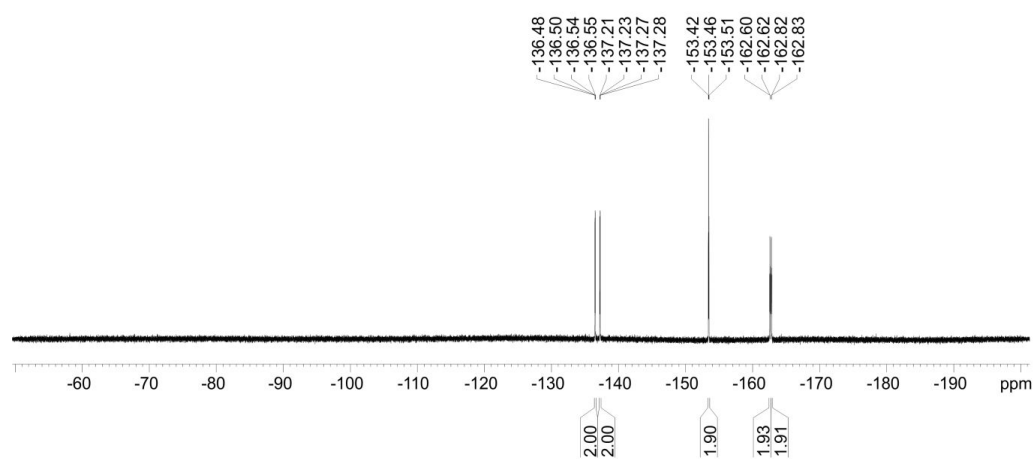
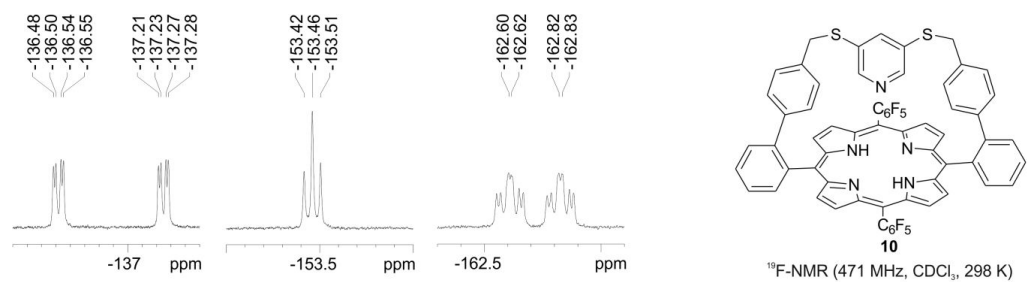
porphyrin 1			
		Ni(1)-N(1)	2.044(2)
Ni(1)-N(4)	2.027(2)	Ni(1)-N(5)	2.107(2)
Ni(1)-N(2)	2.032(2)		
Ni(1)-N(3)	2.042(2)	N(3)-Ni(1)-N(1)	165.84(8)
N(4)-Ni(1)-N(2)	164.70(8)	N(4)-Ni(1)-N(5)	98.27(8)
N(4)-Ni(1)-N(3)	89.53(8)	N(2)-Ni(1)-N(5)	97.03(8)
N(2)-Ni(1)-N(3)	88.79(8)	N(3)-Ni(1)-N(5)	96.72(8)
N(4)-Ni(1)-N(1)	88.53(8)	N(1)-Ni(1)-N(5)	97.44(8)
N(2)-Ni(1)-N(1)	89.39(8)		
NiTPPF ₁₀ (2)			
Ni(1)-N(1)	1.919(3)	Ni(1)-N(2A)	1.927(3)
Ni(1)-N(1A)	1.919(3)	Ni(1)-N(2)	1.927(3)
N(1)-Ni(1)-N(1A)	179.7(3)	N(1)-Ni(1)-N(2)	90.03(13)
N(1)-Ni(1)-N(2A)	89.97(13)	N(1A)-Ni(1)-N(2)	89.97(13)
N(1A)-Ni(1)-N(2A)	90.03(13)	N(2A)-Ni(1)-N(2)	179.1(3)
NiTPPF ₁₀ (py) ₂ (2 ·(py) ₂)			
Ni(1)-N(1)	2.0464(14)	Ni(1)-N(2A)	2.0468(13)
Ni(1)-N(1A)	2.0464(14)	Ni(1)-N(31A)	2.2121(14)
Ni(1)-N(2)	2.0468(13)	Ni(1)-N(31)	2.2121(14)
N(1)-Ni(1)-N(1A)	180.00(8)	N(2)-Ni(1)-N(31A)	90.49(6)
N(1)-Ni(1)-N(2)	90.45(5)	N(2A)-Ni(1)-N(31A)	89.51(6)
N(1A)-Ni(1)-N(2)	89.55(5)	N(1)-Ni(1)-N(31)	90.44(6)
N(1)-Ni(1)-N(2A)	89.55(5)	N(1A)-Ni(1)-N(31)	89.56(5)
N(1A)-Ni(1)-N(2A)	90.45(5)	N(2)-Ni(1)-N(31)	89.51(6)
N(2)-Ni(1)-N(2A)	180.00(6)	N(2A)-Ni(1)-N(31)	90.49(6)
N(1)-Ni(1)-N(31A)	89.56(5)	N(31A)-Ni(1)-N(31)	180.00(8)
N(1A)-Ni(1)-N(31A)	90.44(6)		

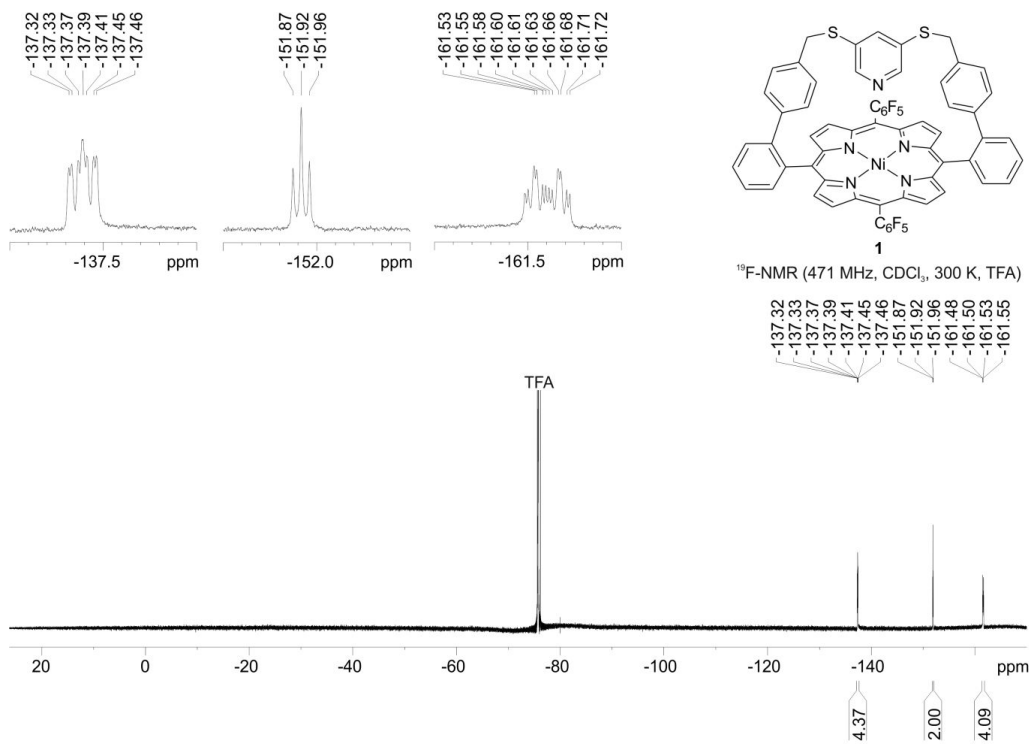
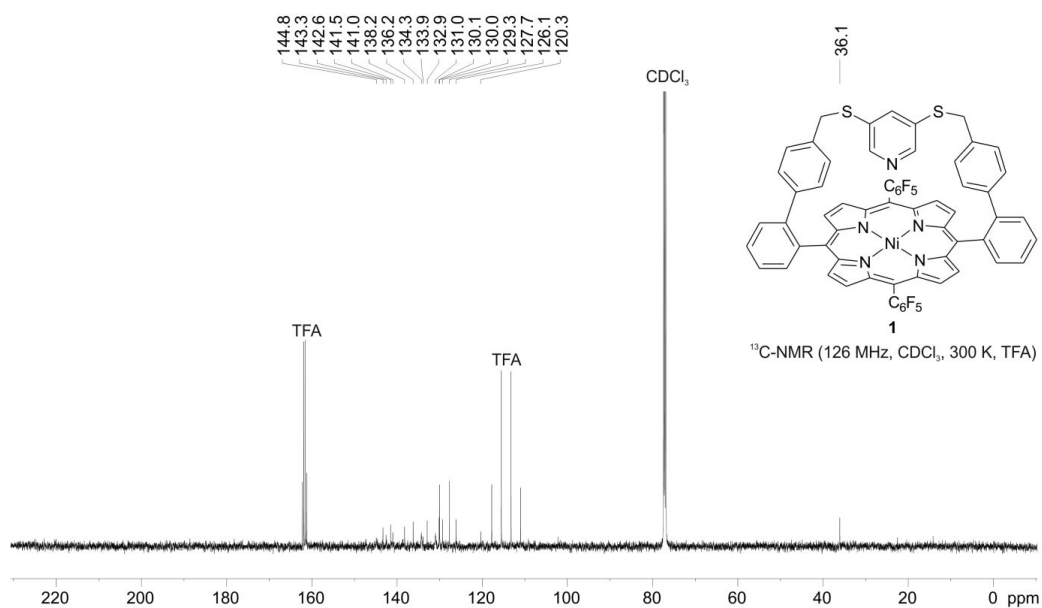
X. NMR Spectra

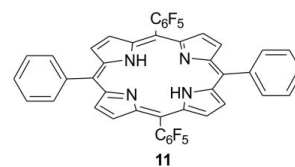
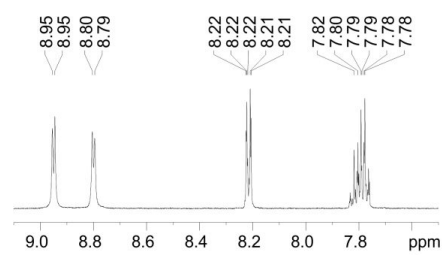




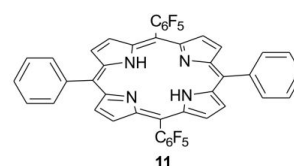
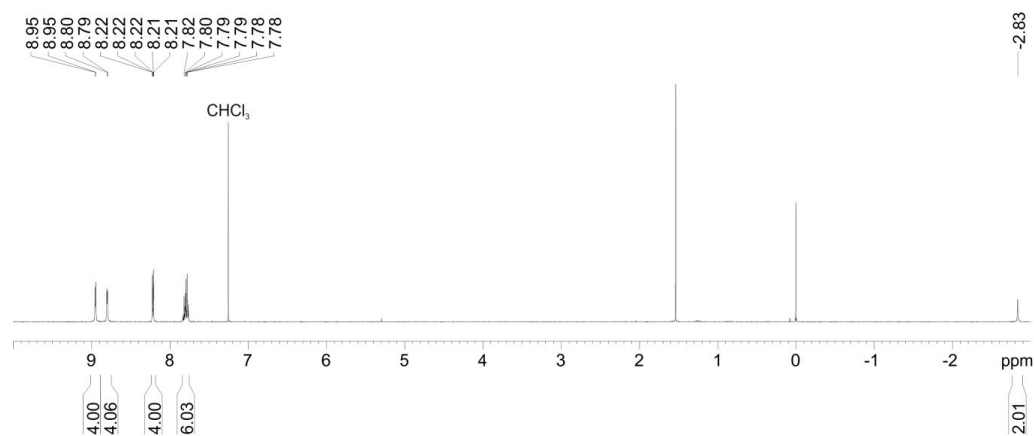




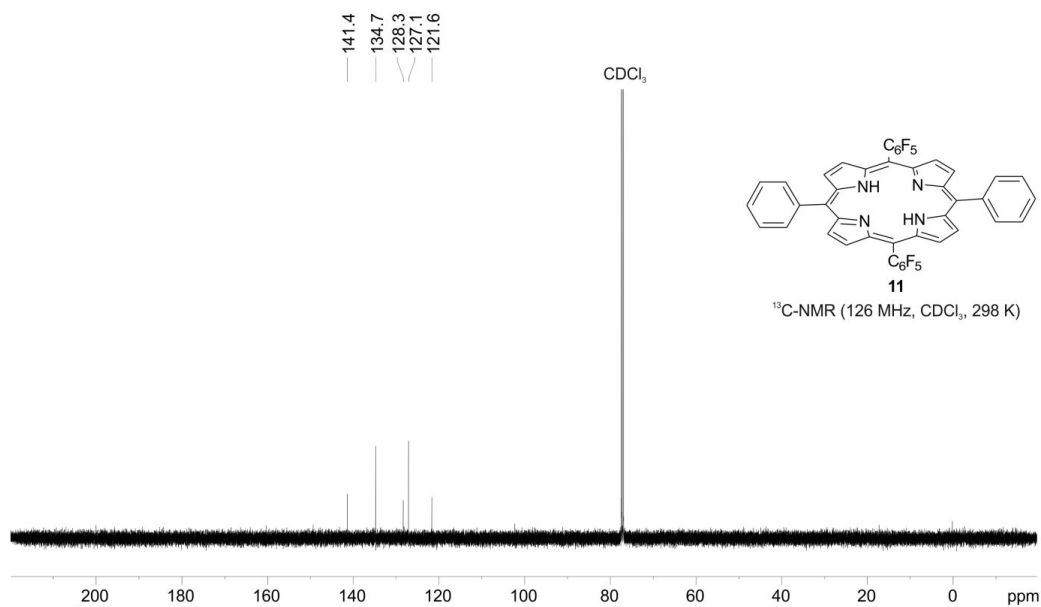


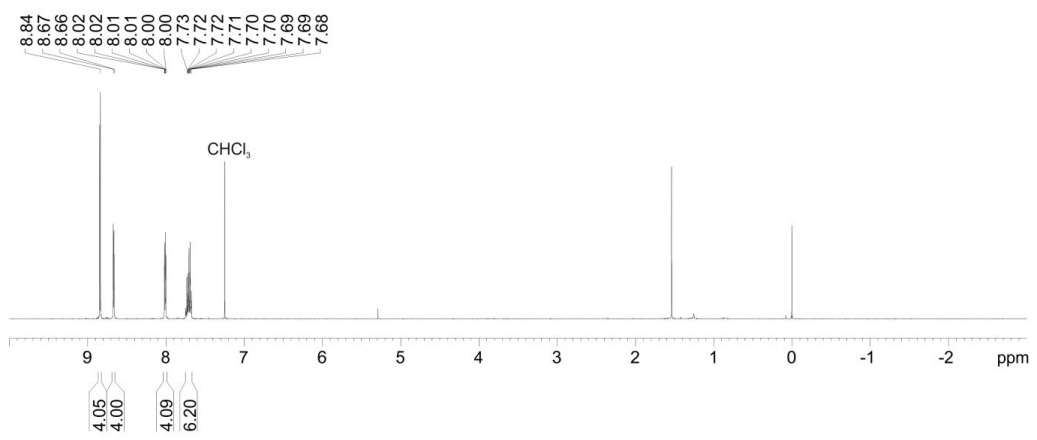
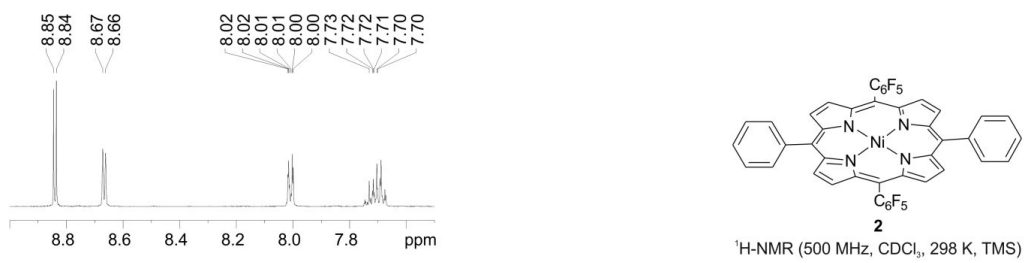
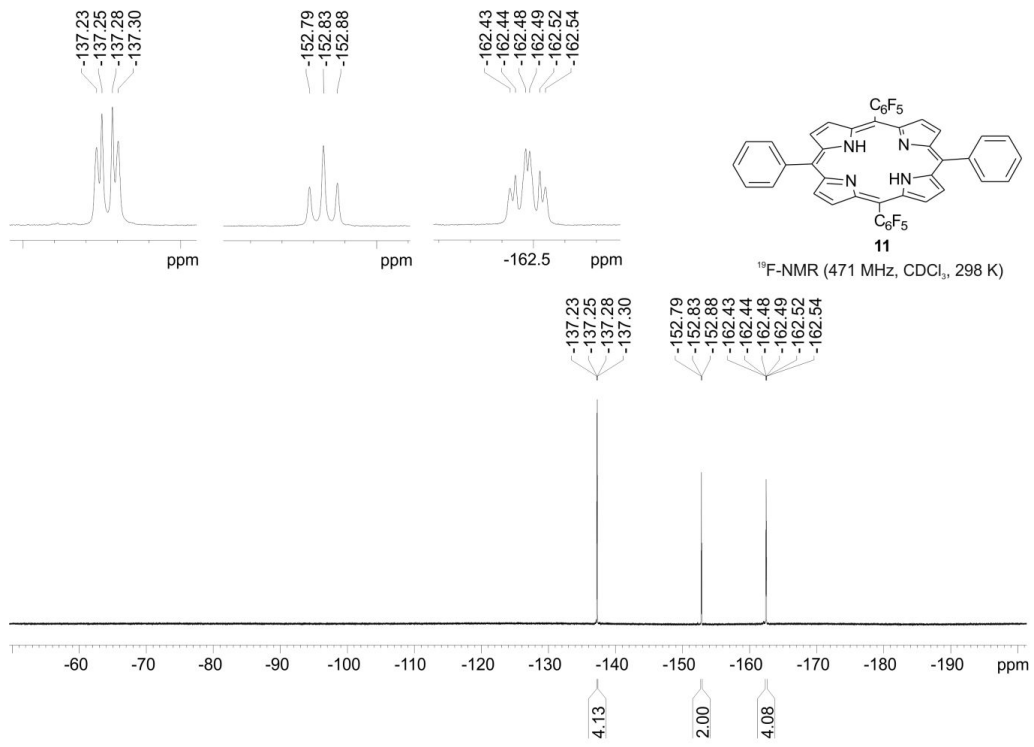


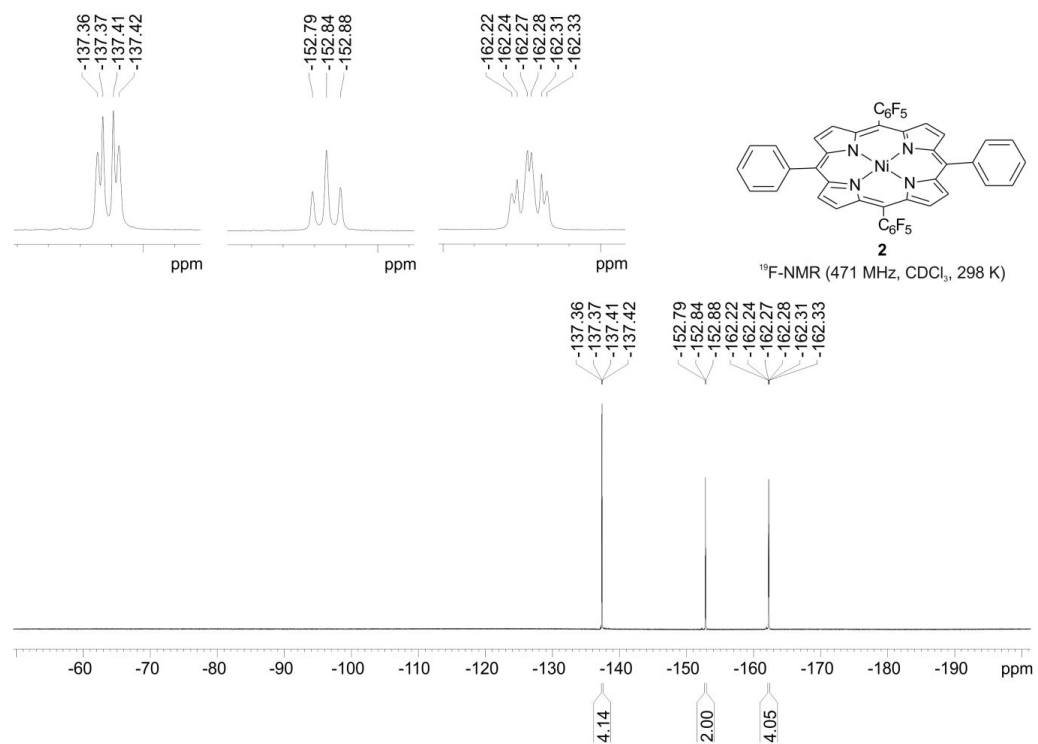
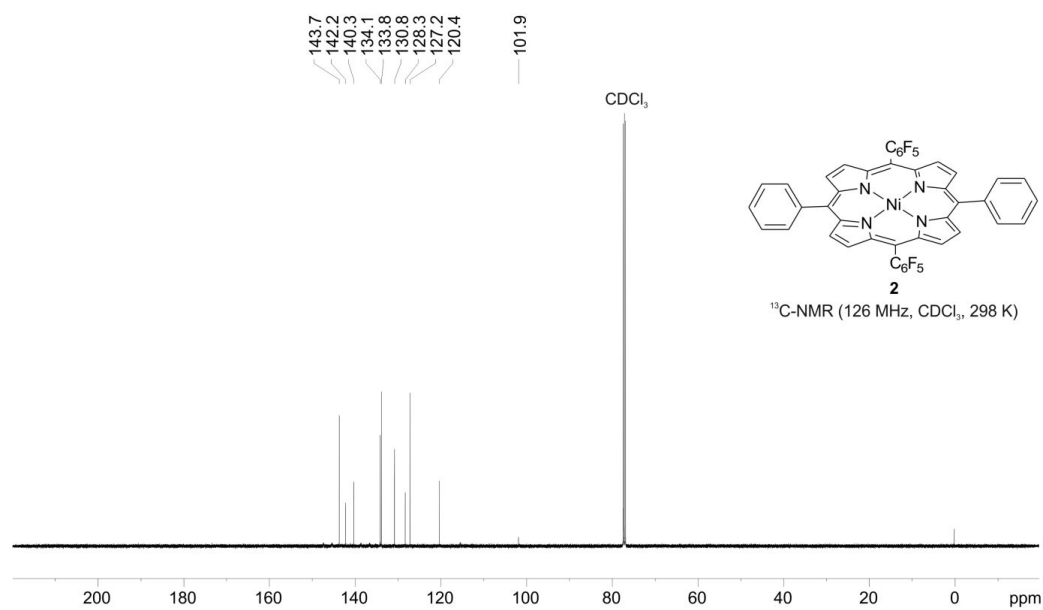
11
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)

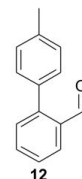
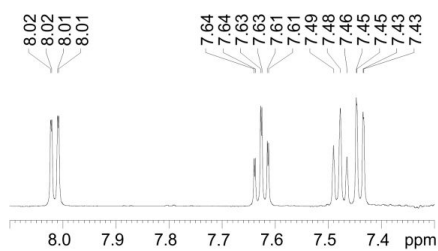


11
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K)



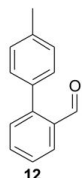
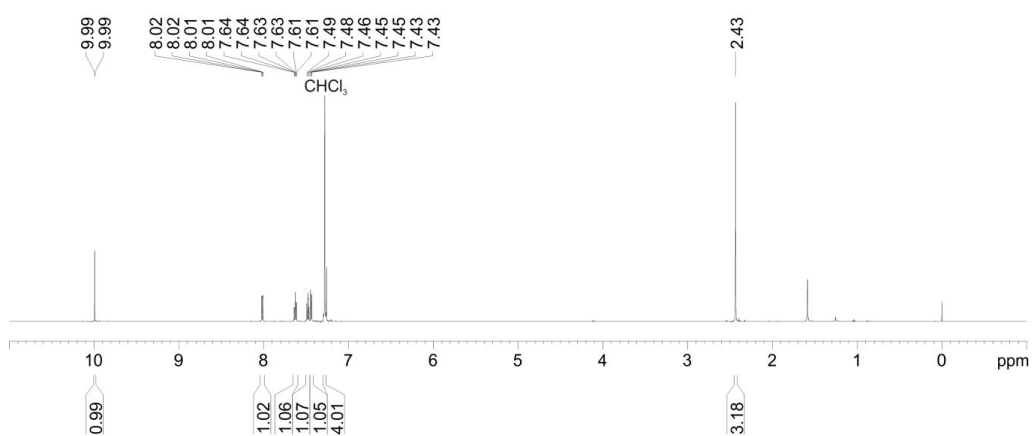






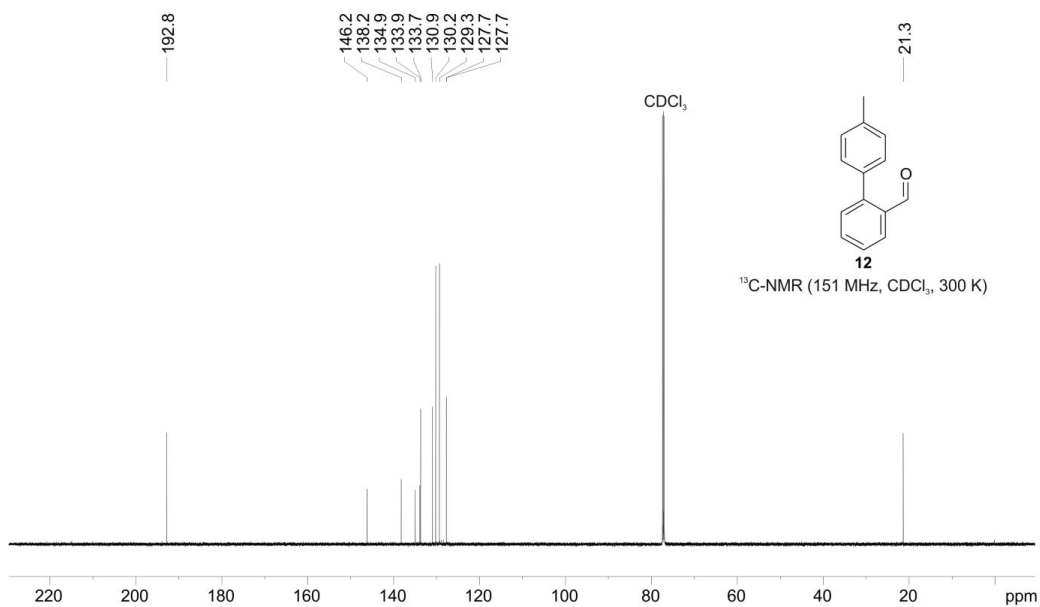
12

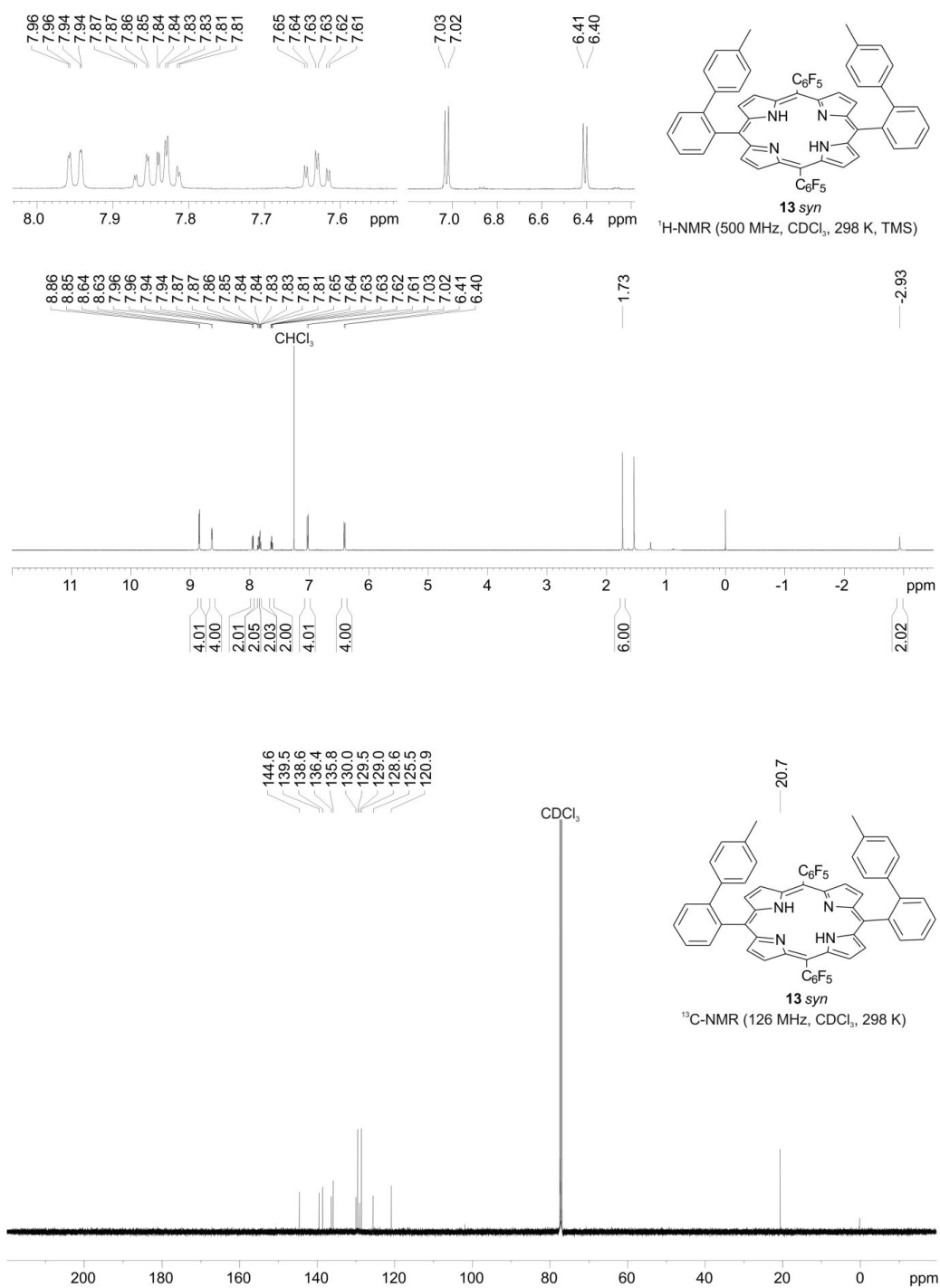
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS)

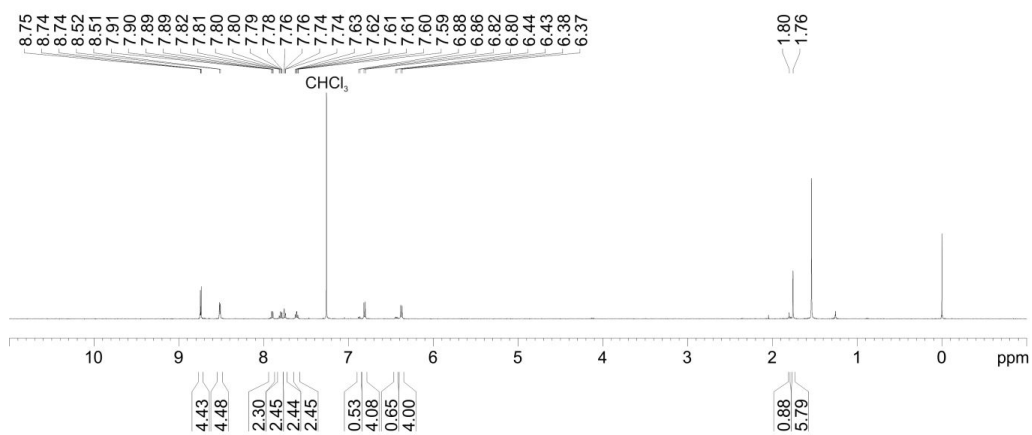
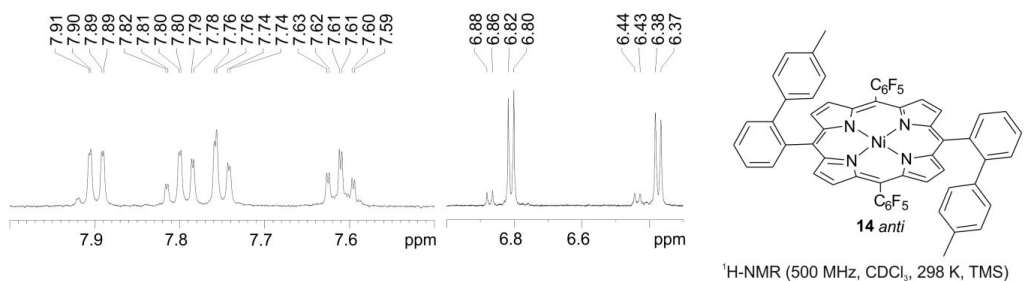
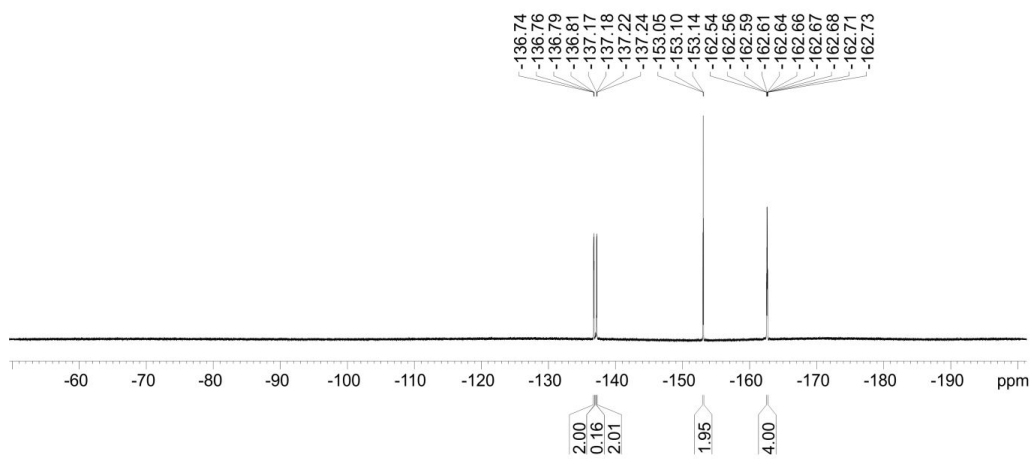
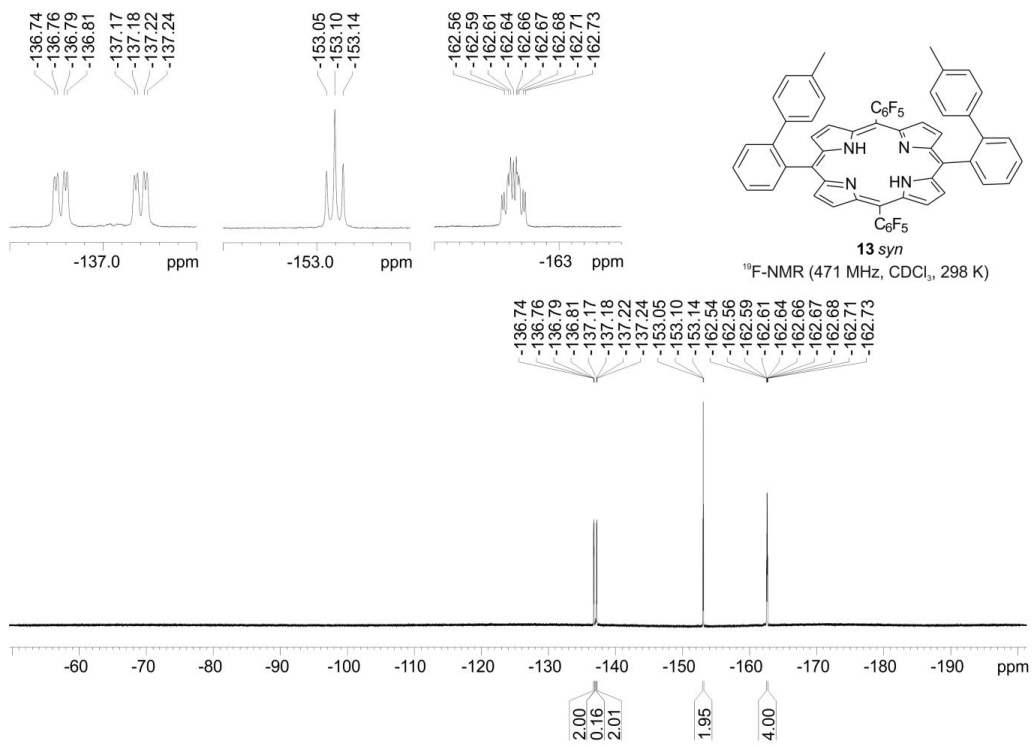


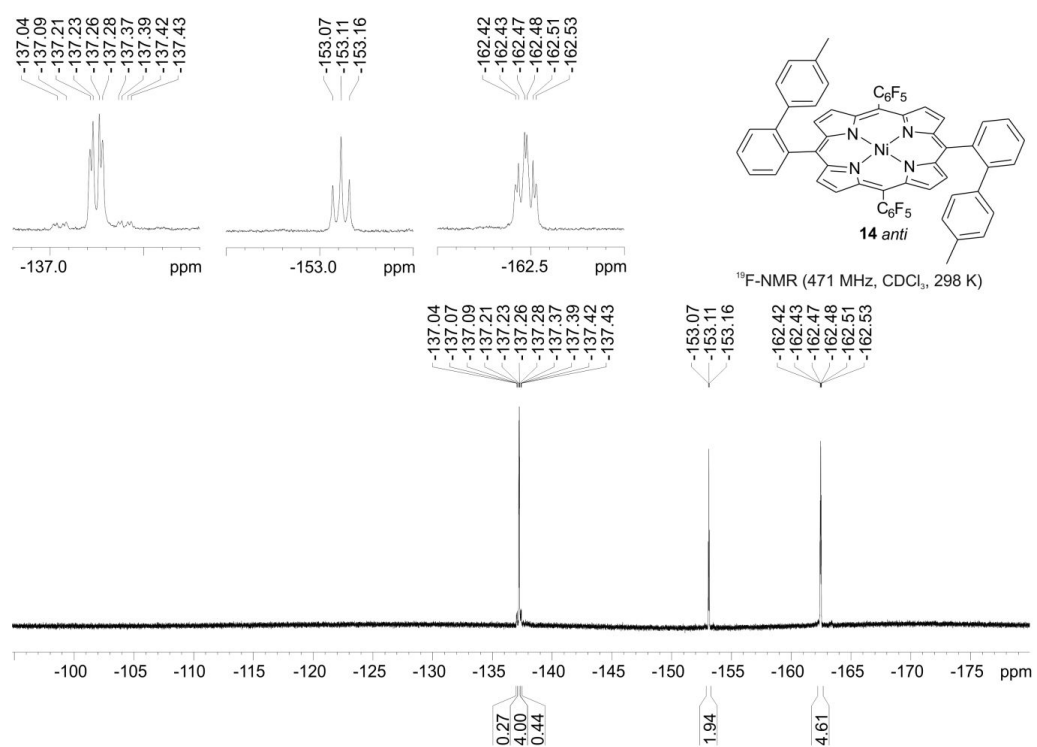
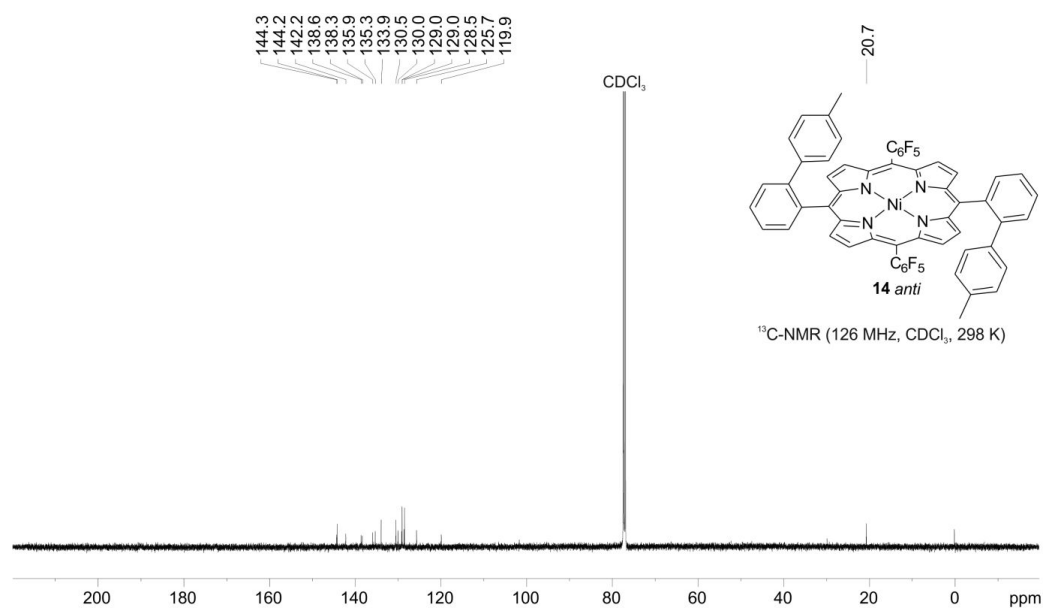
12

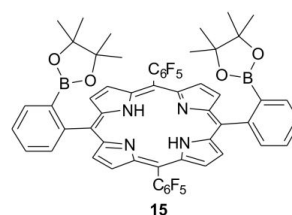
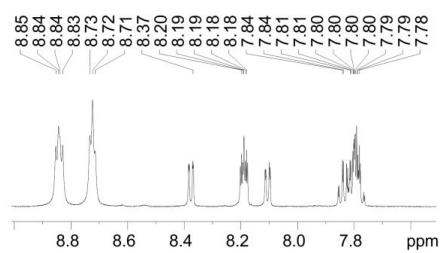
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K)



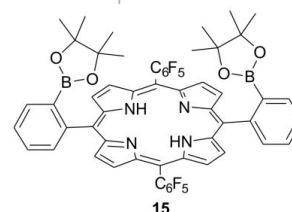
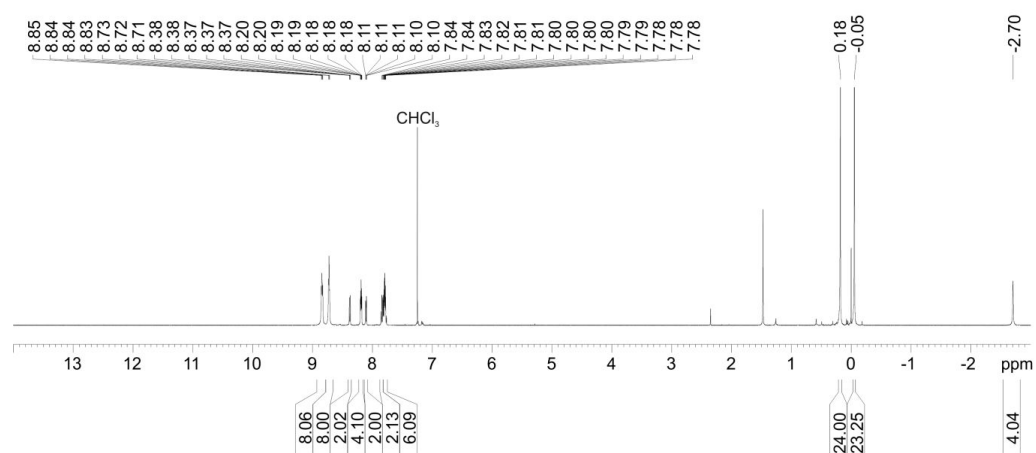




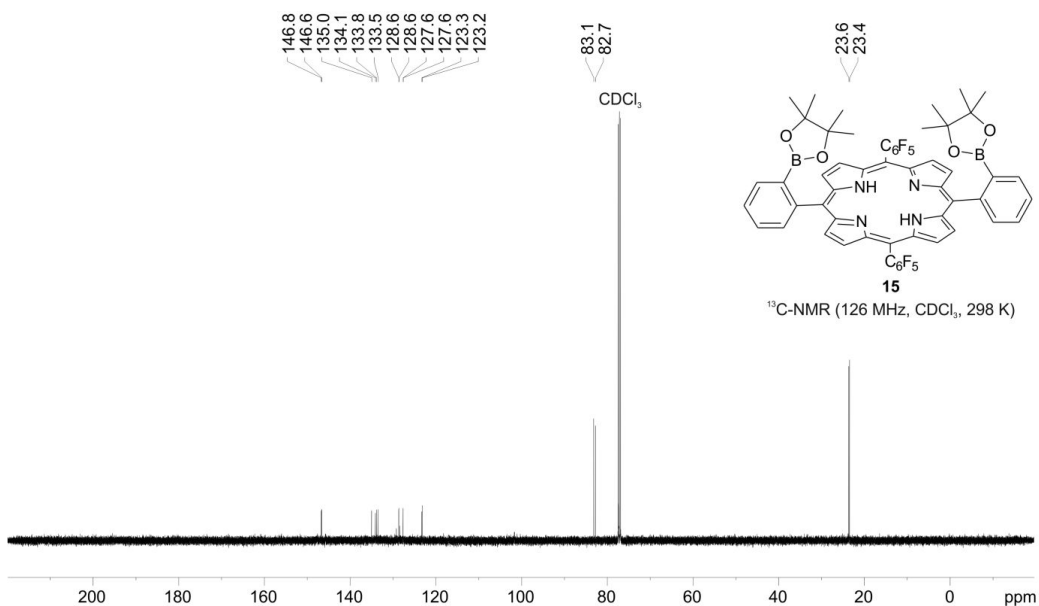


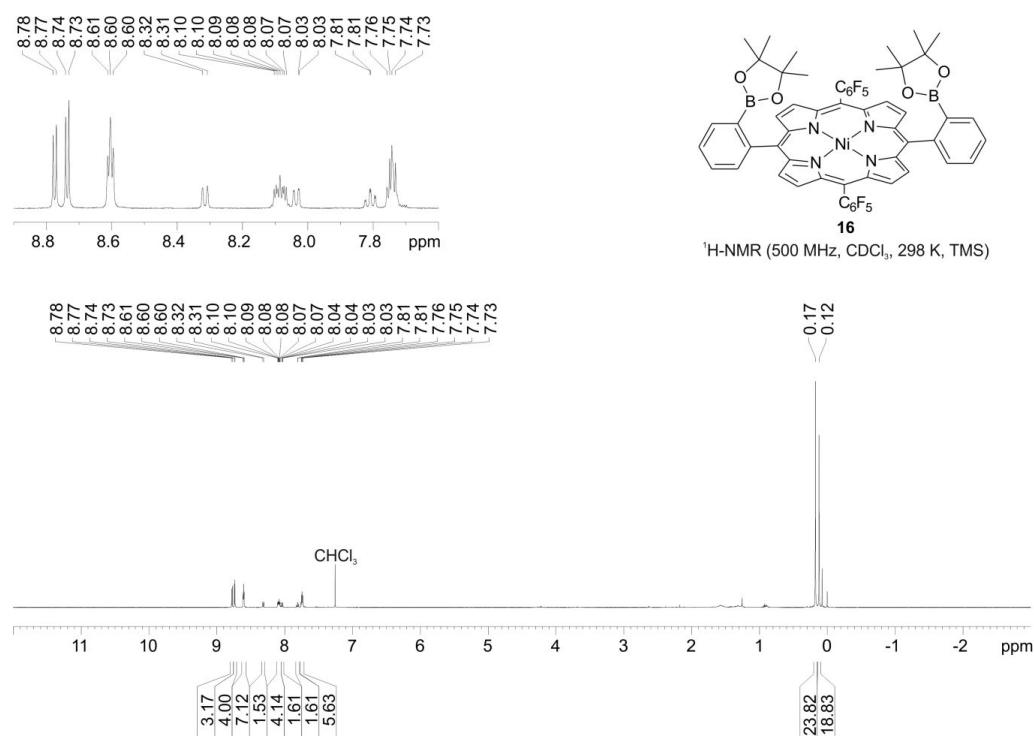
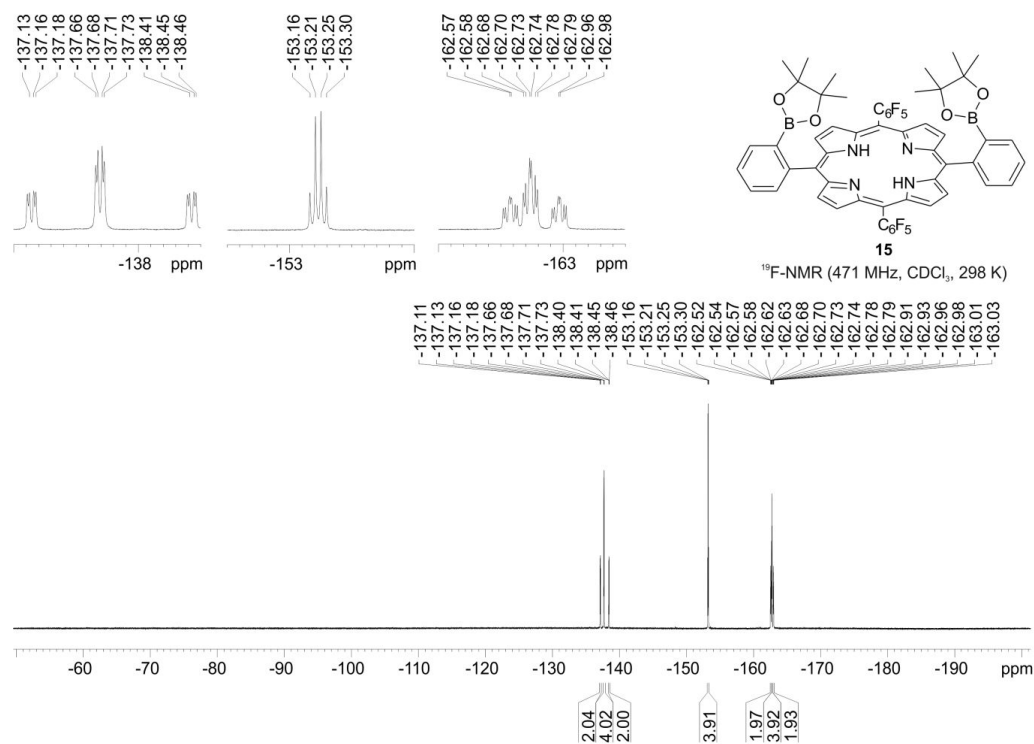


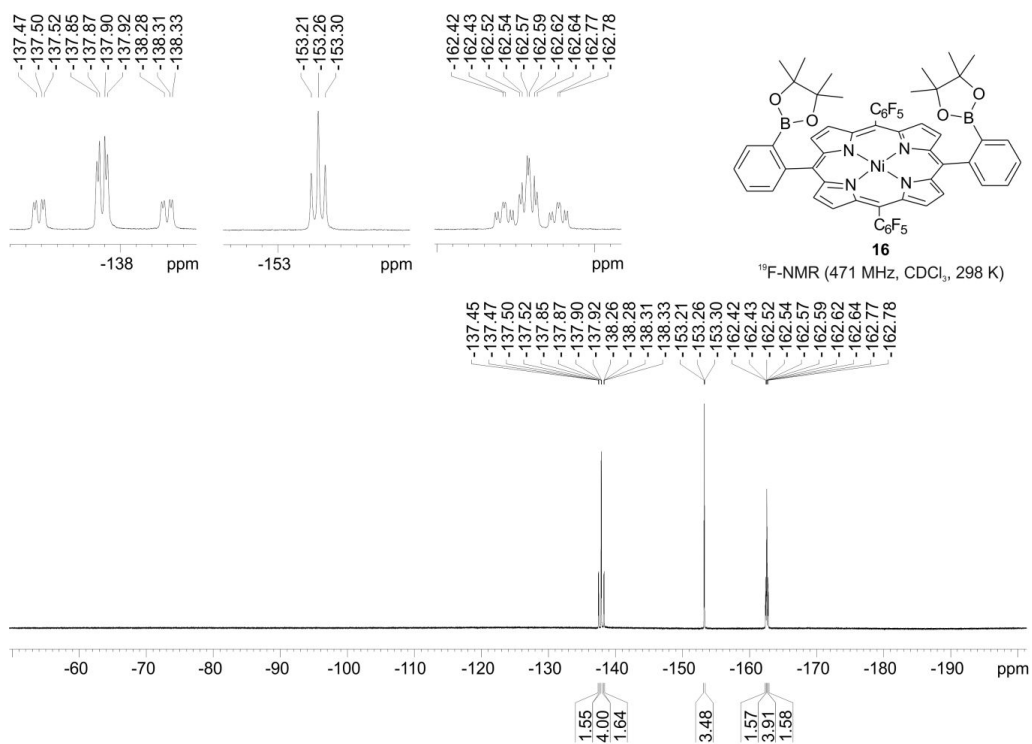
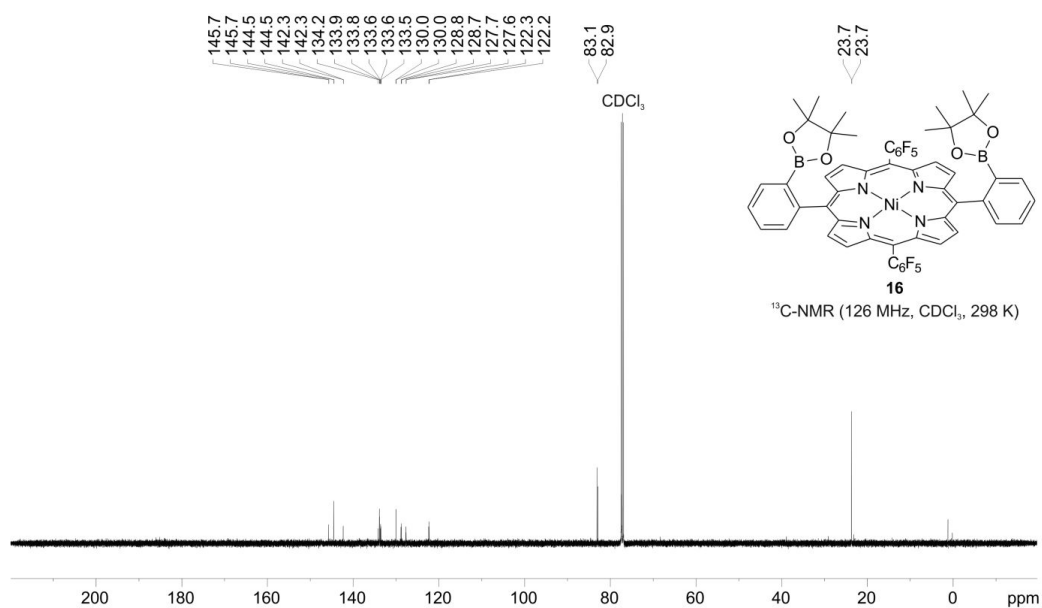
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)



¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K)







XI. Cartesian coordinates and energies of calculated complexes

CN4 porphyrin 1

Geometry: PBE/SVP

E = -5995.538017048 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

S	3.2610055	0.6935853	3.8393924
S	2.6376575	5.9298511	2.1797463
C	3.8703681	2.0647276	2.8920336
C	3.0640955	3.2257913	2.9147406
C	3.4735979	4.3684295	2.2114194
C	5.0626061	2.106519	2.1355568
N	5.4520953	3.1967599	1.4562348
C	4.6937111	4.2919574	1.4866408
H	2.1240569	3.2113243	3.4863758
H	5.7282458	1.2294067	2.0587079
H	5.0551838	5.1679552	0.9153537
C	1.128278	5.6970418	3.2109212
C	-2.4599467	2.9548539	-2.1040827
C	-1.6160495	2.7008115	-3.1480604
C	-1.0401676	1.399083	-2.904728
C	-2.4074907	1.7990419	-1.2388869
N	-1.5241267	0.8471017	-1.729922
C	-3.2362533	1.6575494	-0.1197454
C	-3.2775303	0.4618872	0.6064659
C	-4.2067702	0.2365282	1.6899245
C	-4.0200539	-1.0539025	2.1035305
C	-2.9578952	-1.5967243	1.2910282
N	-2.5011872	-0.6656273	0.3725181
C	-2.4336935	-2.8769376	1.4905495
C	-1.3017184	-3.3312992	0.0809704
C	-0.6672915	-4.5959389	1.0984967
C	0.4440243	-4.6646991	0.306697
C	0.4597097	-3.459179	-0.4886954
N	-0.6127347	-2.6370861	-0.1725192
C	1.3922357	-3.2461193	-1.5096
C	1.2634168	-2.1705686	-2.3955367
C	2.1176615	-1.9996232	-3.5483663
C	1.6648845	-0.8911062	-4.2088831
C	0.5672289	-0.3681986	-3.4313639
N	0.3129279	-1.1611687	-2.3236418
C	-0.0796052	0.8298192	-3.7450392
H	-4.5352634	-1.5954151	2.9057409
H	-4.915943	0.9813891	2.0693625
C	-4.2373078	2.7366763	0.1740477
H	-3.0854926	3.8372143	-1.9289697
H	-1.3862711	3.3391356	-4.0091702
C	0.3201931	1.575549	-4.9747572
H	2.0461949	-0.4470104	-5.1356876
H	2.9485733	-2.6633358	-3.8139442
H	1.1838228	-5.4697803	0.232241
H	-1.0326133	-5.3324211	1.823786
C	-3.0664065	-3.7714164	2.5043327
Ni	-1.078505	-0.9019476	-0.9606204
C	2.4824394	-4.2558019	-1.7171429
C	-3.8984333	3.9857853	0.764616
C	-5.5688314	2.5125589	-0.2433334
C	-6.5604407	3.4918361	-0.0983004
C	-6.2265156	4.7313489	0.4685597
C	-4.9123083	4.966395	0.8911954
C	-2.5411857	4.3233208	1.2827888
H	-5.816408	1.546014	-0.7117015
H	-7.589602	3.2883496	-0.4366484
H	-6.9917775	5.5153179	0.5912571
H	-4.6560836	5.9291324	1.36306
C	2.3451191	-5.1910325	-2.7656085
C	3.2935594	-6.2031266	-2.9723572
C	3.612169	-4.3395077	-0.852305
C	4.5526967	-5.373287	-1.0724673
C	4.402644	-6.2954098	-2.1168334
H	1.4594511	-5.1241831	-3.4181991
H	3.160698	-6.9220507	-3.7971905

C	3.8290465	-3.3875266	0.273289
H	5.4363537	-5.4311017	-0.4161856
H	5.1585355	-7.0836357	-2.2669241
C	-1.8703786	3.5043807	2.2163068
C	-1.9381679	5.5548654	0.9335386
C	-0.7370669	5.965675	1.5199974
C	-0.0962094	5.1723389	2.4951621
C	-0.6746066	3.9287902	2.817423
C	3.7191938	-1.9896864	0.0952609
C	4.1687358	-3.8608323	1.55979
C	4.374018	-2.9729466	2.6255404
C	4.2543366	-1.5803774	2.4456645
C	3.9221559	-1.1055213	1.160433
H	-2.3133941	2.5411919	2.5159254
H	-0.2057633	3.2855655	3.5817436
H	3.4823706	-1.582275	-0.8993175
H	4.2415054	-4.9466929	1.7373228
H	4.6194451	-3.3748608	3.623676
C	4.4963501	-0.6462546	3.6128872
H	3.8048823	-0.0242774	0.9862533
H	-0.2920991	6.9316702	1.2266116
H	-2.4289702	6.2036025	0.1892116
H	0.9394187	6.7284876	3.5800225
H	1.3886983	5.0866888	4.1014838
H	5.5061943	-0.1801496	3.579748
H	4.4488824	-1.2097577	4.5687709
C	-4.2409103	-4.4870118	2.2051852
C	-2.4977987	-3.9521521	3.7792106
C	-3.0648188	-4.8241369	4.7232797
C	-4.2298445	-5.5369972	4.3930658
C	-4.8244614	-5.3681055	3.1311912
C	1.5017029	2.3403342	-5.0081551
C	1.8670942	3.0851248	-6.1417635
C	1.0397003	3.0633247	-7.2773947
C	-0.1417885	2.3026485	-7.2741139
C	-0.4879445	1.5686864	-6.1269683
F	2.9855686	3.8136867	-6.1475941
F	2.3020897	2.37623	-3.9387368
F	1.3750602	3.7673007	-8.3586772
F	-0.9222209	2.2834687	-8.3573031
F	-1.6198075	0.8578633	-6.1446469
F	-1.3849545	-3.2910705	4.1136776
F	-2.5064937	-4.9829885	5.9259239
F	-4.7697453	-6.3752246	5.278137
F	-5.9301456	-6.0490171	2.8199746
F	-4.8223968	-4.3454682	1.010089

CN5 porphyrin 1

Geometry: PBE/SVP

E = -5995.543582999 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.5555112	0.141038	-3.6963406
C	-1.3238724	0.0529965	-4.2938253
C	-0.402998	-0.4194472	-3.2757143
C	-2.3800323	-0.2813016	-2.3168651
N	-1.0599125	-0.6019373	-2.0802319
C	-3.4302486	-0.3780068	-1.3772715
C	-3.2627389	-0.8262278	-0.0472842
C	-4.3619048	-1.0563588	0.8732794
C	-3.8060282	-1.4622423	2.0583497
C	-2.3688283	-1.4830734	1.8560419
N	-2.0604249	-1.1160372	0.5648952
C	-1.4354307	-1.8274368	2.8588963
C	-0.0439651	-1.9692068	2.6602137
C	0.8968911	-2.3427817	3.7012564
C	2.1293814	-2.4226838	3.1046953
C	1.935484	-2.0934594	1.7027815
N	0.6085182	-1.807515	1.4590956
C	2.9667266	-2.0997411	0.737997
C	2.7733108	-1.7979874	-0.6294264
C	3.8052957	-1.9325705	-1.6423131

C	3.2475434	-1.5352516	-2.8295752
C	1.8739529	-1.1669537	-2.5386316
N	1.6000563	-1.3510535	-1.2012218
C	0.9639237	-0.6870172	-3.5058289
H	-4.3243341	-1.7458359	2.9827629
H	-5.4254293	-0.9460696	0.6296538
C	-4.8236999	-0.0211228	-1.8101825
H	-3.5048991	0.4527184	-4.1488749
H	-1.0618712	0.2817209	-5.3344308
C	1.4968016	-0.463706	-4.8841635
H	3.7173758	-1.5140292	-3.8207436
H	4.8212032	-2.3058578	-1.4659462
H	3.0871905	-2.6918995	3.5666994
H	0.6464054	-2.5281388	4.7531469
C	-1.9689341	-2.0287191	4.2391978
Ni	-0.1802571	-0.9653182	-0.2504712
C	4.3546446	-2.4830746	1.1645722
C	-5.4694898	1.1522532	-1.325265
C	-5.5400127	-0.8962454	-2.6545697
C	-6.873011	-0.6378826	-3.0082962
C	-7.5165384	0.5056149	-2.5099967
C	-6.8162076	1.3886789	-1.6751126
C	-4.7390459	2.1248763	-0.4608247
H	-5.0395314	-1.8079634	-3.0196878
H	-7.4128804	-1.3393239	-3.6654515
H	-8.565483	0.7157467	-2.7765548
H	-7.3103068	2.2987095	-1.2961503
C	4.6537372	-3.8351336	1.4359279
C	5.9592363	-4.2432077	1.7486429
C	5.4006328	-1.5183734	1.2282745
C	6.7121166	-1.947199	1.5254419
C	6.994732	-3.2962212	1.7849424
H	3.8424774	-4.5791526	1.3758572
H	6.1685874	-5.3063941	1.9517206
C	5.1215763	-0.0720946	0.9890417
H	7.5180066	-1.1959125	1.572429
H	8.0255929	-3.6067135	2.0222597
C	-3.6037485	2.8064558	-0.9475625
C	-5.1486685	2.3736683	0.8677957
C	-4.4056936	3.2181152	1.7028956
C	-3.24734	3.8672487	1.2280491
C	-2.8785518	3.673144	-0.1199282
C	5.7069976	0.6163444	-0.0965154
C	4.2472522	0.6402191	1.8370408
C	3.9341795	1.981117	1.5799679
C	4.4623202	2.6470717	0.4538848
C	5.3705889	1.9488369	-0.3686941
H	-3.2825506	2.65033	-1.9898799
H	-6.040869	1.8612132	1.2635326
H	-1.9964319	4.1966475	-0.5251937
H	6.4041098	0.0815922	-0.76228
H	3.8023068	0.1333197	2.7082661
H	3.2503265	2.5174344	2.2593021
S	2.5543973	4.0048839	-1.1047651
S	-1.1345664	3.6095048	3.0677875
C	1.3578298	3.0952868	-0.1375438
C	-0.2344496	2.9190148	1.6868788
C	1.0692807	1.7524754	-0.4525571
C	-0.4472176	1.5795626	1.3047584
N	0.1887482	1.0165399	0.2566423
C	0.6880187	3.68426	0.9503457
H	-1.1589501	0.9468728	1.8580863
H	0.8831457	4.7350909	1.2221445
H	1.5680322	1.2579403	-1.3011569
C	-2.3698138	4.6695537	2.1461621
C	3.9871423	4.0270336	0.0974164
H	-4.714121	3.3546245	2.7533017
H	5.7992702	2.4488645	-1.2536805
H	-2.9427271	5.147189	2.9696881
H	-1.8126336	5.4636438	1.6050472
H	3.681306	4.6095047	0.9926688
H	4.7567718	4.6115827	-0.4508514
C	-2.0847336	-3.3088892	4.8135706

C	-2.605838	-3.4948094	6.1053192
C	-3.0175355	-2.3780451	6.8520727
C	-2.9092059	-1.087836	6.3057198
C	-2.3924163	-0.9287085	5.0097197
C	2.2576335	0.6802578	-5.1900089
C	2.7942161	0.8883499	-6.4717644
C	2.5739518	-0.070048	-7.4758232
C	1.8162772	-1.2203364	-7.1983275
C	1.2826849	-1.4012632	-5.9112272
F	3.5101777	1.9828041	-6.7455473
F	2.4847667	1.6035842	-4.2477525
F	3.0865692	0.1122641	-8.6938088
F	1.6156334	-2.1314828	-8.1541078
F	0.5687669	-2.5052064	-5.6685317
F	-2.29977	0.3117501	4.5136489
F	-3.2897905	-0.0272077	7.0235831
F	-3.5143819	-2.5420347	8.0790942
F	-2.7201382	-4.72043	6.6243116
F	-1.7081319	-4.3893731	4.1219846

CNS porphyrin 1-py

Geometry: PBE/SVP

E = -6243.767562176 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-4.3729894	-0.141219	-1.4500796
C	-3.8044574	0.0174843	-2.6882708
C	-2.4094615	-0.3610028	-2.5547016
C	-3.3289456	-0.6439326	-0.5732724
N	-2.1412771	-0.7590929	-1.264975
C	-3.5186948	-0.9396395	0.7952573
C	-2.5122686	-1.4471976	1.6475454
C	-2.7476747	-1.8520308	3.0226758
C	-1.5489267	-2.3000971	3.5115512
C	-0.5802779	-2.1450084	2.4403139
N	-1.189921	-1.6436761	1.3116286
C	0.7963318	-2.4411448	2.5618984
C	1.7622716	-2.2382693	1.5485163
C	3.1894345	-2.4348963	1.7308699
C	3.7860358	-2.101757	0.5415531
C	2.7194391	-1.7102615	-0.3639864
N	1.498607	-1.7988232	0.2712752
C	2.9337786	-1.2620297	-1.6859546
C	1.9055002	-0.8858307	-2.5778442
C	2.1332604	-0.5119149	-3.9633566
C	0.9012432	-0.2718593	-4.5137552
C	-0.0716904	-0.4724821	-3.4542218
N	0.5577451	-0.8512583	-2.289256
C	-1.4631358	-0.2762177	-3.6020677
H	-1.3397309	-2.6955071	4.5130104
H	-3.7138815	-1.8090996	3.5392787
C	-4.8785206	-0.7071873	1.3869959
H	-5.4065461	0.069377	-1.1503892
H	-4.2798479	0.3926073	-3.6031953
C	-1.9892166	0.0231484	-4.9683954
H	0.6736355	0.0277464	-5.5441833
H	3.1139058	-0.4533564	-4.4507206
H	4.8550454	-2.1101157	0.2963076
H	3.6771473	-2.7611385	2.6578357
C	1.2767974	-3.0038915	3.8592455
Ni	-0.3567731	-1.5042281	-0.5634144
C	4.3458367	-1.222121	-2.1983622
C	-5.1244025	0.3611359	2.2996732
C	-5.9289648	-1.5940259	1.0677781
C	-7.2041693	-1.4533074	1.6346965
C	-7.4453632	-0.4117525	2.5438991
C	-6.4135498	0.4796212	2.8682403
C	-4.0709646	1.3480987	2.6754986
H	-5.7249866	-2.4214157	0.3685477
H	-8.0061645	-2.1617552	1.3698996
H	-8.4428093	-0.2858209	2.9962473
H	-6.6099929	1.3135497	3.5619874
C	4.9404202	-2.4285827	-2.625865
C	6.2303424	-2.4566187	-3.1757806

C	5.078687	-0.0056399	-2.3181079	H	1.0910027	4.9844381	1.5929928
C	6.374217	-0.0537326	-2.8854327	CN6 porphyrin 1-py			
C	6.9487673	-1.2587308	-3.3113364	Geometry: PBE/SVP			
H	4.3608419	-3.3618543	-2.5342411	E = -6243.768344663 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)			
H	6.6696491	-3.4134663	-3.5024616	C	-2.4618122	0.6745848	-3.5728125
C	4.5442275	1.3121675	-1.8664334	C	-1.2380397	0.53916	-4.1798906
H	6.9492278	0.8832752	-2.9649319	C	-0.3332666	-0.0008572	-3.1771076
H	7.9642742	-1.2620464	-3.7402618	C	-2.3027062	0.2065038	-2.2034297
C	-3.3063029	2.0256348	1.696628	N	-0.9986038	-0.1788565	-1.9895895
C	-3.8221656	1.6516083	4.0315375	C	-3.3525283	0.1201598	-1.2552608
C	-2.8255687	2.5691085	4.3975251	C	-3.1999321	-0.3697843	0.067538
C	-2.0441459	3.2157893	3.4211447	C	-4.3003393	-0.5862959	0.9946045
C	-2.317147	2.9430214	2.0637373	C	-3.7489296	-1.0469873	2.1624281
C	4.6186004	2.4422536	-2.7096667	C	-2.3125121	-1.1160655	1.9455144
C	4.0078289	1.4936068	-0.5695396	N	-2.0107948	-0.7223004	0.6645127
C	3.5625703	2.7485184	-0.1415188	C	-1.3719862	-1.4883463	2.9372673
C	3.622967	3.8721402	-0.9922021	C	0.0275524	-1.6069824	2.752297
C	4.1656898	3.6988103	-2.2799208	C	0.9731293	-1.9321529	3.8089277
H	-3.5004582	1.8403175	0.628843	C	2.2166608	-1.9613605	3.2288623
H	-4.4012155	1.138153	4.8169588	C	2.0270663	-1.6544935	1.818567
H	-1.7463609	3.4692588	1.2802798	N	0.6924256	-1.4320806	1.5637367
H	5.025665	2.3328335	-3.7284491	C	3.067499	-1.6228591	0.8566493
H	3.9655185	0.6424195	0.1269041	C	2.8795418	-1.3325764	-0.5195583
H	3.1796483	2.8663373	0.8862044	C	3.9202579	-1.4378196	-1.5312543
S	3.9415087	5.8289019	0.9869523	C	3.3479841	-1.0827089	-2.7260899
S	-1.2421151	5.8759457	3.1996642	C	1.9577789	-0.7625867	-2.4424375
C	2.6168385	6.5103313	1.9641429	N	1.6981225	-0.9379747	-1.104761
C	0.4163455	6.5088192	2.9950814	C	1.0315867	-0.2988627	-3.4079555
C	0.7952275	7.6914189	3.6692925	H	-4.2709311	-1.3279099	3.0857541
N	1.9923918	8.2723521	3.5123484	H	-5.3612547	-0.420079	0.7714756
C	1.3539341	5.9115632	2.1305515	C	-4.7378608	0.5215145	-1.6767494
H	0.0832919	8.1787382	4.3610376	H	-3.3935268	1.0523812	-4.0120582
C	-0.9246534	4.1489292	3.8115624	H	-0.9695681	0.7895977	-5.2139941
C	3.0991459	5.2182561	-0.5496614	C	1.5577204	-0.0844581	-4.7907673
H	-2.637741	2.7707446	5.4658206	H	3.823725	-1.0496205	-3.7143375
H	4.2275327	4.5615809	-2.9650941	H	4.9529323	-1.7594261	-1.3495783
H	0.0369634	3.8164843	3.3647196	C	3.1797551	-2.1724015	3.7099532
H	-0.7977662	4.1815555	4.9142075	H	0.7203711	-2.1092088	4.8619301
H	2.0110986	5.1703979	-0.3322534	C	-1.9049188	-1.7081786	4.315932
H	3.2473451	5.9795194	-1.3444116	Ni	-0.1532112	-0.8118329	-0.2154656
C	1.7069764	-4.3419829	3.9484131	C	4.4618866	-1.9687469	1.2955419
C	2.1719982	-4.8970995	5.1513238	C	-5.3701128	1.681728	-1.1432866
C	2.2118116	-4.0992013	6.3077634	C	-5.4659058	-0.3034713	-2.5614328
C	1.7849296	-2.7615799	6.252002	C	-6.7949936	-0.0135676	-2.9048004
C	1.3291476	-2.2292064	5.034344	C	-7.4254356	1.1134113	-2.3546358
C	-1.8275346	1.2765297	-5.5874211	C	-6.7137586	1.9497105	-1.4820454
C	-2.3379012	1.5383342	-6.8708051	C	-4.6253538	2.6123228	-0.2458756
C	-3.0294654	0.5289607	-7.5620428	H	-4.9765157	-1.2034833	-2.9688206
C	-3.2043536	-0.7331478	-6.9697501	H	-7.3423612	-0.6774228	-3.5940645
C	-2.685969	-0.9673222	-5.6869423	H	-8.471715	1.3479636	-2.6111134
F	-2.1750391	2.737963	-7.4341976	H	-7.1956782	2.8488801	-1.0636982
F	-1.1786164	2.2581747	-4.9536327	C	4.7839913	-3.3086858	1.6014713
F	-3.5183505	0.7661044	-8.77992	C	6.095111	-3.6904021	1.9229221
F	-3.8544374	-1.6962542	-7.6284264	C	5.494222	-0.9878921	1.3378447
F	-2.8627776	-2.1850386	-5.150293	C	6.8122734	-1.3899159	1.6431227
F	0.9437918	-0.9492744	5.0123812	C	7.1165328	-2.727738	1.9338764
F	1.8218435	-2.0054377	7.3518186	H	3.9839683	-4.0666142	1.5634344
F	2.6528132	-4.6103424	7.4575531	H	6.3201256	-4.7448499	2.1532342
F	2.5693531	-6.1714809	5.2052629	C	5.1923609	0.4490088	1.0734228
F	1.6725606	-5.1300064	2.8631089	H	7.6060363	-0.6249341	1.672311
C	-1.4553689	-5.0424977	-2.7702606	H	8.1522386	-3.0166221	2.1774788
H	-1.9187487	-5.2090975	-3.7553988	C	-3.4903574	3.3040545	-0.7177636
C	-1.0906219	-6.1106838	-1.9374901	C	-5.0188332	2.809914	1.0959733
H	-1.2596371	-7.1539361	-2.2512973	C	-4.2551163	3.6073275	1.9580113
C	-0.5058401	-5.8200116	-0.6959507	C	-3.0944583	4.2623623	1.4976407
H	-0.1989947	-6.6180113	-0.001769	C	-2.7471277	4.1276621	0.1368833
C	-0.3081814	-4.4808234	-0.3350725	C	5.754025	1.1257168	-0.031563
H	0.1520096	-4.2164082	0.6305589	C	4.3144671	1.1614778	1.9170816
N	-0.6611207	-3.4553272	-1.1387387	C	3.9719536	2.4898843	1.6355424
C	-1.2240724	-3.7317416	-2.3338661	C	4.4688943	3.1394308	0.4859549
H	-1.5013826	-2.8697465	-2.9605219	C	5.3843874	2.4435458	-0.3302531
C	2.8742995	7.7046045	2.6826602				
H	3.8503393	8.2120249	2.564216				

H	-3.181802	3.1875284	-1.7690725
H	-5.9121333	2.2906217	1.4801426
H	-1.864277	4.6584027	-0.2564274
H	6.4549248	0.5911107	-0.6934658
H	3.8871613	0.6633475	2.8020889
H	3.2842242	3.0261304	2.3105062
S	2.4928091	4.3705939	-1.0817718
S	-0.9583734	3.8537565	3.2734475
C	1.3577817	3.4282529	-0.0716894
C	-0.1251299	3.1972837	1.8342593
C	1.0661626	2.0859738	-0.3928847
C	-0.336442	1.8597637	1.4390013
N	0.2429034	1.3223537	0.3493513
C	0.7423639	3.9891644	1.0614854
H	-1.0074278	1.2089991	2.0219229
H	0.9381496	5.0379696	1.3410538
H	1.5253932	1.6149017	-1.2765662
C	-2.1846234	4.9952025	2.4418289
C	3.9427479	4.490723	0.0931224
H	-4.5470855	3.6983981	3.0179763
H	5.7895804	2.9316559	-1.2327791
H	-2.7317378	5.437091	3.3020845
H	-1.6214733	5.8073071	1.9345708
H	3.6324055	5.092439	0.9740197
H	4.6828389	5.082078	-0.4875842
C	-2.0289554	-2.9944757	4.873331
C	-2.5462082	-3.194144	6.1646756
C	-2.9450293	-2.084745	6.9289111
C	-2.8255587	-0.7879113	6.4011248
C	-2.3123717	-0.6151689	5.1055129
C	2.3131806	1.0595409	-5.1098252
C	2.8440721	1.2584779	-6.3954452
C	2.6207625	0.2924192	-7.3912503
C	1.867121	-0.8572866	-7.1011149
C	1.340216	-1.0293392	-5.8100476
F	3.5571072	2.35205	-6.6809381
F	2.5427199	1.9902102	-4.1763005
F	3.1276814	0.4664747	-8.6133042
F	1.6637468	-1.7762963	-8.0497369
F	0.630399	-2.1343586	-5.5559246
F	-2.2118667	0.6309361	4.6271231
F	-3.1964144	0.265659	7.1345915
F	-3.4390386	-2.261902	8.1557704
F	-2.6666543	-4.4261568	6.6687779
F	-1.6625696	-4.0689187	4.165704
C	-1.9687646	-4.571477	-1.7592487
H	-2.9330317	-4.8080849	-2.2361847
C	-1.0035969	-5.5632044	-1.5323018
H	-1.1884093	-6.6090625	-1.8286906
C	0.2023219	-5.1930764	-0.9193961
H	0.9941769	-5.9318632	-0.7183669
C	0.3938989	-3.8513375	-0.5603781
H	1.3261354	-3.519048	-0.0764101
N	-0.5313736	-2.8981828	-0.7804865
C	-1.6893317	-3.2543283	-1.3684517
H	-2.4194438	-2.4453387	-1.5315872

CN4 NiTPPF₁₀ (2)

Geometry: PBE/SVP

E = -4412.843899127 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.0366655	1.336662	-3.4921117
C	-0.8033675	1.0968914	-4.0307193
C	0.0127118	0.5622642	-2.9673224
C	-1.9663404	0.9360421	-2.1056292
N	-0.6933858	0.4890569	-1.7770952
C	-3.0737801	0.965403	-1.2509774
C	-2.9674117	0.5854267	0.0916104
C	-4.103931	0.5478609	0.9823135
C	-3.6234462	0.2043028	2.2145993
C	-2.1980213	0.0284403	2.0669883
N	-1.7988576	0.2359893	0.7557021
C	-1.3515813	-0.2338201	3.1481995

C	0.0305411	-0.3784021	2.9939034
C	0.9245623	-0.6001288	4.104945
C	2.1735334	-0.7632904	3.5751691
C	2.0297607	-0.6667447	2.1408518
N	0.7149806	-0.3901045	1.7881672
C	3.0892411	-0.9022272	1.2568595
C	2.9185905	-0.7927869	-0.1281298
C	3.9712142	-1.0884779	-1.0728709
C	3.4775612	-0.7932718	-2.3129939
C	2.1257832	-0.3282169	-2.1168167
N	1.7699414	-0.3609059	-0.7777322
C	1.3307638	0.1448219	-3.162909
H	-4.1788309	0.0922604	3.1529708
H	-5.1364263	0.76494	0.6862428
C	-4.400858	1.4076784	-1.7831394
H	-2.9288927	1.746785	-3.9786568
H	-0.4617811	1.2659755	-5.0585628
C	1.9216333	0.2417175	-4.5307581
H	3.9757459	-0.8817388	-3.285837
H	4.9607454	-1.4751257	-0.8044039
H	3.118972	-0.945537	4.0983179
H	0.6251218	-0.6312817	5.1586237
C	-1.944329	-0.3613034	4.5120155
Ni	-0.0018039	-0.0061958	-0.0023937
C	4.4260991	-1.2954354	1.800605
C	-4.9617957	2.6394425	-1.37985
C	-5.1186196	0.6037636	-2.6959579
C	-6.3647842	1.0204559	-3.19051
C	-6.9114324	2.2489725	-2.7841648
C	-6.2057397	3.057668	-1.878136
H	-4.6940421	-0.3630601	-3.0118473
H	-6.9148755	0.3770445	-3.8969941
H	-7.8891029	2.5767684	-3.1741366
H	-6.62459	4.0257055	-1.5572215
C	4.6053121	-2.5426006	2.4393672
C	5.860413	-2.9152927	2.9452509
C	5.5369044	-0.4308972	1.6828324
C	6.7909075	-0.8025391	2.1924734
C	6.9568371	-2.0457752	2.8245722
H	3.7472252	-3.2284721	2.529802
H	5.982296	-3.8956203	3.4349705
H	7.6450932	-0.1118635	2.0975756
H	7.9421728	-2.3375718	3.2237105
C	-2.696525	-1.4962074	4.8716019
C	-3.263696	-1.6330839	6.1493975
C	-3.0746001	-0.6177529	7.1020423
C	-2.3280931	0.5258536	6.7715633
C	-1.775945	0.6425672	5.4847795
C	2.7183756	1.3450311	-4.8902845
C	3.275067	1.4652561	-6.1743466
C	3.0400713	0.4578268	-7.1255038
C	2.2536793	-0.6579305	-6.7910952
C	1.7005633	-0.7518589	-5.5022871
F	4.019832	2.5248507	-6.498424
F	2.9543838	2.3144153	-4.0011636
F	3.5648977	0.561866	-8.3466886
F	2.0394365	-1.6148348	-7.6973047
F	0.9530934	-1.8196056	-5.2066012
F	-1.0707862	1.7412047	5.1951376
F	-2.1521535	1.4898201	7.6784611
F	-3.604854	-0.7403156	8.3190775
F	-3.9738908	-2.718045	6.4671573
F	-2.8903653	-2.4769914	3.9840833
H	-4.4065608	3.2766166	-0.6723566
H	5.4080979	0.547666	1.1919927

CN5 NiTPPF₁₀-py (2-py)

Geometry: PBE/SVP

E = -4661.074126919 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.238174	0.6415818	-3.6694015
C	-0.9993317	0.4034679	-4.2056505
C	-0.1434592	-0.0031054	-3.1063371

C	-2.1350826	0.3723238	-2.244819	F	3.4944397	0.1645443	-8.4112824
N	-0.8499448	-0.012725	-1.9245058	F	1.9892325	-2.0360774	-7.795631
C	-3.21068	0.4939454	-1.3345143	F	0.887536	-2.280774	-5.3163107
C	-3.1135882	0.2220632	0.0501417	F	-1.1433839	1.2915307	5.1134668
C	-4.244808	0.249499	0.9622773	F	-2.211981	1.0818531	7.6117135
C	-3.7615401	-0.0890167	2.1995101	F	-3.6960131	-1.1184905	8.283022
C	-2.3391861	-0.330396	2.036644	F	-4.1162533	-3.1048911	6.4509308
N	-1.9671169	-0.1430934	0.7240594	F	-3.0543869	-2.9008712	3.9539374
C	-1.4714378	-0.6903627	3.0910896	H	-4.5147711	2.8403391	-0.8392882
C	-0.0893133	-0.9512612	2.9600396	H	5.2904423	0.112914	1.277274
C	0.7768281	-1.3171076	4.0654448	H	1.8909532	4.3419186	-1.3547868
C	2.0303989	-1.4923393	3.5393922	H	0.155138	4.1568994	2.6419788
C	1.9211124	-1.2512987	2.110247				
N	0.6247546	-0.911298	1.7833144				
C	2.9967716	-1.376243	1.1998334				
C	2.884903	-1.1682218	-0.194962				
C	3.9650113	-1.3986948	-1.139974				
C	3.4693187	-1.1059306	-2.3841207				
C	2.0862274	-0.7084844	-2.1953648				
N	1.7478063	-0.7628992	-0.8621116				
C	1.2240597	-0.3261364	-3.2464047				
H	-4.3225739	-0.1771747	3.1380382				
H	-5.2793288	0.4815554	0.6831345				
C	-4.5413947	0.926274	-1.8691182				
H	-3.1441516	0.9744908	-4.1893292				
H	-0.690895	0.5001778	-5.2538064				
C	1.8201092	-0.212829	-4.6122102				
H	3.9867378	-1.1792711	-3.3488156				
H	4.9675591	-1.7597467	-0.8821119				
H	2.9502237	-1.7650478	4.0697902				
H	0.4652774	-1.4322131	5.110757				
C	-2.0627262	-0.8018261	4.4593696				
Ni	-0.0556751	-0.2216635	-0.0337881				
C	4.3328909	-1.7844021	1.7389326				
C	-5.0861886	2.1798379	-1.5117835				
C	-5.2827477	0.0937328	-2.7370011				
C	-6.5304243	0.5036198	-3.2333039				
C	-7.0587473	1.7543857	-2.8732332				
C	-6.3319861	2.5914179	-2.0107234				
H	-4.8752872	-0.8920283	-3.014608				
H	-7.0970275	-0.1634655	-3.9040273				
H	-8.0378958	2.0766827	-3.2642028				
H	-6.7358098	3.5769219	-1.7251645				
C	4.5288781	-3.0704024	2.2906332				
C	5.7831432	-3.4551783	2.7895422				
C	5.4303684	-0.8954009	1.7004555				
C	6.6840961	-1.2790625	2.2018701				
C	6.8649915	-2.5603044	2.7481384				
H	3.6840742	-3.7779257	2.3156727				
H	5.9164609	-4.4657486	3.210118				
H	7.5264642	-0.5682461	2.1685846				
H	7.8499497	-2.8621035	3.1408654				
C	1.3813887	3.8091031	-0.5366646				
C	0.4205756	3.7066332	1.6725765				
C	1.0365654	2.4615483	-0.7013467				
C	0.1085189	2.3630978	1.4275922				
N	0.4111995	1.7532781	0.2624004				
C	1.0682341	4.4473948	0.6725529				
H	-0.3968465	1.7474159	2.1895806				
H	1.3270732	5.5067998	0.8342699				
H	1.2710173	1.9249423	-1.6350954				
C	-2.8343032	-1.9182011	4.8322627				
C	-3.3900707	-2.0351246	6.1174051				
C	-3.1740693	-1.0155862	7.0598884				
C	-2.4096547	0.1120642	6.7142015				
C	-1.8654894	0.2045777	5.4224434				
C	2.6029358	0.9039983	-4.9579504				
C	3.1701261	1.0457857	-6.2343617				
C	2.9596016	0.0424928	-7.1956612				
C	2.1831932	-1.0850128	-6.8786777				
C	1.6226288	-1.2002298	-5.5947396				
F	3.9020017	2.1198093	-6.5435393				
F	2.8125271	1.8769947	-4.0586639				
F	3.4944397	0.1645443	-8.4112824				
F	1.9892325	-2.0360774	-7.795631				
F	0.887536	-2.280774	-5.3163107				
F	-1.1433839	1.2915307	5.1134668				
F	-2.211981	1.0818531	7.6117135				
F	-3.6960131	-1.1184905	8.283022				
F	-4.1162533	-3.1048911	6.4509308				
F	-3.0543869	-2.9008712	3.9539374				
H	-4.5147711	2.8403391	-0.8392882				
H	5.2904423	0.112914	1.277274				
H	1.8909532	4.3419186	-1.3547868				
H	0.155138	4.1568994	2.6419788				

CN6 NiTPPF₁₀(py)₂ (2-(py)₂)

Geometry: PBE/SVP

E = -4909.301119287 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.1457186	1.1746437	-3.5789882
C	-0.91418	0.9299873	-4.1310883
C	-0.056776	0.4778929	-3.047457
C	-2.038308	0.8659489	-2.1595942
N	-0.7592837	0.4527567	-1.8672328
C	-3.0993825	1.0028911	-1.2284604
C	-2.9931815	0.7566418	0.1643373
C	-4.102917	0.8570536	1.1023068
C	-3.6037816	0.5422124	2.3404747
C	-2.1931396	0.2411599	2.1543716
N	-1.8519591	0.3742444	0.8305447
C	-1.3079372	-0.1254021	3.1982823
C	0.068509	-0.4295383	3.0541561
C	0.9545437	-0.7764655	4.1533549
C	2.1881278	-1.0119847	3.6020213
C	2.0481016	-0.826042	2.164137
N	0.7564711	-0.4585819	1.865398
C	3.099701	-1.0007639	1.2281116
C	2.9834535	-0.792397	-0.1702825
C	4.0581409	-1.0176406	-1.1273119
C	3.5604293	-0.6948739	-2.3641057
C	2.1797342	-0.286768	-2.1611234
N	1.8544079	-0.3637906	-0.8290134
C	1.3070343	0.1261417	-3.197843
H	-4.1451104	0.5163612	3.2945758
H	-5.1337129	1.1257203	0.842585
C	-4.4300286	1.4472896	-1.7539493
H	-3.0461586	1.5446814	-4.0836031
H	-0.6103241	1.0575838	-5.1775069
C	1.888054	0.2309181	-4.5705116
H	4.0780034	-0.7464764	-3.3303478
H	5.0612806	-1.3869029	-0.8833785
H	3.114629	-1.2822588	4.1223483
H	0.6729071	-0.8288981	5.2123553
C	-1.8873753	-0.2325889	4.571498
Ni	-0.0000123	0.0012413	-0.000041
C	4.4294705	-1.445938	1.7539887
C	-4.9641154	2.7058993	-1.3969964
C	-5.1822811	0.6205508	-2.6183368
C	-6.4296709	1.0383847	-3.1086437
C	-6.9476702	2.2929587	-2.7468038
C	-6.2096187	3.1258165	-1.8897796
H	-4.7822674	-0.3676325	-2.8982393
H	-7.0043062	0.3748037	-3.7761582
H	-7.9266778	2.6217499	-3.1327838
H	-6.6039246	4.1152846	-1.6045127
C	4.5865213	-2.725213	2.3335986
C	5.8327834	-3.1461883	2.8233208
C	5.5592878	-0.6001706	1.681019
C	6.8053432	-1.0197396	2.1726085
C	6.9469632	-2.2944409	2.7453079
H	3.7155486	-3.3984215	2.3884946
H	5.9343819	-4.1511483	3.2658095
H	7.6728295	-0.341678	2.1116447
H	7.9257908	-2.6240715	3.1310473
H	2.0971082	4.6464816	-1.3611504

H	0.3893943	4.5502906	2.6501919
C	1.5800261	4.1376716	-0.5322923
C	0.6358233	4.0835277	1.6833166
C	1.1956405	2.7969466	-0.6760946
C	0.2883237	2.7449208	1.4508725
N	0.5607367	2.1104171	0.2939062
C	1.294944	4.7974138	0.671824
H	-0.2266235	2.1549674	2.2261116
H	1.5829	5.851486	0.8204694
H	1.4090664	2.2496275	-1.6077666
C	-2.6514126	-1.3538646	4.9434819
C	-3.2058756	-1.4800589	6.2273708
C	-2.99407	-0.4615523	7.1722596
C	-2.2351089	0.6705557	6.8293615
C	-1.6928198	0.7714954	5.5369214
C	2.6669239	1.3434298	-4.9375231
C	3.2196991	1.4690092	-6.2222319
C	2.9952944	0.4562295	-7.1704197
C	2.2235642	-0.6684367	-6.8312659
C	1.6789367	-0.7665659	-5.5395587
F	3.9496812	2.5381728	-6.5516029
F	2.8898464	2.3245472	-4.0518047
F	3.5157991	0.564124	-8.3939388
F	2.0192179	-1.6302634	-7.7356014
F	0.9493165	-1.8485012	-5.236582
F	-0.9758181	1.8611527	5.2309965
F	-2.0409108	1.6373285	7.7306834
F	-3.5141428	-0.571144	8.3958452
F	-3.9253256	-2.5556314	6.5591232
F	-2.861872	-2.3413476	4.0616462
H	-0.4567685	-4.5255964	-2.6770883
H	0.1594068	-2.1302896	-2.2531901
C	-0.6733128	-4.0684587	-1.6985187
C	-0.3254579	-2.7299519	-1.4661276
H	-1.5820484	-5.8488959	-0.8202227
C	-1.2940194	-4.7948217	-0.6717144
N	-0.5598331	-2.1078371	-0.2941888
C	-1.5406832	-4.1475819	0.5475743
C	-1.1566234	-2.8067403	0.6910344
H	-2.0283747	-4.6659753	1.3882144
H	-1.3398731	-2.2691259	1.6346847
H	-4.3833477	3.3639922	-0.7302472
H	5.4500435	0.4040506	1.2396364

CN5 NiTPPF₁₀·(MeS)₂py (2·(MeS)₂py)

Geometry: PBE/SVP

E = -5535.980723249 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.3652132	0.1053573	-3.7484203
C	-1.126738	-0.1326998	-4.2854173
C	-0.2712744	-0.5431108	-3.1872875
C	-2.2623879	-0.1681897	-2.3245997
N	-0.9775447	-0.5547913	-2.0053764
C	-3.3380905	-0.0501013	-1.4138479
C	-3.2405773	-0.3250557	-0.0297686
C	-4.3717539	-0.3012262	0.8825935
C	-3.8870203	-0.6367706	2.1199873
C	-2.4639197	-0.8732617	1.9569676
N	-2.0930209	-0.6869592	0.6439223
C	-1.5939558	-1.2252645	3.0123259
C	-0.2113334	-1.4832351	2.8807083
C	0.6564913	-1.8443302	3.9863195
C	1.9089815	-2.0226435	3.4589114
C	1.7974108	-1.7876292	2.0288727
N	0.5009553	-1.4475415	1.702841
C	2.8709383	-1.9186997	1.1168202
C	2.7572121	-1.7136034	-0.2783174
C	3.8343164	-1.9514319	-1.2249478
C	3.3378419	-1.6582612	-2.4686138
C	1.9571766	-1.253647	-2.278012
N	1.620771	-1.3043527	-0.9440395
C	1.095583	-0.8684679	-3.3284928
H	-4.4472732	-0.7247545	3.0589631

H	-5.407125	-0.0725591	0.6038845
C	-4.6690557	0.3837307	-1.9463955
H	-3.2705839	0.4414639	-4.2673169
H	-0.8178501	-0.0326072	-5.3330961
C	1.6911214	-0.7567539	-4.6948074
H	3.8530562	-1.735394	-3.4341727
H	4.8355357	-2.3170692	-0.9684037
H	2.8296189	-2.2927566	3.9892207
H	0.3467196	-1.9542627	5.0327017
C	-2.1836194	-1.3337426	4.3815247
Ni	-0.1816239	-0.7605717	-0.114631
C	4.2060263	-2.3320177	1.6543739
C	-5.2177689	1.6323873	-1.577607
C	-5.4074575	-0.4419234	-2.8233962
C	-6.6554897	-0.0302636	-3.3174051
C	-7.1875064	1.2155573	-2.9458463
C	-6.4639012	2.045749	-2.0740938
H	-4.997432	-1.424053	-3.1098772
H	-7.2195425	-0.6922551	-3.9953115
H	-8.1670407	1.5391813	-3.3348174
H	-6.870511	3.0273644	-1.7791053
C	4.3943658	-3.615186	2.2155121
C	5.6470898	-4.0056956	2.7137516
C	5.3104147	-1.4519995	1.6053647
C	6.5626993	-1.8414075	2.1059669
C	6.7356455	-3.1195262	2.6620434
H	3.5443153	-4.3160324	2.2484651
H	5.7739656	-5.0140755	3.1415721
H	7.4104162	-1.1373796	2.0642496
H	7.7195037	-3.4258404	3.0541073
S	2.0580531	4.0427386	-2.0019118
S	-0.2252683	3.8082489	3.1688195
C	1.2409752	3.278248	-0.631964
C	0.2602238	3.1769728	1.5896039
C	0.8999563	1.9169435	-0.7897534
C	-0.0396763	1.819405	1.3412919
N	0.2770595	1.2242841	0.1788129
C	0.912074	3.91628	0.5814174
H	-0.5430266	1.1996496	2.1009984
H	1.160372	4.9744664	0.7390059
H	1.1400651	1.3749726	-1.7187381
C	0.3433285	5.5305116	3.1206755
C	2.3392179	5.7400429	-1.4258601
H	0.0628093	5.9587446	4.1053203
H	-0.1645325	6.1134774	2.3222132
H	1.3852183	6.2733411	-1.2227574
H	2.8583052	6.2499376	-2.2638218
C	-2.9557879	-2.4491654	4.7561549
C	-3.5102311	-2.5649738	6.0418359
C	-3.291839	-1.5451913	6.9833894
C	-2.5276071	-0.4181125	6.6357701
C	-1.9843838	-0.325998	5.3433351
C	2.4787055	0.3570847	-5.0406604
C	3.0440305	0.4966126	-6.3183429
C	2.8267473	-0.5044136	-7.2802674
C	2.0474397	-1.6295559	-6.9622789
C	1.4876392	-1.7424821	-5.6778536
F	3.7800775	1.5677244	-6.6286004
F	2.6966708	1.3262993	-4.1413772
F	3.359965	-0.3836484	-8.4971622
F	1.8486514	-2.5797864	-7.8796149
F	0.7487403	-2.8205814	-5.3989732
F	-1.262011	0.7591687	5.0334735
F	-2.3284424	0.551794	7.5331642
F	-3.8122323	-1.6471568	8.2076747
F	-4.2365789	-3.6344795	6.3772009
F	-3.1773357	-3.432819	3.8789621
H	2.996307	5.769738	-0.5300306
H	1.4469053	5.5988452	3.0053651
H	-4.6489062	2.2874731	-0.8977406
H	5.1767606	-0.4460305	1.1746771

CN6 NiTPPF₁₀·((MeS)₂py)₂ (2·((MeS)₂py)₂)

Geometry: PBE/SVP
 E = -6659.114161867 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.1428339	1.1808436	-3.5878913
C	-0.9113902	0.9314538	-4.1377134
C	-0.0576136	0.4763932	-3.0527833
C	-2.039363	0.8711664	-2.1684979
N	-0.7621027	0.4546082	-1.8733182
C	-3.1028361	1.0078123	-1.2401929
C	-3.0011941	0.759604	0.1524862
C	-4.1136591	0.860775	1.0870966
C	-3.6177668	0.5489405	2.3271158
C	-2.2066466	0.2484071	2.1456493
N	-1.8618947	0.3776769	0.822138
C	-1.3235248	-0.1099336	3.1940124
C	0.0532177	-0.4135424	3.0521536
C	0.9380028	-0.7561089	4.15338
C	2.1714556	-0.9962491	3.6041365
C	2.0327639	-0.8168561	2.1653604
N	0.7420334	-0.4489271	1.863721
C	3.0848139	-0.998049	1.231344
C	2.9716736	-0.7949348	-0.1679222
C	4.0463068	-1.0304678	-1.1224569
C	3.5515113	-0.7121575	-2.3614091
C	2.1730102	-0.295733	-2.1622425
N	1.8456791	-0.3636741	-0.8299453
C	1.3041259	0.1163314	-3.2022325
H	-4.161378	0.5246393	3.2798787
H	-5.14396	1.1280571	0.8241136
C	-4.4313392	1.4551804	-1.7684904
H	-3.0407831	1.5547172	-4.0940805
H	-0.604464	1.058483	-5.1832315
C	1.8839954	0.2057403	-4.5768226
H	4.0692796	-0.7715981	-3.3270462
H	5.0471901	-1.4037375	-0.8754559
H	3.0971381	-1.2653815	4.126476
H	0.6548852	-0.8038156	5.2121336
C	-1.9031863	-0.2039545	4.5683995
Ni	-0.0087149	0.005305	-0.0046109
C	4.4119549	-1.4468245	1.7606616
C	-4.9674526	2.7113445	-1.4057144
C	-5.1801036	0.6339791	-2.6412521
C	-6.4255086	1.0547403	-3.134121
C	-6.9456388	2.3066575	-2.7660459
C	-6.2112977	3.1339024	-1.9004325
H	-4.7785256	-0.3522718	-2.9256452
H	-6.9969948	0.3955745	-3.8087542
H	-7.9231937	2.6377338	-3.1538922
H	-6.6074014	4.121135	-1.6097346
C	4.5625396	-2.7242235	2.3461564
C	5.8062366	-3.1488331	2.8392389
C	5.5458683	-0.6068012	1.6851972
C	6.7894642	-1.0300581	2.1799032
C	6.924647	-2.30285	2.7584248
H	3.688104	-3.3927306	2.4030578
H	5.9024919	-4.1521734	3.2866912
H	7.6602297	-0.3563337	2.1167892
H	7.9016666	-2.6355639	3.1462314
S	2.4506928	4.8733778	-1.8995871
S	0.1541547	4.7513087	3.2684538
C	1.6012521	4.1460175	-0.5264665
C	0.6166167	4.0940833	1.6909215
C	1.2058992	2.7974553	-0.6750682
C	0.2656188	2.747487	1.4455519
N	0.5572978	2.1293635	0.2910358
C	1.2977528	4.8040904	0.6820802
H	-0.2631763	2.1562177	2.2100845
H	1.587641	5.8524401	0.8352446
H	1.4257944	2.2463139	-1.6030315
C	0.772506	6.4557072	3.2052664
C	2.7782977	6.5669393	-1.337458
H	0.5022382	6.9032914	4.1842304
H	0.2848589	7.0446634	2.3984607
H	1.8392278	7.1278544	-1.1386682

H	3.311898	7.0564988	-2.1784902
C	-2.6771842	-1.3163745	4.9475435
C	-3.2281539	-1.431614	6.2340863
C	-3.005174	-0.4107431	7.1734588
C	-2.2383422	0.7134326	6.8225767
C	-1.6979969	0.8040553	5.5283161
C	2.6760649	1.3065301	-4.9520306
C	3.2230027	1.4199223	-6.2404931
C	2.9820464	0.406021	-7.1830367
C	2.1995481	-0.7082433	-6.8347263
C	1.6588015	-0.7944427	-5.5402959
F	3.9639365	2.4795378	-6.5781411
F	2.9180662	2.286739	-4.0724812
F	3.497397	0.5026773	-8.4104662
F	1.9811581	-1.6723459	-7.7342181
F	0.9179081	-1.8656443	-5.2306528
F	-0.9732562	1.8857328	5.2165053
F	-2.0347636	1.6834446	7.7192182
F	-3.5224917	-0.5103764	8.3998561
F	-3.9556875	-2.5000656	6.573094
F	-2.9016111	-2.3041567	4.071718
H	3.4346397	6.5869929	-0.4405858
H	1.8778924	6.4918352	3.0917459
H	-0.647878	-6.858239	-4.2357711
C	-0.862091	-6.4267813	-3.2359161
H	-0.3071729	-7.0113259	-2.4704438
S	-0.2898716	-4.7072906	-3.3214551
H	-1.9560845	-6.4910864	-3.0485526
H	0.1293098	-2.110596	-2.2660961
C	-0.664909	-4.0753268	-1.7106998
C	-0.3339441	-2.7218981	-1.4752546
H	-1.5284036	-5.8671275	-0.8096596
C	-1.2584111	-4.8120744	-0.6661936
N	-0.5657887	-2.1213676	-0.2980436
C	-1.499822	-4.1721296	0.5657848
H	-1.6177111	-7.1651189	1.164555
C	-1.1334715	-2.8140694	0.7009362
H	-3.2683017	-6.6603806	0.577166
C	-2.5556355	-6.6303442	1.4297652
S	-2.2353745	-4.9332447	1.9852761
H	-1.309373	-2.2758089	1.645614
H	-3.0210651	-7.140014	2.2988678
H	-4.3892973	3.3649959	-0.7324678
H	5.4414077	0.3957868	1.2390262

CN4 porphyrin 14 syn

Geometry: PBE/SVP
 E = -4953.413455295 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.2513093	0.1265662	-3.7104009
C	-1.0109053	-0.1416581	-4.2197325
C	-0.2137231	-0.6345438	-3.1226859
C	-2.2033675	-0.2137762	-2.3073318
N	-0.9405494	-0.662578	-1.9432184
C	-3.3175605	-0.1122098	-1.4677637
C	-3.246258	-0.472101	-0.1185075
C	-4.4026782	-0.4731356	0.7461492
C	-3.9638907	-0.8453907	1.9850389
C	-2.5413857	-1.0661074	1.8686524
N	-2.1041863	-0.8591465	0.5697037
C	-1.7319317	-1.3695222	2.966202
C	-0.3481452	-1.5331889	2.849329
C	0.5092684	-1.7780313	3.9837692
C	1.777989	-1.9121804	3.4930877
C	1.6820984	-1.772662	2.0580662
N	0.3755334	-1.5125457	1.6672146
C	2.7790741	-1.9607622	1.208818
C	2.6475637	-1.8573079	-0.1797132
C	3.7354548	-2.1345751	-1.0881788
C	3.2684019	-1.8795869	-2.3464612
C	1.897954	-1.4511596	-2.1965853
N	1.5063862	-1.4670657	-0.8672179
C	1.1170455	-1.0315349	-3.2748767

H	-4.5433736	-0.9480255	2.9098614
H	-5.419096	-0.2167992	0.4267225
C	-4.6324227	0.3311984	-2.0374344
H	-3.1353239	0.5167051	-4.2277399
H	-0.6536355	-0.016031	-5.2484118
C	1.738782	-0.9501946	-4.6298614
H	3.7963642	-1.9705841	-3.3031712
H	4.7284149	-2.4827316	-0.7826705
H	2.706954	-2.1026062	4.0423327
H	0.1737884	-1.8422365	5.0250274
C	-2.3608472	-1.5007986	4.3134397
Ni	-0.2901424	-1.1229393	-0.1428398
C	4.1045386	-2.3477472	1.7931815
C	-5.1972316	1.6084899	-1.7531185
C	-5.3515624	-0.5787236	-2.8428479
C	-6.6130783	-0.2581728	-3.3637535
C	-7.1786328	0.9939329	-3.0777639
C	-6.4747078	1.9081106	-2.2829719
C	-4.5058828	2.6345573	-0.9211914
H	-4.9077095	-1.5671472	-3.0457185
H	-7.1540083	-0.98884	-3.9871021
H	-8.1681051	1.2653261	-3.4812317
H	-6.9083782	2.9013583	-2.0808046
C	4.2445277	-3.6511944	2.3191549
C	5.4655677	-4.1072226	2.8348721
C	5.229946	-1.4725785	1.7918384
C	6.4542081	-1.9554601	2.3119344
C	6.5783952	-3.2519581	2.8282725
H	3.3694337	-4.320862	2.303086
H	5.5466051	-5.1306139	3.2362501
C	5.1737309	-0.0815466	1.258888
H	7.3219038	-1.2759993	2.3313012
H	7.5456185	-3.5913476	3.2341096
C	-3.1632879	3.0066064	-1.1504297
C	-5.2036756	3.3044079	0.1112504
C	-4.5819885	4.292317	0.8848928
C	-3.2386824	4.6616018	0.6589996
C	-2.5474918	4.0007015	-0.3759506
C	6.1764813	0.3850026	0.3807938
C	4.1515464	0.8239323	1.6267775
C	4.1349997	2.1321856	1.1285728
C	5.1296015	2.5953654	0.2400777
C	6.151276	1.6948316	-0.1200165
H	-2.5952703	2.5283611	-1.9634915
H	-6.2498243	3.0275159	0.3240337
H	-1.498973	4.2726903	-0.5862457
H	6.9797176	-0.3010128	0.0636143
H	3.3676315	0.5048054	2.3315711
H	3.3264556	2.8154581	1.4409785
H	-5.1525642	4.7861112	1.6904421
H	6.9418225	2.022761	-0.8164211
C	-3.1245822	-2.6339024	4.6528341
C	-3.7117884	-2.776385	5.9211867
C	-3.5358627	-1.7663526	6.881888
C	-2.7813922	-0.6228612	6.5697708
C	-2.2076952	-0.501388	5.2931389
C	2.5494049	0.1465283	-4.9795767
C	3.1236722	0.2619382	-6.2561904
C	2.8944604	-0.7445355	-7.2096344
C	2.0958595	-1.8543603	-6.884732
C	1.5251177	-1.9435621	-5.603243
F	3.8783413	1.3174192	-6.5721055
F	2.7783977	1.1167184	-4.0896105
F	3.4350976	-0.644277	-8.4244051
F	1.8870147	-2.8105421	-7.7930941
F	0.7646965	-3.0050088	-5.3177359
F	-1.4937136	0.5960814	5.0209074
F	-2.6173879	0.3361234	7.4845191
F	-4.0850074	-1.8945062	8.0900965
F	-4.4288802	-3.8615403	6.2230006
F	-3.3068788	-3.6088391	3.7567495
C	-2.5756694	5.726585	1.4999803
C	5.0896089	4.0050713	-0.3001314

H	5.9413273	4.2058272	-0.9838182
H	5.1287747	4.7565926	0.5210912
H	4.1494437	4.1950267	-0.8657102
H	-1.5215135	5.8924625	1.1923874
H	-2.5739164	5.4492561	2.578438
H	-3.110223	6.7002779	1.4195537

CNS porphyrin 14 syn-py

Geometry: PBE/SVP

E = -5201.642366741 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.245113	0.5958919	-3.7008993
C	-1.0234428	0.2905985	-4.2450119
C	-0.1960103	-0.1965444	-3.157196
C	-2.1636885	0.2747723	-2.2856156
N	-0.9025963	-0.1911095	-1.9760431
C	-3.2303496	0.4461024	-1.3729945
C	-3.147333	0.1597307	0.0086191
C	-4.2609834	0.2889365	0.9326591
C	-3.7895187	-0.0643587	2.1698759
C	-2.3887157	-0.4064875	1.9961579
N	-2.0211533	-0.2724265	0.6764589
C	-1.5311931	-0.7898908	3.0505292
C	-0.1522478	-1.0700579	2.9206346
C	0.7245923	-1.3853216	4.0334163
C	1.9732687	-1.5860134	3.5029373
C	1.8485619	-1.4126029	2.0655163
N	0.5495524	-1.0870534	1.7362163
C	2.924777	-1.5455908	1.1588057
C	2.8140425	-1.3637323	-0.2379225
C	3.9097152	-1.5657914	-1.1699805
C	3.4132322	-1.3151002	-2.4221127
C	2.0180661	-0.949368	-2.2483598
N	1.6722493	-0.9925347	-0.9161952
C	1.1518298	-0.5943903	-3.3061385
H	-4.3372421	-0.0750234	3.1204062
H	-5.2733066	0.6124128	0.6634658
C	-4.5447257	0.9306338	-1.9138022
H	-3.1242463	1.0117685	-4.2076346
H	-0.7004329	0.4132048	-5.2862152
C	1.6920546	-0.6877418	-4.6962312
H	3.9483716	-1.3671996	-3.3781842
H	4.9277233	-1.8662412	-0.8955454
H	2.9015316	-1.827399	4.0346773
H	0.4273306	-1.4358698	5.0879783
C	-2.1354339	-0.9258801	4.4107746
Ni	-0.2370837	-0.8729807	-0.1533006
C	4.2594056	-1.9603748	1.7083629
C	-5.0651328	2.2268764	-1.6248728
C	-5.3077079	0.0459832	-2.7076789
C	-6.5656654	0.4066433	-3.2107043
C	-7.0857268	1.6771495	-2.9197478
C	-6.3395574	2.5679043	-2.137137
C	-4.3305196	3.2340928	-0.8066711
H	-4.8998014	-0.956542	-2.9163323
H	-7.1392965	-0.3068607	-3.8248709
H	-8.0709782	1.9811518	-3.3101045
H	-6.7357271	3.576081	-1.9322564
C	4.4202567	-3.2995935	2.1269506
C	5.6505949	-3.7808081	2.5961478
C	5.3736548	-1.0732272	1.7762484
C	6.6083117	-1.5812045	2.245906
C	6.7534763	-2.9145257	2.6511033
H	3.5531332	-3.9768394	2.0621888
H	5.7471447	-4.8323831	2.9126415
C	5.2950419	0.3606094	1.3747335
H	7.4669632	-0.8936029	2.3173106
H	7.7282769	-3.2738933	3.0200967
C	-2.9754153	3.5519673	-1.0434741
C	-4.9969747	3.9372714	0.2243603
C	-4.3337732	4.9030988	0.9912795
C	-2.9774688	5.2164202	0.7594483
C	-2.3177505	4.5244822	-0.2759008

C	6.2846531	0.9234226	0.5394006	N	0.5061619	-1.3038426	1.7259793
C	4.268059	1.2141228	1.8403504	C	2.8643678	-1.8217986	1.1269368
C	4.2357847	2.5661567	1.4788494	C	2.7721756	-1.6097406	-0.2706896
C	5.2186692	3.1271633	0.6350396	C	3.8607166	-1.8478511	-1.2068213
C	6.2435036	2.2773421	0.1751386	C	3.3758192	-1.5645648	-2.4574323
H	-2.4294939	3.0454672	-1.8544602	C	1.9918967	-1.1501254	-2.2816145
H	-6.0520661	3.7023057	0.4434769	N	1.6524533	-1.1901332	-0.9511845
H	-1.259626	4.7525953	-0.4901649	C	1.1254799	-0.7742485	-3.3382083
H	7.0915054	0.2815925	0.1476106	H	-4.4315591	-0.3892417	3.0659837
H	3.493362	0.8177194	2.5157115	H	-5.3686378	0.2563709	0.6016181
H	3.4240611	3.2057067	1.8666975	C	-4.6339541	0.5538473	-1.9818053
H	-4.8811204	5.4219393	1.7972194	H	-3.2067605	0.6790308	-4.2812094
H	7.0249184	2.6821851	-0.4906644	H	-0.7647014	0.1488549	-5.3473459
C	-2.9023769	-2.0574599	4.7441094	C	1.6748823	-0.8551506	-4.7251544
C	-3.4780465	-2.216286	6.0148836	H	3.907841	-1.637253	-3.4141951
C	-3.2883087	-1.2179464	6.9853985	H	4.8642055	-2.1985203	-0.9378258
C	-2.5274476	-0.076493	6.6814495	H	2.8157213	-2.2049279	4.0034327
C	-1.9615622	0.0572481	5.4019538	H	0.3511022	-1.7704477	5.0578377
C	2.5957466	0.2561226	-5.2186897	C	-2.1914358	-1.1408076	4.3814549
C	3.1273446	0.1307049	-6.5138346	Ni	-0.2163627	-0.8361044	-0.1489924
C	2.7491762	-0.9591777	-7.3158432	C	4.1775473	-2.3166149	1.6649269
C	1.8441831	-1.9142814	-6.8223653	C	-5.2509592	1.8146708	-1.7330357
C	1.3263329	-1.7640833	-5.5264623	C	-5.3301497	-0.4098086	-2.745216
F	3.9863725	1.0364545	-6.9887059	C	-6.6125662	-0.1616027	-3.2537773
F	2.9747383	1.3011855	-4.4769924	C	-7.2278617	1.0733445	-2.9985882
F	3.2530147	-1.0903289	-8.5437142	C	-6.5494235	2.042097	-2.2478
F	1.4920635	-2.9552003	-7.582363	C	-4.5900288	2.905277	-0.960634
F	0.4745968	-2.6980399	-5.0750937	H	-4.8476462	-1.3849353	-2.922861
F	-1.2408438	1.1513143	5.137228	H	-7.1314404	-0.9356685	-3.8427694
F	-2.3512959	0.8699161	7.607052	H	-8.2349276	1.2889354	-3.3923195
F	-3.8293409	-1.356806	8.1965676	H	-7.0212474	3.0230191	-2.0718516
F	-4.1968335	-3.3029565	6.3107946	C	4.2754882	-3.6779129	2.0290557
F	-3.0928255	-3.0273001	3.8368617	C	5.4820328	-4.235788	2.4748867
C	-2.2680389	6.2541943	1.5968534	C	5.3335798	-1.488854	1.7664755
C	5.1635277	4.5853865	0.2459521	C	6.5442837	-2.0732218	2.2087672
H	-0.6233727	-5.2405138	-2.8266077	C	6.6261427	-3.4272513	2.559311
H	-0.0101331	-2.8490929	-2.3849681	C	3.3772461	-4.3099227	1.9380293
C	-0.850498	-4.790307	-1.8474539	H	5.5282992	-5.3025765	2.7488916
C	-0.5027882	-3.454755	-1.6078241	C	5.3221941	-0.0351006	1.4359581
H	-1.7712458	-6.5733947	-0.9883011	H	7.4350059	-1.4305529	2.3035378
C	-1.4835804	-5.5207738	-0.830874	H	7.5834909	-3.8478727	2.9088293
N	-0.7532913	-2.8423035	-0.4316601	C	-3.2708192	3.3244992	-1.2374699
C	-1.7443909	-4.8800567	0.389441	C	-5.2958745	3.5923862	0.054743
C	-1.3635859	-3.5414108	0.5483018	C	-4.704317	4.6429851	0.7672354
H	-2.2425376	-5.4029211	1.2209729	C	-3.3847467	5.0604963	0.4925785
H	-1.5576556	-3.0047885	1.4909778	C	-2.6859615	4.3824578	-0.5262409
H	6.0083449	4.8642494	-0.4187977	C	6.3257876	0.5206149	0.6128745
H	5.202953	5.2462978	1.1415333	C	4.351689	0.8434244	1.970283
H	4.2173264	4.8263378	-0.2896053	C	4.3886974	2.2142747	1.6889667
H	-1.2095661	6.377501	1.2840747	C	5.3861351	2.7694663	0.8584264
H	-2.2717146	5.9761725	2.6751719	C	6.3528503	1.8938461	0.3271295
H	-2.7634973	7.2486546	1.5196006	H	-2.6977851	2.8280331	-2.0360414

CN6 porphyrin 14 syn-(py)₂

Geometry: PBE/SVP

E = -5449.867438560 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.3104768	0.318248	-3.7620753	H	3.5675314	0.448877	2.635786
C	-1.0773191	0.0478567	-4.3005156	H	3.6201726	2.8722314	2.1298103
C	-0.2313307	-0.3873465	-3.2013883	H	1.9278849	3.8199079	-1.4128332
C	-2.2160937	0.0374701	-2.3363381	H	0.077395	3.6994618	2.5346339
N	-0.9402717	-0.3733376	-2.0252028	C	1.380786	3.3050943	-0.6073895
C	-3.2920379	0.1733995	-1.4229595	C	0.3616839	3.2375778	1.5756237
C	-3.2130954	-0.0914783	-0.0330226	C	1.0028037	1.9643549	-0.772228
C	-4.3433848	-0.0139098	0.8809446	C	0.0233948	1.9001169	1.3229181
C	-3.8702173	-0.345783	2.1242176	N	0.335833	1.2734993	0.1721677
C	-2.4526561	-0.6331578	1.964801	C	1.0542052	3.9573621	0.5907991
N	-2.0831908	-0.4752083	0.6513933	H	-0.520788	1.3056061	2.0742484
C	-1.5879473	-1.0122269	3.0207538	H	1.3364807	5.0109405	0.7555907
C	-0.2066471	-1.3070059	2.8999279	H	1.2492472	1.4187017	-1.697369
C	0.65653	-1.6836179	4.0077447	H	-5.2798101	5.1480115	1.562384
C	1.9016831	-1.9067788	3.4754184	H	7.1435705	2.2940196	-0.3305545
C	1.7919548	-1.676772	2.0420024	C	-2.9557297	-2.2695037	4.7296789
				C	-3.5241822	-2.4144011	6.0055875
				C	-3.3286354	-1.4065078	6.9651176

C	-2.5707817	-0.2670011	6.6454604	H	3.0230797	-1.3356565	4.1012018
C	-2.0135079	-0.1478263	5.3612491	H	0.5541202	-0.9268981	5.1603914
C	2.5720937	0.1026161	-5.2319511	C	-2.0077505	-0.4051347	4.4901903
C	3.1157249	-0.0034887	-6.5235486	Ni	-0.1193798	-0.3775793	-0.0823484
C	2.7545433	-1.0898747	-7.3386322	C	4.3724569	-1.484029	1.7728258
C	1.8558745	-2.0590829	-6.8612042	C	-4.9559809	2.7069439	-1.5574709
C	1.3269688	-1.9279796	-5.5675648	C	-5.1965715	0.5193366	-2.626951
F	3.967823	0.9167125	-6.9846275	C	-6.4560593	0.8748524	-3.1299044
F	2.9306274	1.1485153	-4.476241	C	-6.9779809	2.1460419	-2.8453944
F	3.2677674	-1.20382	-8.5646449	C	-6.2319596	3.0427213	-2.0694135
F	1.5196461	-3.0955171	-7.6343839	C	-4.2218085	3.7208536	-0.7470024
F	0.4823873	-2.8744862	-5.1320913	H	-4.786595	-0.4833236	-2.8308037
F	-1.297043	0.9481826	5.0772161	H	-7.0293591	0.1568806	-3.7391977
F	-2.3914764	0.6896082	7.5606755	H	-7.9645077	2.4460552	-3.2357034
F	-3.8628644	-1.5334911	8.180908	H	-6.6295096	4.0514555	-1.8698826
F	-4.2413019	-3.4977124	6.3169949	C	4.5209949	-2.8262707	2.1864114
F	-3.1510817	-3.2469265	3.8333664	C	5.7464796	-3.3204007	2.65486
C	-2.7520753	6.1913105	1.269534	C	5.4946444	-0.6072936	1.8453436
C	5.4053308	4.2494284	0.5564493	C	6.7243571	-1.1283249	2.3138562
H	-0.6446989	-5.3349204	-2.8782912	C	6.8571957	-2.4644491	2.7139848
H	-0.0343588	-2.9497587	-2.4176678	H	3.6475574	-3.4949858	2.1184804
C	-0.8707396	-4.8930069	-1.8948617	H	5.8331288	-4.3739322	2.9677644
C	-0.525217	-3.5577348	-1.6419712	C	5.4295951	0.8290951	1.4505876
H	-1.7867557	-6.6845893	-1.0471682	H	7.5890867	-0.44875	2.3887309
C	-1.500039	-5.6324757	-0.8829543	H	7.828402	-2.8339378	3.0825463
N	-0.7701148	-2.9491666	-0.4650874	C	-2.8679632	4.0404043	-0.9888035
C	-1.7574909	-4.9999953	0.3420064	C	-4.8877052	4.4294988	0.2806406
C	-1.3757884	-3.660668	0.5057583	C	-4.2253507	5.4024122	1.0393307
H	-2.2524766	-5.5289157	1.1719253	C	-2.8703353	5.7174474	0.8024589
H	-1.5685456	-3.1350193	1.4541242	C	-2.2111297	5.0198952	-0.2294168
H	-1.7131274	6.3888422	0.9292142	C	6.4260338	1.3870052	0.6200553
H	-2.7148064	5.9649026	2.359577	C	4.4095002	1.689563	1.9183455
H	-3.3299564	7.1369314	1.1591223	C	4.3905637	3.043758	1.5637077
H	6.250196	4.5210314	-0.1113866	C	5.3803872	3.5999778	0.724864
H	5.5003573	4.853863	1.487068	C	6.3981667	2.7430499	0.262539
H	4.4622884	4.5730619	0.0589565	H	-2.3223515	3.5295765	-1.797239

CN5 porphyrin 14 syn-(MeS)₂py

Geometry: PBE/SVP

E = -6076.548695210 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.132859	1.0943273	-3.6254351	H	3.6295369	1.2968891	2.5897203
C	-0.9074762	0.8044929	-4.1692848	H	3.583826	3.6887332	1.9529739
C	-0.0775728	0.3166562	-3.0836748	H	-4.7722937	5.9254543	1.8428411
C	-2.0501938	0.7658805	-2.2119719	H	7.1844444	3.1439376	-0.3999396
N	-0.7860714	0.3077088	-1.9035301	C	-2.7825916	-1.5294433	4.8309789
C	-3.1173402	0.9306208	-1.2989701	C	-3.3538275	-1.6781835	6.1050938
C	-3.0318553	0.6479533	0.0830253	C	-3.1522424	-0.6779049	7.0709413
C	-4.1431433	0.7826556	1.009082	C	-2.3849885	0.4569961	6.7588769
C	-3.6678916	0.4385487	2.2473218	C	-1.8225601	0.5806811	5.4767869
C	-2.2676185	0.0952481	2.0719482	C	2.7286389	0.7962693	-5.132866
N	-1.9037988	0.2198063	0.7502368	C	3.260492	0.6847281	-6.4293064
C	-1.4074187	-0.2802415	3.1269529	C	2.8743233	-0.3904435	-7.2471804
C	-0.0294542	-0.5637133	2.9939069	C	1.9601798	-1.3441228	-6.7686199
C	0.8490389	-0.8799688	4.1050236	C	1.4403919	-1.2072686	-5.4719055
C	2.094844	-1.0897116	3.5714726	F	4.1268191	1.590742	-6.8914407
C	1.9670967	-0.9184772	2.1340149	F	3.1161462	1.8281074	-4.3766196
N	0.6690207	-0.5869314	1.8074829	F	3.3790397	-0.5088212	-8.4764446
C	3.0409884	-1.0563356	1.2252561	F	1.5999522	-2.3710012	-7.5441711
C	2.9311599	-0.8665776	-0.1704411	F	0.5765616	-2.1358087	-5.0376996
C	4.0271311	-1.0640728	-1.103099	F	-1.0950465	1.6687273	5.2049032
C	3.5330733	-0.799681	-2.3532904	F	-2.1993432	1.4065931	7.6799139
C	2.138502	-0.4325546	-2.178087	F	-3.6893061	-0.8080914	8.285289
N	1.7909439	-0.4867357	-0.8466274	F	-4.079901	-2.7581044	6.4085639
C	1.2733909	-0.0700833	-3.2343911	F	-2.9868836	-2.4987614	3.928617
H	-4.2127066	0.4343637	3.1995452	C	-2.1615601	6.7627576	1.6310366
H	-5.1563126	1.1040571	0.7405555	C	5.339505	5.0605975	0.3430353
C	-4.4339031	1.4098615	-1.8394934	H	-0.5579421	-7.112302	-4.2738624
H	-3.0151164	1.505271	-4.1307897	C	-0.8053381	-6.6788995	-3.2825329
H	-0.5839234	0.9367851	-5.209091	H	-0.2648791	-7.2528716	-2.4991355
C	1.8157125	-0.1468566	-4.6248746	S	-0.2492598	-4.9540831	-3.3646758
H	4.0687715	-0.8457332	-3.3093313	H	-1.903511	-6.7540362	-3.1270432
H	5.0438593	-1.3703654	-0.8304054	H	0.1266864	-2.344561	-2.3102209
				C	-0.6696875	-4.3159362	-1.7692944
				C	-0.3516768	-2.9603086	-1.532197

H	-1.5490323	-6.1069393	-0.8857678	C	6.5527986	-3.4030586	2.7557957
C	-1.2880837	-5.0505255	-0.7374546	H	3.3054734	-4.2728972	2.1058733
N	-0.6194118	-2.3623229	-0.35872	H	5.4352422	-5.2633409	2.9740672
C	-1.5674378	-4.4103569	0.4868646	C	5.2928087	-0.033723	1.5136286
H	-1.6995509	-7.4042684	1.0755566	H	7.3845211	-1.4206877	2.4598324
C	-1.211254	-3.0513211	0.6320593	H	7.5004789	-3.8233719	3.1312221
H	-3.3320954	-6.8952433	0.4403803	C	-3.1578076	3.3371518	-1.5602356
C	-2.6445667	-6.8692459	1.3132883	C	-5.0995418	3.7417697	-0.1782133
S	-2.3397004	-5.1739754	1.8833396	C	-4.4367382	4.8107788	0.4402272
H	-1.4132259	-2.5083818	1.5693121	C	-3.120919	5.1631127	0.0759408
H	-3.1359695	-7.3802305	2.1670842	C	-2.5034908	4.4135018	-0.9462403
H	6.1881921	5.3348669	-0.3187301	C	6.2991696	0.4820488	0.6671082
H	5.3832577	5.7166661	1.2419782	C	4.3220543	0.8679917	2.0040396
H	4.3966333	5.3129249	-0.1931529	C	4.3505684	2.2213924	1.6444151
H	-1.1040024	6.8861363	1.3151451	C	5.3369896	2.7314234	0.7745628
H	-2.16229	6.4923614	2.7113046	C	6.3171989	1.8354084	0.302509
H	-2.6593741	7.7555775	1.5477607	H	-2.6464156	2.7819166	-2.3618049

CN6 porphyrin 14 syn-((MeS)₂py)₂

Geometry: PBE/SVP

E = -7199.680002273 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	-2.2917997	0.2734837	-3.7458796	H	3.5779553	2.8983364	2.0478354
C	-1.0372514	0.0567687	-4.2582417	S	1.9441608	4.2188243	-2.027738
C	-0.194518	-0.3334189	-3.1396775	S	0.0770473	3.9081914	3.2962297
C	-2.2089642	0.0213196	-2.3146979	C	1.2434243	3.4190827	-0.6076232
N	-0.9264075	-0.3436297	-1.9773603	C	0.431815	3.2884231	1.6730694
C	-3.2922103	0.1772086	-1.4153527	C	0.8816636	2.0620873	-0.7588361
C	-3.2225881	-0.0355115	-0.0168213	C	0.0895064	1.9417699	1.4185712
C	-4.3551335	0.0959118	0.8881705	N	0.3169246	1.356459	0.2326162
C	-3.8936648	-0.2019996	2.1443006	C	1.0185902	4.0394496	0.6360549
C	-2.4813679	-0.5224041	2.0018223	H	-0.3758026	1.3218104	2.2014216
N	-2.1020575	-0.4129985	0.686437	H	1.2913304	5.0917227	0.794133
C	-1.6330997	-0.8964689	3.072555	H	1.0558986	1.5353464	-1.7104864
C	-0.2581557	-1.2247514	2.9669198	C	0.9382965	5.5073957	3.3236811
C	0.5855403	-1.6089186	4.0865641	C	2.0452826	5.9579989	-1.5138441
C	1.831782	-1.8598106	3.5697442	H	-4.9519306	5.3798953	1.2331699
C	1.7427956	-1.6375596	2.1336626	H	7.106205	2.2021351	-0.3765197
N	0.4674555	-1.2437449	1.8004455	H	0.8208503	5.8862628	4.3602855
C	2.826644	-1.7947526	1.2336963	H	0.4820279	6.242047	2.6254478
C	2.7602309	-1.5649688	-0.1627994	H	1.0482171	6.3591036	-1.2289209
C	3.8703031	-1.7729371	-1.0810767	H	2.4093685	6.5063084	-2.407501
C	3.4171377	-1.4399837	-2.3312296	C	-3.0348022	-2.0951018	4.7943544
C	2.0262132	-1.0429926	-2.1753156	C	-3.6045718	-2.2120854	6.0725808
N	1.6540199	-1.1310618	-0.8562029	C	-3.3902687	-1.1953502	7.0184362
C	1.1824105	-0.6525919	-3.2434172	C	-2.6123106	-0.0740624	6.6831835
H	-4.4589291	-0.2030764	3.0847	C	-2.051667	0.0174563	5.3977725
H	-5.3732371	0.3773548	0.5937477	C	2.587649	0.5552483	-4.9547287
C	-4.6292149	0.5509432	-1.9920292	C	3.1611392	0.6785196	-6.2307448
H	-3.1956234	0.5827243	-4.2851274	C	2.9508629	-0.3342876	-7.1816903
H	-0.7114087	0.1576737	-5.3008152	C	2.1730476	-1.4579847	-6.8541626
C	1.7996617	-0.5554764	-4.600659	C	1.6078058	-1.5555075	-5.5713001
H	3.9703743	-1.4753446	-3.2781289	F	3.8972199	1.7471782	-6.5503777
H	4.866753	-2.134523	-0.8009981	F	2.7966801	1.5362747	-4.0677401
H	2.7341979	-2.1693335	4.1109145	F	3.489822	-0.2265947	-8.397976
H	0.2668722	-1.6811824	5.1337228	F	1.9816569	-2.4198705	-7.7620304
C	-2.2472359	-0.9866634	4.43204	F	0.8716723	-2.6353682	-5.2804642
Ni	-0.2261903	-0.7795517	-0.0857625	F	-1.3138602	1.0948538	5.1010227
C	4.128002	-2.2942185	1.7950124	F	-2.4165951	0.8915531	7.58625
C	-5.1939033	1.8508605	-1.8449685	F	-3.9254087	-1.2970331	8.2369505
C	-5.3725049	-0.4482307	-2.6574936	F	-4.34125	-3.2783274	6.3985466
C	-6.6556447	-0.1954701	-3.1632976	F	-3.2497183	-3.079085	3.9120235
C	-7.2224553	1.0780688	-3.0020985	C	-2.3853481	6.2722261	0.7898696
C	-6.4946229	2.082716	-2.3506366	C	5.3129082	4.1726789	0.3245466
C	-4.4692603	2.9730011	-1.1824197	H	2.7726257	6.1064463	-0.6867549
H	-4.927783	-1.4517611	-2.7594669	H	2.0220579	5.3894477	3.106298
H	-7.213789	-0.9961143	-3.6759943	H	-0.6051429	-7.6570755	-4.3190775
H	-8.2305177	1.2949906	-3.3926977	C	-0.8817808	-7.2223401	-3.3361183
H	-6.9276222	3.091643	-2.248024	H	-0.3722817	-7.8011258	-2.5355069
C	4.208135	-3.6468831	2.194143	S	-0.3118494	-5.5009218	-3.3946745
C	5.402743	-4.203344	2.6728911	H	-1.9849758	-7.2905602	-3.2158864
C	5.2908277	-1.4749791	1.8941169	H	0.0488101	-2.9034039	-2.3235746
C	6.4892457	-2.0577054	2.3692349	C	-0.7819913	-4.8643763	-1.8109718
				C	-0.4626995	-3.5109395	-1.5601954

H	-1.7027598	-6.6511058	-0.9585914
C	-1.4392427	-5.5963351	-0.8019644
N	-0.7635197	-2.9061455	-0.4009873
C	-1.7528341	-4.9517998	0.411444
H	-1.918653	-7.942818	1.0063491
C	-1.3915983	-3.5942235	0.5645453
H	-3.5295141	-7.4316752	0.3216525
C	-2.8684002	-7.4037103	1.2147601
S	-2.5743709	-5.7070752	1.786305
H	-1.6219452	-3.0524204	1.4954961
H	-3.3862334	-7.9104764	2.0554401
H	-1.5834537	6.707894	0.1536721
H	-1.9035019	5.8837492	1.7187003
H	-3.0697744	7.0943062	1.0931935
H	6.3274227	4.538959	0.0559181
H	4.9020725	4.8415707	1.1130367
H	4.6673997	4.285761	-0.5789585

Pyridine (py)

Geometry: PBE/SVP

E = -248.2221741350 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	0.6118239	0.5111187	-1.0266528
C	-0.3875926	0.4227427	1.1664108
C	0.2621633	-0.8424132	-1.1756394
C	-0.6874329	-0.9267383	0.9103533
N	-0.3738957	-1.5561896	-0.2331577
C	0.2782476	1.1573363	0.1734313
H	-1.211036	-1.5337268	1.6738252
H	0.5337186	2.2185383	0.3327126
H	0.5106359	-1.3804409	-2.1107202
H	1.1348366	1.045234	-1.8369249
H	-0.6714687	0.8845387	2.1263618

3,5-bismethylsulfanylpyridine ((MeS)₂py)

Geometry: PBE/SVP

E = -1123.131226601 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

S	1.1057596	-0.0696067	-2.6093935
S	-1.1992583	-0.2852231	2.5522804
C	0.2789245	-0.8328603	-1.2409828
C	-0.7105245	-0.9248697	0.974279
C	-0.0769461	-2.1959631	-1.3881359
C	-1.0144913	-2.2835754	0.7135258
N	-0.7040532	-2.8922486	-0.4350944
C	-0.0488641	-0.1895757	-0.030102
H	-1.5328955	-2.8926574	1.4783721
H	0.2061609	0.867432	0.1279402
H	0.1636353	-2.7342067	-2.3247546
C	-0.6684574	1.4487063	2.4906819
C	1.4186916	1.6202633	-2.0272336
H	-0.9673974	1.8843234	3.4667202
H	-1.1809067	2.009003	1.6789749
H	0.4745411	2.1703891	-1.8225168
H	1.950069	2.1263155	-2.8598257
H	2.0718399	1.6325798	-1.1279924
H	0.4341726	1.5417741	2.3832572

Methane (CH₄)

Geometry: PBE/SVP

E = -40.50065953541 Hartree (B3LYP/def2-TZVP)

C	0.0000305	-0.000029	-0.000006
H	1.1100277	-0.0000476	0.0000037
H	-0.3700404	0.5294858	-0.9027259
H	-0.3700466	0.5170391	0.9098953
H	-0.3699711	-1.0464484	-0.0071671

XII. References

- Song, Y.; Haddad, R. E.; Jia, S.-L.; Hok, S.; Olmstead, M. M.; Nurco, D. J.; Schore, N. E.; Zhang, J.; Ma, J.-G.; Smith, K. M.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J.-C.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A. Energetics and Structural Consequences of Axial Ligand Coordination in Nonplanar Nickel Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1179–1192.
- Barkigia, K. M.; Renner, M. W.; Furenid, L. R.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Fajer, J. Crystallographic and EXAFS studies of conformationally designed nonplanar nickel(II) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3627–3635.
- Zhang, X.; Wasinger, E. C.; Muresan, A. Z.; Attenkofer, K.; Jennings, G.; Lindsey, J. S.; Chen, L. X. Ultrafast Stimulated Emission and Structural Dynamics in Nickel Porphyrins. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11736–11742.
- Jentzen, W.; Simpson, M. C.; Hobbs, J. D.; Song, X.; Ema, T.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Veyrat, M. Ruffling in a Series of Nickel(II) meso-Tetra-substituted Porphyrins as a Model for the Conserved Ruffling of the Heme of Cytochromes c. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085–11097.
- Haddad, R. E.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J.-C.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A. Origin of the Red Shifts in the Optical Absorption Bands of Nonplanar Tetraalkylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253–1268.
- Solis, B. H.; Maher, A. G.; Dogutan, D. K.; Nocera, D. G.; Hammes-Schiffer, S. Nickel phlorin intermediate formed by proton-coupled electron transfer in hydrogen evolution mechanism. *Proc Natl Acad Sci USA* **2016**, *113*, 485.
- Han, Y.; Fang, H.; Jing, H.; Sun, H.; Lei, H.; Lai, W.; Cao, R. Singly versus Doubly Reduced Nickel Porphyrins for Proton Reduction: Experimental and Theoretical Evidence for a Homolytic Hydrogen-Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5457–5462.
- Kadish, K. M.; Lin, M.; Caemelbecke, E. V.; De Stefano, G.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Nelson, N. Y.; Krattinger, B.; Muzzi, C. M.; Jaquinod, L.; Xu, Y.; Shyr, D. C.; Smith, K. M.; Shelnutt, J. A. Influence of Electronic and Structural Effects on the Oxidative Behavior of Nickel Porphyrins. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6673–6687.
- Naklicki, M. L.; White, C. A.; Plante, L. L.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. Metal–Ligand Coupling Elements and Antiferromagnetic Superexchange in Ruthenium Dimers. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1880–1885.

10. Piguet, C. Paramagnetic Susceptibility by NMR: The "Solvent Correction" Removed for Large Paramagnetic Molecules. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
11. Evans, D. F. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
12. Thies, S.; Bornholdt, C.; Köhler, F.; Sönnichsen, F. D.; Näther, C.; Tuzcek, F.; Herges, R. Coordination-Induced Spin Crossover (CISCO) through Axial Bonding of Substituted Pyridines to Nickel-Porphyrins: -Donor versus - Acceptor Effects. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
13. Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. Diamagnetic susceptibility exaltation in hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1991–1998.
14. Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH: Weinheim, New York, 1993.
15. Wiberg, N.; Krieger-Hauwede, M.; Chang, J.-H. *Anorganische Chemie (Band 1 und 2)*, 103rd ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, New York, 2016; Vol. 103.
16. Azuah, R. T.; Kneller, L. R.; Qiu, Y.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Brown, C. M.; Copley, J. R. D.; Dimeo, R. M. DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **2009**, *114*, 341–358.
17. Dommaschk, M.; Schütt, C.; Venkataramani, S.; Jana, U.; Näther, C.; Sönnichsen, F. D.; Herges, R. Rational design of a room temperature molecular spin switch. The light-driven coordination induced spin state switch (LD-CISS) approach. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17395–17405.
18. TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
19. Von Arnim, M.; Ahlrichs, R. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
20. Treutler, O.; Ahlrichs, R. Efficient molecular numerical integration schemes. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
21. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
22. Dirac, P. A. M.; Fowler, H. R. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1929**, *123*, 714–733.
23. Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *PR* **1951**, *81*, 385–390.
24. Peng, D.; Middendorf, N.; Weigend, F.; Reiher, M. An efficient implementation of two-component relativistic exact-decoupling methods for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105.
25. Armbruster, M. K.; Weigend, F.; van Wüllen, C.; Klopper, W. Self-consistent treatment of spin-orbit interactions with efficient Hartree-Fock and density functional methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756.
26. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
27. Sierka, M.; Hogeckamp, A.; Ahlrichs, R. Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
28. Weigend, F. A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
29. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
30. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials (Chem. Phys. Letters 240 (1995) 283-290). *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
31. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
32. Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
33. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
34. Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
35. Weigend, F.; Häser, M. RI-MP2: first derivatives and global consistency. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.

36. Häser, M.; Ahlrichs, R. Improvements on the direct SCF method. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
37. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
38. von Arnim, M.; Ahlrichs, R. Geometry optimization in generalized natural internal coordinates. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183–9190.
39. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
40. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
41. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
42. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
43. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
44. Haase, F.; Ahlrichs, R. Semidirect MP2 gradient evaluation on workstation computers: The MPGRAD program. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907–912.
45. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
46. Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
47. Kim, D.; Su, Y. O.; Spiro, T. G. Resonance Raman frequencies and core size for low- and high-spin nickel porphyrins. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3988–3993.
48. Walker, F. A.; Benson, M. Entropy, enthalpy, and side arm porphyrins. 1. Thermodynamics of axial ligand competition between 3-picoline and a series of 3-pyridyl ligands covalently attached to zinc tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5530–5538.
49. Reed, C. A.; Mashiko, T.; Bentley, S. P.; Kastner, M. E.; Scheidt, W. R.; Spertalian, K.; Lang, G. The missing heme spin state and a model for cytochrome *c*'. The mixed $S = 3/2$, $5/2$ intermediate spin ferric porphyrin: perchlorato(meso-tetraphenylporphinato)iron(III). *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2948–2958.
50. Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
51. STOE (2008). X-Area, X-R; X-SHAPE, D. G., Stoe & Cie.
52. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
53. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
54. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 9–18.
55. Féau, C.; Klein, E.; Kerth, P.; Lebeau, L. Preparation and Optical Properties of Novel 3-Alkoxy-carbonyl Aza- and Diazacoumarins. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 3033–3045.
56. Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tuzek, F.; Herges, R. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* **2011**, *331*, 445–448.
57. Rohand, T.; Dolusic, E.; Ngo, T. H.; Maes, W.; Dehaen, W. Efficient synthesis of aryldipyrromethanes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrromethanes. *ARKIVOC* **2007**, (x), 307–324.
58. Lee, C.-H.; S. Lindsey, J. One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
59. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
60. Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.

61. Han, C.-C.; Balakumar, R. Mild and efficient methods for the conversion of benzylic bromides to benzylic thiols. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8255–8258.
62. Peters, M. K.; Herges, R. Insertion of Ni(I) into Porphyrins at Room Temperature: Preparation of Ni(II)porphyrins, and Ni(II)chlorins and Observation of Hydroporphyrin Intermediates. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3177–3182.
63. Heitmann, G.; Dommaschk, M.; Löw, R.; Herges, R. Modular Synthetic Route to Monofunctionalized Porphyrin Architectures. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5228–5231.
64. Dommaschk, M.; Näther, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Perfluorinated Porphyrins for Improved Spin Switching. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.

10.5 Supporting Information zum Artikel: Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces

Supplementary Information: Reversible Coordination-Induced Spin-State Switching in Complexes on Metal Surfaces

Alexander Köbke,¹ Florian Gutzeit,² Fynn Röhrich,² Alexander Schlimm,³ Jan Grunwald,³
Felix Tuczek,³ Michal Studniarek,⁴ Fadi Choueikani,⁵ Edwige Otero,⁵ Philippe Ohresser,⁵
Sebastian Rohlf,¹ Sven Johannsen,¹ Florian Diekmann,¹ Kai Rossnagel,¹ Torben Jasper-Tönnies,¹
Christian Näther,³ Rainer Herges,^{2*} Richard Berndt,¹ and Manuel Gruber^{1*}

¹Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany

²Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

³Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany

⁴Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland

⁵Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

I.	Fraction of coordinated molecules in solution.....	2
II.	DFT calculations	2
III.	Additional XA and XMCD spectra	3
IV.	Multiplet calculations.....	4
V.	Additional dI/dV spectra of Me-O-Hc/Ag(111)	4
VI.	Switching of O-Hc on Ag(111)	4
VII.	Methods and Equipment	5
VIII.	Synthesis	7
IX.	Crystal structure determinations	13
X.	NMR spectra.....	15
XI.	References	27

I. Fraction of coordinated molecules in solution

The nuclear magnetic resonance (NMR) of the β pyrrole protons in the porphyrin is mostly sensitive to the Ni^{2+} spin state. The NMR shifts of the NiTPPF_{10} (**4**) ($\delta = 8.7$ ppm) and the S-Hc (**3**) ($\delta = 49.5$ ppm) complexes are respectively used as references for the shift of the compounds in the low-spin (LS) and high-spin (HS) states (Figure S1).^{35–37} O-Hc (**1**) and Me-O-Hc (**2**) exhibit intermediate shifts ($\delta = 15.9$ ppm and $\delta = 31.9$ ppm), which reflect a dynamic equilibrium between the CN5 (HS) and CN4 (LS) states. The exchange in the dynamic equilibrium is fast compared to the NMR timescale (ms range). From the averaged NMR shifts, we estimate the fraction of CN5 (HS) molecules to be 18% (O-Hc **1**) and 57% (Me-O-Hc **2**) at room temperature (298 K) in toluene- d_8 (Figure S1). We obtained similar estimates from UV-vis spectroscopy (not shown).^{35–37}

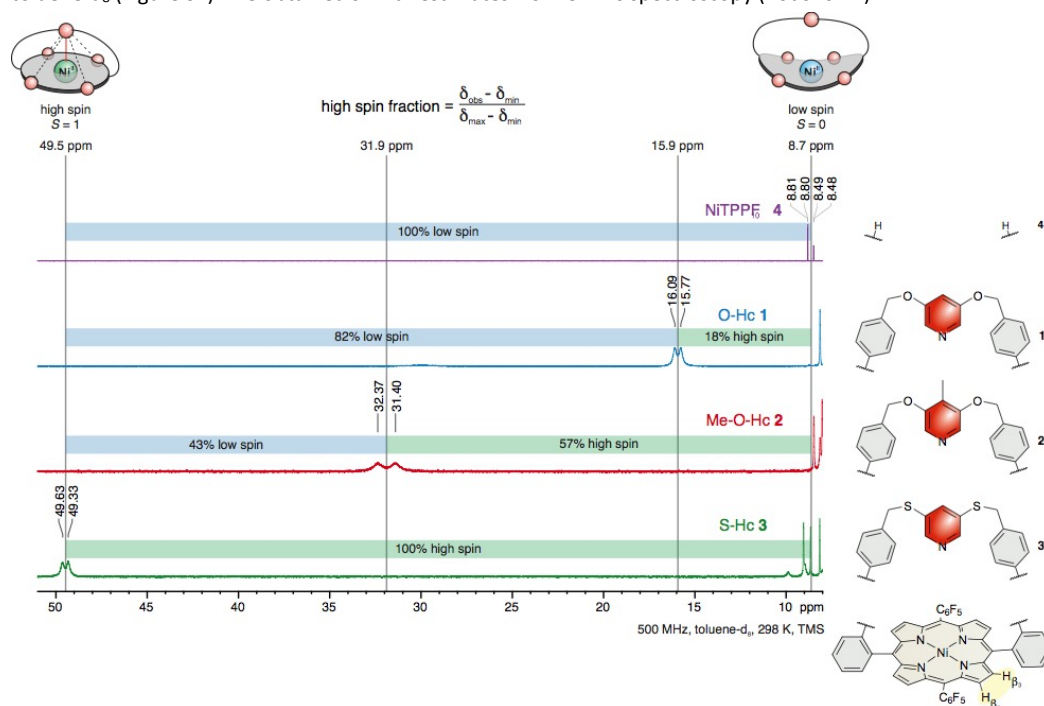


Figure S1: Determination of the fraction of high spin (HS) complexes in the dynamic equilibrium via the shift of the β pyrrole protons of 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (O-Hc) (**1**), 5,15-(2'-(4''-(4'''-methylpyridin-3''',5'''-ylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (Me-O-Hc) (**2**), 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-sulphonylmethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (S-Hc) (**3**) and 5,15-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-10,20-bisphenyl-Ni(II)porphyrin (NiTPPF_{10}) (**4**).

II. DFT calculations

For the DFT calculations presented here, we used a similar approach as Ref. 38, which previously described Ni^{2+} porphyrins complexes and their axial coordination by density functional theory (DFT) methods.³⁸ TURBOMOLE 7.2 (Refs.39–41) was used and all calculations were performed using the multipole accelerated resolution of identity method (MARIJ).⁴² The geometries of the Ni porphyrin complexes were optimized with the functional PBE and the SVP basis set.^{43,44} A self-consistent calculation was then performed using the hybrid functional B3LYP with the triple-zeta basis set def2 TZVP (without further optimization).⁴⁵

a) Highest occupied molecular orbitals of Me-O-Hc

The calculated HOMOs of Me-O-Hc in the LS and HS states (Figure S2) are predominantly located at the porphyrin base, which in turns explains why the Hc compounds with different straps have similar spin-state dependent HOMO energies.

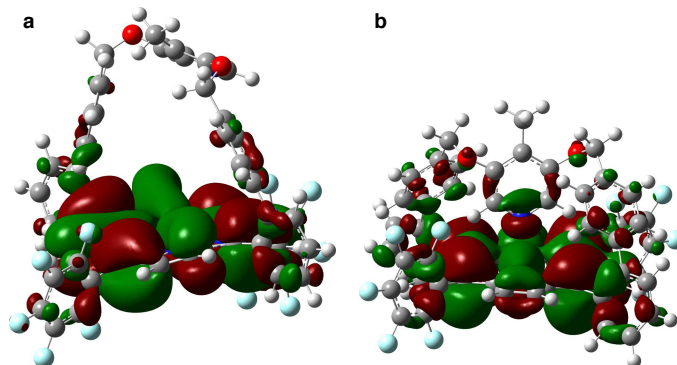


Figure S2: Calculated HOMO of **a** LS and **b** HS Me-O-Hc. The contour represents an isosurface of the electron density. Its color expresses the sign of the wave function.

b) Comparison of experimental and calculated HOMO-LUMO gap

The reduction of the HOMO-LUMO gap observed experimentally upon switching the Hc complexes from LS to HS is corroborated by the gas-phase DFT calculations (Table S1). A quantitative comparison is not possible as DFT is known to underestimate the HOMO-LUMO gaps⁴⁶. However, we observe that the 21 % gap underestimation in the HS state is comparable to that in the LS state (16% for Me-O-Hc, see Exp./DFT in Table S1). There is a qualitative agreement between the experimental and DFT data.

	Me-O-Hc			O-Hc		
	Exp. (eV)	DFT (eV)	Exp./DFT	Exp.	DFT	Exp./DFT
LS	3.48	2.87	1.21	3.46	2.87	1.21
HS	3.10	2.67	1.16	3.00	2.67	1.12

Table S1: Experimental and calculated HOMO-LUMO gaps. The experimental values are averages over 5 measurements.

III. Additional XA and XMCD spectra

Figure S3a shows a typical XA spectrum acquired on ~ 0.7 ML S-Hc/Ag(111). For a better comparison with the spectra obtained on powders, a 4th order polynomial background (black line in Figure S3b) was subtracted from the data.

The XMCD spectrum measured on ~ 0.7 ML S-Hc/Ag(111) (red curve) has essentially the same features as the one acquired on S-Hc powder (black curve in Figure S3).

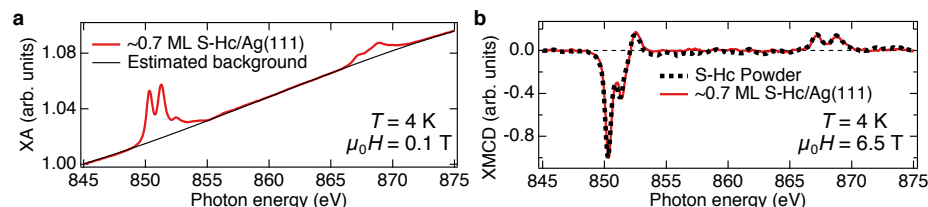


Figure S3: Additional XA and XMCD spectra. **a** XA spectrum acquired on ~ 0.7 ML S-Hc on Ag(111) before background subtraction (red curve). The estimated background is shown in black. **b** Comparison of the XMCD spectra acquired on ~ 0.7 ML S-Hc on Ag(111) to that obtained on S-Hc powder. The minimum of each spectrum is scaled to -1 to simplify comparison.

IV. Multiplet calculations

To independently check the interplay between structural changes (coordination number) and electronic properties (spin state), we performed multiplet calculations using the MultiX software.⁴⁷ The partial charges (Mulliken analysis) and the positions of the five N atoms relative to the Ni ion center were retrieved from the DFT calculations and used as an input for the multiplet calculations. We assumed that the Ni-P and O-Hc (Me-O-Hc and S-Hc) complexes are in the CN4 (CN5) state. The spectra shown in Figure S4 result from a global minimization of the root-mean-square deviation. That is, the adjustable parameters are identical for the different spectra, except for the Coulomb-interaction and spin-orbit scales of the valence electrons, which were allowed to be different for CN5 and CN4 states. A good agreement is found between the simulated and the experimentally measured XA spectra (Figure S4).

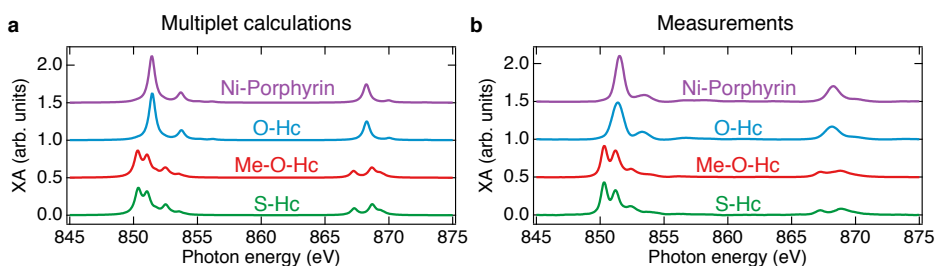


Figure S4: Results of multiplet calculations. **a** Simulated and **b** experimental XA spectra. The experimental spectra shown are the same as in Fig. 2 of the manuscript, i.e., acquired on powders at 4 K.

V. Additional dI/dV spectra of Me-O-Hc/Ag(111)

Figure S5 shows that the different apparent heights (difference of up to 80 pm) observed for the pristine LS Me-O-Hc on Ag(111) has no significant influence on the HOMO energy. Indeed, difference in HOMO energies of up to 50 meV is measured, which is negligible compared to the HOMO shift of ~ 700 meV occurring upon switching from the LS to the HS state.

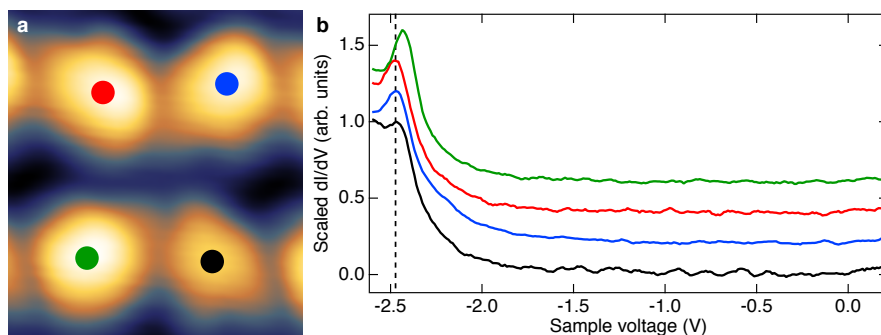


Figure S5: Influence of the apparent height on the HOMO energy. **a** Topograph (1 V, 10 pA, 3 nm wide) of four Me-O-Hc molecules with the commonly observed apparent heights. The apparent-height difference reaches 80 pm. **b** dI/dV spectra acquired over the locations indicated in **a**. For visibility, the spectra have their amplitude normalized to 1 and are vertically shifted for clarity. A tip lift of 200 pm was performed upon opening the current feedback loop (200 mV, 10 pA).

VI. Switching of O-Hc on Ag(111)

O-Hc molecules on Ag(111) form a regular superstructure as shown in Figure S6a. Like Me-O-Hc on Ag(111), the molecules adsorb on their porphyrin base with the bridge pointing away from the surface, leading to an apparent height of approximately 600 pm in the pristine state. The molecules can be reversibly switched between the pristine CN4 LS and CN5 HS states (Figure S6b), using similar conditions as for Me-O-Hc/Ag(111).

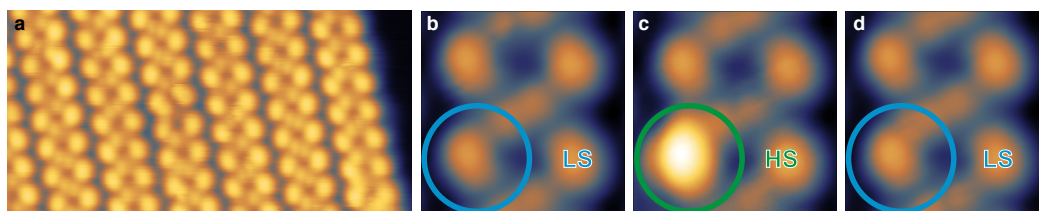


Figure S6: Spin and coordination switching of O-Hc on Ag(111). **a** Overview STM topograph (1 V, 5 pA, 20 nm wide) exhibiting a regular arrangement of the molecules. The color scale ranges over 620 pm. **b-d** Reversible switching of a single molecule between the CN4 LS and CN5 HS states. The switched molecule appears 150 pm higher. Image parameters: 1 V, 5 pA, 3 nm wide.

VII. Methods and Equipment

The reaction mixtures were heated in silicon oil baths and the temperature was controlled in the heating bath. For cooling to 0 °C, a mixture of deionized water and ice was used. For cooling to -78 °C, a mixture of acetone and dry ice was used.

Solvents and reagents

N,N-Dimethylformamide indicated with 'dry' was purchased from Acros Organics as 'extra dry, over molecular sieve' and was used as purchased. Diethyl ether indicated with 'dry' was refluxed over sodium and distilled under nitrogen atmosphere. All other solvents were purchased as technical grade and purified by distillation. All reactants were purchased from commercial sources and used without further purification.

Column chromatography

Column chromatography was carried out on Merck silica gel 60 (0.040 mm to 0.063 mm). Analytical TLC was carried out on Machery-Nagel ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 precoated aluminum foil plates and evaluated with ultraviolet light (254 nm and 366 nm). Automated flash column chromatography was performed with a Biotage® Isolera One using silica gel cartridges Biotage® SNAP Ultra Cartridge HP-Sphere 25 g or 50 g.

Melting points

Melting points were measured with a Büchi Melting Point M 560 in one-sided open tubes and are given in °C, the values are uncorrected.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy

NMR spectra were measured on a Bruker DRX 500 or a Bruker AV 600 spectrometer. ¹H NMR spectra were recorded at 500 MHz or 600 MHz in the following solvents: Deuterated chloroform (CDCl₃) and (CD₃)₂CO. The signal of the residual protons were used as internal reference (CHCl₃: δ = 7.26 ppm, (CD₃)₂CO: δ = 2.05 ppm). Samples infused with tetramethyl silane (TMS) as internal standard (TMS: δ = 0.00 ppm) are indicated. CDCl₃ was filtrated through basic aluminum oxide prior to use to remove acid and improve consistency. Trifluoroacetic acid (TFA) was added to solutions of the Ni(II)porphyrins **1** and **2** to obtain fully resolved diamagnetic spectra. The addition of TFA is indicated at the spectrum. Chemical shifts in ¹H NMR are given part per million (ppm) on the δ scale, signal form is given as follows: chemical shift in ppm (multiplicity, coupling constant(s) *J* in Hz, number of nuclei). Multiplicity is given as: s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet of doublets, td = triplet of doublets, m = multiplet. ¹³C NMR was realized on the spectrometers given above at 126 MHz and 151 MHz, as internal reference served the central resonance of the solvents (CDCl₃: δ = 77.16 ppm, (CD₃)₂CO: δ = 29.84 ppm). Even though all experiments were conducted with high standards, not all expected ¹³C NMR signals were observable due to coupling (¹⁹F in *meso* C₆F₅ substituents) or fast relaxation (β and *meso* carbon atoms, especially in free base porphyrins). For the assignment of each signal standard 2D-spectra (COSY, HSQC, HMBC) were recorded and evaluated. ¹⁹F NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 MHz at 471 MHz, for which no internal reference was used, multiplicity, coupling constants (*J*) and number of nuclei are given identical to ¹H NMR.

Fourier transform infrared spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was carried out on the Perkin Elmer Spektrum 100 equipped with an attenuated total reflection unit (ATR). The signals are given as follows: wavenumber / cm^{-1} (relative intensity). The relative intensity is given as vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, br = broad.

Mass spectrometry

Mass spectrometry (MS) was carried out on the Joel AucCTOF 4GCV mass spectrometer (high resolution (HR) and low resolution (LR)) after electron ionization (EI) at 70 eV.

Elemental analysis

Elemental analysis (EA) was carried out on Elementar Vario Micro Cube to measure the contained amounts of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur. The elemental composition, calculated and found, are given in % for each of the four elements.

Single crystal X-ray diffraction analysis

Data collections were performed with an imaging plate diffraction system IPDS-2 from STOE & CIE using Mo- K_{α} -radiation. For O-Hc **1** a numerical absorption correction was applied using programs X-RED and X-SHAPE of the program package X-Area (min/max transmission: 0.8768/0.9598).⁴⁸ The structure solution was performed with SHELXT⁴⁹ and structure refinement was done against F^2 using SHELXL-2014.⁵⁰ All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometries (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. In O-Hc **1** one of the two dichloromethane molecules is disordered and was refined using a split model. The crystal structure of Me-O-Hc freebase **11** contains a solvent molecule, presumably methanol, that is disordered and for which no reasonable split model was found. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using Squeeze in Platon.⁵¹ The asymmetric unit of Me-O-Hc **2** (CN4) contains an additional dichloromethane solvate molecule that is not fully occupied and some methanol molecules, that are completely disordered and for which no reasonable split model was found. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using Squeeze in Platon. The asymmetric unit of Me-O-Hc **2** (CN5) contain one pyridine solvate molecule that is located on a crystallographic mirror plane.

Selected crystal data and results of the structure refinements are given in Table S2, selected bond lengths and angles in Table S3 and ORTEP plots can be found in *Figure S8*.

CCDC-1896266 (O-Hc **1**), CCDC-1896268 (Me-O-Hc freebase **11**), CCDC-1896269 (Me-O-Hc **2**, CN4) and CCDC-1896267 (Me-O-Hc **2**, CN5), contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

VIII. Synthesis

General synthetical approach

The synthesis of the porphyrins **1** and **2** were achieved by a recently published approach for the synthesis of porphyrin **3**, which is described elsewhere.³⁵ A schematic overview is shown in Figure S7.

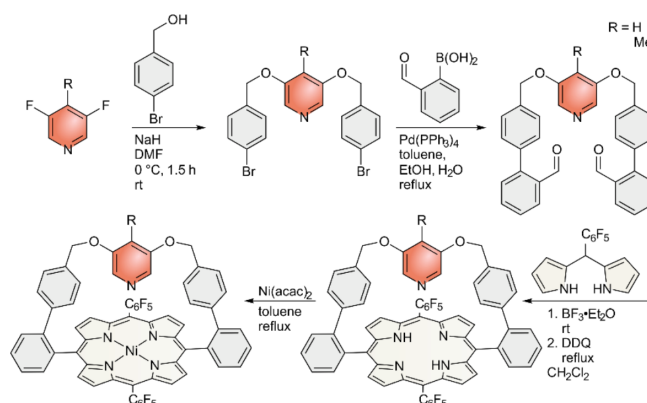
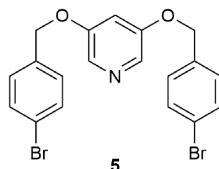


Figure S7: Schematic overview for the synthesis of the porphyrins **1** and **2**. The synthesis was achieved in **5** (for **1**) and **6** (for **2**) steps with overall yields of 2.2 % and 0.4 %.

The methylation of 3,5-difluoropyridine via *para*-lithiation was achieved by application of the conditions of Chambers *et al.*⁵²

Synthesis of the O-Hc **1**Synthesis of 3,5-bis-(4'-bromophenylmethoxy) pyridine (**5**)

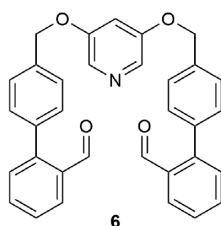
Under nitrogen atmosphere sodium hydride (60 % in mineral oil) (1.12 g, 28.0 mmol) was suspended in dry *N,N*-dimethylformamide (DMF) at 0 °C. 4-Bromobenzylalcohol (5.16 g, 27.6 mmol) was added slowly and stirred until bubbling stopped. 3,5-Difluoropyridine (1.00 mL, 11.0 mmol) was added, the suspension was stirred at 0 °C for 10 minutes, warmed to 40 °C and stirred for additional 22 h. Water (150 mL) was added to the suspension, 1 M hydrochloric acid was added until the layers separated, and the mixture was then neutralized by the addition of solid sodium hydrogen carbonate. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane (200 mL). The combined organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The solid was separated by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge HP-Sphere 50 g, cyclohexane / ethyl acetate, 4:1 → 1:4, $R_f(4:1) = 0.06$). The product was obtained as a colorless, crystalline solid (3.68 g, 8.22 mmol, 74%).



MP: 116.4 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ = 8.02 (d, J = 2.5 Hz, 2 H), 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 6.81 (t, J = 2.5 Hz, 1 H), 5.02 (s, 4 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ = 155.5, 135.1, 132.0, 130.8, 129.2, 122.4, 108.8, 69.9 ppm; **FT-IR**: (ATR): ν = 3062.3 (w), 3012.8 (w), 2902.8 (w), 2870.4 (w), 1598.1 (s), 1486.2 (s), 1458.1 (m), 1439.5 (vs), 1408.5 (m), 1374.9 (m), 1300.6 (m), 1259.6 (s), 1242.5 (m), 1208.3 (m), 1183.6 (vs), 1168.1 (s), 1110.0 (w), 1060.7 (m), 1009.8 (s), 930.7 (m), 48.1 (s), 799.3 (vs), 762.1 (w), 708.9 (s), 631.1 (w), 571.4 (w), 474.3 (vs), 416.7 (w), 405.2 (m) cm⁻¹; **LRMS**: (EI): 447.0 (4) [M]⁺, 184.9 (1) [M-C₁₂H₉BrNO]⁺, 167.0 (100) [M-C₁₂H₉BrNO₂]⁺, 90.0 (28) [M-C₁₂H₉Br₂NO₂]⁺; **HRMS**: (EI): Calculated for C₁₉H₁₅Br₂NO₂: 446.9470. Found m/z 446.9465; **EA**: Calculated for C₁₉H₁₅Br₂NO₂: C 50.81, H 3.37, N 3.12. Found C 50.76, H 3.51, N 3.06.

Synthesis of 3,5-bis-(4'-(2-formylphenyl)-phenylmethoxy) pyridine (6)

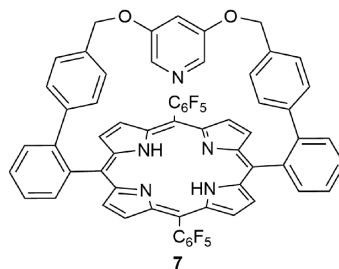
Under nitrogen atmosphere 3,5-bis-(4'-(2-formylphenyl)-phenylmethoxy) pyridine (**5**) (6.00 g, 13.4 mmol) and 2-formylphenyl boronic acid (4.42 g, 29.4 mmol) were dissolved in toluene (260 mL) and ethanol (80 mL). Potassium carbonate was dissolved in water (60 mL) and added dropwise to the solution. The suspension was purged by nitrogen bubbling for 30 minutes. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (620 mg, 540 μmol) was added and the suspension was stirred under reflux for 14 h. Water (250 mL) was added and the aqueous layer was extracted with chloroform (250 mL) twice. The combined organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The pale-yellow solid was washed with acetone. The product was obtained as a colorless solid (5.93 g, 11.9 mmol, 89 %).

**6**

MP: 151.2 °C; **¹H NMR** (500 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K) δ = 9.98 (d, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 8.07 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.97 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.74 (dt, *J* = 7.5 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H), 7.59 (td, *J* = 7.6 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 7.54 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.2 Hz, 2 H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H), 7.21 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 5.33 (s, 4 H); **¹³C NMR** (126 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K) δ = 192.0, 156.7, 146.2, 138.6, 137.8, 134.8, 134.5, 131.8, 131.5, 131.2, 128.9, 128.7, 128.2, 108.9, 70.6; **FT-IR:** (ATR): ν = 3022.6 (w), 2844.3 (w), 2750.1 (w), 1979.9 (w), 1686.2 (s), 1580.5 (s), 1441.1 (m), 1385.3 (m), 1297.9 (s), 1255.8 (m), 1178.0 (vs), 1036.6 (m), 1010.6 (s), 847.0 (m), 831.9 (s), 817.1 (s), 759.0 (vs), 699.8 (m), 653.8 (s), 629.1 (m), 546.8 (m), 476.3 (m), 449.2 (m), 427.9 (m), 417.5 (m), 404.6 (m) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 499.2 (4) [M]⁺, 442.2 (7) [M-C₂H₂O₂]⁺, 195.1 (100) [M-C₁₉H₁₄NO₃]⁺, 167.1 (95) [M-C₂₀H₁₄NO₄]⁺, 165.1 (60) [M-C₂₀H₁₆NO₄]⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₃₃H₂₅NO₄: 499.1784. Found *m/z* 499.1778; **EA:** Calculated for C₃₃H₂₅NO₄: C 79.34, H 5.04, N 2.80. Found C 77.90, H 5.11, N 2.80.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(3'''',5'''-pyridinyl)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H porphyrin (7)

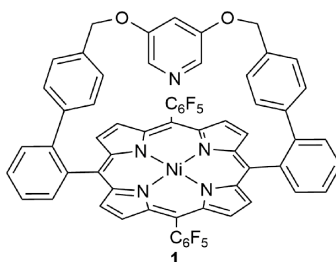
Under nitrogen atmosphere 3,5-bis-(4'-(2-formylphenyl)-phenylmethoxy) pyridine (**6**) (2.90 g, 5.86 mmol) was dissolved in dichloromethane (1.5 L). The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 minutes and boron trifluoride diethyl etherate (0.99 mL, 7.89 mmol) was added. 2,3,4,5,6-Pentafluorodipyrromethane (3.66 g, 11.7 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL) and added dropwise over 1 h. The solution was stirred at room temperature for 21 h, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinone (DDQ) (3.34 g, 14.7 mmol) was added and the reaction was stirred for another 17 h at room temperature and 7 h under reflux. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in dichloromethane and filtered through Celite®. The filtrate was concentrated, and the residue was separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane, R_f = 0.06). The porphyrin containing fractions were separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane / methanol, 99:1, R_f(49:1) = 0.42). The raw product was recrystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and separated by column chromatography (silica gel, diethyl ether / n-pentane, 4:1, R_f = 0.39). The porphyrin fractions were crystallized from dichloromethane by diffusion of methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as dark red crystals (250 mg, 0.231 mmol, 3.9 %).

**7**

MP: >400 °C decomposition from 327 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 8.86 (d, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 8.64 (d, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 8.38 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.6 Hz, 2 H), 7.90 (td, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 7.82-7.76 (m, 4 H), 7.29 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 6.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 5.58 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 4.55 (s, 4 H), -2.94 (s, 2 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 155.1, 145.3, 140.8, 139.6, 135.8, 134.5, 132.6, 129.9, 129.7, 129.6, 129.3, 129.2, 126.0, 125.3, 120.5, 109.4, 69.8 ppm (unobserved carbon resonances: α pyrrole, 10, 20, C₆F₅); **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = -136.3 (dd, *J* = 24.4 Hz, 7.0 Hz, 2 F), -136.9 (dd, *J* = 24.4 Hz, 7.2 Hz, 2 F), -152.5 (t, *J* = 20.9 Hz, 2 F), -161.9 (td, *J* = 22.5 Hz, 8.3 Hz, 2 F), -162.1 (td, *J* = 22.5 Hz, 8.3 Hz) ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 3315.3 (w), 3053.5 (w), 2362.6 (w), 1751.6 (w), 1650.3 (w), 1588.2 (w), 1515.0 (s), 1496.6 (vs), 1434.7 (m), 1402.2 (m), 1344.7 (m), 1318.8 (m), 1302.2 (m), 1242.6 (w), 1194.7 (w), 1165.7 (s), 1071.7 (m), 1040.7 (s), 984.4 (vs), 920.5 (vs), 842.8 (m), 801.7 (s), 757.5 (vs), 701.8 (s), 658.2 (m), 638.9 (m), 566.0 (m), 520.2 (m), 492.1 (m), 417.4 (m), 402.1 (s) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 1081.3 (100) [M]⁺, 540.6 (19) [M]²⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₆₃H₃₃F₁₀N₅O₂: 1081.2475. Found *m/z* 1081.2452; **EA:** Calculated for C₆₃H₃₃F₁₀N₅O₂: C 69.94, H 3.07, N 6.47. Found C 69.09, H 3.35, N 6.31.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (**1**)

5,15-(2'-(4''-(3''',5'''-pyridinylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H* porphyrin (**7**) (50 mg, 46.7 mmol) and nickel acetylacetonate (Ni(acac)₂) (180 mg, 0.70 mmol) were dissolved in toluene (30 mL) and stirred under reflux for 25 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was filtered through silica gel with diethyl ether. The residue was crystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as dark red crystals (46.2 mg, 40.6 mmol, 87 %).

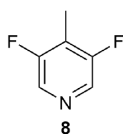


MP: >400 °C decomposition from 327 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA, TMS) δ = 8.76 (d, *J* = 5.0 Hz, 4 H), 8.58 (d, *J* = 5.0 Hz, 4 H), 8.31 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 7.86-7.81 (m, 4 H), 7.73 (td, *J* = 7.6 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.63 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.59 (t, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 4.78 (s, 4 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA) δ = 158.3, 144.1, 143.3, 142.2, 141.9, 138.1, 136.5, 134.2, 132.0, 130.9, 130.2, 129.9, 129.2, 126.1, 126.0, 122.1, 120.0, 118.3, 71.3 ppm (unobserved carbon resonances: 10, 20, C₆F₅); **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = -137.71 to -138.02 (m, 4 F), -152.50 (t, *J* = 20.7 Hz, 2 F), -161.98 (td, *J* = 22.6 Hz, 7.3 Hz, 2 F), -162.19 (td, *J* = 22.6 Hz, 7.3 Hz, 2 F) ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 2344.8 (w), 2177.6 (w), 1584.6 (w), 1518.0 (m), 1489.8 (s), 1431.3 (m), 1349.5 (m), 1166.9 (m), 1077.1 (m), 1061.3 (m), 986.3 (vs), 940.1 (s), 840.4 (m), 800.6 (m), 764.6 (vs), 702.5 (s), 668.8 (m), 533.0 (m), 491.2 (m), 477.8 (m), 4273 (s), 417.7 (s), 405.0 (vs) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 1137.2 (100) [M]⁺, 1028.0 (4) [M-C₅H₃NO₂]⁺, 568.5 (8) [M]²⁺, 514.1 (4) [M-C₅H₃NO₂]²⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₆₃H₃₁N₅O₂F₁₀: 1137.1627. Found *m/z* 1137.1645.

Synthesis of the Me-O-Hc 2

Synthesis of 3,5-difluoro-4-methylpyridine (**8**)

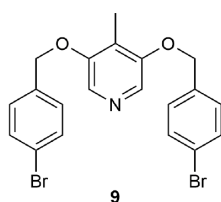
Under nitrogen atmosphere a mixture of n-butyllithium (16.4 mL, 40.9 mmol), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (7.70 mL, 51.0 mmol) and dry diethyl ether (200 mL) was cooled to -78 °C. 3,5-Difluoropyridine (3.00 mL, 32.7 mmol) was mixed with dry diethyl ether (200 mL) and added dropwise to the cooled mixture. After stirring for 1.5 h, iodomethane (4.09 mL, 65.4 mmol) was added and the mixture was stirred for 10 min. The mixture was warmed up to 25 °C and stirred for 1 h. The mixture was washed with water (200 mL) twice. The organic layer was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge HP-Sphere 25 g, n-pentane / diethyl ether, 19:1 → 4:1, R_f=0.37). The product was obtained as a colorless liquid (1.79 g, 13.9 mmol, 42 %).



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ = 8.26 (s, 2 H), 2.27 (t, J = 1.6 Hz, 3 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = 158.5 (dd, J = 258.3 Hz, 4.0 Hz), 133.6 (dd, J = 22.9 Hz, 5.3 Hz), 122.3 (t, J = 17.9 Hz), 7.0 (t, J = 3.4 Hz) ppm; **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = -130.31 (q, J = 1.6 Hz) ppm; **FT-IR:** (ATR): ν 3052.2 (w), 1716.7 (w), 1602.6 (w), 1574.9 (m), 1490.1 (w), 1422.2 (vs), 1281.6 (s), 1250.0 (w), 1228.7 (s), 1202.8 (m), 1145.6 (m), 1092.0 (vs), 928.1 (m), 875.2 (s), 813.1 (m), 713.4 (m), 670.1 (w), 578.1 (s), 544.6 (vs), 478.2 (s) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 129.03 (100) [M]⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₆H₅F₂N: 129.0390. Found m/z 129.0393.

Synthesis of 3,5-bis-(4'-bromophenylmethoxy)-4-methylpyridine (9)

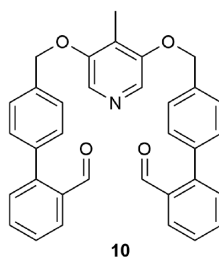
Sodium hydride (60 % in mineral oil, 652 mg, 16.3 mmol) was suspended in dry *N,N*-dimethylformamide (DMF) (20 mL) and cooled to 0 °C. 4-Bromobenzylalcohol (2.90 g, 15.5 mmol) was added slowly, the mixture was stirred until gas bubbling stopped. 3,5-difluoro-4-methylpyridine (**8**) (1.00 g, 7.75 mmol) was mixed with DMF (5 mL) and added slowly to the cooled solution. The solution was stirred at 60 °C for 20 h. Chloroform (100 mL) and water (100 mL) were added, 2 M hydrochloric acid was added until the layers separated. The aqueous layer was neutralized by addition of solid sodium bicarbonate and extracted with chloroform (100 mL) twice. The combined organic layer was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was separated by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge HP-Sphere 50 g, cyclohexane / ethyl acetate, 4:1 \rightarrow 1:4, R_f (4:1) = 0.04). The crude product was recrystallized from ethanol (150 mL). The product was obtained as colorless crystals (1.39 g, 3.01 mmol, 39 %).



MP: 146:3 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS) δ = 7.91 (s, 2 H), 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 5.04 (s, 4 H), 2.12 (s, 3 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 153.7, 135.8, 131.9, 129.1, 128.5, 124.5, 122.2, 70.5, 8.5 ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 3038.3 (w), 2915.4 (w), 2858.9 (w), 2314.1 (w), 1892.8 (w), 1581.8 (m), 1487.1 (s), 1455.8 (m), 1425.1 (s), 1407.7 (m), 1287.3 (vs), 1261.3 (s), 1208.5 (m), 1140.1 (vs), 1069.3 (s), 1046.7 (m), 1010.6 (s), 880.0 (w), 833.7 (s), 799.6 (vs), 764.2 (m), 749.8 (s), 694.7 (w), 631.1 (w), 584.8 (w), 526.8 (s), 475.0 (vs), 432.8 (m), 417.2 (m), 405.6 (m) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 460.96 (8) [M]⁺, 291.99 (5) [M-C₇H₆Br]⁺, 168.96 (100) [M-C₁₃H₁₁NO₂Br]⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₂₀H₁₇Br₂NO₂: 460.9626. Found m/z 460.9618; **EA:** Calculated for C₂₀H₁₇Br₂NO₂: C 51.86, H 3.70, N 3.02. Found C 52.06, H 3.78, N 3.08.

Synthesis of 3,5-bis-(4'-(2-formylphenyl)-phenylmethoxy)-4-methylpyridine (10)

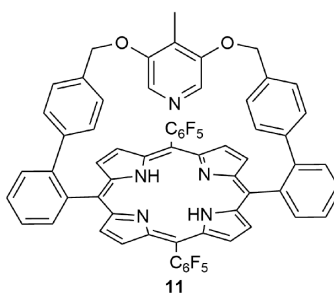
3,5-Bis-(4'-bromophenylmethoxy)-4-methylpyridine (**9**) (7.00 g, 15.1 mmol) and 2-formylphenyl boronic acid (4.99 g, 33.3 mmol) were dissolved in toluene (303 mL) and ethanol (93 mL) under nitrogen atmosphere. Potassium carbonate (12.5 g, 90.6 mmol) was dissolved in water (70 mL) and added dropwise to the mixture. The suspension was purged by nitrogen bubbling for 15 min, tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (1.40 g, 1.20 mmol) was added and the mixture was stirred for 15 h under reflux. Water (250 mL) was added, the layers were separated, and the aqueous layer was extracted with chloroform (200 mL) twice. The combined organic layer was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was filtered through silica gel (dichloromethane / ethyl acetate, 9:1) and separated by automated flash column chromatography (SNAP Ultra cartridge Hp-Sphere 50 g, diethyl ether / ethyl acetate, 4:1 \rightarrow 0:1, R_f (2:1) = 0.29). The crude product was recrystallized from dichloromethane and *n*-pentane. The residue was washed with cold *n*-pentane. The product was obtained as colorless crystals (7.11 g, 13.8 mmol, 92 %).



MP: 135.8 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ = 10.00 (d, J = 0.8 Hz, 2 H), 8.07 (s, 2 H), 8.03 (dd, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.66 (td, J = 7.5 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.52 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.46 (dd, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 5.26 (s, 4 H), 2.29 (s, 3 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = 192.5, 153.8, 145.6, 137.8, 136.9, 133.9, 133.8, 130.9, 130.5, 128.5, 128.1, 127.9, 127.4, 124.5, 70.7, 8.6 ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 2850.8 (w), 2758.4 (w), 2366.3 (w), 1691.2 (s), 1596.2 (m), 1575.7 (m), 1426.8 (m), 1391.7 (m), 1285.9 (s), 1253.0 (s), 1196.5 (m), 1127.2 (vs), 1003.9 (m), 849.6 (m), 827.4 (s), 763.8 (vs), 647.5 (m), 632.3 (m), 545.7 (m), 463.9 (m), 444.8 (m), 427.8 (m), 415.3 (m), 405.6 (m) cm⁻¹; **LRMS:** (IE): 513.19 (1) [M]⁺, 485.20 (2) [M-CO]⁺, 457.23 (16) [M-C₂O₂]⁺, 456.22 (12) [M-C₂HO₂]⁺, 332.18 (3) [M-C₁₃H₉O]⁺, 318.13 (3) [M-C₁₄H₁₁O]⁺, 290.13 (4) [M-C₁₅H₁₁O₂]⁺, 195.10 (100) [M-C₂₀H₁₆NO₃]⁺, 167.10 (100) [M-C₂₁H₁₆NO₄]⁺, 165.08 (85) [M-C₂₁H₁₈NO₄]⁺, 152.07 (53) [M-C₂₂H₂₀NO₄]⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₃₄H₂₇NO₄: 513.1940. Found m/z 513.1927; **EA:** Calculated for C₃₄H₂₇NO₄: C 79.5, H 5.30, N 2.73. Found C 77.9, H 5.31, N 2.75.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(4'''-methylpyridin-3''',5'''-ylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21H,23H porphyrin (11)

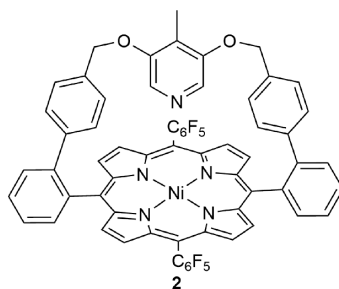
3,5-Bis-(4'-(2-formylphenyl)-phenylmethoxy)-4-methylpyridine (**10**) (2.71 g, 5.30 mmol) was dissolved in dichloromethane (815 mL) under nitrogen atmosphere. The solution was purged by nitrogen bubbling for 15 min, afterwards heated to reflux and trifluoro acetic acid (TFA) (629 μ L, 8.16 mmol) was added. After 2 min 2,3,4,5,6-pentafluorodipyrromethane (3.30 g, 10.6 mmol) was added. The solution was stirred for 15 h under reflux, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinone (DDQ) (2.41 g, 10.6 mmol) was added and stirring was continued for 5 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was filtered through silica gel (dichloromethane / diethyl ether, 7:3). The crude product was separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane / diethyl ether, 9:1, R_f = 0.60). The crude product was recrystallized from dichloromethane and methanol, the crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as purple crystals (203 mg, 185 μ mol, 3.5 %).



MP: decomposition at 247 °C; **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS) δ = 8.86 (d, J = 4.4 Hz, 4 H), 8.64 (d, J = 4.4 Hz, 4 H), 8.21 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 7.93-7.86 (m, 4 H), 7.74 (td, J = 7.4 Hz, 2.0 Hz, 2 H), 6.93 (d, J = 8.2 Hz, 4 H), 6.77 (s, 2 H), 6.47 (d, J = 8.2 Hz, 4 H), 4.62 (s, 4 H), 0.67 (s, 3 H), -3.04 (s, 2 H) ppm; **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 152.8, 144.9, 141.0, 139.7, 136.7, 134.9, 130.2, 129.7, 129.2, 128.0, 126.2, 126.1, 123.6, 120.7, 71.0, 6.9 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all (except 5,15), C₆F₅); **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = -136.19 (dd, J = 24.3 Hz, 7.7 Hz, 2 F), -137.39 (dd, J = 24.3 Hz, 7.4 Hz, 2 F), -153.10 (t, J = 20.9 Hz, 2 F), -162.11 (td, J = 23.0 Hz, 8.6 Hz, 2 F), -162.72 (td, J = 23.0 Hz, 8.6 Hz, 2 F) ppm; **FT-IR:** (ATR): ν = 3318.7 (w), 1650.7 (w), 1561.3 (w), 1517.3 (s), 1495.0 (vs), 1343.8 (m), 1276.2 (m), 1195.0 (w), 1120.2 (m), 1075.8 (m), 1041.3 (m), 986.2 (vs), 970.7 (s), 919.8 (vs), 878.7 (w), 800.5 (s), 778.1 (m), 757.5 (vs), 750.9 (vs), 701.9 (s), 656.7 (m), 636.3 (m), 553.6 (m), 6515.8 (m) cm⁻¹; **LRMS:** (IE): 1095.26 (100) [M]⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₆₄H₃₅F₁₀N₅O₂: 1095.2631. Found m/z 1095.2592.

Synthesis of 5,15-(2'-(4''-(4'''-methylpyridin-3''',5'''-ylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-Ni(II)porphyrin (2)

5,15-(2'-(4''-(4'''-Methylpyridin-3''',5'''-ylen)-oxymethylphenyl)-phenyl)-10,20-bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21*H*,23*H* porphyrin (**11**) (170 mg, 155 μmol) and nickel acetylacetonate (399 mg, 1.55 mmol) were dissolved in toluene (50 mL) and stirred under reflux for 18 h. The solvent was removed under reduced pressure, the crude product was separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane / diethyl ether, 19:1, $R_f = 0.42$) and recrystallized from dichloromethane and methanol. The crystals were washed with methanol and n-pentane. The product was obtained as purple crystals (126 mg, 109 μmol , 71%).



MP: decomposition at 277.4 °C; **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA, TMS) $\delta = 8.82$ (s, 4 H), 8.61 (s, 4 H), 8.15 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.87 (td, $J = 7.8$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 7.74-7.69 (m, 4 H), 7.04 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 6.98 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 6.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 4.95 (s, 4 H), 1.72 (s, 3 H) ppm; **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K) $\delta = 155.1$, 143.5, 142.5, 138.3, 137.8, 136.9, 132.1, 130.4, 130.3, 129.4, 126.3, 125.9, 118.8, 71.0, 9.4 ppm (unobserved carbon resonances: porphyrin: all, C₆F₅); **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃, 298 K) $\delta = -138.02$ (d, $J = 21.0$ Hz, 2 F), -139.06 (d, $J = 21.0$ Hz, 2 F), -152.86 (t, $J = 21.0$ Hz, 2 F), -162.32 (td, $J = 22.9$ Hz, 7.5 Hz, 2 F), -162.63 (td, $J = 22.9$ Hz, 7.5 Hz, 2 F) ppm; **FT-IR:** (ATR): $\nu = 3021.9$ (w), 1650.5 (w), 1517.6 (s), 1488.0 (s), 1339.0 (m), 1207.1 (w), 1069.0 (m), 1054.3 (m), 986.9 (vs), 936.7 (vs), 895.2 (w), 849.2 (m), 837.7 (m), 799.7 (m), 763.2 (vs), 750.5 (s), 709.4 (m), 659.9 (w), 638.7 (w), 603.5 (w), 560.9 (m), 545.1 (w), 521.8 (w) cm⁻¹; **LRMS:** (EI): 1151.18 (100) [M]⁺, 1028.1 (5) [M-C₆H₅NO₂]⁺, 862.1 (2) [M-C₁₉H₁₅NO₂]⁺, 575.6 (13) [M]²⁺, 514.1 (5) [M-C₆H₅NO₂]²⁺; **HRMS:** (EI): Calculated for C₆₄H₃₃F₁₀N₅NiO₂: 1151.1821. Found m/z 1151.1833.

IX. Crystal structure determinations

Crystal structure determinations

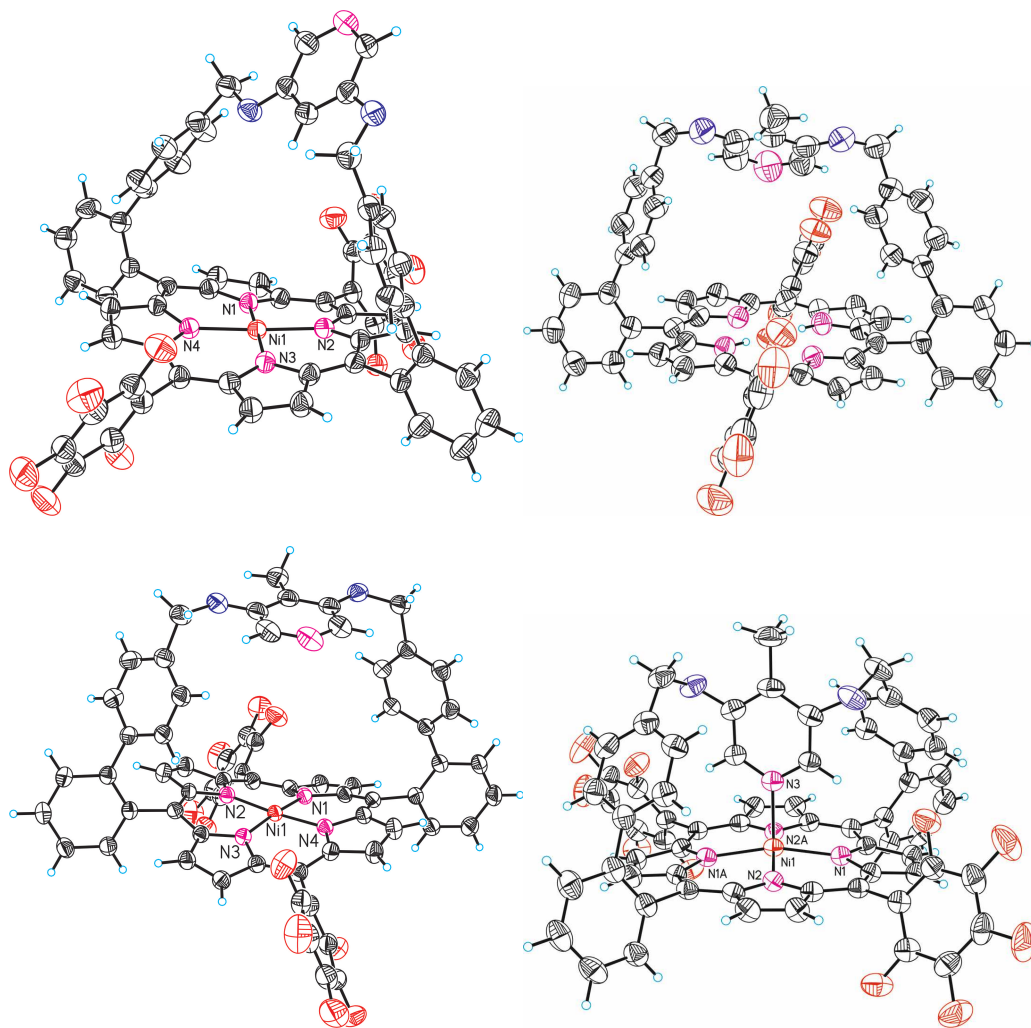


Figure S8: Ortep plots of O-Hc 1 (top, left), Me-O-Hc freebase 11 (top, right), Me-O-Hc 2 (CN4) (bottom, left) and Me-O-Hc 2 (CN5) (bottom, right) with labeling of selected atoms and displacement ellipsoids drawn at the 50 % probability level.

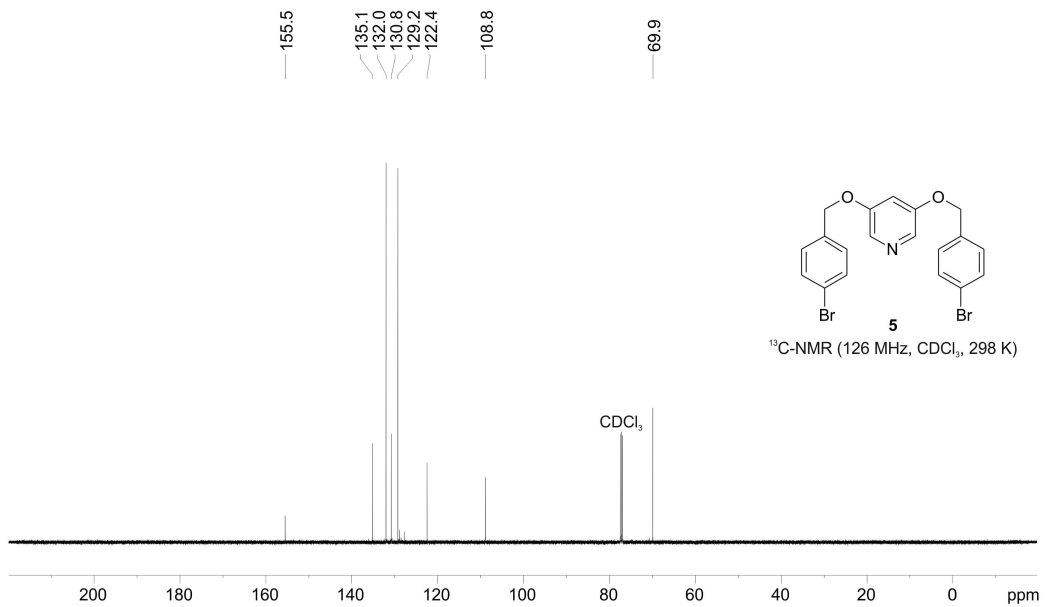
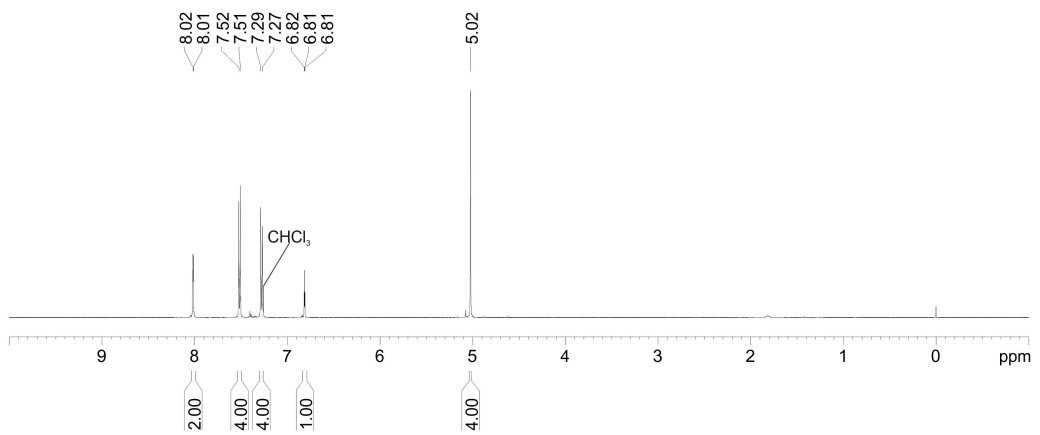
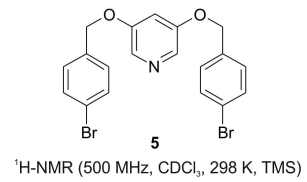
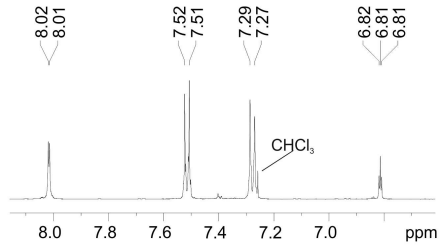
Table S2: Selected crystal data and details of the structure refinements for O-Hc 1, Me-O-Hc freebase 11, Me-O-Hc 2 (CN4) and Me-O-Hc 2 (CN5).

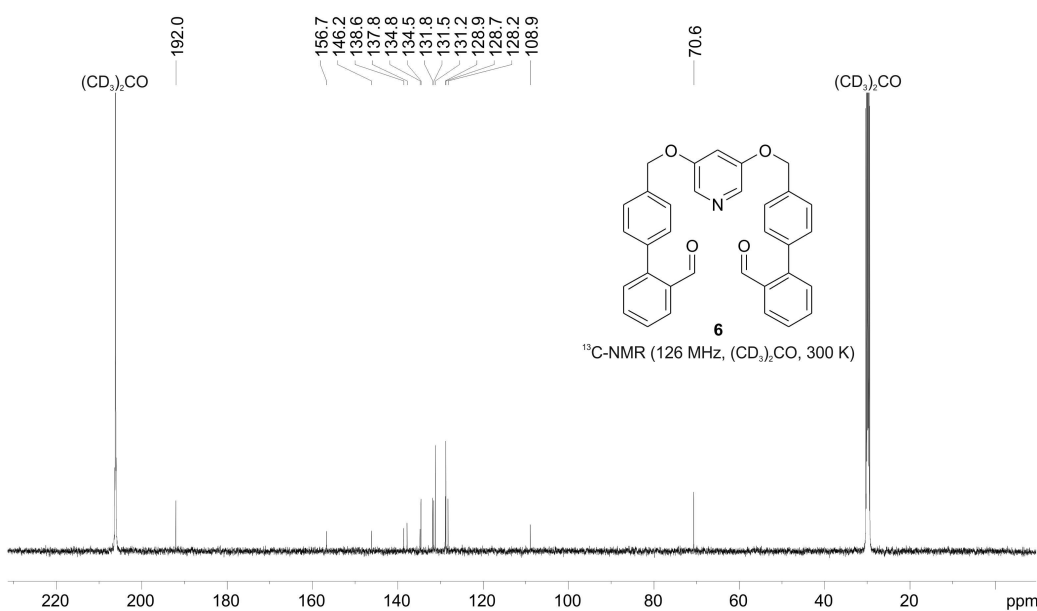
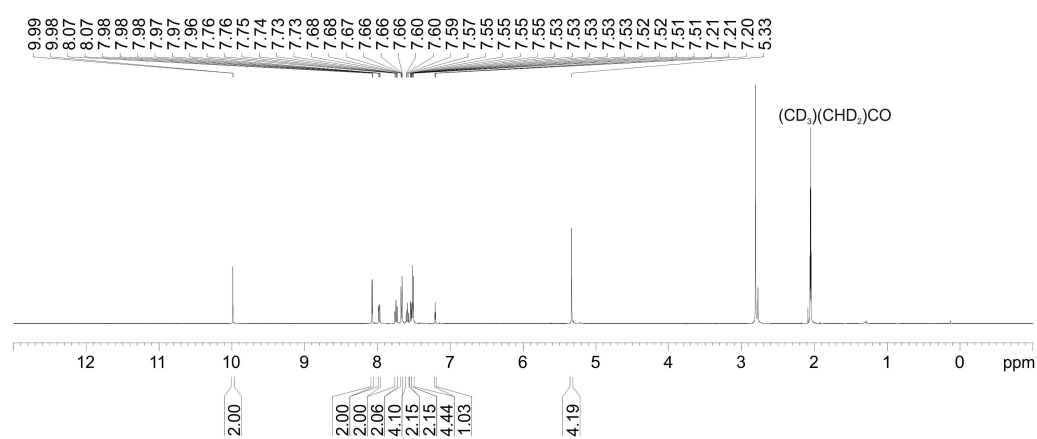
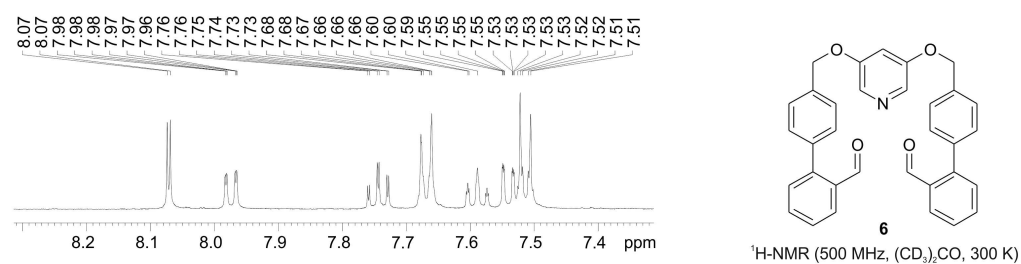
Compound	O-Hc 1	Me-O-Hc	Me-O-Hc 2	Me-O-Hc 2
formula	C ₆₆ H ₃₉ Cl ₄ F ₁₀ N ₅ NiO ₃	C ₆₄ H ₃₅ F ₁₀ N ₅ O ₂	C ₆₄ H ₃₃ F ₁₀ N ₅ NiO ₂	C ₆₉ H ₃₈ F ₁₀ N ₆ NiO ₂
MW / g mol ⁻¹	1340.53	1095.97	1152.66	1231.76
crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pccn</i>
<i>a</i> / Å	14.18554(4)	14.5470(4)	12.8098(3)	19.7954(4)
<i>b</i> / Å	14.5971(4)	21.1483(5)	21.2539(3)	14.6063(3)
<i>c</i> / Å	15.8599(6)	19.6611(6)	22.4465(3)	19.1719(5)
<i>α</i> / °	115.486(2)	90	90	90
<i>β</i> / °	96.322(2)	107.464(2)	93.171(2)	90
<i>γ</i> / °	93.054(2)	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	2927.86(14)	5769.8(3)	6101.9(2)	5543.3(2)
<i>T</i> / K	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.521	1.262	1.255	1.476
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.599	0.100	0.394	0.439
<i>θ</i> _{max} / deg	27.005	26.005	27.004	25.298
measured refl.	29673	46922	53.105	39464
unique refl.	12680	11293	13244	5043
refl. <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	10672	8503	11522	3996
parameter	814	732	739	401
<i>R</i> _{int}	0.0240	0.0456	0.0325	0.0770
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	0.0469	0.0532	0.0382	0.0639
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1285	0.1528	0.1055	0.1402
GOF	1.032	1.049	1.077	1.119
<i>Δρ</i> _{max/min} / e Å ⁻³	0.739/ -0.799	0.417/ -0.192	0.286/ -0.346	0.850/ -0.469

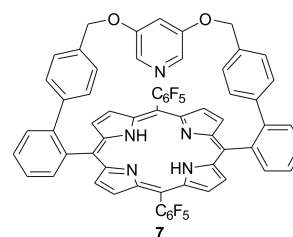
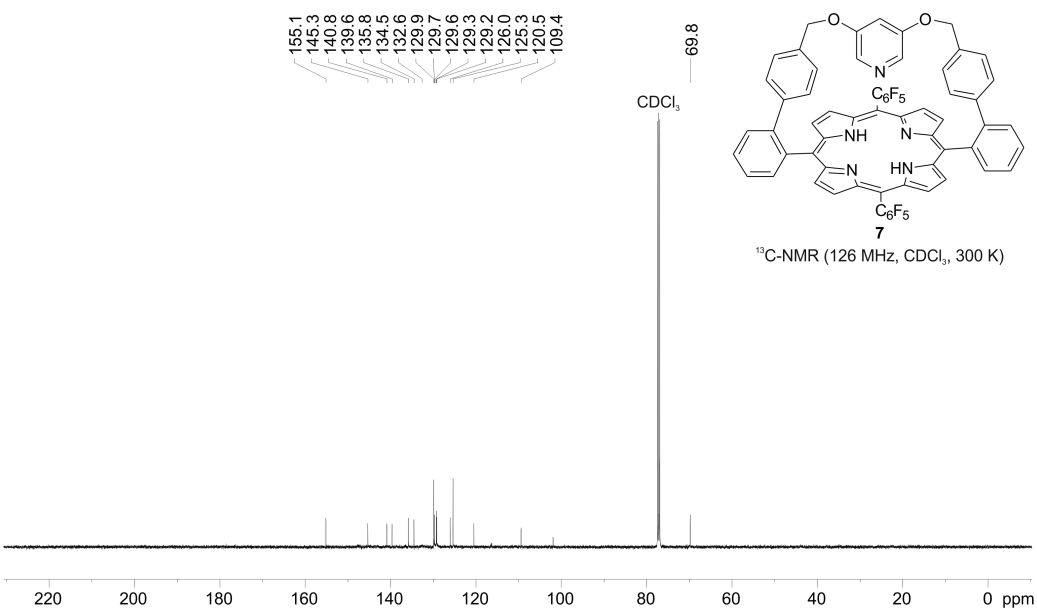
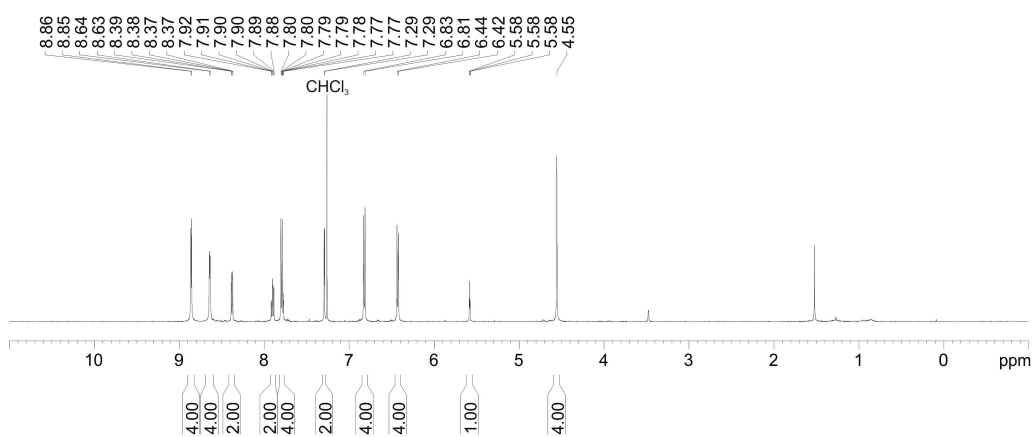
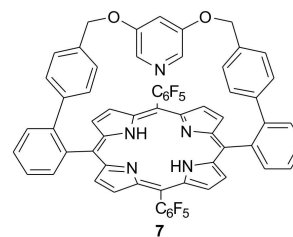
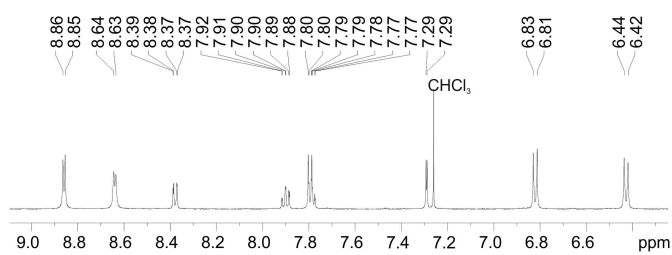
Table S3: Selected bond lengths [Å] and angles [°] for the Ni coordination in O-Hc 1 (CN4), Me-O-Hc 2 (CN4) and Me-O-Hc 2 (CN5). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: -x+3/2, -y+1/2, z; B: -x+3/2, -y-1/2, z.

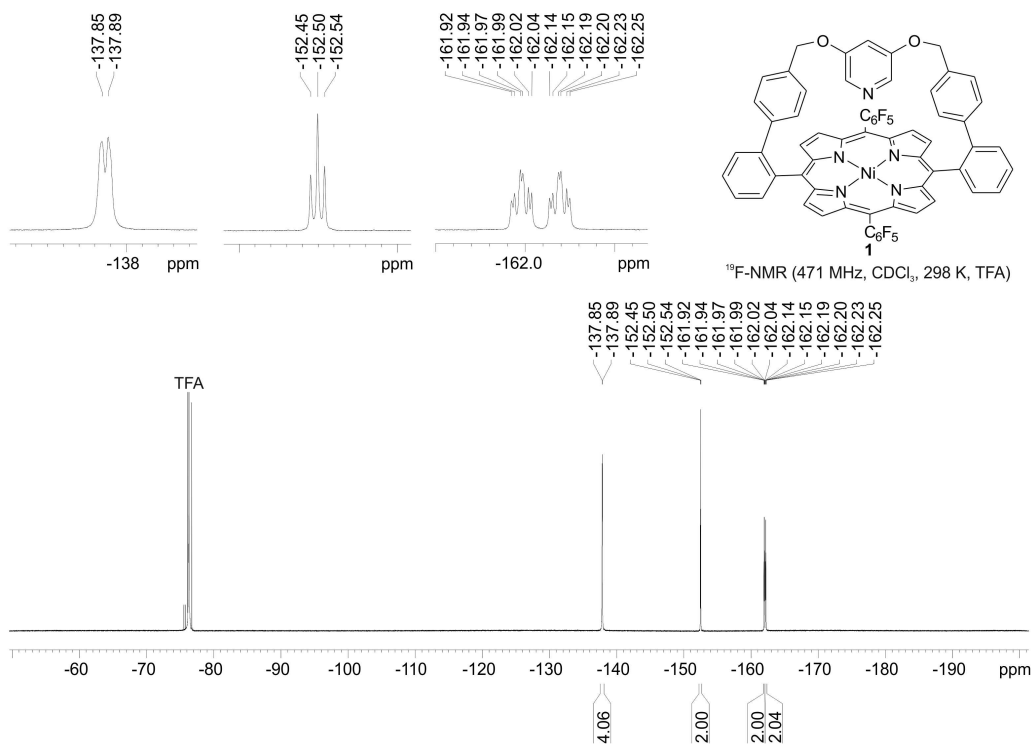
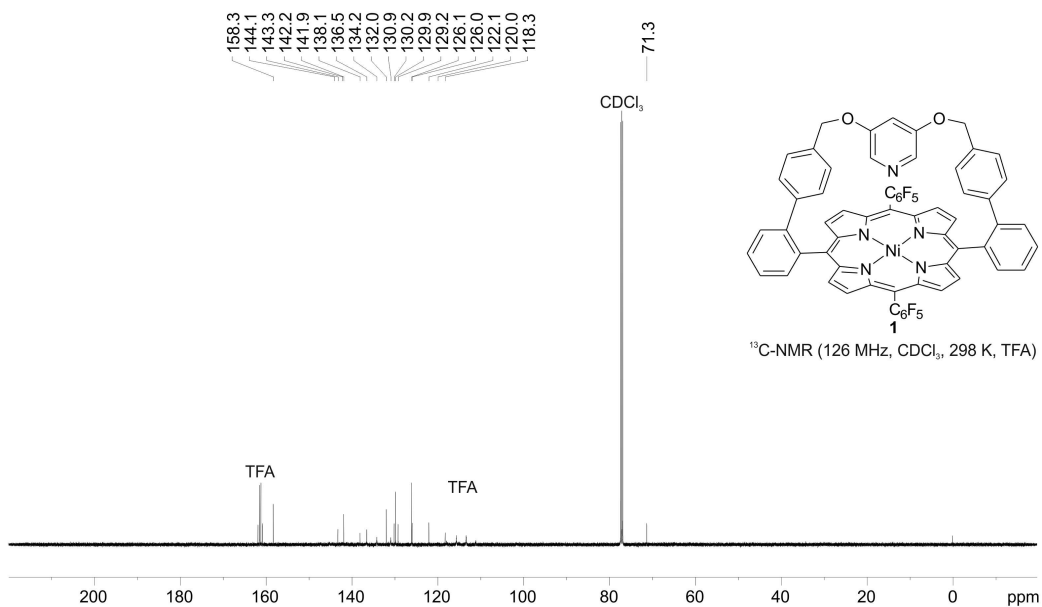
O-Hc 1			
Ni(1)-N(3)	1.9378(19)	Ni(1)-N(4)	1.9432(18)
Ni(1)-N(1)	1.9415(19)	Ni(1)-N(2)	1.9480(18)
N(3)-Ni(1)-N(1)	176.86(8)	N(3)-Ni(1)-N(2)	90.40(8)
N(3)-Ni(1)-N(4)	89.96(8)	N(1)-Ni(1)-N(2)	89.98(8)
N(1)-Ni(1)-N(4)	89.81(7)	N(4)-Ni(1)-N(2)	177.13(8)
Me-O-Hc 2 (CN4)			
Ni(1)-N(1)	1.9271(13)	Ni(1)-N(2)	1.9345(12)
Ni(1)-N(4)	1.9327(12)	Ni(1)-N(3)	1.9351(13)
N(1)-Ni(1)-N(4)	90.16(5)	N(1)-Ni(1)-N(3)	174.31(5)
N(1)-Ni(1)-N(2)	89.93(5)	N(4)-Ni(1)-N(3)	90.22(5)
N(4)-Ni(1)-N(2)	174.81(5)	N(2)-Ni(1)-N(3)	90.20(5)
Me-O-Hc 2 (CN5)			
Ni(1)-N(1)	2.034(3)	Ni(1)-N(2A)	2.050(3)
Ni(1)-N(1A)	2.034(3)	Ni(1)-N(3)	2.084(3)
Ni(1)-N(2)	2.050(3)		
N(1)-Ni(1)-N(1A)	163.53(14)	N(2)-Ni(1)-N(2A)	165.57(14)
N(1)-Ni(1)-N(2)	88.86(11)	N(1)-Ni(1)-N(3)	98.23(7)
N(1A)-Ni(1)-N(2)	89.08(11)	N(1A)-Ni(1)-N(3)	98.23(7)
N(1)-Ni(1)-N(2A)	89.08(11)	N(2)-Ni(1)-N(3)	97.22(7)
N(1A)-Ni(1)-N(2A)	88.86(11)	N(2A)-Ni(1)-N(3)	97.21(7)

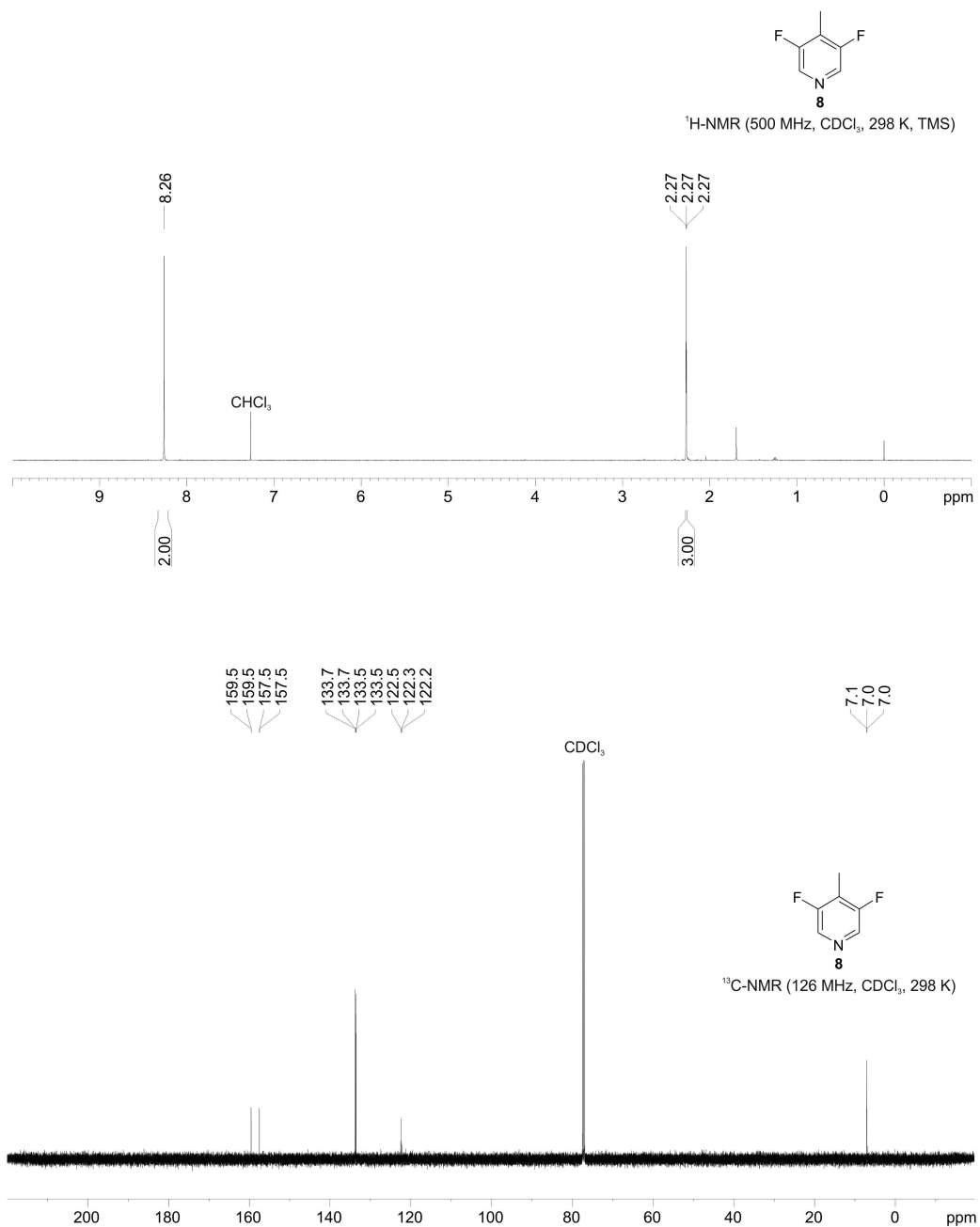
X. NMR spectra

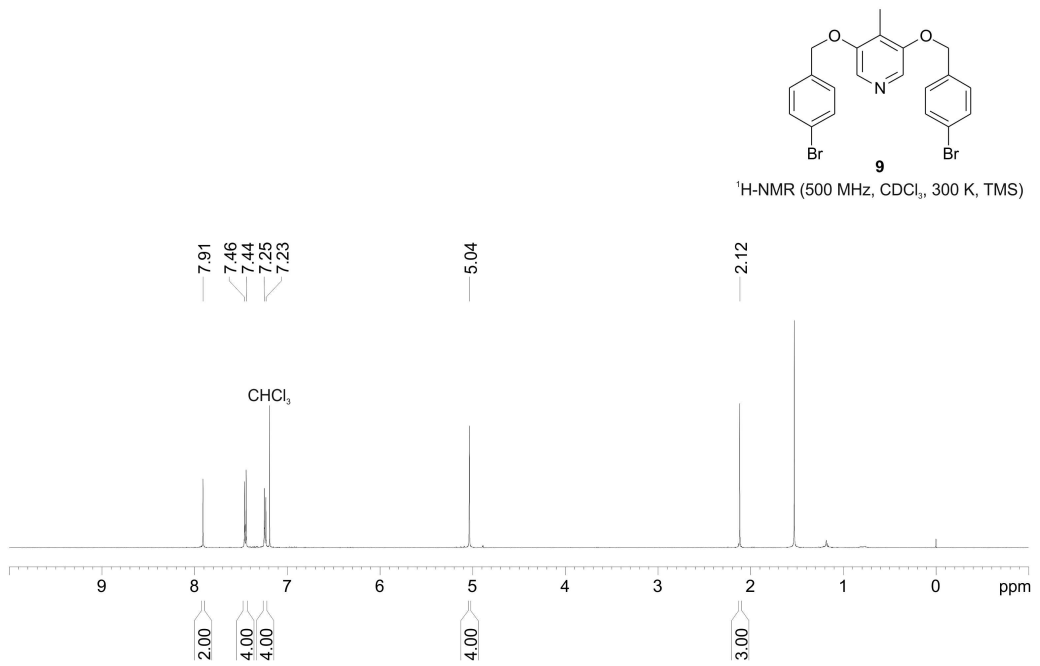
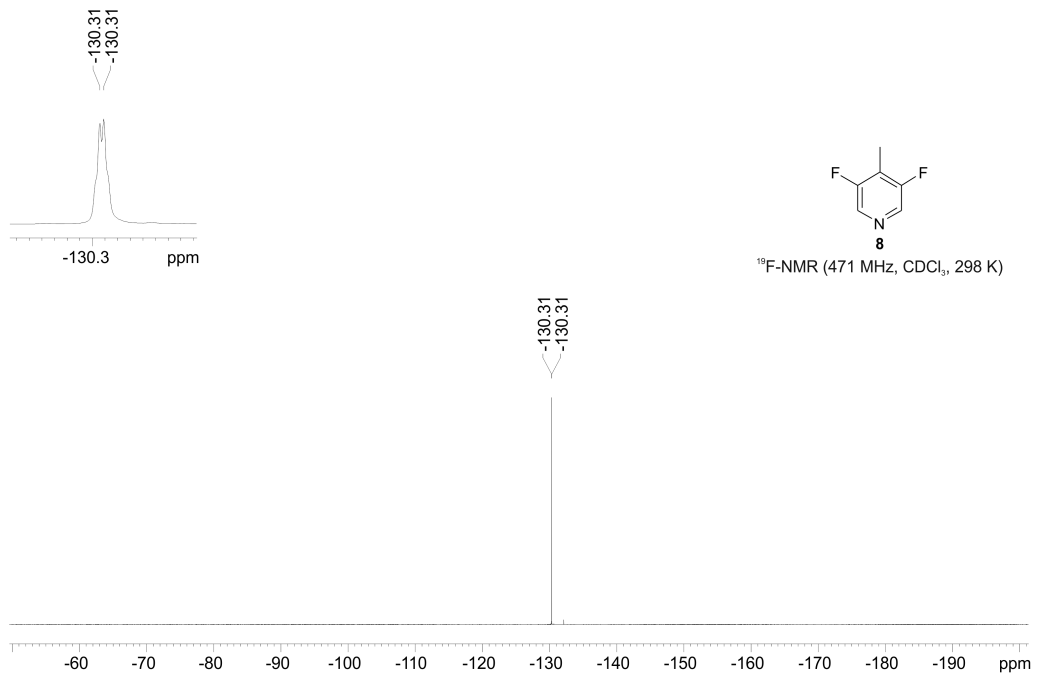


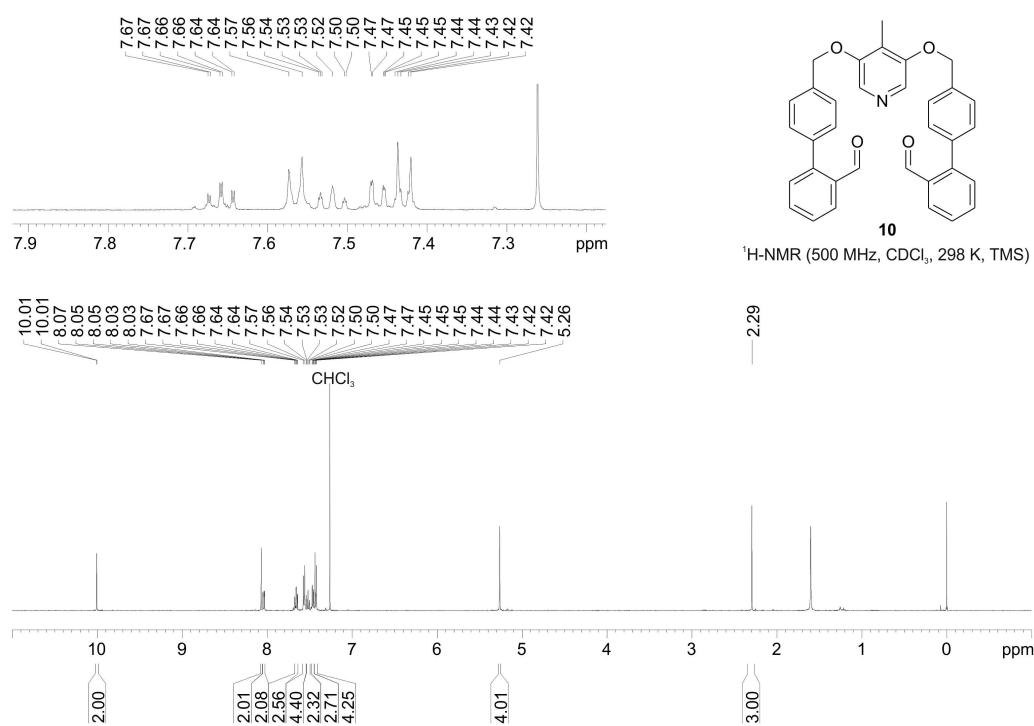
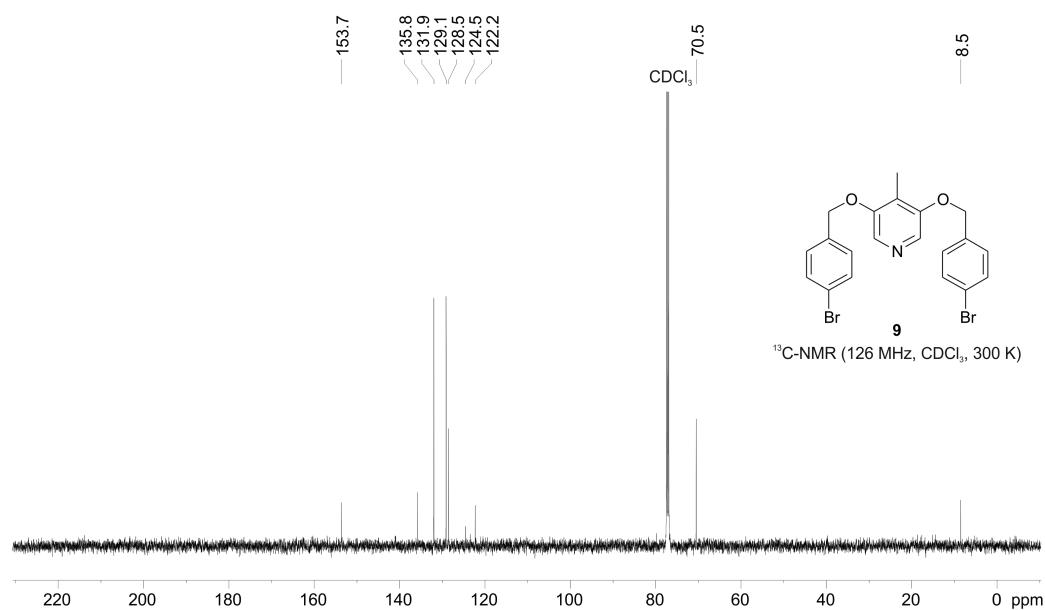


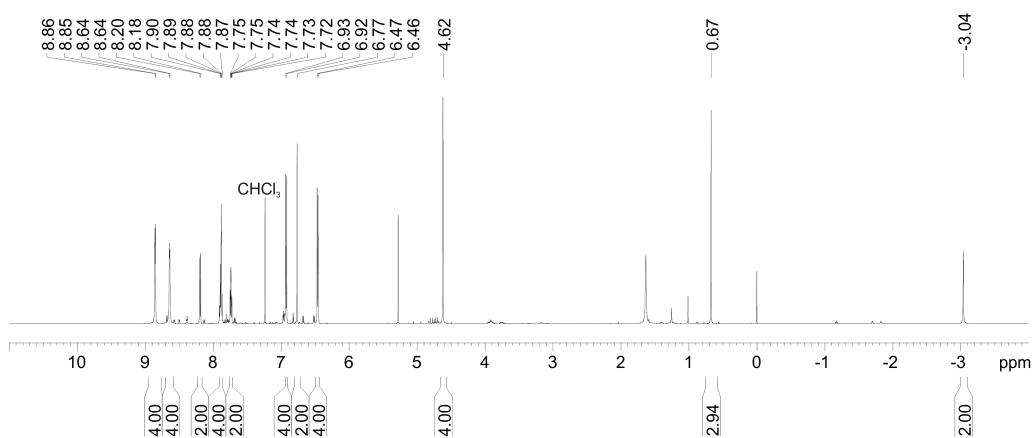
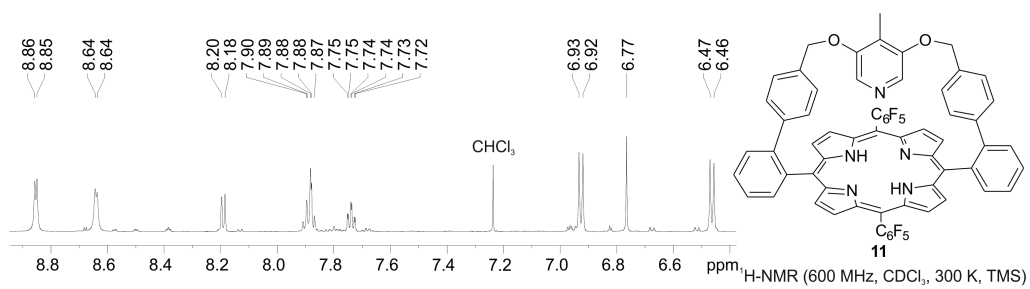
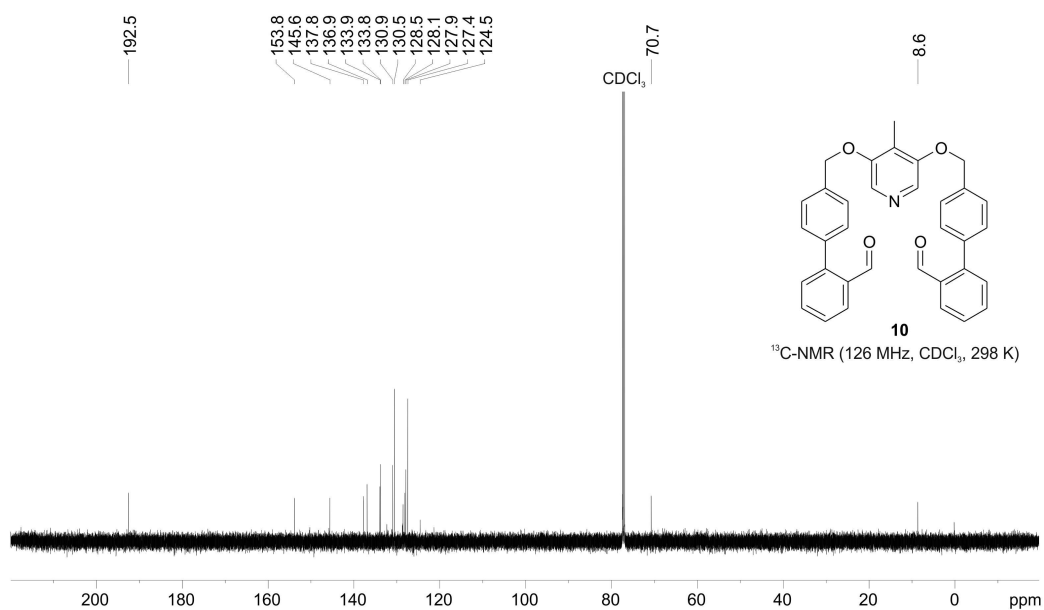


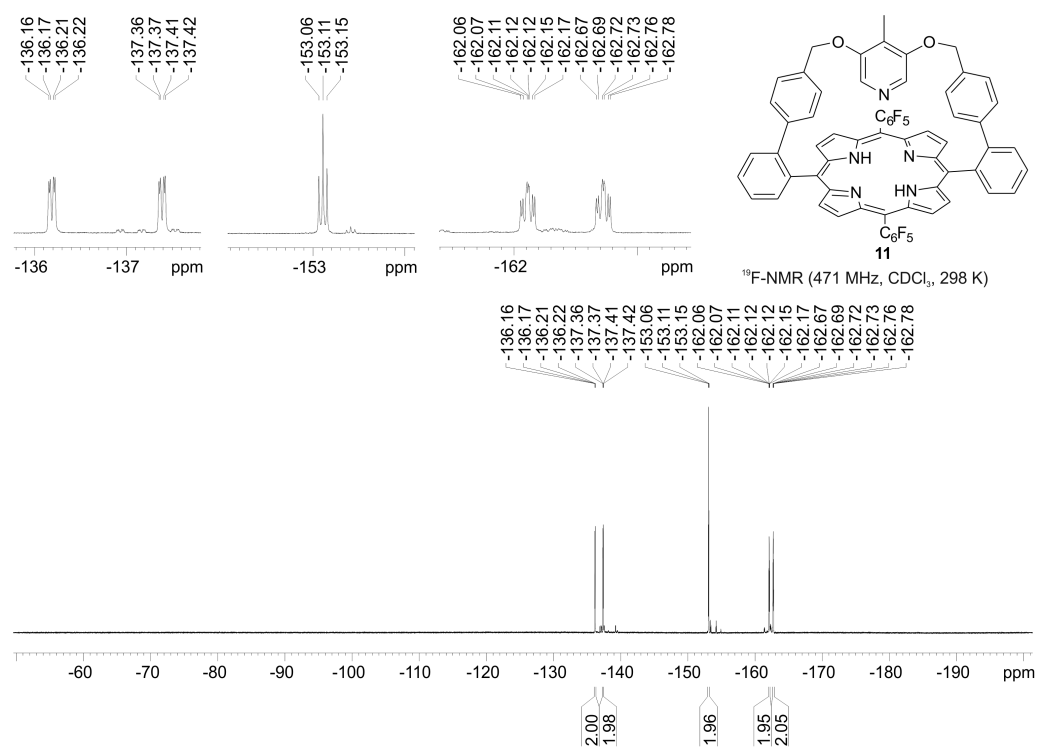
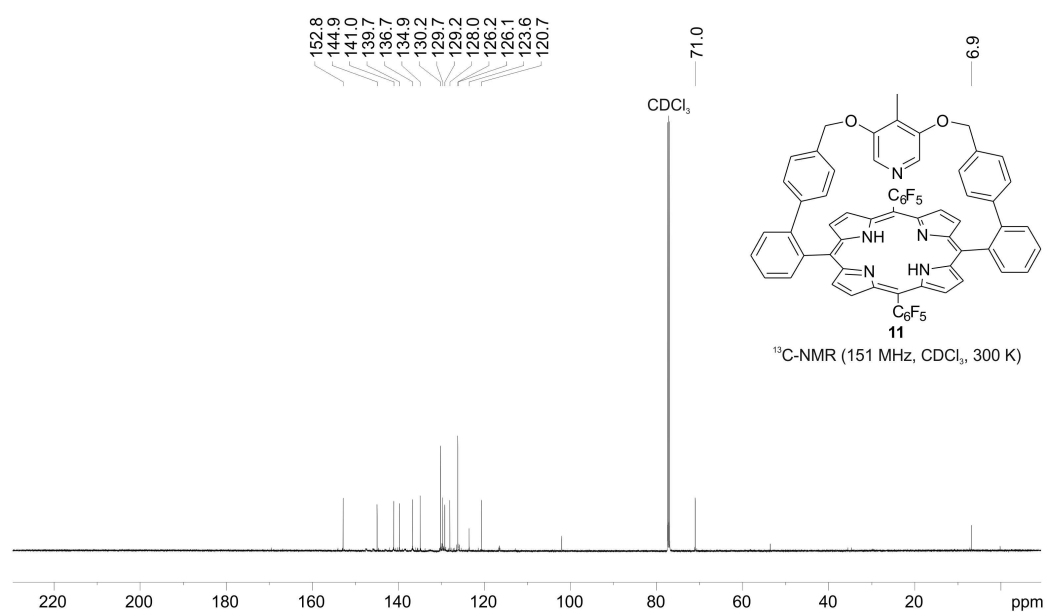


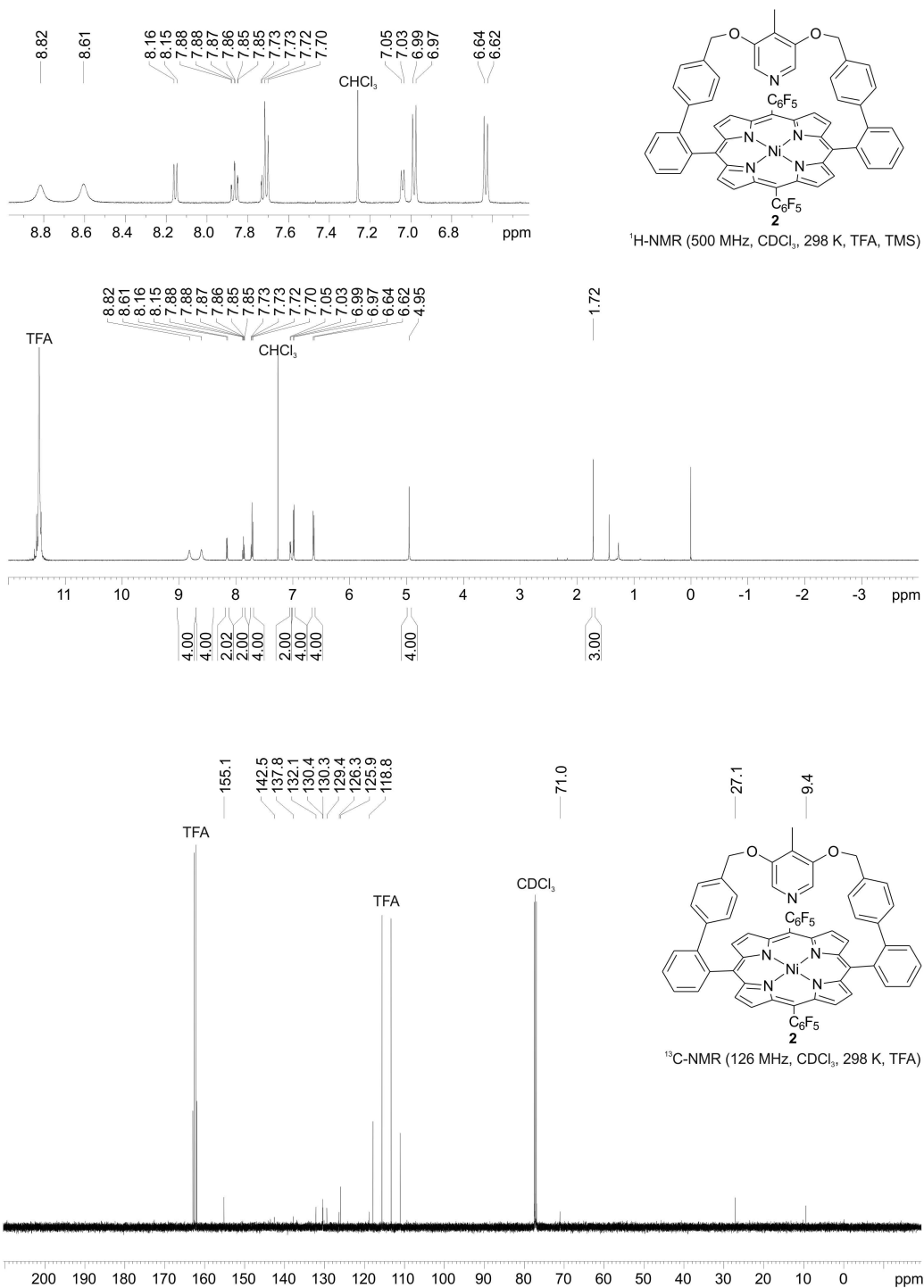


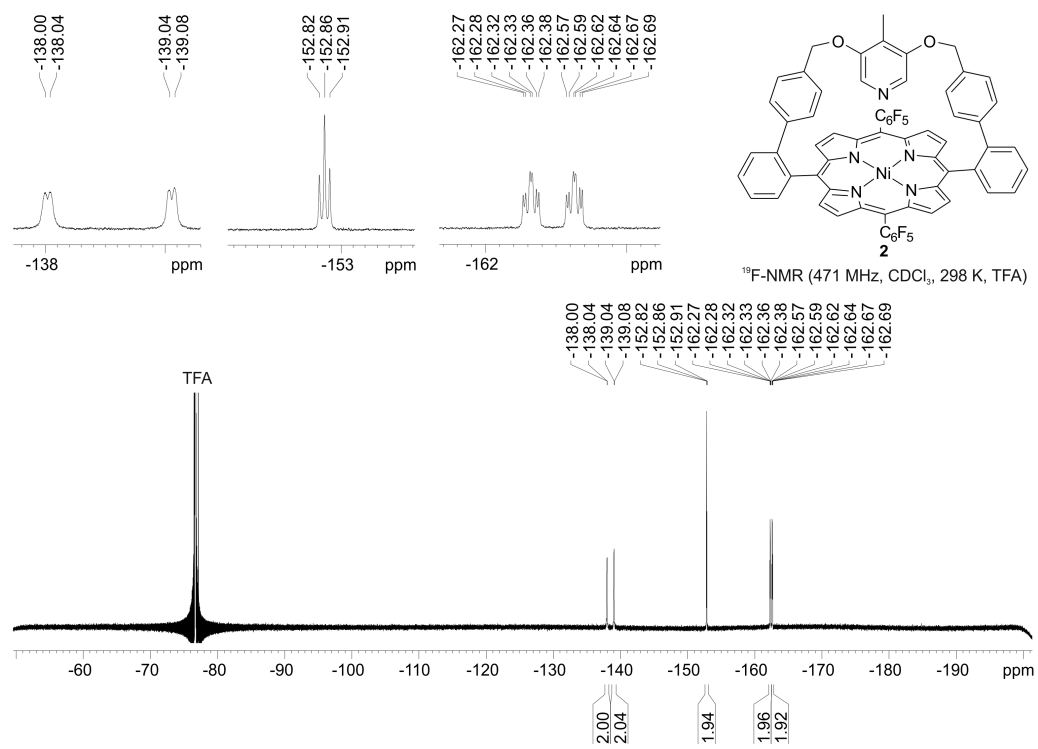








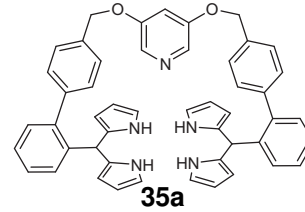
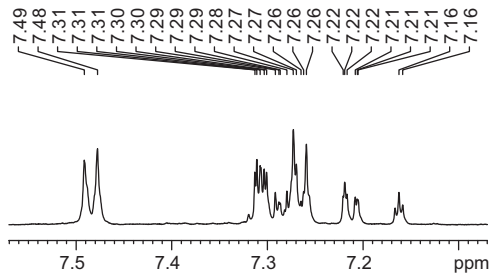




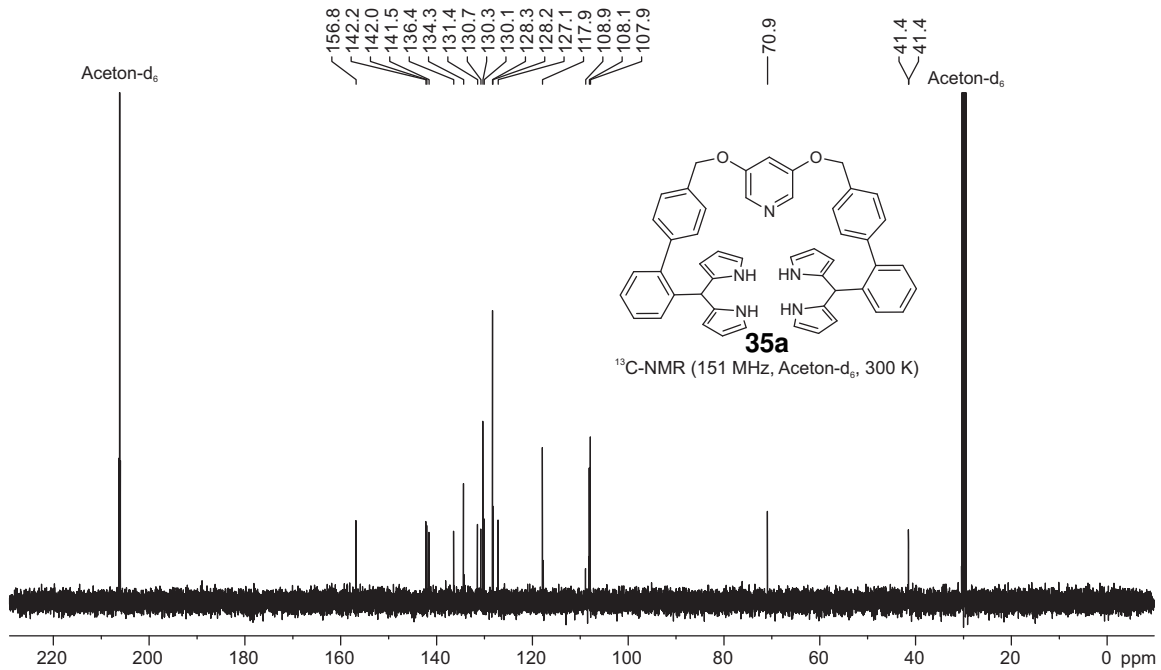
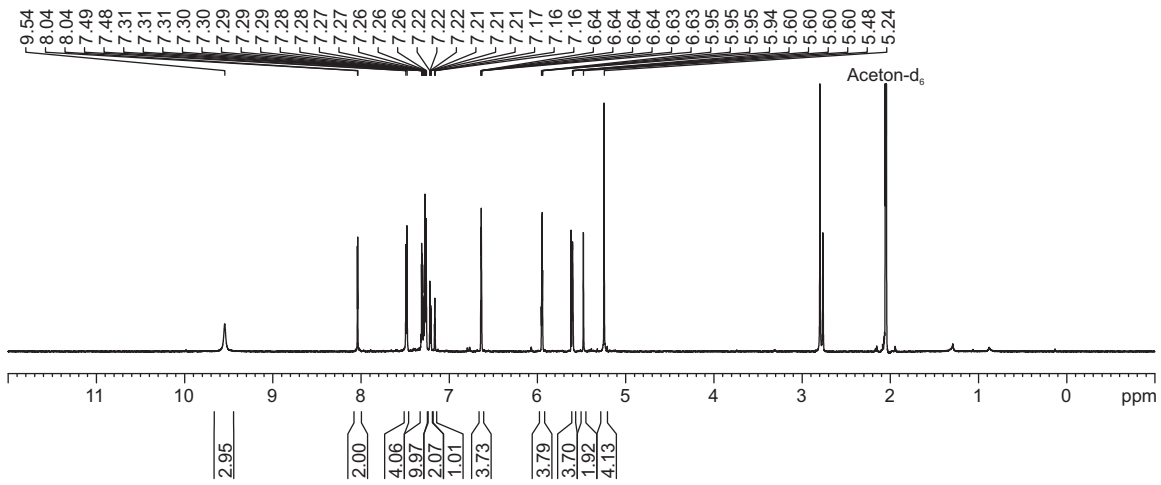
XI. References

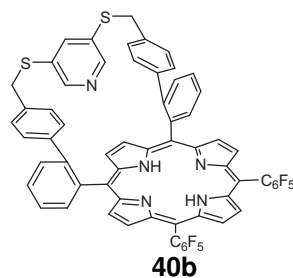
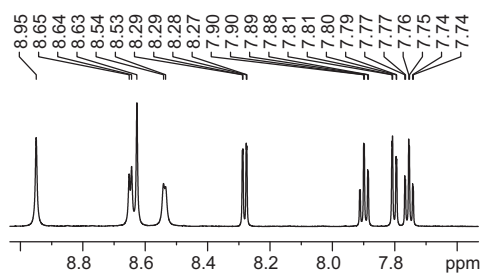
35. Gutzeit, F. *et al.* Structure and Properties of a Five-Coordinate Ni(II) porphyrin. *submitted* (2019).
36. Walker, F. A., Hui, E. & Walker, J. M. Electronic effects in transition metal porphyrins. I. Reaction of piperidine with a series of para- and meta-substituted nickel(II) and vanadium(IV) tetraphenylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2390–2397 (1975).
37. Thies, S. *et al.* Coordination-Induced Spin Crossover (CISCO) through Axial Bonding of Substituted Pyridines to Nickel-Porphyrins: sigma-Donor versus pi-Acceptor Effects. *Chem. Eur. J.* **16**, 10074–10083 (2010).
38. Dommaschk, M. *et al.* Rational design of a room temperature molecular spin switch. The light-driven coordination induced spin state switch (LD-CISSS) approach. *Dalton Trans.* **43**, 17395–17405 (2014).
39. Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H. & Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165–169 (1989).
40. Treutler, O. & Ahlrichs, R. Efficient molecular numerical integration schemes. *J. Chem. Phys.* **102**, 346–354 (1995).
41. Arnim, M. V. & Ahlrichs, R. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *J. Comput. Chem.* **19**, 1746–1757 (1998).
42. Sierka, M., Hogeckamp, A. & Ahlrichs, R. Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *J. Chem. Phys.* **118**, 9136–9148 (2003).
43. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
44. Schäfer, A., Horn, H. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).
45. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).
46. Godby, R. W., Schlüter, M. & Sham, L. J. Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415–2418 (1986).
47. Uldry, A., Vernay, F. & Delley, B. Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray core spectroscopies. *Phys. Rev. B* **85**, 125133 (2012).
48. STOE (2008). X-Area, X-R. & X-SHAPE, G., Stoe & Cie, Darmstadt.
49. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **71**, 3–8 (2015).
50. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst. A* **71**, 3–8 (2015).
51. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Cryst. C* **71**, 9–18 (2015).
52. D. Chambers, R., W. Hall, C., Hutchinson, J. & W. Millar, R. Polyhalogenated heterocyclic compounds. Part 42.1 Fluorinated nitrogen heterocycles with unusual substitution patterns. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1705–1714 (1998).

10.6 NMR-Spektren

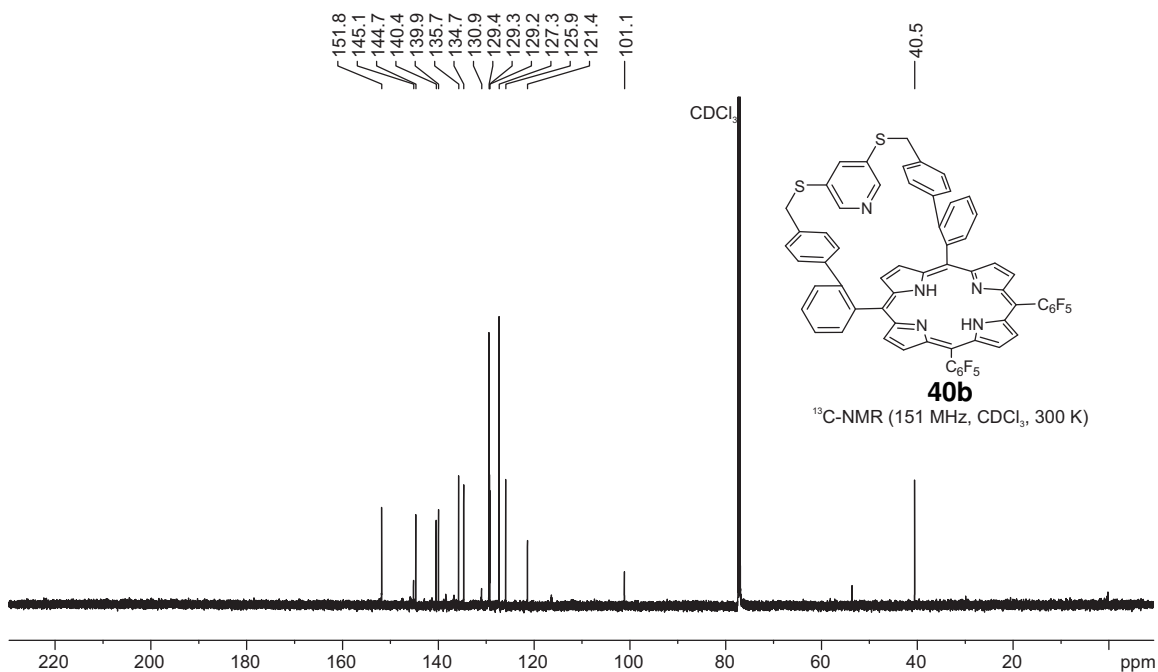
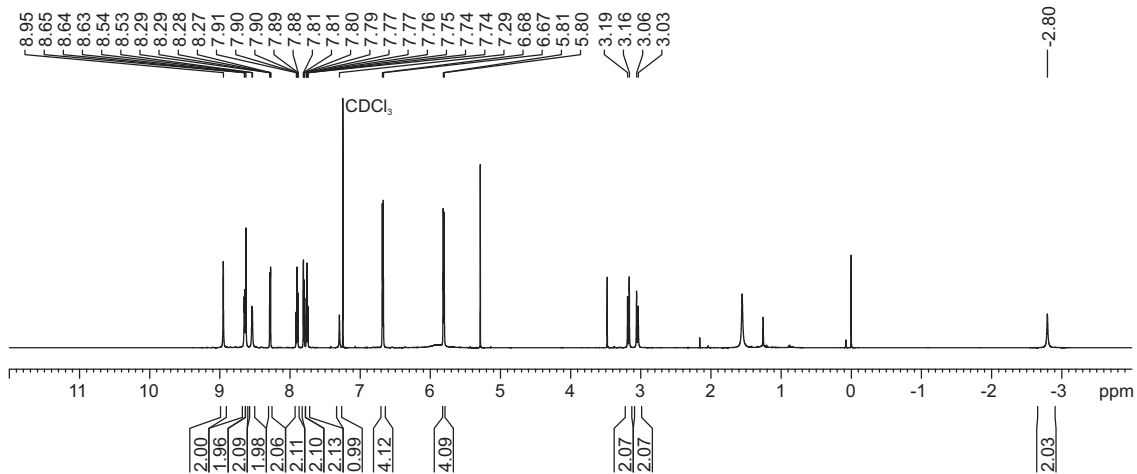


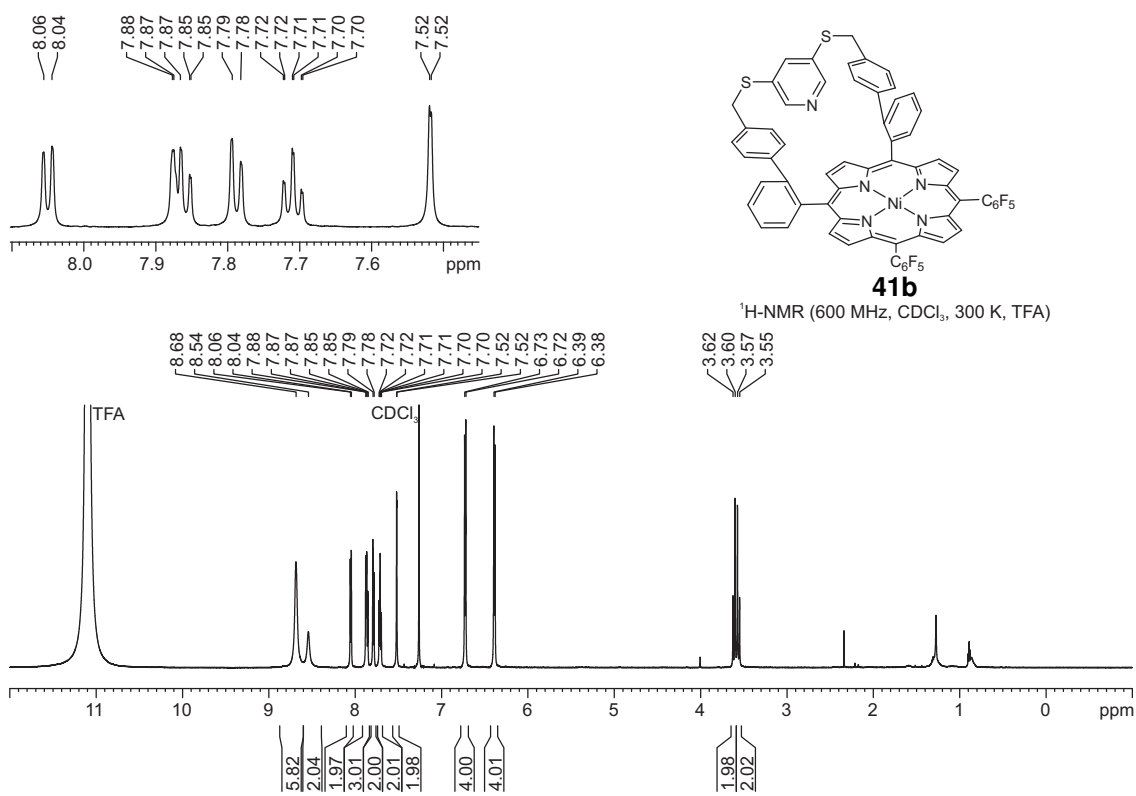
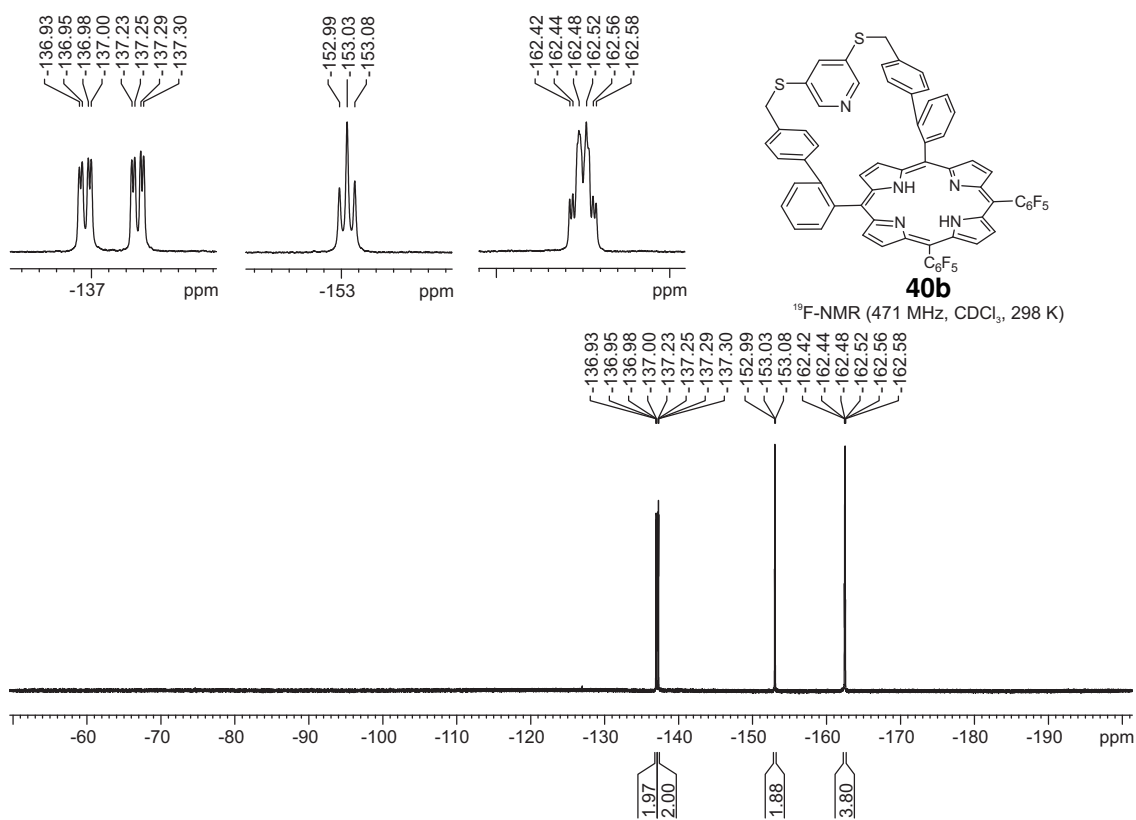
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆, 300 K)

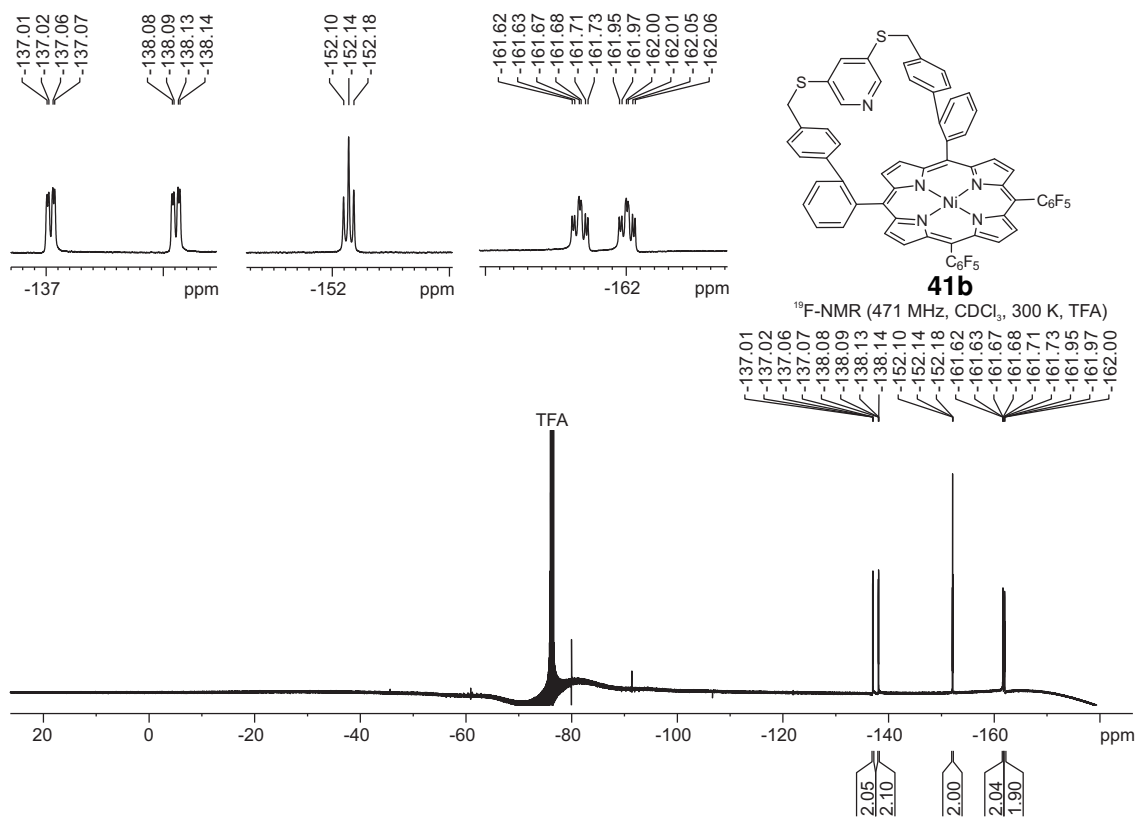
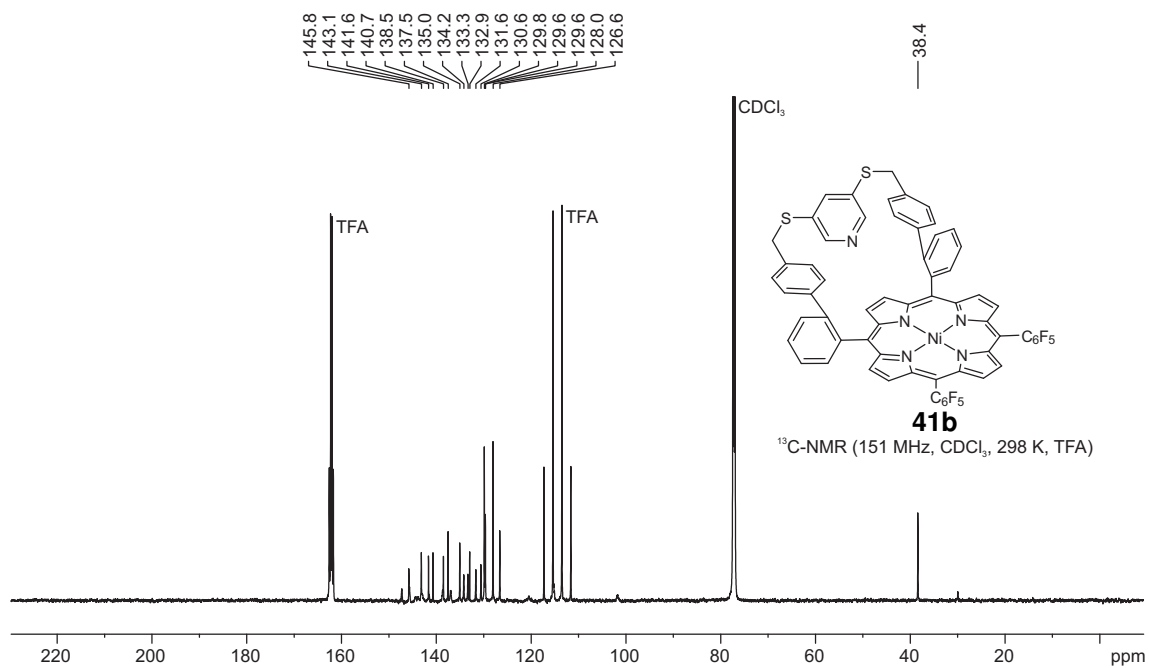


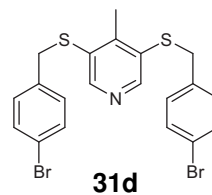
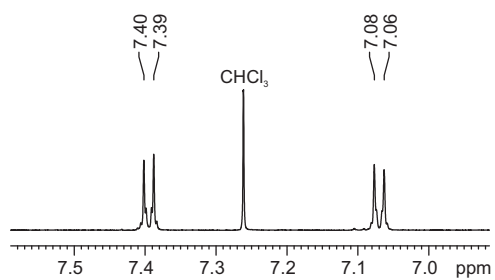


40b
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)

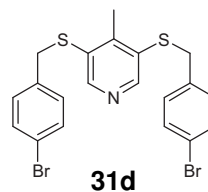
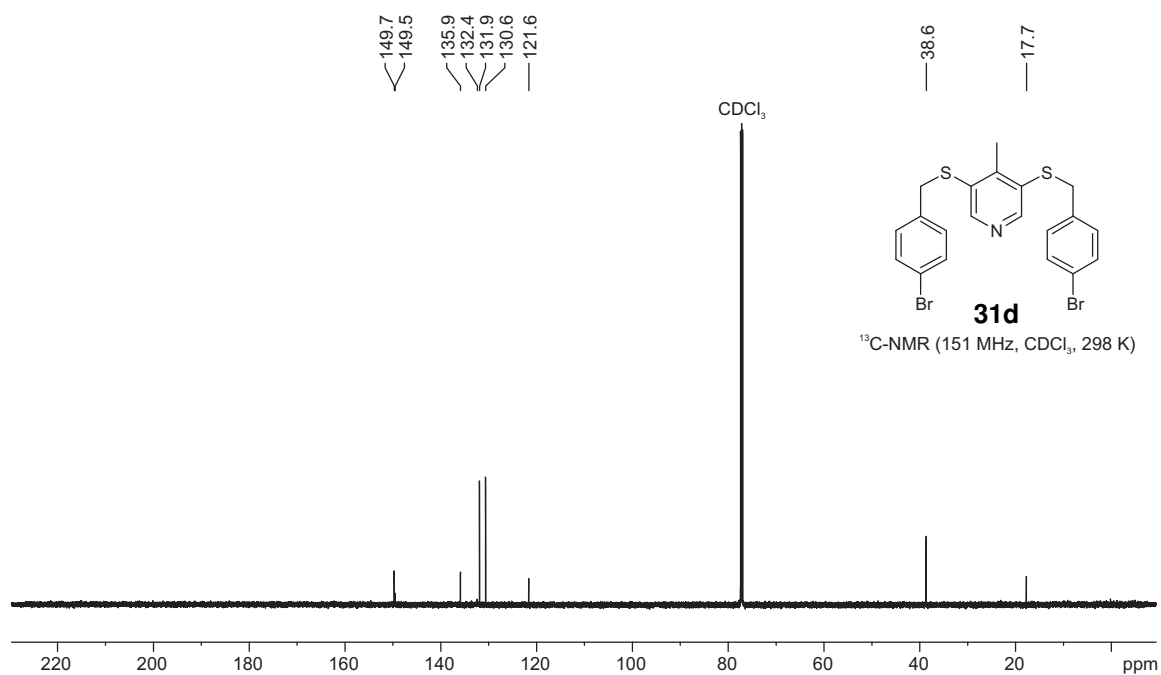
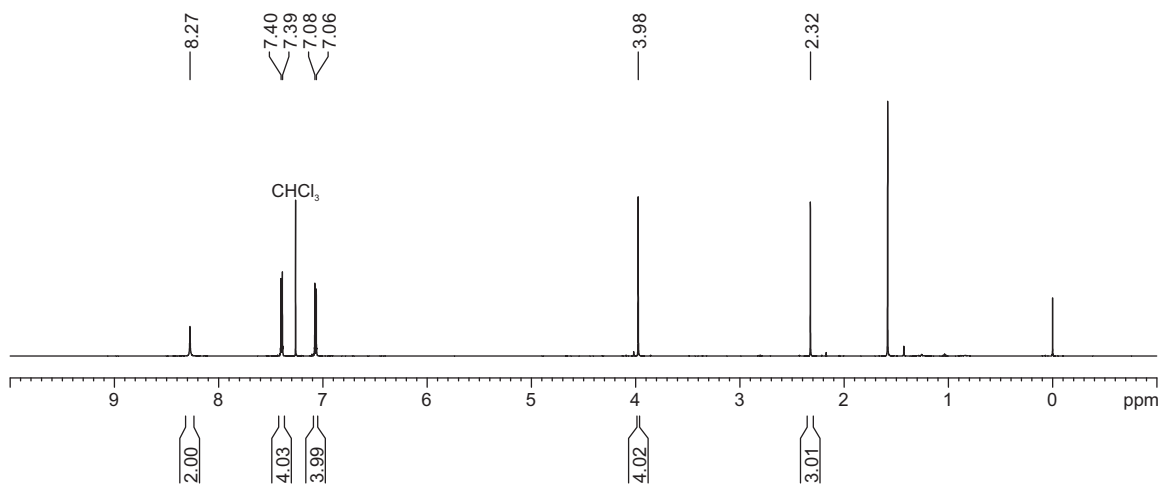




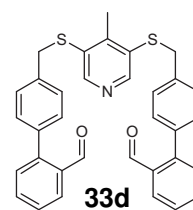
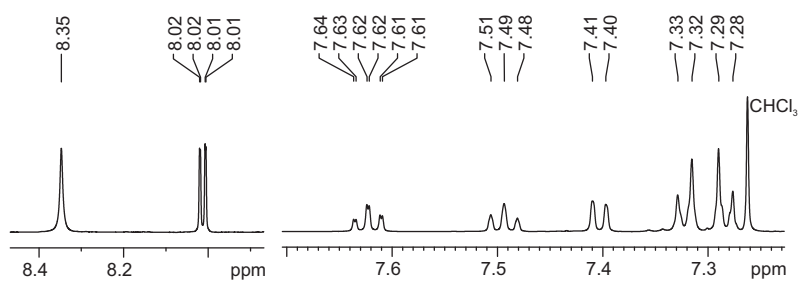




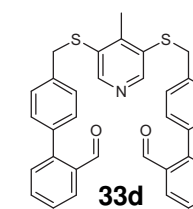
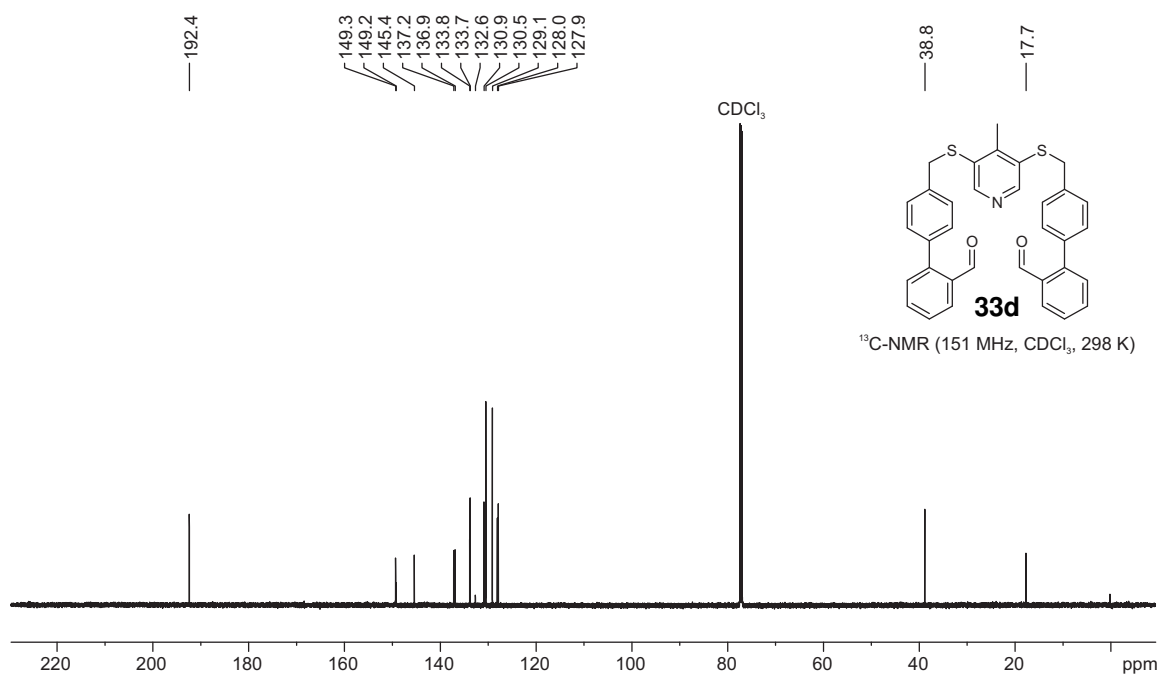
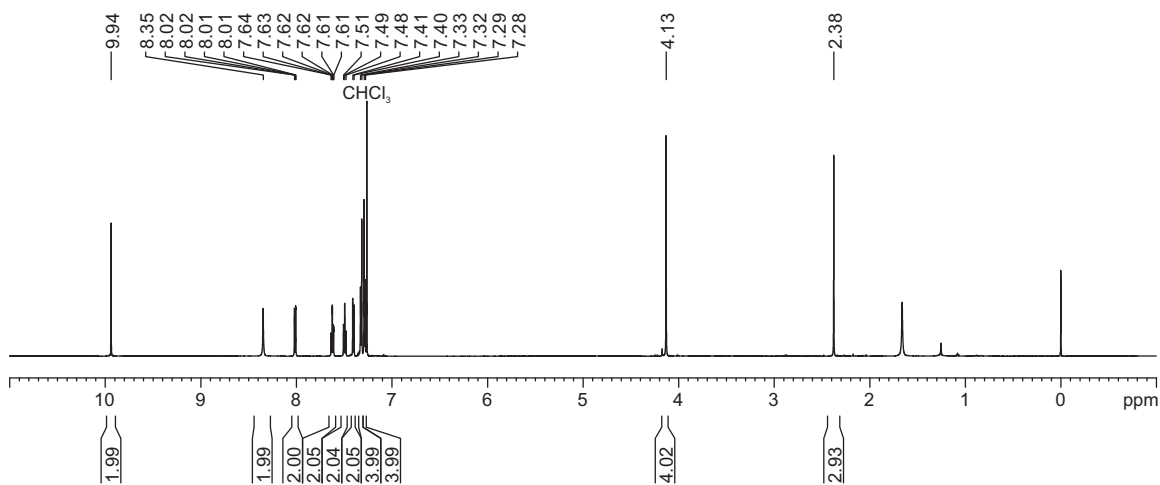
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)



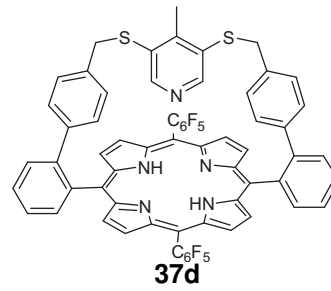
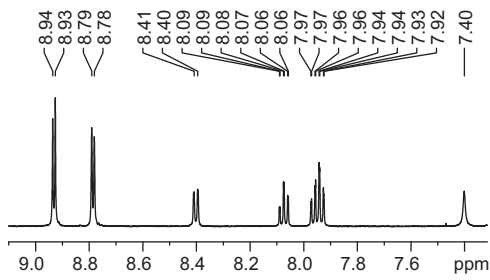
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K)



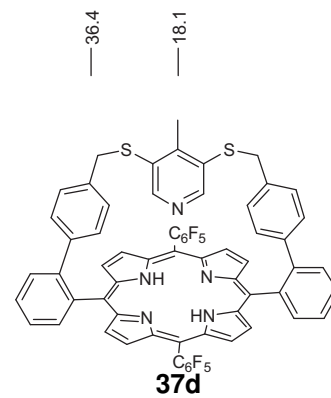
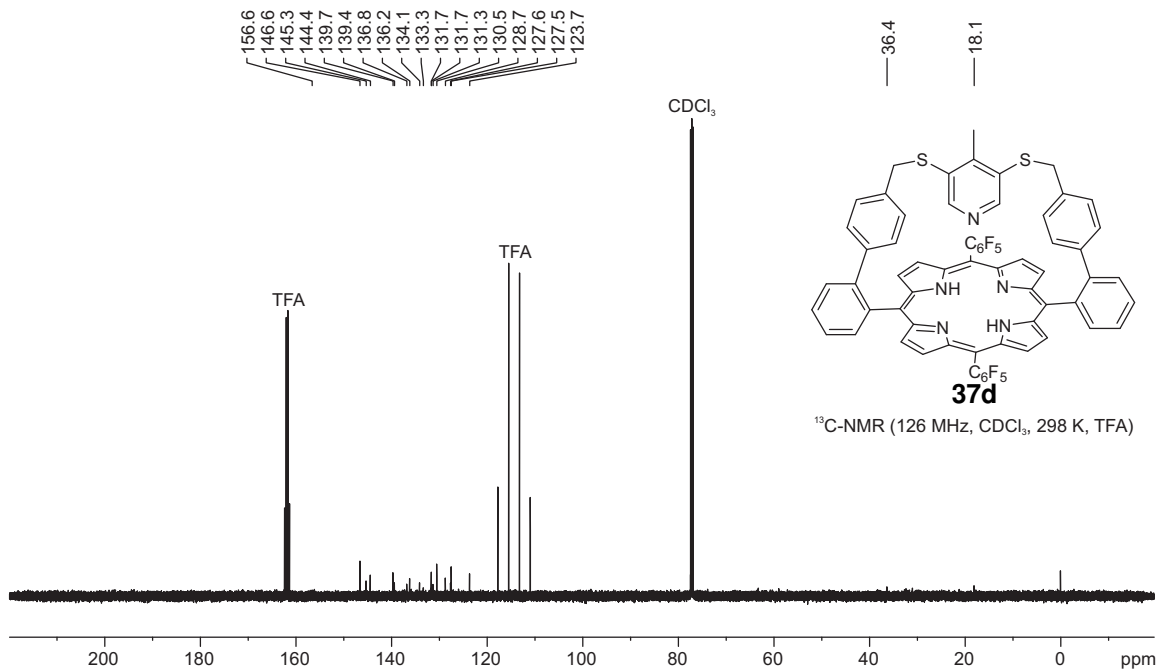
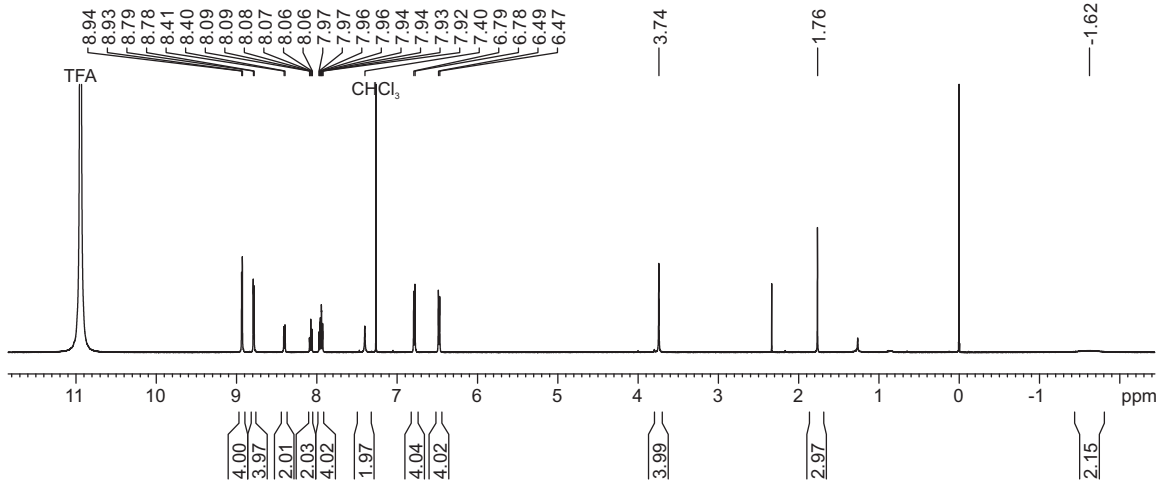
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)



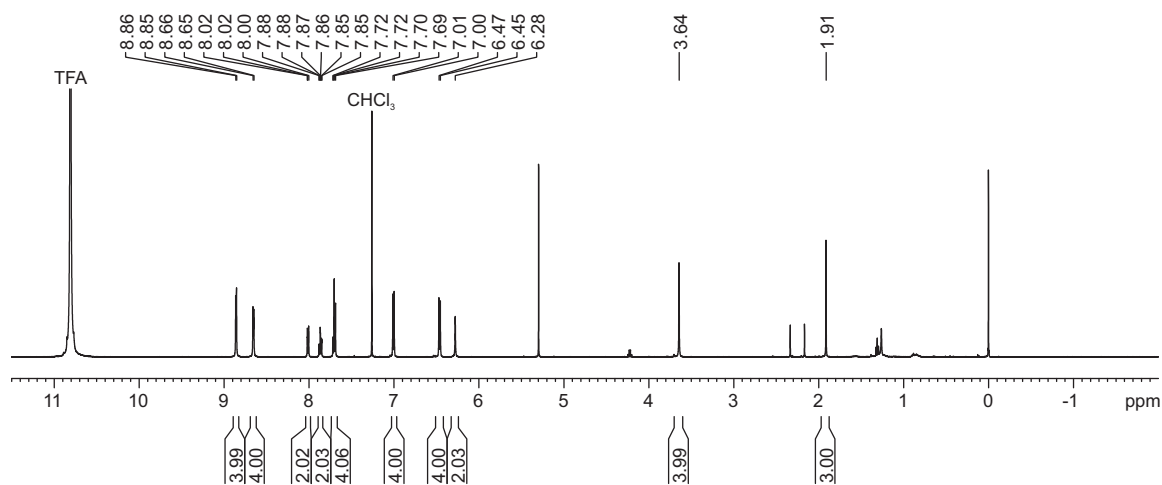
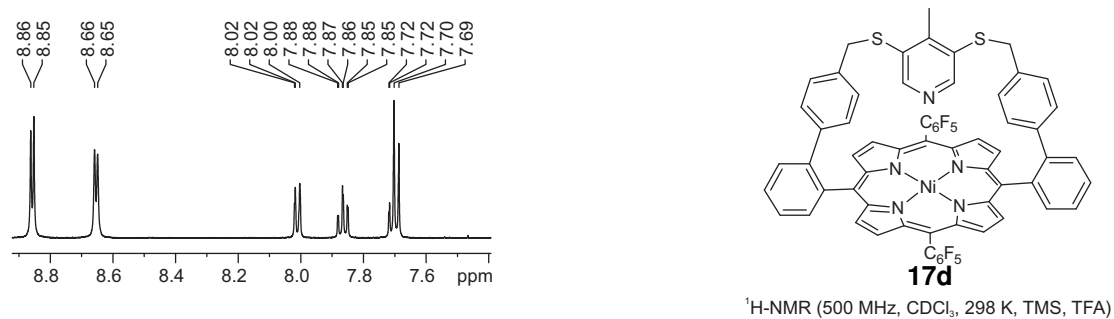
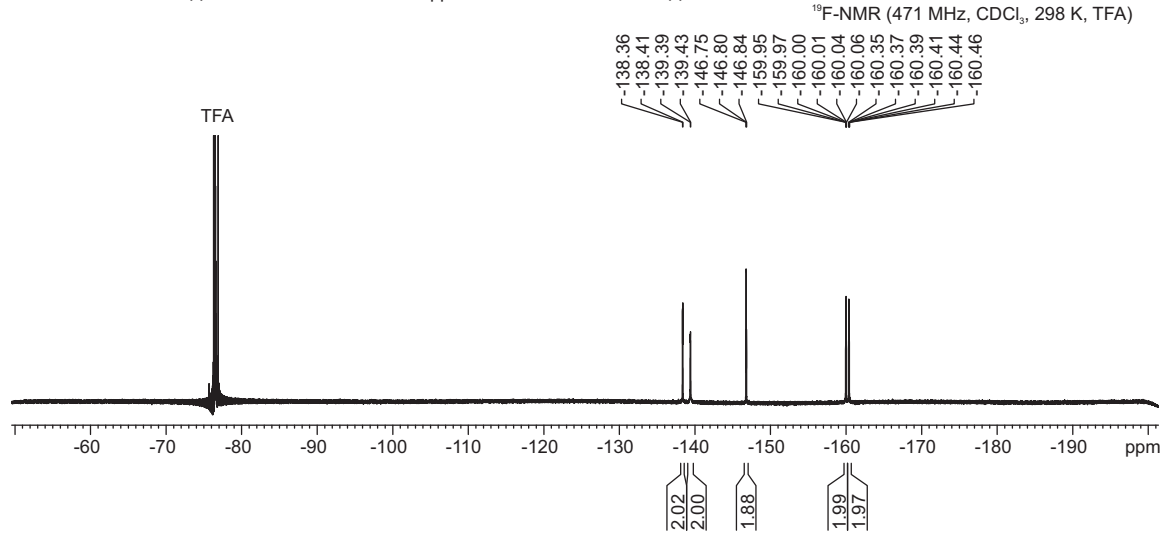
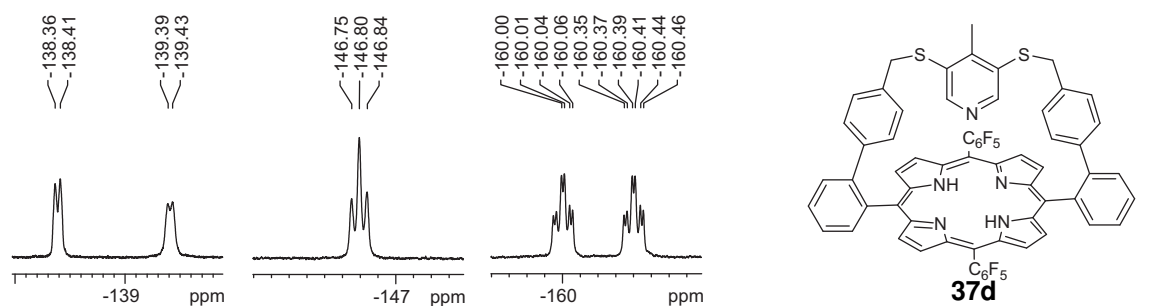
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K)

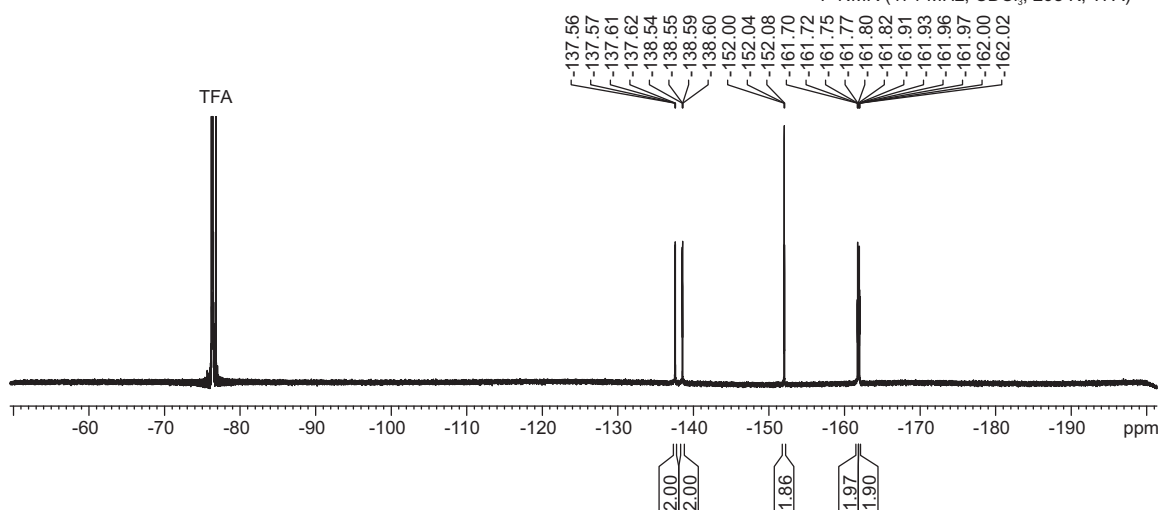
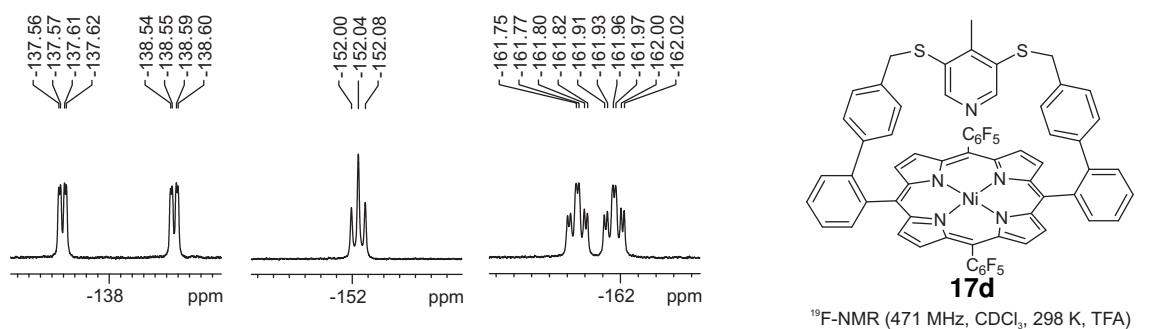
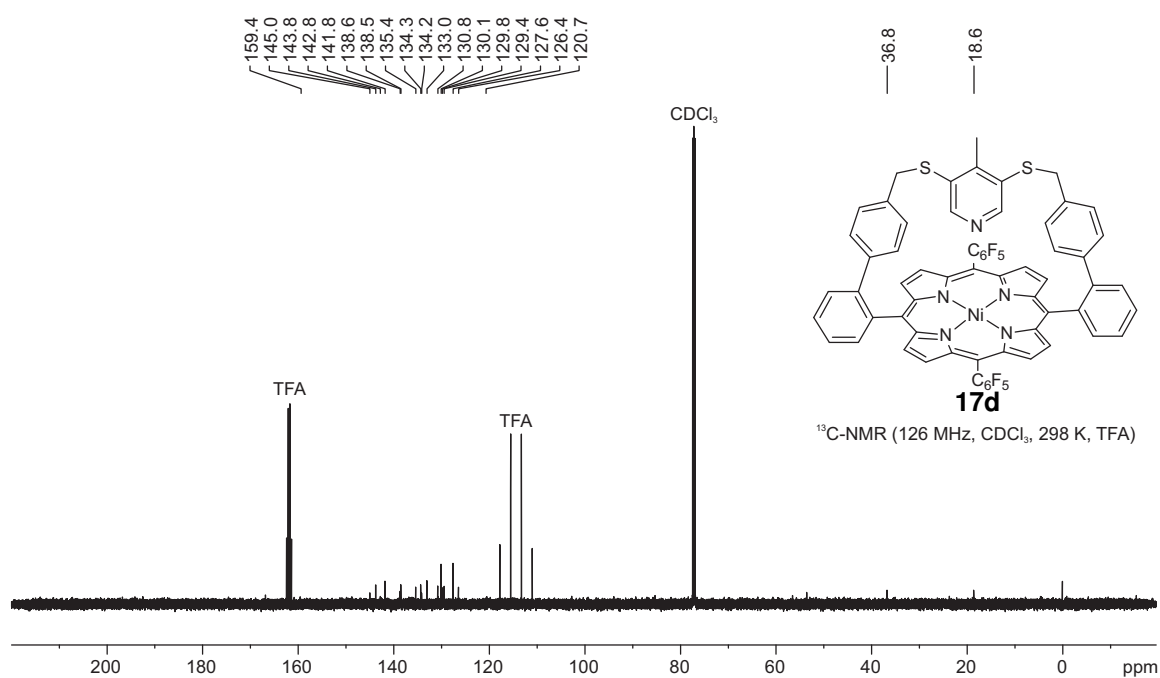


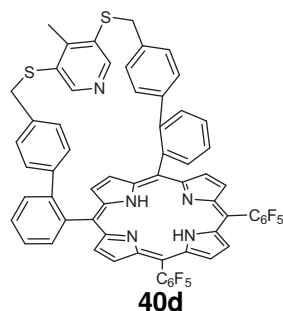
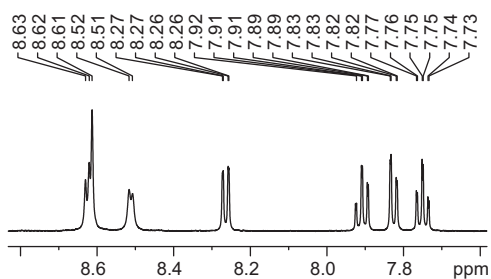
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS, TFA)



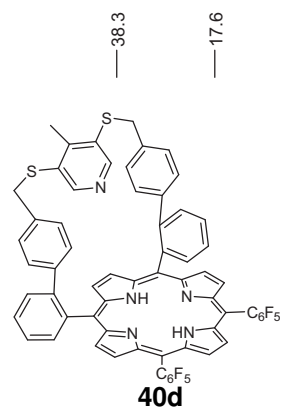
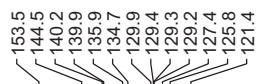
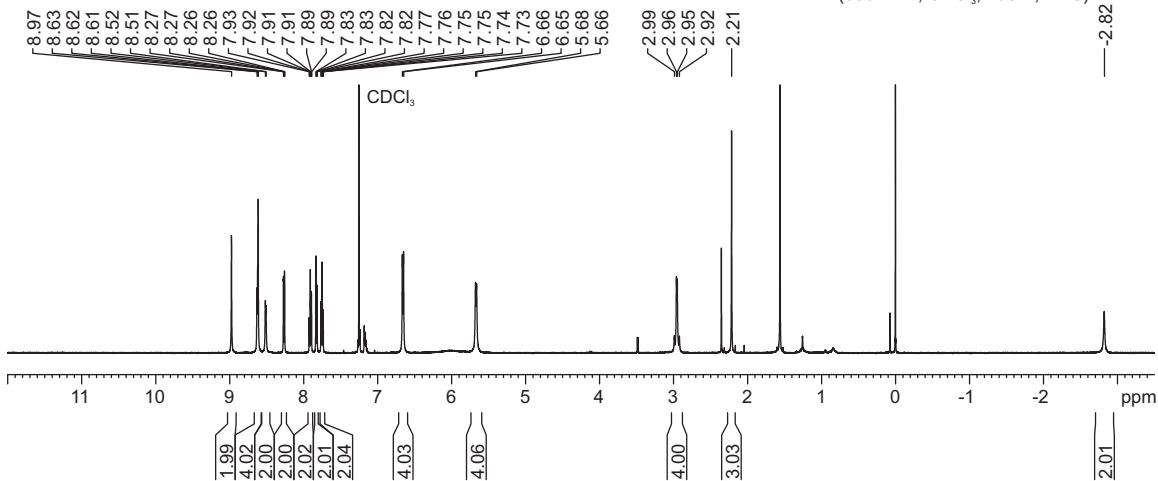
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA)



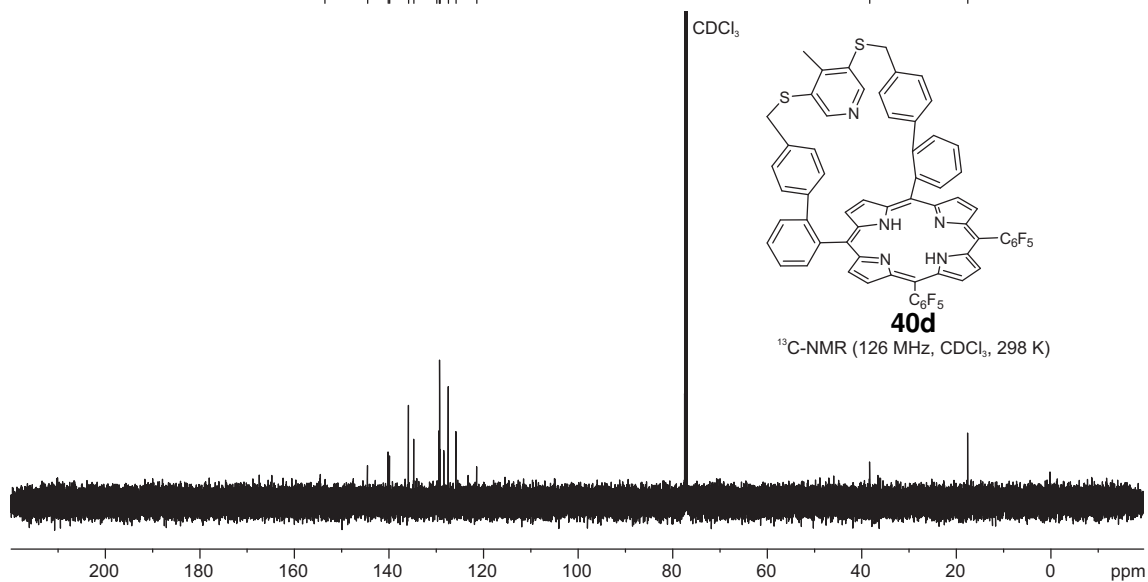


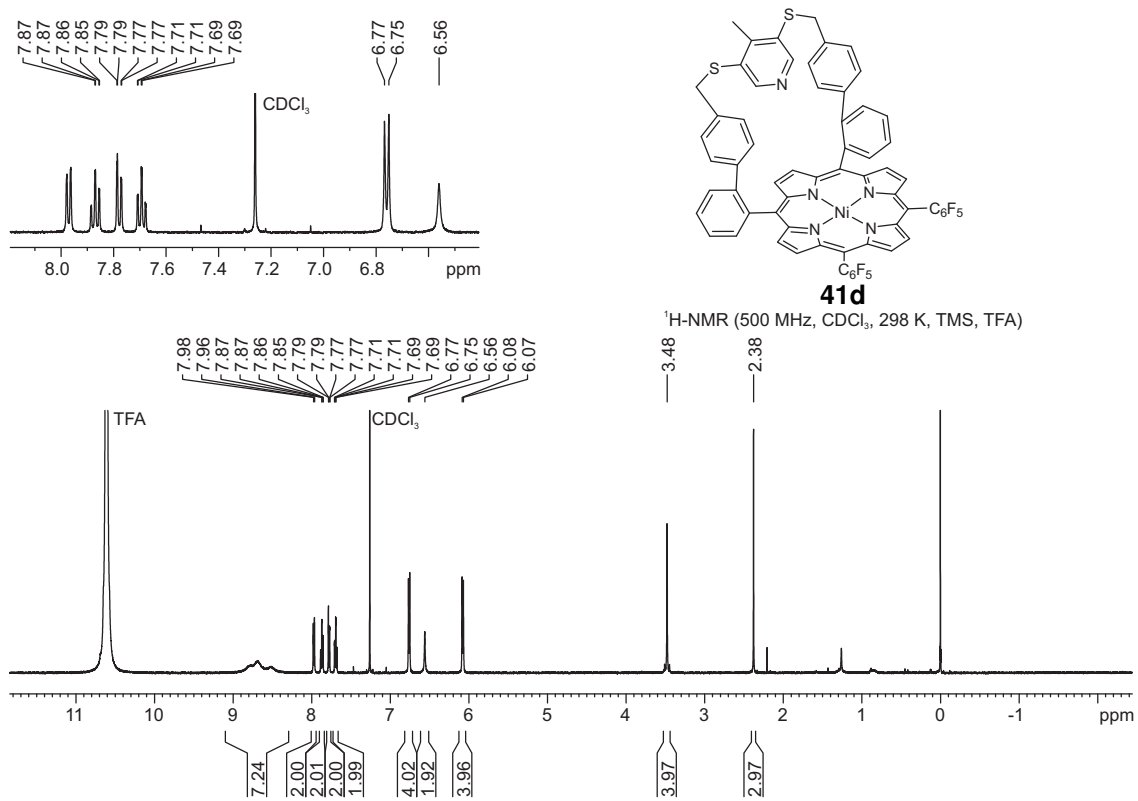
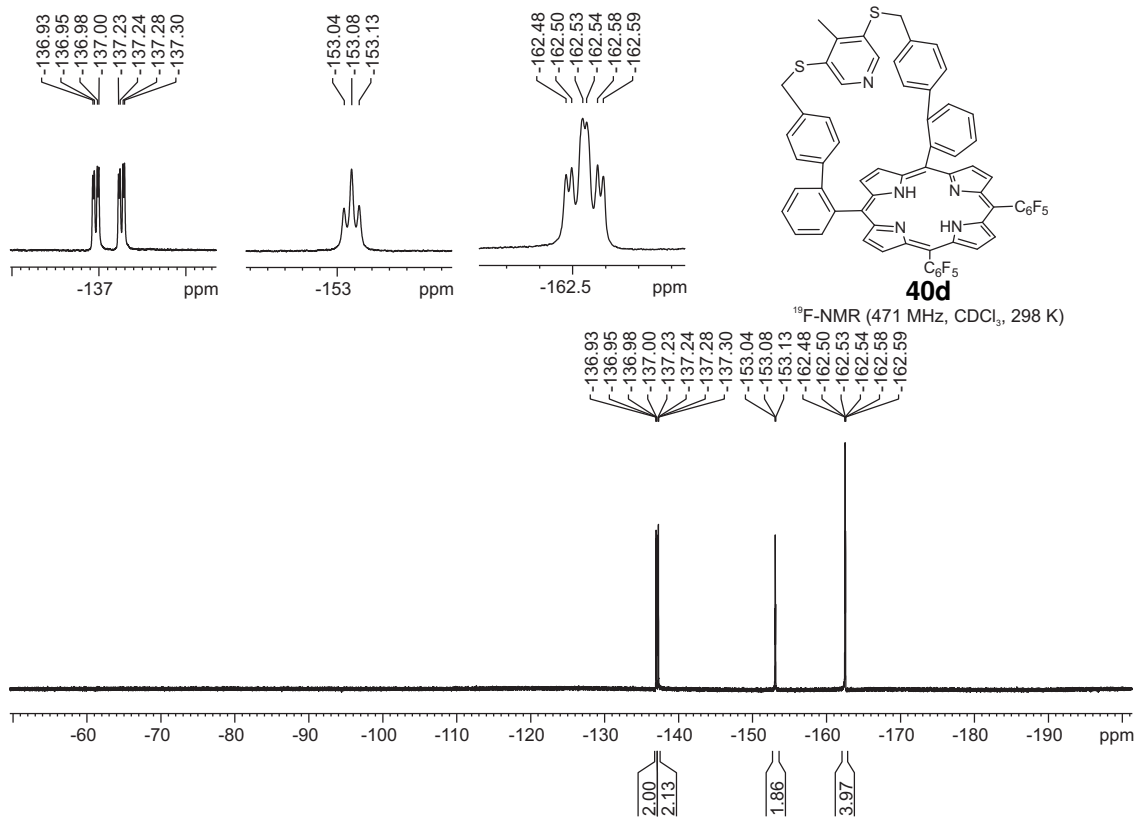


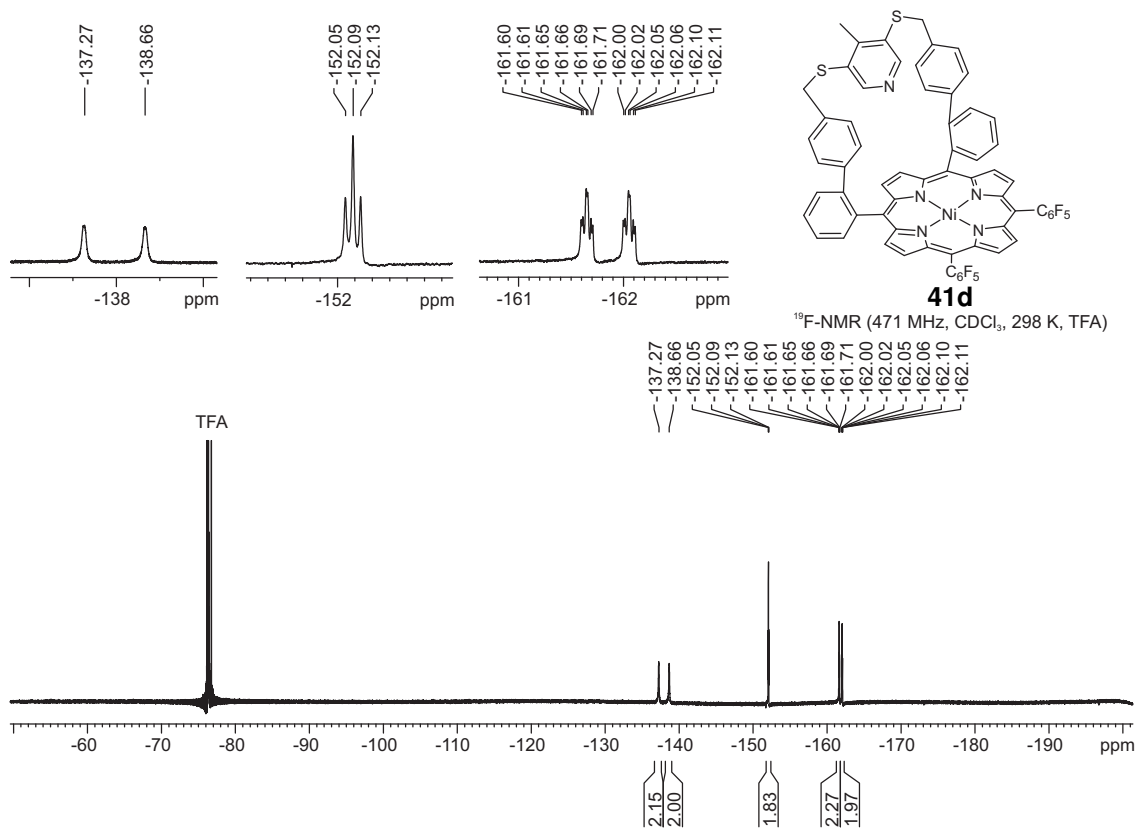
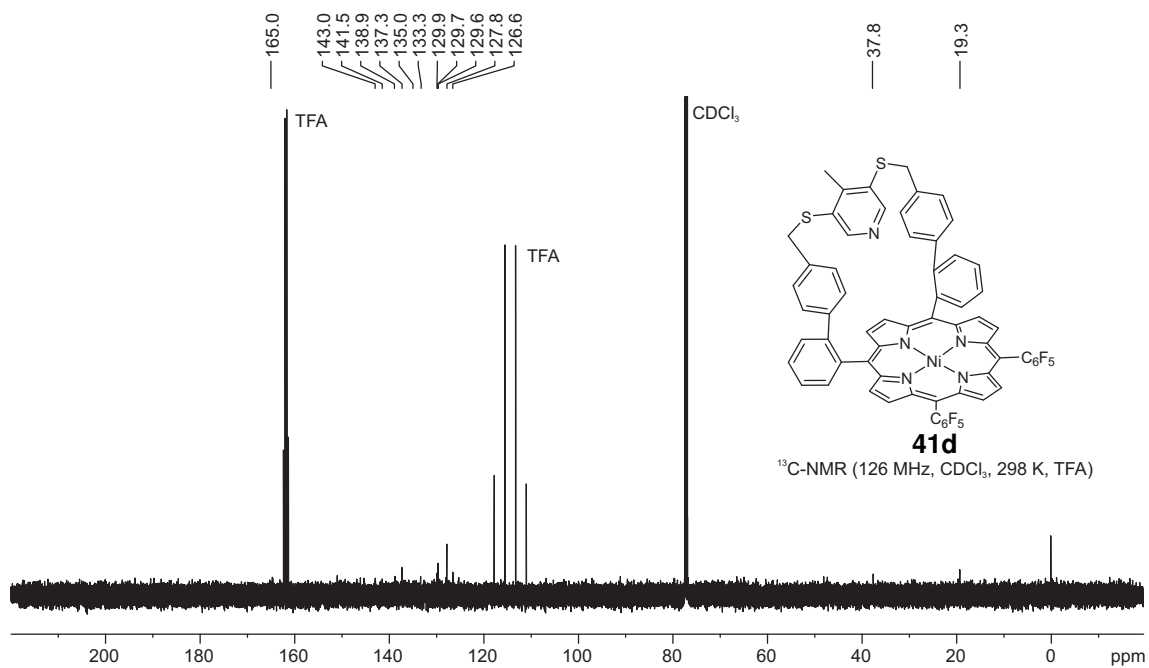
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)

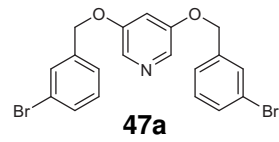
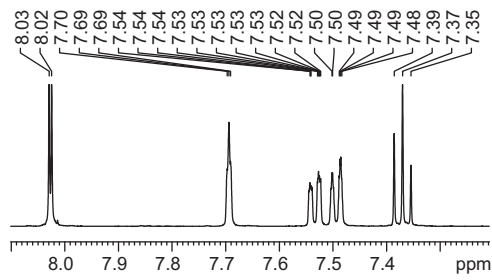


¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K)

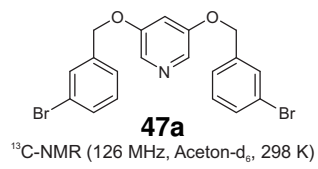
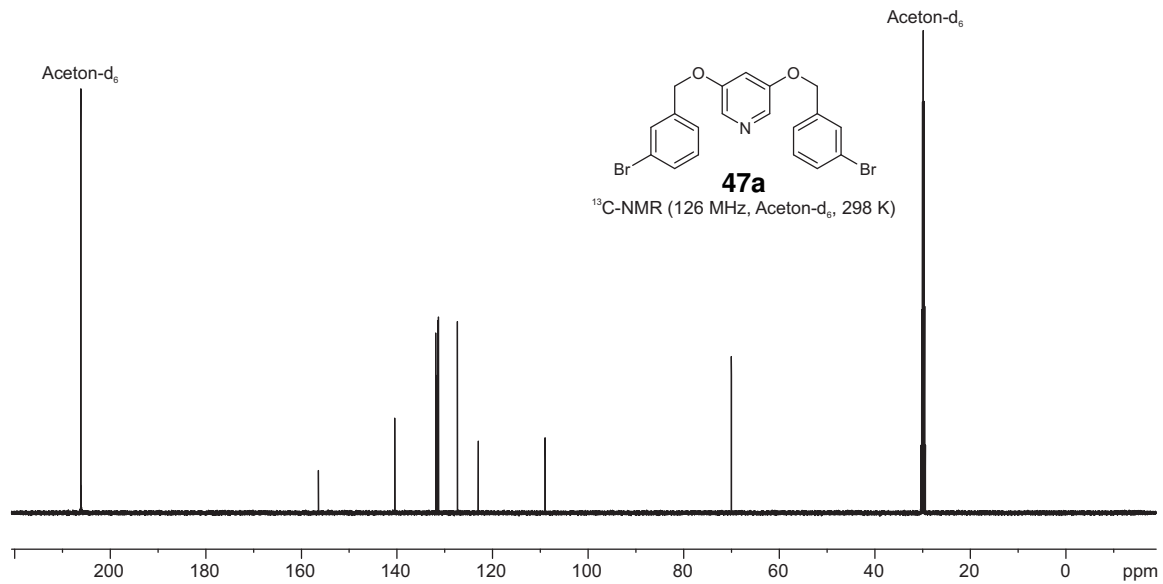
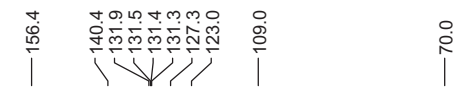
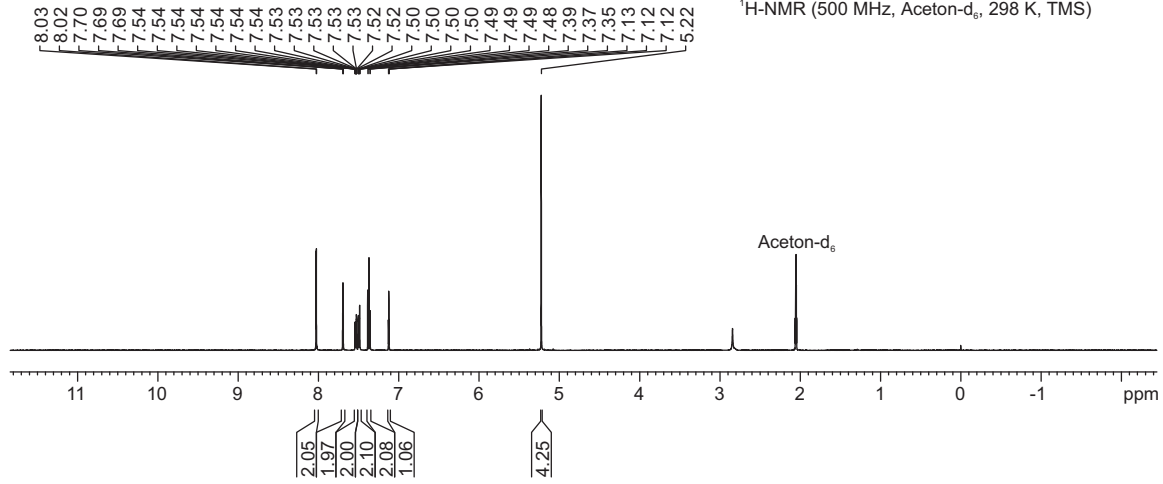




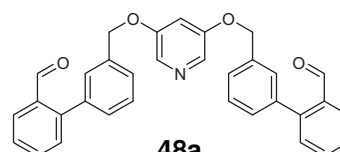
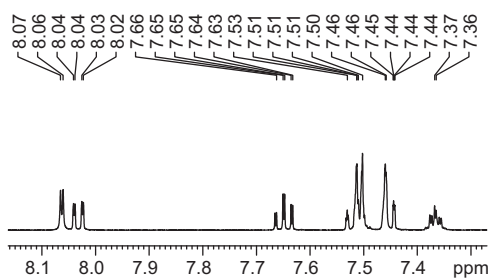




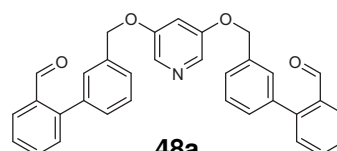
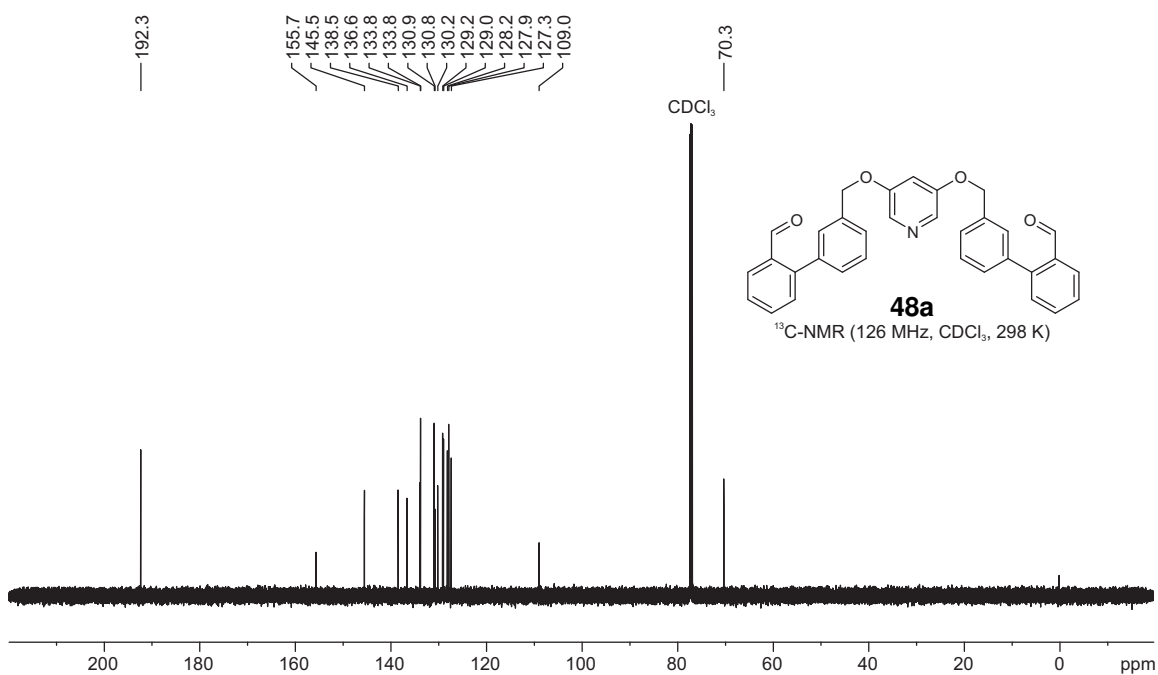
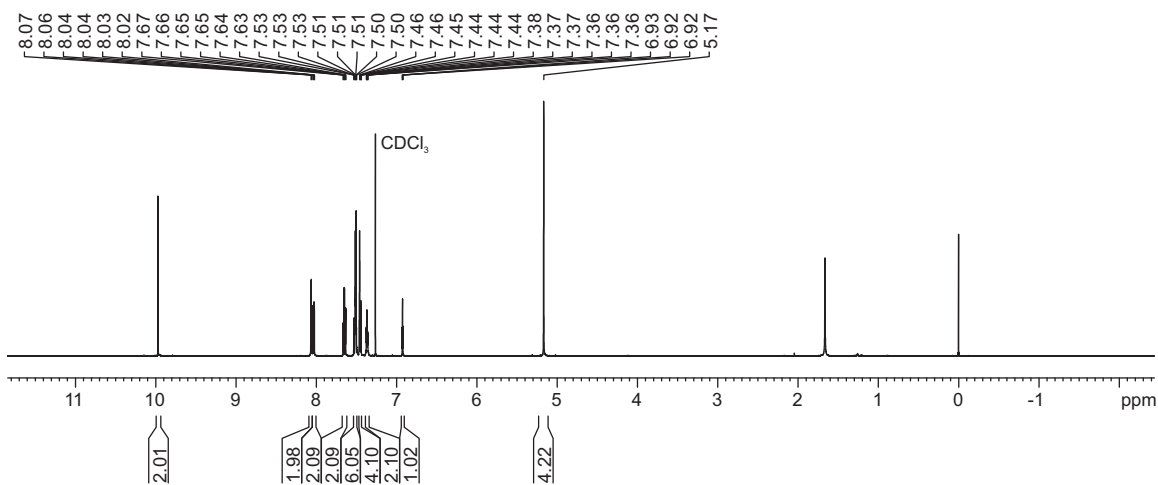
47a
¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K, TMS)



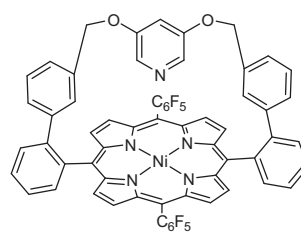
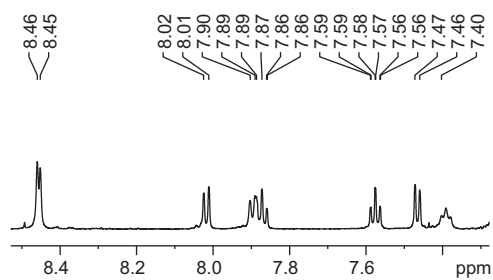
47a
¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆, 298 K)



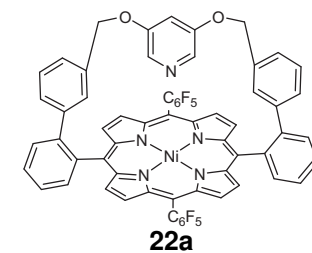
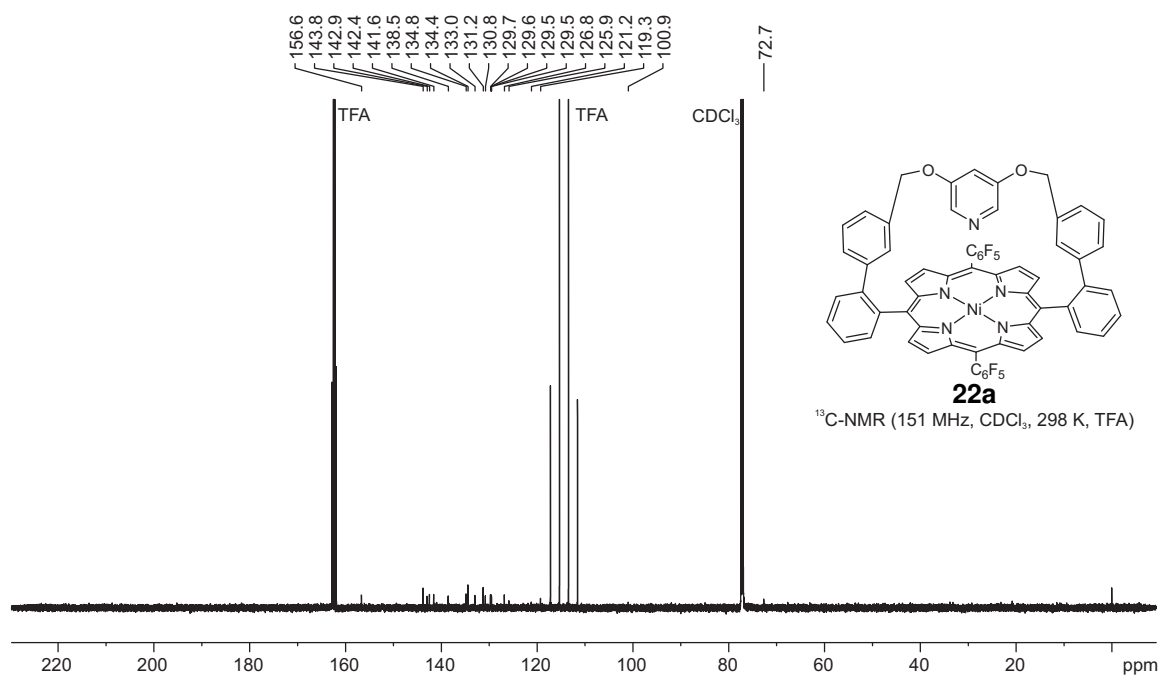
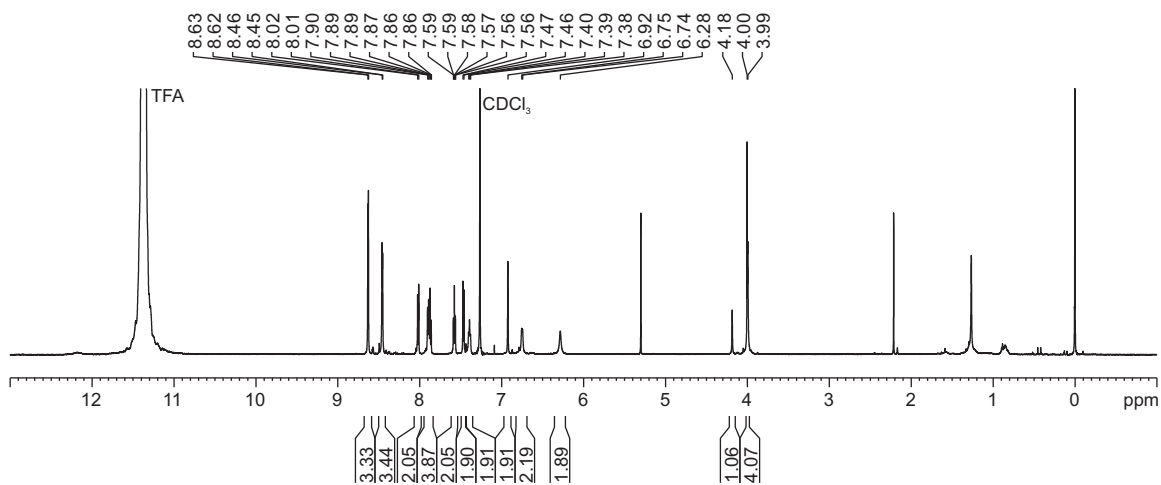
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS)



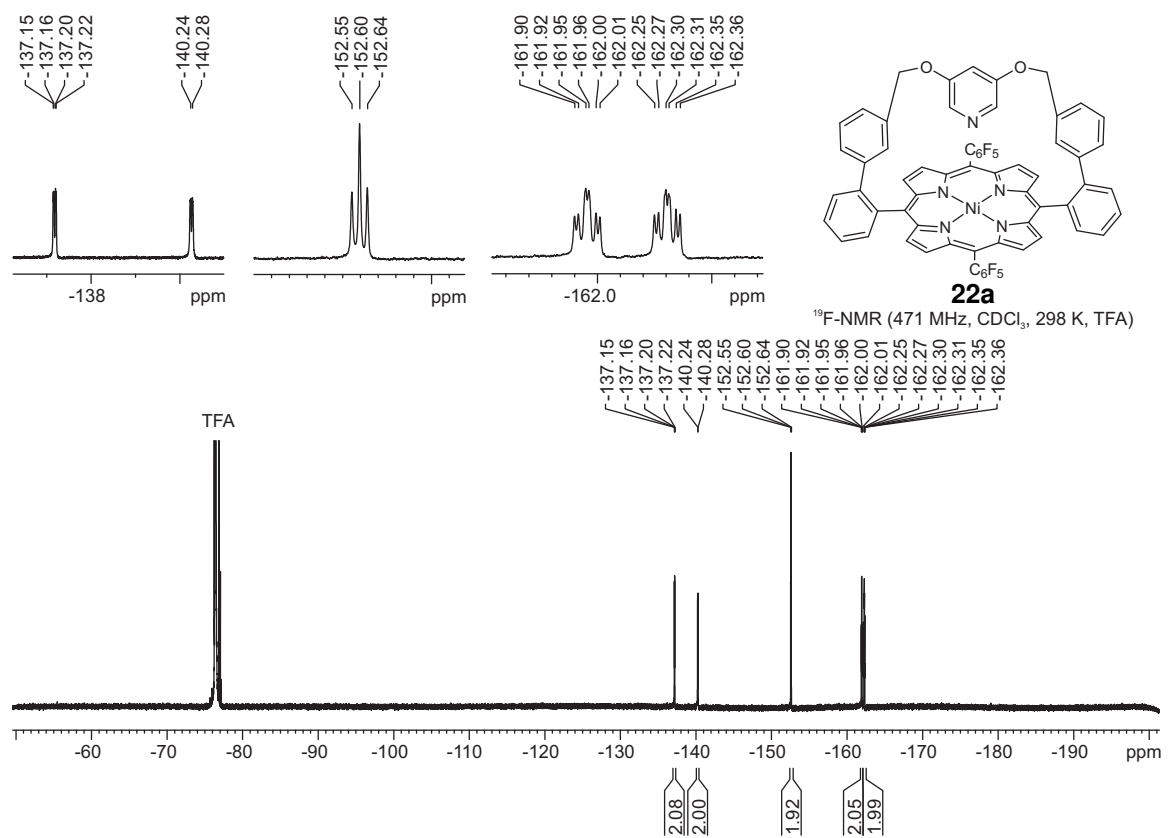
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K)



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS, TFA)



¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K, TFA)



10.7 DFT-Ergebnisse: Energien und kartesische Koordinaten

CN4 LS NiTPPF₁₀ 5

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -4412.843888574 Hartree

77			
C	-2.14039	0.313225	-3.65915
C	-1.04326	-0.29851	-4.2046
C	-0.25762	-0.80013	-3.1014
C	-2.05707	0.116384	-2.22955
N	-0.8873	-0.55101	-1.89517
C	-3.08168	0.456037	-1.3339
C	-3.05542	-0.0028	-0.00811
C	-4.21319	0.015279	0.857266
C	-3.87348	-0.68615	1.982979
C	-2.49093	-1.07528	1.826436
N	-2.00131	-0.66694	0.598887
C	-1.72927	-1.64298	2.857145
C	-0.33226	-1.71002	2.782901
C	0.517854	-1.9713	3.920791
C	1.804444	-1.75087	3.508302
C	1.741146	-1.44709	2.095966
N	0.423791	-1.40125	1.664771
C	2.869443	-1.35687	1.267621
C	2.736132	-1.36015	-0.12944
C	3.838937	-1.63389	-1.02366
C	3.306954	-1.75269	-2.27876
C	1.893355	-1.48113	-2.15707
N	1.546493	-1.26885	-0.83299
C	1.036546	-1.31673	-3.25289
H	-4.49085	-0.89532	2.86471
H	-5.17365	0.47956	0.605411
C	-4.27925	1.215527	-1.80771
H	-2.95219	0.840325	-4.17334
H	-0.75829	-0.36675	-5.26145
C	1.568674	-1.53705	-4.6291
H	3.826551	-1.986	-3.21561
H	4.880761	-1.76258	-0.70868
H	2.727233	-1.8136	4.095949
H	0.165512	-2.24715	4.921555
C	-2.43429	-2.05233	4.106459
Ni	-0.22924	-0.97286	-0.11659
C	4.244239	-1.38209	1.855215
C	-4.50935	2.530102	-1.34568
C	-5.21396	0.636406	-2.69429
C	-6.34517	1.355286	-3.11121
C	-6.56057	2.6641	-2.64925
C	-5.63961	3.248991	-1.76492
H	-5.05527	-0.39636	-3.04578
H	-7.06846	0.884859	-3.79771
H	-7.44977	3.227828	-2.97643
H	-5.80098	4.27599	-1.39754
C	4.75726	-2.54024	2.48076
C	6.059169	-2.55343	3.005763
C	5.071563	-0.24088	1.763364
C	6.372394	-0.25388	2.290974
C	6.869921	-1.40985	2.914515
H	4.129779	-3.44461	2.539033
H	6.445559	-3.46868	3.484033
H	7.001629	0.648091	2.214038
H	7.892378	-1.42144	3.326507
C	-3.21331	-3.22518	4.13355
C	-3.94559	-3.60035	5.272255
C	-3.89959	-2.79155	6.420218
C	-3.12608	-1.61844	6.423806
C	-2.40424	-1.26289	5.272195
C	2.481815	-0.6336	-5.20709
C	3.003789	-0.83076	-6.4954

C	2.602784	-1.95401	-7.23801
C	1.684721	-2.8667	-6.69161
C	1.175873	-2.64772	-5.39978
F	3.871485	0.039083	-7.01811
F	2.873909	0.447787	-4.52505
F	3.094862	-2.15296	-8.46098
F	1.309126	-3.9346	-7.39968
F	0.30459	-3.53134	-4.90368
F	-1.68801	-0.13371	5.298089
F	-3.09111	-0.84922	7.514639
F	-4.5934	-3.13478	7.505514
F	-4.68161	-4.71403	5.272595
F	-3.27724	-4.00745	3.051827
H	-3.78638	2.991031	-0.65287
H	4.681741	0.666991	1.274865

Pyridin (12)

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -248.2221741350 Hartree

11			
C	0.611824	0.511119	-1.02665
C	-0.38759	0.422743	1.166411
C	0.262163	-0.84241	-1.17564
C	-0.68743	-0.92674	0.910353
N	-0.3739	-1.55619	-0.23316
C	0.278248	1.157336	0.173431
H	-1.21104	-1.53373	1.673825
H	0.533719	2.218538	0.332713
H	0.510636	-1.38044	-2.11072
H	1.134837	1.045234	-1.83692
H	-0.67147	0.884539	2.126362

CN4 LS Porphyrin 15

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5582.598262078 Hartree

124			
C	2.314035	-0.11469	3.987209
C	3.361793	4.597081	2.450916
C	3.13328	0.848574	3.200405
C	2.778426	2.210866	3.124619
C	3.5874	3.126242	2.419605
C	4.337927	0.467849	2.559649
N	5.094239	1.303719	1.83976
C	4.717675	2.585716	1.758542
C	2.080728	5.220729	2.40319
C	-3.23873	2.580072	-2.40018
C	-2.81446	2.302917	-3.67308
C	-2.03126	1.091023	-3.59432
C	-2.77477	1.497866	-1.56092
N	-2.04453	0.586082	-2.30433
C	-3.08795	1.37303	-0.19829
C	-2.898	0.1567	0.471843
C	-3.46611	-0.13825	1.767793
C	-3.34344	-1.49035	1.951675
C	-2.65109	-2.00741	0.793538
N	-2.35988	-0.99011	-0.09439
C	-2.27506	-3.35206	0.637135
C	-1.33364	-3.73596	-0.32761
C	-0.68427	-5.02705	-0.36828
C	0.407795	-4.88949	-1.18418
C	0.368125	-3.5437	-1.70657
N	-0.72383	-2.86116	-1.21249
C	1.299896	-3.03511	-2.62771
C	0.965389	-1.92894	-3.4245
C	1.670119	-1.53629	-4.62487
C	0.871337	-0.62568	-5.26846
C	-0.26425	-0.38878	-4.4084

N	-0.19437	-1.18059	-3.27976
C	-1.21837	0.615454	-4.63297
C	-3.89668	2.45475	0.457509
C	-1.27358	1.271903	-5.97067
C	-2.77476	-4.35043	1.623567
Ni	-1.33216	-1.10865	-1.71996
C	2.625699	-3.71072	-2.74629
C	-3.35915	3.502391	1.259934
C	-5.29348	2.387416	0.248589
C	-6.17303	3.329124	0.796345
C	-5.65187	4.374371	1.573115
C	-4.27244	4.450482	1.793125
C	-1.91246	3.701363	1.577358
C	2.998371	-4.37551	-3.93475
C	4.23267	-5.0312	-4.04909
C	3.520181	-3.71936	-1.63049
C	4.759013	-4.38602	-1.77023
C	5.119414	-5.03054	-2.96126
C	3.1743	-3.08848	-0.32374
C	-1.55262	4.199529	2.853706
C	-0.86848	3.538609	0.6355
C	0.447393	3.933523	0.927483
C	0.775081	4.527738	2.165881
C	-0.24771	4.616966	3.136178
C	2.612573	-1.79369	-0.22606
C	3.379156	-3.80123	0.878896
C	3.014404	-3.25684	2.117142
C	2.431446	-1.97304	2.211159
C	2.241366	-1.25236	1.009523
C	2.010824	-1.4368	3.537698
C	1.255924	-2.28146	4.385131
C	-4.13079	-4.73444	1.643148
C	-1.9289	-4.92201	2.594638
C	-2.40049	-5.84344	3.543023
C	-3.75649	-6.21188	3.53287
C	-4.62701	-5.6549	2.581072
C	-0.7278	2.549654	-6.1983
C	-0.79628	3.169596	-7.45707
C	-1.4256	2.503121	-8.52246
C	-1.97167	1.223528	-8.32624
C	-1.88604	0.621946	-7.05971
F	-0.2684	4.381394	-7.64692
F	-0.12076	3.204615	-5.20307
F	-1.50558	3.084253	-9.71972
F	-2.57258	0.593921	-9.33849
F	-2.41875	-0.59292	-6.89938
F	-0.63393	-4.58172	2.643313
F	-1.57235	-6.36156	4.454217
F	-4.21862	-7.08698	4.425805
F	-5.91453	-6.00728	2.571825
F	-4.98408	-4.22213	0.751632
C	4.502635	5.421622	2.619987
C	2.004297	6.625872	2.55068
C	4.407361	6.812518	2.743908
C	3.144998	7.421933	2.716197
C	0.798294	-1.85587	5.638936
C	1.092144	-0.55639	6.078554
C	1.84099	0.294426	5.256248
H	5.349069	3.239916	1.12802
H	5.491856	4.943063	2.698217
H	5.319908	7.415465	2.880478
H	3.044497	8.514745	2.820361
H	1.010343	7.100798	2.505851
H	-0.01604	5.042935	4.126841
H	-2.31967	4.281561	3.64055
H	-1.09335	3.157916	-0.37229
H	-3.87297	5.295231	2.375871

H	-6.31816	5.140755	2.002085
H	-7.25645	3.24855	0.610673
H	-5.6881	1.561017	-0.36513
H	-3.93338	0.60239	2.427424
H	-3.66948	-2.09109	2.809455
H	-1.00316	-5.91368	0.192479
H	1.164789	-5.63809	-1.44687
H	3.805164	-4.81737	0.84135
H	3.188984	-3.83941	3.036537
H	0.989696	-3.28736	4.025019
H	0.205406	-2.53978	6.268519
H	0.746266	-0.20533	7.064573
H	2.101717	1.302755	5.616682
H	1.779461	-0.25308	1.040613
H	2.459624	-1.1953	-1.13681
H	5.462597	-4.37439	-0.92196
H	6.097236	-5.53377	-3.03862
H	4.497045	-5.54811	-4.98601
H	2.285392	-4.39865	-4.77483
H	-2.98401	2.886614	-4.58573
H	-3.83571	3.430573	-2.05063
H	1.054951	-0.11516	-6.22196
H	2.637273	-1.93731	-4.94852
H	1.221931	3.842204	0.148381
H	1.868664	2.564783	3.635308
H	4.704986	-0.57044	2.649538

CN5 HS Porphyrin 15

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5582.602615081 Hartree
 124

C	-2.44462	-0.1104	-3.86902
C	-1.17671	-0.09159	-4.39352
C	-0.3042	-0.67225	-3.38792
C	-2.33748	-0.69181	-2.54082
N	-1.02334	-0.997	-2.2612
C	-3.43518	-0.95398	-1.68973
C	-3.30965	-1.49977	-0.39023
C	-4.4338	-1.88438	0.444723
C	-3.91927	-2.22931	1.668073
C	-2.479	-2.08517	1.565346
N	-2.12637	-1.67947	0.296869
C	-1.5774	-2.29547	2.632785
C	-0.17211	-2.35804	2.505168
C	0.737886	-2.67938	3.590621
C	1.987534	-2.78781	3.033237
C	1.833651	-2.52575	1.611554
N	0.517554	-2.24007	1.321701
C	2.874967	-2.61545	0.659779
C	2.703266	-2.34895	-0.71907
C	3.723076	-2.57881	-1.72651
C	3.230955	-2.08625	-2.90777
C	1.901297	-1.58087	-2.62207
N	1.584173	-1.78602	-1.29818
C	1.067964	-0.95434	-3.57733
C	-4.81842	-0.6302	-2.17693
C	1.693559	-0.56312	-4.87523
C	-2.15163	-2.4404	4.005987
Ni	-0.21953	-1.39525	-0.405
C	4.247561	-3.00907	1.122326
C	-5.57515	0.426325	-1.58972
C	-5.4094	-1.40659	-3.19674
C	-6.72386	-1.16552	-3.62493
C	-7.47462	-0.13968	-3.02975
C	-6.90021	0.646201	-2.0192
C	-4.9623	1.276795	-0.52778
C	4.503686	-4.33055	1.545872

C	5.794746	-4.73738	1.915868
C	5.323949	-2.07428	1.090373
C	6.618634	-2.5019	1.449321
C	6.857539	-3.82214	1.86044
C	5.063761	-0.66322	0.677401
C	-3.85352	2.101346	-0.81591
C	-5.4121	1.213715	0.80739
C	-4.70223	1.848807	1.83472
C	-3.53311	2.594263	1.56188
C	-3.16373	2.760899	0.206655
C	5.542905	-0.15836	-0.54912
C	4.243982	0.172893	1.465182
C	3.846028	1.431335	1.0017
C	4.224706	1.888871	-0.28195
C	5.118724	1.088486	-1.02756
C	2.3127	3.515368	-0.76292
C	-1.29175	3.0654	2.698242
C	1.285014	2.672139	-0.08214
C	-0.48681	2.45628	1.597395
C	-0.64333	1.120162	1.173934
N	0.083463	0.585493	0.17077
C	0.504681	3.220825	0.953252
C	-2.7174	3.143312	2.679315
C	3.689861	3.152371	-0.85828
C	-3.36846	3.756568	3.774869
C	-2.64144	-3.66382	4.497247
C	-3.16885	-3.77911	5.795241
C	-3.21105	-2.64883	6.628854
C	-2.72978	-1.41318	6.163268
C	-2.21241	-1.32343	4.86064
C	2.609031	0.506967	-4.9315
C	3.197182	0.919736	-6.13789
C	2.877475	0.244083	-7.32815
C	1.978372	-0.83555	-7.30224
C	1.397641	-1.22461	-6.08293
F	4.048007	1.950081	-6.16415
F	2.930426	1.177359	-3.81514
F	3.427512	0.628329	-8.48128
F	1.68513	-1.48522	-8.43218
F	0.549843	-2.25855	-6.09085
F	-1.76953	-0.13225	4.436116
F	-2.77092	-0.33888	6.956457
F	-3.7098	-2.74985	7.862295
F	-3.62852	-4.95099	6.242221
F	-2.61824	-4.75407	3.724153
C	4.569281	4.031445	-1.53169
C	4.12737	5.23688	-2.09118
C	2.775136	5.596404	-1.98645
C	1.885424	4.739826	-1.32472
C	-0.58923	3.60848	3.797131
C	-1.25575	4.208764	4.873178
C	-2.65675	4.282783	4.860129
C	1.015925	1.337387	-0.45056
H	1.568027	0.854413	-1.27227
H	0.671902	4.265958	1.263293
H	-3.37482	0.227025	-4.34271
H	-0.865	0.268974	-5.38166
H	-5.4832	-1.89311	0.126424
H	-4.46445	-2.57125	2.556559
H	0.452461	-2.83286	4.638935
H	2.930095	-3.04046	3.534391
H	4.687828	-3.06957	-1.54849
H	3.711529	-2.09153	-3.89424
H	-4.82535	-2.2275	-3.6438
H	-7.16567	-1.78927	-4.41933
H	-8.50961	0.054522	-3.35625
H	-7.4782	1.464923	-1.55938

H	3.671121	-5.05278	1.562592
H	5.971332	-5.77688	2.238044
H	7.446083	-1.77357	1.4211
H	7.876185	-4.13456	2.14375
H	-3.51198	2.206051	-1.85838
H	-6.28869	0.593435	1.055088
H	-5.02322	1.706044	2.879434
H	-2.30653	3.40134	-0.05138
H	6.198697	-0.78592	-1.17382
H	3.893121	-0.18184	2.447571
H	3.210651	2.062849	1.641651
H	5.428782	1.415714	-2.03312
H	-1.37775	0.456441	1.656382
H	-4.46673	3.844771	3.752811
H	5.637515	3.76651	-1.58713
H	4.84381	5.900493	-2.60246
H	2.409774	6.540314	-2.42264
H	0.817759	5.007425	-1.25931
H	0.510694	3.53177	3.811542
H	-0.6803	4.614542	5.721094
H	-3.19849	4.759541	5.693474

CN4 LS Porphyrin 16

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5511.200216145 Hartree
 130

C	5.107087	0.469576	2.568643
C	2.276255	4.68782	1.874956
C	4.594487	1.604321	1.708083
C	3.709922	2.577656	2.212123
C	3.179178	3.575582	1.37401
C	4.938015	1.710846	0.343744
N	4.449094	2.645199	-0.48307
C	3.588644	3.53785	0.0215
H	3.427401	2.546841	3.279879
H	5.643383	0.980967	-0.09959
H	3.187615	4.288043	-0.68892
C	1.116006	4.217807	2.830775
C	-3.1515	2.606738	-2.37516
C	-2.39447	2.388546	-3.49305
C	-1.84636	1.058339	-3.36709
C	-3.09922	1.391001	-1.59522
N	-2.28369	0.448757	-2.20344
C	-3.90219	1.176957	-0.46663
C	-4.02694	-0.10004	0.097217
C	-5.00412	-0.43034	1.109344
C	-4.92176	-1.78242	1.30822
C	-3.85412	-2.26093	0.461777
N	-3.31184	-1.22793	-0.28252
C	-3.365	-3.57294	0.521425
C	-2.15314	-3.93244	-0.08059
C	-1.47914	-5.18801	0.160016
C	-0.27009	-5.11194	-0.47458
C	-0.24376	-3.84209	-1.1631
N	-1.39447	-3.11362	-0.90068
C	0.739136	-3.51409	-2.10461
C	0.559497	-2.43849	-2.98527
C	1.408476	-2.2002	-4.13049
C	0.880766	-1.12414	-4.79187
C	-0.25175	-0.67768	-4.01563
N	-0.45856	-1.49919	-2.91993
C	-0.92913	0.518432	-4.27425
H	-5.50111	-2.40413	2.00126
H	-5.67582	0.290503	1.589631
C	-4.78724	2.290919	0.007138
H	-3.73134	3.49646	-2.1049
H	-2.20748	3.068266	-4.33281

C	-0.54563	1.321734	-5.47317	F	-5.84243	-4.65714	-0.31601	C	-7.64069	-0.22813	-2.76974
H	1.242437	-0.64309	-5.70842	C	5.715717	0.902672	3.946937	C	-6.95331	0.651862	-1.92057
H	2.287954	-2.8002	-4.39151	H	5.880962	-0.0722	1.983942	C	-4.88964	1.385412	-0.67601
H	0.527762	-5.86211	-0.52162	C	4.911284	0.154357	5.031912	H	-5.14921	-2.52908	-3.26618
H	-1.87816	-6.01585	0.75746	H	5.692236	2.004154	4.08527	H	-7.5167	-2.06478	-3.93637
C	-4.11984	-4.5815	1.320026	H	6.785364	0.603699	3.987555	H	-8.68693	-0.01945	-3.04805
Ni	-1.86009	-1.34578	-1.5748	H	4.031471	0.759611	5.350342	H	-7.45464	1.557739	-1.54111
C	1.914445	-4.42842	-2.28834	H	5.508205	-0.05714	5.945064	C	4.494287	-4.60432	1.195766
C	-4.29354	3.426117	0.711778	C	4.429217	-1.1124	4.313712	C	5.79245	-5.03571	1.508488
C	-6.15645	2.235463	-0.33768	H	3.619171	-1.65257	4.850125	C	5.272537	-2.29298	1.042091
C	-7.04089	3.27112	-0.00659	H	5.283294	-1.81873	4.197726	C	6.575859	-2.74498	1.339757
C	-6.55741	4.39577	0.679761	H	3.045988	0.001517	3.102769	C	6.839422	-4.10298	1.572257
C	-5.20305	4.463966	1.029782	H	0.505248	6.168035	3.633772	H	3.673908	-5.33637	1.11543
C	-2.87604	3.571895	1.148359	C	2.562918	5.653343	4.140236	H	5.986842	-6.10554	1.690676
H	-6.522	1.36004	-0.89904	H	0.603377	4.890378	4.885474	C	5.006228	-0.84088	0.824948
H	-8.10331	3.200952	-0.29183	C	3.062124	5.777464	2.690405	H	7.390605	-2.00501	1.407877
H	-7.23766	5.219401	0.952089	H	3.102808	4.833904	4.668652	H	7.864435	-4.43186	1.810339
H	-4.83122	5.333971	1.59503	H	2.715316	6.581026	4.733596	C	-3.78849	2.118142	-1.16614
C	1.845096	-5.38174	-3.32769	H	1.829686	5.167119	0.977994	C	-5.25915	1.570237	0.672522
C	2.877031	-6.30322	-3.55122	H	4.162258	5.659407	2.594976	C	-4.50261	2.390454	1.523537
C	3.060608	-4.39743	-1.4409	H	2.80963	6.786145	2.294672	C	-3.36834	3.081462	1.05124
C	4.092194	-5.33686	-1.68939	H	-0.39841	1.922802	2.87175	C	-3.05572	2.959499	-0.32049
C	4.009774	-6.27729	-2.72343	CN5 HS Porphyrin 16				C	5.576412	-0.14184	-0.25906
H	0.945183	-5.39823	-3.96426	Geometrieoptimierung: PBE/SVP				C	4.135336	-0.13566	1.682748
H	2.794154	-7.0374	-4.36918	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP				C	3.801499	1.198016	1.422726
C	3.230855	-3.43437	-0.31529	E = -5511.205657253 Hartree				C	4.296284	1.873894	0.285829
H	4.998303	-5.30269	-1.06325	130				C	5.217439	1.18772	-0.53161
H	4.838309	-6.98573	-2.88819	C	-2.67134	-0.52233	-3.9014	H	-3.49394	2.014442	-2.22295
C	-2.18909	2.538652	1.822247	C	-1.43307	-0.58244	-4.48874	H	-6.12668	1.022323	1.075583
C	-2.19828	4.801155	0.972233	C	-0.51645	-1.06798	-3.47212	H	-2.19139	3.510872	-0.72779
C	-0.9068	4.997578	1.475724	C	-2.50366	-0.97229	-2.52925	H	6.275252	-0.66554	-0.93211
C	-0.23353	3.978319	2.183018	N	-1.18252	-1.28337	-2.28806	H	3.701015	-0.64654	2.557121
C	-0.89736	2.743279	2.327751	C	-3.56119	-1.10157	-1.6013	H	3.107725	1.721479	2.102157
C	2.874891	-2.06935	-0.41875	C	-3.3962	-1.56468	-0.27562	C	2.418707	3.088429	-0.96596
C	3.8075	-3.85779	0.903835	C	-4.49547	-1.79585	0.645176	C	-1.31026	2.819511	2.54765
C	4.044379	-2.95968	1.955155	C	-3.93812	-2.17076	1.840299	C	1.282598	2.375841	-0.26572
C	3.70253	-1.59612	1.845462	C	-2.50058	-2.18788	1.638044	C	-0.42436	2.216725	1.481935
C	3.091828	-1.18092	0.640673	N	-2.19318	-1.84146	0.340948	C	0.974353	1.043333	-0.59927
H	-2.68685	1.570419	1.989799	C	-1.56221	-2.49422	2.647781	C	-0.62576	0.884392	1.073975
H	2.443395	-1.68184	-1.35254	C	-0.17181	-2.64162	2.452201	N	0.050971	0.315083	0.058407
H	4.062573	-4.92139	1.042616	C	0.760547	-3.03779	3.493167	C	0.55559	2.95453	0.791845
H	4.493845	-3.34531	2.883947	C	1.989681	-3.15006	2.893965	H	-1.36909	0.249444	1.581559
C	3.982973	-0.58245	2.940477	C	1.802033	-2.81355	1.492353	H	0.758197	3.999849	1.084012
H	2.785224	-0.12967	0.519057	N	0.482169	-2.49814	1.250638	H	1.498856	0.535778	-1.42484
H	-0.41935	5.976389	1.323289	C	2.832694	-2.83366	0.526486	C	-2.39566	3.798225	1.966822
H	-2.69534	5.619061	0.424585	C	2.643292	-2.51389	-0.83752	C	3.710255	3.221196	-0.07896
C	1.088146	5.277219	3.963169	C	3.677289	-2.63894	-1.84988	H	-4.79406	2.461347	2.584715
H	1.427191	3.257131	3.295806	C	3.128561	-2.20959	-0.30333	C	-2.93697	4.528655	3.224293
C	-5.34917	-5.08506	0.850033	C	1.75681	-1.83489	-2.73646	H	-1.83686	4.538667	1.349233
C	-3.65424	-5.06024	2.560179	N	1.476432	-2.04445	-1.40472	H	3.401543	3.731328	0.86519
C	-4.3687	-6.01846	3.298932	C	0.853481	-1.32694	-3.69628	C	4.548454	4.212284	-0.90254
C	-5.58702	-6.51012	2.800147	H	-4.45478	-2.43312	2.771878	C	-2.55943	-3.86985	4.539798
C	-6.08364	-6.04007	1.572514	H	-5.55924	-1.69525	0.398293	C	-3.06301	-3.98958	5.847079
C	0.424784	2.336807	-5.37127	C	-4.95504	-0.75096	-2.04007	C	-3.09323	-2.86155	6.684422
C	0.800778	3.113129	-6.47962	H	-3.6205	-0.21328	-4.35636	C	-2.62338	-1.62379	6.212869
C	0.19453	2.874781	-7.72498	H	-1.16482	-0.32923	-5.52218	C	-2.12844	-1.53138	4.90227
C	-0.77611	1.867239	-7.855	C	1.395754	-1.07597	-5.06632	C	2.147325	0.078361	-5.35333
C	-1.13445	1.101769	-6.73166	H	3.602857	-2.17241	-4.01901	C	2.693978	0.30836	-6.62688
F	1.72332	4.070434	-6.35791	H	4.689057	-3.02491	-1.67703	C	2.491228	-0.6389	-7.64512
F	1.010941	2.580996	-4.196	H	2.941007	-3.44641	3.352888	C	1.742176	-1.79945	-7.38799
F	0.539405	3.60619	-8.78512	H	0.502522	-3.22811	4.54264	C	1.199608	-2.0018	-6.10785
F	-1.35097	1.648254	-9.04047	C	-2.08511	-2.64308	4.04127	F	3.4015	1.414042	-6.87963
F	-2.06123	0.150711	-6.88238	Ni	-0.30656	-1.65528	-0.45858	F	2.359658	0.996266	-4.39789
F	-2.50387	-4.60296	3.06634	C	4.214612	-3.24312	0.951031	F	3.012461	-0.43694	-8.8563
F	-3.90341	-6.46018	4.470181	C	-5.61078	0.417341	-1.55493	F	1.556634	-2.70004	-8.35646
F	-6.27169	-7.42167	3.491795	C	-5.65793	-1.62262	-2.89925	F	0.495622	-3.11599	-5.88638
F	-7.24208	-6.50699	1.101034	C	-6.98748	-1.36631	-3.26745	F	-1.69125	-0.33616	4.474864

F	-2.65151	-0.55026	7.00851
F	-3.57012	-2.96595	7.925918
F	-3.51235	-5.16328	6.298571
F	-2.54722	-4.95761	3.76438
C	2.15738	4.540403	-1.45101
H	2.711134	2.469294	-1.84417
C	-0.64686	3.682977	3.635808
H	-1.85437	1.987152	3.050492
H	0.023449	4.438687	3.16611
H	-0.02817	3.082576	4.336885
C	-1.84113	4.379594	4.322293
H	-1.55248	5.352173	4.77409
H	-2.21661	3.743466	5.152858
H	-3.89351	4.083061	3.567767
H	-3.15773	5.59145	2.989375
H	4.975125	3.697559	-1.79182
H	5.399541	4.635417	-0.32702
C	3.526624	5.278406	-1.35482
H	5.647368	1.680949	-1.41854
H	3.820553	5.754442	-2.31404
H	3.470051	6.094794	-0.60216
H	1.397724	5.040912	-0.81275
H	1.744307	4.536715	-2.48165

CN4 LS O-HCP 17a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.650927586 Hartree

112	O	4.440999	1.504013	1.648192
O	2.335338	5.139974	4.162855	
C	4.305223	2.78052	2.099939	
C	3.274691	3.21954	2.955162	
C	3.258861	4.576772	3.330617	
C	5.27064	3.717031	1.663089	
N	5.246418	5.001045	2.030984	
C	4.273434	5.429432	2.842149	
H	2.497043	2.528825	3.304332	
H	6.077981	3.379448	0.988061	
H	4.271096	6.493565	3.140918	
C	1.237837	4.35899	4.625477	
C	-1.83498	3.024427	-1.90919	
C	-1.0574	2.715896	-2.98992	
C	-0.72933	1.313375	-2.87773	
C	-2.00658	1.800842	-1.16081	
N	-1.29103	0.760319	-1.73866	
C	-2.92895	1.679223	-0.11502	
C	-3.19632	0.439135	0.475672	
C	-4.23826	0.243029	1.456546	
C	-4.18172	-1.07178	1.830534	
C	-3.09248	-1.66587	1.090891	
N	-2.50939	-0.74299	0.237273	
C	-2.62033	-2.96089	1.33763	
C	-1.47414	-3.46126	0.710567	
C	-0.86063	-4.72098	1.061171	
C	0.251817	-4.84694	0.275837	
C	0.279447	-3.68974	-0.58894	
N	-0.76725	-2.82688	-0.29773	
C	1.159533	-3.57881	-1.67107	
C	1.010734	-2.5635	-2.62187	
C	1.753778	-2.52184	-3.8596	
C	1.384597	-1.36908	-4.49848	
C	0.449807	-0.69612	-3.62628	
N	0.183837	-1.45758	-2.49961	
C	0.037678	0.625784	-3.82567	
H	-4.80195	-1.59521	2.567439	
H	-4.92024	1.026473	1.807387	
C	-3.79368	2.860551	0.222293	

H	-2.29372	3.984745	-1.64775
H	-0.73862	3.375384	-3.80544
C	0.50884	1.363362	-5.03463
H	1.739253	-0.97856	-5.45963
H	2.464563	-3.2908	-4.18522
H	0.974268	-5.67058	0.237507
H	-1.24225	-5.41874	1.815902
C	-3.30668	-3.78263	2.377662
Ni	-1.09399	-1.06478	-1.07236
C	2.277119	-4.57155	-1.79899
C	-3.3973	3.91844	1.087466
C	-5.04433	2.936764	-0.43121
C	-5.903	4.030332	-0.25556
C	-5.5098	5.084418	0.583213
C	-4.27484	5.020922	1.240462
C	-2.12563	3.939557	1.869263
H	-5.33299	2.115148	-1.10678
H	-6.87215	4.059982	-0.77967
H	-6.16902	5.954628	0.73527
H	-3.97963	5.835236	1.921742
C	2.133629	-5.73146	-2.58631
C	3.156986	-6.69033	-2.64848
C	3.479385	-4.36779	-1.06396
C	4.48973	-5.34974	-1.12248
C	4.334755	-6.50159	-1.90874
H	1.195842	-5.88527	-3.14505
H	3.02833	-7.59192	-3.26969
C	3.644559	-3.1337	-0.23776
H	5.418346	-5.19248	-0.54919
H	5.140493	-7.25325	-1.94653
C	-1.73845	2.868642	2.705542
C	-1.32576	5.107046	1.88299
C	-0.2168	5.221301	2.730008
C	0.132349	4.170105	3.600674
C	-0.62839	2.986235	3.556996
C	3.734219	-1.86607	-0.85555
C	3.648053	-3.19224	1.170456
C	3.67022	-2.01481	1.935238
C	3.69003	-0.754	1.312771
C	3.755686	-0.69366	-0.09305
H	-2.33659	1.94397	2.722546
H	-0.36873	2.143284	4.221272
H	3.764806	-1.79946	-1.95476
H	3.594795	-4.17156	1.674172
H	3.643658	-2.08196	3.036365
C	3.531483	0.512547	2.117056
H	3.805961	0.286991	-0.59282
H	0.385123	6.144448	2.727745
H	-1.58663	5.946141	1.217131
H	0.84461	4.940432	5.488551
H	1.58315	3.37805	5.028585
H	3.697661	0.321299	3.204908
H	2.481869	0.879905	1.997258
C	-4.56809	-4.36163	2.140274
C	-2.73379	-3.97133	3.650381
C	-3.38543	-4.70685	4.653769
C	-4.64581	-5.26923	4.390381
C	-5.24145	-5.09903	3.129265
C	1.527152	2.331467	-4.937
C	1.951854	3.074261	-6.05086
C	1.356335	2.84179	-7.30253
C	0.350007	1.869685	-7.43283
C	-0.05954	1.140902	-6.30307
F	2.910765	3.994353	-5.92789
F	2.106978	2.57272	-3.75661
F	1.743572	3.544572	-8.36693
F	-0.21304	1.652614	-8.62387

F	-1.02101	0.224465	-6.45459
F	-1.54039	-3.43584	3.933173
F	-2.8232	-4.86728	5.854313
F	-5.27675	-5.96197	5.338384
F	-6.43824	-5.63718	2.882588
F	-5.16053	-4.20562	0.952088

CN5 HS O-HCP 17a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.647218436 Hartree

112	C	-2.55559	0.149926	-3.69786
C	-1.32109	0.08265	-4.2919	
C	-0.39753	-0.38766	-3.27442	
C	-2.37898	-0.28209	-2.32112	
N	-1.05578	-0.58716	-2.08302	
C	-3.43194	-0.40709	-1.38788	
C	-3.26161	-0.86537	-0.06129	
C	-4.35737	-1.10075	0.862504	
C	-3.79531	-1.48243	2.053425	
C	-2.35838	-1.49519	1.847065	
N	-2.05587	-1.14055	0.550763	
C	-1.41764	-1.80617	2.852941	
C	-0.02591	-1.9354	2.6556	
C	0.911424	-2.32501	3.694709	
C	2.142499	-2.41533	3.096146	
C	1.950431	-2.07563	1.695934	
N	0.626604	-1.7765	1.455087	
C	2.978694	-2.08879	0.727775	
C	2.782097	-1.78319	-0.63826	
C	3.8111049	-1.91761	-1.6544	
C	3.252764	-1.50979	-2.83818	
C	1.881448	-1.13608	-2.54191	
N	1.609954	-1.32662	-1.20519	
C	0.970631	-0.64869	-3.50522	
H	-4.30795	-1.75061	2.985513	
H	-5.42231	-1.00084	0.619951	
C	-4.82842	-0.06012	-1.82258	
H	-3.50809	0.4505	-4.15163	
H	-1.059	0.32249	-5.33002	
C	1.502011	-0.42231	-4.88378	
H	3.72018	-1.48659	-3.83051	
H	4.825018	-2.29858	-1.48251	
H	3.097457	-2.70176	3.553998	
H	0.655041	-2.5246	4.742791	
C	-1.93819	-1.97753	4.244808	
Ni	-0.17212	-0.94191	-0.25304	
C	4.367022	-2.47828	1.150781	
C	-5.47225	1.12279	-1.35909	
C	-5.54651	-0.94632	-2.65346	
C	-6.87785	-0.68791	-3.0141	
C	-7.518	0.466441	-2.53719	
C	-6.81619	1.360925	-1.71534	
C	-4.72941	2.103205	-0.51183	
H	-5.04813	-1.86464	-3.00461	
H	-7.41909	-1.39769	-3.66108	
H	-8.56547	0.676087	-2.80977	
H	-7.30748	2.278582	-1.35136	
C	4.675532	-3.83557	1.381388	
C	5.981562	-4.2408	1.696574	
C	5.404024	-1.50811	1.256919	
C	6.715526	-1.93155	1.557644	
C	7.00727	-3.28616	1.777277	
H	3.87185	-4.58456	1.289552	
H	6.199049	-5.30795	1.86789	
C	5.100325	-0.05961	1.055213	
H	7.513853	-1.17492	1.63639	

C	0.963924	-0.68702	-3.50583	H	3.681306	4.609505	0.992669	H	-0.63968	3.455329	-3.73027
H	-4.32433	-1.74584	2.982763	H	4.756772	4.611583	-0.45085	C	0.580759	1.418663	-4.95869
H	-5.42543	-0.94607	0.629654	C	-2.08473	-3.30889	4.813571	H	1.74795	-0.96478	-5.38793
C	-4.8237	-0.02112	-1.81018	C	-2.60584	-3.49481	6.105319	H	2.45129	-3.27057	-4.09123
H	-3.5049	0.452718	-4.14887	C	-3.01754	-2.37805	6.852073	H	1.084426	-5.48393	0.477613
H	-1.06187	0.281721	-5.33443	C	-2.90921	-1.08784	6.30572	H	-1.14531	-5.22889	2.030837
C	1.496802	-0.46371	-4.88416	C	-2.39242	-0.92871	5.00972	C	-3.30716	-3.66487	2.454767
H	3.717376	-1.51403	-3.82074	C	2.257634	0.680258	-5.19001	Ni	-1.06663	-0.97127	-0.99286
H	4.821203	-2.30586	-1.46595	C	2.794216	0.88835	-6.47176	C	2.296816	-4.49567	-1.67314
H	3.087191	-2.6919	3.566699	C	2.573952	-0.07005	-7.47582	C	-3.34657	3.984346	1.128992
H	0.646405	-2.52814	4.753147	C	1.816277	-1.22034	-7.19833	C	-4.99196	3.123217	-0.45862
C	-1.96893	-2.02872	4.239198	C	1.282685	-1.40126	-5.91123	C	-5.78914	4.26396	-0.28783
Ni	-0.18026	-0.96532	-0.25047	F	3.510178	1.982804	-6.74555	C	-5.35993	5.283762	0.575643
C	4.354645	-2.48307	1.164572	F	2.484767	1.603584	-4.24775	C	-4.15187	5.139931	1.270744
C	-5.46949	1.152253	-1.32527	F	3.086569	0.112264	-8.69381	C	-2.11082	3.893859	1.961158
C	-5.54001	-0.89625	-2.65457	F	1.615633	-2.13148	-8.15411	H	-5.30484	2.332597	-1.15987
C	-6.87301	-0.63788	-3.0083	F	0.568767	-2.50521	-5.66853	H	-6.73842	4.359424	-0.83966
C	-7.51654	0.505615	-2.51	F	-2.29977	0.31175	4.513649	H	-5.9703	6.190653	0.71637
C	-6.81621	1.388679	-1.67511	F	-3.28979	-0.02721	7.023583	H	-3.8249	5.927873	1.968754
C	-4.73905	2.124876	-0.46082	F	-3.51438	-2.54203	8.079094	C	2.07813	-5.67431	-2.41502
H	-5.03953	-1.80796	-3.01969	F	-2.72014	-4.72043	6.624312	C	3.060317	-6.67342	-2.49401
H	-7.41288	-1.33932	-3.66545	F	-1.70813	-4.38937	4.121985	C	3.538263	-4.31661	-0.99892
H	-8.56548	0.715747	-2.77655	CN4 LS Porphyrin 18a							
H	-7.31031	2.29871	-1.29615	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							
C	4.653737	-3.83513	1.435928	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP							
C	5.959236	-4.24321	1.748643	E = -5497.738162626 Hartree							
C	5.400633	-1.51837	1.228275	110							
C	6.712117	-1.9472	1.525442	O	4.286255	1.654138	1.386457	H	5.465246	-5.20503	-0.54254
C	6.994732	-3.29622	1.784942	O	2.251274	4.748598	4.548673	H	5.050986	-7.29149	-1.8602
H	3.842477	-4.57915	1.375857	C	4.111871	2.890755	1.97705	C	-1.93344	2.846248	2.895631
H	6.168587	-5.30639	1.951721	C	3.226977	3.108073	3.043664	C	-1.14644	4.92674	1.921032
C	5.121576	-0.07209	0.989042	C	3.065762	4.429585	3.489036	C	-0.04989	4.927274	2.791725
H	7.518007	-1.19591	1.572429	C	4.803812	3.980919	1.417176	C	0.088411	3.906917	3.756507
H	8.025593	-3.60671	2.02226	N	4.651587	5.234141	1.863941	C	-0.86466	2.866276	3.796545
C	-3.60375	2.806456	-0.94756	C	3.805386	5.46131	2.87437	C	3.810601	-1.80996	-0.84144
C	-5.14867	2.373668	0.867796	H	2.698181	2.275582	3.52781	C	4.094284	-3.14357	1.169509
C	-4.40569	3.218115	1.702896	H	5.496868	3.810586	0.573691	C	4.293877	-1.97647	1.915059
C	-3.24734	3.867249	1.228049	H	3.696639	6.499493	3.238646	C	4.238109	-0.71341	1.288681
C	-2.87855	3.673144	-0.11993	C	1.129588	3.951369	4.82506	C	4.017154	-0.64095	-0.10267
C	5.706998	0.616344	-0.09652	C	-1.77445	3.111402	-1.85548	H	-2.67417	2.03245	2.949109
C	4.247252	0.640219	1.837041	C	-0.97966	2.797156	-2.92228	H	-0.76246	2.082997	4.564109
C	3.93418	1.981117	1.579968	C	-0.67	1.390753	-2.80854	H	3.636553	-1.74043	-1.92621
C	4.46232	2.647072	0.453885	C	-1.97615	1.886862	-1.11533	H	4.111065	-4.12472	1.671858
C	5.370589	1.948837	-0.36869	N	-1.25792	0.842244	-1.68069	H	4.468581	-2.01961	3.001596
H	-3.28255	2.65033	-1.98988	C	-2.93165	1.765428	-0.09892	C	4.34524	0.496537	2.147854
H	-6.04087	1.861213	1.263533	C	-3.2233	0.525258	0.478787	H	3.990643	0.339315	-0.60101
H	-1.99643	4.196648	-0.52519	C	-4.30419	0.321849	1.415153	H	0.682903	5.747853	2.747631
H	6.40411	0.081592	-0.76228	C	-4.24244	-0.98797	1.806058	H	-1.26428	5.746831	1.193894
H	3.802307	0.13332	2.708266	C	-3.11045	-1.57103	1.122838	C	-4.54848	-4.27291	2.184068
H	3.250327	2.517434	2.259302	N	-2.51316	-0.64944	0.277846	C	-2.76753	-3.8358	3.744768
S	2.554397	4.004884	-1.10477	C	-2.6069	-2.84282	1.424336	C	-3.42758	-4.5903	4.728776
S	-1.13457	3.609505	3.067788	C	-1.42371	-3.32202	0.849071	C	-4.66635	-5.18324	4.431085
C	1.35783	3.095287	-0.13754	C	-0.7778	-4.54942	1.253051	C	-5.23071	-5.02736	3.153647
C	-0.23445	2.919015	1.686879	C	0.342447	-4.67694	0.479194	C	1.606903	2.378123	-4.85752
C	1.069281	1.752475	-0.45256	C	0.34471	-3.55483	-0.43162	C	2.043203	3.116216	-5.97001
C	-0.44722	1.579563	1.304758	N	-0.72131	-2.70483	-0.17273	C	1.451909	2.887433	-7.2244
N	0.188748	1.01654	0.256642	C	1.202554	-3.47831	-1.53483	C	0.438879	1.922722	-7.35858
C	0.688019	3.68426	0.950346	C	1.030775	-2.4974	-2.51806	C	0.017242	1.199193	-6.22986
H	-1.15895	0.946873	1.858086	C	1.755536	-2.4871	-3.76749	F	3.008818	4.028741	-5.84309
H	0.883146	4.735091	1.222145	C	1.398058	-1.33638	-4.41756	F	2.182876	2.616427	-3.67415
H	1.568032	1.25794	-1.30116	C	0.483097	-0.63745	-3.54492	F	1.849734	3.58605	-8.28739
C	-2.36981	4.669554	2.146162	N	0.217043	-1.38109	-2.40617	F	-0.11977	1.708527	-8.55189
C	3.987142	4.027034	0.097416	C	0.09368	0.690687	-3.75028	F	-0.95064	0.290136	-6.38477
H	-4.71412	3.354625	2.753302	H	-4.88374	-1.51347	2.523131	F	-1.59667	-3.27165	4.061181
H	5.79927	2.448865	-1.25368	H	-5.0141	1.097274	1.72699	F	-2.89378	-4.73875	5.942943
H	-2.94273	5.147189	2.969688	C	-3.77088	2.965315	0.232834	F	-5.3049	-5.89342	5.360653
H	-1.81263	5.463644	1.605047	H	-2.22937	4.076038	-1.60337	F	-6.40642	-5.59451	2.872492

F -5.11107 -4.13257 0.979092
 O 1.024687 3.427848 5.908221
 O 4.448291 0.496827 3.356823

CNS HS Porphyrin 18a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5497.716731279 Hartree
 110

C -2.41234 0.463231 -3.64828
 C -1.15984 0.410394 -4.20595
 C -0.28357 -0.16674 -3.20186
 C -2.29292 -0.07716 -2.30382
 N -0.98373 -0.42192 -2.04562
 C -3.37757 -0.27947 -1.42024
 C -3.23641 -0.80555 -0.11382
 C -4.35029 -1.15431 0.749806
 C -3.81717 -1.49784 1.965694
 C -2.37672 -1.38518 1.831435
 N -2.04256 -1.00346 0.55018
 C -1.45944 -1.59466 2.88542
 C -0.05656 -1.66769 2.738376
 C 0.868591 -1.95889 3.819456
 C 2.112117 -2.07202 3.249802
 C 1.938881 -1.84934 1.823684
 N 0.617327 -1.57718 1.543088
 C 2.965691 -1.96889 0.85943
 C 2.764774 -1.76562 -0.52663
 C 3.756173 -2.06055 -1.54503
 C 3.235283 -1.63505 -2.73986
 C 1.919444 -1.09693 -2.44906
 N 1.635826 -1.2243 -1.10761
 C 1.072559 -0.5036 -3.41436
 H -4.35015 -1.81875 2.86919
 H -5.40636 -1.1454 0.45398
 C -4.76298 0.076951 -1.8792
 H -3.34032 0.822357 -4.1103
 H -0.85975 0.723799 -5.21353
 C 1.66736 -0.23519 -4.75585
 H 3.689097 -1.70507 -3.73619
 H 4.720966 -2.5509 -1.36568
 H 3.06204 -2.30543 3.74638
 H 0.597168 -2.0867 4.874813
 C -2.01645 -1.72557 4.266978
 Ni -0.14621 -0.78553 -0.19751
 C 4.34985 -2.33878 1.308646
 C -5.47861 1.159026 -1.28585
 C -5.40222 -0.69441 -2.87332
 C -6.72078 -0.42207 -3.26921
 C -7.42899 0.629318 -2.66647
 C -6.80865 1.410451 -1.67961
 C -4.80927 2.003915 -0.25446
 H -4.8531 -1.53624 -3.32537
 H -7.20008 -1.04237 -4.04416
 H -8.46668 0.847069 -2.96802
 H -7.35339 2.248369 -1.21408
 C 4.621181 -3.63768 1.788649
 C 5.922963 -4.02457 2.142298
 C 5.42602 -1.40894 1.201246
 C 6.731556 -1.81574 1.542867
 C 6.982859 -3.11365 2.012894
 H 3.791645 -4.3597 1.862514
 H 6.110242 -5.04706 2.509335
 C 5.150095 -0.02118 0.72667
 H 7.557012 -1.09007 1.454598
 H 8.009269 -3.41161 2.282764
 C -3.69078 2.794002 -0.59962
 C -5.21414 1.965996 1.097795

C -4.4347 2.568036 2.091704
 C -3.23809 3.235212 1.752889
 C -2.91841 3.41154 0.388301
 C 5.595905 0.423191 -0.53718
 C 4.350555 0.846684 1.502419
 C 3.898432 2.061508 0.97921
 C 4.223953 2.428032 -0.34555
 C 5.133068 1.630378 -1.0724
 H -3.40051 2.891153 -1.65787
 H -6.11125 1.39183 1.37962
 H -2.04811 4.013145 0.087153
 H 6.254897 -0.22357 -1.13801
 H 4.047812 0.543436 2.517168
 H 3.268626 2.711952 1.604361
 O 2.348018 4.014626 -0.68566
 O -0.98732 3.751447 2.662345
 C 1.413477 3.253194 -0.03506
 C -0.29596 3.124679 1.659383
 C 1.109892 1.922687 -0.38938
 C -0.47367 1.766843 1.324654
 N 0.202796 1.205687 0.303347
 C 0.68167 3.872644 0.988102
 H -1.18535 1.129664 1.871731
 H 0.869566 4.922859 1.256957
 H 1.620346 1.419421 -1.22509
 C -2.37347 3.6757 2.886121
 C 3.63909 3.598873 -1.06006
 H -4.70841 2.481196 3.154805
 H 5.415904 1.943245 -2.08932
 C -2.49422 -2.94745 4.773253
 C -3.01056 -3.05268 6.076259
 C -3.05138 -1.91413 6.899055
 C -2.58107 -0.67947 6.418262
 C -2.07767 -0.5998 5.109368
 C 2.661663 0.750101 -4.91748
 C 3.263573 1.000805 -6.16124
 C 2.867816 0.248558 -7.28114
 C 1.877925 -0.74018 -7.15147
 C 1.287933 -0.96813 -5.89713
 F 4.200035 1.942426 -6.29184
 F 3.055052 1.483216 -3.86439
 F 3.434338 0.470597 -8.46719
 F 1.513989 -1.45861 -8.21639
 F 0.357845 -1.92364 -5.79863
 F -1.64502 0.589269 4.665674
 F -2.62024 0.399769 7.201521
 F -3.53796 -2.0062 8.137163
 F -3.46188 -4.22198 6.536821
 F -2.47107 -4.04377 4.008604
 O 4.184327 4.220611 -1.93795
 O -2.77014 3.969501 3.986765

CN4 LS Porphyrin 18b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6143.594199244 Hartree
 110

S 3.768399 2.397764 0.418581
 S 2.675175 4.731077 5.378237
 C 3.802571 3.740507 1.581316
 C 3.25878 3.635067 2.873477
 C 3.240928 4.781188 3.688195
 C 4.326392 4.986015 1.169587
 N 4.307148 6.078531 1.943892
 C 3.774877 5.982598 3.169097
 H 2.862673 2.679285 3.242723
 H 4.77397 5.090986 0.163669
 H 3.770117 6.901071 3.786142

C 1.145473 3.697889 5.379168
 C -1.48425 3.069097 -1.70661
 C -0.77592 2.706274 -2.81995
 C -0.57729 1.277687 -2.73803
 C -1.75269 1.853398 -0.9709
 N -1.14371 0.766717 -1.58295
 C -2.69351 1.776484 0.066068
 C -3.07983 0.538629 0.597403
 C -4.19944 0.364995 1.495303
 C -4.26113 -0.96998 1.794519
 C -3.15497 -1.59982 1.109564
 N -2.46017 -0.67581 0.347439
 C -2.74686 -2.91785 1.356663
 C -1.53966 -3.41845 0.848773
 C -0.92304 -4.65213 1.279774
 C 0.25521 -4.76546 0.59143
 C 0.310348 -3.64338 -0.3188
 N -0.7676 -2.79372 -0.11357
 C 1.186268 -3.58421 -1.41009
 C 0.986679 -2.64705 -2.43232
 C 1.636088 -2.70824 -3.72086
 C 1.254724 -1.58416 -4.4059
 C 0.409483 -0.824 -3.51254
 N 0.192694 -1.51818 -2.33447
 C 0.072037 0.519764 -3.72075
 H -4.96618 -1.4855 2.457417
 H -4.853 1.174096 1.843003
 C -3.47389 3.010928 0.42111
 H -1.84113 4.06457 -1.41796
 H -0.41981 3.345519 -3.63667
 C 0.526959 1.176152 -4.98085
 H 1.551414 -1.26848 -5.41319
 H 2.298282 -3.51935 -4.04772
 H 1.000399 -5.56823 0.641386
 H -1.3382 -5.3386 2.026833
 C -3.59128 -3.77588 2.237575
 Ni -1.04083 -1.05065 -0.91661
 C 2.314439 -4.56725 -1.51313
 C -3.06404 3.969356 1.390064
 C -4.65413 3.245196 -0.31982
 C -5.43069 4.395855 -0.12791
 C -5.02267 5.350751 0.815749
 C -3.8553 5.133841 1.557487
 C -1.87189 3.824845 2.275182
 H -4.95386 2.500248 -1.07484
 H -6.34815 4.546406 -0.71976
 H -5.61887 6.262472 0.983723
 H -3.55285 5.87004 2.319622
 C 2.097335 -5.84951 -2.05795
 C 3.128615 -6.8 -2.10902
 C 3.604653 -4.23464 -1.00833
 C 4.6237 -5.21081 -1.04497
 C 4.394593 -6.48065 -1.59441
 H 1.09397 -6.1014 -2.43888
 H 2.938641 -7.79461 -2.54458
 C 3.881429 -2.89091 -0.41736
 H 5.619305 -4.95432 -0.64666
 H 5.210064 -7.22186 -1.62253
 C -1.66175 2.668482 3.063391
 C -0.98964 4.91774 2.450947
 C 0.041179 4.876143 3.39617
 C 0.20969 3.739366 4.212987
 C -0.65156 2.634444 4.029803
 C 3.793961 -1.71824 -1.20206
 C 4.221049 -2.7601 0.948183
 C 4.399588 -1.49714 1.523244
 C 4.240809 -0.32819 0.746404

C	3.963376	-0.45391	-0.63089
H	-2.33865	1.806015	2.960261
H	-0.53536	1.755521	4.683631
H	3.581019	-1.79793	-2.2783
H	4.306631	-3.66405	1.573343
H	4.630416	-1.38844	2.594487
C	4.32262	0.98303	1.453995
H	3.862787	0.439309	-1.26927
H	0.695145	5.750964	3.534298
H	-1.12421	5.824684	1.839157
C	-4.81167	-4.29583	1.762806
C	-3.22405	-4.08254	3.561997
C	-4.03161	-4.88443	4.386061
C	-5.24203	-5.3924	3.884256
C	-5.63773	-5.09638	2.568722
C	1.670548	1.996974	-5.00411
C	2.138631	2.57636	-6.19507
C	1.453776	2.33222	-7.39821
C	0.307822	1.518933	-7.40344
C	-0.14327	0.953907	-6.19852
F	3.228622	3.346497	-6.19475
F	2.347985	2.23316	-3.87352
F	1.894439	2.869182	-8.53558
F	-0.34082	1.290068	-8.54758
F	-1.23039	0.176785	-6.22871
F	-2.08055	-3.60651	4.066581
F	-3.66303	-5.16265	5.638525
F	-6.01548	-6.15427	4.656851
F	-6.78839	-5.57913	2.095262
F	-5.21031	-4.02813	0.515023
O	0.915505	3.062484	6.388282
O	4.657938	1.107815	2.616112

CN5 HS Porphyrin 18b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6143.584770298 Hartree

C	-2.37691	0.471239	-3.65683
C	-1.12611	0.384479	-4.21433
C	-0.26462	-0.20952	-3.20817
C	-2.2724	-0.07175	-2.3121
N	-0.97208	-0.44794	-2.05251
C	-3.3623	-0.24803	-1.42871
C	-3.23707	-0.78463	-0.12458
C	-4.36212	-1.1222	0.729236
C	-3.84187	-1.49711	1.94104
C	-2.39894	-1.41017	1.815553
N	-2.05099	-1.01525	0.541639
C	-1.49309	-1.64559	2.873366
C	-0.08819	-1.70891	2.740062
C	0.829519	-1.98343	3.830933
C	2.082862	-2.06285	3.277238
C	1.921863	-1.84539	1.848847
N	0.597873	-1.60193	1.552611
C	2.960818	-1.94798	0.895165
C	2.768608	-1.76634	-0.49544
C	3.770812	-2.06705	-1.50168
C	3.25307	-1.66962	-2.70712
C	1.930257	-1.13981	-2.43426
N	1.637878	-1.24911	-1.09284
C	1.089238	-0.56099	-3.41243
H	-4.38552	-1.82056	2.837202
H	-5.41658	-1.08714	0.429825
C	-4.73688	0.136144	-1.89278
H	-3.2937	0.856824	-4.11947
H	-0.81765	0.689841	-5.22182
C	1.690549	-0.30639	-4.7536

H	3.714502	-1.75176	-3.69894
H	4.739859	-2.54302	-1.30777
H	3.031653	-2.26932	3.787322
H	0.548422	-2.11844	4.88278
C	-2.06321	-1.80085	4.247427
Ni	-0.15093	-0.81779	-0.19824
C	4.345789	-2.28751	1.359655
C	-5.45958	1.196862	-1.27015
C	-5.36264	-0.59582	-2.92539
C	-6.67291	-0.30551	-3.33431
C	-7.38852	0.725368	-2.7052
C	-6.7831	1.464973	-1.67873
C	-4.8293	2.006739	-0.18887
H	-4.80914	-1.42407	-3.39661
H	-7.1401	-0.89587	-4.13944
H	-8.41998	0.958665	-3.01624
H	-7.3336	2.287164	-1.19242
C	4.620047	-3.56164	1.902256
C	5.921662	-3.93111	2.272884
C	5.42113	-1.3637	1.201957
C	6.727512	-1.75569	1.561968
C	6.980794	-3.02704	2.097309
H	3.791675	-4.28074	2.009617
H	6.109459	-4.93474	2.688418
C	5.170479	-0.00086	0.650305
H	7.55281	-1.03529	1.43677
H	8.007802	-3.30988	2.380754
C	-3.64937	2.743863	-0.43288
C	-5.36929	2.017096	1.116799
C	-4.68583	2.63478	2.168259
C	-3.44425	3.269299	1.937382
C	-2.96894	3.375458	0.613008
C	5.746192	0.40128	-0.57574
C	4.31098	0.900349	1.316742
C	3.953995	2.118585	0.729445
C	4.437346	2.457639	-0.55214
C	5.381609	1.610775	-1.17465
H	-3.24973	2.804288	-1.45752
H	-6.3091	1.477571	1.318341
H	-2.06307	3.957087	0.392674
H	6.444317	-0.2757	-1.09439
H	3.902933	0.629987	2.303752
H	3.297828	2.810099	1.276653
S	2.287919	4.314734	-1.22193
S	-0.87392	3.76507	3.23377
C	1.273487	3.273861	-0.18373
C	-0.16371	3.044715	1.761358
C	0.973259	1.933225	-0.50333
C	-0.34338	1.69079	1.40936
N	0.198906	1.165542	0.291171
C	0.67629	3.838683	0.958593
H	-0.95072	1.017502	2.035433
H	0.863414	4.892579	1.221182
H	1.38137	1.461213	-1.41165
C	-2.72514	3.770344	3.140682
C	4.020046	3.660068	-1.32292
H	-5.07851	2.597513	3.196426
H	5.783908	1.899067	-2.15811
C	-2.54452	-3.03184	4.728269
C	-3.0734	-3.15942	6.024343
C	-3.12604	-2.03457	6.865028
C	-2.65216	-0.79173	6.410011
C	-2.13423	-0.6898	5.108462
C	2.689589	0.67362	-4.91947
C	3.292039	0.915716	-6.16461
C	2.894376	0.158525	-7.28047
C	1.900187	-0.82528	-7.14622

C	1.308936	-1.04432	-5.89087
F	4.231635	1.85365	-6.2999
F	3.083956	1.411058	-3.87045
F	3.461837	0.372483	-8.46753
F	1.533912	-1.54773	-8.20764
F	0.373778	-1.99433	-5.78761
F	-1.69805	0.506841	4.690679
F	-2.7015	0.275168	7.209947
F	-3.62673	-2.148	8.095631
F	-3.52588	-4.337	6.462172
F	-2.51227	-4.11579	3.946485
O	4.726015	4.254519	-2.10915
O	-3.26721	4.142929	4.159698

CN4 LS Porphyrin 19a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.655449772 Hartree

C	4.710793	2.070379	0.147246
C	2.59171	4.815302	3.864
C	4.417893	3.392547	0.823683
C	3.64115	3.465526	1.988511
C	3.374862	4.717942	2.568436
C	4.905793	4.603879	0.289675
N	4.654861	5.807119	0.820907
C	3.901955	5.8562	1.93059
H	3.241502	2.545711	2.439961
H	5.530279	4.596085	-0.62582
H	3.704129	6.866252	2.341685
O	1.632491	3.777364	4.025343
C	-1.91601	2.931198	-1.3944
C	-1.0393	2.664547	-2.40908
C	-0.7301	1.257041	-2.32721
C	-2.15639	1.679202	-0.71391
N	-1.40351	0.657706	-1.27583
C	-3.1455	1.526296	0.266997
C	-3.48057	0.259895	0.76362
C	-4.5978	0.027683	1.650411
C	-4.63782	-1.31895	1.888501
C	-3.51706	-1.89674	1.184114
N	-2.82198	-0.92865	0.477884
C	-3.12194	-3.22944	1.353159
C	-1.91196	-3.71377	0.842368
C	-1.35367	-4.99676	1.198945
C	-0.13424	-5.07886	0.58323
C	0.009274	-3.87918	-0.20942
N	-1.06832	-3.02487	-0.01221
C	1.024502	-3.70283	-1.15679
C	0.982658	-2.62962	-2.0578
C	1.829828	-2.548	-3.22469
C	1.529672	-1.36671	-3.84557
C	0.524376	-0.72102	-3.03436
N	0.150473	-1.52636	-1.97096
C	0.136016	0.610063	-3.2137
H	-5.33789	-1.87617	2.52205
H	-5.26351	0.808677	2.035123
C	-3.96685	2.71916	0.657053
H	-2.39584	3.882106	-1.13747
H	-0.63673	3.354035	-3.16096
C	0.783546	1.39594	-4.30586
H	1.966493	-0.94615	-4.75899
H	2.551651	-3.3161	-3.52523
H	0.596174	-5.89529	0.622751
H	-1.83253	-5.733	1.85491
C	-3.97605	-4.12359	2.188819
Ni	-1.28423	-1.20272	-0.69286
C	2.153421	-4.67989	-1.27449

F	3.153568	0.300003	-8.63743	C	-5.55076	2.725717	0.255928	C	-0.2794	-0.11226	-3.18607
F	1.701859	-1.96675	-8.14405	C	-6.41316	3.791239	0.549365	C	-2.28755	-0.02142	-2.28617
F	0.639586	-2.39083	-5.67589	C	-5.91369	4.918515	1.219994	N	-0.97776	-0.36289	-2.02796
F	-1.55545	0.397555	4.700832	C	-4.5635	4.962926	1.589922	C	-3.3731	-0.25313	-1.41158
F	-2.51614	0.17705	7.23544	C	-2.25398	4.008314	1.729085	C	-3.22761	-0.78885	-0.11017
F	-3.43437	-2.24109	8.145829	H	-5.93055	1.8464	-0.28964	C	-4.33447	-1.21139	0.72711
F	-3.37628	-4.43372	6.51313	H	-7.47222	3.741278	0.248066	C	-3.80237	-1.55528	1.943929
F	-2.41128	-4.22136	3.979018	H	-6.57833	5.76357	1.46324	C	-2.36891	-1.35809	1.839874
H	2.023323	4.898106	-1.2103	H	-4.17834	5.837201	2.139593	N	-2.03563	-0.93611	0.571643
H	2.687365	3.343413	-1.82639	C	2.069541	-5.51316	-1.95606	C	-1.45676	-1.55216	2.904134
H	-0.38912	4.114769	3.531264	C	3.068669	-6.46931	-2.18389	C	-0.05081	-1.59807	2.75907
H	-1.56875	2.761314	3.412956	C	3.655052	-4.07373	-0.77346	C	0.888372	-1.84896	3.838417
				C	4.649871	-5.05046	-1.0176	C	2.123641	-1.99011	3.258075
				C	4.368602	-6.23483	-1.70994	C	1.934451	-1.81178	1.828301
				H	1.051276	-5.68102	-2.3432	N	0.612458	-1.53321	1.555921
				H	2.831047	-7.39312	-2.73609	C	2.9423	-1.99203	0.854755
				C	4.030068	-2.83178	-0.04347	C	2.731631	-1.80472	-0.53146
				H	5.665674	-4.87829	-0.62563	C	3.69309	-2.15772	-1.55895
				H	5.165856	-6.9783	-1.87401	C	3.182236	-1.7093	-2.75052
				C	-1.58958	2.947699	2.386895	C	1.898848	-1.10433	-2.4487
				C	-1.52677	5.197831	1.497649	N	1.623937	-1.21118	-1.10343
				C	-0.17923	5.332315	1.864469	C	1.066302	-0.48153	-3.40771
				C	0.46259	4.24135	2.474968	H	-4.33004	-1.93759	2.826807
				C	-0.24753	3.06064	2.75607	H	-5.38394	-1.25399	0.411126
				C	5.210848	-2.13254	-0.3814	C	-4.76271	0.071654	-1.87914
				C	3.240723	-2.31907	1.011513	H	-3.33712	0.878913	-4.09001
				C	3.597846	-1.1381	1.665975	H	-0.85624	0.780168	-5.19666
				C	4.756233	-0.44121	1.27902	C	1.658677	-0.23578	-4.75444
				C	5.588914	-0.94729	0.266702	H	3.620493	-1.80669	-3.75167
				H	-2.13392	2.020223	2.621359	H	4.632999	-2.69634	-1.38577
				H	0.2762	2.229372	3.253226	H	3.078674	-2.21209	3.750288
				H	5.844262	-2.50804	-1.20217	H	0.635664	-1.92663	4.903109
				H	2.335146	-2.85656	1.331624	C	-2.03271	-1.76049	4.263673
				H	2.974874	-0.72753	2.475937	Ni	-0.14174	-0.7284	-0.18195
				O	4.915437	0.785946	1.904576	C	4.313082	-2.41479	1.297497
				H	6.506014	-0.41753	-0.02078	C	-5.48856	1.156784	-1.30694
				H	0.367246	6.262959	1.66534	C	-5.38509	-0.71906	-2.86877
				H	-2.01891	6.040369	0.98447	C	-6.70207	-0.46193	-3.27985
				C	-5.07422	-4.53587	1.701073	C	-7.42082	0.595745	-2.70131
				C	-3.39125	-4.52084	3.424199	C	-6.81355	1.397344	-1.72217
				C	-4.16552	-5.39346	4.206707	C	-4.82462	2.023707	-0.2865
				C	-5.40979	-5.83423	3.724259	H	-4.8243	-1.56078	-3.30671
				C	-5.86751	-5.40742	2.465905	H	-7.17049	-1.09663	-4.04986
				C	1.008551	2.564691	-4.70046	H	-8.45669	0.803078	-3.01647
				C	1.355401	3.217484	-5.89527	H	-7.36685	2.24	-1.27566
				C	0.887697	2.712528	-7.12047	C	4.536057	-3.72464	1.772541
				C	0.084388	1.559901	-7.14518	C	5.821883	-4.15518	2.134149
				C	-0.24675	0.923082	-5.93735	C	5.416201	-1.51687	1.206673
				F	2.123305	4.309421	-5.87666	C	6.703435	-1.96571	1.563619
				F	1.465463	3.066043	-3.54824	C	6.910042	-3.27563	2.0235
				F	1.206134	3.328864	-8.25897	H	3.68177	-4.41785	1.839606
				F	-0.36166	1.084047	-8.30982	H	5.973664	-5.1854	2.496019
				F	-1.01444	-0.16982	-5.98559	C	5.178953	-0.11455	0.746243
				F	-2.21915	-4.10293	3.914928	H	7.551521	-1.26488	1.491278
				F	-3.73449	-5.79906	5.403514	H	7.923916	-3.60729	2.301604
				F	-6.15647	-6.65617	4.461329	C	-3.82432	2.939943	-0.67244
				F	-7.04712	-5.83302	2.008573	C	-5.10648	1.877258	1.088514
				F	-5.53568	-4.13758	0.511672	C	-4.32777	2.523083	2.056836
				O	7.156924	1.180903	1.579736	C	-3.27573	3.354085	1.645981
				O	2.381468	6.393879	2.880767	C	-3.06658	3.629067	0.284118
								C	5.496877	0.286185	-0.56912
								C	4.530877	0.810362	1.591049
								C	4.13437	2.068664	1.117603
								C	4.340232	2.382938	-0.2364
								C	5.066374	1.520945	-1.07063
								H	-3.62	3.103417	-1.74301
								H	-5.90919	1.195042	1.408404

CN4 LS Porphyrin 20a											
Geometrieoptimierung: PBE/SVP											
Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP											
E = -5497.749630812 Hartree											
110											
C	6.049896	1.55631	1.906995								
C	2.692531	5.221823	2.825428								
C	5.700493	2.941128	2.35051								
C	4.365914	3.3567	2.476888								
C	4.092606	4.697404	2.789569								
C	6.714948	3.897813	2.576095								
N	6.468486	5.175344	2.902355								
C	5.188233	5.565446	2.992697								
H	3.54566	2.648896	2.302077								
H	7.774272	3.597653	2.477155								
H	5.000237	6.627742	3.234285								
O	1.817361	4.168402	2.761076								
C	-2.49758	2.913248	-1.75338								
C	-1.70417	2.628704	-2.83055								
C	-1.15961	1.309847	-2.60547								
C	-2.48154	1.74325	-0.90604								
N	-1.64993	0.764661	-1.43043								
C	-3.32218	1.599939	0.20629								
C	-3.49417	0.350653	0.817941								
C	-4.50099	0.092655	1.821992								
C	-4.47752	-1.25414	2.064367								
C	-3.41876	-1.80248	1.250031								
N	-2.81521	-0.81586	0.489942								
C	-3.00832	-3.13903	1.333804								
C	-1.81592	-3.58357	0.749964								
C	-1.23913	-4.88023	1.014758								
C	-0.00494	-4.88831	0.424569								
C	0.135283	-3.62447	-0.26291								
N	-0.9763	-2.82058	-0.04592								
C	1.21602	-3.32555	-1.10559								
C	1.181544	-2.20122	-1.94199								
C	2.115933	-1.99987	-3.02581								
C	1.662108	-0.92532	-3.74102								
C	0.481903	-0.44526	-3.06069								
N	0.188728	-1.23197	-1.96024								
C	-0.18921	0.726543	-3.42811								
H	-5.09668	-1.83005	2.762268								
H	-5.15328	0.854007	2.264822								
C	-4.18663	2.754733	0.622179								
H	-3.08152	3.818964	-1.55375								
H	-1.48791	3.260421	-3.70003								
C	0.199439	1.412825	-4.69495								
H	2.097248	-0.47085	-4.63897								
H	2.989342	-2.6327	-3.22173								
H	0.744061	-5.68833	0.42491								
H	-1.71259	-5.67382	1.604416								
C	-3.82198	-4.07985	2.157744								
Ni	-1.31044	-1.02435	-0.73318								
C	2.335003	-4.31569	-1.25498								
C	-3.67751	3.89597	1.308314								

CN5 HS Porphyrin 20a											
Geometrieoptimierung: PBE/SVP											
Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP											
E = -5497.715855632 Hartree											
110											
C	-2.4077	0.521922	-3.62916								
C	-1.15535	0.469475	-4.18781								

H	-2.29779	4.351021	-0.03063
H	6.034964	-0.40781	-1.23321
H	4.312536	0.532747	2.634737
H	3.640467	2.785238	1.79121
C	2.651292	4.109196	-0.57259
C	-1.13393	4.039836	2.587894
C	1.564167	3.270319	0.058801
C	-0.34994	3.259588	1.557122
C	1.262332	1.930771	-0.25777
C	-0.55665	1.910854	1.204429
N	0.230044	1.271259	0.311757
C	0.733908	3.934561	0.974629
H	-1.36922	1.310687	1.644815
H	0.933062	4.985474	1.235553
H	1.851701	1.357818	-0.99166
O	-2.49519	3.915352	2.649166
O	3.885492	3.566453	-0.80485
H	-4.48927	2.352844	3.131885
H	5.239625	1.808369	-2.11845
C	-1.92758	-2.99502	4.935123
C	-2.4746	-3.19271	6.213753
C	-3.15176	-2.13722	6.847629
C	-3.27634	-0.89489	6.20243
C	-2.7197	-0.72306	4.925404
C	2.665895	0.733393	-4.92883
C	3.26625	0.965143	-6.17666
C	2.856494	0.208626	-7.28842
C	1.854747	-0.76642	-7.14584
C	1.264955	-0.97382	-5.88762
F	4.213519	1.895226	-6.31802
F	3.072722	1.470904	-3.88348
F	3.420798	0.413162	-8.47851
F	1.478494	-1.48997	-8.20285
F	0.322304	-1.91505	-5.7771
F	-2.84681	0.478277	4.340271
F	-3.9136	0.108849	6.809747
F	-3.67706	-2.31251	8.05995
F	-2.36281	-4.37507	6.82395
F	-1.30541	-4.02429	4.351483
O	2.450538	5.263617	-0.87638
O	-0.57666	4.782185	3.364798

CN4 LS Porphyrin 20b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6143.593764359 Hartree
 110

C	6.119562	1.704567	1.680916
C	2.783189	5.371482	2.647649
C	5.790849	3.135175	1.980304
C	4.499851	3.528622	2.37024
C	4.189494	4.896629	2.445498
C	6.736899	4.152975	1.714486
N	6.466649	5.461429	1.823031
C	5.21913	5.822355	2.154906
H	3.718159	2.772709	2.544561
H	7.75687	3.875715	1.390511
H	5.002067	6.905789	2.18983
S	1.813557	4.227678	3.69173
C	-2.40438	2.97472	-1.67721
C	-1.56838	2.714537	-2.72748
C	-1.03956	1.387192	-2.51524
C	-2.42695	1.783042	-0.86068
N	-1.57485	0.814741	-1.3731
C	-3.31741	1.614368	0.20723
C	-3.50206	0.357198	0.79736
C	-4.53724	0.088904	1.769032
C	-4.50006	-1.25553	2.020597

C	-3.41464	-1.79315	1.234792
N	-2.80115	-0.8014	0.488393
C	-3.00473	-3.12933	1.318049
C	-1.81659	-3.57826	0.729985
C	-1.26788	-4.89329	0.961533
C	-0.04028	-4.91732	0.358749
C	0.127384	-3.63812	-0.29245
N	-0.96457	-2.81431	-0.05207
C	1.223183	-3.33866	-1.11381
C	1.233469	-2.18132	-1.90261
C	2.199053	-1.95896	-2.95442
C	1.784171	-0.85014	-3.6396
C	0.595552	-0.37324	-2.97173
N	0.261174	-1.19045	-1.90585
C	-0.05174	0.815771	-3.32493
H	-5.13099	-1.83723	2.70286
H	-5.2138	0.843578	2.186436
C	-4.23213	2.746112	0.581943
H	-2.99151	3.878289	-1.47703
H	-1.31362	3.367623	-3.5703
C	0.360554	1.515979	-4.57672
H	2.250488	-0.37071	-4.50841
H	3.065936	-2.60052	-3.15093
H	0.688587	-5.73532	0.328663
H	-1.7576	-5.68985	1.533652
C	-3.82084	-4.07268	2.136765
Ni	-1.26695	-0.99626	-0.70621
C	2.304704	-4.36422	-1.30453
C	-3.81717	3.86907	1.355189
C	-5.55218	2.707874	0.080065
C	-6.46135	3.74736	0.32041
C	-6.05381	4.858484	1.074893
C	-4.74891	4.91101	1.58065
C	-2.45055	3.99223	1.933185
H	-5.8579	1.841211	-0.52847
H	-7.48405	3.689683	-0.08662
H	-6.75555	5.683859	1.27816
H	-4.43882	5.771017	2.196169
C	2.006377	-5.4872	-2.10819
C	2.966954	-6.46925	-2.38683
C	3.617341	-4.2272	-0.76631
C	4.574122	-5.22727	-1.06489
C	4.261241	-6.33604	-1.86094
H	0.993308	-5.57419	-2.53355
H	2.703932	-7.33333	-3.01845
C	4.027093	-3.07701	0.085514
H	5.583704	-5.13652	-0.63232
H	5.028884	-7.10052	-2.06455
C	-1.83783	2.921331	2.622808
C	-1.7365	5.208921	1.840869
C	-0.45403	5.361032	2.388206
C	0.15552	4.263989	3.026312
C	-0.55191	3.049265	3.155768
C	5.257563	-2.41961	-0.14226
C	3.229597	-2.62542	1.161214
C	3.624697	-1.53573	1.942459
C	4.843029	-0.87377	1.67775
C	5.679345	-1.33878	0.645289
H	-2.37576	1.969305	2.748899
H	-0.08244	2.190793	3.663483
H	5.90016	-2.74835	-0.97601
H	2.282244	-3.13481	1.395157
H	2.971744	-1.18184	2.757294
S	5.155995	0.546749	2.715332
H	6.632663	-0.83446	0.437643
H	0.086157	6.312465	2.289896
H	-2.1877	6.061704	1.306989

CN5 HS Porphyrin 20b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6143.579323864 Hartree
 110

C	-2.35035	0.540835	-3.65508
C	-1.10018	0.435489	-4.21148
C	-0.24844	-0.17073	-3.20394
C	-2.25477	-0.00437	-2.31073
N	-0.95917	-0.39289	-2.04765
C	-3.35019	-0.20152	-1.43966
C	-3.22965	-0.7636	-0.14603
C	-4.3547	-1.18207	0.669486
C	-3.84314	-1.56959	1.881545
C	-2.40516	-1.39659	1.798063
N	-2.04923	-0.95411	0.542856
C	-1.51092	-1.61338	2.872646
C	-0.10185	-1.64189	2.752681
C	0.822259	-1.8657	3.850207
C	2.073674	-1.96204	3.295565
C	1.906842	-1.79508	1.861497
N	0.582307	-1.55893	1.562585
C	2.935318	-1.95395	0.905647
C	2.737951	-1.80278	-0.48768
C	3.715369	-2.16966	-1.49548
C	3.208344	-1.76639	-2.70435
C	1.914502	-1.17006	-2.43137
N	1.626818	-1.24581	-1.08651
C	1.092335	-0.56636	-3.4108
H	-4.38789	-1.96263	2.749194
H	-5.40138	-1.19469	0.341902
C	-4.72476	0.180144	-1.90381
H	-3.26258	0.935701	-4.11904
H	-0.78689	0.731526	-5.22039
C	1.695879	-0.34213	-4.75636
H	3.657465	-1.88542	-3.69829
H	4.661597	-2.68852	-1.29816
H	3.02541	-2.14624	3.808959
H	0.550565	-1.95017	4.909661
C	-2.10442	-1.83825	4.221948
Ni	-0.14859	-0.76493	-0.19098
C	4.311823	-2.32157	1.373719
C	-5.43833	1.24203	-1.27494
C	-5.35238	-0.54046	-2.94314
C	-6.66031	-0.2371	-3.35068

C	-7.36727	0.796567	-2.71655
C	-6.75651	1.527079	-1.68569
C	-4.78853	2.039565	-0.19146
H	-4.80308	-1.36757	-3.42135
H	-7.13181	-0.81807	-4.16015
H	-8.39667	1.039679	-3.0272
H	-7.3006	2.350412	-1.19427
C	4.560201	-3.59584	1.927833
C	5.853582	-3.98134	2.311377
C	5.399552	-1.41325	1.221873
C	6.695929	-1.81897	1.598978
C	6.9264	-3.0926	2.140936
H	3.719051	-4.29965	2.037297
H	6.023707	-4.98446	2.735742
C	5.156689	-0.04645	0.669722
H	7.531889	-1.11025	1.47833
H	7.94671	-3.38856	2.435248
C	-3.72226	2.918145	-0.48182
C	-5.17978	1.881115	1.154612
C	-4.45095	2.478689	2.190676
C	-3.34799	3.301539	1.8888
C	-3.02863	3.575041	0.542977
C	5.574712	0.291975	-0.63429
C	4.440643	0.914256	1.415934
C	4.101275	2.154385	0.859635
C	4.413058	2.422985	-0.48897
C	5.182438	1.500086	-1.22441
H	-3.42863	3.08795	-1.53053
H	-6.02615	1.220435	1.399767
H	-2.22167	4.280553	0.292558
H	6.157506	-0.4336	-1.22353
H	4.14147	0.684134	2.451517
H	3.571515	2.901366	1.470319
C	2.184365	4.231345	-1.00928
C	-0.68752	3.778728	2.986276
C	1.350178	3.305195	-0.15825
C	-0.15295	3.116865	1.73974
C	1.071915	1.957833	-0.4531
C	-0.38322	1.780227	1.365909
N	0.221962	1.221208	0.295323
C	0.725766	3.883624	0.958208
H	-1.06365	1.130552	1.94055
H	0.924636	4.935312	1.21964
H	1.531257	1.450947	-1.31749
S	-2.45637	3.999302	3.271067
S	3.93504	3.927373	-1.32566
H	-4.7109	2.273135	3.241055
H	5.437952	1.713268	-2.27451
C	-1.99956	-3.07844	4.88264
C	-2.55559	-3.28981	6.155186
C	-3.24143	-2.24252	6.793532
C	-3.36518	-0.99469	6.159031
C	-2.79886	-0.80875	4.888311
C	2.70637	0.622614	-4.93657
C	3.310317	0.841738	-6.1848
C	2.900403	0.077463	-7.29109
C	1.894757	-0.89275	-7.14276
C	1.302128	-1.0885	-5.88392
F	4.261106	1.767619	-6.33128
F	3.110416	1.370437	-3.89811
F	3.467118	0.271172	-8.48192
F	1.517433	-1.62257	-8.19518
F	0.354456	-2.0239	-5.76773
F	-2.92123	0.398779	4.316145
F	-4.0101	0.001679	6.770691
F	-3.77471	-2.43056	8.000581
F	-2.44325	-4.47697	6.756009

F	-1.36724	-4.09897	4.294649
O	1.71233	5.266669	-1.44208
O	0.072895	4.263859	3.803662

CN4 LS Porphyrin 21

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP
 E = -5188.016288977 Hartree

94	C	1.421873	2.45562	-1.43444
	N	1.462169	1.168553	-0.93247
	C	2.745839	3.037987	-1.44026
	C	3.584227	2.114218	-0.87319
	C	2.781478	0.945182	-0.58451
	C	0.250128	3.177015	-1.71713
	C	-1.01669	2.68499	-1.35808
	C	-2.21155	3.495167	-1.27275
	C	-3.17021	2.721414	-0.67427
	C	-2.59309	1.405154	-0.49778
	N	-1.26747	1.406282	-0.89617
	Ni	-0.01237	-0.06495	-0.75008
	N	1.241614	-1.54139	-0.65553
	C	0.981423	-2.88148	-0.86935
	C	2.171143	-3.67104	-0.64234
	C	3.142394	-2.80417	-0.21553
	C	2.573208	-1.47438	-0.28417
	C	-3.32708	0.25948	-0.14037
	C	-2.7996	-1.02794	-0.35024
	C	-3.60583	-2.22838	-0.4148
	C	-2.77858	-3.23666	-0.83638
	C	-1.45612	-2.66399	-0.95734
	N	-1.4883	-1.30947	-0.68356
	C	-0.28861	-3.425	-1.12385
	C	3.315088	-0.28575	-0.16074
	H	-4.19292	3.006963	-0.4038
	H	-2.29524	4.541494	-1.58768
	H	-4.68003	-2.27772	-0.19997
	H	-3.02772	-4.2906	-1.00901
	H	4.167838	-3.03965	0.091124
	H	2.239906	-4.75978	-0.75082
	H	2.990556	4.046881	-1.79359
	C	0.38615	4.541192	-2.30439
	C	-4.74924	0.383956	0.298641
	C	-0.42605	-4.87373	1.45347
	C	-5.15281	-0.01068	1.613229
	C	-6.5194	0.091461	1.987974
	C	-7.47424	0.577583	1.090196
	C	-7.08263	0.956414	-0.20514
	C	-5.73722	0.854692	-0.59025
	H	-8.52946	0.65246	1.398397
	H	-7.83119	1.322984	-0.92638
	H	-5.43796	1.128154	-1.61465
	H	4.662898	2.197218	-0.69449
	C	4.748983	-0.33629	0.253263
	C	5.189859	0.285478	1.46346
	C	6.567007	0.247768	1.810105
	C	7.495733	-0.39478	0.986104
	C	5.710245	-0.964	-0.56477
	C	7.066482	-0.99974	-0.20739
	H	8.559893	-0.41621	1.271213
	H	7.793818	-1.4936	-0.87216
	H	5.380009	-1.41739	-1.51286
	C	-4.23065	-0.51571	2.577721
	C	4.292995	0.955349	2.347857
	H	-6.81174	-0.21749	3.003371
	H	6.889079	0.732799	2.744535
	O	-1.50019	-1.38451	4.774933
	C	-0.74845	-0.54907	3.977793

C	0.841606	1.244894	3.800053
C	0.750734	1.123585	2.400632
N	0.020739	0.166171	1.823534
C	-0.69267	-0.6761	2.577248
O	1.611335	2.204963	4.419799
C	-2.83879	-1.66977	4.540737
H	1.28447	1.822385	1.731825
C	0.05578	0.41106	4.608767
H	-1.2405	-1.47807	2.053717
H	0.069934	0.506801	5.704619
C	-3.50392	-0.97325	3.46271
O	-3.391	-2.46984	5.262347
C	3.584703	1.561469	3.154979
C	2.944194	2.438571	4.108804
O	3.513445	3.350364	4.665826
C	-0.25737	-5.88589	-0.48942
C	-0.40735	-7.24532	-0.81104
C	-0.74211	-7.61345	-2.12537
C	-0.92377	-6.62427	-3.10672
C	-0.76534	-5.27174	-2.76155
C	0.829438	4.695266	-3.63421
C	0.123178	5.715305	-1.57101
C	0.260652	6.991622	-2.14216
C	0.697841	7.112623	-3.47206
C	0.985844	5.960612	-4.22324
F	0.048904	-5.56587	0.77279
F	-0.24083	-8.1858	0.12133
F	-0.8881	-8.90055	-2.44
F	-1.24076	-6.97388	-4.35539
F	-0.94373	-4.35069	-3.71329
F	1.114264	3.617443	-4.37171
F	-0.26421	5.640388	-0.29236
F	-0.00852	8.086423	-1.42733
F	0.839637	8.318924	-4.02031
F	1.402899	6.07522	-5.4863

CN5 HS Porphyrin 21

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP
 E = -5188.022687788 Hartree

94	C	-2.3764	0.658789	-3.55542
	C	-1.19101	0.370332	-4.18158
	C	-0.3275	-0.2338	-3.18191
	C	-2.24373	0.198047	-2.18267
	N	-0.98827	-0.33177	-1.9798
	C	-3.2688	0.253634	-1.21037
	C	-3.17281	-0.30235	0.088234
	C	-4.29424	-0.46042	0.998183
	C	-3.79748	-1.04201	2.13736
	C	-2.37003	-1.20587	1.931238
	N	-2.02033	-0.78397	0.666259
	C	-1.46299	-1.62311	2.928583
	C	-0.05888	-1.66074	2.777992
	C	0.873583	-1.90193	3.864814
	C	2.13337	-1.77531	3.336804
	C	1.962722	-1.51039	1.917156
	N	0.623772	-1.42776	1.607297
	C	3.015252	-1.42375	0.976894
	C	2.827843	-1.34386	-0.42384
	C	3.88465	-1.53327	-1.40165
	C	3.310742	-1.36942	-2.63631
	C	1.914465	-1.04243	-2.40719
	N	1.633751	-1.08716	-1.05841
	C	1.016294	-0.61201	-3.41072
	H	-4.34696	-1.32431	3.043998
	H	-5.33364	-0.18291	0.783223
	C	-4.54303	0.949155	-1.56265

H	-3.26371	1.136519	-3.98788
H	-0.91918	0.570215	-5.22528
C	1.568756	-0.43056	-4.7857
H	3.793445	-1.46145	-3.61684
H	4.927159	-1.78733	-1.17296
H	3.091965	-1.86827	3.861057
H	0.599344	-2.1195	4.90457
C	-2.01769	-1.97654	4.272162
Ni	-0.14591	-0.68488	-0.14218
C	4.422722	-1.41246	1.475918
C	-4.87062	2.19545	-0.9413
C	-5.44855	0.403306	-2.49176
C	-6.65038	1.056052	-2.80808
C	-6.97283	2.277592	-2.19259
C	-6.0927	2.842012	-1.26411
C	-3.99333	2.820476	-0.00535
H	-5.20318	-0.56192	-2.96336
H	-7.34411	0.602094	-3.53453
H	-7.9172	2.791135	-2.43505
H	-6.33236	3.798908	-0.77487
C	5.013188	-2.55044	2.057492
C	6.34177	-2.5315	2.510874
C	5.209526	-0.22292	1.35261
C	6.554066	-0.21911	1.808772
C	7.113142	-1.36322	2.386919
H	4.415251	-3.47225	2.138825
H	6.780356	-3.43978	2.95552
C	4.678039	0.974988	0.786768
H	7.146853	0.702597	1.703741
H	8.157438	-1.34575	2.737929
C	-3.27484	3.407186	0.808561
C	4.276903	2.038294	0.305616
O	2.782391	3.839465	-0.38758
O	-1.29093	4.130013	2.032137
C	1.656297	3.217199	0.087677
C	-0.43099	3.37474	1.27523
C	1.339496	1.882159	-0.21484
C	-0.63607	2.00757	1.021892
N	0.228051	1.299686	0.271432
O	0.746667	3.989631	0.824616
H	-1.50272	1.467469	1.428307
H	0.950235	5.048441	1.042523
H	1.981457	1.270093	-0.86365
C	-2.6792	4.15636	1.887719
C	4.06815	3.294793	-0.37174
C	-2.32039	-3.30994	4.602558
C	-2.81678	-3.66103	5.86945
C	-3.01606	-2.65996	6.835181
C	-2.72342	-1.31927	6.530608
C	-2.23378	-0.99294	5.254704
C	2.535413	0.562975	-5.04432
C	3.088612	0.746204	-6.32156
C	2.6635	-0.07335	-7.38129
C	1.692532	-1.0643	-7.15767
C	1.155753	-1.22986	-5.86958
F	4.004889	1.692146	-6.53652
F	2.949258	1.369625	-4.05871
F	3.1819	0.089309	-8.59849
F	1.293396	-1.84237	-8.16708
F	0.23626	-2.18313	-5.68619
F	-1.96044	0.288725	4.985593
F	-2.91108	-0.37184	7.452078
F	-3.48131	-2.98289	8.042487
F	-3.09891	-4.93304	6.161754
F	-2.13516	-4.27954	3.701338
O	-3.31185	4.831244	2.667192
O	4.951153	3.925239	-0.90624

CN4 LS Porphyrin 22a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP

Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP

E = -5349.650013505 Hartree

112

C	-2.56686	-0.96385	-3.66546
C	-1.33129	-0.73395	-4.20278
C	-0.38535	-0.82493	-3.11545
C	-2.37437	-1.12889	-2.2442
N	-1.02382	-1.10493	-1.91813
C	-3.4311	-1.10311	-1.32844
C	-3.19211	-1.1591	0.05268
C	-4.2357	-0.99742	1.038923
C	-3.64425	-1.13808	2.264049
C	-2.24384	-1.38932	2.021034
N	-1.96139	-1.36376	0.663594
C	-1.3448	-1.73762	3.036243
C	-0.0117	-2.06574	2.767601
C	0.904078	-2.54776	3.775652
C	2.100619	-2.75725	3.150155
C	1.92185	-2.36333	1.772681
N	0.610874	-1.96871	1.533072
C	2.982688	-2.28438	0.865381
C	2.787673	-1.80375	-0.43601
C	3.87972	-1.5322	-1.34218
C	3.328937	-0.98328	-2.46819
C	1.90087	-0.96192	-2.25901
N	1.572689	-1.44013	-1.00041
C	0.992319	-0.64392	-3.27385
H	-4.11666	-1.10005	3.252556
H	-5.28951	-0.80398	0.809265
C	-4.84455	-0.93829	-1.80301
H	-3.53937	-0.98333	-4.17028
H	-1.07384	-0.53077	-5.24847
C	1.514356	-0.11772	-4.56839
H	3.83524	-0.65667	-3.38445
H	4.935388	-1.73349	-1.12578
H	3.042244	-3.12097	3.577197
H	0.654901	-2.70146	4.83181
C	-1.84879	-1.83308	4.438017
Ni	-0.20094	-1.47008	-0.17903
C	4.371722	-2.65695	1.29816
C	-5.34725	0.26848	-2.38585
C	-5.71573	-2.03769	-1.63429
C	-7.06342	-1.97891	-2.01355
C	-7.56799	-0.79178	-2.56473
C	-6.71711	0.305803	-2.74436
C	-4.50573	1.470968	-2.66455
H	-5.3091	-2.963	-1.19501
H	-7.71595	-2.85565	-1.87173
H	-8.62968	-0.7146	-2.85102
H	-7.12949	1.24185	-3.15307
C	4.893549	-3.88287	0.831513
C	6.177408	-4.31976	1.187459
C	5.171683	-1.83642	2.152681
C	6.465144	-2.29862	2.495197
C	6.968045	-3.51846	2.02456
H	4.261704	-4.50731	0.179089
H	6.556714	-5.28299	0.809383
C	4.704364	-0.53143	2.706614
H	7.101567	-1.66049	3.129135
H	7.98466	-3.83772	2.306768
C	-4.71859	2.229202	-3.84031
C	-3.47212	1.891901	-1.79814
C	-2.63684	2.978003	-2.10923
C	-2.87723	3.722323	-3.28012
C	-3.92755	3.351384	-4.13122
C	3.977067	0.388017	1.922435

C	4.987387	-0.17056	4.045664
C	4.545698	1.054487	4.567931
C	3.782282	1.934577	3.784158
C	3.486806	1.593509	2.452504
H	-5.49847	1.921438	-4.55563
H	-3.3058	1.354075	-0.8527
C	-1.43599	3.243096	-1.23592
H	-2.23618	4.585731	-3.52065
H	-4.11843	3.927756	-5.05155
H	3.782856	0.162094	0.863596
H	5.540959	-0.86953	4.693948
H	4.780384	1.316311	5.612893
H	3.409222	2.883695	4.199428
C	2.541721	2.397422	1.594194
O	2.54046	3.77476	1.942641
O	-1.3029	4.632762	-0.94087
C	1.602088	4.56417	1.346364
C	0.639374	4.083771	0.436417
C	-0.30167	4.991144	-0.08935
C	1.597397	5.939786	1.668812
N	0.712969	6.796146	1.1462
C	-0.21539	6.348871	0.29388
H	0.620038	3.028152	0.144167
H	2.347638	6.331499	2.379699
H	-0.94102	7.073962	-0.11762
H	-0.51448	2.887185	-1.76379
H	-1.52182	2.657481	-0.29082
H	2.799463	2.27373	0.514263
H	1.514015	1.976002	1.731374
C	1.954383	1.216952	-4.66008
C	2.448044	1.753089	-5.86062
C	2.502634	0.94028	-7.00648
C	2.067647	-0.39473	-6.94447
C	1.585101	-0.90948	-5.72963
C	-2.04652	-3.08393	5.055073
C	-2.53629	-3.19326	6.366954
C	-2.84773	-2.02821	7.088112
C	-2.66433	-0.76649	6.496928
C	-2.1671	-0.68279	5.185115
F	1.904748	2.011194	-3.5822
F	2.857148	3.021765	-5.92307
F	2.965977	1.435357	-8.15351
F	2.116576	-1.16208	-8.03541
F	1.1814	-2.18416	-5.6974
F	-1.76629	-4.2097	4.389493
F	-2.71321	-4.39142	6.928345
F	-3.31784	-2.12006	8.331934
F	-2.96096	0.338385	7.184453
F	-2.00605	0.529689	4.645006

CN5 HS Porphyrin 22a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP

Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP

E = -5349.654178201 Hartree

112

C	-1.78411	3.201949	-2.34364
C	-1.12616	2.522695	-3.334
C	-0.82596	1.203629	-2.80426
C	-1.86576	2.304287	-1.20376
N	-1.27858	1.094791	-1.50896
C	-2.51505	2.626258	0.011305
C	-2.68148	1.720913	1.087688
C	-3.37587	2.040403	2.323572
C	-3.28593	0.930937	3.124923
C	-2.51778	-0.05485	2.387837
N	-2.18032	0.435048	1.1453
C	-2.14231	-1.3152	2.906207
C	-1.37944	-2.2856	2.217888

C	-0.9892	-3.56782	2.781297	C	1.893384	2.042082	1.848014	H	3.9781	0.214921	-3.07731
C	-0.2952	-4.23114	1.803858	C	2.014134	-0.01689	0.015694	H	5.046373	-1.21854	-1.01879
C	-0.26188	-3.35093	0.648372	C	0.75227	1.335327	1.429728	H	2.944751	-3.51742	3.323741
N	-0.91768	-2.17041	0.927895	N	0.82252	0.348427	0.526017	H	0.663891	-2.84035	4.664018
C	0.302164	-3.7044	-0.59685	C	3.1444	1.685143	1.328136	C	-1.59868	-1.37028	4.415751
C	0.276756	-2.87706	-1.74119	H	-0.23257	1.589083	1.842468	Ni	-0.08353	-1.2466	-0.21412
C	0.759499	-3.2838	-3.04814	H	4.072293	2.192216	1.634735	C	4.391297	-2.76576	1.107832
C	0.627708	-2.19377	-3.87185	H	1.986829	-0.83194	-0.7188	C	-5.42044	-0.30465	-2.57571
C	0.069574	-1.12576	-3.06276	H	1.927135	4.944034	3.340163	C	-5.32444	-2.55027	-1.60364
N	-0.15504	-1.56643	-1.77791	H	3.154784	4.415492	2.142837	C	-6.63747	-2.81613	-2.01286
C	-0.19457	0.177699	-3.5424	C	-3.55595	-2.609	4.561654	C	-7.35398	-1.82817	-2.70453
H	-3.70363	0.795691	4.130261	C	-3.9417	-2.94317	5.870514	C	-6.74764	-0.59558	-2.97553
H	-3.87178	2.992178	2.546848	C	-3.32987	-2.29779	6.958327	C	-4.8682	1.041709	-2.90635
C	-3.16665	3.974952	0.124701	C	-2.34211	-1.32465	6.730478	H	-4.75099	-3.32221	-1.06494
H	-2.19678	4.216484	-2.38417	C	-1.97379	-1.00839	5.412429	H	-7.09807	-3.79211	-1.78888
H	-0.87665	2.882099	-4.33957	C	1.593579	0.568581	-5.28413	H	-8.39299	-2.01111	-3.0245
C	0.229325	0.483527	-4.94171	C	2.016533	0.844312	-6.59477	H	-7.32681	0.189646	-3.48772
H	0.86869	-2.12764	-4.94	C	1.057241	1.045918	-7.60172	C	4.924583	-3.83174	0.350062
H	1.133865	-4.28307	-3.30275	C	-0.31081	0.96508	-7.29195	C	6.171785	-4.39546	0.652982
H	0.146309	-5.23398	1.849575	C	-0.70796	0.68496	-5.97378	C	5.15146	-2.2393	2.195092
H	-1.22	-3.91827	3.794672	F	-4.15765	-3.24094	3.5486	C	6.403834	-2.82705	2.487318
C	-2.56506	-1.64229	4.30227	F	-4.88443	-3.86487	6.085516	C	6.91375	-3.89137	1.731879
Ni	-0.91999	-0.46246	-0.2119	F	-3.68496	-2.60873	8.206147	H	4.32822	-4.23289	-0.48561
C	0.90253	-5.07751	-0.72814	F	-1.75681	-0.71405	7.764812	H	6.560224	-5.231	0.047995
C	-2.44594	5.202546	0.19626	F	-1.02674	-0.08186	5.229145	C	4.674368	-1.10336	3.036661
C	-4.58012	4.017999	0.101549	F	2.534342	0.388179	-4.34584	H	7.000473	-2.41178	3.316168
C	-5.28527	5.227833	0.146276	F	3.317999	0.921474	-6.88904	H	7.898029	-4.32022	1.982078
C	-4.57691	6.437042	0.209631	F	1.444221	1.312602	-8.85012	C	-5.10672	1.602323	-4.18194
C	-3.17657	6.414432	0.229948	F	-1.22213	1.147499	-8.25109	C	-4.13039	1.804045	-1.97282
C	-0.95307	5.307763	0.218072	F	-2.01769	0.606543	-5.71587	C	-3.64053	3.085838	-2.28545
H	-5.1299	3.065844	0.02787	H	5.655524	-0.85044	-1.18143	C	-3.89681	3.619668	-3.56519
H	-6.3873	5.223687	0.122089	H	3.954187	-0.84952	-1.75454	C	-4.62447	2.878041	-4.5057
H	-5.11287	7.399707	0.246534					C	4.171581	0.082442	2.462121
H	-2.61683	7.362019	0.295468					C	4.724917	-1.19385	4.447279
C	0.083238	-6.12289	-1.20594					C	4.250158	-0.14758	5.249597
C	0.554677	-7.44038	-1.30093					C	3.723503	1.011916	4.660273
C	2.240626	-5.37163	-0.33746					C	3.697949	1.14355	3.258144
C	2.693577	-6.70868	-0.42556					H	-5.65591	1.018375	-4.93864
C	1.867651	-7.73504	-0.90312					H	-3.94749	1.393896	-0.96663
H	-0.95384	-5.8866	-1.49558					C	-2.88195	3.876461	-1.24199
H	-0.1078	-8.23623	-1.67887					H	-3.51499	4.619209	-3.83265
C	3.179872	-4.33284	0.18044					H	-4.81044	3.295498	-5.509
H	3.73104	-6.93493	-0.12883					H	4.151978	0.189293	1.365782
H	2.25362	-8.76555	-0.96924					H	5.112236	-2.11307	4.917441
C	-0.30853	6.094265	-0.76568					H	4.279089	-0.24134	6.347563
C	-0.16492	4.729019	1.235695					H	3.336765	1.828007	5.29327
C	1.232206	4.92348	1.276489					C	3.169759	2.400772	2.608987
C	1.849268	5.690559	0.271085					S	1.547478	2.038782	1.806774
C	1.079716	6.278856	-0.74349					S	-1.4389	4.781153	-1.97272
C	3.455744	-3.15491	-0.54884					C	1.194771	3.537227	0.926646
C	3.838515	-4.52036	1.4152					C	0.1475	3.505121	-0.02098
C	4.72887	-3.55305	1.907941					C	-0.19986	4.687089	-0.69933
C	4.978129	-2.38269	1.178375					C	1.881484	4.764041	1.104638
C	4.340425	-2.17719	-0.06186					N	1.573169	5.881321	0.43321
H	-0.91053	6.553504	-1.56699					C	0.553687	5.855325	-0.43044
H	-0.65253	4.136458	2.026784					H	-0.36881	2.554124	-0.23825
C	2.072207	4.356421	2.40768					H	2.713028	4.851973	1.824907
H	2.943518	5.832393	0.285817					H	0.30328	6.800707	-0.94679
H	1.567762	6.879031	-1.52887					H	-2.51008	3.206814	-0.44079
H	2.967924	-3.00302	-1.52595					H	-3.5399	4.636662	-0.76333
H	3.629818	-5.42661	2.007349					H	3.036008	3.202805	3.364817
H	5.225724	-3.71162	2.879275					H	3.86443	2.766141	1.820665
H	5.664106	-1.61571	1.574576					C	-2.54834	-2.25674	4.960711
C	4.598095	-0.90422	-0.84669					C	-2.91124	-2.20977	6.316888
O	4.445015	0.284411	-0.05011					C	-2.31524	-1.25717	7.160289
O	1.71001	3.022281	2.784013					C	-1.36169	-0.36228	6.646311
C	3.211809	0.618745	0.406727					C	-1.01148	-0.42969	5.28731
C	1.893384	2.042082	1.848014								
C	2.014134	-0.01689	0.015694								
C	0.75227	1.335327	1.429728								
N	0.82252	0.348427	0.526017								
C	3.1444	1.685143	1.328136								
H	-0.23257	1.589083	1.842468								
H	4.072293	2.192216	1.634735								
H	1.986829	-0.83194	-0.7188								
H	1.927135	4.944034	3.340163								
H	3.154784	4.415492	2.142837								
C	-3.55595	-2.609	4.561654								
C	-3.9417	-2.94317	5.870514								
C	-3.32987	-2.29779	6.958327								
C	-2.34211	-1.32465	6.730478								
C	-1.97379	-1.00839	5.412429								
C	1.593579	0.568581	-5.28413								
C	2.016533	0.844312	-6.59477								
C	1.057241	1.045918	-7.60172								
C	-0.31081	0.96508	-7.29195								
C	-0.70796	0.68496	-5.97378								
F	-4.15765	-3.24094	3.5486								
F	-4.88443	-3.86487	6.085516								
F	-3.68496	-2.60873	8.206147								
F	-1.75681	-0.71405	7.764812								
F	-1.02674	-0.08186	5.229145								
F	2.534342	0.388179	-4.34584								
F	3.317999	0.921474	-6.88904								
F	1.444221	1.312602	-8.85012								
F	-1.22213	1.147499	-8.25109								
F	-2.01769	0.606543	-5.71587								
H	5.655524	-0.85044	-1.18143								
H	3.954187	-0.84952	-1.75454								

CN4 LS Porphyrin 22b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP
 E = -5995.531050493 Hartree
 112

C	-2.36969	-0.88173	-3.71754
C	-1.16055	-0.45026	-4.19522
C	-0.25276	-0.42986	-3.07195
C	-2.2157	-1.04539	-2.29048
N	-0.89298	-0.83444	-1.91821
C	-3.28494	-1.16224	-1.39255
C	-3.06081	-1.102	-0.00574
C	-4.10371	-0.87161	0.968484
C	-3.49505	-0.82023	2.195964
C	-2.09453	-1.09139	1.972881
N	-1.8281	-1.19531	0.616276
C	-1.18677	-1.43075	2.985589
C	0.09186	-1.92054	2.681169
C	0.933946	-2.61941	3.62423
C	2.074804	-2.96514	2.950584
C	1.955876	-2.40838	1.621731
N	0.702242	-1.83924	1.44582
C	3.033714	-2.25217	0.738958
C	2.880652	-1.53287	-0.45775
C	3.988292	-1.04214	-1.24727
C	3.449702	-0.31893	-2.27895
C	2.014584	-0.43492	-2.1592
N	1.676935	-1.1296	-1.00793
C	1.104681	-0.07917	-3.16513
H	-3.95891	-0.65466	3.175752
H	-5.1668	-0.74759	0.729355
C	-4.69407	-1.31449	-1.87568
H	-3.3037	-1.03647	-4.26941
H	-0.88912	-0.19477	-5.2268
C	1.554843	0.652499	-4.38066

C	1.047288	1.946237	-4.62904
C	1.418109	2.685444	-5.76297
C	2.320656	2.128543	-6.68428
C	2.840998	0.84161	-6.46695
C	2.449536	0.116934	-5.32854
F	-3.12042	-3.18734	4.188332
F	-3.80756	-3.06756	6.810921
F	-2.65326	-1.20475	8.448858
F	-0.80047	0.544188	7.451228
F	-0.10168	0.432883	4.825024
F	0.193962	2.502721	-3.76666
F	0.924955	3.908295	-5.96856
F	2.681578	2.820902	-7.76482
F	3.692945	0.312106	-7.34911
F	2.943975	-1.11704	-5.17181

CN5 HS Porphyrin 22b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5995.542019585 Hartree

C	-1.77127	3.183307	-2.38996
C	-1.12516	2.488669	-3.37808
C	-0.83831	1.170582	-2.83909
C	-1.86136	2.294668	-1.24395
N	-1.28672	1.077431	-1.54092
C	-2.51625	2.628312	-0.0356
C	-2.71193	1.728259	1.038044
C	-3.43996	2.053534	2.252549
C	-3.38064	0.944114	3.05665
C	-2.59681	-0.0465	2.342588
N	-2.22387	0.438759	1.107947
C	-2.22048	-1.29742	2.881425
C	-1.43142	-2.26448	2.218474
C	-1.0242	-3.53034	2.805904
C	-0.3026	-4.19324	1.848054
C	-0.27379	-3.33069	0.67921
N	-0.95397	-2.15862	0.933449
C	0.297891	-3.69652	-0.55839
C	0.254797	-2.89368	-1.7188
C	0.703642	-3.33284	-3.02709
C	0.561476	-2.26001	-3.87155
C	0.030133	-1.17021	-3.07357
N	-0.17134	-1.5826	-1.77511
C	-0.22509	0.128671	-3.57042
H	-3.82738	0.811185	4.049768
H	-3.93698	3.008743	2.458565
C	-3.134	3.992966	0.071696
H	-2.17643	4.200861	-2.43649
H	-0.87661	2.836125	-4.38812
C	0.191431	0.408826	-4.97675
H	0.776518	-2.21917	-4.94646
H	1.063188	-4.34106	-3.26758
H	0.159748	-5.18544	1.914944
H	-1.26341	-3.87061	3.820817
C	-2.65424	-1.60871	4.2773
Ni	-0.94125	-0.46561	-0.22604
C	0.922422	-5.06029	-0.66148
C	-2.3694	5.183831	0.222433
C	-4.54002	4.094194	-0.03462
C	-5.19365	5.333304	-0.00068
C	-4.43973	6.508887	0.134838
C	-3.04487	6.426147	0.241473
C	-0.87574	5.211425	0.343248
H	-5.12376	3.168261	-0.16338
H	-6.29139	5.379264	-0.0905
H	-4.93661	7.492747	0.160193
H	-2.44917	7.346584	0.359098

C	0.101421	-6.14604	-1.03468
C	0.598769	-7.45584	-1.0951
C	2.288764	-5.3024	-0.34092
C	2.767871	-6.63275	-0.39246
C	1.940762	-7.70017	-0.76624
H	-0.95703	-5.94719	-1.27032
H	-0.06512	-8.28406	-1.39246
C	3.240535	-4.22471	0.066411
H	3.82685	-6.82087	-0.15032
H	2.348468	-8.72368	-0.8057
C	-0.11413	5.80379	-0.69024
C	-0.2087	4.755442	1.49953
C	1.189367	4.897676	1.640206
C	1.926023	5.461849	0.579878
C	1.27736	5.913796	-0.57879
C	3.46558	-3.08548	-0.74009
C	3.987503	-4.35442	1.257448
C	4.919732	-3.37201	1.628443
C	5.127705	-2.24802	0.817814
C	4.401715	-2.09733	-0.38173
H	-0.62526	6.171455	-1.59483
H	-0.79029	4.299164	2.318455
C	1.916987	4.520604	2.912013
H	3.020835	5.563776	0.671715
H	1.863068	6.358334	-1.40011
H	2.913196	-2.98167	-1.6876
H	3.819471	-5.22726	1.909308
H	5.486573	-3.48274	2.567504
H	5.847728	-1.46927	1.119261
C	4.634673	-0.91841	-1.30575
S	4.712252	0.727686	-0.48203
S	1.586439	2.830192	3.587328
C	3.144894	0.862858	0.334741
C	1.830757	1.825772	2.133674
C	1.968295	0.221966	-0.10932
C	0.722616	1.117364	1.639425
N	0.795577	0.344447	0.540383
C	3.065783	1.68193	1.481167
H	-0.25331	1.187372	2.139485
H	3.967416	2.183847	1.869299
H	1.948065	-0.40415	-1.01353
H	1.607255	5.171878	3.761005
H	3.012304	4.657274	2.784893
C	-3.64389	-2.57481	4.541818
C	-4.0335	-2.89658	5.852694
C	-3.42501	-2.24038	6.93601
C	-2.4382	-1.26732	6.702414
C	-2.06725	-0.96244	5.382524
C	1.554199	0.462756	-5.33109
C	1.972515	0.707878	-6.64908
C	1.009169	0.911347	-7.65188
C	-0.35775	0.862401	-7.33041
C	-0.75003	0.612569	-6.0046
F	-4.24006	-3.2172	3.532188
F	-4.97538	-3.81756	6.073741
F	-3.78253	-2.54078	8.18559
F	-1.85624	-0.64764	7.732935
F	-1.12052	-0.03614	5.191979
F	2.499192	0.281804	-4.39586
F	3.272474	0.755368	-6.95454
F	1.391569	1.149061	-8.90734
F	-1.27267	1.045942	-8.28563
F	-2.0587	0.563206	-5.73524
H	5.638969	-0.97222	-1.78421
H	3.893407	-0.89085	-2.13319

CN4 LS Porphyrin 23a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP

Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.652835248 Hartree

C	-1.74598	3.204775	-2.41379
C	-1.10091	2.522363	-3.41058
C	-0.80278	1.200874	-2.88513
C	-1.82641	2.304395	-1.27639
N	-1.24455	1.093041	-1.58632
C	-2.47268	2.623346	-0.05992
C	-2.62694	1.720328	1.020047
C	-3.30781	2.043571	2.261804
C	-3.20364	0.938155	3.068332
C	-2.44292	-0.04902	2.326526
N	-2.12051	0.436227	1.078013
C	-2.06349	-1.30919	2.842533
C	-1.31466	-2.28336	2.145228
C	-0.93998	-3.57377	2.699009
C	-0.26264	-4.24184	1.713501
C	-0.21861	-3.35449	0.563974
N	-0.85748	-2.1668	0.852729
C	0.342998	-3.70866	-0.68299
C	0.328858	-2.8739	-1.82233
C	0.814962	-3.27582	-3.12963
C	0.669105	-2.18921	-3.95434
C	0.103477	-1.12483	-3.14563
N	-0.10996	-1.56493	-1.85782
C	-0.17921	0.173561	-3.62873
H	-3.61178	0.805461	4.077976
H	-3.80806	2.99339	2.483951
C	-3.14295	3.962292	0.056593
H	-2.14657	4.224568	-2.44584
H	-0.85477	2.882314	-4.41679
C	0.209528	0.477173	-5.03907
H	0.909986	-2.12132	-5.0223
H	1.202452	-4.27024	-3.38339
H	0.160719	-5.25265	1.750191
H	-1.17183	-3.92813	3.71074
C	-2.47204	-1.63203	4.24355
Ni	-0.86809	-0.45966	-0.29175
C	0.92777	-5.0892	-0.81144
C	-2.44525	5.200865	0.157011
C	-4.55664	3.976882	0.016651
C	-5.28779	5.170334	0.074727
C	-4.60396	6.391267	0.172443
C	-3.20421	6.395943	0.209918
C	-0.95621	5.342946	0.196131
H	-5.08519	3.014637	-0.07899
H	-6.38915	5.144026	0.038023
H	-5.15883	7.342447	0.224237
H	-2.66608	7.352861	0.307037
C	0.131481	-6.11147	-1.37085
C	0.588241	-7.43555	-1.44806
C	2.226195	-5.41445	-0.3236
C	2.662646	-6.75673	-0.39102
C	1.858606	-7.76081	-0.94827
H	-0.87616	-5.85391	-1.7363
H	-0.05474	-8.21415	-1.8902
C	3.130676	-4.38239	0.262742
H	3.668825	-7.00443	-0.01431
H	2.228829	-8.79808	-0.99723
C	-0.34012	6.252273	-0.69173
C	-0.15826	4.671828	1.153437
C	1.225768	4.932366	1.232333
C	1.824058	5.844026	0.337788
C	1.040285	6.494097	-0.61959
C	3.475682	-3.23587	-0.47654
C	3.651367	-4.52826	1.56878
C	4.466646	-3.52826	2.118314

C	4.781027	-2.36843	1.390807	C	1.947679	-2.55877	1.51525	C	1.262709	5.466655	2.065835
C	4.284739	-2.23042	0.081226	N	0.665119	-2.0519	1.355569	N	0.79172	6.409479	1.239972
H	-0.9506	6.765012	-1.45197	C	3.008595	-2.343	0.626677	C	0.120941	5.997733	0.15686
H	-0.64827	3.989857	1.863393	C	2.798412	-1.70652	-0.60508	H	0.226735	2.599356	0.517022
O	2.077153	4.408141	2.17444	C	3.866965	-1.25269	-1.46612	H	1.822615	5.827241	2.951414
H	2.90714	6.023332	0.421444	C	3.275296	-0.68943	-2.5652	H	-0.26926	6.793204	-0.50851
H	1.512508	7.199056	-1.32342	C	1.850115	-0.83938	-2.38867	C	1.013993	1.223206	-5.12755
H	3.112118	-3.09648	-1.50616	N	1.563586	-1.40819	-1.15798	C	1.446148	1.753318	-6.35416
H	3.387485	-5.41643	2.165294	C	0.907479	-0.60556	-3.39773	C	2.240853	0.966068	-7.20509
H	4.858365	-3.6442	3.142415	H	-3.85216	-0.69813	3.284605	C	2.593597	-0.34057	-6.82645
H	5.415057	-1.59079	1.843912	H	-5.16682	-0.59562	0.889735	C	2.148231	-0.84862	-5.59491
O	4.553661	-1.15476	-0.73919	C	-4.854	-1.00694	-1.7555	C	-1.91559	-2.55862	5.189477
C	4.606774	0.139999	-0.16441	H	-3.616	-1.27648	-4.17619	C	-2.19216	-2.41528	6.559893
C	1.775964	3.169295	2.817346	H	-1.19113	-0.79028	-5.34191	C	-2.0711	-1.15172	7.162616
C	3.274419	0.59709	0.40638	C	1.358619	-0.08054	-4.71662	C	-1.67358	-0.04324	6.395598
C	1.931537	2.004611	1.863796	H	3.75998	-0.23417	-3.43719	C	-1.40188	-0.21351	5.028834
C	2.073454	0.019204	-0.04635	H	4.93575	-1.35283	-1.24341	F	0.268038	2.002048	-4.3327
C	0.803103	1.331298	1.379624	H	3.028267	-3.59633	3.203953	F	1.115679	2.997279	-6.71146
N	0.869286	0.368644	0.440095	H	0.75262	-3.00938	4.590873	F	2.662103	1.457388	-8.37027
C	3.189627	1.615081	1.369218	C	-1.5083	-1.46824	4.399118	F	3.34282	-1.08979	-7.63855
H	-0.20233	1.568727	1.756338	Ni	-0.17584	-1.47953	-0.29453	F	2.492346	-2.09851	-5.26852
H	4.104014	2.112597	1.739082	C	4.410123	-2.6706	1.039529	F	-2.03349	-3.7737	4.643725
H	2.074868	-0.75841	-0.82473	C	-5.32389	0.161445	-2.42914	F	-2.5667	-3.46787	7.290749
C	-3.4631	-2.59496	4.516283	C	-5.75609	-2.06093	-1.49227	F	-2.33029	-1.00477	8.462312
C	-3.83726	-2.92341	5.830028	C	-7.10001	-1.9908	-1.88593	F	-1.55211	1.156909	6.968946
C	-3.21465	-2.27456	6.909652	C	-7.5641	-0.84751	-2.55449	F	-1.02481	0.859963	4.320499
C	-2.22673	-1.30468	6.668539	C	-6.68191	0.208729	-2.82004	H	0.794023	2.587366	3.425247
C	-1.87019	-0.99522	5.345978	C	-4.43373	1.313739	-2.75814	H	2.237566	3.64744	3.636928
C	1.564317	0.579381	-5.41227	H	-5.37894	-2.95962	-0.97768	H	-1.28188	5.206233	-1.883
C	1.953209	0.860282	-6.73239	H	-7.78153	-2.83028	-1.67224	H	-0.13899	3.847693	-2.19233
C	0.968261	1.050257	-7.71625	H	-8.61928	-0.77254	-2.86496				
C	-0.39121	0.953273	-7.37502	H	-7.05322	1.115621	-3.32444				
C	-0.75456	0.668161	-6.04826	C	5.092598	-3.70635	0.365311				
F	-4.07556	-3.22909	3.511622	C	6.404361	-4.06331	0.708829				
F	-4.77984	-3.84195	6.056925	C	5.073585	-1.96371	2.08843				
F	-3.55884	-2.57915	8.161813	C	6.394307	-2.34352	2.420696				
F	-1.63086	-0.69011	7.694692	C	7.057659	-3.37635	1.74376	C	-2.35961	-0.99982	-3.82583
F	-0.92153	-0.06985	5.151003	H	4.566372	-4.24657	-0.43829	C	-1.15815	-0.52042	-4.27592
F	2.524848	0.411206	-4.49507	H	6.913291	-4.87846	0.16906	C	-0.26989	-0.4931	-3.13715
F	3.246253	0.954127	-7.05658	C	4.419493	-0.86379	2.858446	C	-2.22621	-1.17765	-2.39795
F	1.322146	1.322269	-8.9732	H	6.917093	-1.78976	3.217384	N	-0.91801	-0.93193	-2.00161
F	-1.3256	1.127094	-8.31346	H	8.091643	-3.63918	2.021693	C	-3.30938	-1.33713	-1.52203
F	-2.05695	0.577051	-5.75873	H	8.091643	-3.63918	2.021693	C	-3.11811	-1.26743	-0.13111
H	2.51602	3.105056	3.642128	C	-4.44424	1.861199	-4.06483	C	-4.19129	-1.05834	0.81491
H	0.760455	3.173102	3.274644	C	-3.55643	1.860864	-1.80547	C	-3.60986	-0.89663	2.045267
H	4.9058	0.804102	-1.00553	C	-2.66527	2.899116	-2.14703	C	-2.18988	-1.08842	1.860194
H	5.405162	0.226395	0.611478	C	-2.65987	3.416598	-3.45905	N	-1.89518	-1.26623	0.51758
				C	-3.56462	2.896432	-4.40032	C	-1.27203	-1.26547	2.906571
				C	3.727952	0.176804	2.213351	C	0.034591	-1.71753	2.659334
				C	4.471704	-0.86839	4.274489	C	0.889832	-2.30073	3.667231
				C	3.808799	0.123755	5.005494	C	2.023443	-2.72554	3.025291
				C	3.086304	1.143072	4.361126	C	1.892513	-2.32511	1.64306
				C	3.056926	1.174638	2.951028	N	0.64464	-1.75655	1.421196
				H	-5.11652	1.439471	-4.82907	C	2.950082	-2.32032	0.722292
				H	-3.53472	1.490683	-0.77031	C	2.813381	-1.67401	-0.51778
				O	-1.85637	3.333194	-1.13599	C	3.935907	-1.27203	-1.33559
				H	-1.96233	4.211302	-3.75999	C	3.403078	-0.51066	-2.35697
				H	-3.56303	3.302402	-5.42547	C	1.992671	-0.5363	-2.21787
				H	3.686614	0.241501	1.116304	N	1.629281	-1.20403	-1.05819
				H	5.001271	-1.67967	4.798965	C	1.088484	-0.14032	-3.21462
				H	3.837395	0.101856	6.107578	H	-4.10292	-0.69947	3.004288
				H	2.559719	1.897777	4.962765	H	-5.25527	-1.01286	0.553086
				O	2.417483	2.124053	2.207494	C	-4.70012	-1.47989	-2.06103
				C	1.626171	3.099429	2.880886	H	-3.27545	-1.184	-4.39841
				C	-0.83998	4.283469	-1.43668	H	-0.87635	-0.24663	-5.30002
				C	1.084305	4.081738	1.871437	C	1.540846	0.618373	-4.41236
				C	0.38722	3.671657	0.720315	H	3.983239	-0.01314	-3.16185
				C	-0.10489	4.64456	-0.16855	H	4.984151	-1.51514	-1.12344

CN4 LS Porphyrin 23b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5995.536718321 Hartree
 112

C	-2.35961	-0.99982	-3.82583
C	-1.15815	-0.52042	-4.27592
C	-0.26989	-0.4931	-3.13715
C	-2.22621	-1.17765	-2.39795
N	-0.91801	-0.93193	-2.00161
C	-3.30938	-1.33713	-1.52203
C	-3.11811	-1.26743	-0.13111
C	-4.19129	-1.05834	0.81491
C	-3.60986	-0.89663	2.045267
C	-2.18988	-1.08842	1.860194
N	-1.89518	-1.26623	0.51758
C	-1.27203	-1.26547	2.906571
C	0.034591	-1.71753	2.659334
C	0.889832	-2.30073	3.667231
C	2.023443	-2.72554	3.025291
C	1.892513	-2.32511	1.64306
N	0.64464	-1.75655	1.421196
C	2.950082	-2.32032	0.722292
C	2.813381	-1.67401	-0.51778
C	3.935907	-1.27203	-1.33559
C	3.403078	-0.51066	-2.35697
C	1.992671	-0.5363	-2.21787
N	1.629281	-1.20403	-1.05819
C	1.088484	-0.14032	-3.21462
H	-4.10292	-0.69947	3.004288
H	-5.25527	-1.01286	0.553086
C	-4.70012	-1.47989	-2.06103
H	-3.27545	-1.184	-4.39841
H	-0.87635	-0.24663	-5.30002
C	1.540846	0.618373	-4.41236
H	3.983239	-0.01314	-3.16185
H	4.984151	-1.51514	-1.12344

CN5 HS Porphyrin 23a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.653794671 Hartree
 112

C	-2.63586	-1.17557	-3.69624
C	-1.4225	-0.92582	-4.27827
C	-0.45194	-0.8876	-3.20996
C	-2.40647	-1.23476	-2.27071
N	-1.04978	-1.13829	-1.98918
C	-3.42998	-1.15686	-1.31728
C	-3.13311	-1.11023	0.053415
C	-4.10824	-0.81048	1.077925
C	-3.44695	-0.8528	2.277225
C	-2.08116	-1.21491	1.981194
N	-1.88357	-1.32032	0.614104
C	-1.15815	-1.60982	2.95603
C	0.092014	-2.1394	2.611388
C	0.980677	-2.79857	3.539585
C	2.121075	-3.09681	2.844689

H	2.895799	-3.23512	3.450373
H	0.629487	-2.40789	4.727273
C	-1.68924	-1.06062	4.322458
Ni	-0.13663	-1.28659	-0.27906
C	4.271423	-2.93505	1.070226
C	-5.37962	-0.43473	-2.75725
C	-5.34755	-2.72289	-1.8867
C	-6.63078	-2.95984	-2.39873
C	-7.29311	-1.94124	-3.10036
C	-6.6695	-0.69847	-3.27279
C	-4.78836	0.920003	-2.9611
H	-4.81372	-3.52394	-1.34947
H	-7.10941	-3.94202	-2.2528
H	-8.30435	-2.10935	-3.50597
H	-7.2022	0.111165	-3.79805
C	4.623374	-4.12387	0.393414
C	5.821473	-4.7979	0.665606
C	5.168109	-2.3961	2.040286
C	6.370887	-3.09497	2.300482
C	6.699392	-4.27943	1.62907
H	3.922903	-4.52904	-0.35517
H	6.066452	-5.72666	0.124922
C	4.904381	-1.12971	2.783451
H	7.079701	-2.6717	3.030868
H	7.650522	-4.79077	1.85096
C	-4.78894	1.51888	-4.24237
C	-4.20672	1.626922	-1.88966
C	-3.62377	2.896177	-2.08071
C	-3.61808	3.47293	-3.36849
C	-4.20006	2.776803	-4.43861
C	4.444999	0.033149	2.126191
C	5.148412	-1.05472	4.174645
C	4.930722	0.135794	4.883588
C	4.459037	1.279638	4.221326
C	4.211175	1.225641	2.835217
H	-5.22413	0.976446	-5.09791
H	-4.19514	1.184936	-0.88151
S	-2.97263	3.699659	-0.63253
H	-3.17551	4.467971	-3.53408
H	-4.19522	3.227225	-5.44527
H	4.281489	0.029796	1.038187
H	5.497714	-1.95212	4.711776
H	5.123887	0.169836	5.968535
H	4.282252	2.219605	4.768397
S	3.636681	2.680513	1.954478
C	1.803549	2.386386	2.030624
C	-1.43217	4.520771	-1.25726
C	1.073175	3.582526	1.475398
C	0.226886	3.477851	0.360556
C	-0.45997	4.614982	-0.11033
C	1.198472	4.860686	2.070833
N	0.565165	5.955709	1.635656
C	-0.24415	5.827372	0.572956
H	0.080389	2.50204	-0.13623
H	1.858707	4.989504	2.950043
H	-0.76173	6.746822	0.235138
C	-2.6197	-1.89597	4.973118
C	-2.98123	-1.69774	6.316527
C	-2.39949	-0.6452	7.043982
C	-1.46246	0.199983	6.42532
C	-1.11992	-0.01652	5.081056
C	1.03733	1.918889	-4.6292
C	1.401693	2.685873	-5.74556
C	2.298008	2.149656	-6.68552
C	2.814826	0.856154	-6.50206
C	2.425358	0.103463	-5.38095
F	-3.17847	-2.92147	4.3207

F	-3.86303	-2.50884	6.906065
F	-2.7338	-0.44941	8.31922
F	-0.90835	1.200237	7.113892
F	-0.22716	0.809272	4.521705
F	0.184244	2.458918	-3.7481
F	0.906781	3.913511	-5.91831
F	2.655169	2.866893	-7.75002
F	3.658693	0.344661	-7.40099
F	2.910461	-1.1379	-5.26326
H	1.554975	1.46779	1.456704
H	1.532416	2.211023	3.094532
H	-1.6717	5.529247	-1.65687
H	-1.03172	3.890847	-2.07975

CN5 HS Porphyrin 23b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5995.542877552 Hartree

112	C	-1.75791	3.186877	-2.48852
	C	-1.13067	2.483197	-3.48296
	C	-0.85828	1.159855	-2.94764
	C	-1.85816	2.294921	-1.34586
	N	-1.30111	1.071082	-1.64836
	C	-2.5066	2.629832	-0.13541
	C	-2.70043	1.733634	0.940732
	C	-3.42114	2.065911	2.157359
	C	-3.34917	0.963149	2.970835
	C	-2.56706	-0.02922	2.257445
	N	-2.20879	0.446453	1.015104
	C	-2.17097	-1.26992	2.805255
	C	-1.38351	-2.23767	2.142242
	C	-0.97128	-3.4999	2.733126
	C	-0.25839	-4.16793	1.772384
	C	-0.23555	-3.30986	0.599922
	N	-0.91485	-2.1374	0.852893
	C	0.333166	-3.68141	-0.6383
	C	0.285542	-2.88498	-1.80326
	C	0.745029	-3.3248	-3.10835
	C	0.577881	-2.26369	-3.96155
	C	0.02507	-1.17752	-3.17252
	N	-0.16546	-1.58271	-1.87008
	C	-0.2512	0.113448	-3.67909
	H	-3.78956	0.834984	3.967538
	H	-3.92534	3.018864	2.35708
	C	-3.11346	3.997772	-0.01795
	H	-2.14093	4.21366	-2.52718
	H	-0.88094	2.829082	-4.49332
	C	0.14122	0.390145	-5.09322
	H	0.796013	-2.2262	-5.03586
	H	1.129863	-4.32568	-3.34036
	H	0.200367	-5.16168	1.839902
	H	-1.20447	-3.83668	3.750647
	C	-2.58106	-1.56547	4.211322
	Ni	-0.93048	-0.45749	-0.32919
	C	0.959407	-5.04633	-0.72417
	C	-2.3405	5.17209	0.196295
	C	-4.5132	4.118808	-0.1699
	C	-5.15343	5.364367	-0.11842
	C	-4.39109	6.525225	0.082196
	C	-3.00186	6.422116	0.233319
	C	-0.85129	5.179628	0.361595
	H	-5.10229	3.204185	-0.34692
	H	-6.24685	5.42718	-0.24371
	H	-4.87735	5.513779	0.124278
	H	-2.40078	7.330867	0.402314
	C	0.164211	-6.12861	-1.15771
	C	0.661613	-7.43984	-1.18189

C	2.298614	-5.29545	-0.30973
C	2.777375	-6.62566	-0.32232
C	1.974313	-7.69014	-0.75389
H	-0.87484	-5.92763	-1.46649
H	0.018276	-8.26609	-1.5262
C	3.218324	-4.20839	0.140686
H	3.815753	-6.81604	-0.00406
H	2.378558	-8.71575	-0.76173
C	-0.06667	5.862114	-0.59622
C	-0.2153	4.640649	1.502407
C	1.178944	4.783029	1.680013
C	1.945393	5.448292	0.700379
C	1.318633	5.989966	-0.43043
C	3.501129	-3.10702	-0.6961
C	3.849193	-4.27224	1.402428
C	4.732523	-3.25975	1.8115
C	5.017787	-2.17541	0.968674
C	4.393526	-2.09574	-0.29286
H	-0.55791	6.293997	-1.48316
H	-0.82401	4.149931	2.279261
S	2.047383	4.306465	3.173022
H	3.034477	5.541525	0.838791
H	1.919212	6.51275	-1.193
H	3.024364	-3.03578	-1.68601
H	3.628598	-5.11555	2.076942
H	5.212975	-3.32052	2.802064
H	5.73203	-1.39937	1.287989
S	4.728835	-0.7832	-1.46491
C	4.491056	0.724457	-0.4427
C	1.651951	2.513343	3.3932
C	3.165703	0.847824	0.281309
C	1.846003	1.697769	2.144469
C	1.980968	0.276889	-0.22499
C	0.738091	1.062586	1.569218
N	0.800991	0.375386	0.412472
C	3.081979	1.569378	1.484365
H	-0.24629	1.102637	2.058445
H	3.980413	2.054678	1.904929
H	1.987765	-0.28799	-1.17102
C	-3.56537	-2.52941	4.502192
C	-3.93623	-2.83556	5.822302
C	-3.3132	-2.1653	6.888596
C	-2.33138	-1.19356	6.628808
C	-1.98052	-0.90473	5.300167
C	1.49819	0.461128	-5.4671
C	1.891515	0.713893	-6.79169
C	0.909974	0.908583	-7.77824
C	-0.45111	0.843476	-7.43572
C	-0.81938	0.586324	-6.1046
F	-4.1743	-3.18418	3.50892
F	-4.8738	-3.75437	6.067547
F	-3.65171	-2.45057	8.146703
F	-1.73535	-0.56059	7.643316
F	-1.03569	0.02311	5.086455
F	2.455251	0.290574	-4.54681
F	3.185618	0.777739	-7.11811
F	1.268964	1.154908	-9.03909
F	-1.38245	1.020794	-8.37659
F	-2.12311	0.525444	-5.81301
H	2.356686	2.211236	4.199293
H	0.621908	2.38438	3.789125
H	4.605336	1.544269	-1.18886
H	5.330043	0.840335	0.277592

CN4 LS Porphyrin 24a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5345.263637469 Hartree

F	1.526042	-2.23196	-8.05001
F	0.509645	-2.54663	-5.54602
F	-0.30944	0.641633	4.97592
F	-1.04771	0.669912	7.593119
F	-2.88831	-1.13106	8.517117
F	-3.99218	-2.96503	6.814604
F	-3.26547	-3.0025	4.195133
H	3.372126	2.832767	4.109678
H	-1.15551	3.562013	-2.66688
C	4.162512	1.479351	2.652654
C	5.436426	1.861087	2.280127
O	-3.39499	2.715258	-1.85319
C	-2.96111	3.987792	-1.58887
H	-3.92809	5.756697	-0.67603
C	-5.10315	3.832125	-0.91727
H	-6.09039	4.056998	-0.49565
H	5.85255	2.874483	2.343997

CN4 LS Porphyrin 24b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5991.155661525 Hartree
 106

Ni	0.027977	0.00426	-1.88575
N	-1.60287	-0.99877	-1.75423
C	-2.82528	-0.53419	-1.29579
C	-3.77595	-1.62026	-1.21205
C	-3.14542	-2.73261	-1.70856
H	-3.54847	-3.74668	-1.8208
C	-1.78471	-2.34493	-2.00475
C	-0.76238	-3.25302	-2.33008
C	-1.13734	-4.65319	-2.67942
C	-0.96424	-5.72504	-1.78167
C	-1.34001	-7.03709	-2.1146
C	-1.907	-7.29702	-3.37392
C	-2.0992	-6.24638	-4.28704
C	-1.71461	-4.94285	-3.93189
F	-0.43998	-5.51077	-0.57031
F	-1.16871	-8.03269	-1.24161
F	-2.26377	-8.53901	-3.70064
F	-2.63884	-6.49174	-5.48335
F	-1.90492	-3.96486	-4.82266
N	-0.98193	1.639381	-1.96849
N	1.660548	1.010377	-1.95718
N	1.037788	-1.63257	-1.86005
C	-3.14979	0.818581	-1.10804
C	0.588657	-2.90119	-2.18817
C	-0.55666	2.865005	-2.45358
C	-2.29506	1.828264	-1.58136
C	2.91023	0.594373	-1.52801
C	1.823208	2.318739	-2.36735
C	2.374476	-1.78268	-1.54151
C	-4.45074	1.193733	-0.47595
C	1.682377	-3.84621	-2.14522
C	-1.64317	3.818486	-2.42998
C	0.780281	3.18957	-2.72603
C	3.861439	1.678746	-1.62303
C	3.250757	-0.73237	-1.22299
C	3.198853	2.731156	-2.20196
C	2.777161	-3.16236	-1.68236
C	-5.62917	1.177966	-1.24827
C	-4.51698	1.569242	0.902341
H	1.608541	-4.91061	-2.39789
C	-2.70549	3.190599	-1.83121
H	-1.5818	4.853644	-2.78692
H	4.914642	1.615873	-1.32487
C	4.586956	-1.04225	-0.63134
H	3.59215	3.723771	-2.45356

H	3.789059	-3.5393	-1.49068
C	1.1408	4.532652	-3.26486
C	-6.87261	1.524931	-0.69937
H	-5.55475	0.888713	-2.3093
C	-5.78536	1.91549	1.437283
C	-3.34499	1.612654	1.780425
H	-3.70214	3.591441	-1.61013
C	5.71685	-1.12776	-1.4688
C	1.106047	5.697783	-2.47457
C	1.595313	4.658606	-4.59258
C	-6.94342	1.894844	0.653454
H	-7.7789	1.507017	-1.32599
H	-5.84701	2.203375	2.496888
C	6.990917	-1.41533	-0.9572
H	5.578841	-0.96632	-2.55052
C	6.033879	-1.53997	1.271551
C	1.515161	6.943641	-2.97962
F	0.697399	5.634809	-1.20279
C	2.00775	5.893573	-5.12023
F	1.647052	3.582603	-5.38317
H	-7.91086	2.16959	1.105051
C	7.142945	-1.62134	0.423341
H	7.85803	-1.47854	-1.63429
H	6.159862	-1.69977	2.352374
H	-4.80841	-1.52249	-0.85633
C	1.96772	7.038829	-4.30687
F	1.486965	8.032902	-2.20818
F	2.43455	5.986532	-6.38186
H	8.135536	-1.84764	0.846151
F	2.363728	8.215674	-4.79161
C	-1.99252	1.314424	1.662006
C	-1.38583	1.605664	2.922407
C	-2.39399	2.058529	3.745795
O	-3.57806	2.061689	3.066233
C	-2.4459	2.559203	5.15463
S	-0.88836	2.321306	6.092746
C	4.736032	-1.25107	0.775155
C	3.61829	-1.17675	1.720044
O	3.931384	-1.43982	3.037592
C	2.791491	-1.34245	3.7842
C	1.729142	-1.02136	2.96323
C	2.25573	-0.90879	1.641766
C	2.951179	-1.58844	5.250239
S	1.671865	-2.65613	6.017732
C	-0.87642	0.556717	6.385286
C	0.323668	-1.55457	6.351276
C	0.277457	-0.17888	6.050526
C	-0.81913	-2.12622	6.968408
N	-1.91454	-1.42959	7.282035
C	-1.94532	-0.11781	7.010979
H	-1.47429	0.931247	0.777383
H	-0.32802	1.505396	3.190419
H	-3.30201	2.109445	5.704731
H	-2.60361	3.662844	5.184447
H	0.680738	-0.90402	3.263051
H	1.677716	-0.66827	0.744192
H	3.021237	-0.64939	5.844996
H	3.901893	-2.13748	5.418898
H	1.10717	0.332911	5.538794
H	-0.82853	-3.20452	7.218295
H	-2.85996	0.428553	7.307019

CN5 HS Porphyrin 24b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5991.160631568 Hartree
 106

C	-2.72308	-0.14584	-3.60431
---	----------	----------	----------

C	-1.50527	-0.21037	-4.23239
C	-0.51272	-0.42913	-3.19415
C	-2.46776	-0.29532	-2.18388
N	-1.11983	-0.48848	-1.95878
C	-3.45658	-0.17098	-1.18508
C	-3.21116	-0.28993	0.201705
C	-4.22103	-0.09338	1.228959
C	-3.60788	-0.32817	2.432309
C	-2.2344	-0.69639	2.13345
N	-2.00937	-0.63982	0.777268
C	-1.29737	-1.13864	3.09425
C	0.008281	-1.59366	2.800104
C	0.889219	-2.23109	3.763444
C	2.053219	-2.52222	3.098243
C	1.886376	-2.04289	1.739508
N	0.624217	-1.50978	1.57262
C	2.904262	-2.05259	0.763678
C	2.740079	-1.60053	-0.56511
C	3.795914	-1.60722	-1.56382
C	3.231785	-1.16916	-2.73381
C	1.831571	-0.9063	-2.44709
N	1.560969	-1.15364	-1.12183
C	0.873973	-0.56087	-3.42808
H	-4.05322	-0.27224	3.433253
H	-5.26533	0.188556	1.047692
C	-4.88621	0.038144	-1.60023
H	-3.7109	0.006439	-4.05635
H	-1.29917	-0.12795	-5.30682
C	1.373835	-0.36793	-4.8233
H	3.715597	-1.06391	-3.71289
H	4.831826	-1.923	-1.39096
H	2.953064	-3.01251	3.489741
H	0.63755	-2.45346	4.808079
C	-1.70784	-1.14722	4.529377
Ni	-0.17622	-0.69388	-0.1393
C	4.242205	-2.63681	1.118932
C	-5.47779	1.323932	-1.77099
C	-5.69787	-1.10696	-1.74174
C	-7.06843	-1.01173	-2.02301
C	-7.6573	0.25499	-2.16362
C	-6.86661	1.403154	-2.04607
C	-4.73638	2.585222	-1.66568
H	-5.23161	-2.09645	-1.6068
H	-7.67471	-1.92632	-2.12597
H	-8.73322	0.35046	-2.3834
H	-7.31976	2.396253	-2.19529
C	4.474733	-3.99034	0.796928
C	5.724229	-4.5938	0.999208
C	5.304577	-1.87271	1.684612
C	6.563763	-2.49583	1.874726
C	6.778504	-3.83488	1.531563
H	3.647665	-4.57242	0.358606
H	5.873816	-5.65372	0.736158
C	5.18446	-0.46238	2.070282
H	7.37968	-1.91062	2.328403
H	7.768049	-4.29149	1.697296
C	-4.00189	4.714198	-1.4646
C	6.101549	0.578761	2.064965
O	4.012941	-0.01858	2.629813
H	7.120349	0.538717	1.660725
S	2.389176	3.484068	2.934388
S	-0.44709	4.961304	-1.3917
C	1.425709	2.947327	1.551563
C	0.076118	3.620491	-0.36286
C	1.100267	1.608146	1.247258
C	-0.23153	2.257839	-0.56471
N	0.285536	1.294919	0.222018

C	4.787377	-3.77978	0.689876
C	6.102397	-4.17931	0.975041
C	5.14912	-1.65575	1.844649
C	6.475657	-2.06886	2.110618
C	6.952559	-3.31505	1.681942
H	4.121826	-4.44414	0.115036
H	6.462951	-5.16453	0.636894
C	4.719446	-0.30793	2.278581
H	7.133167	-1.39109	2.678878
H	7.98932	-3.61349	1.908211
C	-2.94036	4.590573	-1.40621
C	5.321313	0.919018	2.007421
S	3.290418	-0.06523	3.246217
H	6.234619	1.004313	1.398912
O	1.793865	3.407372	2.787066
O	0.192525	4.52803	-1.44965
C	1.225287	2.937295	1.645884
C	0.390607	3.520659	-0.5595
C	0.845999	1.598418	1.388644
C	0.0921	2.152214	-0.76241
N	0.309494	1.238968	0.205106
C	0.9759	3.901272	0.657462
H	-0.34076	1.769069	-1.69629
H	1.239143	4.9546	0.835969
H	0.982986	0.789767	2.119341
C	-0.63451	4.347464	-2.61322
C	2.351652	2.515739	3.768985
H	-0.57908	5.337409	-3.1127
H	1.55233	1.884334	4.222023
C	-2.79255	-2.25596	4.939896
C	-3.18129	-2.32858	6.288119
C	-2.45679	-1.61686	7.25885
C	-1.35078	-0.83903	6.876517
C	-0.98494	-0.78101	5.522453
C	0.957394	0.627925	-5.53324
C	1.37028	0.845796	-6.85688
C	2.008938	-0.19023	-7.55949
C	2.229185	-1.4282	-6.93288
C	1.805399	-1.62012	-5.60726
F	1.168232	2.026815	-7.44807
F	0.358014	1.64321	-4.89035
F	2.406716	0.002601	-8.8179
F	2.830523	-2.41506	-7.60204
F	2.014533	-2.81722	-5.05024
F	0.069289	-0.01781	5.191987
F	-0.66513	-0.15878	7.799695
F	-2.81761	-1.67733	8.541234
F	-4.22665	-3.07525	6.652969
F	-3.49498	-2.96178	4.047713
H	2.716875	3.210108	4.554751
H	-0.18179	3.596499	-3.30173
C	3.462887	1.660018	3.228814
C	4.604633	2.033473	2.532618
S	-2.6943	2.470468	-2.85059
C	-2.05207	3.976638	-2.27894
H	-2.72209	5.540836	-0.89479
C	-4.12672	3.828615	-1.19802
H	-4.93947	4.126577	-0.51801
H	4.892774	3.083062	2.36685

CN4 LS Porphyrin 25b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6637.041065441 Hartree
 106

Ni	-0.08843	-0.17783	-1.72141
N	-1.72471	-1.2037	-1.78712
C	-2.9877	-0.78552	-1.38916

C	-3.91381	-1.89559	-1.40403
C	-3.22915	-2.97085	-1.90794
H	-3.59889	-3.98869	-2.08216
C	-1.86729	-2.5375	-2.11693
C	-0.82235	-3.40105	-2.4851
C	-1.16388	-4.77386	-2.95445
C	-0.89719	-5.92112	-2.18021
C	-1.21135	-7.21261	-2.63542
C	-1.83048	-7.37468	-3.8863
C	-2.12353	-6.24868	-4.67418
C	-1.79433	-4.9677	-4.20055
F	-0.33545	-5.8016	-0.97232
F	-0.93717	-8.28218	-1.88465
F	-2.13926	-8.59515	-4.32473
F	-2.70766	-6.40373	-5.86457
F	-2.08738	-3.91588	-4.9714
N	-1.11763	1.453506	-1.71835
N	1.53784	0.846528	-1.56228
N	0.947467	-1.80649	-1.82907
C	-3.35762	0.549479	-1.16816
C	0.52036	-3.03649	-2.30523
C	-0.66948	2.725288	-2.03868
C	-2.47026	1.5941	-1.47639
C	2.780079	0.385107	-1.15436
C	1.70155	2.203045	-1.76691
C	2.294132	-1.97013	-1.549
C	-4.73027	0.894415	-0.68837
C	1.631438	-3.95673	-2.39537
C	-1.77339	3.657121	-2.07577
C	0.678602	3.099483	-2.11345
C	3.715386	1.481377	-1.03899
C	3.156656	-0.96381	-1.08721
C	3.05604	2.604905	-1.46451
C	2.721156	-3.31181	-1.87308
C	-5.83872	0.705859	-1.54036
C	-4.93431	1.464824	0.607648
H	1.574474	-4.98274	-2.7772
C	-2.88489	2.963441	-1.67561
H	-1.69532	4.718431	-2.34032
H	4.75778	1.381824	-0.71405
C	4.567345	-1.31488	-0.72253
H	3.43809	3.630456	-1.53864
H	3.741453	-3.69161	-1.74306
C	1.045248	4.506995	-2.44276
C	-7.13488	1.074214	-1.15196
H	-5.66478	0.283018	-2.54327
C	-6.25269	1.829181	0.977903
C	-3.82145	1.688842	1.545605
H	-3.91213	3.327895	-1.55649
C	5.508836	-1.37751	-1.77214
C	0.84575	5.566793	-1.5368
C	1.639092	4.81531	-3.68272
C	-7.33881	1.642908	0.115232
H	-7.98101	0.924134	-1.84206
H	-6.42156	2.252046	1.982251
C	6.858955	-1.67287	-1.54145
H	5.157593	-1.17688	-2.79764
C	6.367453	-1.86447	0.823591
C	1.218779	6.885055	-1.84773
F	0.29878	5.334216	-0.33882
C	2.018488	6.125874	-4.01715
F	1.850801	3.848633	-4.58082
H	-8.35079	1.936426	0.438886
C	7.287712	-1.91556	-0.22736
H	7.569205	-1.71278	-2.3831
H	6.713546	-2.08579	1.846724
H	-4.96463	-1.84162	-1.097

C	1.803733	7.163918	-3.09472
F	1.026729	7.869646	-0.96609
F	2.574632	6.390048	-5.202
H	8.342618	-2.15696	-0.01761
F	2.156105	8.412491	-3.40109
C	-2.65328	0.963813	1.751592
C	-1.79423	1.526433	2.737149
C	-2.29099	2.687338	3.304851
S	-3.84357	3.087455	2.61099
C	-1.68112	3.586573	4.347149
S	-0.01718	3.081283	4.922412
C	4.994278	-1.56314	0.618375
C	4.09383	-1.52527	1.785183
S	4.784323	-1.24868	3.382466
C	3.244079	-1.43159	4.179012
C	2.247699	-1.67884	3.24996
C	2.720846	-1.72366	1.905702
C	3.173008	-1.32586	5.680549
S	1.655082	-1.99797	6.449312
C	-0.31509	1.551761	5.786855
C	0.518378	-0.6361	6.429773
C	0.685743	0.560613	5.709142
C	-0.67224	-0.79116	7.184298
N	-1.62909	0.13831	7.238731
C	-1.45979	1.285815	6.568442
H	-2.42193	0.033983	1.214133
H	-0.8237	1.096405	3.022502
H	-2.35615	3.727017	5.22073
H	-1.49434	4.606114	3.938569
H	1.200788	-1.85335	3.540805
H	2.06538	-1.93431	1.050451
H	3.306121	-0.2802	6.041998
H	3.989952	-1.91806	6.149417
H	1.559276	0.724387	5.057848
H	-0.8413	-1.71621	7.768099
H	-2.27403	2.027316	6.65608

CN5 HS Porphyrin 25b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6637.030603491 Hartree
 106

C	-3.0441	-0.59226	-3.37518
C	-1.91338	-0.88346	-4.09754
C	-0.80776	-0.88777	-3.15701
C	-2.62526	-0.44165	-1.99335
N	-1.27496	-0.68636	-1.8767
C	-3.47136	-0.02428	-0.93839
C	-3.1457	-0.18382	0.428042
C	-4.04943	0.073756	1.538383
C	-3.43892	-0.42248	2.663056
C	-2.15461	-0.95485	2.239405
N	-1.98504	-0.76368	0.890168
C	-1.23608	-1.63269	3.076257
C	0.049506	-2.06709	2.670563
C	0.957824	-2.85192	3.486489
C	2.144585	-2.92033	2.799164
C	1.948233	-2.18932	1.560161
N	0.652065	-1.73097	1.478546
C	2.968564	-1.91533	0.6186
C	2.711632	-1.47261	-0.69868
C	3.716713	-1.31228	-1.73734
C	3.037263	-1.08839	-2.90838
C	1.62188	-1.09175	-2.57705
N	1.453235	-1.28497	-1.22751
C	0.56164	-0.98244	-3.51031
H	-3.82738	-0.4288	3.689398
H	-5.03641	0.545526	1.46053

C	-4.80315	0.574017	-1.28325	F	-2.72882	-2.69707	8.438801	C	6.445529	-0.11665	1.068528	
H	-4.07547	-0.49798	-3.73813	F	-4.03004	-3.95376	6.3809	C	6.986123	-1.25664	1.686008	
H	-1.83673	-1.08054	-5.17428	F	-3.32434	-3.44148	3.81287	O	4.455896	1.025763	0.210475	
C	0.906978	-0.93596	-4.95979	H	2.343611	3.009957	5.174089	C	-1.96924	-1.12768	5.361173	
H	3.461127	-0.93707	-3.90905	H	-0.01019	3.383788	-3.89099	C	-2.44358	-1.51659	6.625494	
H	4.801114	-1.38892	-1.59176	C	3.143368	1.751912	3.599742	C	-3.00609	-2.79439	6.788654	
H	3.072044	-3.42616	3.09591	C	4.332895	2.266191	3.098144	C	-3.09288	-3.66969	5.69317	
H	0.718484	-3.29705	4.460564	S	-2.37904	2.433679	-2.84935	C	-2.61018	-3.25831	4.439752	
C	-1.64124	-1.90125	4.486367	C	-1.66203	4.001728	-2.64901	C	0.546066	-2.23324	4.484902	
Ni	-0.21775	-0.83401	-0.13644	H	-2.21906	5.854258	-1.6117	C	-0.19129	-3.35987	-5.27016	
C	4.394275	-2.15133	1.021185	C	-3.69337	4.179297	-1.49524	C	-0.02589	-3.92301	-6.54517	
C	-4.93229	1.928729	-1.72477	H	-4.47225	4.659886	-0.88349	C	0.899478	-3.35438	-7.43596	
C	-5.96889	-0.20031	-1.1028	H	4.616957	3.326121	3.186278	C	1.642911	-2.22699	-7.04912	
C	-7.24793	0.325204	-1.33788	CN4 LS Porphyrin 26a			C	1.455663	-1.6771	-5.76944		
C	-7.37938	1.658797	-1.75439	Geometrieoptimierung: PBE/SVP			H	-3.67089	2.544761	0.610279		
C	-6.23447	2.441973	-1.94655	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP			H	-3.38672	4.290821	0.285733		
C	-3.79258	2.852514	-1.91843	E = -5044.874546421 Hartree			H	-1.07787	3.692138	-0.60888		
H	-5.85654	-1.24115	-0.7585	104	C	-3.10549	3.256734	-0.03378	H	-1.3531	1.989865	-0.13789
H	-8.13901	-0.3071	-1.19278	C	-3.10549	3.256734	-0.03378	H	-1.71018	2.718896	2.276738	
H	-8.37628	2.089881	-1.94329	C	-1.60411	3.041389	0.125169	H	-1.39063	4.405397	1.80503	
H	-6.33452	3.48185	-2.29705	C	-1.13502	3.346465	1.558691	H	0.060014	1.815443	3.526813	
C	5.063177	-3.28936	0.522927	C	0.343013	3.128667	1.805614	H	1.046721	4.361019	0.147643	
C	6.41438	-3.53507	0.807084	C	0.795148	2.333289	2.879488	H	4.062233	2.601115	2.717914	
C	5.114004	-1.2274	1.842817	C	1.335434	3.727103	1.005584	H	3.368232	5.080698	-0.04162	
C	6.481186	-1.49024	2.108479	C	2.698444	3.54034	1.293053	H	4.621412	4.495319	1.080983	
C	7.128263	-2.62276	1.599073	C	3.005126	2.751949	2.422976	H	3.534652	2.850664	-1.31845	
H	4.497505	-3.99133	-0.11103	N	2.087634	2.154953	3.191994	H	4.969623	3.912664	-1.35526	
H	6.906445	-4.43703	0.408049	C	3.777628	4.161587	0.433289	H	5.921748	2.473195	0.590461	
C	4.536519	0.016051	2.398572	C	4.353429	3.26694	-0.68974	H	5.905701	1.77819	-1.07196	
H	7.034932	-0.78697	2.751032	C	5.253287	2.12096	-0.23266	H	-3.72677	0.530386	-4.00377	
H	8.190986	-2.79869	1.83374	C	-2.84545	0.038139	-3.57578	H	-1.71527	-0.79396	-5.30098	
C	-2.48746	4.82405	-1.89216	C	-1.84383	-0.63864	-4.22265	H	-5.39247	0.137014	0.991116	
C	5.121832	1.28332	2.435768	C	-0.91794	-1.08143	-3.2059	H	-4.35491	-1.11092	3.192182	
S	3.00587	0.061253	3.233016	C	-2.56794	-0.06763	-2.16179	H	0.652795	-1.7616	4.755734	
H	6.093621	1.495418	1.963686	N	-1.36427	-0.72077	-1.95038	H	3.036507	-1.21754	3.554681	
S	1.055396	3.671035	3.325424	C	-3.5011	0.249415	-1.16397	H	4.497092	-1.86132	-1.47854	
S	1.059165	4.532176	-1.99395	C	-3.33012	-0.22197	0.14583	H	3.098371	-2.42677	-3.74852	
C	0.839685	2.952602	1.714414	C	-4.37857	-0.25443	1.139601	H	-6.00249	-0.72927	-1.76147	
C	0.783291	3.357776	-0.68955	C	-3.86041	-0.89241	2.237707	H	-8.01144	0.5783	-2.49851	
C	0.451576	1.620958	1.448567	C	-2.47574	-1.17642	1.936928	H	-7.85677	3.078391	-2.73284	
C	0.464413	1.992974	-0.86175	N	-2.16888	-0.79072	0.645385	H	-5.68777	4.24992	-2.18258	
N	0.290609	1.164635	0.188931	C	-1.53971	-1.58239	2.900343	H	4.145722	-3.14803	1.926765	
C	0.988021	3.824505	0.621083	C	-0.16049	-1.50663	2.659427	H	6.589169	-3.24171	2.494207	
H	0.34149	1.544053	-1.85927	C	0.847901	-1.57497	3.693132	H	7.109528	0.723593	0.821655	
H	1.265352	4.877732	0.792123	C	2.046904	-1.30201	3.092575	H	8.065555	-1.28554	1.908881	
H	0.264363	0.895589	2.255255	C	1.781742	-1.1673	1.676762	F	-1.44916	0.100436	5.232565	
C	-0.30303	4.223619	-3.22729	N	0.419049	-1.25226	1.428726	F	-2.37271	-0.68367	7.666996	
C	2.000544	2.401384	4.308352	C	2.782378	-1.15717	0.694381	F	-3.45757	-3.17726	7.983274	
H	-0.2593	5.154704	-3.83463	C	2.456516	-1.35067	-0.65935	F	-3.62927	-4.88197	5.851393	
H	1.290922	1.642866	4.699473	C	3.419308	-1.76424	-1.65514	F	-2.70444	-4.11053	3.414425	
C	-2.6778	-2.80557	4.794292	C	2.71254	-2.05756	-2.79125	F	-1.074	-3.92682	-4.44204	
C	-3.05317	-3.08152	6.119777	C	1.330757	-1.73974	-2.51294	F	-0.73312	-4.99448	-6.91122	
C	-2.38489	-2.44006	7.176431	N	1.181738	-1.34008	-1.19378	F	1.07003	-3.88259	-8.64798	
C	-1.35313	-1.52592	6.901594	C	0.318366	-1.68768	-3.48181	F	2.515755	-1.68347	-7.90183	
C	-0.99535	-1.27128	5.568257	C	-4.73102	1.012239	-1.54012	F	2.166208	-0.59043	-5.4442	
C	0.62375	0.201177	-5.74382	C	-2.03378	-1.98742	4.248242	CN5 HS Porphyrin 26a				
C	0.933257	0.264825	-7.11129	Ni	-0.47943	-1.01976	-0.26531	Geometrieoptimierung: PBE/SVP				
C	1.553766	-0.83403	-7.72928	C	4.225862	-1.16143	1.083266	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP				
C	1.857992	-1.98037	-6.97621	C	-4.66031	2.425802	-1.6583	E = -5044.877202240 Hartree				
C	1.529708	-2.02165	-5.61074	C	-5.94869	0.369091	-1.84245	104	C	-4.17331	-1.16767	-0.72829
F	0.649739	1.358583	-7.82375	C	-7.07077	1.10159	-2.26209	C	-4.12603	-1.35525	0.629028	
F	0.054126	1.281212	-5.1831	C	-6.9832	2.497257	-2.39398	C	-2.72377	-1.34213	1.003263	
F	1.856533	-0.78843	-9.02689	C	-5.78315	3.156681	-2.08925	C	-2.79629	-1.07013	-1.18312	
F	2.444993	-3.02443	-7.56637	O	-3.48594	3.090014	-1.40919	N	-1.93356	-1.16727	-0.11079	
F	1.816691	-3.13651	-4.93145	C	4.798155	-2.28831	1.703039	C	-2.41544	-0.92411	-2.54056	
F	-0.01159	-0.38577	5.34164	C	6.167055	-2.34517	2.013097	C	-1.07344	-0.91784	-2.99008	
F	-0.72662	-0.90655	7.905452	C	5.06593	-0.05295	0.775997					

C	-0.68546	-0.93922	-4.38949	H	-1.23553	1.265402	-1.54888	C	2.571532	-2.39587	-2.97718
C	0.683515	-0.9901	-4.41643	H	-5.06103	-1.11629	-1.36954	C	1.200387	-2.06172	-2.66353
C	1.128947	-0.98004	-3.03359	H	-4.97053	-1.49872	1.314171	N	1.100785	-1.59751	-1.362
N	0.04626	-0.94308	-2.1831	H	-1.37909	-0.93933	-5.2387	C	0.152389	-2.05524	-3.59528
C	2.484502	-1.0071	-2.63764	H	1.335691	-1.04152	-5.29708	C	-4.72129	0.960528	-1.67826
C	2.945364	-0.99371	-1.30128	H	5.193383	-0.8657	-1.61922	C	-1.97687	-1.88875	4.179904
C	4.345521	-0.90505	-0.92387	H	5.259548	-0.77083	1.096775	Ni	-0.51086	-1.1538	-0.39985
C	4.380788	-0.85244	0.445988	H	1.605928	-1.40798	4.930606	C	4.22397	-1.29332	0.797022
C	3.003638	-0.94763	0.899678	H	-1.09596	-1.72545	4.977361	C	-4.64791	2.335363	-2.03194
N	2.150243	-1.02458	-0.18057	H	-4.09143	-2.91441	-3.26773	C	-5.96922	0.306691	-1.75161
C	2.609229	-0.98472	2.256487	H	-5.89964	-2.88863	-4.9968	C	-7.1183	0.983675	-2.18997
C	1.282832	-1.20701	2.694088	H	-4.93894	1.269804	-5.86248	C	-7.03464	2.334644	-2.56173
C	0.907955	-1.38972	4.084517	H	-6.33551	-0.78573	-6.31632	C	-5.80544	3.006009	-2.47682
C	-0.45294	-1.55705	4.104653	H	4.630012	1.786046	5.473874	S	-3.09065	3.225847	-2.00494
C	-0.90378	-1.4602	2.72701	H	6.315953	0.065505	6.078588	C	4.902136	-2.44995	1.223341
N	0.168759	-1.26918	1.886217	H	6.323182	-2.17022	4.922913	C	6.274804	-2.42521	1.519317
C	-2.25824	-1.49653	2.328977	H	4.601759	-2.65208	3.155889	C	4.945955	-0.07174	0.665967
C	-3.50489	-0.85251	-3.56875	H	-3.17085	1.622555	-2.10186	C	6.329316	-0.05565	0.952987
Ni	0.105932	-0.86148	-0.12549	H	-4.21165	2.731577	-3.05103	C	6.98269	-1.22291	1.37774
C	-4.29604	-1.99229	-3.83614	H	-2.35125	4.103308	-3.7558	S	4.007857	1.343965	0.149954
C	-5.30712	-1.9787	-4.80831	H	-1.15813	2.851915	-3.35205	C	-1.70792	-1.1343	5.338587
C	-3.76369	0.325102	-4.32267	H	-2.84859	4.174775	-1.12818	C	-2.16364	-1.53415	6.606421
C	-4.77879	0.337591	-5.29808	H	-1.44055	5.013679	-1.79191	C	-2.92952	-2.70576	6.730608
C	-5.5477	-0.8081	-5.54529	H	1.354578	1.225602	1.694744	C	-3.23292	-3.46832	5.590226
O	-2.99659	1.459376	-4.18412	H	1.14388	5.007739	2.269353	C	-2.75878	-3.05252	4.335737
C	3.645035	-0.72272	3.306049	H	2.500852	3.905615	1.982015	C	0.348111	-2.64131	-4.95088
C	3.652929	0.539263	3.968117	H	0.405093	2.718844	3.81728	C	-0.38996	-3.77981	-5.33486
C	4.613267	0.812545	4.962512	H	1.10845	4.23213	4.427518	C	-0.24165	-4.36903	-6.60063
C	5.569355	-0.16158	5.299794	H	3.426269	3.283108	4.193622	C	0.664783	-3.81372	-7.51902
C	5.576382	-1.40589	4.655477	H	2.358543	2.42377	5.367176	C	1.408198	-2.67454	-7.16881
C	4.615077	-1.67469	3.665011					C	1.235585	-2.09659	-5.8999
O	2.694237	1.428632	3.568868					H	-3.44803	2.695621	0.342414
C	-3.19835	2.259156	-3.0165					H	-3.11123	4.442617	0.101701
C	-2.1	3.328028	-2.99996					H	-0.67067	3.810682	-0.47317
C	-1.86676	3.998718	-1.63188					H	-1.05155	2.122728	-0.03361
C	-0.94913	3.253513	-0.67526					H	-1.70607	2.875411	2.298449
C	-0.75333	1.867233	-0.76727					H	-1.36579	4.566872	1.850882
C	-0.24384	3.923476	0.346116					H	-0.04949	1.808638	3.591154
C	0.612485	3.224375	1.216364					H	1.219755	4.817907	0.727502
C	0.710448	1.830782	1.038421					H	3.973964	2.847548	3.438189
N	0.040216	1.177333	0.073925					H	3.572186	5.715936	1.123013
C	1.4272	3.933444	2.283117					H	4.721201	4.786376	2.119476
C	1.293492	3.383568	3.732425					H	3.732882	4.000894	-0.71548
C	2.512103	2.645476	4.283627					H	5.270202	4.794839	-0.30818
C	-3.28552	-1.68359	3.398839					H	5.740388	2.678656	1.22934
C	-4.10577	-0.61845	3.81765					H	5.976841	2.574461	-0.55188
C	-5.08473	-0.78105	4.811375					H	-3.88256	0.17412	-4.11361
C	-5.25527	-2.03885	5.413723					H	-1.9671	-1.30694	-5.38006
C	-4.44834	-3.11962	5.020382					H	-5.24711	0.482081	0.984043
C	-3.47622	-2.93122	4.023463					H	-4.21155	-0.70668	3.214735
C	3.519816	-1.09365	-3.71274					H	0.773539	-1.86284	4.592327
C	3.861621	0.006908	-4.52066					H	3.128907	-1.4393	3.296495
C	4.840175	-0.0889	-5.5249					H	4.406645	-2.1233	-1.74894
C	5.494613	-1.31369	-5.74					H	2.920894	-2.81467	-3.9279
C	5.172152	-2.42993	-4.95025					H	-6.02618	-0.76029	-1.48019
C	4.194586	-2.30744	-3.9496					H	-8.08016	0.44836	-2.24979
F	3.905348	-3.38599	-3.21513					H	-7.93111	2.872274	-2.91208
F	3.256243	1.186377	-4.34004					H	-5.72573	4.070528	-2.74929
F	5.15486	0.973725	-6.27195					H	4.330635	-3.38807	1.318263
F	6.422052	-1.4187	-6.69332					H	6.786304	-3.342	1.853408
F	5.791209	-3.59528	-5.15889					H	6.912894	0.869917	0.843904
F	-2.72615	-3.97968	3.670193					H	8.062634	-1.18527	1.597335
F	-6.18282	-2.20729	6.357389					F	-1.00152	0.001564	5.261039
F	-4.6141	-4.31598	5.591056					F	-1.88226	-0.80455	7.688535
F	-3.96459	0.592656	3.265483					F	-3.36804	-3.0938	7.928234
F	-5.84823	0.249216	5.188801					F	-3.9627	-4.58067	5.705219
H	-0.35261	5.01807	0.453595					F	-3.06039	-3.80135	3.270529

CN4 LS Porphyrin 26b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5690.756961731 Hartree
 104

C	-2.79063	3.416947	-0.18806
C	-1.32286	3.181572	0.175415
C	-1.05422	3.512326	1.65875
C	0.384227	3.33704	2.094663
C	0.735415	2.42896	3.116044
C	1.43369	4.084961	1.527108
C	2.754673	3.918097	1.977745
C	2.955108	2.994487	3.026904
N	1.982018	2.264975	3.582932
C	3.907834	4.682527	1.3651
C	4.512869	4.07524	0.077397
C	5.217253	2.718173	0.247563
C	-2.99195	-0.29958	-3.68403
C	-2.03757	-1.05371	-4.31522
C	-1.06901	-1.42426	-3.30893
C	-2.63944	-0.27471	-2.28322
N	-1.44901	-0.9471	-2.06939
C	-3.49121	0.207963	-1.27782
C	-3.27517	-0.12991	0.066205
C	-4.26575	0.008576	1.109245
C	-3.75012	-0.60105	2.225149
C	-2.41639	-1.0367	1.881802
N	-2.13945	-0.75677	0.557758
C	-1.48628	-1.50911	2.824165
C	-0.11491	-1.54989	2.531585
C	0.930387	-1.67916	3.523384
C	2.116672	-1.46114	2.87659
C	1.80179	-1.30992	1.473405
N	0.431161	-1.33785	1.276383
C	2.766373	-1.34273	0.456057
C	2.394888	-1.58681	-0.87631
C	3.321976	-2.04359	-1.88734

F	-1.25646	-4.33217	-4.47998	C	3.604563	-0.85934	-3.35437	C	-2.16392	1.882815	-1.34366
F	-0.94959	-5.45071	-6.93426	C	3.863401	0.383011	-3.96576	N	-1.44972	0.835599	-1.90909
F	0.81956	-4.36686	-8.72202	C	4.87379	0.541841	-4.92737	C	-3.03369	1.778805	-0.24992
F	2.263798	-2.14433	-8.04652	C	5.662713	-0.5634	-5.28853	C	-3.28659	0.537436	0.349281
F	1.940773	-0.99708	-5.61087	C	5.436499	-1.81294	-4.68701	C	-4.35304	0.314975	1.298525
CNS HS Porphyrin 26b											
Geometrieoptimierung: PBE/SVP											
Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP											
E = -5690.754530202 Hartree											
104											
C	-4.24654	-1.41871	-0.91095	C	6.186486	-2.86326	-5.03134	C	-0.93232	-4.59915	0.9269
C	-4.28899	-1.66767	0.437711	F	-3.08236	-4.20512	3.598415	C	0.272767	-4.63914	0.279912
C	-2.92282	-1.58974	0.919409	F	-6.64765	-2.41674	6.129763	C	0.337314	-3.45742	-0.54976
C	-2.8505	-1.21015	-1.25285	F	-5.04437	-4.52793	5.44974	N	-0.78056	-2.65906	-0.35458
N	-2.06243	-1.32258	-0.12449	F	-4.33866	0.349397	3.071695	C	1.297367	-3.28991	1.25694
C	-2.38547	-0.92384	-2.55894	F	-6.28864	0.023188	4.935214	C	1.137227	-2.30526	-2.54183
C	-1.01926	-0.83474	-2.91034	H	-0.05564	4.917117	0.029196	C	1.922195	-2.25068	-3.75467
C	-0.54375	-0.70177	-4.27672	H	-2.0685	1.083239	0.385386	C	1.421161	-1.21698	-4.50089
C	0.823528	-0.75759	-4.22285	H	-5.08433	-1.39127	-1.61791	C	0.378204	-0.60568	-3.71039
C	1.180613	-0.90663	-2.82128	H	-5.17016	-1.89219	1.051437	N	0.190003	-1.29329	-2.52389
N	0.046484	-0.9515	-2.04207	H	-1.18341	-0.60436	-5.16188	C	-0.20973	0.621521	-4.03748
C	2.509166	-1.00213	-2.34864	H	1.528932	-0.72105	-5.06214	H	-4.9958	-1.56924	2.285485
C	2.884711	-1.1461	-0.99215	H	5.151134	-1.04694	-1.14514	H	-5.02974	1.093127	1.671017
C	4.254748	-1.09356	-0.5143	H	5.025071	-1.0512	1.571842	C	-3.89981	2.957149	0.097576
C	4.192896	-1.08741	0.857924	H	1.09358	-1.36338	5.155206	H	-2.55414	4.025063	-1.937
C	2.786791	-1.16495	1.209502	H	-1.59102	-1.77217	5.016514	H	-1.15133	3.321563	-4.1738
N	2.013257	-1.22613	0.069636	H	-3.64685	-2.9871	-3.62408	C	0.067677	1.22902	-5.37205
C	2.29219	-1.12708	2.531836	H	-5.27958	-3.07299	-5.51614	H	1.754642	-0.86103	-5.4831
C	0.940385	-1.31708	2.889212	H	-5.06473	1.253371	-5.83224	H	2.742402	-2.9357	-4.00005
C	0.465457	-1.42433	4.257792	H	-5.97622	-0.92644	-6.6522	H	1.040414	-5.42102	0.311397
C	-0.88734	-1.63737	4.185704	H	4.504037	1.896959	5.369629	H	-1.3564	-5.33935	1.615414
C	-1.23386	-1.62881	2.773971	H	5.858365	0.083631	6.45054	C	-3.60522	-3.81566	1.926295
N	-0.10758	-1.45194	2.007139	H	5.52535	-2.30933	5.745717	Ni	-1.15824	-0.93711	-1.17077
C	-2.55293	-1.72553	2.276087	H	3.865027	-2.8604	3.951017	C	2.405067	-4.29485	-1.68246
C	-3.40209	-0.83866	-3.66314	H	-2.42521	1.473097	-1.73722	C	-3.50594	4.008237	0.972867
Ni	-0.02703	-1.00402	0.011284	H	-4.18899	1.80759	-1.74598	C	-5.15355	3.033605	-0.55013
C	-3.96296	-2.05413	-4.11907	H	-3.80401	4.239679	-1.94249	C	-6.01868	4.119279	-0.35829
C	-4.87416	-2.10381	-5.18289	H	-2.07028	4.003946	-2.30095	C	-5.62949	5.164998	0.492876
C	-3.81442	0.369911	-4.29706	H	-3.39189	3.269085	0.407825	C	-4.39147	5.10188	1.14387
C	-4.74214	0.309169	-5.36407	H	-2.56049	4.81649	0.066536	C	-2.22935	4.023634	1.744526
C	-5.25812	-0.91168	-5.81575	H	2.07992	1.149787	0.21592	H	-5.4403	2.217283	-1.23294
S	-3.18645	2.012366	-3.96027	H	2.387095	4.880593	-0.16307	H	-6.99044	4.148417	-0.8776
C	3.268038	-0.80249	3.623744	H	3.239423	3.333879	-0.39635	H	-6.29463	6.028014	0.659659
C	3.461267	0.547002	4.026134	H	2.478908	4.550413	2.357647	H	-4.1007	5.909075	1.835359
C	4.38707	0.84952	5.046247	H	4.034593	4.742507	1.519937	C	2.243663	-5.35613	-2.59924
C	5.137159	-0.167	5.655203	H	4.204803	2.091313	1.58696	C	3.20778	-6.3658	-2.72802
C	4.948866	-1.50288	5.263555	H	4.5576	3.072486	3.049945	C	3.575304	-4.24658	-0.87178
C	4.018094	-1.81353	4.260117	CN4 LS Me-O-HCP 17c							
S	2.469714	1.86027	3.298086	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							
C	-3.2049	2.153611	-2.1304	Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP							
C	-2.92363	3.60102	-1.70788	E = -5388.944131045 Hartree							
C	-2.58178	3.736665	-0.19657	115							
C	-1.25057	3.098108	0.128108	O	5.234204	1.155418	2.515371	C	4.531571	-5.28061	-1.01074
C	-1.16452	1.704173	0.285268	O	2.409478	4.896977	3.842685	C	4.357722	-6.32794	-1.92446
C	-0.03878	3.81703	0.130439	C	4.505389	2.295512	2.285413	H	1.326832	-5.3892	-3.21051
C	1.192679	3.1441	0.231912	C	3.820217	2.979047	3.321093	H	3.055718	-7.18351	-3.4514
C	1.152013	1.738455	0.248361	C	3.09945	4.133572	2.927318	C	3.827822	-3.15613	0.111832
N	0.005271	1.038809	0.281474	C	4.531158	2.846128	0.986731	H	5.447511	-5.23807	-0.39883
C	2.522369	3.865554	0.270678	N	3.890988	3.970755	0.649661	H	5.127133	-7.11238	-2.01446
C	3.182768	4.038914	1.661292	C	3.169011	4.584179	1.594882	C	-1.80473	2.916852	2.511908
C	3.756033	2.780011	2.338104	C	3.964917	2.588586	4.770381	C	-1.45521	5.207671	1.811177
C	-3.64703	-1.91833	3.275141	H	5.121604	2.332446	0.205597	C	-0.32999	5.295273	2.638962
C	-4.49453	-0.85418	3.638337	H	2.616948	5.498703	1.311591	C	0.06654	4.19911	3.431781
C	-5.50683	-1.00725	4.599461	C	1.222238	4.319443	4.404487	C	-0.67351	3.006491	3.336794
C	-5.69005	-2.25714	5.215315	C	-2.08804	3.062363	-2.17623	C	3.685908	-1.79372	-0.23779
C	-4.86371	-3.33919	4.868163	C	-1.39188	2.706044	-3.29885	C	4.261515	-3.45719	1.422003
C	-3.85458	-3.15884	3.907306	C	-0.99313	1.329155	-3.11815	C	4.52608	-2.43756	2.347544
				H	5.121604	2.332446	0.205597	C	4.357857	-1.08376	2.000759
				H	2.616948	5.498703	1.311591	C	3.940476	-0.77821	0.690512
				C	1.222238	4.319443	4.404487	H	-2.38563	1.982018	2.493859
				C	-2.08804	3.062363	-2.17623	H	-0.37453	2.130782	3.938229
				C	-1.39188	2.706044	-3.29885	H	3.388325	-1.52118	-1.26145
				C	-0.99313	1.329155	-3.11815				

H	4.380817	-4.51036	1.725461
H	4.862651	-2.70326	3.364764
C	4.557432	0.003317	3.037925
H	3.814538	0.271555	0.383672
H	0.250496	6.231917	2.679506
H	-1.7471	6.077187	1.199574
H	0.954862	5.012201	5.232522
H	1.434817	3.323935	4.857757
H	5.166003	-0.38728	3.883379
H	3.566457	0.303076	3.449094
C	-4.82383	-4.33753	1.44873
C	-3.22425	-4.15119	3.239784
C	-4.01864	-4.9779	4.051808
C	-5.22905	-5.48421	3.54858
C	-5.63638	-5.16385	2.242413
C	1.067001	2.202838	-5.55498
C	1.301861	2.789732	-6.81026
C	0.524593	2.396227	-7.91323
C	-0.47508	1.421035	-7.75942
C	-0.69092	0.848222	-6.49504
F	2.251907	3.714609	-6.96399
F	1.813943	2.593728	-4.51842
F	0.734503	2.94967	-9.10778
F	-1.2117	1.052972	-8.8105
F	-1.64987	-0.07429	-6.36934
F	-2.08324	-3.67333	3.749179
F	-3.63881	-5.27906	5.296422
F	-5.99209	-6.26664	4.311652
F	-6.78656	-5.64643	1.767044
F	-5.23594	-4.0445	0.211388
H	4.957909	2.120433	4.940688
H	3.195904	1.861255	5.118048
H	3.880547	3.490638	5.412856

CN5 HS Me-O-HCP 17c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5388.948339757 Hartree
 115

C	-2.60008	-0.01469	-3.74356
C	-1.35946	-0.02778	-4.32835
C	-0.42553	-0.46719	-3.30643
C	-2.41506	-0.44063	-2.36594
N	-1.08254	-0.69148	-2.11883
C	-3.46766	-0.60405	-1.43861
C	-3.28596	-1.02615	-0.10188
C	-4.37596	-1.27909	0.824044
C	-3.80502	-1.59641	2.029529
C	-2.368	-1.56277	1.827355
N	-2.07311	-1.23396	0.522634
C	-1.42085	-1.83694	2.837597
C	-0.0324	-1.98248	2.630617
C	0.904253	-2.39661	3.660916
C	2.121575	-2.54188	3.045255
C	1.923546	-2.20067	1.64623
N	0.609687	-1.85113	1.421367
C	2.938915	-2.25238	0.666351
C	2.745142	-1.91609	-0.69255
C	3.766884	-2.05707	-1.71503
C	3.218439	-1.60362	-2.88665
C	1.857089	-1.20405	-2.57857
N	1.584838	-1.41296	-1.24491
C	0.947397	-0.70239	-3.53573
H	-4.31119	-1.85529	2.967758
H	-5.44269	-1.23269	0.573771
C	-4.87379	-0.31715	-1.8841
H	-3.56116	0.246186	-4.20384
H	-1.10026	0.224903	-5.36418

C	1.478118	-0.46513	-4.91267
H	3.68389	-1.57031	-3.87962
H	4.769814	-2.47119	-1.55549
H	3.070341	-2.86621	3.490717
H	0.654538	-2.58071	4.713458
C	-1.93315	-1.98879	4.234538
Ni	-0.1919	-1.01195	-0.28528
C	4.313022	-2.70482	1.073053
C	-5.55945	0.845797	-1.43076
C	-5.55658	-1.23274	-2.71215
C	-6.89466	-1.02141	-3.07911
C	-7.57577	0.113336	-2.61183
C	-6.90885	1.036897	-1.7927
C	-4.84274	1.848783	-0.58848
H	-5.02558	-2.1355	-3.05597
H	-7.409	-1.75267	-3.72413
H	-8.62856	0.285212	-2.8904
H	-7.43268	1.93972	-1.43696
C	4.573444	-4.07655	1.273672
C	5.866248	-4.53345	1.573408
C	5.383957	-1.7745	1.194429
C	6.68133	-2.24868	1.478907
C	6.925518	-3.61735	1.668408
H	3.743322	-4.79465	1.171373
H	6.047046	-5.61086	1.721649
C	5.119088	-0.31562	1.0202
H	7.506126	-1.52237	1.56891
H	7.945589	-3.96782	1.896379
C	-3.77302	2.591805	-1.13109
C	-5.17065	2.034768	0.771576
C	-4.39308	2.869514	1.586378
C	-3.2909	3.567845	1.05578
C	-3.01752	3.44845	-0.32217
C	5.603095	0.388246	-0.10316
C	4.314177	0.373442	1.951913
C	3.952298	1.707675	1.731678
C	4.363789	2.383384	0.565481
C	5.216203	1.715283	-0.33529
H	-3.51979	2.47862	-2.19726
H	-6.01482	1.47556	1.206282
H	-2.17873	4.01238	-0.76408
H	6.246791	-0.13144	-0.83124
H	3.94804	-0.153	2.847854
H	3.309231	2.223576	2.465172
O	2.555335	3.609216	-0.55031
O	-1.25244	3.509111	2.447326
C	1.492423	2.987799	0.053826
C	-0.41636	2.945215	1.516772
C	1.183856	1.664612	-0.31479
C	-0.63151	1.61067	1.124111
N	0.151799	0.985356	0.223115
C	0.680433	3.670102	0.993036
H	-1.46213	1.039504	1.564894
C	0.987812	5.079148	1.422192
H	1.802766	1.14878	-1.0645
C	-2.34564	4.328936	1.948548
C	3.779089	3.729558	0.226198
H	-4.62872	2.958647	2.660574
H	5.554863	2.23118	-1.24996
H	-2.84941	4.682889	2.870577
H	-1.93492	5.21399	1.407948
H	3.584426	4.320201	1.15101
H	4.452133	4.315514	-0.43174
C	-2.40434	-3.21671	4.733072
C	-2.89602	-3.34014	6.04423
C	-2.91763	-2.21393	6.884357
C	-2.44985	-0.9756	6.412552

CN4 LS Me-S-HCP 17d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6034.838167980 Hartree
 115

S	5.045048	1.096674	2.248673
S	1.863252	5.614481	2.71792
C	3.822091	2.199582	1.572102
C	3.378628	3.264985	2.405558
C	2.42912	4.155214	1.842205
C	3.290263	2.076183	0.270088
N	2.398304	2.931717	-0.24833
C	1.98253	3.946041	0.519329
C	3.918727	3.420179	3.799581
H	3.592923	1.240333	-0.38314
H	1.246945	4.644042	0.080044
C	0.450302	4.943905	3.71573
C	-1.9151	3.017465	-1.58234
C	-0.74453	2.855725	-2.26756
C	-0.41993	1.449939	-2.20416
C	-2.26906	1.720388	-1.0538
N	-1.32084	0.76802	-1.40109
C	-3.45125	1.47136	-0.34845
C	-3.6957	0.224155	0.243286
C	-4.85103	-0.0367	1.072073
C	-4.64118	-1.25023	1.667748
C	-3.36998	-1.73341	1.185092
N	-2.80697	-0.84139	0.285794
C	-2.77112	-2.91125	1.645388
C	-1.56977	-3.39005	1.112159
C	-0.94868	-4.62084	1.539688
C	0.100122	-4.84521	0.68909
C	0.108925	-3.75081	-0.25355
N	-0.89246	-2.83555	0.037832
C	0.981332	-3.6855	-1.34601
C	0.983216	-2.58293	-2.20758
C	1.822966	-2.4941	-3.37923
C	1.718057	-1.21005	-3.83789
C	0.811065	-0.52643	-2.94648
N	0.30628	-1.39137	-1.99129
C	0.564203	0.850857	-2.99891
H	-5.28094	-1.77162	2.389304
H	-5.69457	0.650249	1.204355
C	-4.49631	2.539609	-0.22521
H	-2.49881	3.932663	-1.43548
H	-0.15226	3.613293	-2.79336
C	1.364026	1.690858	-3.93378
H	2.210876	-0.75295	-4.70426

H	2.422183	-3.31899	-3.78172	F	-6.33145	-5.93186	3.153821	C	-3.69118	2.640891	-0.93202
H	0.803267	-5.68634	0.676018	F	-5.06777	-4.54193	1.193164	C	-5.22827	2.126182	0.868649
H	-1.29511	-5.24377	2.373014	H	3.599499	4.388732	4.236764	C	-4.50234	2.960991	1.728334
C	-3.45317	-3.69257	2.718899	H	5.031215	3.366327	3.795077	C	-3.35882	3.648065	1.272408
Ni	-1.1772	-1.07395	-0.76542	H	3.56739	2.594627	4.461059	C	-2.9852	3.49909	-0.08007
C	1.954242	-4.79626	-1.59503	CN5 HS Me-S-HCP 17d							
C	-4.3524	3.691357	0.603083	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							
C	-5.67727	2.380078	-0.98372	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP							
C	-6.71457	3.321033	-0.93806	E = -6034.843174908 Hartree							
C	-6.58116	4.452282	-0.11914	115							
C	-5.41335	4.628428	0.633108	C	-2.56615	0.027559	-3.73335	H	-3.36539	2.519002	-1.97747
C	-3.12972	3.974656	1.408095	C	-1.33049	-0.04746	-4.32454	H	-6.10994	1.584731	1.248907
H	-5.76941	1.492102	-1.63038	C	-0.41279	-0.52366	-3.30521	H	-2.11496	4.052955	-0.47077
H	-7.62365	3.169186	-1.54265	C	-2.39569	-0.406	-2.35656	H	6.409354	-0.15428	-0.83349
H	-7.39007	5.199063	-0.06056	N	-1.07477	-0.71769	-2.11473	H	3.803206	-0.01695	2.63129
H	-5.32099	5.507858	1.291099	C	-3.45101	-0.52657	-1.42525	H	3.271018	2.36294	2.137526
C	1.482652	-6.03146	-2.08863	C	-3.28423	-0.97722	-0.09573	S	2.559013	3.825823	-1.19566
C	2.364908	-7.07415	-2.40771	C	-4.38457	-1.22778	0.818171	S	-1.16295	3.455894	3.034503
C	3.354259	-4.61196	-1.39979	C	-3.82816	-1.60825	2.01144	C	1.342533	2.989224	-0.17939
C	4.227721	-5.66969	-1.74019	C	-2.38975	-1.60258	1.817509	C	-0.25879	2.828154	-0.621612
C	3.745734	-6.88814	-2.23869	N	-2.08031	-1.23987	0.525436	C	1.049863	1.645906	-0.48709
H	0.398602	-6.15934	-2.24218	C	-1.45691	-1.92499	2.827927	C	-0.46379	1.485613	1.254505
H	1.972477	-8.0279	-2.79681	C	-0.06537	-2.06716	2.633393	N	0.169505	0.905913	0.214965
C	3.924418	-3.34928	-0.8445	C	0.871807	-2.44623	3.67576	C	0.670772	3.624907	0.899873
H	5.310075	-5.53191	-1.58218	C	2.101743	-2.54877	3.077182	H	-1.17289	0.861398	1.820848
H	4.451805	-7.69754	-2.48703	C	1.909918	-2.22468	1.673556	C	0.929265	5.057195	1.27446
C	-2.48385	2.995727	2.194018	N	0.587467	-1.91978	1.430945	H	1.55713	1.152343	-1.331
C	-2.57917	5.280001	1.403359	C	2.938152	-2.25194	0.705743	C	-2.50872	4.458193	2.208242
C	-1.43044	5.58795	2.137873	C	2.746571	-1.94683	-0.66127	C	4.032913	3.82988	-0.04437
C	-0.78317	4.605304	2.916246	C	3.774551	-2.09686	-1.67614	H	-4.81481	3.063232	2.78141
C	-1.33103	3.3079	2.931071	C	3.223595	-1.68275	-2.86074	H	5.825358	2.209298	-1.36878
C	4.96234	-2.66958	-1.52182	C	1.85687	-1.29185	-2.56679	H	-3.08684	4.836078	3.078458
C	3.47485	-2.8092	0.3801	N	1.580913	-1.47676	-1.22992	H	-2.04806	5.330811	1.69809
C	4.042872	-1.64116	0.90977	C	0.953556	-0.79646	-3.53251	H	3.779517	4.442125	0.847779
C	5.070903	-0.96456	0.229636	H	-4.34603	-1.89549	2.935018	H	4.798644	4.377745	-0.63429
C	5.517075	-1.49389	-0.99995	H	-5.44852	-1.14304	0.566479	C	-2.12926	-3.39888	4.781225
H	-2.89386	1.975465	2.24492	C	-4.84673	-0.18921	-1.86459	C	-2.6562	-3.57744	6.071651
H	-0.85023	2.5212	3.537096	H	-3.51503	0.336043	-4.18917	C	-3.05324	-2.45494	6.817576
H	5.322343	-3.05734	-2.48908	H	-1.06422	0.190514	-5.36199	C	-2.92409	-1.16616	6.27244
H	2.677699	-3.32198	0.940879	C	1.490663	-0.57186	-4.90903	C	-2.40259	-1.01429	4.977412
H	3.685347	-1.24199	1.873431	H	3.692593	-1.66561	-3.85238	C	2.250383	0.573075	-5.21334
C	5.765086	0.269685	0.783779	H	4.783212	-2.49056	-1.50267	C	2.791705	0.780175	-6.49334
H	6.313716	-0.97592	-1.5614	H	3.056408	-2.8288	3.539215	C	2.575031	-0.17869	-7.49759
H	-1.00765	6.605522	2.089716	H	0.619879	-2.62213	4.728973	C	1.817833	-1.32967	-7.22171
H	-3.04925	6.062505	0.78481	C	-1.99499	-2.12061	4.207536	C	1.279935	-1.50994	-5.93635
H	0.248381	5.770707	4.432945	Ni	-0.19687	-1.07384	-0.28109	F	3.507751	1.875129	-6.76557
H	0.807163	4.07193	4.303889	C	4.320042	-2.65662	1.131199	F	2.474044	1.497053	-4.27107
H	5.917705	1.035551	-0.00815	C	-5.52016	0.959475	-1.3583	F	3.091513	0.003266	-8.71408
H	6.782131	-0.00749	1.144369	C	-5.53768	-1.05692	-2.73733	F	1.620354	-2.24123	-8.17782
C	-4.58915	-4.4765	2.440133	C	-6.87193	-0.81524	-3.09805	F	0.566178	-2.61427	-5.6952
C	-2.99413	-3.66261	4.049492	C	-7.54236	0.303302	-2.57882	F	-2.29453	0.223919	4.479539
C	-3.64136	-4.37649	5.071895	C	-6.8675	1.179132	-1.71563	F	-3.29404	-0.10079	6.989052
C	-4.77789	-5.14416	4.766069	C	-4.81331	1.923987	-0.46574	F	-3.5548	-2.61247	8.043617
C	-5.25457	-5.19795	3.445191	H	-5.01633	-1.94997	-3.11901	F	-2.78632	-4.80085	6.592176
C	2.756419	1.842066	-3.77008	H	-7.39192	-1.51064	-3.77725	F	-1.76401	-4.48363	4.090467
C	3.522058	2.650844	-4.62473	H	-8.59248	0.499775	-2.8511	H	1.669541	5.516057	0.588125
C	2.895899	3.325788	-5.6856	H	-7.3825	2.070293	-1.32	H	1.28215	5.130492	2.32683
C	1.512172	3.185574	-5.88407	C	4.596333	-4.01023	1.41833	H	-0.00489	5.657746	1.222015
C	0.76741	2.370006	-5.01605	C	5.895669	-4.43681	1.73222	CN4 LS Porphyrin 41a			
F	4.839205	2.778692	-4.43996	C	5.383084	-1.70982	1.179915	Geometrieoptimierung: PBE/SVP			
F	3.395817	1.20104	-2.78565	C	6.687844	-2.15706	1.478793	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP			
F	3.615865	4.094135	-6.50361	C	6.947598	-3.50762	1.754141	E = -5349.645985188 Hartree			
F	0.916446	3.815632	-6.8999	H	3.772129	-4.74068	1.37015	112			
F	-0.54425	2.245606	-5.24763	H	6.087303	-5.50088	1.947843	O	2.984704	0.404216	4.02925
F	-1.9168	-2.93749	4.36902	C	5.124479	-0.26378	0.919142	O	2.859853	3.88321	0.71657
F	-3.19016	-4.32674	6.328136	H	7.506653	-1.41928	1.514362	C	3.051624	0.761612	2.711956
F	-5.40382	-5.81999	5.729916	H	7.973486	-3.83322	1.992736	C	2.901004	2.137995	2.446434

C	2.965811	2.584927	1.117406	C	-0.00161	5.482594	0.216935	C	1.97	-1.20759	-2.34083
C	3.258281	-0.11894	1.629463	C	0.605303	4.690413	1.211895	N	1.687659	-1.45009	-1.0114
N	3.343154	0.322845	0.36314	C	-0.19066	3.735834	1.879519	C	1.078614	-0.65894	-3.28955
C	3.202597	1.622579	0.103071	C	-0.72177	-1.656	3.811106	H	-4.22417	-1.83903	3.198718
H	2.737746	2.812501	3.299918	C	0.433338	-3.77896	3.929989	H	-5.31958	-0.98702	0.860076
H	3.331344	-1.2091	1.773833	C	1.65079	-3.105	4.107577	C	-4.70261	-0.00548	-1.55648
H	3.257094	1.955501	-0.94944	C	1.695539	-1.69814	4.148336	H	-3.39305	0.50253	-3.87662
C	2.08731	4.817551	1.492942	C	0.490507	-0.9842	4.01471	H	-0.94976	0.362439	-5.07366
C	-2.43575	2.871122	-2.6967	H	-2.13422	2.794223	2.065563	C	1.624886	-0.38081	-4.66152
C	-1.44561	2.657982	-3.61606	H	0.247746	3.11571	2.678286	H	3.799011	-1.56325	-3.63678
C	-0.69431	1.514008	-3.15402	H	-1.65001	-1.07402	3.697212	H	4.878865	-2.49228	-1.32029
C	-2.30216	1.837315	-1.6976	H	0.422269	-4.88036	3.882918	H	3.161733	-2.97286	3.719674
N	-1.25648	0.980667	-2.00681	H	2.584195	-3.68717	4.195567	H	0.744724	-2.75865	4.930982
C	-3.12462	1.753389	-0.56822	C	3.0095	-0.97334	4.387937	C	-1.86684	-2.15592	4.449722
C	-3.10519	0.625184	0.261106	H	0.506491	0.116203	4.059705	Ni	-0.06879	-1.04905	-0.0172
C	-4.00874	0.44322	1.372851	H	0.600563	6.235975	-0.31902	C	4.396698	-2.72128	1.319625
C	-3.795	-0.82456	1.847383	H	-1.80684	5.946388	-0.89796	C	-5.29782	1.197145	-1.07945
C	-2.74595	-1.39836	1.037994	H	2.45787	5.811719	1.170233	C	-5.46195	-0.8638	-2.37904
N	-2.30863	-0.49674	0.0799	H	2.307449	4.709266	2.578248	C	-6.78904	-0.55833	-2.71856
C	-2.25363	-2.69582	1.224793	H	3.851999	-1.50235	3.883357	C	-7.38187	0.615788	-2.22842
C	-1.16708	-3.1783	0.488487	H	3.24034	-0.96167	5.476688	C	-6.63804	1.482891	-1.41417
C	-0.63729	-4.51308	0.64307	C	-4.04715	-4.21711	2.14198	C	-4.50938	2.134879	-0.22627
C	0.549902	-4.54289	-0.03554	C	-2.06472	-3.77589	3.509607	H	-5.00083	-1.79799	-2.73896
C	0.729891	-3.23049	-0.60956	C	-2.57256	-4.6733	4.473525	H	-7.36464	-1.24726	-3.35843
N	-0.35769	-2.41846	-0.3448	C	-3.79893	-5.32836	4.285241	H	-8.42597	0.861023	-2.48349
C	1.894885	-2.83245	-1.28082	C	-4.54411	-5.09325	3.119345	H	-7.09304	2.414153	-1.03792
C	1.959185	-1.61885	-1.97267	C	2.079478	2.887352	-4.70387	C	4.723123	-4.05571	1.628068
C	3.09639	-1.20891	-2.76423	C	2.540478	3.653068	-5.78819	C	6.013315	-4.42456	2.044785
C	2.68537	-0.14628	-3.51673	C	1.982369	3.453668	-7.06241	C	5.417694	-1.75823	1.439983
C	1.32097	0.131007	-3.12825	C	0.977604	2.488828	-7.24599	C	6.713114	-2.101	1.860872
N	0.893804	-0.75042	-2.14928	C	0.537112	1.732124	-6.1473	C	7.010219	-3.4413	2.160823
C	0.543364	1.143726	-3.69567	F	3.493023	4.572808	-5.61563	F	3.79544	-5.01262	1.522037
H	-4.30068	-1.34231	2.671184	F	2.623236	3.106891	-3.50043	F	6.300094	-5.69832	2.326781
H	-4.73229	1.191153	1.718564	F	2.404368	4.180699	-8.09782	C	2.782537	1.691714	-3.79488
C	-4.06509	2.886721	-0.29231	F	0.449834	2.30063	-8.45807	F	7.660424	-1.16649	1.983593
H	-3.20268	3.654225	-2.68527	F	-0.42538	0.826514	-6.34697	F	8.238636	-3.7802	2.555699
H	-1.21312	3.244679	-4.51266	H	-1.99544	-4.83872	5.398411	C	-3.37278	2.790795	-0.74468
C	1.071131	1.916811	-4.85761	H	-4.17686	-6.01868	5.057287	C	-4.84687	2.34367	1.129053
H	3.254721	0.415243	-4.26635	H	-5.51057	-5.60016	2.963738	C	-4.02142	3.111086	1.961353
H	4.078915	-1.69412	-2.75539	H	-4.6138	-4.04727	1.211905	C	-2.8526	3.71541	1.456586
H	1.251248	-5.37867	-0.14765	F	3.317399	-3.51111	1.101187	C	-2.5621	3.576512	0.084805
H	-1.12053	-5.31385	1.215144					C	1.747855	2.465548	-3.227
C	-2.81112	-3.56107	2.313546					C	4.083725	1.812984	-3.25977
Ni	-0.75498	-0.66967	-1.10187					C	4.322192	2.612079	-2.13357
C	3.080365	-3.73447	-1.26293					C	3.27519	3.337079	-1.53021
C	-3.57652	4.14257	0.169767					C	1.995038	3.283472	-2.11697
C	-5.44041	2.743991	-0.573					H	-3.10936	2.660922	-1.80647
C	-6.32865	3.81943	-0.42135	C	-2.44059	0.185989	-3.43371	H	-5.7408	1.851346	1.54533
C	-5.84454	5.064869	0.008647	C	-1.20959	0.115289	-4.03685	H	-1.66537	4.063808	-0.3355
C	-4.48133	5.218999	0.299572	C	-0.28542	-0.38892	-3.03607	H	0.731417	2.403886	-3.64761
C	-2.14061	4.336177	0.528184	C	-2.26084	-0.27408	-2.06797	H	4.906652	1.22722	-3.70128
H	-5.80783	1.771945	-0.94063	N	-0.94032	-0.59974	-1.84128	H	5.331694	2.643134	-1.68962
H	-7.39836	3.685967	-0.65186	C	-3.31467	-0.39944	-1.13489	O	3.330164	3.049582	0.895724
H	-6.53133	5.919255	0.125321	C	-3.1564	-0.8892	0.180191	O	-0.99397	3.337722	2.999704
H	-4.10082	6.189504	0.658493	C	-4.25721	-1.11917	1.098599	C	2.066893	2.571694	1.113318
C	3.588827	-4.32834	-2.43686	C	-3.70413	-1.5486	2.277301	C	-0.10417	2.717828	2.165596
C	4.731878	-5.1449	-2.42311	C	-2.26822	-1.59098	2.070236	C	1.665774	1.339662	0.558554
C	3.75199	-4.02759	-0.05795	N	-1.95691	-1.20791	0.785189	C	-0.42692	1.482838	1.567887
C	4.893078	-4.84385	-0.01643	C	-1.33833	-1.97001	3.06561	N	0.443379	0.816258	0.78281
C	5.384555	-5.4051	-1.20679	C	0.043049	-2.16125	2.850593	C	1.16304	3.275836	1.926887
F	2.984289	-4.12478	-3.6119	C	0.985828	-2.5738	3.876848	H	-1.40777	1.018901	1.748182
F	5.193735	-5.68347	-3.55425	C	2.206731	-2.6829	3.264536	H	1.453796	4.230411	2.394117
C	-0.77305	-3.06587	3.756114	C	2.004194	-2.33003	1.869046	H	2.360015	0.761248	-0.06883
F	5.51149	-5.08766	1.142763	N	0.685031	-2.01381	1.642817	C	-1.85046	4.340185	2.394301
F	6.468344	-6.18075	-1.1833	C	3.021311	-2.32798	0.890172	C	3.476286	4.000785	-0.19117
C	-1.53567	3.551877	1.535098	C	2.84207	-1.96452	-0.46402	H	-4.26608	3.210223	3.032539
C	-1.35523	5.320276	-0.11053	C	3.874435	-2.0799	-1.47765	H	1.167064	3.864542	-1.67545
				C	3.331222	-1.61114	-2.64591				

CNS HS Porphyrin 41a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5349.646438173 Hartree

112			
C	-2.44059	0.185989	-3.43371
C	-1.20959	0.115289	-4.03685
C	-0.28542	-0.38892	-3.03607
C	-2.26084	-0.27408	-2.06797
N	-0.94032	-0.59974	-1.84128
C	-3.31467	-0.39944	-1.13489
C	-3.1564	-0.8892	0.180191
C	-4.25721	-1.11917	1.098599
C	-3.70413	-1.5486	2.277301
C	-2.26822	-1.59098	2.070236
N	-1.95691	-1.20791	0.785189
C	-1.33833	-1.97001	3.06561
C	0.043049	-2.16125	2.850593
C	0.985828	-2.5738	3.876848
C	2.206731	-2.6829	3.264536
C	2.004194	-2.33003	1.869046
N	0.685031	-2.01381	1.642817
C	3.021311	-2.32798	0.890172
C	2.84207	-1.96452	-0.46402
C	3.874435	-2.0799	-1.47765
C	3.331222	-1.61114	-2.64591

C	-3.34072	2.706852	-0.67832
C	-5.00185	2.441452	1.065672
C	-4.23255	3.238581	1.921134
C	-2.99688	3.771177	1.497214
C	-2.58039	3.519125	0.173764
C	1.790711	2.385013	-3.16714
C	4.140708	1.85049	-3.4175
C	4.444598	2.66619	-2.32135
C	3.425401	3.343568	-1.61949
C	2.098959	3.215511	-2.08114
H	-2.98542	2.50609	-1.70149
H	-5.95067	2.01073	1.425724
H	-1.63404	3.953345	-0.1919
H	0.744359	2.283582	-3.49669
H	4.948445	1.306993	-3.93509
H	5.49006	2.753466	-1.98024
S	3.859623	2.994167	1.139711
S	-1.11618	3.362056	3.552088
C	2.167042	2.442085	1.310218
C	-0.01397	2.603222	2.364663
C	1.699338	1.297087	0.633626
C	-0.39111	1.450455	1.64505
N	0.44769	0.815732	0.797512
C	1.290369	3.100837	2.191346
H	-1.39202	1.010542	1.771889
H	1.627769	3.98645	2.754145
H	2.359952	0.735995	-0.04478
C	-2.10357	4.505646	2.454731
C	3.727689	4.100728	-0.35866
H	-4.5795	3.424629	2.951688
H	1.288861	3.763204	-1.56966
H	-2.68172	5.102944	3.192307
H	-1.3953	5.184727	1.934874
H	4.72872	4.582556	-0.38893
H	2.970381	4.884039	-0.14475
C	-2.01119	-3.4421	5.015962
C	-2.5255	-3.61862	6.311853
C	-2.91183	-2.4951	7.061782
C	-2.78347	-1.20698	6.515115
C	-2.27267	-1.0567	5.215723
C	2.471545	0.702668	-4.92501
C	3.026976	0.864647	-6.21266
C	2.722825	-0.02543	-7.25288
C	1.854263	-1.1024	-7.01577
C	1.307482	-1.28627	-5.7367
H	3.694962	1.721929	-6.3987
H	3.161505	0.126428	-8.25282
H	1.608524	-1.80932	-7.82521
H	0.64576	-2.14503	-5.53705
F	-2.16352	0.180838	4.718326
F	-3.14321	-0.14032	7.234557
F	-3.4027	-2.65086	8.292305
F	-2.65499	-4.84162	6.833276
F	-1.65712	-4.52877	4.322373
F	5.146533	-0.43954	1.17034

CN 4 Porphyrin 41c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5388.945459236 Hartree
 115

O	3.196134	0.265526	3.880003
O	2.911257	4.259028	1.242677
C	2.984541	0.849359	2.660026
C	3.111596	2.262463	2.633056
C	2.832925	2.894454	1.400615
C	2.663745	0.153131	1.476096
N	2.459201	0.775956	0.30512

C	2.528783	2.109532	0.267496
C	3.564623	3.008997	3.858882
H	2.553622	-0.94413	1.47128
H	2.343722	2.611156	-0.69953
C	1.918524	5.064926	1.914025
C	-2.36076	2.847623	-2.7521
C	-1.37656	2.61917	-3.6732
C	-0.64508	1.460638	-3.21519
C	-2.24017	1.811545	-1.75276
N	-1.20728	0.939746	-2.06197
C	-3.06711	1.739489	-0.62657
C	-3.04952	0.624831	0.220235
C	-3.94867	0.470154	1.339841
C	-3.72857	-0.78291	1.848067
C	-2.68626	-1.37816	1.045112
N	-2.25339	-0.50031	0.062148
C	-2.2072	-2.67753	1.252214
C	-1.13306	-3.18395	0.513068
C	-0.60744	-4.51702	0.694341
C	0.576292	-4.56685	0.010486
C	0.749008	-3.27303	-0.60536
N	-0.33064	-2.44822	-0.34872
C	1.895496	-2.90922	-1.32294
C	1.94831	-1.73365	-2.07569
C	3.064386	-1.38349	-2.92436
C	2.660736	-0.31647	-3.67559
C	1.322101	0.01042	-3.23952
N	0.897644	-0.84826	-2.24214
C	0.567806	1.053176	-3.78287
H	-4.22743	-1.27868	2.689248
H	-4.67145	1.226348	1.668985
C	-4.02386	2.866798	-0.38168
H	-3.11527	3.642436	-2.73889
H	-1.13826	3.199731	-4.57229
C	1.101435	1.822079	-4.94525
H	3.216407	0.215088	-4.45688
H	4.023643	-1.91361	-2.95731
H	1.277179	-5.40519	-0.08465
H	-1.08981	-5.30175	1.288977
C	-2.77543	-3.51963	2.354236
Ni	-0.71679	-0.70848	-1.14067
C	3.080379	-3.81324	-1.28648
C	-3.56747	4.129185	0.093703
C	-5.38488	2.707536	-0.71783
C	-6.29085	3.773201	-0.60974
C	-5.83789	5.026261	-0.16826
C	-4.49011	5.195909	0.178878
C	-2.15615	4.348236	0.525432
H	-5.72567	1.729311	-1.09471
H	-7.34865	3.626192	-0.88299
H	-6.53754	5.874097	-0.08489
H	-4.13642	6.171722	0.550557
C	3.469801	-4.58137	-2.40127
C	4.601705	-5.41339	-2.36768
C	3.864074	-3.9243	-0.12139
C	5.004391	-4.74087	-0.06424
C	5.372243	-5.48959	-1.19513
F	2.756368	-4.53342	-3.53002
F	4.946549	-6.13461	-3.43678
C	-0.70356	-3.08424	3.757848
F	5.737948	-4.80711	1.05043
F	6.451659	-6.2708	-1.15727
C	-1.58095	3.552035	1.540739
C	-1.37661	5.388909	-0.02625
C	-0.06373	5.614851	0.412009
C	0.504106	4.828462	1.433741
C	-0.27888	3.797665	1.992985

CN5 HS Porphyrin 41c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5388.947673252 Hartree
 115

C	-2.45667	0.263956	-3.41542
C	-1.24615	0.085599	-4.03799
C	-0.34236	-0.46067	-3.04079
C	-2.28826	-0.18578	-2.04444
N	-0.99056	-0.59924	-1.83214
C	-3.33751	-0.24895	-1.09923
C	-3.20133	-0.78445	0.201436
C	-4.31941	-1.03803	1.092637
C	-3.79647	-1.58443	2.235914
C	-2.3589	-1.64982	2.046026
N	-2.01946	-1.17734	0.796701
C	-1.44923	-2.11322	3.0246
C	-0.05348	-2.23046	2.839956
C	0.88537	-2.59014	3.889722
C	2.132076	-2.57875	3.321358
C	1.945317	-2.24044	1.92031
N	0.612871	-2.01793	1.656981
C	2.976768	-2.20276	0.957029
C	2.781829	-1.95199	-0.42178
C	3.80982	-2.12531	-1.43123
C	3.247501	-1.76432	-2.62899

C	1.886006	-1.34881	-2.34192	H	-2.11814	4.815704	3.428785	C	0.535274	1.040863	-3.79763
N	1.614185	-1.50768	-0.9977	H	-1.01431	5.116883	2.029309	H	-4.26137	-1.32198	2.657679
C	1.00041	-0.81553	-3.30405	H	4.614263	4.195921	-0.26773	H	-4.65316	1.216819	1.706857
H	-4.33959	-1.93094	3.123895	H	2.880402	4.707242	-0.24127	C	-4.00822	2.873377	-0.32718
H	-5.37372	-0.84908	0.85611	C	-1.99218	-3.86481	4.759075	H	-3.09931	3.669626	-2.68473
C	-4.70457	0.225085	-1.50566	C	-2.49702	-4.26752	6.006465	H	-1.16496	3.20328	-4.55724
H	-3.38979	0.643931	-3.84953	C	-3.02541	-3.30419	6.882085	C	1.055292	1.803531	-4.97017
H	-0.98765	0.289523	-5.08452	C	-3.04765	-1.95063	6.505162	H	3.176038	0.198854	-4.50058
C	1.541132	-0.60169	-4.68955	C	-2.53906	-1.57259	5.25097	H	4.023488	-1.88584	-2.96243
H	3.705697	-1.78794	-3.62515	C	2.432745	0.473925	-4.96665	H	1.340872	-5.3621	-0.02324
H	4.822192	-2.50824	-1.25025	C	2.994044	0.588008	-6.25561	H	-1.06243	-5.30779	1.28536
H	3.090998	-2.79155	3.809284	C	2.66771	-0.32392	-7.27088	C	-2.83823	-3.56951	2.283082
H	0.626439	-2.80719	4.933443	C	1.771172	-1.3708	-7.00532	Ni	-0.71559	-0.704	-1.12942
C	-2.00024	-2.51512	4.353046	C	1.218705	-1.50659	-5.72224	C	3.11871	-3.75896	-1.23835
Ni	-0.1293	-1.0573	-0.00928	H	3.685805	1.421072	-6.46341	C	-3.56987	4.151419	-0.02324
C	4.383031	-2.39311	1.420634	H	3.111625	-0.21249	-8.27384	C	-5.37375	2.678574	-0.62731
C	-5.23905	1.441313	-0.99305	H	1.507704	-2.09244	-7.79599	C	-6.30432	3.7205	-0.50546
C	-5.50708	-0.56979	-2.35111	H	0.533935	-2.34143	-5.50031	C	-5.87236	4.987206	-0.08248
C	-6.81695	-0.18794	-2.67987	F	-2.56684	-0.2749	4.92416	C	-4.52116	5.19267	0.227394
C	-7.34991	1.000095	-2.15531	F	-3.54475	-1.03617	7.343609	C	-2.15534	4.427003	0.507522
C	-6.56324	1.80427	-1.31735	F	-3.50508	-3.6757	8.070235	H	-5.69872	1.688658	-0.98713
C	-4.40467	2.317425	-0.11888	F	-2.48426	-5.55455	6.363614	H	-7.36423	3.544084	-0.75182
H	-5.09378	-1.51526	-2.73824	F	-1.50034	-4.80455	3.945619	H	-6.59082	5.817598	0.015477
H	-7.42638	-0.82785	-3.33907	F	4.867655	-0.10448	0.970581	H	-4.18544	6.179586	0.585979
H	-8.38002	1.305254	-2.4024	H	2.896899	4.454336	2.740557	C	3.514132	-4.53736	-2.34371
H	-6.96999	2.746528	-0.91431	H	1.291678	4.633704	3.57199	C	4.654056	-5.35767	-2.30153
C	4.873158	-3.62426	1.89718	H	1.584021	5.3989	1.97704	C	3.904204	-3.84713	-0.07262
C	6.194108	-3.76744	2.356106					C	5.051892	-4.653	-0.00664
C	5.276404	-1.30179	1.409079					C	5.425913	-5.41217	-1.12867
C	6.599597	-1.41978	1.863336					F	2.798021	-4.51118	-3.4715
C	7.057704	-2.65921	2.341375					F	5.004901	-6.08784	-3.36256
F	4.079519	-4.70016	1.9196					C	-0.80214	-3.22928	3.77055
F	6.635218	-4.94664	2.802522					F	5.787246	-4.69957	1.107765
C	2.770114	1.458399	-3.89536	S	3.383309	0.317125	4.367057	F	6.512167	-6.18341	-1.08211
F	7.418902	-0.36408	1.853582	S	3.256357	4.584665	0.816763	C	-1.47862	3.622106	1.451115
F	8.311543	-2.78398	2.780157	C	3.105581	0.950158	2.725676	C	-1.47155	5.548219	-0.01526
C	-3.24167	2.93442	-0.62663	C	3.335374	2.341103	2.527713	C	-0.16408	5.850306	0.38663
C	-4.72982	2.509689	1.241646	C	3.041841	2.858863	1.23955	C	0.50315	5.057567	1.343618
C	-3.87067	3.22343	2.087715	C	2.66582	0.167332	1.634409	C	-0.1784	3.937985	1.866259
C	-2.67927	3.789693	1.592239	N	2.441335	0.666747	0.41218	C	-0.63569	-1.82874	3.794163
C	-2.39758	3.667917	0.21683	C	2.60869	1.980423	0.222627	C	0.338751	-4.03306	3.990947
C	1.77275	2.297689	-3.35458	C	3.868764	3.196105	3.643454	C	1.60533	-3.4571	4.154692
C	4.072937	1.528182	-3.35482	H	2.474785	-0.91233	1.752244	C	1.773921	-2.05663	4.127644
C	4.3464	2.344778	-2.24945	H	2.391381	2.37778	-0.78533	C	0.629629	-1.25379	3.979095
C	3.333561	3.135963	-1.67136	C	1.897206	5.393423	1.799739	H	-1.9915	2.753232	1.892632
C	2.054959	3.129727	-2.2633	C	-2.35375	2.866827	-2.71191	H	0.314371	3.306601	2.624686
H	-2.98686	2.816347	-1.69194	C	-1.39124	2.626314	-3.65273	H	-1.51101	-1.1741	3.658133
H	-5.64286	2.046438	1.649732	C	-0.66297	1.460629	-3.20799	H	0.235488	-5.13091	3.98909
H	-1.48232	4.126642	-0.1956	C	-2.22585	1.829645	-1.71483	H	2.485362	-4.11134	4.280328
H	0.756476	2.275093	-3.77917	N	-1.20703	0.947958	-2.04224	C	3.18367	-1.49275	4.213998
H	4.867551	0.890596	-3.77562	C	-3.04425	1.755004	-0.58231	H	0.737462	-0.157	3.994666
H	5.353801	2.336932	-1.79986	C	-3.03638	0.626321	0.247318	H	0.349438	6.724941	-0.04777
O	3.410277	2.935592	0.769142	C	-3.94318	0.457352	1.358639	H	-1.9735	6.187788	-0.76021
O	-0.80575	3.305401	3.08674	C	-3.74934	-0.81354	1.832118	H	2.113855	6.475621	1.671902
C	2.135412	2.506392	1.036834	C	-2.70793	-1.4028	1.023635	H	2.045747	5.142604	2.871399
C	0.03983	2.687205	2.201176	N	-2.25441	-0.50594	0.067775	H	3.796867	-1.84434	3.353706
C	1.669745	1.303296	0.475717	C	-2.23147	-2.70579	1.219027	H	3.693437	-1.87035	5.128533
C	-0.34728	1.472288	1.606064	C	-1.13044	-3.1915	0.506224	C	-4.10192	-4.15919	2.072018
N	0.452935	0.796846	0.757681	C	-0.58205	-4.51335	0.702398	C	-2.13205	-3.84741	3.490914
C	1.314885	3.237341	1.928005	C	0.620675	-4.53826	0.051473	C	-2.70881	-4.73588	4.42434
H	-1.32874	1.032273	1.838403	C	0.779831	-3.24378	-0.56717	C	-3.96208	-5.3228	4.19625
C	1.79754	4.495259	2.593879	N	-0.32016	-2.4395	-0.33437	C	-4.66579	-5.02807	3.018415
H	2.313814	0.728792	-0.20484	C	1.922864	-2.87056	-1.28534	C	2.070198	2.767833	-4.82142
C	-1.64852	4.352855	2.537259	C	1.955652	-1.71009	-2.06224	C	2.528992	3.531738	-5.90774
C	3.568613	3.837516	-0.3575	C	3.058598	-1.36606	-2.93031	C	1.964633	3.331861	-7.17932
H	-4.10932	3.310697	3.161298	C	2.634756	-0.32063	-3.70124	C	0.953976	2.372054	-7.35754
H	1.254404	3.760921	-1.8404	C	1.298411	0.003417	-3.25593	C	0.513952	1.618656	-6.25608
				N	0.893966	-0.83968	-2.23671				

CN4 LS Porphyrin 41d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6034.836747387 Hartree
 115

F	3.486427	4.447117	-5.74086
F	2.619536	2.982783	-3.62002
F	2.385842	4.05501	-8.21773
F	0.420879	2.184937	-8.56747
F	-0.45389	0.717511	-6.44953
H	-2.16323	-4.9487	5.358735
H	-4.39291	-6.00703	4.945681
H	-5.65228	-5.4822	2.829
H	-4.63779	-3.94212	1.133401
F	3.571234	-3.13888	1.017156
H	4.247664	4.160344	3.243553
H	4.695104	2.67289	4.175329
H	3.087349	3.410408	4.409451

CN5 HS Porphyrin 41d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6034.841324072 Hartree
 115

C	-2.45381	0.131113	-3.44259
C	-1.22355	0.060242	-4.04657
C	-0.2949	-0.42446	-3.04075
C	-2.26886	-0.30917	-2.07129
N	-0.94635	-0.6251	-1.84215
C	-3.32001	-0.41237	-1.13284
C	-3.161	-0.88252	0.188669
C	-4.2601	-1.08687	1.114622
C	-3.70882	-1.53025	2.288768
C	-2.27529	-1.60324	2.072874
N	-1.96328	-1.22034	0.787502
C	-1.34835	-2.01252	3.05925
C	0.030624	-2.21728	2.838224
C	0.970645	-2.64913	3.858784
C	2.192923	-2.74915	3.247575
C	1.994332	-2.37344	1.857754
N	0.675034	-2.05418	1.633226
C	3.01686	-2.34874	0.884403
C	2.843196	-1.96546	-0.46513
C	3.883597	-2.05412	-1.47335
C	3.34041	-1.58278	-2.64037
C	1.971129	-1.20511	-2.34039
N	1.685166	-1.45987	-1.01361
C	1.072668	-0.67631	-3.29267
H	-4.22947	-1.81001	3.213015
H	-5.32043	-0.92858	0.883574
C	-4.70509	-0.02341	-1.56797
H	-3.40807	0.438657	-3.88752
H	-0.96669	0.298101	-5.08607
C	1.603632	-0.4031	-4.67148
H	3.813769	-1.51561	-3.62743
H	4.893529	-2.45179	-1.31391
H	3.146519	-3.04712	3.700384
H	0.72754	-2.85029	4.909427
C	-1.87546	-2.21549	4.441825
Ni	-0.07486	-1.06963	-0.01883
C	4.392427	-2.74087	1.314642
C	-5.30451	1.191703	-1.12859
C	-5.45489	-0.90303	-2.37708
C	-6.77672	-0.60745	-2.74348
C	-7.37413	0.580682	-2.29426
C	-6.64073	1.466954	-1.49245
C	-4.54725	2.148708	-0.27244
H	-4.98919	-1.84648	-2.70575
H	-7.34354	-1.31331	-3.37262
H	-8.41334	0.82182	-2.57227
H	-7.09998	2.40912	-1.14991
C	4.722525	-4.07724	1.610633
C	6.012945	-4.44637	2.026171

C	5.410039	-1.77556	1.446991
C	6.706297	-2.11927	1.864656
C	7.006894	-3.46144	2.152524
F	3.797916	-5.03594	1.493777
F	6.302463	-5.72185	2.297632
C	2.773602	1.689928	-3.85266
F	7.651081	-1.18363	1.996616
F	8.235887	-3.80053	2.545543
C	-3.31821	2.696036	-0.69843
C	-5.02514	2.500801	1.010031
C	-4.26106	3.302191	1.865784
C	-3.00242	3.796262	1.463
C	-2.56153	3.510952	0.154381
C	1.759167	2.38379	-3.15908
C	4.115156	1.910296	-3.46774
C	4.423789	2.727661	-2.37441
C	3.404227	3.370417	-1.64097
C	2.071395	3.21476	-2.07462
H	-2.9434	2.46778	-1.70869
H	-5.99014	2.095839	1.35676
H	-1.59701	3.916094	-0.19692
H	0.708366	2.259407	-3.46573
H	4.924035	1.389932	-4.00687
H	5.474604	2.839074	-2.05735
S	3.865789	2.926486	1.080559
S	-1.18193	3.296189	3.524318
C	2.15737	2.438322	1.312707
C	-0.01206	2.59713	2.360018
C	1.704485	1.269306	0.671395
C	-0.37215	1.421082	1.673616
N	0.460666	0.773333	0.833316
C	1.285085	3.15154	2.180364
H	-1.37016	0.980304	1.818942
C	1.709837	4.417632	2.867925
H	2.379503	7.066611	0.008562
C	-2.10806	4.502989	2.440199
C	3.718842	4.09899	-0.36635
H	-4.62884	3.517294	2.883475
H	1.259375	3.736657	-1.53971
H	-2.6826	5.105602	3.175982
H	-1.37136	5.168806	1.942674
H	4.718331	4.583724	-0.3947
H	2.962481	4.873107	-0.11775
C	-2.01199	-3.49562	5.011675
C	-2.52462	-3.67737	6.307544
C	-2.90829	-2.55693	7.063353
C	-2.77819	-1.2666	6.522502
C	-2.26794	-1.11107	5.223597
C	2.444052	0.716623	-4.93285
C	2.985388	0.87941	-6.22671
C	2.69134	-0.02448	-7.25764
C	1.847752	-1.11761	-7.00484
C	1.314953	-1.30191	-5.72002
H	3.634417	1.748474	-6.42473
H	3.11848	0.128828	-8.26235
H	1.610189	-1.83608	-7.80652
H	0.671728	-2.17182	-5.50855
F	-2.15656	0.1291	4.733122
F	-3.13537	-0.20244	7.247089
F	-3.39819	-2.71756	8.293728
F	-2.6552	-4.90267	6.823441
F	-1.66118	-4.58005	4.312926
F	5.151469	-0.48973	1.180524
H	2.808308	4.429702	3.022858
H	1.168185	4.543862	3.827869
H	1.460659	5.302106	2.235398

CN4 LS Porphyrin 45a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5294.023815513 Hartree
 147

O	5.760772	2.249919	2.727002
O	3.611125	5.978679	5.059671
C	5.603997	3.54757	3.105923
C	4.57871	4.01342	3.953065
C	4.535214	5.389917	4.246809
C	6.53886	4.478553	2.596718
N	6.489732	5.781525	2.888109
C	5.520549	6.235268	3.689998
H	3.824048	3.327581	4.357476
H	7.342805	4.120063	1.928296
H	5.497509	7.31514	3.92458
C	2.538865	5.199174	5.583004
C	-0.6407	3.380232	-0.83883
C	0.105326	3.013686	-1.92616
C	0.433559	1.616656	-1.7531
C	-0.78501	2.200514	-0.01725
N	-0.09097	1.129653	-0.56454
C	-1.66272	2.13578	1.073419
C	-1.90343	0.92781	1.740047
C	-2.93553	0.763503	2.738339
C	-2.88755	-0.54384	3.142104
C	-1.79999	-1.16193	2.419197
N	-1.21727	-0.26073	1.540023
C	-1.32276	-2.44534	2.71598
C	-0.12658	-2.91517	2.158322
C	0.546235	-4.11469	2.599418
C	1.673803	-4.23761	1.830908
C	1.646128	-3.14999	0.8801
N	0.563059	-2.31636	1.115806
C	2.48462	-3.10153	-0.24093
C	2.253135	-2.19005	-1.27837
C	2.946761	-2.2314	-2.54453
C	2.517351	-1.14724	-3.26281
C	1.593807	-0.42737	-2.41536
N	1.390884	-1.10575	-1.22103
C	1.165898	0.87886	-2.69189
H	-3.50278	-1.05105	3.894523
H	-3.6113	1.559327	3.073497
C	-2.53378	3.325563	1.364062
H	-1.08914	4.354824	-0.61383
H	0.413146	3.625634	-2.78254
C	1.723078	1.571954	-3.90295
H	2.824275	-0.82514	-4.26457
H	3.672824	-3.0012	-2.83262
H	2.438079	-5.02341	1.857293
H	0.192703	-4.76814	3.406246
C	-2.10104	-3.30451	3.668161
Ni	0.160991	-0.63658	0.216553
C	3.632628	-4.06355	-0.32594
C	-2.13677	4.439357	2.155677
C	-3.80063	3.345998	0.737253
C	-4.67379	4.434045	0.868535
C	-4.28017	5.541207	1.635516
C	-3.02979	5.53486	2.265465
C	-0.84975	4.531514	2.9067
H	-5.65483	4.417483	0.366307
H	-4.95028	6.408485	1.753057
H	-2.73358	6.391713	2.891999
C	3.512013	-5.27482	-1.03673
C	4.560449	-6.20796	-1.05817
C	4.841289	-3.78267	0.372925
C	5.877585	-4.73961	0.358397
C	5.743877	-5.94206	-0.35182
H	4.447381	-7.14962	-1.62024

C	4.993517	-2.49752	1.117632	C	-5.29311	-2.98875	0.129254	C	-2.08573	-0.13813	2.273778			
H	6.810905	-4.52033	0.902975	H	0.924868	-0.53314	-7.07984	N	-1.83031	0.102748	0.940476			
H	6.570434	-6.67169	-0.35719	H	-1.17527	-1.5691	-7.90386	C	-1.12751	-0.50932	3.250337			
C	-0.41852	3.518706	3.792441	H	-5.6378	-2.91429	2.271855	C	0.251154	-0.71444	2.994293			
C	-0.0811	5.718683	2.842079	H	-1.92918	-4.76831	0.99571	C	1.21266	-1.1403	4.00151			
C	1.036383	5.910645	3.663347	H	-2.52799	-4.34054	-1.37691	C	2.4204	-1.27127	3.362185			
C	1.427276	4.920068	4.585662	C	-4.63476	-2.93644	-2.33926	C	2.195485	-0.91721	1.967959			
C	0.700623	3.714215	4.61784	H	-6.23489	-2.4774	-0.12074	N	0.874636	-0.5865	1.775168			
C	4.961626	-1.26322	0.429535	H	-3.44259	0.727486	-5.00012	C	3.214181	-0.88511	0.983472			
C	5.11853	-2.4768	2.521409	H	-1.33896	1.74119	-4.15867	C	3.023865	-0.49488	-0.3658			
C	5.140585	-1.25892	3.22025	H	-3.62866	-1.13738	-8.20344	C	4.08096	-0.45023	-1.36266			
C	5.041076	-0.0356	2.534275	H	-3.84419	-2.17697	-6.76672	C	3.509554	-0.00445	-2.52757			
C	4.985151	-0.0516	1.126589	H	-4.43125	-3.78766	-3.03533	C	2.095303	0.191641	-2.25399			
H	-0.99035	2.58041	3.868631	H	-3.89922	-2.13115	-2.58513	N	1.829119	-0.10796	-0.93491			
H	0.993588	2.916517	5.323019	H	-4.09127	2.481622	0.118285	C	1.149413	0.631263	-3.21391			
H	4.898418	-1.2571	-0.67009	H	2.569801	-5.48918	-1.56738	H	-3.97982	-0.05477	3.526936			
H	5.159561	-3.42832	3.076653	CN6 HS Porphyrin 45a							H	-5.1556	0.57859	1.161796
H	5.208709	-1.26445	4.321569	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							C	-4.64703	1.048577	-1.44643
C	4.88572	1.267414	3.277448	Single point: B3LYP/defTZVP//PBE/SVP							H	-3.40191	1.463972	-3.81378
H	4.942505	0.901451	0.57504	E = -5294.006032983 Hartree							H	-0.96411	1.447058	-5.02288
H	1.611709	6.848512	3.601	147							C	1.660949	0.942749	-4.59419
H	-0.37505	6.51247	2.135681	C	-2.64708	-2.92157	4.073624	H	4.000883	0.175755	-3.49116			
H	2.1412	5.822675	6.414104	C	1.844881	-1.51795	-5.13978	H	5.128038	-0.7267	-1.19041			
H	2.91459	4.253969	6.040468	C	-1.58596	-3.66443	3.513937	H	3.38165	-1.57764	3.793561			
H	5.093006	1.137071	4.367053	C	-3.96103	-3.18958	3.63217	H	0.988026	-1.31656	5.061029			
H	3.826336	1.609545	3.174296	C	-4.19228	-4.08518	2.57937	C	-1.61608	-0.68999	4.66207			
C	-3.28939	-3.95715	3.228854	C	-3.12212	-4.7649	1.965531	Ni	-0.00056	-0.0035	0.002776			
C	-1.706	-3.42704	5.016158	C	-1.82342	-4.58185	2.483327	C	4.601205	-1.3009	1.39217			
C	-2.46676	-4.17417	5.929025	C	2.957458	-2.37019	-4.97006	C	-5.30094	2.271288	-1.11942			
C	-3.64749	-4.80175	5.501961	C	0.557205	-2.03411	-4.88126	C	-5.36607	0.06363	-2.15689			
C	-4.0526	-4.6882	4.16376	C	0.396556	-3.33329	-4.38487	C	-6.70294	0.264009	-2.53305			
C	2.889296	2.346777	-3.70679	C	1.516881	-4.14286	-4.10747	C	-7.35088	1.461051	-2.1911			
C	3.549272	2.971333	-4.77316	C	2.796343	-3.65829	-4.44243	C	-6.65121	2.451868	-1.48683			
C	3.049199	2.818077	-6.07531	H	-0.55723	-3.49556	3.870428	C	-4.56709	3.336778	-0.37638			
C	1.892086	2.058093	-6.28535	H	-4.80473	-2.63714	4.077546	H	-4.8606	-0.88545	-2.40036			
C	1.201683	1.431277	-5.21833	H	-0.97489	-5.13039	2.040893	H	-7.24198	-0.52315	-3.08574			
H	4.456103	3.569284	-4.58608	H	3.968299	-1.9908	-5.19257	H	-8.4026	1.627821	-2.47712			
H	3.288245	2.441595	-2.68367	H	-0.32577	-1.39504	-5.0401	H	-7.14964	3.400983	-1.22768			
H	3.553527	3.29923	-6.92937	H	-0.61748	-3.70664	-4.16323	C	4.895289	-2.67262	1.546198			
H	1.48163	1.961917	-7.30385	O	1.432853	-5.07273	-1.86329	C	6.189401	-3.11101	1.866282			
H	-0.79303	-2.9084	5.352208	O	-3.17035	-4.57952	-0.45755	C	5.647199	-0.3513	1.577534			
H	-2.14093	-4.25606	6.978983	C	0.389211	-4.33598	-1.36645	C	6.948187	-0.80696	1.879201			
H	-4.25463	-5.38678	6.212307	C	-1.90548	-4.09178	-0.65956	C	7.222397	-2.17458	2.027247			
H	-4.97211	-5.19058	3.820449	C	0.588998	-2.98393	-1.01821	H	4.086609	-3.40599	1.392115			
O	-5.95483	-2.45307	-2.53039	C	-1.61791	-2.74432	-0.35809	H	6.391904	-4.18898	1.979139			
O	-4.92297	-0.39155	-6.84379	N	-0.3962	-2.20895	-0.53033	C	5.36832	1.107174	1.433181			
C	-6.22687	-1.73817	-3.65495	C	-0.88242	-4.9025	-1.17865	H	7.751679	-0.06454	2.018421			
C	-5.30583	-1.51572	-4.69846	H	-2.40825	-2.09135	0.04221	H	8.243972	-2.508	2.273782			
C	-5.71459	-0.71524	-5.78342	H	-1.07328	-5.95789	-1.43257	C	-3.43234	3.955809	-0.94251			
C	-7.5191	-1.17237	-3.75754	H	1.580417	-2.52429	-1.14969	C	-4.94648	3.698749	0.934527			
N	-7.8954	-0.41905	-4.79459	C	-3.32037	-5.49437	0.661063	C	-4.14757	4.561297	1.697087			
C	-7.02495	-0.18712	-5.78354	C	1.359687	-5.39244	-3.27874	C	-2.96995	5.114972	1.157791			
H	-4.28733	-1.92442	-4.65738	H	-5.21758	-4.22423	2.195963	C	-2.65313	4.84192	-0.18881			
H	-8.24986	-1.3513	-2.94779	H	3.68441	-4.28236	-4.24352	C	5.945638	1.855834	0.384634			
H	-7.34988	0.442485	-6.63148	H	-4.352	-5.88744	0.557494	C	4.464891	1.754413	2.302626			
C	-3.72483	-1.11638	-7.09575	H	-2.60169	-6.3411	0.554183	C	4.086327	3.083133	2.076319			
C	-0.04657	0.686531	-5.55924	H	0.395513	-5.90959	-3.49827	C	4.577721	3.793878	0.962258			
C	-3.72479	-3.8383	1.807422	H	2.191843	-6.10664	-3.44205	C	5.540944	3.175283	0.141577			
C	-0.0342	-0.26266	-6.60767	C	-2.4304	1.215266	-3.36866	H	-3.13988	3.711848	-1.97616			
C	-1.29163	0.996525	-4.96984	C	-1.20061	1.20604	-3.97874	H	-5.8449	3.243461	1.382454			
C	-2.48228	0.421353	-5.44479	C	-0.23503	0.804376	-2.96559	H	-1.75406	5.292482	-0.64188			
C	-2.46478	-0.50104	-6.50785	C	-2.21182	0.827386	-1.9824	H	6.672524	1.372126	-0.2885			
C	-1.21886	-0.84754	-7.0691	N	-0.87542	0.583569	-1.76865	H	4.028885	1.197117	3.147054			
C	-4.95564	-3.23997	1.468923	C	-3.2373	0.758854	-1.00683	H	3.357567	3.561491	2.752289			
C	-2.87731	-4.26037	0.758198	C	-3.03616	0.428737	0.356779	O	2.788808	4.827602	-0.31933			
C	-3.21892	-4.02387	-0.57665	C	-4.09373	0.382085	1.353058	O	-1.05289	4.822653	2.62297			
C	-4.4116	-3.34921	-0.9038	C	-3.50137	0.051632	2.545809	C	1.718452	4.212667	0.276661			

C	-0.20152	4.212063	1.739285
C	1.430701	2.864342	-0.02066
C	-0.40038	2.858261	1.397414
N	0.397308	2.205272	0.533361
C	0.882768	4.901482	1.171281
H	-1.23962	2.299323	1.838484
H	1.07292	5.957996	1.421026
H	2.068701	2.310357	-0.72585
C	-1.96268	5.797891	2.047889
C	3.927049	5.08832	0.544745
H	-4.41832	4.772693	2.745749
H	5.94667	3.719232	-0.72859
H	-2.44124	6.277533	2.925625
H	-1.38297	6.570293	1.489148
H	3.59898	5.684115	1.429439
H	4.603399	5.712663	-0.07359
C	-2.37481	-1.83056	5.054108
C	-2.87894	-1.90543	6.369969
C	-2.62224	-0.89149	7.30482
C	-1.85651	0.222852	6.927654
C	-1.36618	0.3194	5.616244
C	1.836098	2.289346	-4.97852
C	2.368943	2.627726	-6.23178
C	2.749144	1.613252	-7.12417
C	2.580278	0.269333	-6.75984
C	2.027178	-0.08473	-5.51094
H	2.496682	3.687899	-6.50645
H	1.559991	3.081713	-4.26362
H	3.173663	1.867671	-8.10944
H	2.863167	-0.53257	-7.46203
H	-0.78699	1.204867	5.307102
H	-1.64803	1.026849	7.652693
H	-3.01711	-0.97556	8.33083
H	-3.46767	-2.79043	6.663401

CN4 LS Porphyrin 45b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6585.797394359 Hartree
 147

S	6.643687	2.405977	3.050135
S	3.744049	6.071578	6.239044
C	6.33481	3.95411	3.852571
C	5.181066	4.263512	4.60158
C	5.078469	5.533462	5.200194
C	7.33426	4.952159	3.730753
N	7.229973	6.160864	4.290168
C	6.138361	6.451535	5.006263
H	4.37181	3.529931	4.716703
H	8.252208	4.748394	3.147324
H	6.090233	7.460206	5.458453
C	2.546119	4.691285	6.223651
C	-0.71585	3.586604	-0.95399
C	-0.1223	3.224566	-2.13359
C	0.287472	1.845297	-1.98858
C	-0.73683	2.407491	-0.1198
N	-0.09199	1.351994	-0.74843
C	-1.49889	2.320334	1.054886
C	-1.75549	1.081246	1.657233
C	-2.74787	0.891407	2.690936
C	-2.793	-0.45197	2.951222
C	-1.79991	-1.07407	2.105415
N	-1.17808	-0.12877	1.3042
C	-1.42857	-2.42203	2.225315
C	-0.26535	-2.90359	1.602494
C	0.344391	-4.17995	1.903072
C	1.540941	-4.21339	1.235937
C	1.615413	-2.99895	0.458564

N	0.513687	-2.1936	0.700776
C	2.579072	-2.79074	-0.53874
C	2.398791	-1.80101	-1.51275
C	3.159241	-1.73581	-2.73959
C	2.638461	-0.69868	-3.46843
C	1.607676	-0.09542	-2.65436
N	1.446619	-0.79606	-1.4702
C	1.015119	1.138628	-2.95997
H	-3.41855	-0.98569	3.675891
H	-3.34422	1.695196	3.139008
C	-2.30108	3.519526	1.478608
H	-1.15113	4.554066	-0.67856
H	0.039226	3.837559	-3.02726
C	1.282242	1.768618	-4.2921
H	2.946823	-0.33422	-4.45512
H	3.972211	-2.42185	-3.00738
H	2.290733	-5.01321	1.21809
H	-0.08709	-4.94344	2.560329
C	-2.18147	-3.30229	3.17594
Ni	0.172738	-0.43929	-0.05141
C	3.76458	-3.70744	-0.60374
C	-1.8682	4.50572	2.409737
C	-3.55564	3.674797	0.844731
C	-4.3852	4.774295	1.09911
C	-3.95971	5.755771	2.006944
C	-2.72323	5.613767	2.646763
C	-0.59981	4.461302	3.198027
H	-5.35773	4.861948	0.587876
H	-4.59585	6.628406	2.228565
H	-2.40963	6.368863	3.385328
C	3.718751	-4.878	-1.38875
C	4.78753	-5.78745	-1.39937
C	4.921899	-3.44076	0.182442
C	5.979601	-4.37627	0.174917
C	5.919188	-5.53828	-0.60738
H	4.731296	-6.69609	-2.02118
C	5.02756	-2.20241	1.007836
H	6.875156	-4.16771	0.783377
H	6.763238	-6.24755	-0.6033
C	-0.19168	3.320838	3.927453
C	0.16297	5.642096	3.361746
C	1.223617	5.710942	4.27418
C	1.569774	4.59693	5.061193
C	0.872719	3.390579	4.839232
C	4.915586	-0.9249	0.412474
C	5.240252	-2.26928	2.4009
C	5.294516	-1.1013	3.178081
C	5.135323	0.166057	2.58613
C	4.967271	0.23692	1.187744
H	-0.74863	2.376572	3.826557
H	1.132276	2.49276	5.427246
H	4.789649	-0.84126	-0.67769
H	5.333658	-3.254	2.888141
H	5.44079	-1.17954	4.268875
C	5.125139	1.429869	3.41053
H	4.87322	1.221855	0.700512
H	1.784159	6.65199	4.401232
H	-0.09483	6.536208	2.770606
H	1.973364	4.877221	7.161259
H	3.083536	3.732011	6.392594
H	5.083506	1.200679	4.497233
H	4.243129	2.053113	3.143583
C	-3.51723	-3.73937	2.934476
C	-1.55368	-3.66274	4.389905
C	-2.20171	-4.44863	5.352134
C	-3.51141	-4.89082	5.111929
C	-4.15282	-4.5333	3.919923

C	2.146489	2.884723	-4.34928
C	2.460504	3.51238	-5.56241
C	1.905308	3.023136	-6.75454
C	1.056571	1.910101	-6.71712
C	0.728594	1.257378	-5.50421
H	3.139586	4.380602	-5.57432
H	2.590905	3.253225	-3.41045
H	2.129568	3.510764	-7.7174
H	0.605309	1.542287	-7.65272
H	-0.53284	-3.29419	4.581771
H	-1.68428	-4.70979	6.28986
H	-4.03533	-5.51814	5.851653
H	-5.1739	-4.89862	3.723363
S	-6.43198	-0.82488	-2.50211
S	-4.13284	-3.29686	-6.99828
C	-6.2429	-1.09131	-4.25431
C	-5.3771	-2.05871	-4.79762
C	-5.18647	-2.11508	-6.18941
C	-6.91203	-0.22779	-5.1522
N	-6.7426	-0.28005	-6.48037
C	-5.89916	-1.18581	-6.98662
H	-4.84443	-2.7555	-4.13155
H	-7.60909	0.537222	-4.76239
H	-5.76589	-1.18996	-8.08484
C	-2.71121	-3.47612	-5.81877
C	-0.15789	0.059893	-5.55556
C	-4.28696	-3.39321	1.705643
C	0.014833	-0.90349	-6.57876
C	-1.194	-0.16166	-4.62084
C	-2.00585	-1.30153	-4.69529
C	-1.83069	-2.258	-5.71753
C	-0.80747	-2.03261	-6.6621
C	-5.63788	-2.99218	1.813561
C	-3.73498	-3.49464	0.406543
C	-4.50671	-3.21397	-0.72698
C	-5.86012	-2.82885	-0.61628
C	-6.40829	-2.71602	0.676053
H	0.830626	-0.77649	-7.30877
H	-0.64441	-2.76357	-7.47225
H	-6.09161	-2.88108	2.812024
H	-2.69131	-3.82262	0.282093
H	-4.04581	-3.30791	-1.72574
C	-6.70237	-2.54441	-1.83309
H	-7.4612	-2.4078	0.795339
H	-2.79204	-1.44051	-3.93591
H	-1.38148	0.573504	-3.82428
H	-2.15892	-4.33745	-6.25187
H	-3.09402	-3.80162	-4.82855
H	-7.78313	-2.63317	-1.59412
H	-6.47684	-3.25097	-2.6578
H	-3.87258	2.904712	0.12248
H	2.815792	-5.07933	-1.98836

CN6 HS Porphyrin 45b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6585.800644152 Hartree
 147

C	-2.74607	-2.96264	3.994199
C	1.916771	-1.62242	-5.09531
C	-1.71915	-3.69199	3.358861
C	-4.08233	-3.22855	3.621485
C	-4.37486	-4.12046	2.582196
C	-3.3434	-4.80174	1.904104
C	-2.0155	-4.6061	2.340066
C	3.054154	-2.45401	-4.99459
C	0.65945	-2.1693	-4.76225
C	0.553981	-3.48053	-4.28179

C	1.702352	-4.27811	-4.09148	C	-7.33169	1.598654	-2.15459	H	-1.63079	0.857433	7.678978	
C	2.95084	-3.75439	-4.48502	C	-6.62586	2.553651	-1.4089	H	-3.05325	-1.12753	8.299081	
H	-0.67141	-3.52864	3.658247	C	-4.55212	3.382684	-0.25049	H	-3.55073	-2.87936	6.580149	
H	-4.901	-2.68399	4.120432	H	-4.86304	-0.76006	-2.44626	CN4 LS Porphyrin 61a				
H	-1.19418	-5.15874	1.853913	H	-7.23714	-0.3512	-3.12435	Geometrieoptimierung: PBE/SVP				
H	4.043186	-2.05198	-5.26988	H	-8.38116	1.785831	-2.43618	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP				
H	-0.24647	-1.55128	-4.8663	H	-7.11762	3.495457	-1.1131	E = -5345.261036822 Hartree				
H	-0.43915	-3.88262	-4.02103	C	4.932555	-2.57201	1.61945	106	O	4.662983	1.705452	1.989173
S	1.832818	-5.42091	-1.53098	C	6.233166	-2.98362	1.947132	O	2.456282	5.174276	4.648672	
S	-3.63445	-4.58514	-0.88002	C	5.65753	-0.2419	1.549193	C	4.477161	2.965698	2.470991	
C	0.437806	-4.37149	-1.14395	C	6.965379	-0.67309	1.860555	C	3.464818	3.332235	3.379576	
C	-1.94322	-4.00535	-0.87178	C	7.256219	-2.02979	2.06344	C	3.378463	4.68175	3.77165	
C	0.629728	-3.01398	-0.8099	H	4.132935	-3.32082	1.494954	C	5.363968	3.964404	2.00609	
C	-1.64524	-2.66334	-0.55315	H	6.448422	-4.0541	2.100078	N	5.279976	5.239598	2.395976	
N	-0.38865	-2.18215	-0.52262	C	5.377814	1.208028	1.341345	C	4.318749	5.599568	3.253397	
C	-0.8763	-4.86975	-1.17251	H	7.7617	0.082801	1.964102	H	2.75346	2.59022	3.761837	
H	-2.45209	-1.95643	-0.30266	H	8.283183	-2.34116	2.316362	H	6.156983	3.686041	1.288442	
H	-1.06802	-5.9255	-1.42786	C	-3.37633	3.98615	-0.74432	H	4.265635	6.658356	3.56602	
H	1.643062	-2.58281	-0.78591	C	-5.00151	3.751112	1.0371	C	1.366258	4.34874	5.060369	
C	-3.62714	-5.62166	0.678591	C	-4.24915	4.617176	1.840218	C	-2.01322	2.854067	-2.26242	
C	1.600623	-5.59673	-3.38014	C	-3.04056	5.170353	1.36987	C	-1.45256	-2.441603	-3.44108	
H	-5.4221	-4.26429	2.265969	C	-2.64105	4.875999	0.048803	C	-1.08454	1.055521	-3.26251	
H	3.862043	-4.36305	-4.35567	C	6.019751	1.926982	0.308615	C	-2.05632	1.697471	-1.39525	
H	-4.64741	-6.06141	0.6886	C	4.435678	1.888232	2.141586	N	-1.45266	0.608898	-2.00578	
H	-2.8942	-6.4452	0.542161	C	4.101799	3.222064	1.875532	C	-2.7847	1.658451	-0.19544	
H	0.626647	-6.10022	-3.55916	C	4.67557	3.91065	0.785508	C	-3.05265	0.434856	0.438559	
H	2.413326	-6.29787	-3.66665	C	5.662453	3.250962	0.024539	C	-4.05094	0.272451	1.47113	
C	-2.42491	1.239049	-3.36278	H	-3.02624	3.74171	-1.75986	C	-4.14816	-1.07201	1.716769	
C	-1.20224	1.18201	-3.9849	H	-5.92929	3.306397	1.433234	C	-3.1651	-1.71863	0.87768	
C	-0.23819	0.770194	-2.97518	H	-1.72172	5.329724	-0.35744	N	-2.51093	-0.79074	0.086896	
C	-2.20623	0.859561	-1.97488	H	6.77339	1.418431	-0.31511	C	-2.8183	-3.07208	0.996464	
N	-0.87435	0.581805	-1.7695	H	3.94712	1.35865	2.974966	C	-1.6502	-3.57993	0.411344	
C	-3.22749	0.814644	-0.9928	H	3.358458	3.731235	2.51141	C	-1.049	-4.84518	0.766552	
C	-3.02991	0.461106	0.365464	S	2.76901	5.147977	-0.86288	C	0.16587	-4.89331	0.135679	
C	-4.08947	0.405434	1.35912	S	-0.97878	4.849985	3.246984	C	0.258582	-3.70084	-0.6757	
C	-3.50532	0.030487	2.541698	C	1.561578	4.249366	0.102587	N	-0.84786	-2.89116	-0.48101	
C	-2.09223	-0.17268	2.266736	C	-0.0602	4.115841	1.900282	C	1.244253	-3.51089	-1.65662	
N	-1.83022	0.100223	0.940999	C	1.281731	2.894968	-0.17728	C	1.075239	-2.53998	-2.65479	
C	-1.13894	-0.56741	3.238956	C	-0.26379	2.765846	1.543233	C	1.839265	-2.50731	-3.88103	
C	0.244706	-0.74984	2.989517	N	0.391496	2.172499	0.528109	C	1.294142	-1.51707	-4.65661	
C	1.20814	-1.16528	3.998329	C	0.872713	4.865003	1.162051	C	0.253153	-0.89946	-3.86606	
C	2.426099	-1.24842	3.369987	H	-0.99257	2.1478	2.091223	N	0.105378	-1.5527	-2.6558	
C	2.204211	-0.88656	1.977892	H	1.061428	5.922938	1.410458	C	-0.3575	0.315109	-4.20452	
N	0.875753	-0.58954	1.777213	H	1.805528	2.374138	-0.99426	H	-4.80027	-1.58751	2.432167	
C	3.227354	-0.83027	0.998324	C	-2.13876	5.954608	2.278932	H	-4.62091	1.094078	1.920909	
C	3.032091	-0.46392	-0.35694	C	4.158851	5.262808	0.385483	C	-3.46298	2.897183	0.277686	
C	4.0875	-0.43124	-1.3561	H	-4.58692	4.840729	2.866552	H	-2.40311	3.844186	-2.00105	
C	3.508126	-0.03003	-2.5324	H	6.132687	3.771819	-0.82679	H	-1.27468	3.029094	-4.34961	
C	2.091896	0.155575	-2.26181	H	-2.69908	6.486777	3.077259	C	-0.11131	0.90127	-5.5545	
N	1.831021	-0.11022	-0.93443	H	-1.52687	6.699691	1.727256	H	1.595613	-1.19432	-5.66054	
C	1.142725	0.572696	-3.22848	H	3.793661	5.850206	1.254819	H	2.66541	-3.18878	-4.1173	
H	-3.98723	-0.09525	3.518559	H	4.922539	5.868354	-0.14807	H	0.922511	-5.68596	0.165943	
H	-5.14743	0.624859	1.17259	C	-2.42953	-1.90671	4.998449	H	-1.4924	-5.58747	1.440928	
C	-4.63238	1.136683	-1.42238	C	-2.93735	-2.00306	6.312282	C	-3.65524	-3.95042	1.86469	
H	-3.39194	1.51302	-3.80232	C	-2.65421	-1.02473	7.276402	Ni	-1.17596	-1.15406	-1.26256	
H	-0.97004	1.399372	-5.03498	C	-1.85815	0.078941	6.932155	C	2.459384	-4.36609	-1.64052	
C	1.651264	0.852305	-4.61561	C	-1.36209	0.197749	5.625086	C	-3.04068	3.893634	1.254884	
H	3.995989	0.1289	-3.50131	C	1.796773	2.19138	-5.03805	C	-4.65486	3.36569	-0.23395	
H	5.138634	-0.68723	-1.17806	C	2.327267	2.50717	-6.29787	C	-1.85479	3.950781	2.133189	
H	3.391751	-1.52981	3.807955	C	2.735273	1.47662	-7.15902	C	3.654098	-4.08667	-0.8541	
H	0.979174	-1.36546	5.052498	C	2.599145	0.140696	-6.75512	C	4.487122	-5.16557	-1.0613	
C	-1.63577	-0.77812	4.642505	C	2.049806	-0.1931	-5.49812	C	3.857196	-2.88976	-0.01116	
Ni	0.000593	-0.00596	0.003603	H	2.432248	3.561925	-6.60124	C	-1.34815	2.813541	2.801235	
C	4.621348	-1.21056	1.413649	H	1.504445	2.997717	-4.34551	C	-1.23188	5.197841	2.386129	
C	-5.27725	2.349641	-1.04452	H	3.157235	1.712114	-8.15007	C	-0.18303	5.312688	3.303594	
C	-5.35864	0.185721	-2.17151	H	2.904718	-0.67364	-7.43308	C	0.291882	4.18262	4.000289	
C	-6.69299	0.410432	-2.54182	H	-0.76335	1.078731	5.341067					

C	-0.29208	2.932886	3.719177
C	3.69407	-1.59811	-0.56567
C	4.137835	-2.99452	1.367316
C	4.199235	-1.84708	2.174102
C	3.973749	-0.57101	1.627644
C	3.750432	-0.45804	0.240856
H	-1.80498	1.826807	2.624158
H	0.068689	2.03037	4.243133
H	3.508588	-1.49127	-1.6461
H	4.270356	-3.99134	1.818765
H	4.395344	-1.95204	3.254902
C	3.855219	0.64981	2.505513
H	3.604575	0.538659	-0.20636
H	0.282855	6.295223	3.484862
H	-1.58036	6.092225	1.844421
H	0.948014	4.887065	5.938367
H	1.725161	3.359018	5.427191
H	4.150485	0.421811	3.558051
H	2.783837	0.967423	2.516483
C	-4.89478	-4.43324	1.401745
C	-3.26036	-4.30837	3.167895
C	-4.06171	-5.12315	3.985006
C	-5.29187	-5.59463	3.495428
C	-5.71312	-5.25009	2.199728
C	0.879532	1.878995	-5.76353
C	1.096204	2.450687	-7.02833
C	0.309216	2.036337	-8.11683
C	-0.68227	1.056937	-7.9377
C	-0.87948	0.498894	-6.66322
F	2.038751	3.379014	-7.20403
F	1.637205	2.288584	-4.74092
F	0.501721	2.574793	-9.32066
F	-1.42855	0.670195	-8.9748
F	-1.83018	-0.42828	-6.51471
F	-2.0978	-3.86541	3.659279
F	-3.66875	-5.44817	5.219258
F	-6.06021	-6.36827	4.261622
F	-6.88073	-5.70231	1.737998
F	-5.31766	-4.11654	0.17416
C	-4.03186	4.85934	1.230308
O	-5.00725	4.546138	0.338849
C	2.688287	-5.58159	-2.24646
O	3.912659	-6.06806	-1.90443
H	-5.33622	2.97476	-0.99905
H	5.496832	-5.41092	-0.71163
H	-4.18483	5.779089	1.80661
H	2.087248	-6.2121	-2.9121

CN5 HS Porphyrin 61a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5345.252347577 Hartree
 106

C	-2.54179	-0.00476	-3.76664
C	-1.30802	-0.10898	-4.3563
C	-0.39972	-0.59506	-3.33231
C	-2.38132	-0.43792	-2.38874
N	-1.0684	-0.77657	-2.14359
C	-3.44095	-0.53997	-1.45934
C	-3.28828	-1.00959	-0.13347
C	-4.39619	-1.22136	0.780931
C	-3.85298	-1.63112	1.971366
C	-2.41527	-1.67547	1.775556
N	-2.09499	-1.31889	0.48377
C	-1.48846	-2.00192	2.789231
C	-0.09428	-2.12728	2.609239
C	0.834383	-2.49679	3.663409
C	2.07684	-2.55773	3.085689

C	1.898513	-2.22943	1.681275
N	0.573245	-1.96064	1.417684
C	2.939681	-2.23225	0.725761
C	2.754657	-1.94713	-0.64745
C	3.800596	-2.07547	-1.64638
C	3.250673	-1.69822	-2.84437
C	1.870189	-1.34113	-2.57129
N	1.58359	-1.51894	-1.23557
C	0.96829	-0.86745	-3.5494
H	-4.37859	-1.89479	2.897511
H	-5.45549	-1.08821	0.53013
C	-4.79638	-0.0704	-1.85687
H	-3.48536	0.320173	-4.22142
H	-1.03555	0.120186	-5.39413
C	1.512023	-0.65153	-4.92474
H	3.730518	-1.6822	-3.83091
H	4.818701	-2.43355	-1.45166
H	3.032363	-2.81697	3.557528
H	0.565572	-2.69823	4.707985
C	-2.02599	-2.17795	4.17407
Ni	-0.20533	-1.12968	-0.30252
C	4.333545	-2.48913	1.179958
C	-5.42197	1.161809	-1.39271
C	-5.73732	-0.67897	-2.65828
C	-6.67809	1.175329	-1.9556
C	-4.74494	2.146134	-0.51503
H	-5.7488	-1.62432	-3.21324
H	-7.50871	1.890156	-1.92321
C	4.946825	-3.67969	1.503242
C	5.368525	-1.47163	1.313697
C	6.504409	-2.14569	1.701158
H	4.596982	-4.71823	1.532123
C	5.131057	-0.02746	1.076784
H	7.524015	-1.82376	1.942841
C	-3.69327	2.933159	-1.03119
C	-5.02743	2.222173	0.866273
C	-4.22357	2.99205	1.717985
C	-3.13074	3.722826	1.210841
C	-2.90438	3.717741	-0.18042
C	5.516654	0.59467	-0.1306
C	4.373274	0.717349	2.005855
C	3.954669	2.019963	1.705072
C	4.26513	2.60692	0.462228
C	5.080275	1.890696	-0.4368
H	-3.47147	2.89754	-2.10995
H	-5.85347	1.623591	1.282019
H	-2.06841	4.301798	-0.60099
H	6.117946	0.029947	-0.86067
H	4.076929	0.250997	2.959323
H	3.336664	2.57331	2.432436
O	2.379123	3.556281	-0.74782
O	-1.15081	3.310198	2.566798
C	1.387553	2.897683	-0.07515
C	-0.37394	2.774883	1.576975
C	1.095344	1.563261	-0.42034
C	-0.57418	1.432859	1.197843
N	0.142069	0.853395	0.21472
C	0.632758	3.517747	0.935961
H	-1.33589	0.825756	1.70927
H	0.824702	4.565262	1.219177
H	1.655413	1.069194	-1.22874
C	-2.1076	4.319897	2.145414
C	3.569989	3.871818	0.022478
H	-4.41961	2.988691	2.803768
H	5.336839	2.33592	-1.4132
H	-2.56147	4.672245	3.093458
H	-1.5729	5.174171	1.66689

H	3.300161	4.510684	0.896326
H	4.190443	4.469703	-0.67504
C	-2.49524	-3.41597	4.648677
C	-3.00807	-3.55901	5.94994
C	-3.0545	-2.4433	6.802884
C	-2.59029	-1.19489	6.354446
C	-2.08569	-1.07744	5.049095
C	2.282985	0.485428	-5.23064
C	2.825298	0.68743	-6.51087
C	2.600023	-0.27017	-7.5144
C	1.833149	-1.41436	-7.23705
C	1.293852	-1.58894	-5.95134
F	3.550506	1.776231	-6.78379
F	2.515918	1.408506	-4.28912
F	3.117382	-0.09329	-8.73113
F	1.628478	-2.32535	-8.19202
F	0.570244	-2.68653	-5.70961
F	-1.65813	0.123579	4.640051
F	-2.63467	-0.1344	7.166197
F	-3.54201	-2.56994	8.038253
F	-3.45166	-4.7428	6.381257
F	-2.4681	-4.49243	3.857097
O	-6.8749	0.066648	-2.72313
O	6.256642	-3.48071	1.819223

CN4 LS Porphyrin 61b

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5991.147325410 Hartree
 106

S	5.329806	1.953599	1.801878
S	2.454506	5.254479	5.379139
C	4.8934	3.47858	2.592205
C	3.879997	3.6312	3.558749
C	3.635087	4.909134	4.096468
C	5.632909	4.631261	2.222067
N	5.40532	5.841619	2.737984
C	4.429794	5.987299	3.643362
H	3.293873	2.767471	3.900716
H	6.436605	4.553024	1.465334
H	4.258645	7.007106	4.036383
C	1.249688	3.874832	5.287888
C	-1.99169	2.810856	-2.38422
C	-1.46922	2.362369	-3.56773
C	-1.13773	0.968868	-3.37421
C	-2.05641	1.668911	-1.49894
N	-1.49749	0.554174	-2.10448
C	-2.76906	1.663905	-0.28867
C	-3.07867	0.45158	0.3507
C	-4.08727	0.321023	1.377769
C	-4.21909	-1.01905	1.632724
C	-3.24323	-1.69592	0.808846
N	-2.5661	-0.78924	0.012703
C	-2.90951	-3.05041	0.956042
C	-1.73501	-3.57435	0.396631
C	-1.12813	-4.82385	0.796228
C	0.095772	-4.88037	0.182505
C	0.186922	-3.71418	-0.66666
N	-0.92756	-2.90885	-0.50757
C	1.171501	-3.54999	-1.65341
C	0.983523	-2.6285	-2.69545
C	1.733679	-2.63986	-3.93039
C	1.181672	-1.67539	-4.73401
C	0.152944	-1.02555	-3.95298
N	0.014957	-1.64104	-2.72195
C	-0.44087	0.192513	-4.3117
H	-4.88849	-1.51245	2.347858
H	-4.63825	1.15962	1.819767

C	-2.81059	1.661051	-0.14693
C	-3.07556	0.429967	0.470985
C	-4.09249	0.248288	1.481865
C	-4.15508	-1.09554	1.739538
C	-3.13861	-1.72139	0.925022
N	-2.49361	-0.7833	0.13806
C	-2.76475	-3.06559	1.059453
C	-1.58982	-3.56026	0.477811
C	-0.98317	-4.82411	0.828044
C	0.218018	-4.878	0.172801
C	0.298245	-3.68682	-0.64194
N	-0.80083	-2.87088	-0.42614
C	1.260918	-3.51065	-1.64633
C	1.092276	-2.52797	-2.63146
C	1.843837	-2.49179	-3.8652
C	1.320697	-1.46914	-4.61278
C	0.303208	-0.84211	-3.79974
N	0.146683	-1.51684	-2.60203
C	-0.27989	0.392352	-4.11189
H	-4.80548	-1.62291	2.447662
H	-4.69427	1.057466	1.912293
C	-3.56548	2.880066	0.280908
H	-2.38419	3.878295	-1.89217
H	-1.17105	3.11496	-4.21706
C	-0.02798	0.995142	-5.45335
H	1.62323	-1.13096	-5.61123
H	2.64942	-3.18982	-4.12332
H	0.971361	-5.67433	0.186827
H	-1.41664	-5.56426	1.511074
C	-3.59304	-3.95241	1.927344
Ni	-1.13493	-1.12694	-1.20016
C	2.44597	-4.41784	-1.6811
C	-3.14553	3.912236	1.210692
C	-4.79281	3.172351	-0.29626
C	-1.9194	3.953989	2.046169
C	3.638058	-4.17357	-0.89091
C	4.556279	-5.20455	-1.01659
C	3.811907	-2.96201	-0.05015
C	-1.46764	2.836908	2.784244
C	-1.21914	5.17493	2.203187
C	-0.15244	5.291543	3.100556
C	0.261016	4.187901	3.873826
C	-0.39485	2.95692	3.682544
C	3.736828	-1.67582	-0.63371
C	3.986384	-3.05381	1.346045
C	4.026844	-1.89612	2.139469
C	3.889245	-0.62248	1.559546
C	3.774493	-0.52471	0.158587
H	-1.98447	1.869222	2.68427
H	-0.08144	2.073366	4.26598
H	3.636188	-1.58047	-1.72644
H	4.053708	-4.04713	1.819312
H	4.138208	-1.99018	3.233267
C	3.753102	0.61513	2.410746
H	3.699973	0.46901	-0.31219
H	0.371135	6.255349	3.210175
H	-1.52549	6.04958	1.606601
H	0.914106	4.919917	5.800786
H	1.684485	3.379232	5.31959
H	3.987726	0.397092	3.480608
H	2.690632	0.959118	2.361761
C	-4.82989	-4.4431	1.465166
C	-3.1949	-4.3095	3.229755
C	-3.99058	-5.12997	4.046798
C	-5.21856	-5.60812	3.558286
C	-5.64293	-5.26494	2.263254
C	0.963747	1.974127	-5.65101

C	1.184576	2.55602	-6.91062
C	0.400224	2.151928	-8.0048
C	-0.59218	1.17151	-7.83697
C	-0.79367	0.603514	-6.56778
F	2.128514	3.484837	-7.07639
F	1.719026	2.374434	-4.62298
F	0.596695	2.700142	-9.20363
F	-1.33562	0.793868	-8.87946
F	-1.74537	-0.3244	-6.42953
F	-2.03465	-3.86021	3.721035
F	-3.59429	-5.45387	5.280333
F	-5.98212	-6.38623	4.324812
F	-6.8086	-5.72297	1.802189
F	-5.25651	-4.12739	0.238511
C	-4.0854	4.937196	1.278334
S	-5.45063	4.66768	0.260294
C	2.518134	-5.61235	-2.37875
S	4.00564	-6.44679	-2.08748
H	-5.3242	2.577847	-1.05178
H	5.55043	5.27414	-0.5545
H	-4.05182	5.821892	1.928187
H	1.750931	-6.05586	-3.02798

CN5 HS Porphyrin 61c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5991.154639909 Hartree

C	-2.54109	0.013027	-3.75969
C	-1.30504	-0.08017	-4.34672
C	-0.39554	-0.56366	-3.3225
C	-2.38019	-0.42191	-2.38211
N	-1.06491	-0.7511	-2.13516
C	-3.4407	-0.53397	-1.45521
C	-3.28662	-0.99885	-0.12843
C	-4.39412	-1.21977	0.78454
C	-3.84853	-1.61847	1.9777
C	-2.41006	-1.65108	1.783956
N	-2.09109	-1.29486	0.49187
C	-1.48175	-1.97203	2.798309
C	-0.08755	-2.09799	2.617567
C	0.841017	-2.47204	3.670369
C	2.081784	-2.54391	3.08993
C	1.903003	-2.21462	1.685617
N	0.578968	-1.93551	1.424966
C	2.941888	-2.22421	0.728129
C	2.757474	-1.9326	-0.64327
C	3.800443	-2.06708	-1.64473
C	3.251701	-1.68004	-2.84012
C	1.874099	-1.31403	-2.5637
N	1.588631	-1.49295	-1.22803
C	0.972569	-0.83558	-3.54006
H	-4.37305	-1.88351	2.904082
H	-5.45464	-1.10005	0.531439
C	-4.8133	-0.11194	-1.87215
H	-3.48636	0.330422	-4.21656
H	-1.03216	0.153654	-5.3834
C	1.516148	-0.61726	-4.91509
H	3.730095	-1.66388	-3.82736
H	4.815618	-2.43594	-1.45408
H	3.035911	-2.81232	3.559752
H	0.57314	-2.67059	4.715743
C	-2.01753	-2.14446	4.184282
Ni	-0.20107	-1.10475	-0.29476
C	4.334973	-2.53412	1.17325
C	-5.45078	1.104109	-1.40075
C	-5.65358	-0.84776	-2.69212
C	-6.74668	1.228496	-1.87283

C	-4.74352	2.082447	-0.53097
H	-5.44375	-1.81717	-3.16433
H	-7.4479	2.055281	-1.69662
C	4.811214	-3.8039	1.458444
C	5.377851	-1.53051	1.283346
C	6.597966	-2.0844	1.632999
H	4.252905	-4.74937	1.425033
C	5.107495	-0.08519	1.05603
H	7.547104	-1.55982	1.807788
C	-3.66973	2.835481	-1.05181
C	-5.05181	2.208468	0.840856
C	-4.25309	2.994733	1.68282
C	-3.14294	3.696846	1.173093
C	-2.88875	3.639811	-0.21252
C	5.540641	0.571116	-0.11616
C	4.308818	0.630789	1.973176
C	3.903253	1.942042	1.694371
C	4.263579	2.565835	0.482908
C	5.113032	1.874682	-0.40375
H	-3.42915	2.764558	-2.12477
H	-5.89616	1.637618	1.259243
H	-2.04015	4.202365	-0.63694
H	6.175159	0.02898	-0.83542
H	3.978469	0.139747	2.902761
H	3.259373	2.475312	2.414181
O	2.399665	3.571191	-0.72129
O	-1.16555	3.34209	2.554055
C	1.396117	2.917301	-0.06211
C	-0.37698	2.799896	1.577383
C	1.100679	1.584748	-0.41106
C	-0.57357	1.456364	1.202201
N	0.145157	0.875822	0.221595
C	0.635551	3.540258	0.942843
H	-1.33784	0.850314	1.71097
H	0.827315	4.587783	1.226123
H	1.663581	1.089564	-1.21673
C	-2.1363	4.326432	2.104281
C	3.592783	3.849713	0.060691
H	-4.47088	3.031154	2.763868
H	5.408858	2.348062	-1.35553
H	-2.6042	4.69076	3.040844
H	-1.61004	5.178909	1.613147
H	3.328109	4.477881	0.943981
H	4.228701	4.448278	-0.62205
C	-2.48795	-3.38075	4.662186
C	-2.99875	-3.52047	5.964582
C	-3.04195	-2.40302	6.815413
C	-2.57522	-1.15656	6.364168
C	-2.07253	-1.04248	5.057759
C	2.283645	0.52225	-5.2201
C	2.826283	0.726258	-6.4999
C	2.603433	-0.23104	-7.50425
C	1.838736	-1.37699	-7.22816
C	1.299428	-1.55374	-5.9428
F	3.548899	1.817009	-6.77187
F	2.514391	1.44486	-4.27773
F	3.120816	-0.05211	-8.72069
F	1.635979	-2.28748	-8.18405
F	0.578314	-2.65326	-5.70206
F	-1.64273	0.156754	4.646005
F	-2.61589	-0.0946	7.174122
F	-3.52776	-2.52642	8.0518
F	-3.44398	-4.70263	6.398745
F	-2.46405	-4.45873	3.872517
S	-7.19902	-0.09627	-2.89109
S	6.49772	-3.79952	1.84579

CN4 LS Porphyrin 61d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6637.046840714 Hartree
 106

S	5.282231	1.905672	1.711523
S	2.431566	5.361926	5.166641
C	4.929093	3.435383	2.532727
C	3.84037	3.659219	3.399334
C	3.686578	4.929221	3.98675
C	5.820303	4.512597	2.296123
N	5.669024	5.719157	2.848557
C	4.63348	5.931413	3.668759
H	3.122239	2.857982	3.618863
H	6.686625	4.37648	1.621154
H	4.539757	6.94377	4.105173
C	1.233263	3.979338	5.111852
C	-1.97059	2.839088	-2.25226
C	-1.39661	2.424814	-3.42388
C	-1.06392	1.028691	-3.25269
C	-2.05405	1.675931	-1.39706
N	-1.45826	0.58082	-2.00451
C	-2.82681	1.636284	-0.22653
C	-3.13307	0.411781	0.387322
C	-4.16626	0.252425	1.385551
C	-4.25858	-1.08952	1.645718
C	-3.24121	-1.73741	0.849306
N	-2.57279	-0.81353	0.06516
C	-2.87457	-3.0814	1.009531
C	-1.6878	-3.58417	0.457955
C	-1.07196	-4.83143	0.850237
C	0.142507	-4.88601	0.21893
C	0.220294	-3.71747	-0.62855
N	-0.8918	-2.91094	-0.45106
C	1.186291	-3.55931	-1.63285
C	0.998506	-2.62206	-2.65917
C	1.739232	-2.62454	-3.89993
C	1.209921	-1.62462	-4.67452
C	0.201418	-0.96993	-3.87179
N	0.052038	-1.61245	-2.6556
C	-0.36462	0.268908	-4.20072
H	-4.92819	-1.60155	2.347247
H	-4.75614	1.074379	1.808161
C	-3.53396	2.877432	0.217328
H	-2.35126	3.833062	-1.99115
H	-1.1945	3.015595	-4.32513
C	-0.10645	0.850914	-5.55001
H	1.505237	-1.31756	-5.68518
H	2.5438	-3.32914	-4.14308
H	0.905673	-5.67161	0.268255
H	-1.50787	-5.55986	1.544246
C	-3.71647	-3.95293	1.879573
Ni	-1.21679	-1.18626	-1.25981
C	2.397315	-4.43132	-1.62312
C	-3.09644	3.860885	1.192989
C	-4.74046	3.229602	-0.36984
C	-1.88345	3.839908	2.048166
C	3.589345	-4.11253	-0.85744
C	4.533367	-5.12604	-0.94074
C	3.758924	-2.86495	-0.0724
C	-1.38932	2.659442	2.649301
C	-1.23148	5.055264	2.369572
C	-0.19346	5.104056	3.306528
C	0.249924	3.935201	3.954593
C	-0.34137	2.710135	3.581736
C	3.513053	-1.60332	-0.6638
C	4.135873	-2.8985	1.287446
C	4.223132	-1.71653	2.039365
C	3.924518	-0.4686	1.45917

C	3.591511	-0.42842	0.08915
H	-1.85696	1.689248	2.421044
H	-0.00585	1.773103	4.059746
H	3.259912	-1.54233	-1.73299
H	4.329441	-3.87007	1.770954
H	4.50059	-1.7695	3.105781
C	3.921214	0.802247	2.273415
H	3.388158	0.542399	-0.39275
H	0.286005	6.066508	3.550491
H	-1.55068	5.985656	1.872359
H	0.675238	4.130475	6.064647
H	1.768325	3.011946	5.233773
H	4.044617	0.58577	3.356565
H	2.959512	1.342129	2.125399
C	-4.94638	-4.45123	1.407021
C	-3.33792	-4.28865	3.193505
C	-4.14605	-5.09546	4.011855
C	-5.36627	-5.58226	3.512732
C	-5.77178	-5.25935	2.206515
C	0.889023	1.824625	-5.75615
C	1.113584	2.3939	-7.0207
C	0.329357	1.982179	-8.11211
C	-0.66512	1.005157	-7.9366
C	-0.86997	0.449317	-6.66248
F	2.060971	3.317944	-7.19334
F	1.64408	2.233342	-4.73097
F	0.52768	2.520148	-9.31524
F	-1.40828	0.620006	-8.97652
F	-1.8238	-0.47533	-6.51757
F	-2.18459	-3.83226	3.694423
F	-3.76875	-5.3987	5.256437
F	-6.14029	-6.34913	4.28003
F	-6.93098	-5.72416	1.736126
F	-5.35367	-4.15692	0.168557
C	-4.01137	4.907673	1.285042
S	-5.36381	4.720981	0.233725
C	2.496694	-5.65883	-2.25671
S	4.008791	-6.43635	-1.9387
H	-5.27804	2.676591	-1.15188
H	5.534088	-5.14372	-0.4881
H	-3.96827	5.764991	1.969729
H	1.735613	-6.15496	-2.87424

CNS HS Porphyrin 61d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6637.051242036 Hartree
 106

C	-2.55142	-0.0303	-3.76438
C	-1.31548	-0.12214	-4.35205
C	-0.40304	-0.59468	-3.32588
C	-2.38739	-0.45393	-2.38399
N	-1.07085	-0.77863	-2.13656
C	-3.44461	-0.54937	-1.4517
C	-3.28904	-0.99876	-0.1198
C	-4.3954	-1.19942	0.799222
C	-3.85043	-1.59985	1.991659
C	-2.4136	-1.65348	1.792099
N	-2.09442	-1.30478	0.497633
C	-1.48701	-1.99072	2.802471
C	-0.09493	-2.13199	2.616686
C	0.832354	-2.51953	3.665059
C	2.072533	-2.59191	3.083153
C	1.894666	-2.24961	1.682143
N	0.571196	-1.9642	1.423944
C	2.935852	-2.24376	0.72736
C	2.755047	-1.9391	-0.64167
C	3.804076	-2.05384	-1.63925

C	3.255862	-1.66678	-2.83447
C	1.872406	-1.3209	-2.56241
N	1.583575	-1.50925	-1.22854
C	0.968087	-0.85303	-3.54106
H	-4.37444	-1.85282	2.921607
H	-5.45517	-1.06506	0.551008
C	-4.81744	-0.12952	-1.86768
H	-3.49799	0.282135	-4.22181
H	-1.04448	0.106421	-5.39036
C	1.512132	-0.6276	-4.91472
H	3.738753	-1.63761	-3.81915
H	4.823742	-2.40837	-1.44629
H	3.026005	-2.86654	3.550588
H	0.564218	-2.72494	4.709007
C	-2.02159	-2.16552	4.188672
Ni	-0.20667	-1.13183	-0.29615
C	4.32888	-2.55296	1.170723
C	-5.46411	1.076193	-1.38244
C	-5.65519	-0.86995	-2.68607
C	-6.76662	1.185864	-1.84234
C	-4.77352	2.06227	-0.51155
H	-5.43959	-1.8365	-3.16154
H	-7.47423	2.005685	-1.65908
C	4.801761	-3.82336	1.45857
C	5.377805	-1.55338	1.257948
C	6.60039	-2.11368	1.592034
H	4.238995	-4.76647	1.434371
C	5.127069	-0.10807	1.022208
H	7.553645	-1.59237	1.754035
C	-3.62678	2.736782	-0.98265
C	-5.19096	2.299422	0.816677
C	-4.44478	3.12744	1.665697
C	-3.27197	3.763508	1.208616
C	-2.89629	3.582997	-0.13933
C	5.707765	0.576557	-0.06804
C	4.230374	0.59662	1.853943
C	3.89058	1.926366	1.575713
C	4.414349	2.587271	0.444618
C	5.347941	1.899255	-0.35823
H	-3.29829	2.58481	-2.02335
H	-6.0891	1.788123	1.199708
H	-2.00266	4.097446	-0.53055
H	6.415889	0.043946	-0.72347
H	3.784482	0.088881	2.724208
H	3.18606	2.455717	2.239011
S	2.482878	3.856023	-1.15717
S	-1.17043	3.418788	3.044733
C	1.298113	2.936028	-0.18507
C	-0.27724	2.741072	1.652721
C	1.011777	1.594225	-0.50672
C	-0.48128	1.400687	1.268727
N	0.146026	0.847535	0.210024
C	0.633633	3.515425	0.911371
H	-1.17853	0.75896	1.829958
H	0.824827	4.566017	1.186849
H	1.504691	1.107797	-1.36342
C	-2.38025	4.527337	2.145882
C	3.901965	3.945948	0.058301
H	-4.76007	3.25699	2.714994
H	5.77401	2.396923	-1.24578
H	-2.94407	4.99768	2.979836
H	-1.80611	5.322248	1.624036
H	3.570897	4.53598	0.939433
H	4.658313	4.543262	-0.49467
C	-2.49331	-3.40279	4.662872
C	-3.00482	-3.54545	5.964619
C	-3.04686	-2.43022	6.818462

C	-2.57921	-1.18279	6.370748
C	-2.07527	-1.06575	5.065073
C	2.267032	0.521226	-5.21666
C	2.810394	0.732211	-6.49509
C	2.600637	-0.22697	-7.50059
C	1.84847	-1.38185	-7.22718
C	1.309314	-1.56642	-5.94295
F	3.521459	1.830892	-6.76459
F	2.483113	1.446116	-4.27324
F	3.118537	-0.0415	-8.71576
F	1.656897	-2.29331	-8.18436
F	0.600335	-2.67439	-5.70452
F	-1.64253	0.133829	4.657258
F	-2.61887	-0.12339	7.183695
F	-3.53329	-2.5565	8.054199
F	-3.45086	-4.72839	6.395628
F	-2.46975	-4.4786	3.870201
S	-7.21138	-0.13625	-2.86657
S	6.493823	-3.82582	1.820862

CN4 LS Porphyrin 27

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -4953.413455295 Hartree

103			
C	-2.25131	0.126566	-3.7104
C	-1.01091	-0.14166	-4.21973
C	-0.21372	-0.63454	-3.12269
C	-2.20337	-0.21378	-2.30733
N	-0.94055	-0.66258	-1.94322
C	-3.31756	-0.11221	-1.46776
C	-3.24626	-0.4721	-0.11851
C	-4.40268	-0.47314	0.746149
C	-3.96389	-0.84539	1.985039
C	-2.54139	-1.06611	1.868652
N	-2.10419	-0.85915	0.569704
C	-1.73193	-1.36952	2.966202
C	-0.34815	-1.53319	2.849329
C	0.509268	-1.77803	3.983769
C	1.777989	-1.91218	3.493088
C	1.682098	-1.77727	2.058066
N	0.375533	-1.51255	1.667215
C	2.779074	-1.96076	1.208818
C	2.647564	-1.85731	-0.17971
C	3.735455	-2.13458	-1.08818
C	3.268402	-1.87959	-2.34646
C	1.897954	-1.45116	-2.19659
N	1.506386	-1.46707	-0.86722
C	1.117046	-1.03153	-3.27488
H	-4.54337	-0.94803	2.909861
H	-5.4191	-0.2168	0.426723
C	-4.63242	0.331198	-2.03743
H	-3.13532	0.516705	-4.22774
H	-0.65364	-0.01603	-5.24841
C	1.738782	-0.95019	-4.62986
H	3.796364	-1.97058	-3.30317
H	4.728415	-2.48273	-0.78267
H	2.706954	-2.10261	4.042333
H	0.173788	-1.84224	5.025027
C	-2.36085	-1.5008	4.31344
Ni	-0.29014	-1.12294	-0.14284
C	4.104539	-2.34775	1.793182
C	-5.19723	1.60849	-1.75312
C	-5.35156	-0.57872	-2.84285
C	-6.61308	-0.25817	-3.36375
C	-7.17863	0.993933	-3.07776
C	-6.47471	1.908111	-2.28297
C	-4.50588	2.634557	-0.92119

H	-4.90771	-1.56715	-3.04572
H	-7.15401	-0.98884	-3.9871
H	-8.16811	1.265326	-3.48123
H	-6.90838	2.901358	-2.0808
C	4.244528	-3.65119	2.319155
C	5.465568	-4.10722	2.834872
C	5.229946	-1.47258	1.791838
C	6.454208	-1.95546	2.311934
C	6.578395	-3.25196	2.828273
H	3.369434	-4.32086	2.303086
H	5.546605	-5.13061	3.23625
C	5.173731	-0.08155	1.258888
H	7.321904	-1.276	2.331301
H	7.545619	-3.59135	3.23411
C	-3.16329	3.006606	-1.15043
C	-5.20368	3.304408	0.11125
C	-4.58199	4.292317	0.884893
C	-3.23868	4.661602	0.659
C	-2.54749	4.000702	-0.37595
C	6.176481	0.385003	0.380794
C	4.151546	0.823932	1.626778
C	4.135	2.132186	1.128573
C	5.129602	2.595365	0.240078
C	6.151276	1.694832	-0.12002
H	-2.59527	2.528361	-1.96349
H	-6.24982	3.027516	0.324034
H	-1.49897	4.27269	-0.58625
H	6.979718	-0.30101	0.063614
H	3.367632	0.504805	2.331571
H	3.326456	2.815458	1.440979
H	-5.15256	4.786111	1.690442
H	6.941823	2.022761	-0.81642
C	-3.12458	-2.6339	4.652834
C	-3.71179	-2.77639	5.921187
C	-3.53586	-1.76635	6.881888
C	-2.78139	-0.62286	6.569771
C	-2.2077	-0.50139	5.293139
C	2.549405	0.146528	-4.97958
C	3.123672	0.261938	-6.25619
C	2.89446	-0.74454	-7.20963
C	2.09586	-1.85436	-6.88473
C	1.525118	-1.94356	-5.60324
F	3.878341	1.317419	-6.57211
F	2.778398	1.116718	-4.08961
F	3.435098	-0.64428	-8.42441
F	1.887015	-2.81054	-7.79309
F	0.764697	-3.00501	-5.31774
F	-1.49371	0.596081	5.020907
F	-2.61739	0.336123	7.484519
F	-4.08501	-1.89451	8.090097
F	-4.42888	-3.86154	6.223001
F	-3.30688	-3.60884	3.75675
C	-2.57567	5.726585	1.49998
C	5.089609	4.005071	-0.30013
H	5.941327	4.205827	-0.98382
H	5.128775	4.756593	0.521091
H	4.149444	4.195027	-0.86571
H	-1.52151	5.892463	1.192387
H	-2.57392	5.449256	2.578438
H	-3.11022	6.700278	1.419554

Pyridin 28a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -477.2396195603 Hartree

19			
O	0.983012	-0.01999	-2.24394
O	-1.03972	-0.19785	2.20933

C	0.340245	-0.60405	-1.19757
C	-0.65761	-0.69207	1.001589
C	-0.0145	-1.96395	-1.35133
C	-0.96369	-2.04852	0.746944
N	-0.6474	-2.65663	-0.39993
C	0.011587	0.05125	0.007313
H	-1.48639	-2.63404	1.525071
H	0.267328	1.107386	0.165871
H	0.240482	-2.47984	-2.29515
C	-0.76546	1.15615	2.509209
C	1.37356	1.334129	-2.13376
H	-1.16537	1.335789	3.527738
H	-1.2699	1.850392	1.794497
H	0.495789	2.010275	-1.99488
H	1.877504	1.590434	-3.08768
H	2.089694	1.492492	-1.29157
H	0.330843	1.36865	2.508249

CN5 HS Komplex 27-28a

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5430.658173158 Hartree

122			
C	-2.13969	1.030917	-3.59809
C	-0.90468	0.781325	-4.13964
C	-0.06819	0.294238	-3.05806
C	-2.05277	0.691224	-2.18776
N	-0.78032	0.256747	-1.88063
C	-3.12253	0.839557	-1.27525
C	-3.02975	0.579298	0.110371
C	-4.13596	0.729279	1.0399
C	-3.65146	0.414393	2.282102
C	-2.25269	0.065186	2.105297
N	-1.89637	0.167725	0.779539
C	-1.38897	-0.30252	3.161319
C	-0.01633	-0.60949	3.020157
C	0.863904	-0.93819	4.12662
C	2.101934	-1.1734	3.585894
C	1.968605	-1.00303	2.148786
N	0.674289	-0.64989	1.82936
C	3.037307	-1.15417	1.235625
C	2.928377	-0.95309	-0.15856
C	4.023296	-1.14825	-1.09311
C	3.536092	-0.849	-2.33791
C	2.145661	-0.46897	-2.15855
N	1.793649	-0.54885	-0.82966
C	1.288715	-0.07391	-3.21018
H	-4.18994	0.433378	3.237611
H	-5.15122	1.044275	0.771748
C	-4.45151	1.274382	-1.82337
H	-3.03065	1.424118	-4.10237
H	-0.58236	0.936451	-5.17675
C	1.852448	-0.05687	-4.59406
H	4.072119	-0.88421	-3.29423
H	5.034817	-1.47542	-0.82532
H	3.02846	-1.43519	4.110868
H	0.576003	-0.97754	5.184308
C	-1.97956	-0.38754	4.532362
Ni	-0.11458	-0.43183	-0.05996
C	4.365851	-1.59465	1.780071
C	-5.00398	2.56658	-1.58063
C	-5.1946	0.340569	-2.57879
C	-6.46485	0.647944	-3.08621
C	-7.01726	1.914077	-2.83897
C	-6.2904	2.853813	-2.09647
C	-4.29058	3.624548	-0.80919
H	-4.75905	-0.65691	-2.75349
H	-7.02239	-0.10295	-3.66993

H	-8.01283	2.176446	-3.23352	C	-2.60651	-6.37015	1.46431	H	-0.58392	0.936785	-5.20909
H	-6.71219	3.85821	-1.92795	O	-2.19697	-5.0185	1.555329	C	1.815713	-0.14686	-4.62487
C	4.500763	-2.93625	2.200501	H	-1.43825	-2.57259	1.590969	H	4.068772	-0.84573	-3.30933
C	5.72054	-3.4407	2.673008	H	-3.06566	-6.61855	2.442005	H	5.043859	-1.37037	-0.83041
C	5.497526	-0.72954	1.847998	H	6.404625	5.280197	-0.04171	H	3.02308	-1.33566	4.101202
C	6.720895	-1.26076	2.321763	H	5.014825	5.573086	1.064328	H	0.55412	-0.9269	5.160391
C	6.839548	-2.59568	2.730071	H	4.725211	5.055237	-0.62374	C	-2.00775	-0.40513	4.49019
H	3.620574	-3.59673	2.135359	H	-1.55814	7.35603	0.818161	Ni	-0.11938	-0.37758	-0.08235
H	5.796111	-4.49353	2.991289	H	-1.68681	6.340993	2.285714	C	4.372457	-1.48403	1.772826
C	5.449682	0.703937	1.440742	H	-2.99244	7.504411	1.895706	C	-4.95598	2.706944	-1.55747
H	7.592509	-0.58979	2.393975	Pyridin 28b							
H	7.806292	-2.97263	3.102877	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							
C	-2.94485	3.968297	-1.07189	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP							
C	-4.96832	4.355846	0.192175	E = -1123.131226601 Hartree							
C	-4.32563	5.375331	0.908265	19							
C	-2.98109	5.712403	0.652955	S	1.10576	-0.06961	-2.60939	H	-4.7866	-0.48332	-2.8308
C	-2.30946	4.991937	-0.35722	S	-1.19926	-0.28522	2.55228	H	-7.02936	0.156881	-3.7392
C	6.461866	1.244806	0.616383	C	0.278925	-0.83286	-1.24098	H	-7.96451	2.446055	-3.2357
C	4.434233	1.578931	1.889405	C	-0.71052	-0.92487	0.974279	H	-6.62951	4.051456	-1.86988
C	4.432268	2.930218	1.520237	C	-0.07695	-2.19596	-1.38814	C	4.520995	-2.82627	2.186411
C	5.433912	3.467381	0.684347	C	-1.01449	-2.28358	0.713526	C	5.74648	-3.3204	2.65486
C	6.451343	2.596496	0.245064	N	-0.70405	-2.89225	-0.43509	C	5.494644	-0.60729	1.845344
H	-2.39276	3.442239	-1.86613	C	-0.04886	-0.18958	-0.0301	C	6.724357	-1.12832	2.313856
H	-6.01652	4.106725	0.428026	H	-1.5329	-2.89266	1.478372	C	6.857196	-2.46445	2.713985
H	-1.26104	5.241269	-0.59509	H	0.206161	0.867432	0.12794	H	3.647557	-3.49499	2.11848
H	7.263724	0.586692	0.241767	H	0.163635	-2.73421	-2.32475	H	5.833129	-4.37393	2.967764
H	3.645383	1.201431	2.558479	C	-0.66846	1.448706	2.490682	C	5.429595	0.829095	1.450588
H	3.629945	3.587897	1.896576	C	1.418692	1.620263	-2.02723	H	7.589087	-0.44875	2.388731
H	-4.8821	5.920218	1.690293	H	-0.9674	1.884323	3.46672	H	7.828402	-2.83394	3.082546
H	7.251779	2.983873	-0.40864	H	-1.18091	2.009003	1.678975	C	-2.86796	4.040404	-0.9888
C	-2.82887	-1.45394	4.886228	H	0.474541	2.170389	-1.82252	C	-4.88771	4.429499	0.280641
C	-3.40012	-1.55583	6.165553	H	1.950069	2.126316	-2.85983	C	-4.22535	5.402412	1.039331
C	-3.12123	-0.5688	7.126494	H	2.07184	1.63258	-1.12799	C	-2.87034	5.717447	0.802459
C	-2.27538	0.506027	6.803601	H	0.434173	1.541774	2.383257	C	-2.21113	5.019895	-0.22942
C	-1.71708	0.585384	5.516045	CN5 HS Komplex 27-28b							
C	2.788638	0.913047	-5.00314	Geometrieoptimierung: PBE/SVP							
C	3.319344	0.927348	-6.30458	Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP							
C	2.909066	-0.04663	-7.2308	E = -6076.548695210 Hartree							
C	1.976846	-1.02754	-6.85125	122							
C	1.46154	-1.02056	-5.54453	C	-2.13286	1.094327	-3.62544	H	-2.32235	3.529577	-1.79724
F	4.203542	1.86092	-6.66921	C	-0.90748	0.804493	-4.16928	H	-5.9417	4.193342	0.5037
F	3.1951	1.855924	-4.14663	C	-0.07757	0.316656	-3.08367	H	-1.15396	5.248909	-0.44742
F	3.406351	-0.04212	-8.46931	C	-2.05019	0.765881	-2.21197	H	7.227538	0.739626	0.22643
F	1.593729	-1.95828	-7.73148	N	-0.78607	0.307709	-1.90353	H	3.629537	1.296889	2.58972
F	0.58236	-1.97446	-5.20873	C	-3.11734	0.930621	-1.29897	H	3.583826	3.688733	1.952974
F	-0.91716	1.620584	5.238205	C	-3.03186	0.647953	0.083025	H	-4.77229	5.925454	1.842841
F	-2.01325	1.444289	7.71865	C	-4.14314	0.782656	1.009082	H	7.184444	3.143938	-0.39994
F	-3.65753	-0.6538	8.345756	C	-3.66789	0.438549	2.247322	C	-2.78259	-1.52944	4.830979
F	-4.19962	-2.58151	6.476532	C	-2.26762	0.095248	2.071948	C	-3.35383	-1.67818	6.105094
F	-3.1072	-2.41336	3.993023	N	-1.9038	0.219806	0.750237	C	-3.15224	-0.6779	7.070941
C	-2.2742	6.784279	1.448001	C	-1.40742	-0.28024	3.126953	C	-2.38499	0.456996	6.758877
C	5.397851	4.91461	0.254365	C	-0.02945	-0.56371	2.993907	C	-1.82256	0.580681	5.476787
H	-0.37084	-6.34085	-4.33573	C	0.849039	-0.87997	4.105024	C	2.728639	0.796269	-5.13287
C	-0.71336	-6.17533	-3.29472	C	2.094844	-1.08971	3.571473	C	3.260492	0.684728	-6.42931
H	-0.18406	-6.88915	-2.61932	C	1.967097	-0.91848	2.134015	C	2.874323	-0.39044	-7.24718
O	-0.3973	-4.8306	-2.98678	N	0.669021	-0.58693	1.807483	C	1.96018	-1.34412	-6.76862
H	-1.81192	-6.36464	-3.23866	C	3.040988	-1.05634	1.225256	C	1.440392	-1.20727	-5.47191
H	0.111834	-2.41081	-2.31869	C	2.93116	-0.86658	-0.17044	F	4.126819	1.590742	-6.89144
C	-0.71154	-4.34755	-1.76111	C	4.027131	-1.06407	-1.1031	F	3.116146	1.828107	-4.37662
C	-0.3721	-2.99917	-1.52449	C	3.533073	-0.79968	-2.35329	F	3.37904	-0.50882	-8.47644
H	-1.61551	-6.1409	-0.89225	C	2.138502	-0.43255	-2.17809	F	1.599952	-2.371	-7.54417
C	-1.33887	-5.08962	-0.73911	N	1.790944	-0.48674	-0.84663	F	0.576562	-2.13581	-5.0377
N	-0.63201	-2.40556	-0.34789	C	1.273391	-0.07008	-3.23439	F	-1.09505	1.668727	5.204903
C	-1.60157	-4.44055	0.484973	H	-4.21271	0.434364	3.199545	F	-2.19934	1.406593	7.679914
H	-1.74188	-7.05269	1.284034	H	-5.15631	1.104057	0.740556	F	-3.68931	-0.80809	8.285289
C	-1.23035	-3.0889	0.641658	C	-4.4339	1.409862	-1.83949	F	-4.0799	-2.7581	6.408564
H	-3.36413	-6.51854	0.658254	H	-3.01512	1.505271	-4.13079	F	-2.98688	-2.49876	3.928617

C	-2.16156	6.762758	1.631037
C	5.339505	5.060598	0.343035
H	-0.55794	-7.1123	-4.27386
C	-0.80534	-6.6789	-3.28253
H	-0.26488	-7.25287	-2.49914
S	-0.24926	-4.95408	-3.36468
H	-1.90351	-6.75404	-3.12704
H	0.126686	-2.34456	-2.31022
C	-0.66969	-4.31594	-1.76929
C	-0.35168	-2.96031	-1.5322
H	-1.54903	-6.10694	-0.88577
C	-1.28808	-5.05053	-0.73745
N	-0.61941	-2.36232	-0.35872
C	-1.56744	-4.41036	0.486865
H	-1.69955	-7.40427	1.075557
C	-1.21125	-3.05132	0.632059
H	-3.3321	-6.89524	0.44038
C	-2.64457	-6.86925	1.313288
S	-2.3397	-5.17398	1.88334
H	-1.41323	-2.50838	1.569312
H	-3.13597	-7.38023	2.167084
H	6.188192	5.334867	-0.31873
H	5.383258	5.716661	1.241978
H	4.396633	5.312925	-0.19315
H	-1.104	6.886136	1.315145
H	-2.16229	6.492361	2.711305
H	-2.65937	7.755578	1.547761

Pyridin 28c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -516.5426120377 Hartree
 22

H	0.303591	-0.31738	-4.4229
C	0.772953	0.119252	-3.51777
H	0.778616	1.231368	-3.61048
O	-0.0098	-0.31388	-2.42155
H	1.826323	-0.24139	-3.44392
H	2.119489	1.273931	-1.6784
C	0.339438	0.088407	-1.16662
C	1.455982	0.90891	-0.87539
C	-1.68901	-1.23188	-0.33814
C	-0.48647	-0.35832	-0.10942
N	1.772361	1.285104	0.368837
C	-0.12815	0.050766	1.19566
H	-0.68918	1.094258	3.656199
C	1.006161	0.872813	1.386047
H	0.352791	-0.37875	3.855438
C	-0.64899	-0.01343	3.527012
O	-0.93818	-0.39841	2.195754
H	1.307765	1.209471	2.393185
H	-1.43062	-0.48095	4.159931
H	-1.90659	-1.33282	-1.41909
H	-2.58121	-0.81755	0.180209
H	-1.52728	-2.24952	0.085417

CN5 HS Komplex 27-28c

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -5469.963343814 Hartree
 125

C	-2.25868	0.997038	-3.56199
C	-1.01219	0.847085	-4.1123
C	-0.14212	0.376416	-3.04913
C	-2.14149	0.632931	-2.1597
N	-0.84507	0.263644	-1.87043
C	-3.20457	0.739243	-1.23336
C	-3.07311	0.532846	0.158138
C	-4.15133	0.725346	1.111926

C	-3.61902	0.51068	2.356125
C	-2.22433	0.156855	2.156189
N	-1.91383	0.174363	0.814087
C	-1.32613	-0.15956	3.201213
C	0.026573	-0.53274	3.02262
C	0.922479	-0.89249	4.107594
C	2.127187	-1.20753	3.533511
C	1.962678	-1.03654	2.099544
N	0.677956	-0.62545	1.813622
C	3.008015	-1.20904	1.163023
C	2.889901	-0.94917	-0.22103
C	3.972578	-1.11886	-1.17388
C	3.484396	-0.73657	-2.39647
C	2.100673	-0.34623	-2.18761
N	1.758273	-0.48902	-0.86152
C	1.231296	0.083276	-3.21794
H	-4.126	0.597694	3.324856
H	-5.17938	1.009345	0.858835
C	-4.56105	1.094432	-1.77233
H	-3.1754	1.345729	-4.05265
H	-0.70706	1.056718	-5.14486
C	1.807507	0.231134	-4.58874
H	4.015657	-0.72644	-3.35623
H	4.979312	-1.47986	-0.93284
H	3.052545	-1.51721	4.034002
H	0.664837	-0.9057	5.173826
C	-1.839	-0.08051	4.603743
Ni	-0.14104	-0.4118	-0.06064
C	4.324048	-1.72132	1.674175
C	-5.17356	2.366315	-1.56893
C	-5.26477	0.098826	-2.48549
C	-6.55384	0.324908	-2.98802
C	-7.16523	1.570651	-2.7794
C	-6.47791	2.57091	-2.07961
C	-4.50882	3.487199	-0.84375
H	-4.7821	-0.88151	-2.63102
H	-7.0792	-0.47294	-3.53823
H	-8.17632	1.769897	-3.17131
H	-6.94695	3.558969	-1.94235
C	4.403983	-3.0816	2.046051
C	5.604898	-3.65475	2.487476
C	5.492432	-0.90815	1.760964
C	6.695571	-1.50851	2.203165
C	6.759838	-2.86109	2.562626
H	3.495241	-3.70078	1.967709
H	5.637331	-4.72043	2.767907
C	5.503944	0.539977	1.405904
H	7.595995	-0.87871	2.290799
H	7.712531	-3.29222	2.912067
C	-3.18225	3.886568	-1.12616
C	-5.21581	4.218017	0.137344
C	-4.62061	5.292898	0.812973
C	-3.29815	5.690471	0.532643
C	-2.59483	4.964678	-0.45227
C	6.534054	1.066247	0.593968
C	4.530441	1.441401	1.8932
C	4.585177	2.804099	1.572652
C	5.604108	3.327297	0.749191
C	6.580262	2.429491	0.271474
H	-2.60586	3.356319	-1.89998
H	-6.24639	3.921301	0.394925
H	-1.5583	5.251316	-0.70022
H	7.30488	0.388231	0.190703
H	3.730242	1.075163	2.554988
H	3.814816	3.481942	1.97872
H	-5.19644	5.831847	1.584974
H	7.393453	2.805245	-0.37323

C	-2.76384	-1.01213	5.112133
C	-3.25321	-0.9418	6.42662
C	-2.81093	0.089674	7.272328
C	-1.88636	1.035488	6.797357
C	-1.4142	0.941839	5.476867
C	2.754832	1.234422	-4.88057
C	3.307715	1.384114	-6.16405
C	2.90888	0.518804	-7.19706
C	1.966361	-0.49112	-6.93866
C	1.429393	-0.61828	-5.6472
F	4.199957	2.347114	-6.41152
F	3.150121	2.08126	-3.92498
F	3.426157	0.653192	-8.4193
F	1.591491	-1.32047	-7.91752
F	0.534379	-1.59844	-5.43762
F	-0.53906	1.860719	5.056428
F	-1.46899	2.018068	7.600326
F	-3.26669	0.169557	8.523491
F	-4.12756	-1.84672	6.8778
F	-3.2038	-2.0161	4.334612
C	-2.65898	6.861655	1.2404
C	5.629195	4.788979	0.370563
H	1.941163	-4.12206	-3.03809
C	1.032645	-4.50557	-3.55918
H	1.330432	-5.28568	-4.28826
O	0.143863	-5.14209	-2.65085
H	0.543871	-3.66471	-4.10106
H	0.526149	-2.46673	-2.09052
C	-0.35644	-4.42648	-1.61304
C	-0.09512	-3.05668	-1.40239
C	-1.48978	-6.59083	-0.92007
C	-1.18477	-5.13495	-0.71199
N	-0.59354	-2.40349	-0.33768
C	-1.68983	-4.41474	0.395941
H	-3.61575	-5.18803	2.932159
C	-1.36837	-3.04859	0.552326
H	-3.66533	-3.5848	2.087653
C	-3.01083	-4.43515	2.388194
O	-2.47048	-5.10895	1.26091
H	-1.73468	-2.45331	1.400831
H	-2.21031	-4.05172	3.060395
H	5.239241	5.431089	1.190052
H	4.992956	4.981949	-0.52461
H	6.656833	5.131196	0.121618
H	-2.63179	7.763491	0.585497
H	-1.60764	6.640373	1.528204
H	-3.21644	7.137996	2.160793
H	-1.61914	-6.81375	-1.99977
H	-2.40016	-6.88758	-0.36272
H	-0.6486	-7.22825	-0.56061

Pyridin 28d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -1162.431521589 Hartree
 22

S	0.587052	0.333285	-3.02746
S	-0.65283	0.81231	2.364541
C	-0.07207	-0.28752	-1.47947
C	-0.66237	-0.13068	0.860559
C	-0.64419	-1.57868	-1.47636
C	-1.20033	-1.43195	0.743767
N	-1.20123	-2.13612	-0.3959
C	-0.09004	0.482606	-0.29075
H	-1.65519	-1.93388	1.615268
C	0.452198	1.882614	-0.22156
H	-0.63882	-2.17389	-2.40819
C	-1.53126	-0.25289	3.544465

C	2.385572	0.257044	-2.70006	H	3.55931	-3.51617	2.304703	H	-2.06316	7.317527	0.740619
H	-1.55985	0.326607	4.490604	H	5.691199	-4.41735	3.258765	H	-2.1099	6.25578	2.179227
H	-0.99132	-1.20659	3.725545	C	5.47123	0.740644	1.557678	H	-3.51307	7.306999	1.80692
H	2.685776	0.939578	-1.87627	H	7.560739	-0.55439	2.621821	H	-2.39936	-6.73484	-1.58802
H	2.882133	0.585344	-3.63779	H	7.716593	-2.91926	3.401098	H	-2.04806	-7.02205	0.15847
H	2.701246	-0.7814	-2.46576	C	-3.10233	3.826986	-1.20551	H	-0.75502	-7.23099	-1.0684
H	-2.57287	-0.45931	3.218189	C	-5.20763	4.088315	-0.04705				
H	0.627967	2.280449	-1.2432	C	-4.66384	5.140365	0.703288				
H	1.409757	1.919681	0.348345	C	-3.33047	5.557466	0.518276				
H	-0.25933	2.553384	0.311471	C	-2.56622	4.882686	-0.4573				
				C	6.520393	1.242325	0.754567				
				C	4.453935	1.642912	1.942964				
				C	4.485307	2.982427	1.533626				
				C	5.523719	3.479903	0.718753				
				C	6.54332	2.581852	0.342912				
				H	-2.47979	3.33822	-1.97096				
				H	-6.2499	3.776619	0.134411				
				H	-1.52351	5.19451	-0.64018				
				H	7.325401	0.562193	0.429333				
				H	3.63638	1.297708	2.594742				
				H	3.680393	3.662552	1.861267				
				H	-5.29083	5.647517	1.456748				
				H	7.372618	2.937977	-0.29231				
				C	-2.87374	-1.29169	4.894275				
				C	-3.45856	-1.31458	6.171117				
				C	-3.24273	-0.23624	7.046504				
				C	-2.44073	0.845045	6.642987				
				C	-1.86631	0.841236	5.360083				
				C	3.01788	1.083417	-4.812				
				C	3.626003	1.197122	-6.07402				
				C	3.302518	0.276201	-7.08514				
				C	2.375518	-0.74852	-6.82889				
				C	1.783986	-0.84009	-5.5582				
				F	4.503426	2.173939	-6.32063				
				F	3.343947	1.978278	-3.87426				
				F	3.873718	0.374705	-8.2866				
				F	2.071741	-1.62886	-7.78742				
				F	0.91406	-1.84043	-5.34546				
				F	-1.10883	1.884389	5.005336				
				F	-2.23665	1.868771	7.476692				
				F	-3.7935	-0.24242	8.261543				
				F	-4.21346	-2.34719	6.55813				
				F	-3.09191	-2.33986	4.083198				
				C	-2.72939	6.666661	1.348299				
				C	5.525369	4.912998	0.24268				
				H	-2.45572	-3.75988	-5.26713				
				C	-2.0386	-3.39442	-4.30571				
				H	-2.76492	-2.6954	-3.83777				
				S	-1.81124	-4.89077	-3.29952				
				H	-1.08118	-2.87233	-4.50811				
				H	-0.93292	-2.17926	-2.34171				
				C	-1.30063	-4.25942	-1.72284				
				C	-0.93322	-2.91307	-1.52456				
				C	-1.63694	-6.60886	-0.78844				
				C	-1.25663	-5.16327	-0.62818				
				N	-0.55622	-2.44316	-0.32234				
				C	-0.83255	-4.64419	0.623768				
				H	-1.20979	-3.93459	3.552982				
				C	-0.5052	-3.27801	0.730483				
				H	0.58499	-4.16781	3.334915				
				C	-0.39814	-4.67924	3.41354				
				S	-0.72423	-5.76565	1.993149				
				H	-0.1861	-2.82539	1.678373				
				H	-0.37697	-5.3601	4.289895				
				H	6.554438	5.2728	0.026507				
				H	5.070581	5.594733	0.993833				
				H	4.935082	5.023452	-0.69687				

Methan

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -40.50065953541 Hartree

5	C	3.05E-05	-2.9E-05	-6E-06
	H	1.110028	-4.8E-05	3.7E-06
	H	-0.37004	0.529486	-0.90273
	H	-0.37005	0.517039	0.909895
	H	-0.36997	-1.04645	-0.00717

CN5 HS Komplex 27-28d

Geometrieoptimierung: PBE/SVP
 Single point: B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP
 E = -6115.852166204 Hartree

125	C	-1.99968	0.974692	-3.69918
	C	-0.72989	0.788138	-4.18626
	C	0.073524	0.304459	-3.07898
	C	-1.9648	0.611167	-2.29318
	N	-0.6908	0.219502	-1.93542
	C	-3.0817	0.693049	-1.42896
	C	-3.03274	0.444909	-0.0387
	C	-4.18175	0.54807	0.8452
	C	-3.72451	0.306035	2.113305
	C	-2.30062	0.039631	1.997404
	N	-1.90381	0.119133	0.68204
	C	-1.45156	-0.21773	3.096324
	C	-0.06405	-0.47437	3.0095
	C	0.792523	-0.73045	4.15252
	C	2.045976	-0.98785	3.65486
	C	1.948307	-0.89145	2.208805
	N	0.659762	-0.56335	1.840186
	C	3.036975	-1.09274	1.328787
	C	2.966081	-0.93473	-0.07313
	C	4.090518	-1.1419	-0.97008
	C	3.648341	-0.83783	-2.22996
	C	2.252854	-0.45408	-2.09881
	N	1.854371	-0.53544	-0.78413
	C	1.442187	-0.03736	-3.17796
	H	-4.29901	0.320834	3.04766
	H	-5.20424	0.788429	0.531274
	C	-4.40692	1.051636	-2.03754
	H	-2.88077	1.34535	-4.23693
	H	-0.36634	0.9816	-5.20316
	C	2.08371	0.067521	-4.52432
	H	4.216446	-0.87498	-3.16763
	H	5.09069	-1.47337	-0.6673
	H	2.961374	-1.21314	4.215329
	H	0.479844	-0.71226	5.203887
	C	-2.06719	-0.22312	4.459424
	Ni	-0.07777	-0.44015	-0.0815
	C	4.3431	-1.53245	1.925453
	C	-5.04662	2.307895	-1.82091
	C	-5.05677	0.078356	-2.82837
	C	-6.31703	0.310352	-3.3967
	C	-6.95418	1.54116	-3.17653
	C	-6.321	2.519844	-2.39938
	C	-4.43725	3.403201	-1.01327
	H	-4.55614	-0.89279	-2.98005
	H	-6.80084	-0.47106	-4.00539
	H	-7.9433	1.745366	-3.61865
	H	-6.80946	3.496824	-2.25132
	C	4.445001	-2.8641	2.385335
	C	5.640739	-3.37208	2.912152
	C	5.483826	-0.68072	2.007762
	C	6.682498	-1.21521	2.537912
	C	6.768396	-2.53994	2.985647

Literaturverzeichnis

- [1] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912–2915.
- [2] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Hg., *The Porphyrin Handbook - Synthesis and Organic Chemistry*, Bd. 1, Academic Press, San Diego, Calif.; London **2000**.
- [3] J. Almog, J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. F. Debernardis, R. L. Dyer, J. R. Huff, M. K. Peters, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3589–3601.
- [4] J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6283–6290.
- [5] L. R. Furenid, M. W. Renner, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1634–1635.
- [6] M. W. Renner, L. R. Furenid, K. M. Barkigia, A. Forman, H. K. Shim, D. J. Simpson, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6891–6898.
- [7] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook - Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules*, Bd. 4, Academic Press, San Diego, Calif.; London **2000**.
- [8] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625–627.
- [9] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476–476.
- [10] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145–3149.
- [11] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [12] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.
- [13] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
- [14] J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y. Y. Chuang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 579–587.

- [15] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267–270.
- [16] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808–1812.
- [17] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28951–28960.
- [18] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Hg., *The Porphyrin Handbook - Database of Redox Potentials and Binding Constants*, Bd. 9, Academic Press, San Diego, Calif.; London **2000**.
- [19] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tucek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [20] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17395–17405.
- [21] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [22] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3817–3823.
- [23] G. Heitmann, C. Schütt, J. Gröbner, L. Huber, R. Herges, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11407–11412.
- [24] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629.
- [25] M. L. Shelby, M. W. Mara, L. X. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *277-278*, 291–299.
- [26] Y. Han, H. Fang, H. Jing, H. Sun, H. Lei, W. Lai, R. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5457–5462.
- [27] H. S. Eom, S. C. Jeoung, D. Kim, J.-H. Ha, Y.-R. Kim, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3661–3669.
- [28] S. K. Sharma, A. W. Schaefer, H. Lim, H. Matsumura, P. Moënné-Loccoz, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17421–17430.
- [29] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Hg., *The Porphyrin Handbook - Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, Bd. 3, Academic Press, San Diego, Calif.; London **2000**.
- [30] W. S. Caughey, R. M. Deal, B. D. McLees, J. O. Alben, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1735–1736.

- [31] P. Hambright, *Chem. Commun. (London)* **1967**, 470–471.
- [32] B. D. McLees, W. S. Caughey, *Biochemistry* **1968**, *7*, 642–652.
- [33] C. H. Kirksey, P. Hambright, C. B. Storm, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2141–2144.
- [34] S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnusson, J. N. Phillips, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1024–1028.
- [35] J. F. Kirner, J. Garofalo Jr., W. Robert Scheidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, *11*, 107–112.
- [36] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390–2397.
- [37] D. Kim, Y. O. Su, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3988–3993.
- [38] Y. Song, R. E. Haddad, S.-L. Jia, S. Hok, M. M. Olmstead, D. J. Nurco, N. E. Schore, J. Zhang, J.-G. Ma, K. M. Smith, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C. J. Medforth, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1179–1192.
- [39] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [40] F. R. Longo, M. G. Finarelli, J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 927–931.
- [41] S. G. Kruglik, V. V. Ermolenkov, V. A. Orlovich, P.-Y. Turpin, *Chem. Phys.* **2003**, *286*, 97–108.
- [42] T. La, R. A. Richards, R. S. Lu, R. Bau, G. M. Miskelly, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5632–5640.
- [43] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [44] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358–16368.
- [45] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [46] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, 12476–12478.
- [47] M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.
- [48] F. Hund, *Z. Phys.* **1925**, *33*, 345–371.

- [49] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2006**.
- [50] D. Kim, D. Holten, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 584–589.
- [51] D. Kim, C. Kirmaier, D. Holten, *Chem. Phys.* **1983**, *75*, 305–322.
- [52] E. W. Findsen, K. Alston, J. A. Shelnut, M. R. Ondrias, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4009–4017.
- [53] E. Findsen, J. Shelnut, J. Friedman, M. Ondrias, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 465–471.
- [54] X. Zhang, E. C. Wasinger, A. Z. Muresan, K. Attenkofer, G. Jennings, J. S. Lindsey, L. X. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11736–11742.
- [55] Q. Huang, C. J. Medforth, R. Schweitzer-Stenner, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10493–10502.
- [56] R. E. Haddad, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C. J. Medforth, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253–1268.
- [57] T. S. Rush, P. M. Kozlowski, C. A. Piffat, R. Kumble, M. Z. Zgierski, T. G. Spiro, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5020–5034.
- [58] H. Duval, V. Bulach, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5495–5501.
- [59] S.-L. Jia, W. Jentzen, M. Shang, X.-Z. Song, J.-G. Ma, W. R. Scheidt, J. A. Shelnut, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4402–4412.
- [60] W. Jentzen, E. Unger, X.-Z. Song, S.-L. Jia, I. Turowska-Tyrk, R. Schweitzer-Stenner, W. Dreybrodt, W. R. Scheidt, J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5789–5798.
- [61] S. Gentemann, N. Y. Nelson, L. Jaquinod, D. J. Nurco, S. H. Leung, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1247–1254.
- [62] H. Duval, V. Bulach, J. Fischer, R. Weiss, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1027–1029.
- [63] W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085–11097.
- [64] K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3627–3635.
- [65] J. A. Shelnut, S. A. Majumder, L. D. Sparks, J. D. Hobbs, C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, M. Miura, L. Luo, J. M. E. Quirke, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 523–529.

- [66] J. A. Shelnut, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077–4087.
- [67] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Recent advances in the stereochemistry of metallotetrapyrroles*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1987**, 1–70.
- [68] H. Ryeng, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8099–8103.
- [69] A. K. Wertsching, A. S. Koch, S. G. DiMugno, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3932–3939.
- [70] A. B. J. Parusel, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6371–6374.
- [71] S. G. DiMugno, A. K. Wertsching, C. R. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8279–8280.
- [72] F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, C. Näther, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2019**.
- [73] S. Gazeau, J. Pecaut, J.-C. Marchon, *Chem. Commun.* **2001**, 1644–1645.
- [74] S. N. Terekhov, A. M. Shul'ga, *J. Appl. Spectrosc.* **1999**, *66*, 180–186.
- [75] D. Sahoo, T. Guchhait, S. P. Rath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2016*, 3441–3453.
- [76] J. L. Retsek, S. Gentemann, C. J. Medforth, K. M. Smith, V. S. Chirvony, J. Fajer, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6690–6693.
- [77] M. O. Senge, M. W. Renner, W. W. Kallisch, J. Fajer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 381–385.
- [78] J. A. Shelnut, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31–42.
- [79] X.-Z. Song, W. Jentzen, S.-L. Jia, L. Jaquinod, D. J. Nurco, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12975–12988.
- [80] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592.
- [81] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [82] C. M. Drain, C. Kirmaier, C. J. Medforth, D. J. Nurco, K. M. Smith, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11984–11993.
- [83] M. Ravikanth, D. Reddy, A. Misra, T. K. Chandrashekar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1137–1141.

- [84] J. L. Retsek, C. M. Drain, C. Kirmaier, D. J. Nurco, C. J. Medforth, K. M. Smith, I. V. Sazanovich, V. S. Chirvony, J. Fajer, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9787–9800.
- [85] Z. Zhou, Q. Liu, Z. Yan, G. Long, X. Zhang, C. Cao, R. Jiang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 606–609.
- [86] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Hg., *The Porphyrin Handbook - Theoretical and Physical Characterization*, Bd. 7, Academic Press, San Diego, Calif.; London **2000**.
- [87] M. L. Shelby, P. J. Lestrage, N. E. Jackson, K. Haldrup, M. W. Mara, A. B. Stickrath, D. Zhu, H. Lemke, M. Chollet, B. M. Hoffman, X. Li, L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 8752–8764.
- [88] K. Kruttwig, D. R. Yankelevich, C. Brueggemann, C. Tu, N. L'Etoile, A. Knoesen, A. Y. Louie, *Molecules* **2012**, *17*, 6605–6624.
- [89] L. X. Chen, X. Zhang, E. C. Wasinger, J. V. Lockard, A. B. Stickrath, M. W. Mara, K. Attenkofer, G. Jennings, G. Smolentsev, A. Soldatov, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 642–650.
- [90] L. Campbell, S. Tanaka, S. Mukamel, *Chem. Phys.* **2004**, *299*, 225–231.
- [91] L. X. Chen, W. J. H. Jäger, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, J. P. Hessler, *Science* **2001**, *292*, 262–264.
- [92] J. Rodriguez, D. Holten, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5944–5950.
- [93] J. Oh, H. Yoon, Y. M. Sung, P. Kang, M.-G. Choi, W.-D. Jang, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7053–7061.
- [94] D. Kim, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2099–2100.
- [95] D. Kim, D. Holten, M. Gouterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2793–2798.
- [96] I. Hijazi, T. Roisnel, M. Fourmigué, J. Weiss, B. Boitrel, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3098–3100.
- [97] F. Melin, S. Choua, M. Bernard, P. Turek, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10750–10757.
- [98] E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ethève, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 573–583.
- [99] J. Froidevaux, P. Ochsenbein, M. Bonin, K. Schenk, P. Maltese, J.-P. Gisselbrecht, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12362–12363.

- [100] M. Momenteau, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 659–698.
- [101] K. Sugiyasu, S. Ogi, M. Takeuchi, *Polym. J.* **2014**, *46*, 674–681.
- [102] S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025–1046.
- [103] G. Heitmann, M. Dommaschk, R. Löw, R. Herges, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5228–5231.
- [104] J. A. Wytko, E. Graf, J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1015–1018.
- [105] T. Marx, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *1993*, 1041–1042.
- [106] R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6755–6790.
- [107] A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12359–12378.
- [108] T. P. Wijesekera, J. B. Paine, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1345–1352.
- [109] S. David, B. R. James, D. Dolphin, T. G. Traylor, M. A. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6–14.
- [110] J. Collman, X. Zhang, V. Lee, E. Uffelman, J. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404–1411.
- [111] B. Morgan, D. Dolphin, R. H. Jones, T. Jones, F. W. B. Einstein, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4628–4631.
- [112] A. R. Battersby, W. Howson, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1266–1268.
- [113] J. Brandel, A. Trabolsi, F. Melin, M. Elhabiri, J. Weiss, A.-M. Albrecht-Gary, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9534–9536.
- [114] B. Andrioletti, D. Ricard, B. Boitrel, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1143–1150.
- [115] E. Davoust, R. Granet, P. Krausz, V. Carré, M. Guilloton, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2513–2516.
- [116] P. Ochsenbein, M. Bonin, K. Schenk, J. Froidevaux, J. Wytko, E. Graf, J. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1175–1179.
- [117] E. Rose, A. Lecas, M. Quelquejeu, A. Kossanyi, B. Boitrel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1407–1431.
- [118] N. Ono, H. Kaziro, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3471–3472.

- [119] M. Momenteau, J. Mispelter, B. Loock, E. Bisagni, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 189.
- [120] J. E. Baldwin, M. J. Crossley, T. Klose, E. A. O'Rear, M. K. Peters, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2739.
- [121] J. E. Baldwin, T. Klose, M. Peters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 881–883.
- [122] H. Sun, C. A. Hunter, E. M. Llamas, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1444–1453.
- [123] A. C. Gehrold, T. Bruhn, H. Schneider, U. Radius, G. Bringmann, *Org. Lett.* **2015**, 17, 210–213.
- [124] A. B. Ormond, H. S. Freeman, *Dyes Pigm.* **2013**, 96, 440–448.
- [125] T. Leite, G. Grawe, J. Honorato, B. N. Cunha, O. R. Nascimento, P. S. de Vargas, C. Donatoni, K. T. Oliveira, J. M. S. Lopes, N. M. Barbosa Neto, W. C. Moreira, L. R. Dinelli, A. A. Batista, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 1030–1039.
- [126] T. T. H. Tran, Y.-R. Chang, T. K. A. Hoang, M.-Y. Kuo, Y. O. Su, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 5504–5511.
- [127] P. Betoni Momo, C. Pavani, M. S. Baptista, T. J. Brocksom, K. Thiago de Oliveira, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4536–4547.
- [128] G. Santosh, M. Ravikanth, *Tetrahedron* **2007**, 63, 7833–7844.
- [129] M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, M. Ishikawa, K. Eguchi, T. Kobayashi, Y. Toyoda, S. Tsutsui, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 616–621.
- [130] I. Gupta, M. Ravikanth, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9453–9455.
- [131] D.-F. Shi, R. T. Wheelhouse, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9341–9342.
- [132] P. Bhyrappa, P. Bhavana, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 399–404.
- [133] A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 718, 183–207.
- [134] TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [135] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746–1757.
- [136] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.

- [137] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [138] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [139] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [140] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [141] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [142] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [143] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [144] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [145] A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuczec, M. Studniarek, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rosnagel, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt, M. Gruber, *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *eingereicht*.
- [146] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [147] B. Boitrel, I. Hijazi, T. Roisnel, K. Oohora, T. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7373–7383.
- [148] C.-H. Lee, E. Galoppini, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3692–3704.
- [149] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [150] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [151] T. Neumann, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2017**.
- [152] K. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Science, Amsterdam; New York **1975**.
- [153] R. D. Chambers, C. W. Hall, J. Hutchinson, R. W. Millar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1705–1714.
- [154] C. Féau, E. Klein, P. Kerth, L. Lebeau, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 3033–3045.
- [155] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864–2872.
- [156] F. R. Kooriyaden, S. Sujatha, C. Arunkumar, *Polyhedron* **2017**, *128*, 85–94.

- [157] F. R. Kooriyaden, S. Sujatha, B. Varghese, C. Arunkumar, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *170*, 10–16.
- [158] A. Auger, A. J. Muller, J. C. Swarts, *Dalton Trans.* **2007**, 3623–3633.
- [159] C. B. Nielsen, F. C. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5935–5939.
- [160] G. R. Geier, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11435–11444.
- [161] S. Fox, R. Hudson, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1183–1185.
- [162] A. N. Cammidge, O. Öztürk, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 355–358.
- [163] G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701–711.
- [164] G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 712–718.
- [165] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [166] A. J. Sobral, N. G. Rebanda, M. da Silva, S. H. Lampreia, M. Ramos Silva, A. Beja, J. Paixão, A. M. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3971–3973.
- [167] E. Durantini, *Molecules* **2001**, *6*, 533–539.
- [168] G. R. Geier, J. B. Callinan, P. D. Rao, J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *05*, 810–823.
- [169] 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.
- [170] J.-i. Setsune, M. Hashimoto, K. Shiozawa, J.-y. Hayakawa, T. Ochi, R. Masuda, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1407–1424.
- [171] C.-H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A. A. Bothner-By, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11645–11672.
- [172] K. P. Birin, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9672–9681.
- [173] F. Gutzeit, C. Nather, R. Herges, *Acta Crystallographica Section E* **2019**, *75*, 1180–1184.
- [174] C. Näter, *unpublizierte Ergebnisse* **2019**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [175] X.-Z. Song, L. Jaquinod, W. Jentzen, D. J. Nurco, S.-L. Jia, R. G. Khoury, J.-G. Ma, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. A. Shelnut, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2009–2019.

- [176] P. Maillard, C. Schaeffer, C. Huel, J.-M. Lhoste, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 3285–3296.
- [177] B. Meunier, M. E. De Carvalho, O. Bortolini, M. Momenteau, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 161–164.
- [178] F. A. Walker, M. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5530–5538.
- [179] J. R. Miller, G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3977–3981.
- [180] C. Bornholdt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2008**.
- [181] E. C. A. Ojadi, H. Linschitz, M. Gouterman, R. I. Walter, J. S. Lindsey, R. W. Wagner, P. R. Droupadi, W. Wang, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13192–13197.
- [182] W. Shan, N. Desbois, V. Blondeau-Patissier, M. L. Naitana, V. Quesneau, Y. Rousselin, C. P. Gros, Z. Ou, K. M. Kadish, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12833–12844.
- [183] Y. Fang, P. Bhyrappa, Z. Ou, K. M. Kadish, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 524–532.
- [184] S. Gokulnath, V. Prabhuraja, T. K. Chandrashekar, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3355–3357.
- [185] J. Svenson, H. S. Andersson, S. A. Piletsky, I. A. Nicholls, *J. Mol. Recognit.* **1998**, *11*, 83–86.
- [186] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1044–1053.
- [187] R. G. W. Jinadasa, Y. Fang, S. Kumar, A. J. Osinski, X. Jiang, C. J. Ziegler, K. M. Kadish, H. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12076–12087.
- [188] P. E. Ellis, J. E. Linard, T. Szymanski, R. D. Jones, J. R. Budge, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1889–1896.
- [189] A. V. Hill, *J. Physiol. (Lond.)* **1910**, *40*, 389–403.
- [190] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [191] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim. (Rome)* **2006**, *96*, 29–49.
- [192] Y. Fang, M. O. Senge, E. Van Caemelbecke, K. M. Smith, C. J. Medforth, M. Zhang, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10772–10778.
- [193] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.
- [194] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.

- [195] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139–1161.
- [196] W. S. Caughey, W. Y. Fujimoto, B. P. Johnson, *Biochemistry* **1966**, *5*, 3830–3843.
- [197] M. Gruden, S. Grubišić, A. Coutsolelos, S. Niketić, *J. Mol. Struct.* **2001**, *595*, 209–224.
- [198] D. H. Jeong, D. Kim, D. W. Cho, S. C. Jeung, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 487–493.
- [199] R. Schweitzer-Stenner, C. Lemke, R. Haddad, Y. Qiu, J. A. Shelnut, J. M. E. Quirke, W. Dreybrodt, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6680–6694.
- [200] R. L. Ake, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* **1970**, *17*, 408–416.
- [201] R. F. Pasternack, E. G. Spiro, M. Teach, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 599–606.
- [202] W. A. Kaplan, R. A. Scott, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1283–1285.
- [203] M. Lackinger, W. M. Heckl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 464011–464024.
- [204] R. Xie, Y. Song, L. Wan, H. Yuan, P. Li, X. Xiao, L. Liu, S. Ye, S. Lei, L. Wang, *Anal. Sci.* **2011**, *27*, 129–138.
- [205] M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14054–14055.
- [206] S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan, C. L. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10838–10841.
- [207] R. Otero, F. Rosei, F. Besenbacher, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 497–525.
- [208] S.-W. Hla, *J. Vac. Sci. Technol., B* **2005**, *23*, 1351–1360.
- [209] F. Moresco, *Phys. Rep.* **2004**, *399*, 175–225.
- [210] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 95–102.
- [211] S.-W. Hla, K.-H. Rieder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 307–330.
- [212] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691.
- [213] N. Lorente, R. Rurali, H. Tang, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S1049–S1074.
- [214] W. Ho, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11033–11061.
- [215] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030–1069.

- [216] C. Wäckerlin, J. Nowakowski, S.-X. Liu, M. Jaggi, D. Siewert, J. Girovsky, A. Shchyrba, T. Hählen, A. Kleibert, P. M. Oppeneer, F. Nolting, S. Decurtins, T. A. Jung, N. Ballav, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2404–2408.
- [217] A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950–6953.
- [218] M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536–1538.
- [219] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.
- [220] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, *409*, 683–684.
- [221] Y. Okawa, M. Aono, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2317–2322.
- [222] Y. He, M. Garnica, F. Bischoff, J. Ducke, M.-L. Bocquet, M. Batzill, W. Auwärter, J. V. Barth, *Nat. Chem.* **2016**, *9*, 33–38.
- [223] S. Haq, F. Hanke, M. S. Dyer, M. Persson, P. Iavicoli, D. B. Amabilino, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12031–12039.
- [224] A. Floris, S. Haq, M. In't Veld, D. B. Amabilino, R. Raval, L. Kantorovich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5837–5847.
- [225] J. C. Moreno-López, D. J. Mowbray, A. Pérez Paz, R. C. de Campos Ferreira, A. Ceccatto dos Santos, P. Ayala, A. de Siervo, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3009–3017.
- [226] J. P. Beggan, N. M. Boyle, M. T. Pryce, A. A. Cafolla, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 365602–365609.
- [227] G. Kuang, Q. Zhang, D. Y. Li, X. S. Shang, T. Lin, P. N. Liu, N. Lin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8028–8032.
- [228] A. Saywell, A. S. Browning, P. Rahe, H. L. Anderson, P. H. Beton, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10342–10345.
- [229] A. Franzke, A. Pfaltz, *Synthesis* **2008**, *2008*, 245–252.
- [230] K. Durka, S. Luliński, J. Smętek, M. Dąbrowski, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3023–3032.
- [231] V. A. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 707–716.
- [232] C. Wäckerlin, K. Tarafder, J. Girovsky, J. Nowakowski, T. Hählen, A. Shchyrba, D. Siewert, A. Kleibert, F. Nolting, P. M. Oppeneer, T. A. Jung, N. Ballav, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4568–4571.

- [233] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44–48.
- [234] G. Ranjani, R. Nagarajan, *Org. Lett.* **2017**, 19, 3974–3977.
- [235] K. T. Horak, D. G. VanderVelde, T. Agapie, *Organometallics* **2015**, 34, 4753–4765.
- [236] M. Sathish, J. Chetna, N. Hari Krishna, N. Shankaraiah, A. Alarifi, A. Kamal, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 2159–2165.
- [237] R. Yan, X. Zhou, M. Li, X. Li, X. Kang, X. Liu, X. Huo, G. Huang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 50369–50372.
- [238] B. J. Gallon, R. W. Kojima, R. B. Kaner, P. L. Diaconescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7251–7254.
- [239] A. Ghosh, R. J. Butcher, S. M. Mobin, M. Ravikanth, *Acta Cryst. E* **2010**, 66, o1160–o1161.
- [240] E. Borowska, K. Durka, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2208–2218.
- [241] 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.
- [242] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, 71, 3–8.
- [243] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, 71, 3–8.