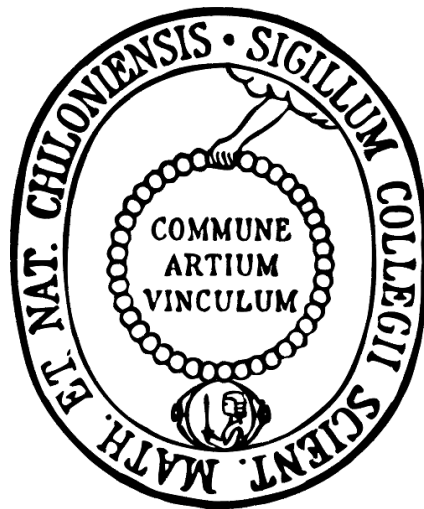


Azimutale Rotoren auf Goldoberflächen



Dissertation

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

vorgelegt von
Franziska Laura Otte

Kiel
2012

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Korreferent: Prof. Dr. A. Staubitz

Tag der mündlichen Prüfung: 24.08.2012

Zum Druck genehmigt: 24.08.2012

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von
September 2009 bis Juli 2012
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation im
Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“.

Hiermit erkläre ich, Franziska Laura Otte, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet worden. Die Arbeit wurde unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde noch kein früherer Promotionsversuch von mir unternommen.

Kiel, den 10.07.2012

Franziska Laura Otte

Danksagung

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Überlassung dieses überaus interessanten Themas, seine Bemühungen um den Fortgang dieser Arbeit sowie den hilfreichen Anregungen und Diskussionen. Zudem danke ich ihm sehr für die durchgeführten Rechnungen und die optimalen Arbeitsbedingungen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Olaf Magnussen, im Besonderen Sonja Kuhn und Frauke Claußen danke ich für die Aufnahme der STM-Bilder. Dr. Ulrich Jung danke ich für die SERS-Messungen und für die Zusammenstellung der Daten. Zudem bedanke ich mich bei dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Richard Berndt, besonders bei Kristof Buchmann und Nadine Hauptmann für die UHV-STM- und STS-Messungen.

Dem gesamten technischen Personal danke ich für die Bereitstellung der Chemikalien und für die Messung zahlreicher NMR-, Massenspektren und Elementaranalysen.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Meinem Labor danke ich für eine sehr schöne Zeit, viele unterhaltsame Diskussionen und Anregungen und ein sehr angenehmes Arbeitsklima. Insbesondere Anika Gehl, Michelle Holz, Marscha Ried und Sandra Ulrich seien für die zahlreichen lustigen Aktivitäten und vor allem die perfekten Dinner gedankt. Bei Sandra Ulrich bedanke ich mich zudem für das Überlassen einer synthetisierten Chemikalie und bei Christian Schütt für die Durchführung der Rechnungen. Den beiden und Dr. Torsten Winkler danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

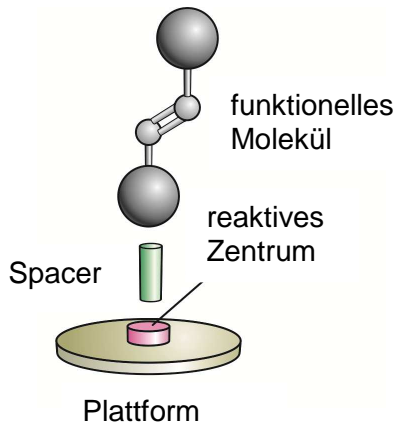
Sonja Broszat, Zuzanna Chomicz und Bettina Schwager danke ich für das stets offene Ohr und den entlastenden Austausch.

Meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern danke ich recht herzlich. Sie unterstützten mich zu jeder Zeit. Ich danke meiner Schwester Christina Robenek und meinem Bruder Fabian Otte, die mir stets mit hilfreichen Anregungen zur Lösung mathematischer und physikalischer Fragestellungen zur Seite standen.

Meinem Freund Christian Lohse danke ich ganz besonders für seine liebevolle Unterstützung, seine große Geduld und für die willkommene Ablenkung während des Entstehens dieser Arbeit.

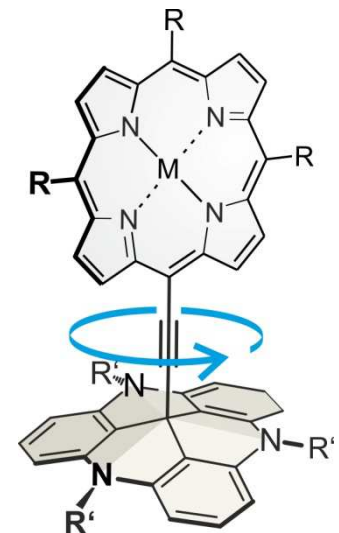
Kurzdarstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden azimutale Rotoren auf der Basis von porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen synthetisiert und ihre Anordnung auf Au(111)-Oberflächen mittels STM untersucht.



Zur Fixierung der Moleküle auf der Oberfläche wurde das Plattform-Konzept verwendet, welches bereits die Deponierung azobenzolfunktionalisierter Plattformen auf der Au(111)-Oberfläche in hochgeordneten Monolagen ermöglichte. Das Konzept bietet zusätzlich zur senkrechten Fixierung des funktionellen Moleküls den Erhalt der freien Drehbarkeit.

Orientiert an diesem Konzept wurden als funktionelle Moleküle Porphyrine verwendet. Porphyrine wurden bisher überwiegend liegend oder verkippt über Thiol-Anker auf Goldoberflächen adsorbiert. Mittels des Plattform-Konzepts wurden Porphyrine synthetisiert, die senkrecht auf Au(111)-Oberflächen stehen und frei um ihre senkrechte Achse rotierbar sind. Es wurden verschiedene Arten von porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen hergestellt, die sich in ihrer Größe oder dem koordinierten Metallion unterscheiden.

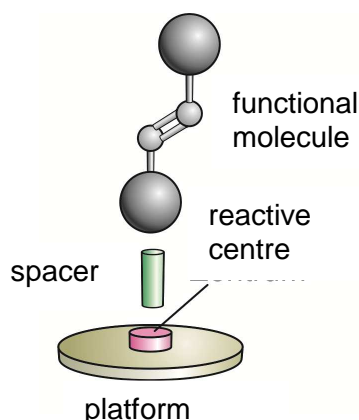


Die Anordnung der Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche konnte mittels STM sowie UHV-STM untersucht werden. Ebenso wurde SERS und auch STS an den Molekülen durchgeführt. STM-Untersuchungen zeigten die Bildung von Monolagen. Mittels SERS und STS konnte bestätigt werden, dass die Moleküle intakt sind.

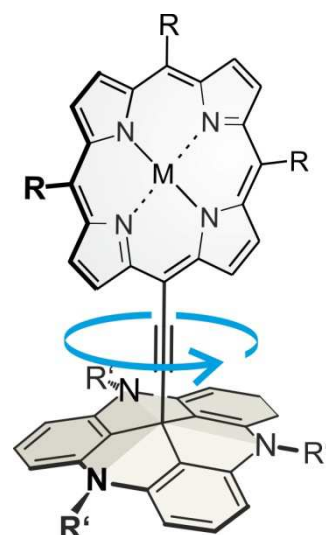
Fernziel der porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen ist die Ausrichtung im Magnetfeld. Monolagen aus porphyrinfunktionalisierten TATAs sind für die Ausrichtung durch ein externes Magnetfeld prädestiniert, da Porphyrine auf Grund des aromatischen Ringstroms entlang der [18]-Annulen-Peripherie eine große anisotrope diamagnetische Suszeptibilität besitzen.

Abstract

In the course of this thesis azimuthal rotors were synthesized which consist of porphyrin functionalized TATA platforms. The arrangement on the Au (111) surfaces was examined by STM.



Based on this concept porphyrins have been used as functional molecules. Previously, porphyrins have been adsorbed predominantly lying flat on a gold surface or planar or tilted via anchoring thiol groups. Using the platform concept porphyrins were synthesized, which are perpendicular to the Au (111) surface, and freely rotatable about their vertical axis. Various kinds of porphyrin TATA platforms were synthesized. They are differing in size or the coordinated metalion.



The arrangement of the molecules on the Au (111) surface was investigated by STM and UHV-STM. Additionally, SERS and STS were performed on the molecules. STM studies showed the formation of monolayers. Using SERS and STS, it could be confirmed that the molecules are intact.

Future applications of porphyrin functionalized TATA platforms include their alignment in a magnetic field. Due to the aromatic ring current along the [18] annulen periphery porphyrins exhibit large anisotropic diamagnetic susceptibilities. Hence monolayers of porphyrin TATA platforms could be oriented in an external magnetic field.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Molekulare Motoren und Maschinen	1
1.2	Azimutale und altitudinale molekulare Rotoren auf Oberflächen	1
1.3	Ausrichtung von diamagnetischen Molekülen in Magnetfeldern.....	6
1.4	Porphyrine auf Oberflächen	6
1.5	Das Plattform-Konzept.....	7
2	Aufgabenstellung.....	9
3	Porphyrine als azimutale Rotoren	13
3.1	Porphyrine	13
3.1.1	Allgemeine Eigenschaften von Porphyrinen.....	13
3.1.2	Synthetische Darstellung von Porphyrinen	16
3.1.3	Synthetische Darstellung von Porphin (3)	22
3.2	Durchgeführte Synthesen zur Darstellung der Porphyrine	24
3.2.1	Synthesestrategie A: Geplante Synthese von 5-Trimethylsilylporphyrin (14) ausgehend von Porphin (3)	26
3.2.2	Synthesestrategie B: 2+2-Kondensationsreaktion zur Synthese von 5-Trimethylsilylethynylporphin (14) und 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15)	30
3.2.3	Synthesestrategie C: Synthese von 5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrin (16).....	35
4	Plattformen	41
4.1	Triangulene als molekulare Plattformen	41
4.2	Synthese der Plattformen.....	43
5	Porphyrinfunktionalisierte Plattformen.....	47
5.1	Synthese von porphyrinfunktionalisierten Plattformen.....	47
5.2	Synthese von zinkporphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen	49

5.3	Synthese von geladenen porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen	51
5.4	Synthese der porphyrinfunktionalisierten DEA-TOTA-Plattform	54
6	Selbstorganisierende Monolagen und deren Analytik	57
6.1	Analytik von SAMs	57
6.2	Oberflächenanalytik der porphyrinfunktionalisierten Plattformen	60
6.2.1	STM-Ergebnisse	61
6.2.1.1	STM-Ergebnisse von ZnPor-TATA 48	62
6.2.1.2	STM-Ergebnisse von ZnPh ₃ Por-TATA 47	62
6.2.2	Oberflächenverstärkte Raman-Streuung.....	64
6.2.3	UHV-STM.....	66
6.2.3.1	UHV-STM von ZnPor-TATA 48	67
6.2.3.2	UHV-STM von ZnPh ₃ Por-TATA 47	69
6.3	STS von ZnPor-TATA 48 und ZnPh ₃ Por-TATA 47	71
7	Magnetismus	75
7.1	Diamagnetismus und Paramagnetismus	75
7.2	Porphyrine als diamagnetische Materialien und deren Ausrichtung ..	76
8	Zusammenfassung und Ausblick	79
9	Experimenteller Teil	87
9.1	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	87
9.2	Chromatographie	88
9.3	Verwendete Geräte zur Analytik.....	88
9.3.1	Schmelzpunkte.....	88
9.3.2	NMR-Spektren	89
9.3.3	Massenspektren.....	89
9.3.4	IR-Spektren.....	89
9.3.5	UV-Vis-Spektren	90
9.3.1	Elementaranalysen	90
9.3.2	Spritzenpumpe	90
9.3.3	Ultraschallgerät	90

9.3.4	STM	90
9.4	Synthese der Vorstufen für die Darstellung von Porphin (3)	91
9.4.1	Synthese von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (10) ^[119]	91
9.4.2	Synthese von 2,5-Bis(2'-pyrrolylmethyl)pyrrol (11) ^[107]	92
9.4.3	Synthese von 5,10,15,20-Tetra(<i>tert</i> -butyl)porphyrin (12) ^[111]	93
9.5	Synthese von Porphin (3)	94
9.5.1	Variante 1 ^[106]	94
9.5.2	Variante 2 ^[107]	94
9.6	Synthese der Dipyrromethane	96
9.6.1	Synthese von 2,2'-Dipyrromethan (25) ^[130]	96
9.6.2	Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (21) ^[125]	97
9.7	Synthese der Porphyrine und deren Metallkomplexe	99
9.7.1	Synthese von 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (14)	99
9.7.2	Synthese von (5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (46)	101
9.7.3	Synthese von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15)	103
9.7.4	Synthese von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (45)	108
9.7.5	Synthese von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (50)	109
9.7.6	Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin (28) ^[137]	111
9.7.7	Synthese von 10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (30)	112
9.7.8	Synthese von (10-Brom-5,15-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (32)	114
9.7.9	Synthese von (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (27)	116
9.8	Synthese der Plattform	120
9.8.1	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (1) ^[140]	120
9.9	Synthese von porphyrinfunktionalisierten Plattformen	122
9.9.1	Synthese von [5-(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (43)	122
9.9.2	Synthese von {5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (47)	123

9.9.3	Synthese von {5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II) (48)	125
9.9.4	Synthese von {5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (49).....	127
9.9.5	Synthese von {5-[(4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (52).....	129
9.9.6	Synthese von {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53)	131
10	Anhang	133
10.1	Abkürzungsverzeichnis	133
10.2	UV-Vis-Messungen.....	135
10.2.1	5-Trimethylsilylethinylporphyrin (14).....	135
10.2.1	(5-Trimethylsilylethinylporphyrinato)-Zink(II) (46).....	136
10.2.1	5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15).....	137
10.2.1	(5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (45)	138
10.2.2	(5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (50)	139
10.2.3	(5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethinylzinkporphyrinato)-Zink(II) (27)	140
10.2.4	{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (43).....	141
10.2.5	{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II) (48).....	142
10.2.6	{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (49)	143
10.2.7	{5-[(4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (52)	144
10.2.8	{5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53)	145
10.3	Rechnungen	146
10.4	Molekülindex.....	198
11	Literaturverzeichnis.....	207
12	Lebenslauf.....	219

1 Einleitung

1.1 Molekulare Motoren und Maschinen

Es gibt eine Vielzahl faszinierender Molekülsysteme, deren Aufgabe es sein soll, eine natürliche Funktionsweise zu imitieren. Das Design von molekularen Maschinen und Motoren ist ein lang ersehntes Ziel der Supramolekularen Chemie. Anwendung sollen diese in elektronischen Bauteilen und Devices finden. Von besonderem Interesse sind molekulare Maschinen und Motoren, die eine mechanische Bewegung ausüben können.^[1-6] In der Natur finden sich molekulare Motoren mit rotierenden Teilen, also molekulare Rotoren z. B. in Cilien,^[7] die einen hydrodynamischen Fluss erzeugen, oder auch in der Fortbewegung von Bakterien, die einen Flagellar-Motor (rotierend) verwenden.^[8] Es ist bereits eine große Anzahl an synthetisch dargestellten Systemen bekannt, z. B. molekulare Pinzetten,^[9] Propeller,^[10] Schalter,^[11] Muskeln^[12] und Rotoren.^[13-15]

Molekulare Motoren und Maschinen können verwendet werden, um Licht oder chemische Energie in eine richtungsabhängige Rotations- oder lineare Bewegung umzuwandeln.^[1]

Viele der genannten Systeme konnten bisher nur in Lösung angewendet werden und ermöglichen somit nur statistisch verteilte Bewegungen.^[1,14-16] Um einen gerichteten Bewegungsablauf realisieren zu können, müssen die Moleküle auf einer Oberfläche verankert werden.^[3,17,18]

Im Folgenden werden die bereits veröffentlichten Ergebnisse zu molekularen Rotoren auf Oberflächen beschrieben.

1.2 Azimutale und altitudinale molekulare Rotoren auf Oberflächen

Molekulare Rotoren auf Oberflächen können azimutal oder altitudinal zur Oberfläche rotieren. Bei einem azimutalen Rotor verläuft die Rotationsachse senkrecht zur Oberfläche, während sie bei einem altitudinalen Rotor parallel zur Oberfläche verläuft (Abb.1.1).^[19] Die Modellsysteme sind aufgebaut aus einem Rotor, der die eigentliche Bewegung ausführt, und einem Stator, durch den das Molekül auf der Oberfläche fixiert wird.^[18] Die Bewegung von Rotoren kann durch äußere Felder induziert werden.

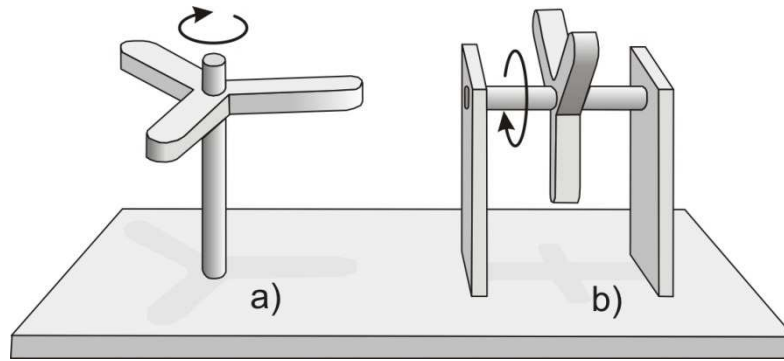


Abb. 1.1: Schematische Darstellung eines a) azimutalen und b) altitudinalen molekularen Rotors auf einer Oberfläche.^[19]

Zwei altitudinale molekulare Rotoren auf Au(111)-Oberflächen, bei denen die Achsen parallel zur Oberfläche verlaufen, wurden bereits 2004 von MICHL *et al.* dargestellt.^[20-22] Der eine Rotor enthält eine unpolare, rotierbare und der andere eine dipolare, rotierbare Gruppe. Der dipolare Rotor ist in Abb. 1.2 dargestellt. Die Verbindung mit der Oberfläche erfolgt über die Substituenten an den Cyclopentadienylingen.^[5] Der unpolare Rotor ähnelt diesem, enthält aber als rotierbare Gruppe einen unpolaren Pyrenring.

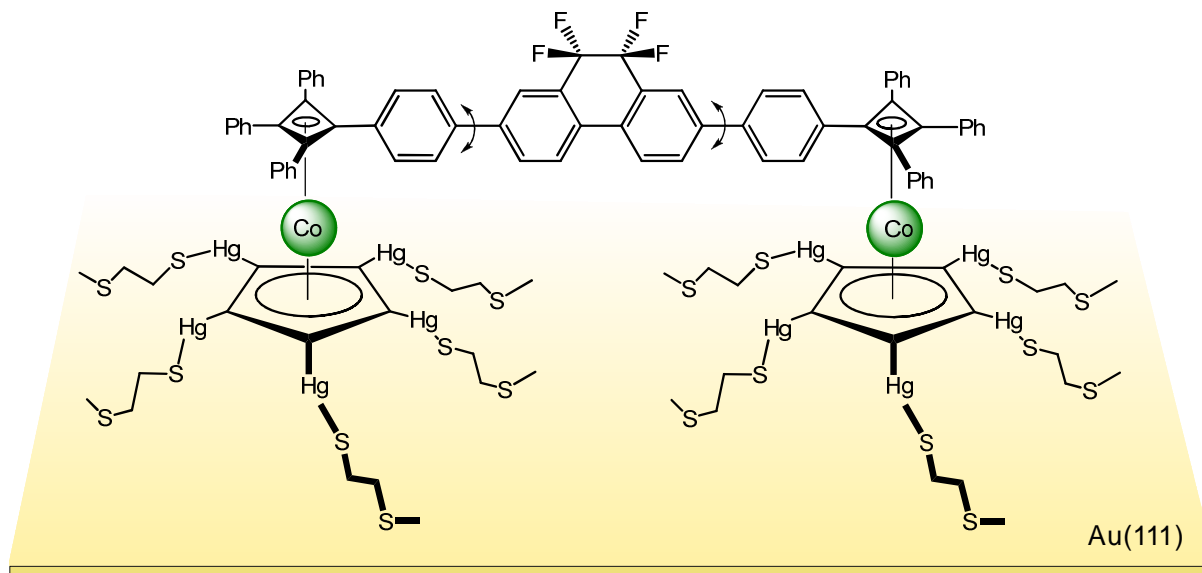


Abb. 1.2: Dargestellt ist der altitudinale Rotor mit einer dipolaren, rotierbaren Gruppe.^[5]

Eine Änderung der Orientierung, d. h. eine Ausrichtung, konnte bei dem dipolaren Rotor durch ein von der STM-Spitze induziertes elektrisches Feld erreicht werden.

Der unpolare Rotor war nicht orientierbar. Die auf der Au(111)-Oberfläche deponierten Rotoren wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM), und auch mit Kleinwinkel-Infrarot (IR)-Spektroskopie charakterisiert.^[20,23] Die Autoren haben bereits erste Schritte zur Synthese selbstorganisierender altitudinaler Rotoren unternommen, konnten dieses Konzept jedoch noch nicht vollständig realisieren.^[24,25]

FERINGA *et al.* leisteten schon 1999 Vorarbeiten zur Synthese von azimutalen molekularen Rotoren.^[15] 2005 entwickelten sie azimutale, lichtgetriebene unidirektionale Rotoren in Lösung, welche über Thiol-Anker an Goldnanopartikel gebunden waren.^[26-28] Im Jahre 2007 verankerten sie den Rotor auf einer Quarzoberfläche.^[29] 2010 gelang ihnen die einseitige Rotationsbewegung von lichtgetriebenen, drehbaren, molekularen Motoren in selbstorganisierenden Monolagen auf einer Goldoberfläche. Sie präparierten Monolagen auf einem semi-transparenten Goldfilm, welcher auf einer Quarzoberflächen deponiert war.^[3,30] Der von FERINGA *et al.* synthetisierte „Thiol-Rotor“ ist in Abb. 1.3 dargestellt; er besteht aus einem Rotor, der über eine Achse an einen Stator befestigt ist, der wiederum über zwei Anker an eine Goldoberfläche gebunden ist.^[30] Als Rotationseinheit wurde ein chirales, helikales Alken, welches über zwei Alkylthiole an die Oberfläche gebunden wurde, verwendet. Die 360°-Rotation erfolgt um eine C=C-Bindung und beinhaltet vier Isomerisierungsstufen, die durch ultraviolettes Licht oder eine Änderung in der Temperatur im System aktiviert werden (Abb. 1.3). Die Anwesenheit von zwei chiralen Zentren ist wichtig, um eine Rotation detektieren zu können. Der Stator, der durch zwei Alkylthiol-Anker dargestellt ist, soll eine unkontrollierbare thermische Rotation des gesamten Systems verhindern.

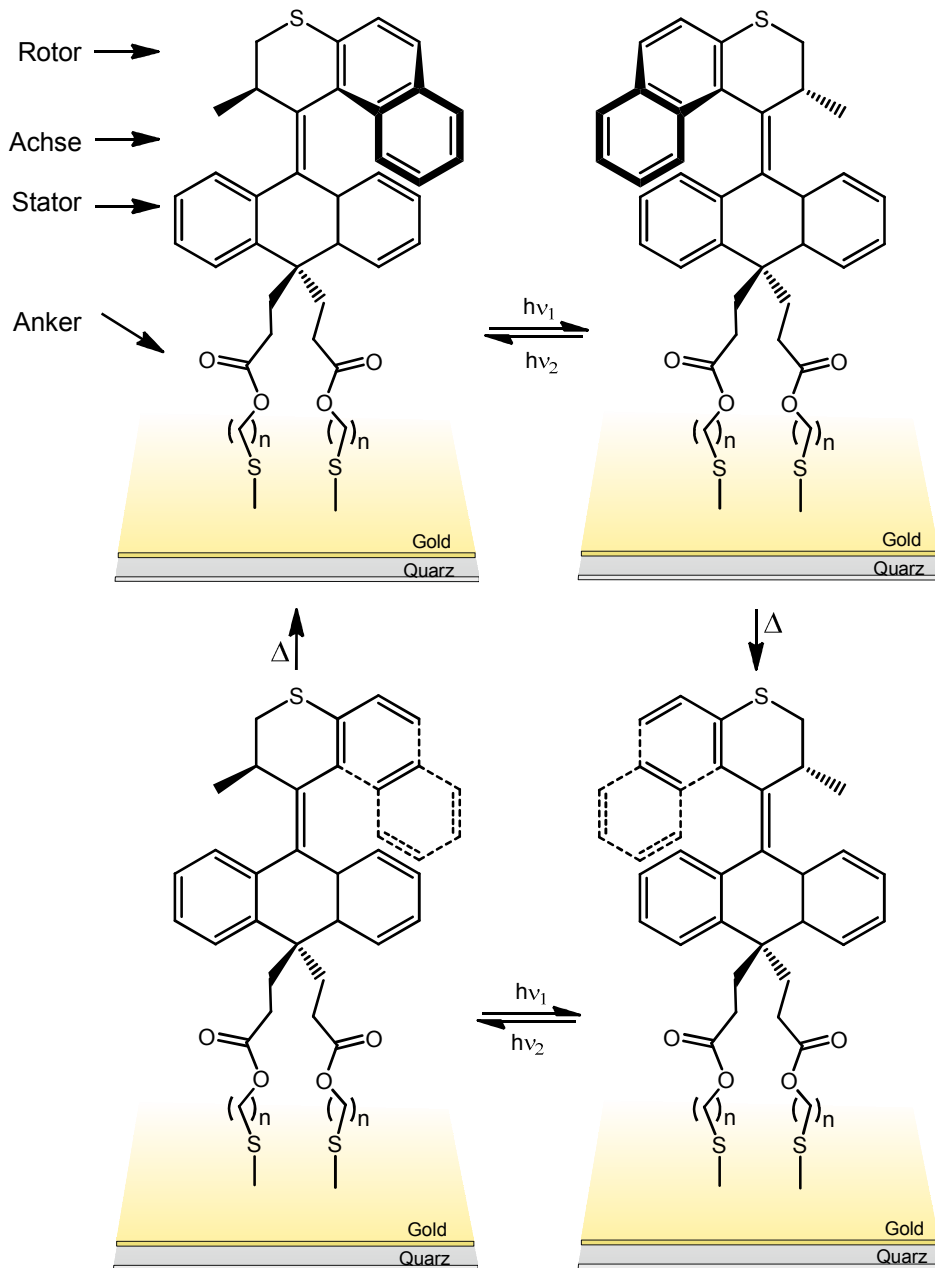


Abb. 1.3: Dargestellt sind die vier Isomerisierungsstufen des „Thiol-Rotors“ und deren Aktivierungsmöglichkeiten.^[30]

Mittels Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) wurde nachgewiesen, dass die photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung der C=C-Doppelbindung eine gerichtete 360°-Rotation des Propellers bewirkt.^[30]

Ein weiteres Modellsystem zur Realisierung eines azimutalen Rotors wurde 2003 von TOUR *et al.* synthetisiert.^[31] Das Zielmolekül sollte auch über Thiolgruppen kovalent an die Au(111)-Oberfläche gebunden werden. Auf Grund der Geometrie des Moleküls besitzt der Rotor nach TOUR *et al.* auf der Oberfläche keine Translationsfreiheitsgrade mehr.^[31] Der obere Teil des Moleküls sollte dann auf Grund seines inhärenten Dipolmomentes induziert durch ein äußeres elektrisches Feld über die senkrecht zur Oberfläche stehende Dreifachbindung rotieren können. Außer der Synthese wurden bisher keine Ergebnisse zur feldgetriebenen Bewegung veröffentlicht.^[31]

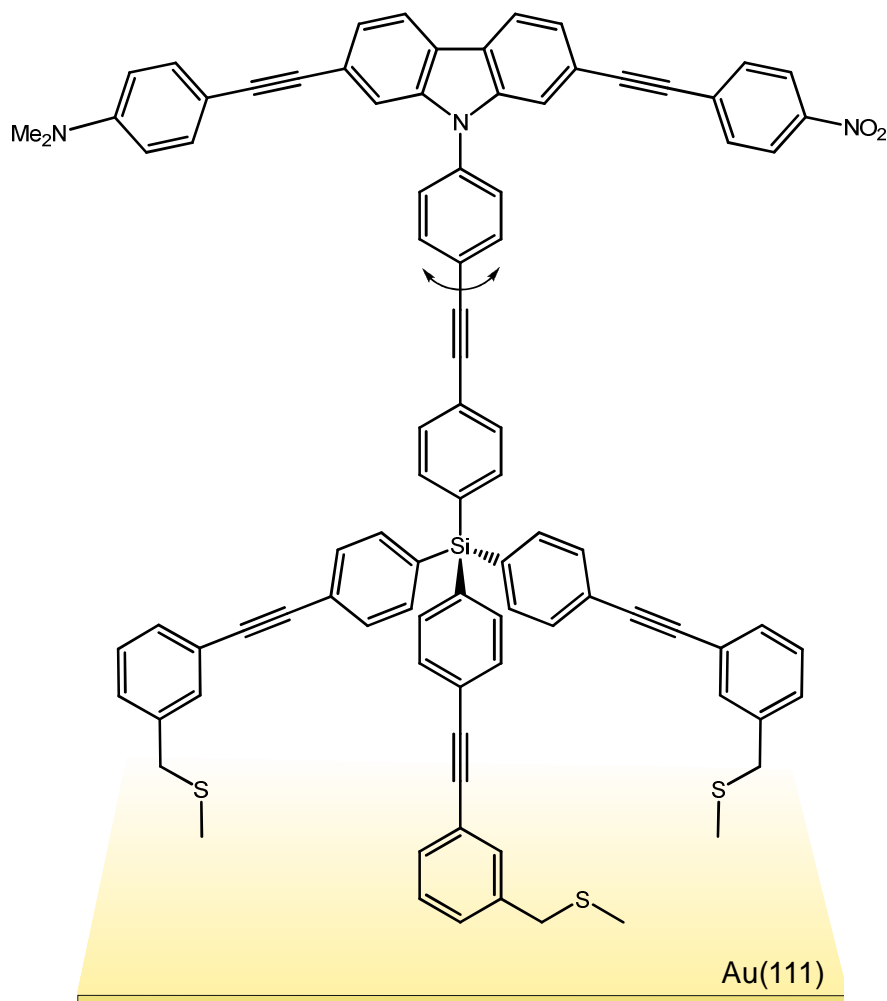


Abb. 1.4: Der gezielt für die Anheftung an Goldoberflächen entworfene dipolare Rotor.^[31]

Azimutale Rotoren, die senkrecht auf einer Oberfläche stehen und durch ein externes Magnetfeld ausgerichtet werden können, sind bisher nicht bekannt.

1.3 Ausrichtung von diamagnetischen Molekülen in Magnetfeldern

Die Ausrichtung von Molekülen mit diamagnetischer Anisotropie in Magnetfeldern ist seit Faraday bekannt.^[32,33] Um diamagnetische Moleküle im Magnetfeld auszurichten, sind hohe Magnetfeldstärken von circa 10 Tesla nötig. Die induzierte Magnetisierung ist proportional zu der angelegten Feldstärke H und der diamagnetischen Suszeptibilität χ . Die diamagnetische Suszeptibilität befindet sich in den Größenordnungen von 10^{-4} bis 10^{-6} .^[32,34] Wenn ein magnetisches Moment auf Moleküle mit diamagnetischer Anisotropie wirkt, kommt es zur Rotation.^[32] Die diamagnetische Suszeptibilität ist bei aromatischen Molekülen mit konjugierten π -Elektronen wie Benzol, Porphyrinen oder auch Phthalocyaninen durch den induzierten Ringstrom besonders groß und richtungsabhängig.^[40,35] Daher können aromatische Systeme gezielt parallel zum angelegten Feld ausgerichtet werden. Es sind mehrere Beispiele, unter anderem die Ausrichtung von biologischen Membranen,^[36] Phthalocyanin-Aggregaten,^[37] in Polymeren und Kohlenstoff-nanoröhren-Polymerkompositen bekannt.^[38] Allerdings befinden sich diese Systeme entweder alle im flüssigkristallinen Zustand oder im Festkörper.

Optimal wäre eine Kombination: Zum einen Moleküle wie Porphyrine, die durch ihre cyclisch konjugierte [18]-Annulen-Peripherie eine hohe und stark anisotrope, diamagnetische Suszeptibilität besitzen und zum anderen die senkrechte Anbindung auf Oberflächen, um die Moleküle gezielt auszurichten.^[39,40]

1.4 Porphyrine auf Oberflächen

Porphyrene wurden bisher überwiegend planparallel auf Oberflächen adsorbiert. Viele Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Adsorption von Porphyrinen auf Oberflächen.^[41-45] UOSAKI *et al.* versuchten, unterschiedlich thiolderivatisierte Zinkporphyrine über Thiol-Anker auf Goldoberflächen zu befestigen. Mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) konnte ermittelt werden, dass die Porphyrine mit einer Thiolgruppe an einer der vier *meso*-Positionen verkippt auf der Goldoberfläche und die vollständig substituierten Porphyrine planparallel adsorbiert waren.^[46]

Auch BATTEAS *et al.* synthetisierten 2008 thiolgebundene Porphyrine und adsorbierten sie auf Goldoberflächen. Sie präparierten gemischte selbstorganisierende Monoschichten aus Dodecanthiol und einem Tripyridylporphyrin,

welches über einen perfluorierten Phenylring an ein Thiol gebunden ist. Die Oberflächenstruktur und elektronischen Eigenschaften der gemischten Monoschicht wurden mittels Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM), sowie Fourier-Transformations-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (FT-IRRAS) und XPS untersucht. Aus den spektroskopischen Daten wurde geschlussfolgert, dass sich die funktionalisierten Porphyrine in den Defektstellen der Dodecanthiol-SAMs in Domänen von 2-6 nm anlagern und homogene gemischte Schichten somit nicht erfolgreich präpariert werden konnten.^[47]

1.5 Das Plattform-Konzept

Zum Aufbau funktionalisierter Oberflächen in geordneten Monolagen eignet sich das von KUBITSCHKE *et al.* entwickelte, modulare Plattform-Konzept.^[48,49] Dieses besteht aus einer molekularen Plattform, einem drehbaren Spacer und einem funktionellen Molekül. Als molekulare Plattform dient ein Triazatriangulenium (TATA), als Spacer eine Ethinyleinheit und als funktionelles Molekül wurden hauptsächlich Azobenzolderivate verwendet.^[50]

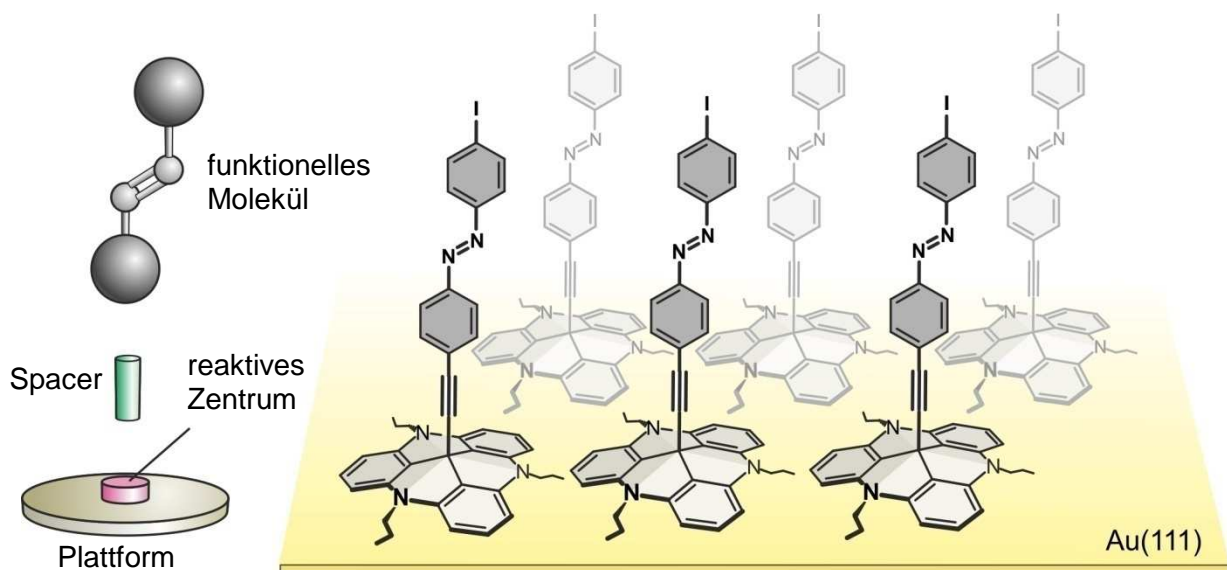


Abb. 1.5: Dargestellt ist links das modulare Plattformkonzept und rechts eine Monolage azobenzolfunktionalisierter TATA-Moleküle auf einer Au(111)-Oberfläche.^[48,49]

Die reinen TATA-Plattformen und auch die funktionalisierten Derivate bilden auf der Au(111)-Oberfläche homogen geordnete Monolagen aus.^[48,51]

Zudem ist eine senkrechte Fixierung des funktionellen Moleküls unter Erhalt der freien Drehbarkeit gegeben. Durch Variation der Seitenketten ist der Abstand der Plattformen auf der Oberfläche zueinander einstellbar.^[48,49,51] Somit ist für die verwendeten Azobenzoleinheiten im Gegensatz zu thiolbasierten Azobenzoleinheiten^[52] auf der Oberfläche genügend Freiraum für den Schaltprozess mit ultraviolettem (UV)-Licht der Wellenlänge 365 nm von der thermodynamisch stabileren *trans*-Form in die *cis*-Form vorhanden. Die Rückisomerisierung erfolgt mit 440 nm oder thermisch.^[53,54] Der Schaltprozess der azobenzolfunktionalisierten TATAs auf der Au(111)-Oberfläche konnte bereits mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (engl. surface plasmon resonance, SPR) und Cyclovoltammetrie (CV) nachgewiesen werden.^[49] Mittlerweile konnten auch andere Funktionalitäten mittels des Plattformkonzeptes auf Au(111)-Oberflächen aufgebracht werden.^[55,56]

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten molekulare azimutale Rotoren auf Basis von porphyrinfunktionalisierten TATA-Systemen synthetisch dargestellt werden und deren Anordnung auf der Au(111)-Oberfläche mittels STM untersucht werden. Als Fernziel sollten diese über ein externes Magnetfeld ausgerichtet werden.

Zur Darstellung frei drehbarer, azimutaler Rotoren sollte sich an dem modularen Plattformkonzept nach KUBITSCHKE *et al.* orientiert werden. Dieses erlaubt die Präparation von funktionellen Molekülen in hochgeordneten Monoschichten.^[49,50]

Porphyrine als Rotoren besitzen eine große anisotrope diamagnetische Suszeptibilität, die aus dem Ringstrom in der großen [18]-Annulen-Peripherie resultiert.^[35] Um ein einzelnes Molekül im Magnetfeld auszurichten, sind die praktisch erreichbaren Feldstärken zu gering; deshalb sollten unterschiedliche *meso*-funktionalisierte Porphyrin-TATA-Systeme synthetisiert werden, um die zur Ausrichtung benötigten Feldstärken durch kooperative Effekte zwischen den adsorbierten Molekülen zu reduzieren. Aufgabe war es, drei Arten von azimutalen Rotoren zu synthetisieren (Abb. 2.1).

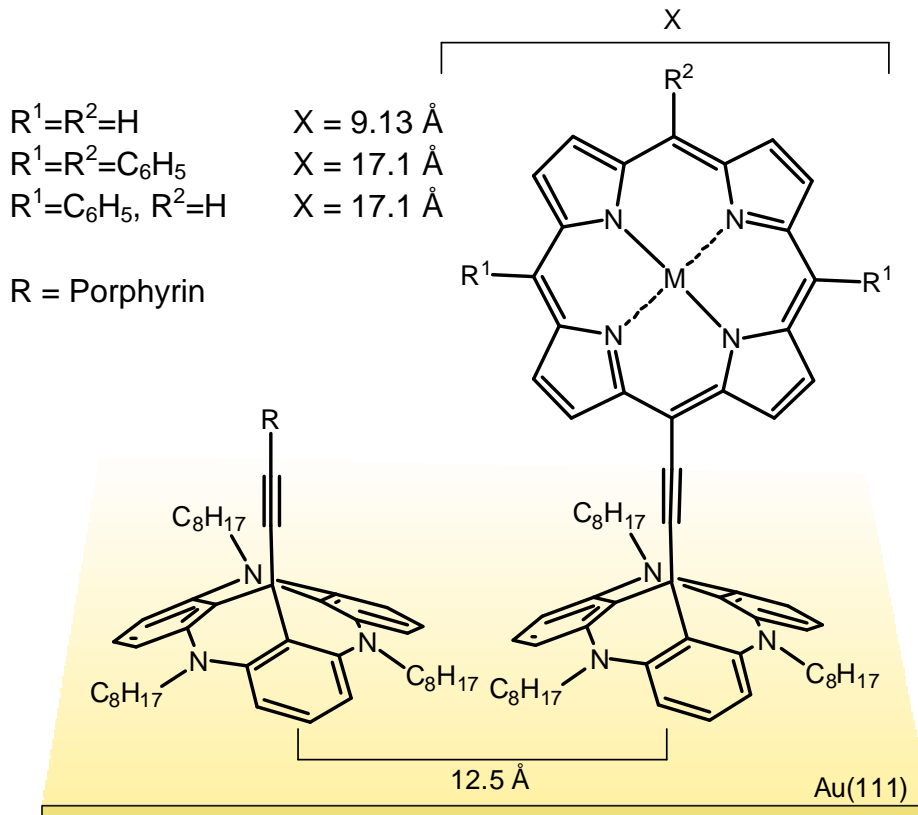


Abb. 2.1: Dargestellt sind drei Arten der porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen mit Angabe der Breite und der Abstand zur nächsten TATA-Plattform auf der Au(111)-Oberfläche.

Mit $R^1=R^2=H$ hat der Porphyrinring eine Breite von 9.13 Å. Die Octyl-TATA-Plattform **1** weist auf der Au(111)-Oberfläche eine Gitterkonstante von 12.5 Å auf, somit wäre eine Drehung ohne sterische Wechselwirkung möglich. Porphyrin-TATAs mit $R^1=R^2=Phenyl$ besitzen eine Breite von 17.1 Å, demnach wäre die freie Drehbarkeit auf Grund sterischer Hinderungen in diesem System nicht möglich. Sie würden sich ineinander verhaken und als Folge würde eine mechanische Kopplung der Drehung der Einzelmoleküle untereinander eintreten. Dieser kooperative Effekt resultiert in einer Summierung der individuellen Suszeptibilitätsbeiträge der Einzelmoleküle. Durch die gekoppelte Rotation sollte sich eine der drei symmetrieäquivalenten Vorzugsorientierungen in der hexagonalen Packung einstellen, die in Abb. 2.2 dargestellt sind.

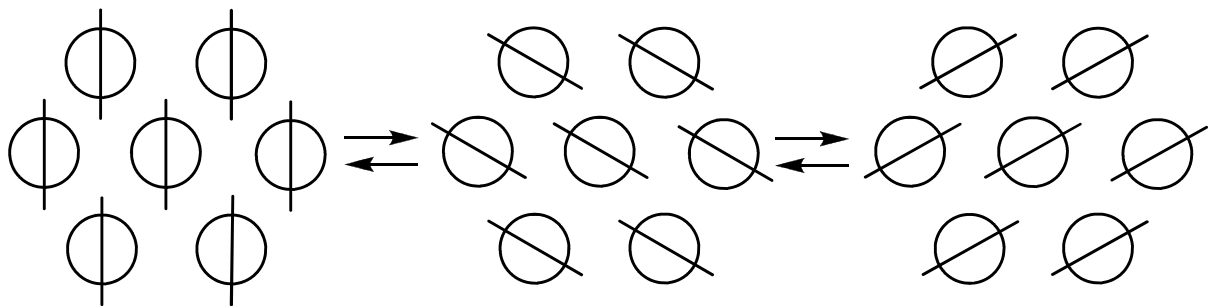


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Vorzugsorientierungen in der hexagonalen Packung.

Eine Kombination aus beiden Systemen mit $R^1=Phenyl$, $R^2=H$, weist eine identische Breite von 17.1 Å auf, trägt jedoch auf der Molekülspitze lediglich ein Proton. Dieses Molekül würde sich für STM-Untersuchungen besonders gut eignen, da es sich mit seinen Nachbarn verhaken sollte, aber durch das Proton an der Molekülspitze nicht so hoch ist und damit einen Elektronenfluss direkt in den Porphyrinring erlaubt. Bei STM-Untersuchungen sollte dadurch die Orientierung der Porphyrine auf der Oberfläche besser aufgelöst sein.

Für diese drei beschriebenen Zielverbindungen und deren Anordnung auf einer Oberfläche wurden Modellrechnungen auf semiempirischem Niveau (PM3) mit Gaussian09^[57] durchgeführt.^[58] Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 2.3 dargestellt.

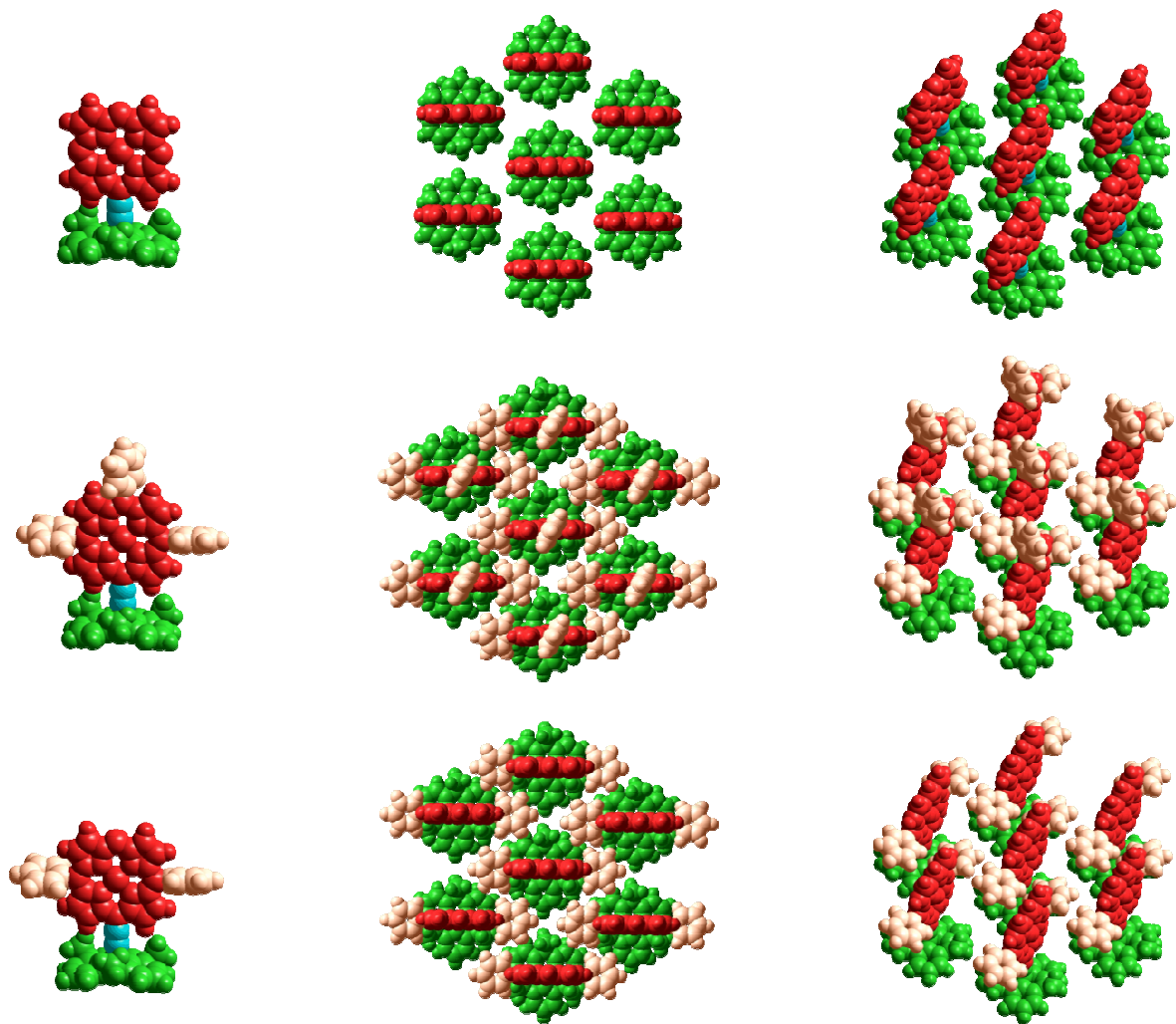


Abb. 2.3: Dargestellt sind die berechneten porphyrinfunktionalisierten TATAs und deren Anordnung auf einer Oberfläche.^[58] Die roten Areale illustrieren den Porphyrinring, die grünen die Plattform, die blauen den Spacer und die rosafarbenen die Phenylringe. Links sind die Modellsysteme, mittig die Draufsicht und rechts die Seitenansicht der Anordnung dargestellt.

Wie bereits erwähnt, bilden die Azo-TATA-Systeme von KUBITSCHKE *et al.* große und wohlgeordnete Domänen von mehr als 100 mal 100 Molekülen aus.^[48,49] Vorausgesetzt, dass die porphyrinfunktionalisierten TATAs ebenfalls große Domänen ausbilden, wäre durch die resultierenden kooperativen Effekte eine Ausrichtung bei Magnetfeldstärken von circa 10 Tesla möglich.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, eines der Porphyrine als Testsystem an einer anderen Plattform, der 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**2**) anzubringen. Die Anordnung auf der Au(111)-Oberfläche der DEA-

TOTA 2 wurde bereits mittels STM untersucht. Sie bildet ebenso wohl geordnete Schichten.^[59]

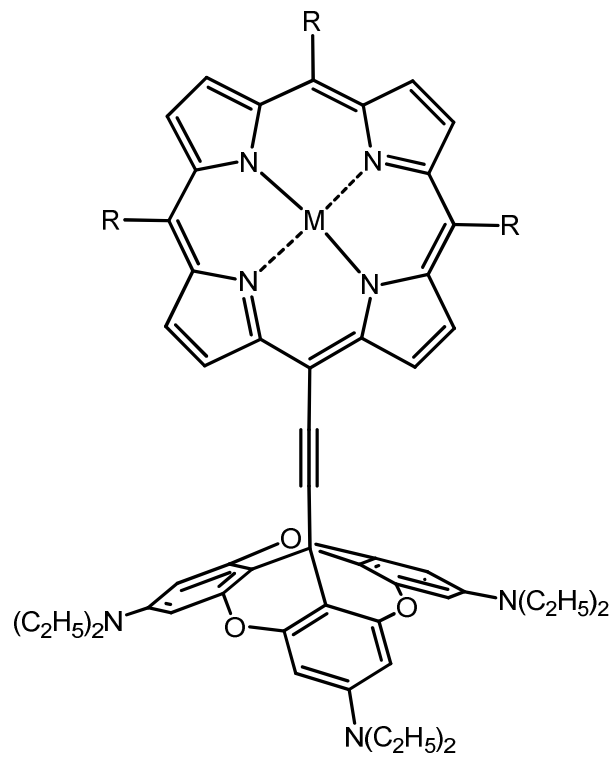


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer porphyrinfunktionalisierten DEA-TOTA-Plattform.

3 Porphyrine als azimutale Rotoren

3.1 Porphyrine

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, sollten porphyrinfunktionalisierte TATA-Plattformen synthetisch dargestellt, deren Anordnung auf Au(111)-Oberflächen mittels STM untersucht und ihre Eignung zur Realisierung eines azimutalen Rotors getestet werden. Da die Hauptarbeit in der Synthese der Porphyrine bestand, werden im Folgenden allgemeine Eigenschaften und Synthesemöglichkeiten von Porphyrinen vorgestellt.

3.1.1 Allgemeine Eigenschaften von Porphyrinen

Porphyrine sind cyclische Heteroannulene und haben 22 π -Elektronen, von denen 18 cyclisch konjugiert sind; somit wird die Hückelregel der Aromatizität erfüllt, und Porphyrine werden als Diaza[18]annulen bezeichnet.^[60,61] Wie aus den beiden in Abb. 3.1 dargestellten Strukturen ersichtlich wird, sind jeweils zwei der enthaltenen Doppelbindungen nicht an der Konjugation beteiligt.^[62]

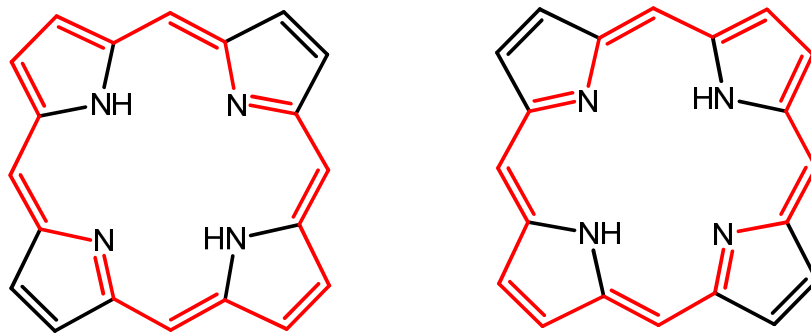


Abb. 3.1: Zwei Strukturen von Porphyrin (3); rot: 18 π -Elektronen, die am aromatischen System beteiligt sind.

Auch die Position der Signale in der ^1H -NMR-Spektroskopie ist charakteristisch für die Aromatizität der Porphyrine. Der Ringstromeffekt verursacht eine Verschiebung der äußeren Protonen in Richtung Tieffeld (8 bis 10 ppm), wohingegen die inneren Protonen stark abgeschirmt werden und die entsprechenden Signale im negativen ppm-Bereich (-4 bis -2 ppm) erscheinen.^[63,64]

Im UV-Vis-Spektrum sind bis zu fünf Banden zu beobachten. Im UV-Bereich bei 380-430 nm tritt eine intensive Absorptionsbande mit einem großen molaren Extinktionskoeffizienten auf, die aus dem erlaubten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang resultiert und als B-Bande oder Soret-Bande bezeichnet wird.^[65,66] Im sichtbaren (engl. visible, Vis) Bereich von 460-700 nm treten aufgrund der D_{2h} -Symmetrie des Ringes bis zu vier weitere Banden auf. Diese sind in ihrer Intensität deutlich geringer und werden als Q-Banden bezeichnet. Sie erscheinen aufgrund der quasi-erlaubten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge. Die Q-Bande ist in eine Q_x - und eine Q_y -Bande aufgespalten, denen je noch eine Schwingungsbande zugeordnet ist. Q_x und Q_y werden in die Übergänge $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ und $Q_y(1,0)$ unterteilt.^[65,67]

Durch Abgabe zweier Protonen bei Umsetzung mit Metallsalzen werden Metallporphyrine erhalten. Diese werden häufig in der Natur gefunden, z. B. im Hämoglobin oder Chlorophyll. Hämoglobin, ein Eisen(II)porphyrin-Komplex ist der rote Blutfarbstoff von Säugetieren. Chlorophylle sind bei der Photosynthese der Pflanzen und Mikroorganismen als Photosynthesepigmente zu finden, als Zentralion enthalten sie ein Magnesium(II)ion.^[68] Durch die Insertion eines Metallkations wird die Symmetrie des Porphyrins von D_{2h} nach D_{4h} erhöht. Aus dieser Symmetrienerhöhung resultiert eine energetische Entartung der Q_x - und Q_y -Übergänge, wodurch die entsprechenden Banden zusammenfallen. Im UV-Vis-Spektrum erscheinen daher nur noch zwei der vier Q-Banden.^[67] In Abb. 3.2 sind zur Verdeutlichung die UV-Vis-Spektren von einem metallfreien Porphyrin in schwarz und der entsprechenden Metallverbindung in rot dargestellt.

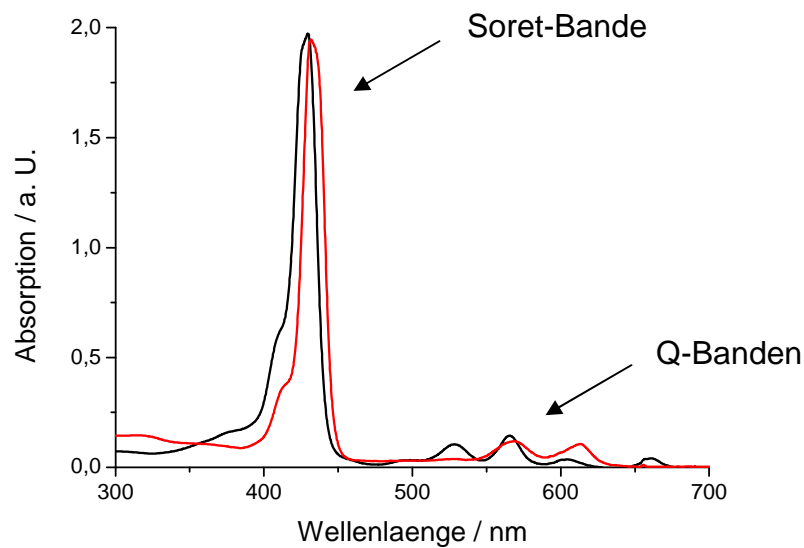


Abb. 3.2: UV-Vis-Spektren eines freien Porphyrins (schwarz) und eines analogen Metallporphyrins (rot).

Die Benennung der Porphyrine erfolgt nach IUPAC (Abb. 3.3). Die Positionen 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 werden als *alpha*-, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 als *beta*- und 5, 10, 15, 20 als *meso*-Positionen bezeichnet.^[69,70] Die *meso*-Positionen sind am reaktivsten.^[71]

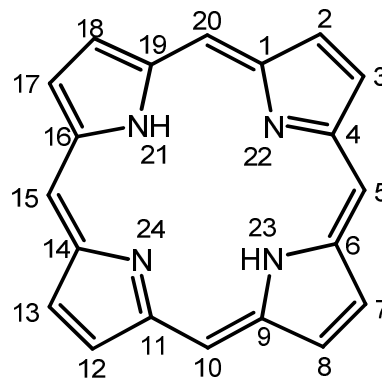


Abb. 3.3: Nummerierung der Porphyrine nach IUPAC am Beispiel von Porphin (3).

Porphyrine sind elektronenreiche stabile, und reaktive Heteroaromaten, an denen sowohl elektrophile (z. B. Halogenierung, Nitrierung, Acylierung, Sulfonierung, Formylierung)^[72,73] als auch nukleophile Substitutionen durchgeführt werden können (z. B. Umsetzung mit Alkylolithium).^[71,74]

3.1.2 Synthetische Darstellung von Porphyrinen

Bekannt sind *beta*- und *meso*-substituierte sowie unsubstituierte Porphyrine. Des Weiteren wurden vollständig substituierte Porphyrine dargestellt, welche als *dodeka*-substituierte Porphyrine bezeichnet werden.^[70,75] Die Substitutionsmuster sind schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

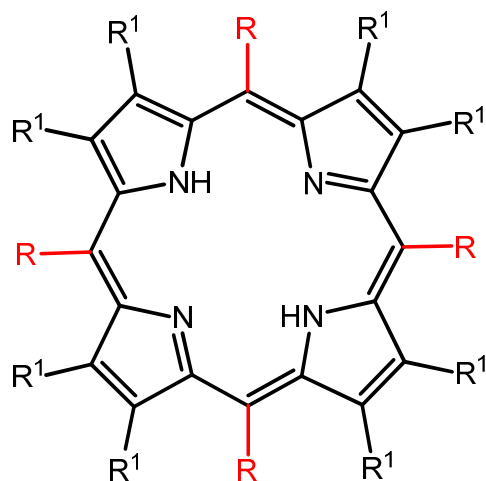


Abb. 3.4: Substitutionsmuster im Porphyrin: R-Substitution in rot bezeichnet die *meso*-Substitution, R¹-Substitution in schwarz bezeichnet die *beta*-Substitution und beide zusammen die *dodeka*-Substitution.

Alle natürlich vorkommenden Porphyrine sind *beta*-substituiert. Die synthetische Darstellung von Porphyrinen reicht bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts zurück.^[76] Von FISCHER *et al.* wurde 1928 z. B. Hämin, ein *beta*-substituiertes Porphyrinsystem, synthetisch dargestellt,^[77] wofür FISCHER zwei Jahre später den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[78] WOODWARD gelang 1960 die Darstellung von Chlorophyll.^[79,80] Auch er wurde für seine Arbeiten in der organischen Synthesechemie mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[78] *Beta*-substituierte Porphyrine entstehen aus 3,4-substituierten Pyrrolringen.^[81] *Meso*-substituierte Porphyrine wurden 1935 erstmals von ROTHEMUND synthetisch dargestellt.^[82]

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, Porphyrine darzustellen.^[70] Vier mögliche Wege werden im Folgenden vorgestellt.^[83] Mit Ausnahme der ersten Synthesestrategie, durch welche sich lediglich symmetrisch substituierte Porphyrine

geeignet darstellen lassen, können auf den jeweiligen Wegen sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Porphyrine synthetisiert werden.

1. *Kondensation von 4 äquiv. Pyrrol (4) mit 4 äquiv. eines Aldehyds*
2. *Kondensation von „Misch“-Aldehyden*
3. *2+2-Kondensation von Dipyrrromethanen – MACDONALD-Methode und 2+2-Kondensation von alpha-freien Dipyrrromethanen mit Aldehyden*
4. *3+1-Kondensation von Tripyrranen und 2,5-Diformylpyrrolen*

1. *Kondensation von 4 äquiv. Pyrrol (4) und 4 äquiv. eines Aldehyds*^[83]

Um symmetrisch *tetra*-arylsubstituierte Porphyrine darzustellen, wird die Kondensation von 4 äquiv. Pyrrol (4) mit 4. äquiv. eines Aldehyds verwendet. Wie bereits erwähnt, wurden die ersten *tetra-meso*-funktionalisierten Porphyrine in einer Kondensationsreaktion von ROTHEMUND hergestellt.^[82] Mehr als 25 aliphatische und aromatische Aldehyde konnten dafür verwendet werden.^[84,85] Sauerstofffrei und im Lösungsmittel Pyridin wurden Ausbeuten von bis zu 5 % erzielt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, wie Erhöhung der Temperatur, des Drucks sowie der Konzentration wurden z. B. die Ausbeuten von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (5) auf bis zu 10 % gesteigert.^[86]

LONGO *et. al.* erhöhten 1964 die Ausbeuten durch Veränderung der Reaktionsbedingungen. Durch Arbeiten im sauren Medium wie siedender Propionsäure wurden Ausbeuten von 20 % und in Essigsäure von bis zu 40 % erzielt.^[87,88] Auf diesem Weg waren auch *beta*- und *dodeka*-substituierte Porphyrine zugänglich.^[89,90]

Die Darstellung der Porphyrine wurde von LINDSEY *et al.* weiterentwickelt. Unter milderen Reaktionsbedingungen und höheren Konzentrationen wurden höhere Ausbeuten erzielt.^[91,92,93,94] Ein weiterer wichtiger Optimierungsschritt war der Einsatz von Lewis-Säuren und die Teilung der Synthese in zwei Stufen; erstens die Bildung von Porphyrinogen und zweitens die Oxidation zum Porphyrin.^[91-93] In Abb. 3.5 ist dies am Beispiel von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (5) gezeigt. Im ersten Schritt erfolgt die lewissäurekatalysierte Bildung des Porphyrinogens 6 aus je 4 äquiv. Benzaldehyd (7) und Pyrrol (4). Im Anschluss daran erfolgt die Oxidation mittels

2,3,5,6-Tetrachlor-*p*-benzoquinon (*p*-Chloranil) oder 2,3-Dichlor-5,5-dicyanobenzoquinon (DDQ) zum Porphyrin **5**. Es wurden Ausbeuten bis 55 % erreicht.

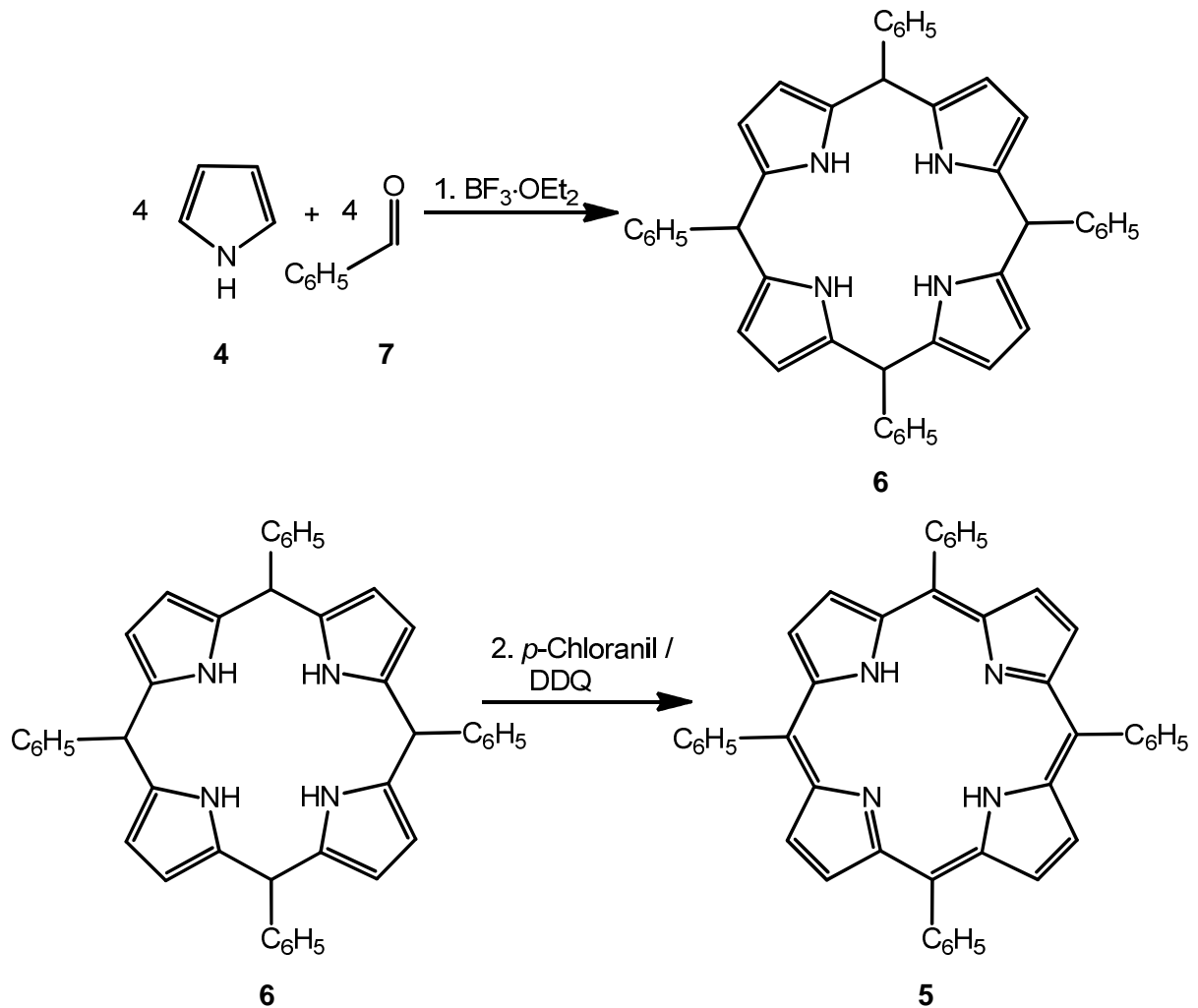


Abb. 3.5: Schrittweise Darstellung von Porphyrinen am Bsp. von Porphyrin **5**. Im ersten Schritt erfolgt säurekatalytisch die Bildung von Porphyrinogen **6** und im zweiten die Oxidation zum Porphyrin **5**.

Es wurde auch festgestellt, dass Porphyrinogene, welche sich vor der Oxidation bilden, durch Zusatz von anderen Aldehyden wieder geöffnet bzw. umsubstituiert werden können.^[92]

2. Kondensation von „Misch“-Aldehyden^[83]

Die Kondensation von „Misch“-Aldehyden dient sowohl der Darstellung symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierter Porphyrine.^[83] Unsymmetrisch substituierte Porphyrine sind schwerer zu erhalten, und die Ausbeuten sind sehr gering. Dies ist auf die unterschiedlichen Reaktivitäten der eingesetzten Aldehyde und die reversible Zyklisierung zurückzuführen.^[70] Eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese unsymmetrischer Porphyrine wird aus dem in Abb. 3.6 gezeigten Beispiel ersichtlich. Neben dem gewünschten Zielmolekül (rot) können sich statistisch noch fünf weitere Porphyrinsysteme bilden. Das gewünschte Molekül muss in mehreren Reinigungsschritten säulenchromatographisch abgetrennt werden.^[83]

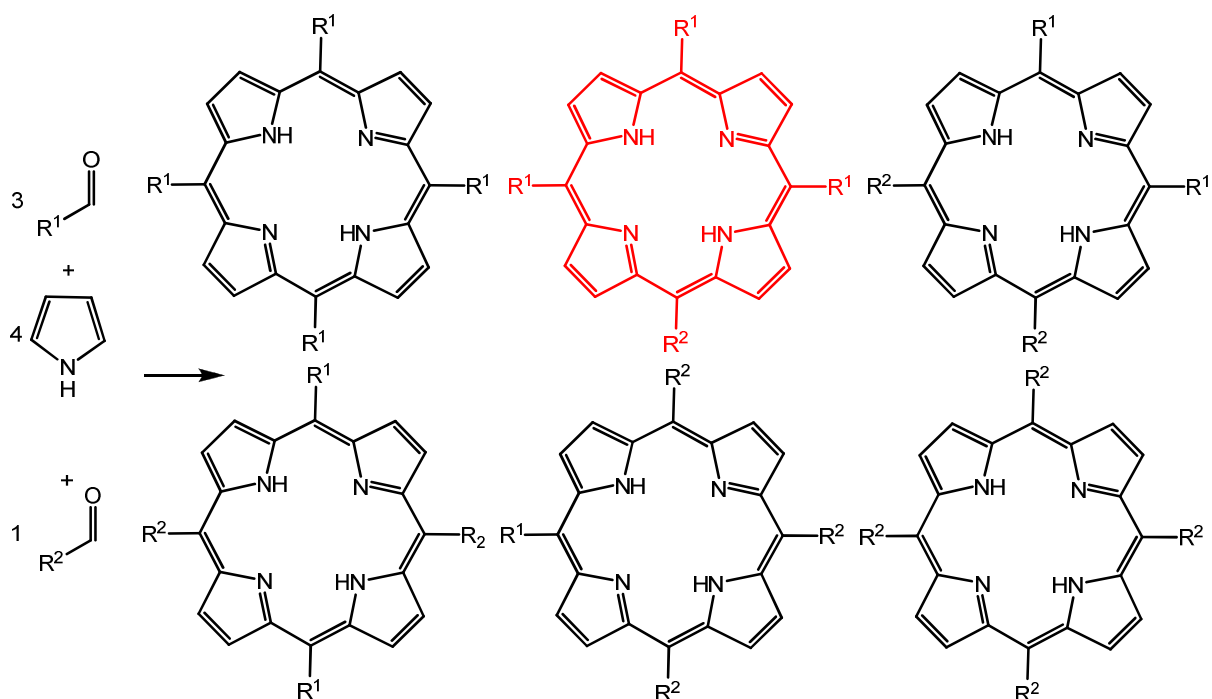


Abb. 3.6: Allgemeine Darstellung der Kondensation von „Misch“-Aldehyden. Gezeigt wird, dass bereits durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Aldehyde eine große Anzahl unerwünschter Nebenprodukte entsteht.^[83]

3. 2+2-Kondensation von Dipyrrmethanen – MACDONALD-Methode und 2+2-Kondensation von alpha-freien Dipyrrmethanen mit Aldehyden^[83]

Eine bessere Methode zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Porphyrine wurde 1960 von MACDONALD *et al.* erarbeitet.^[95] Die nach ihrem Entwickler benannte Kondensationsreaktion bezeichnet nur die Umsetzung von

1,9-Diformyldipyrromethan mit *alpha*-freien Dipyrrromethanen.^[95] (Abb. 3.7) Je nach Rest R (Abb. 3.7 R¹-R⁶) können komplexe *beta*-substituierte Porphyrine, wie die oben bereits erwähnten Häm- oder Chlorophyll-Systeme, hergestellt werden.^[77,79] Auch unsymmetrische *meso*- und *dodeka*-substituierte Porphyrine sind zugänglich.^[70] Die Reaktion ist säureempfindlich und abhängig von den eingesetzten Dipyrrromethanen. Diese sind unter anderem durch säurekatalysierte Kondensation der entsprechenden Aldehyde und Pyrrolderivate herzustellen.^[96]

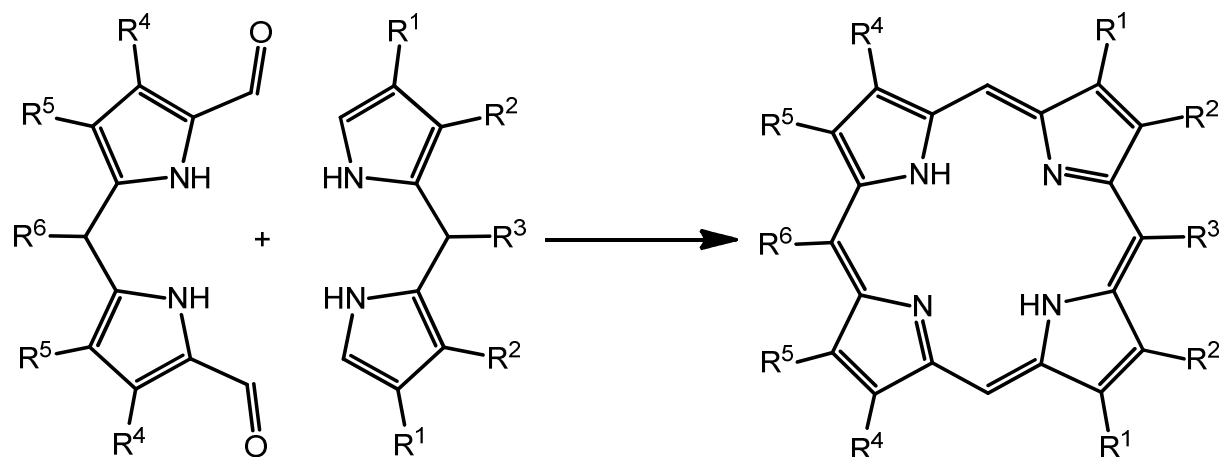


Abb. 3.7: Allgemeine Darstellung der MACDONALD-Kondensationsmethode von einem 1,9-Diformyldipyrromethan und einem unsubstituierten Dipyrrromethan.^[83,95]

Eine leichte Abwandlung der MACDONALD-Kondensation ist die 2+2-Kondensation von *alpha*-freien Dipyrrromethanen mit Aldehyden unter Säurekatalyse.^[96] Je nach eingesetztem Rest ist die Synthese unsymmetrisch substituierter Porphyrine möglich.

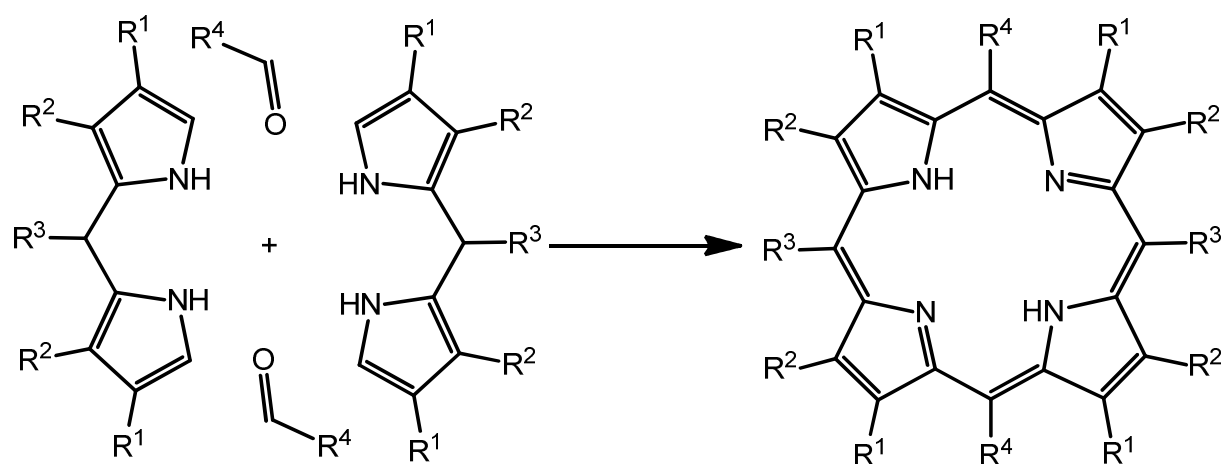


Abb. 3.8: Allgemeine Darstellung der 2+2-Kondensation von *alpha*-freien Dipyrromethanen mit Aldehyden.^[96]

4. 3+1-Kondensation von Tripyrranen und 2,5-Diformylpyrrolen^[83]

Eine weitere Variante der MACDONALD-Kondensation ist die 3+1-Kondensation, bei welcher ein Tripyrransystem mit einem 2,5-Diformylpyrrolderivat kondensiert wird.^[97,98] Auf diese Weise lassen sich unter anderem auch unsymmetrisch substituierte Porphyrine synthetisieren.^[99] Im Vergleich zu den anderen Synthesemöglichkeiten sind weniger bis keine Nebenprodukte zu beobachten. Der Nachteil der 3+1-Kondensation ist in der anspruchsvollen Synthese der Tripyrraneinheiten begründet, die nur mit sehr geringen Ausbeuten möglich ist. Mit dieser Methode ist z. B. durch den Einsatz von Thiophen auch die Darstellung von Monoheteroporphyrinen möglich.^[100]

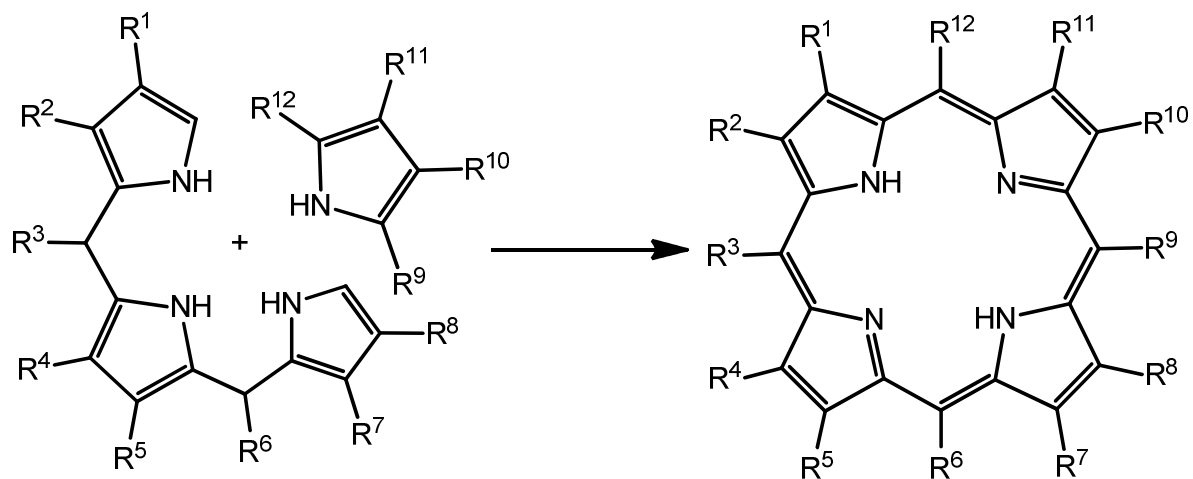


Abb. 3.9: Allgemeine Darstellung der 3+1-Kondensation von Tripyrran mit 2,5-Diformylpyrrol.^[83]

Alle dargestellten Methoden, mit Ausnahme der ersten, dienen der Darstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Porphyrinen. Die Schwierigkeit der Darstellung der unsymmetrischen Porphyrine liegt sowohl an der Synthese der Vorstufen, wie z. B. der Dipyrromethane und der Tripyrrane, als auch an der säulenchromatographischen Abtrennung der großen Anzahl an möglichen Nebenprodukten.

3.1.3 Synthetische Darstellung von Porphin (3)

Das einfachste Porphyrinsystem, welches in *beta*- und *meso*-Positionen lediglich Protonen trägt, wird als Porphin (**3**) bezeichnet. Trotz der hochsymmetrischen Struktur stellt die Synthese eine große Herausforderung dar.^[101] 1936 gelang ROTHEMUND die Synthese des Porphins (**3**) in einer Kondensationsreaktion von Formaldehyd (**8**) und Pyrrol (**4**) in Methanol unter erhöhtem Druck in einer Ausbeute von 0.08 %.^[85]

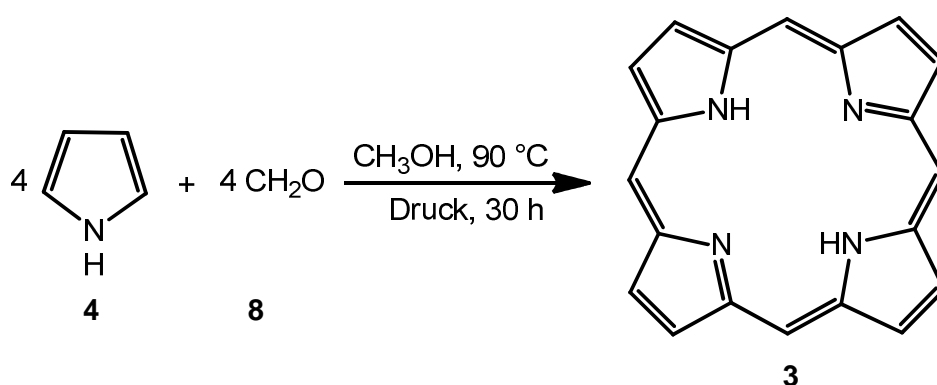


Abb. 3.10: Synthese von Porphin (**3**) nach der Methode von ROTHEMUND.^[85]

Als Nebenprodukt entstand Chlorin (**9**) in einer Ausbeute von 8-10 %. Dieses konnte mittels DDQ oxidativ zu Porphin (**3**) umgesetzt werden. Ebenso gelang es FISCHER *et al.*^[102]

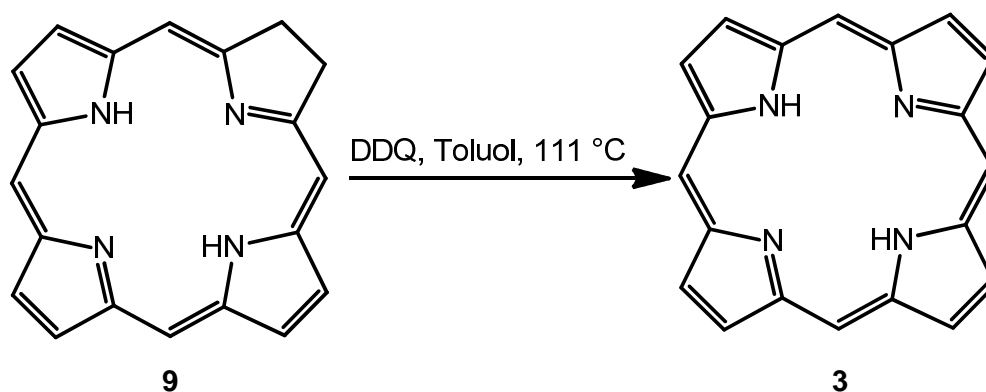


Abb. 3.11: Oxidation des Nebenproduktes Chlorin (**9**).^[85]

Eine weitere Optimierung der Synthese und Steigerung der Ausbeute gelangen EISNER und LINDSTEADT auf 3.9 % und KROL auf 5 %.^[103,104] LONGO *et al.* erhöhten die Ausbeute auf 8-10 % durch die Zugabe von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**) über zwei Wochen in siedendem Ethylbenzol.^[105] FUNASAKI *et al.* synthetisierten Porphin (**3**) ausgehend von Formaldehyd (**8**) und Pyrrol (**4**) in siedender Propionsäure mit einer Ausbeute von 0.9 %.^[106] 1999 synthetisierten TAKAHASHI *et al.* Porphin (**3**) in einer 3+1-Kondensationsreaktion.^[107] Ausgehend von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**) und dem Tripyrran 2,5-Bis(2'-pyrrolylmethyl)pyrrol (**11**) in Anwesenheit eines Bortrifluorid-Methanol-Komplexes erhielten sie Porphyrinogen, welches sie *in situ* mit *p*-Chloranil zu Porphin (**3**) in 31 %iger Ausbeute umsetzten.^[107]

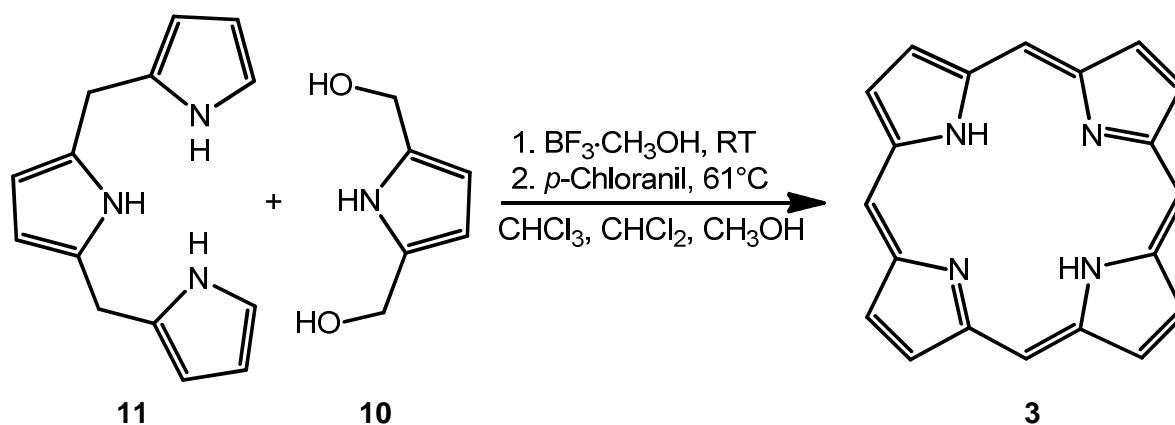


Abb. 3.12: Darstellung von Porphin (**3**) aus Tripyrran **11** und 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**).^[107]

Der momentan erfolgreichste Ansatz zur Darstellung von Porphin (**3**) ist von FUNASAKI *et al.* im Jahre 2002 entwickelt worden.^[108] Durch Herstellung von *meso*-tetraalkyl- oder tetracarboxyl-substituierten Porphyrinen mit durchschnittlichen Ausbeuten von 15 % und anschließender säurekatalysierter Dealkylierung bzw. Decarboxylierung konnte Porphin (**3**) in hohen Ausbeuten erhalten werden.^[109,110] Unter anderem wurde 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin (**12**) als Precursor zur Herstellung von Porphin (**3**) verwendet.^[108,111,112] Die höchste Ausbeute von 77 % wurde mit 5,10,15,20-Tetra(*n*-hexyloxy-carbonyl)porphyrin (**13**) erzielt.^[110]

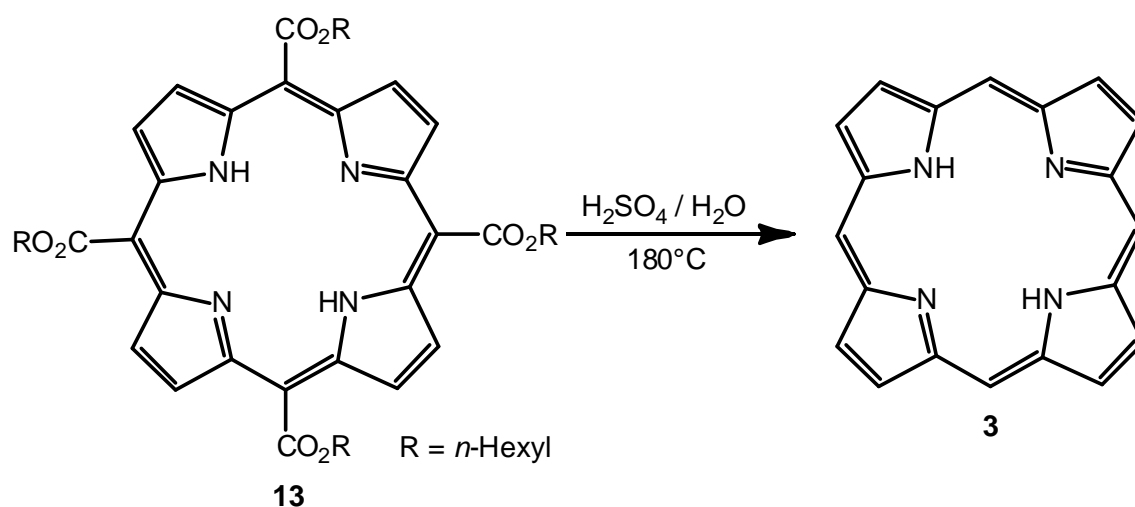


Abb. 3.13: Darstellung von Porphin (**3**) ausgehend von 5,10,15,20-Tetra(*n*-hexyloxy-carbonyl)porphyrin (**13**).^[110]

3.2 Durchgeführte Synthesen zur Darstellung der Porphyrine

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, sollten Porphyrine synthetisiert werden, die an den *meso*-Positionen verschieden substituiert sind. Zur senkrechten Orientierung der Porphyrine auf der Oberfläche müssen diese an einer *meso*-Position mit einem Ethinylspacer substituiert werden, um über diesen an eine Plattform gebunden werden zu können. Aus einer Geometrieoptimierung auf dichtefunktionalem Niveau (marij-PBE/SV(P))^[113] mit dem Programm Turbomole^[114] folgt, dass die direkte Anbindung des Porphyrins an die TATA-Plattform nicht möglich wäre, da dies zu einer repulsiven Wechselwirkung der *beta*-Protonen des Porphyrins mit der TATA-Plattform führen würde.^[115] Als System wurde die zinkporphyrinsubstituierte Propyl-TATA-Plattform verwendet.

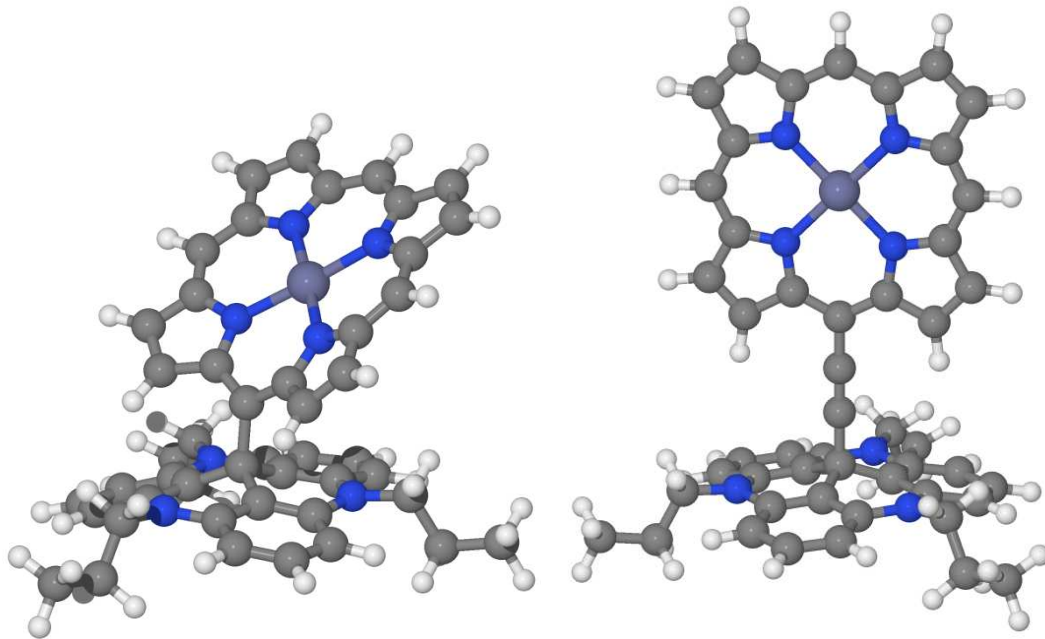


Abb. 3.14: Dargestellt sind die berechneten Porphyrin-TATA-Systeme, links ohne Ethinylspacer, rechts mit Ethinylspacer. Zur Berechnung wurde die zinkporphyrinsubstituierte Propyl-TATA-Plattform verwendet.^[115]

Wie von KUBITSCHKE *et al.* beschrieben, ist ein nukleophiler Angriff am reaktiven Zentrum des TATA-Ions durch Deprotonierung der terminalen Alkine bzw. Entschützung der Silylethinyleinheit möglich.^[49,50] Somit wurden Porphyrine mit einer Silylethinyleinheit an einer *meso*-Position synthetisiert. Die Auswahl der Substituenten an den anderen *meso*-Positionen erfolgte nach der benötigten Größe der Porphyrine. Eine Übersicht ist in Abb. 3.15 gegeben.

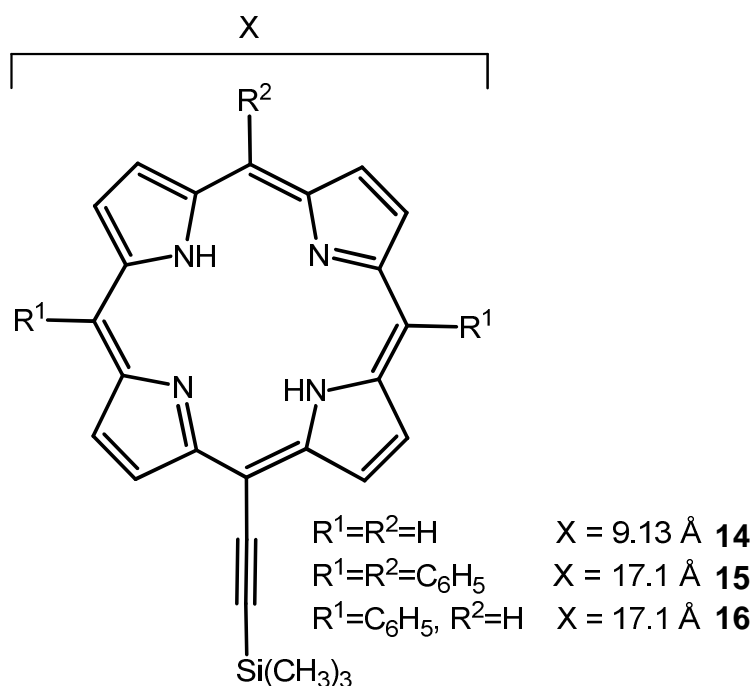


Abb. 3.15: Darstellung der zu synthetisierenden Porphyrine **14**, **15** und **16**.

Porphyrin **14** hat eine Breite von 9.13 Å. Die Octyl-TATA-Plattform **1** bildet auf der Au(111)-Oberfläche hochgeordnete, hexagonale Monoschichten mit einer Gitterkonstante von 12.5 Å (siehe Kapitel 6.2). Dem Porphyrinsystem **14** steht demnach genügend Platz zur Verfügung, um frei rotieren zu können. Die Porphyrine **15** und **16** weisen jedoch eine deutlich höhere Breite von 17.1 Å auf. Bei der gegebenen Anordnung auf der Oberfläche sollten sich die Porphyrine zwangsläufig ineinander verhaken.

Zur Darstellung der *meso*-substituierten Porphyrinsysteme **14**, **15** und **16**, wurden unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Im Folgenden werden die einzelnen Syntheserouten im Detail erläutert.

3.2.1 Synthesestrategie A: Geplante Synthese von 5-Trimethylsilylporphyrin (**14**) ausgehend von Porphin (**3**)

Die zur Herstellung von 5-Trimethylsilylporphyrin (**14**) geplante Synthesestrategie A ist in Abb. 3.16 dargestellt. Die Synthese sollte über die Herstellung von Porphin (**3**) mit anschließender Bromierung zum 5-Bromporphyrin (**17**) und folgender SONOGASHIRA-Reaktion zum trimethylsilylgeschützten Alkin **14** erfolgen. Es ist

bekannt, dass Porphin (**3**) in einer elektrophilen Aromatensubstitution mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (**18**) selektiv an 5-Position monobromiert werden kann. LONGO *et al.* waren in der Lage, 5-Bromporphyrin (**17**) in einer Ausbeute von 71 % herzustellen.^[116] Die anschließende Umsetzung von 5-Bromporphyrin (**17**) zum 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) ist nicht literaturbekannt, daher sollte die Darstellung des terminalgeschützten Alkins (**14**) nach der allgemeinen Vorschrift von SONOGASHIRA *et al.* mit 2-Trimethylsilylacetylen (TMSA) (**19**) unter Palladium-Kupferkatalyse und Triethylamin als Base erfolgen.^[117,118]

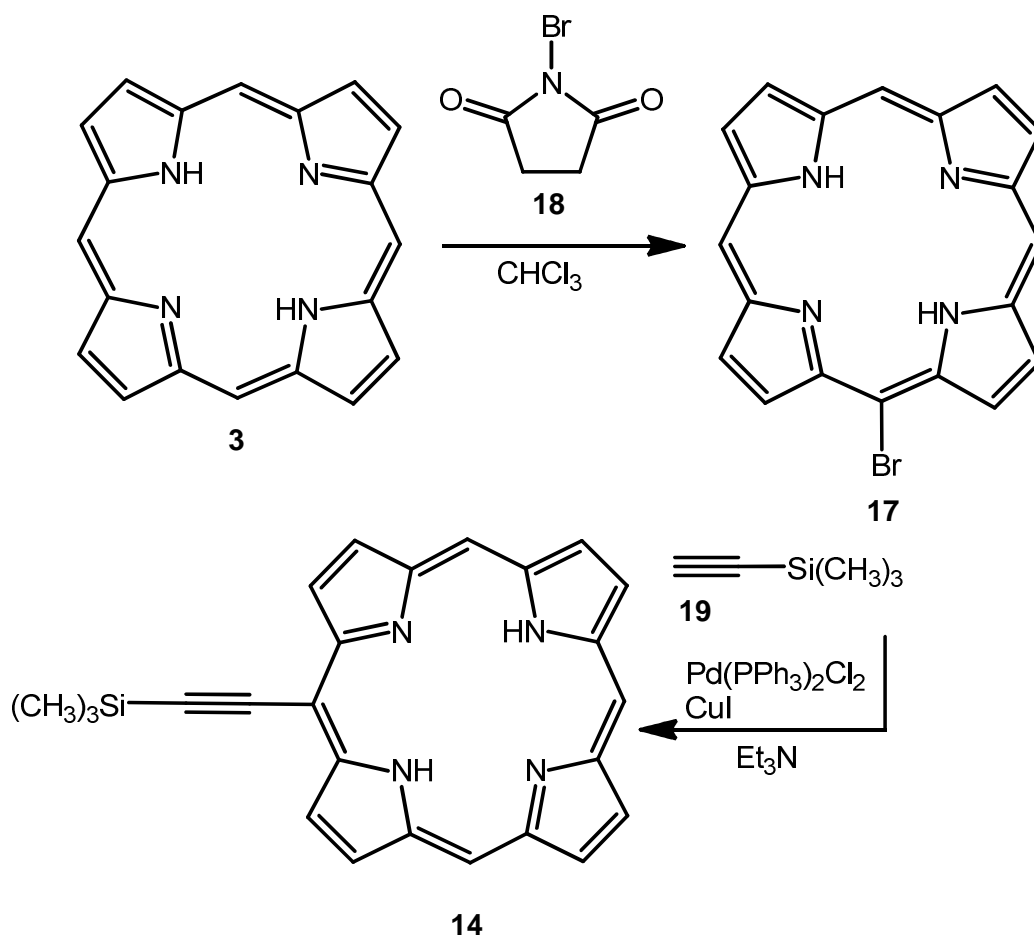


Abb. 3.16: Darstellung der geplanten Synthesestrategie A zur Herstellung von 5-Trimethylsilylporphyrin (**14**).

Die Möglichkeiten der literaturbekannten Synthese von Porphin (**3**) wurden bereits ausführlich in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Erfolgreich durchgeführt werden konnte die Synthese von Porphin (**3**) ausgehend von Pyrrol (**4**) und Formaldehyd (**8**). Die Reaktion erfolgte in siedender Propionsäure und anschließender Oxidation durch DDQ nach FUNASAKI *et al.*^[106] Das Produkt **3** wurde in 0.5 %iger Ausbeute erhalten.

Der Einsatz einer Spritzenpumpe, mit deren Hilfe die Ausbeute der Reaktion durch kinetische Kontrolle erhöht werden sollte, führte nicht zum erhofften Erfolg.

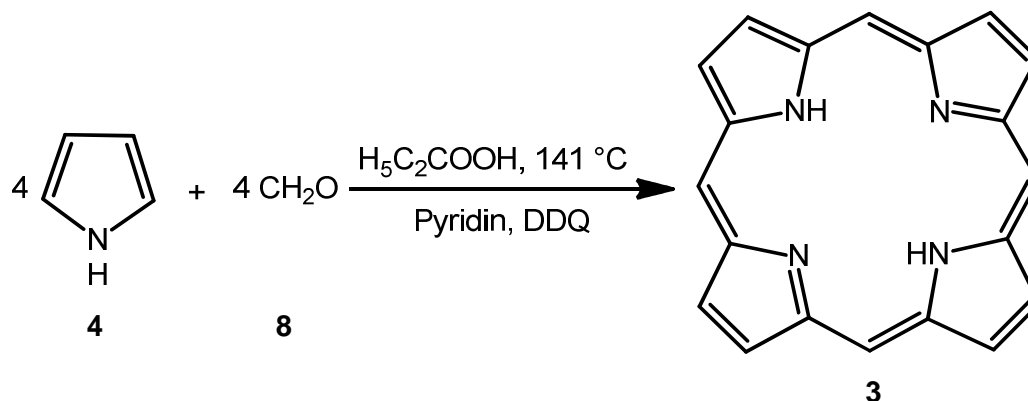


Abb. 3.17: Darstellung der Synthese von Porphin (3) ausgehend von Pyrrol (4) und Formaldehyd (8).

Die Kondensation von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (10) und 2,5-Bis(2'-pyrrolylmethyl)pyrrol (11) mittels Bortrifluorid-diethyletherat und anschließender Oxidation mit *p*-Chloranil nach TAKAHASHI *et al.*^[107] führte ebenso zum Produkt 3. Porphin (3) wurde in 5 %iger Ausbeute erhalten.

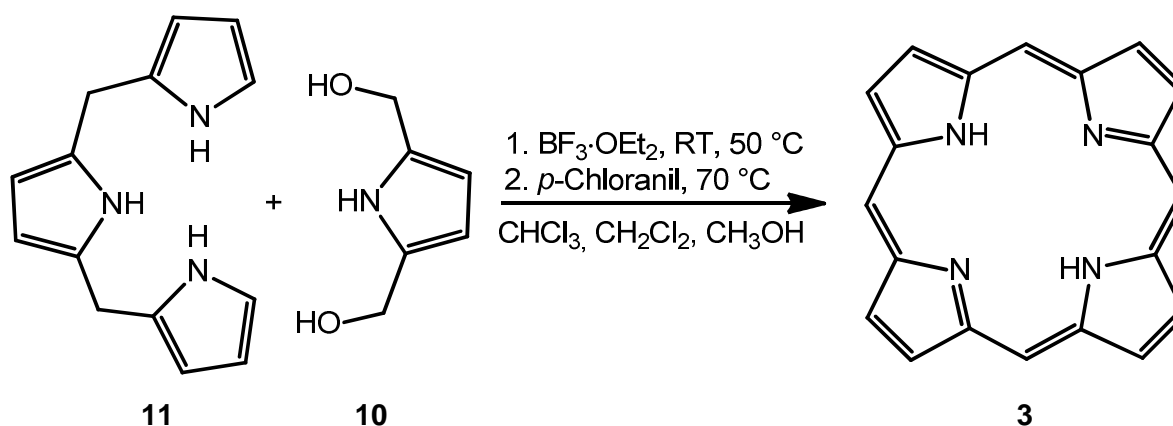


Abb. 3.18: Darstellung der Synthese von Porphin (3) ausgehend von Tripyrran 11 und 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (10).

Ausgehend von Pyrrol (4) und Formaldehyd (8) in 1 M Natronlauge wurde 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (10) wie von LAW *et al.* beschrieben in einer Ausbeute von 16 % synthetisiert.^[119] Tripyrran 11 konnte nach TAKAHASHI *et al.* hergestellt werden.^[107] Nach mehreren Ansätzen konnte das Produkt in einer Ausbeute

von 35 % erhalten werden. Das erhaltene Tripyrran **11** ist jedoch stark temperaturempfindlich und daher nicht lange lagerfähig.

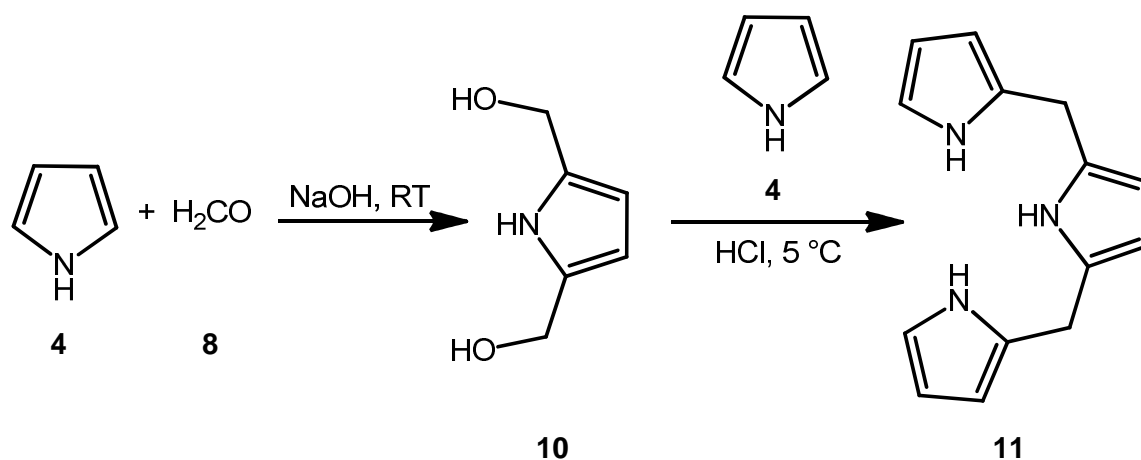


Abb. 3.19: Syntheseübersicht zur Darstellung von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**) und Tripyrran **11**.

Einen weiteren Ansatz stellt die Synthese des Precursors 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin (**12**) über die bereits in Kapitel 3.1.3 beschriebene Dealkylierung von tetrasubstituierten Porphyrinen nach FUNASAKI *et al.* dar.^[108] Die Herstellung von Porphyrin **12** erfolgte nach SMITH *et al.*^[120] Das Produkt konnte ausgehend von Pyrrol (**4**) und Pivaloylaldehyd (**20**) trotz mehrerer Versuche nicht erfolgreich dargestellt werden. Es konnte mittels MALDI (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation) im Rohprodukt identifiziert, jedoch nicht isoliert werden, sodass eine weitere Umsetzung nicht erfolgen konnte.

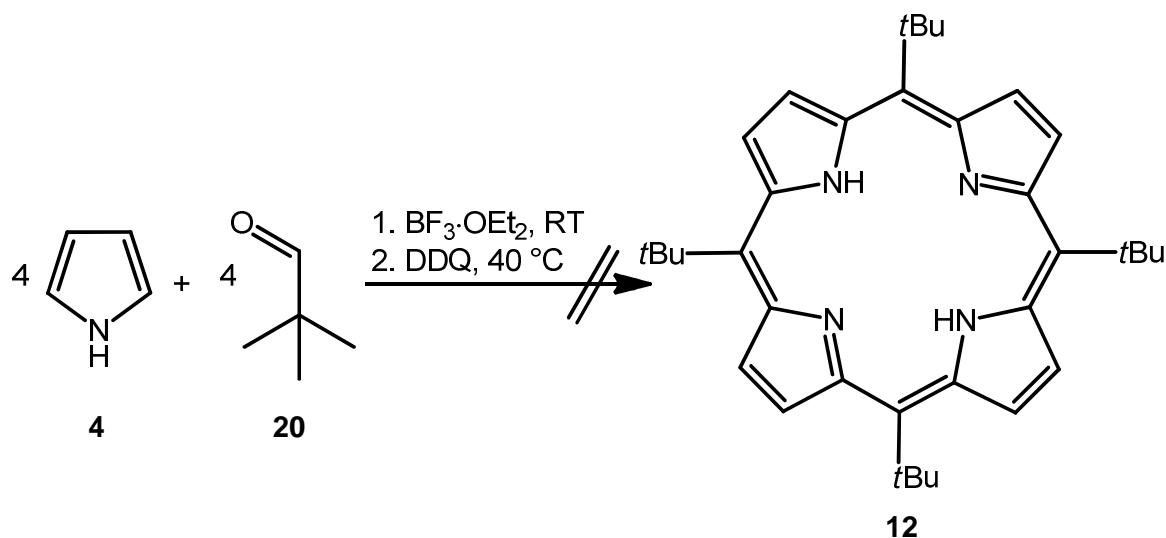


Abb. 3.20: Darstellung der Synthese von 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin (12).

Da sich die Synthesen von Porphin (**3**) als sehr aufwändig und nicht produktiv erwiesen haben und damit nicht ausreichend Produkt zur Durchführung der oben genannten weiteren Schritte erhalten werden konnte, wurde ein alternativer Syntheseweg gewählt.

3.2.2 Synthesestrategie B: 2+2-Kondensationsreaktion zur Synthese von 5-Trimethylsilyethinylporphyrin (**14**) und 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**)

In Synthesestrategie B wurde die bereits in Kapitel 3.1.2 beschriebene 2+2-Kondensationsreaktion von Dipyrrromethanen und Aldehyden verwendet.^[96] Analog zu einer Vorschrift nach JAYAWICKRAMARAJAH *et al.*^[121] konnte 5-Trimethylsilylethinylporphyrin (**14**) in einer Ausbeute von 7 % und 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) in einer Ausbeute von 17 % erhalten werden.

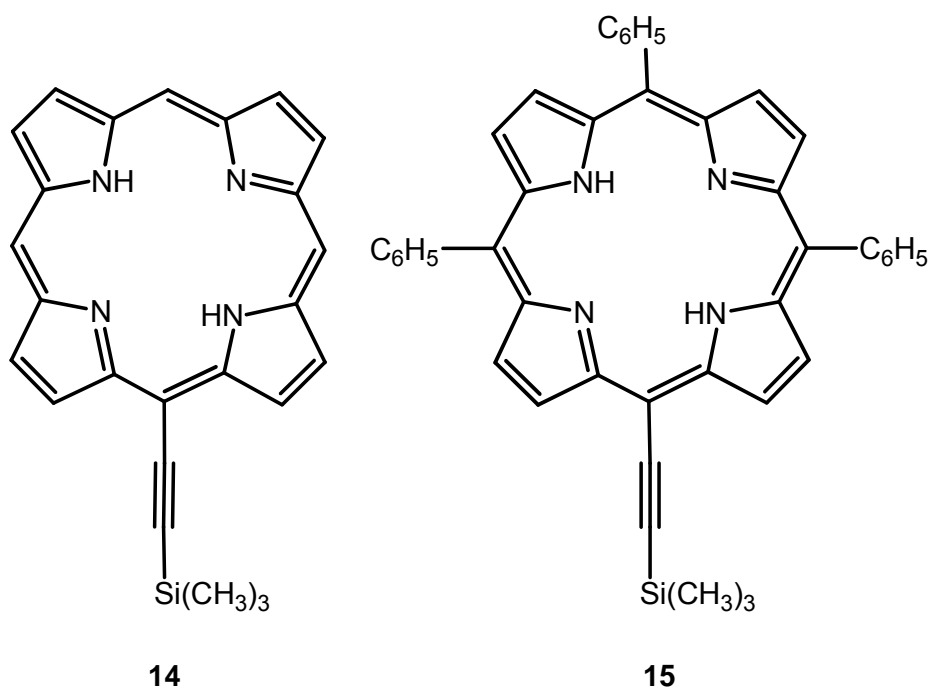


Abb. 3.21: Dargestellt sind die nach der 2+2-Kondensationsreaktion erfolgreich synthetisierten *meso*-funktionalisierten Porphyrine, links 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) und rechts 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**).

JAYAWICKRAMARAJAH *et al.* verwendeten die Edukte 5-Phenyldipyrromethan (**21**), Benzaldehyd (**7**) und Trimethylsilylpropinal (**22**) in Eduktverhältnissen von 2:1:1 und konnten die eine Zielverbindung, 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) in einer Ausbeute von 13 % darstellen.^[121] Die Synthese des Porphyrins **14** und des Porphyrins **15** erfolgte analog zu der Vorschrift. Die Ausbeute konnte jedoch durch Variation der Eduktverhältnisse auf 2:0.7:1 für das Porphyrin **15** auf 17 % erhöht werden. Die Eduktverhältnisse für die Darstellung von 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) wurden auf 2:2:1 verändert und führten so zu einer Ausbeute von 7 %.

Im Folgenden wird die Synthese von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) im Detail vorgestellt. Für die Synthese des benötigten 5-Phenyldipyrromethans (**21**) sind in der Literatur viele Synthesevorschriften verfügbar.^[118,122-125] Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dipyrromethan **21** nach der im Arbeitskreis entwickelten Vorschrift von JANA *et al.* säurekatalysiert ausgehend von frisch destilliertem Pyrrol (**4**) und Benzaldehyd (**7**) in 24 %iger Ausbeute hergestellt.^[125]

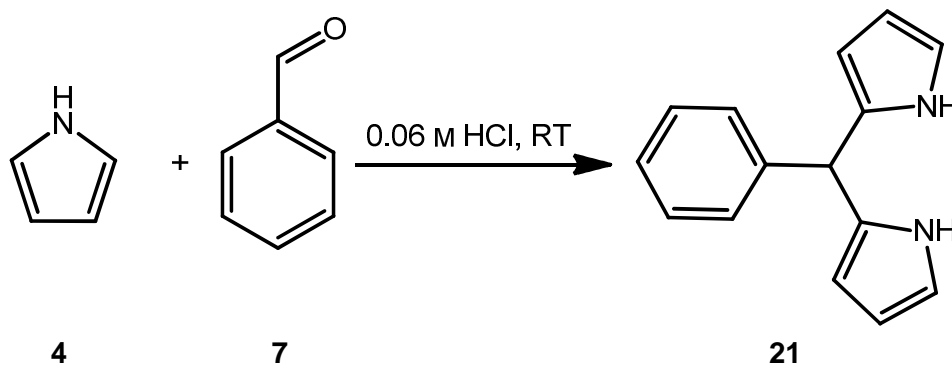


Abb. 3.22: Dargestellt ist die Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (21).

Die damit durchgeführte 2+2-Kondensationsreaktionen mit Benzaldehyd (7) und Trimethylsilylpropinal (22) führte zu vier Produkten, die durch mehrmalige säulenchromatographische Aufreinigung voneinander trennbar waren.

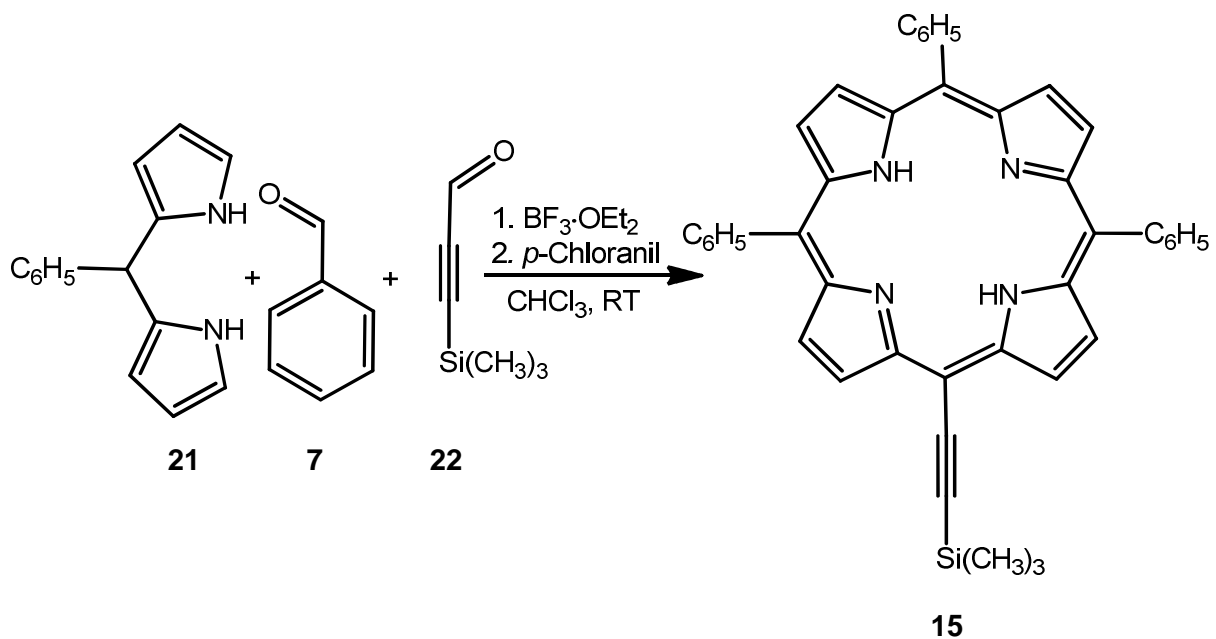


Abb. 3.23: Syntheseübersicht zur Herstellung von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15).

Als Nebenprodukte wurden Spuren von 5-Phenyl-10,15,20-tris(trimethylsilylethynyl)porphyrin (23), 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (24) in 7 %iger Ausbeute und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (5) in einer Ausbeute von 10 % erhalten. 5-Phenyl-10,15,20-tris(trimethylsilylethynyl)-

porphyrin (**23**) und 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (**24**) sind in Abb. 3.24 dargestellt.

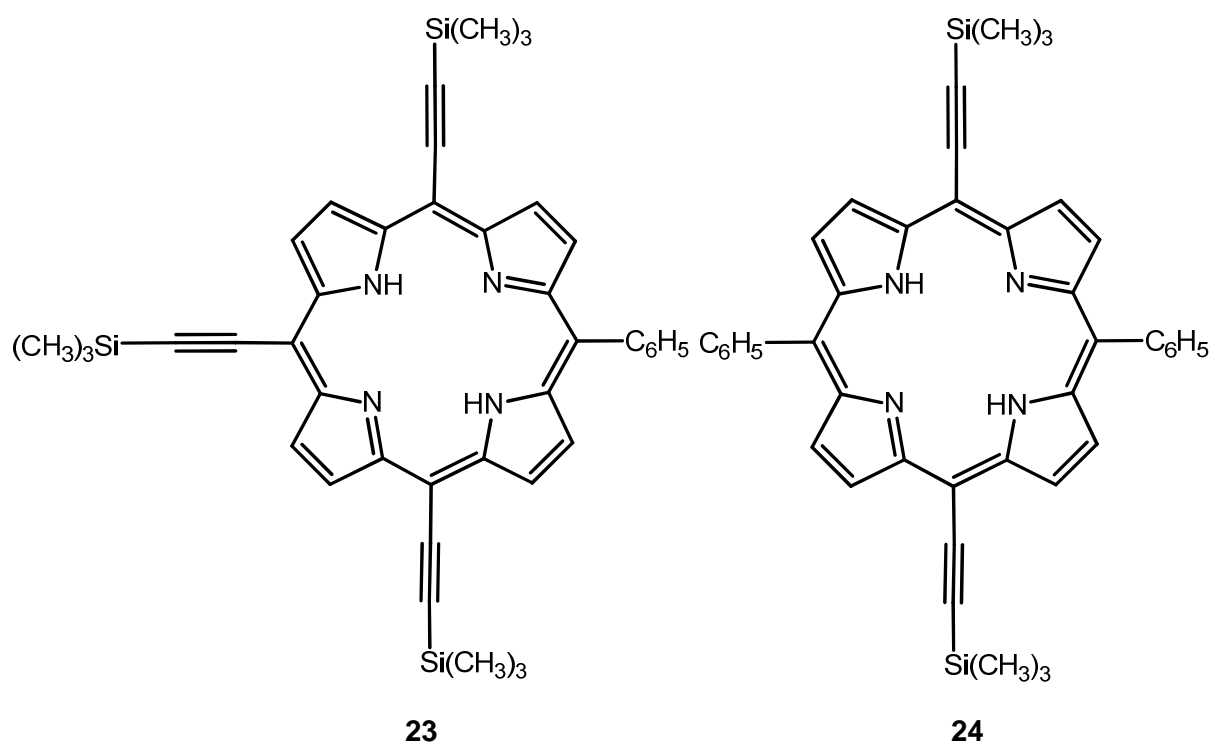


Abb. 3.24: Dargestellt sind die erhaltenen Nebenprodukte; 5-Phenyl-10,15,20-tris(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**23**) und 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (**24**).

Theoretisch sollten nur zwei Nebenprodukte entstehen. Es ist aber bekannt, dass sich bereits substituierte Porphyrinogene durch andere Aldehyde umsubstituieren lassen. Das erfolgt durch säurekatalysierte Reorganisation und ist abhängig von der Reaktionszeit vor der Oxidation.^[126] Die Reaktionszeit wurde über verschiedene Reaktionsansätze variiert. Die höchste Ausbeute des gewünschten Produktes **15** wurde bei einer Reaktionsdauer von 1 h erreicht. Bei kürzerer als auch bei längerer Reaktionszeit verringerten sich die Ausbeuten. Die erhaltenen Nebenprodukte 5-Phenyl-10,15,20-tris-(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**23**),^[126] 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (**24**)^[126,127] und auch 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**5**)^[86] sind literaturbekannt.

Nach der gleichen Methode, allerdings mit anderen Eduktverhältnissen (2:2:1) wurde 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) hergestellt. Die Synthese von 2,2'-Dipyrromethan (**25**) wurde auf mehreren Wegen versucht.^[96,128-130] Eine Ausbeute von 7 % wurde nach einer Vorschrift von BRUCE *et al.* ausgehend von Pyrrol (**4**) und

Paraformaldehyd (**8**) in Essigsäure erhalten.^[129] Das Produkt ist sehr instabil, da es bei Luft- und Lichtkontakt polymerisiert. Für die Durchführung der weiteren Synthese wurde 2,2'-Dipyrromethan (**25**) kommerziell erworben.

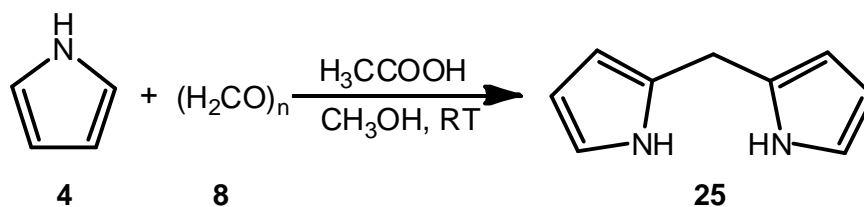


Abb. 3.25: Synthese von 2,2'-Dipyrromethan (**25**) ausgehend von Pyrrol (**4**) und Formaldehyd (**8**).

Durch Säurekatalyse mit Bortrifluoridiethyletherat wurde ausgehend von 2,2'-Dipyrromethan (**25**), Formaldehyd (**8**) und Trimethylsilylpropinal (**22**) im Verhältnis 2:2:1 das Porphyrin **14** in einer Ausbeute von 7 % hergestellt.

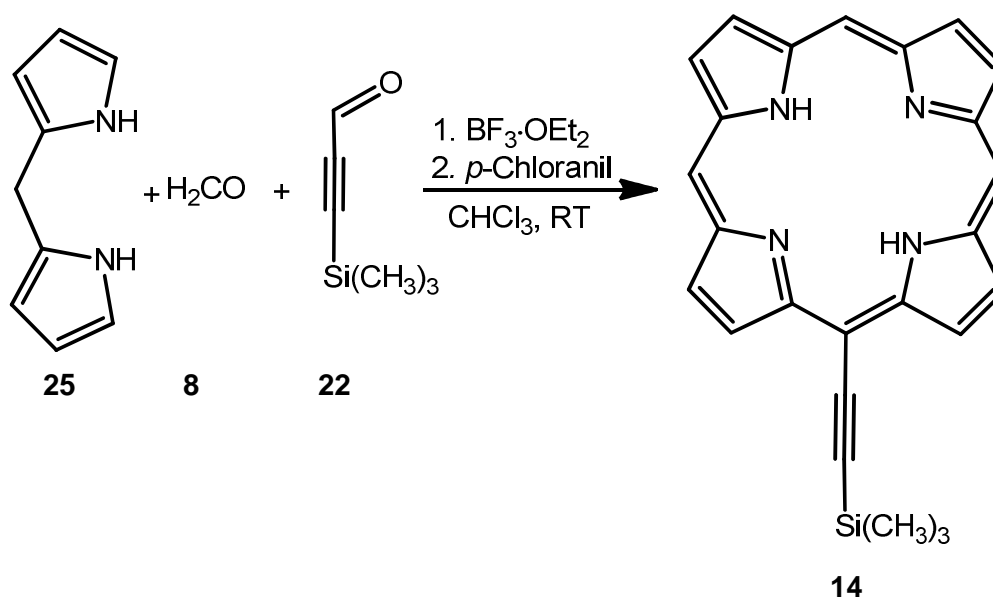


Abb. 3.26: Syntheseübersicht zur Darstellung von 5-Trimethylsilylpropynylporphyrin (**14**).

Als Nebenprodukte wurden die literaturbekannten Verbindungen 5,15-Bis(trimethylsilylpropynyl)porphyrin (**26**)^[131] in einer Ausbeute von 7 % und Porphin (**3**)^[85,103,114] in 5 %iger Ausbeute erhalten.

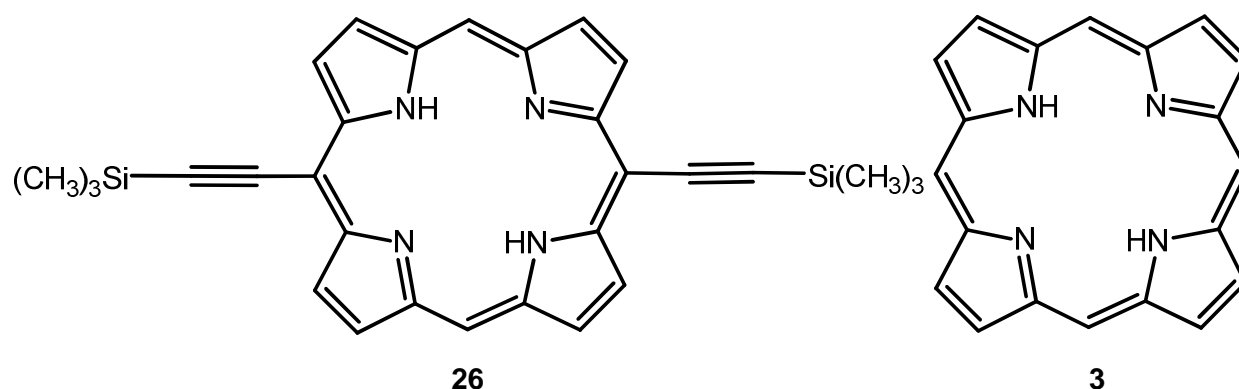


Abb. 3.27: Die erhaltenen Nebenprodukte 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**26**) links und Porphin (**3**) rechts.

Nach dieser Synthesevorschrift wurde auch versucht, 5,15-Diphenyl-10-(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**16**) herzustellen. Allerdings führte die Synthese zu einer Vielzahl an Produkten, die sich säulenchromatographisch nicht voneinander trennen ließen. Das eingesetzte Dipyrrromethan, 5-Phenyldipyrrromethan (**21**), unterscheidet sich mit seinem Rest von beiden eingesetzten Aldehyden, Formaldehyd (**8**) und Trimethylsilylpropinal (**22**). So erhöht sich die Bildung der Nebenprodukte durch die bereits erwähnte säurekatalysierte Umsubstitution der gebildeten Porphyrinogenintermediate.^[92,126] Zur Darstellung von 5,15-Diphenyl-10-(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**16**) wurde deshalb ein anderer Syntheseweg verwendet.

3.2.3 Synthesestrategie C: Synthese von 5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrin (**16**)

Über den im Folgenden beschriebenen Syntheseweg war es synthetisch nur möglich, die der Zielverbindung analoge Metallspezies (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink (II) (**27**) in einer Gesamtausbeute von 6 % herzustellen. Nach DOLPHIN *et al.* und ZAWADZKA *et al.* ist es möglich, das Zinkion wieder zu entfernen und so zum Produkt **16** zu gelangen.^[132,133] Da, wie in Kapitel 5.1 noch ausführlich diskutiert wird, eine Anbindung an die TATA-Plattform **1** ohne eingelagertes Metall nicht möglich war, wurde darauf verzichtet. Die Syntheseübersicht ist in Abb. 3.28 dargestellt.

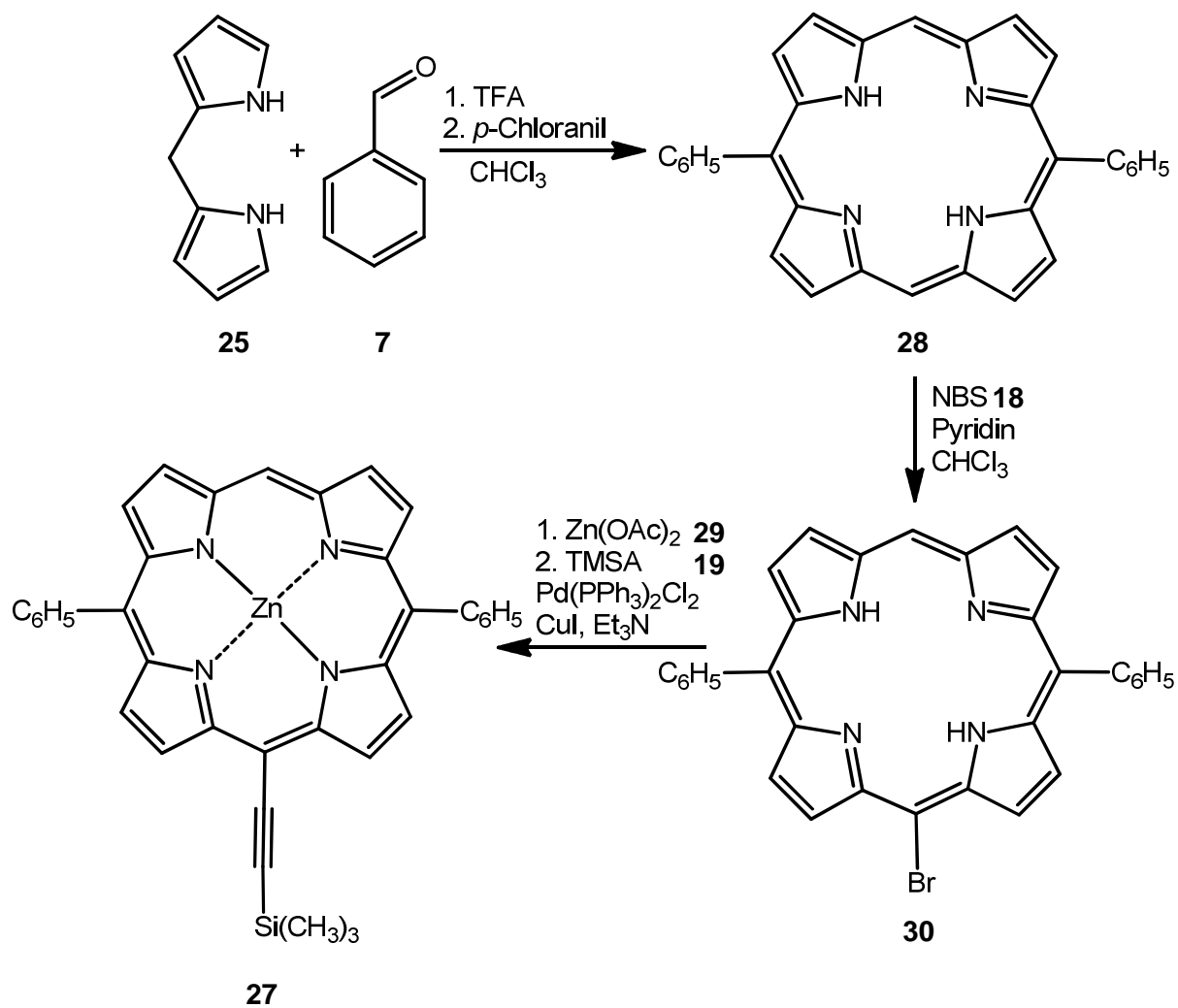


Abb. 3.28: Syntheseübersicht zur Darstellung von (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**27**).

Zur Darstellung von 5,15-Diphenylporphyrin (**28**) sind mehrere Wege bekannt.^[134-138] Nach TSIVADZE *et al.* wurde 5,15-Diphenylporphyrin (**28**) ausgehend von 2,2'-Dipyrromethan (**25**) und Benzaldehyd (**7**) unter Säurekatalyse mittels Trifluoressigsäure in einer Ausbeute von 21 % hergestellt.^[137]

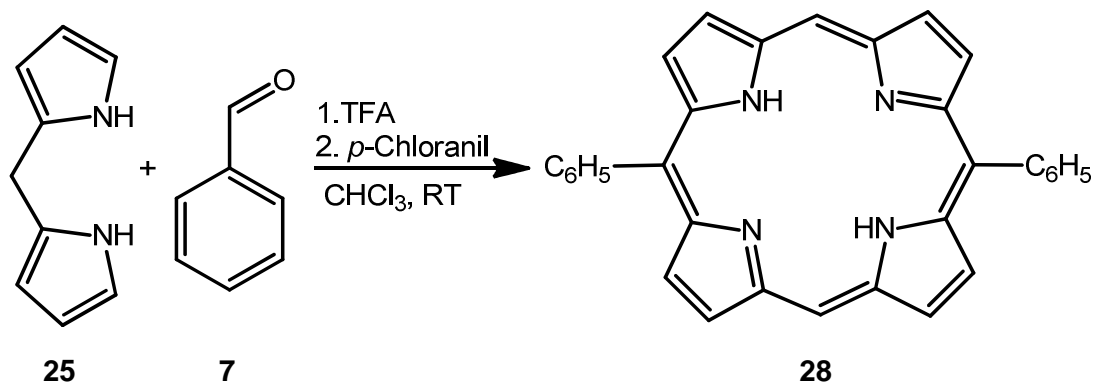


Abb. 3.29: Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin (28) ausgehend von 2,2'-Dipyrromethan (25) und Benzaldehyd (7).

Das erhaltene Porphyrin **28** wurde nach NG *et al.* mit 1.1 äquiv. *N*-Bromsuccinimid (**18**) in Chloroform und Pyridin bromiert.^[139] Das gewünschte 10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (**30**) konnte in einer Ausbeute von 44 % isoliert werden. Als Nebenprodukt lag die zweifach bromierte Spezies 5,10-Dibrom-15,20-diphenylporphyrin (**31**) in einer Ausbeute von 14 % vor. Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das dibromierte Produkt **31** nicht vollständig vom 10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (**30**) entfernt werden. Die einzelnen Ausbeuten wurden aus den entsprechenden Integralen im ¹H-NMR-Spektrum (Kernspinresonanzspektroskopie, engl. nuclear magnetic resonance, NMR) berechnet.

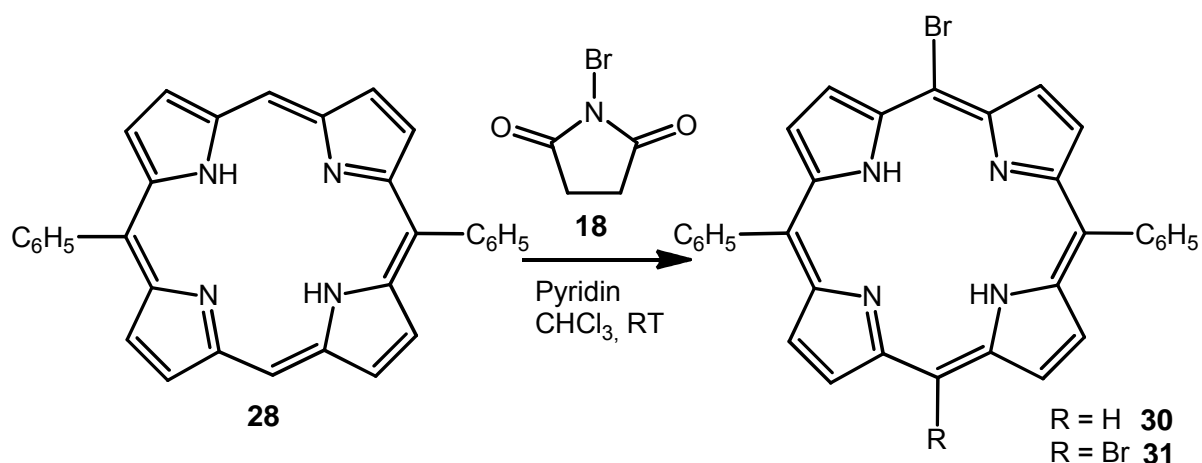


Abb. 3.30: Dargestellt ist die durchgeführte Bromierung von 5,15-Diphenylporphyrin (28) und die erhaltenen Produkte 30 und 31.

Für die folgende SONOGASHIRA-Reaktion wurde das erhaltene Gemisch der Porphyrine **30** und **31** mit Zinkacetatdihydrat (**29**) in Chloroform und Methanol quantitativ in die entsprechenden Zinkverbindungen **32** und **33** umgesetzt. Dies war nötig, um eine Komplexierung der Porphyrine **30** und **31** mit Kupfer oder Palladium, welche in der Reaktion als Katalysator eingesetzt werden, auszuschließen.^[132,136]

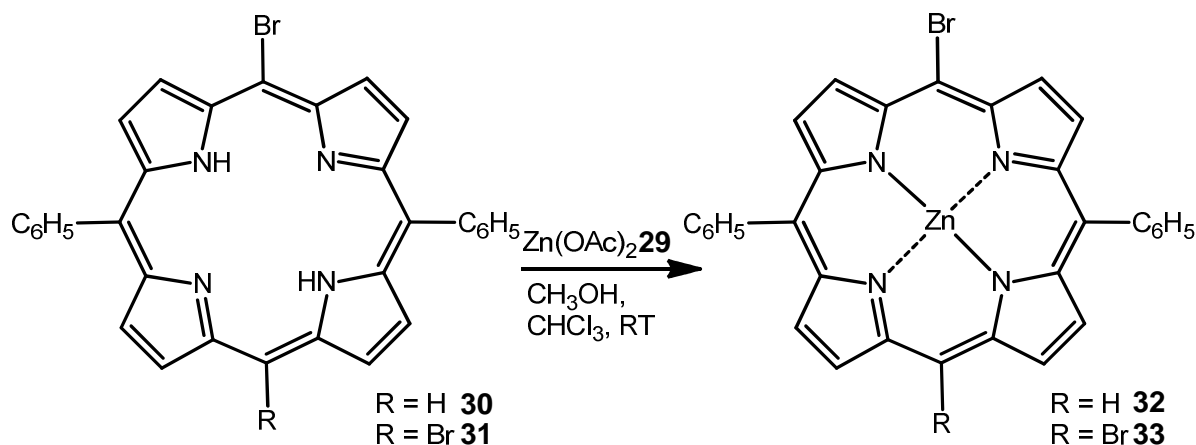


Abb. 3.31: Syntheseübersicht zur Darstellung der Zinkporphyrine **32** und **33**.

Die im Anschluss durchgeführte SONOGASHIRA-Reaktion führte zu den zwei erwarteten Porphyrinen (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**27**) und (5,15-Diphenyl-10,20-bis(trimethylsilylethynyl)porphyrinato)-Zink(II) (**34**), die sich säulenchromatographisch voneinander trennen ließen. (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**27**) wurde in einer Ausbeute von 66 % und (5,15-Diphenyl-10,20-bis(trimethylsilylethynyl)porphyrinato)-Zink(II) (**34**) in einer 23 %igen Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukte konnten Spuren der analogen Kupferporphyrine massenspektrometrisch identifiziert werden. Die vorangestellte Insertion des Zinkatoms hatte demnach annähernd den gewünschten Effekt.

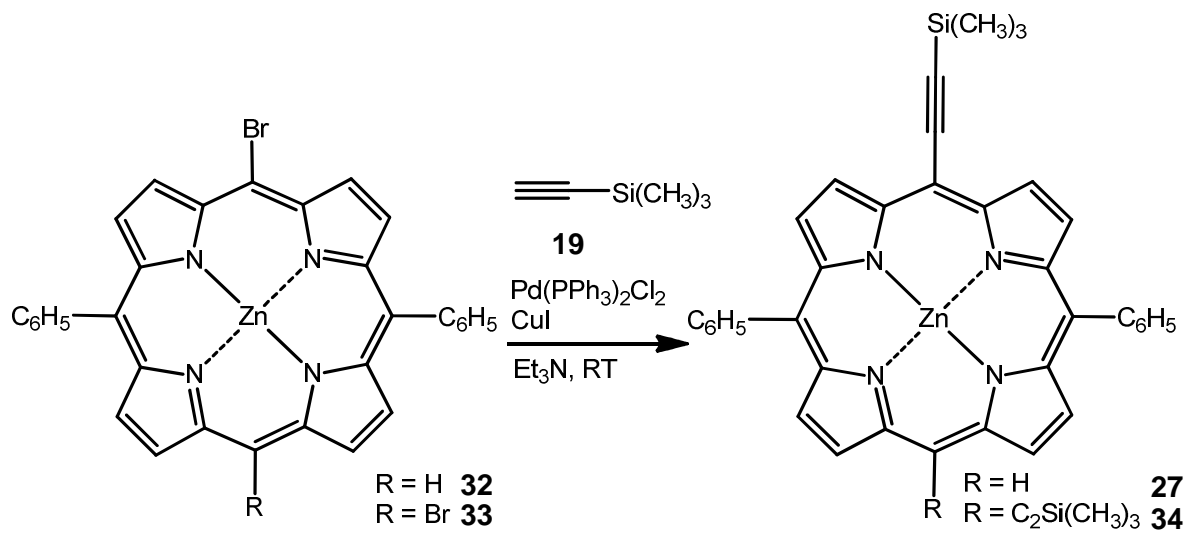


Abb. 3.32: Dargestellt ist die SONOGASHIRA-Reaktion ausgehend von dem Porphyringemisch aus 32 und 33.

4 Plattformen

Zur Bildung von Monolagen auf Au(111)-Oberflächen wurde in Kapitel 1.5 bereits das von KUBITSCHKE *et al.* entwickelte Plattformkonzept vorgestellt.^[48,49] Durch dieses Konzept ist es möglich, funktionelle Moleküle senkrecht auf Au(111)-Oberflächen zu befestigen.

4.1 Triangulene als molekulare Plattformen

Die in dieser Arbeit verwendeten Plattformen zum Aufbau von selbstorganisierenden Monoschichten gehören zu der Stoffklasse der Triangulene. Diese bestehen aus sechs miteinander kondensierten Ringen. In 4-, 8- und 12-Position sind sie meistens über Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff verbrückt. Des Weiteren sind auch Triangulenderivate bekannt, die durch verschiedene Heteroatome verbrückt sind.^[140]

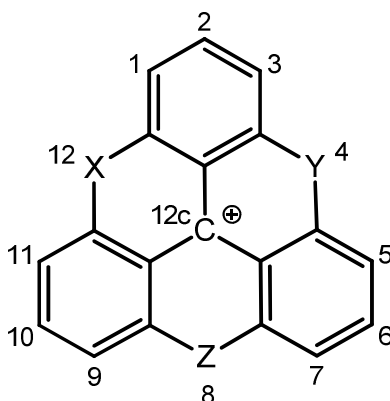


Abb. 4.1: Nummeriertes Gerüst der Triangulene; X, Y, Z stehen für die Heteroatome O und N.

Triangulene sind planare und stabile Verbindungen. Ihre positive Ladung ist über das gesamte System delokalisiert.^[140] Durch elektronenschiebende Substituenten z. B. an den *para*-Positionen der Phenylringe oder an N-Heteroatomen wird die Stabilität noch erhöht.

In der vorliegenden Arbeit wurden die in Abb. 4.2 gezeigten Triangulene, Octyl-TATA-Plattform **1** und DEA-TOTA **2** verwendet.

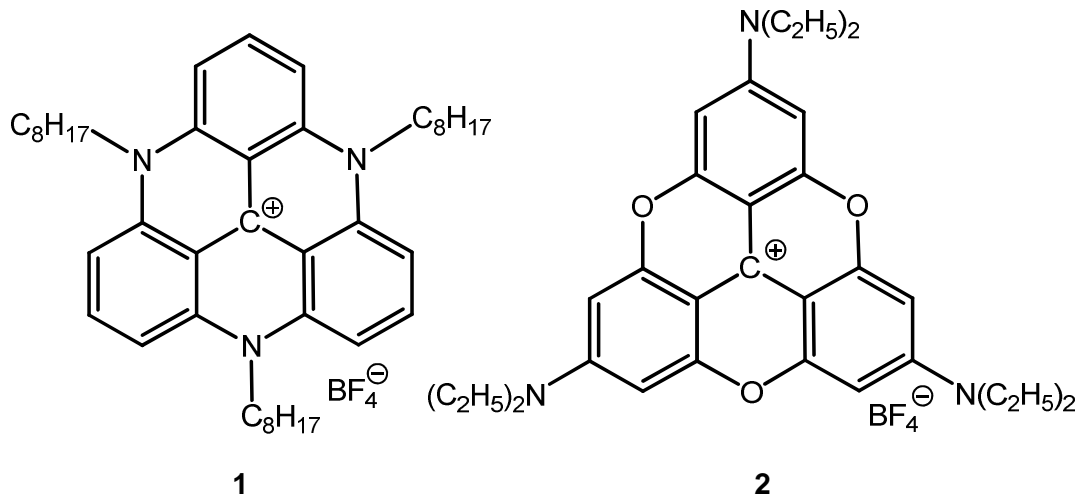


Abb. 4.2: Dargestellt sind die in dieser Arbeit verwendeten Plattformen, links Octyl-TATA **1** und rechts DEA-TOTA (**2**).

Die Octyl-TATA-Plattform **1**, mit *n*-octylsubstituierten Stickstoffatomen in der 4, 8 und 12-Position wurde 2000 erstmals von LAURSEN *et al.*^[140-142] ausgehend von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**35**) synthetisiert, welches erstmals von SMITH *et al.* hergestellt wurde.^[143] Die Octyl-TATA-Plattform **1** ist mesomeriestabilisiert und planar. Arbeiten von KUBITSCHKE *et al.* zeigten, dass die TATA-Plattform **1** sehr gut auf Goldoberflächen bindet und wohlgeordnete hexagonale Monolagen ausbildet.^[48,49,51]

Durch unterschiedliche Reste an den Stickstoffatomen können die Größe der Plattform und damit die intermolekularen Abstände eingestellt werden. Die Plattform mit Propyl-Ketten an den Stickstoffatomen hat eine ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)R13.9°-Überstruktur und die Gitterkonstante beträgt $10.7 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$.^[49,51] Die Gitterkonstante der Octyl-TATA-Plattform **1** beträgt $12.6 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$, aus welcher eine ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstruktur resultiert.^[49,51] Es wurden bereits auch andere Plattformgrößen synthetisiert und die Bildung der Monolagen untersucht.^[144,145]

Die oxaverbrückte Plattform 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (DEA-TOTA) (**2**) wurde erstmals von SMITH *et al.* synthetisiert.^[143]

2011 durchgeführte STM-Messungen zeigten, dass sich ebenso wohl geordnete SAMs auf Au(111)-Oberflächen ausbilden.^[59] DEA-TOTA **2** bildet zwei Überstrukturen: bei der ($\sqrt{48} \times \sqrt{48}$)R30°-Überstruktur hat sie eine Gitterkonstante von $19.7 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ und bei der (4×4)-Überstruktur eine Gitterkonstante von $11.3 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$.^[59]

4.2 Synthese der Plattformen

Die synthetische Darstellung von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (TATA) (**1**) erfolgte nach dem in Abb. 4.3 dargestellten Schema.^[49,50,140,147]

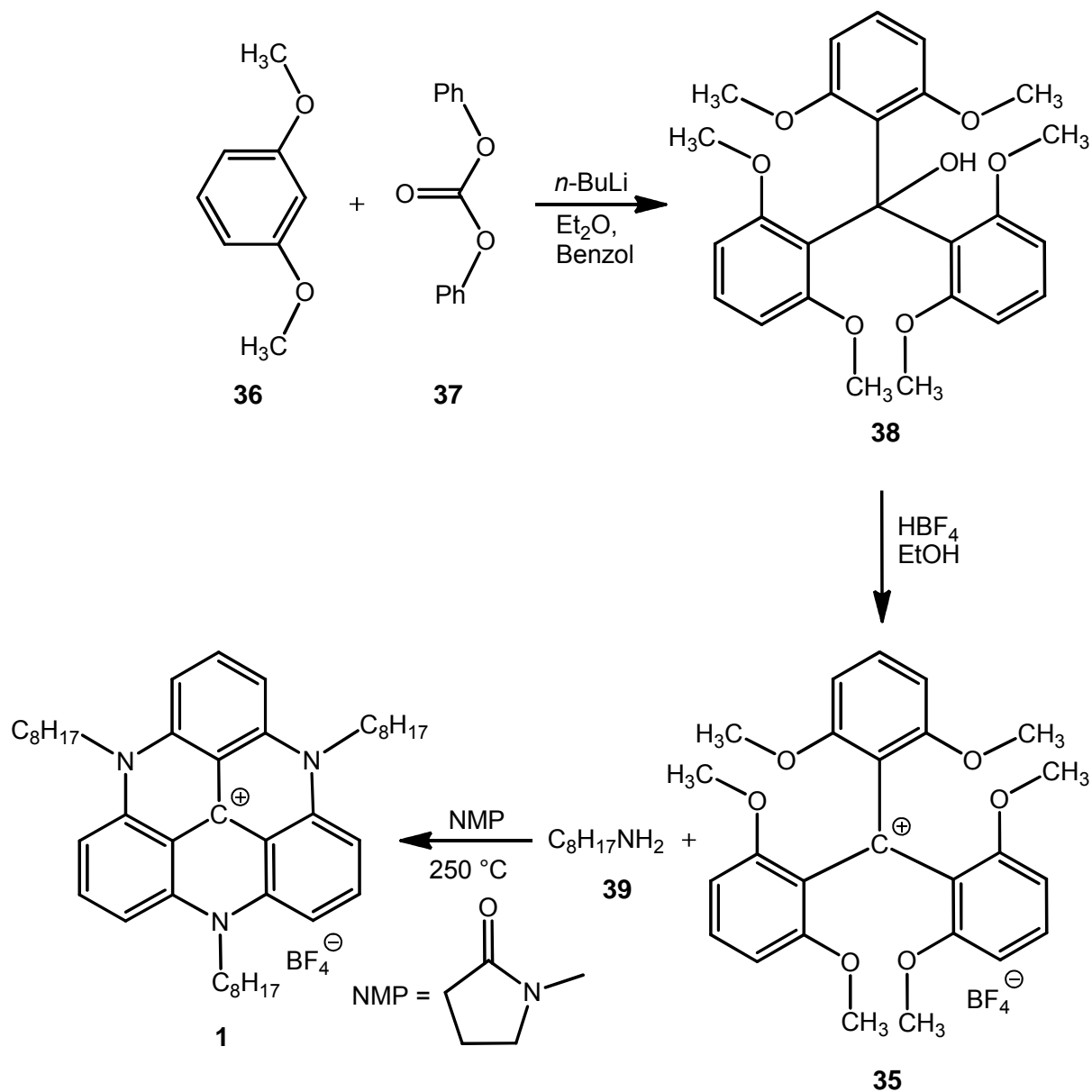


Abb. 4.3: Syntheseübersicht zur Darstellung von Octyl-TATA **1**.

Durch die Lithiierung von Dimethoxybenzol (**36**) und anschließende Umsetzung mit Diphenylcarbonat (**37**) entsteht Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**38**). Im nächsten Schritt wurde das entstandene Carbinol **38** mit Tetrafluorborsäure zum Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**35**) umgesetzt. Dieses wurde

bereits in meiner Diplomarbeit synthetisiert und für den nächsten Syntheseschritt verwendet.^[55]

Im Anschluss wurde das Carbeniumtetrafluorborat **35** in einer nukleophilen Substitution mit *n*-Octylamin (**39**) zur TATA-Plattform **1** umgesetzt. Das Produkt **1** wurde in einer Ausbeute von 54 % erhalten. Die Synthese muss in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon durchgeführt werden, da der dreifache Ringschluss erst bei sehr hohen Temperaturen erfolgt.^[49]

Die oxaverbrückte Plattform 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**2**) wurde von ULRICH in aktuellen Arbeiten synthetisiert und für weitere Synthesen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zur Verfügung gestellt.^[144] Die Synthese erfolgte angelehnt an die Synthese der TATA-Plattform **1** ausgehend von 1,3,5-Trimethoxybenzol.^[140,49] Das entstandene Carbinol wird analog mit Tetrafluorborsäure zum Carbeniumion **40** umgesetzt. Die Methoxygruppen an der *para*-Position der Benzolringe werden bei Raumtemperatur selektiv durch Diethylamin (**41**) substituiert, und es entsteht Tris(4-diethylamin)-2,6-dimethoxyphenylcarbeniumtetrafluorborat (**42**).^[49,140] (Abb. 4.4)

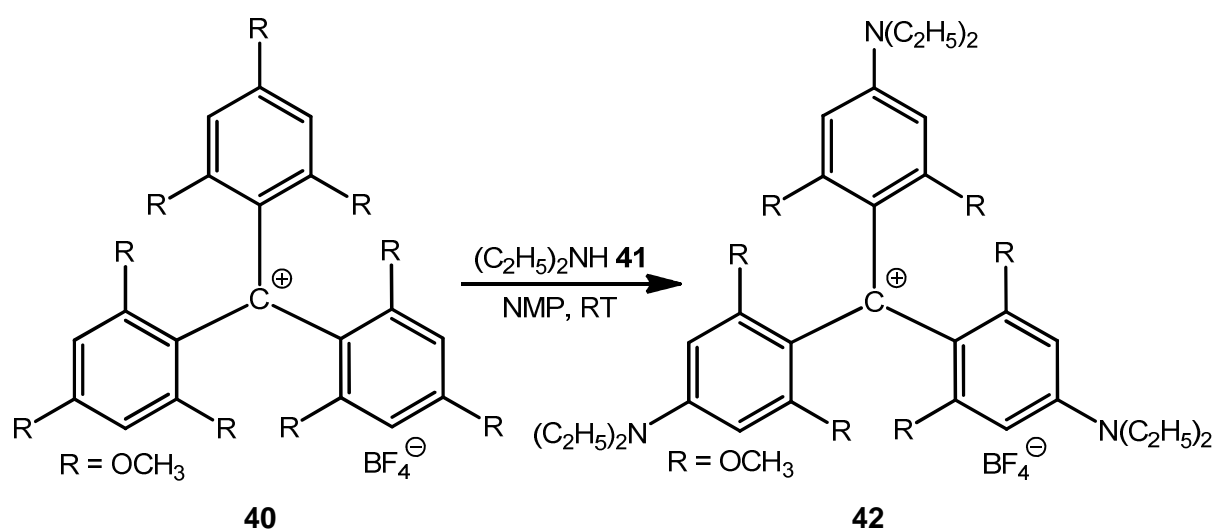


Abb. 4.4: Darstellung der Synthese von Tris(4-diethylamin)-2,6-dimethoxyphenylcarbeniumtetrafluorborat (**42**).

Die anschließende Umsetzung zum oxaverbrückten 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**2**) kann thermisch durch Spaltung der Arylether mit Lithiumiodid erfolgen.^[143,49] (Abb. 4.5)

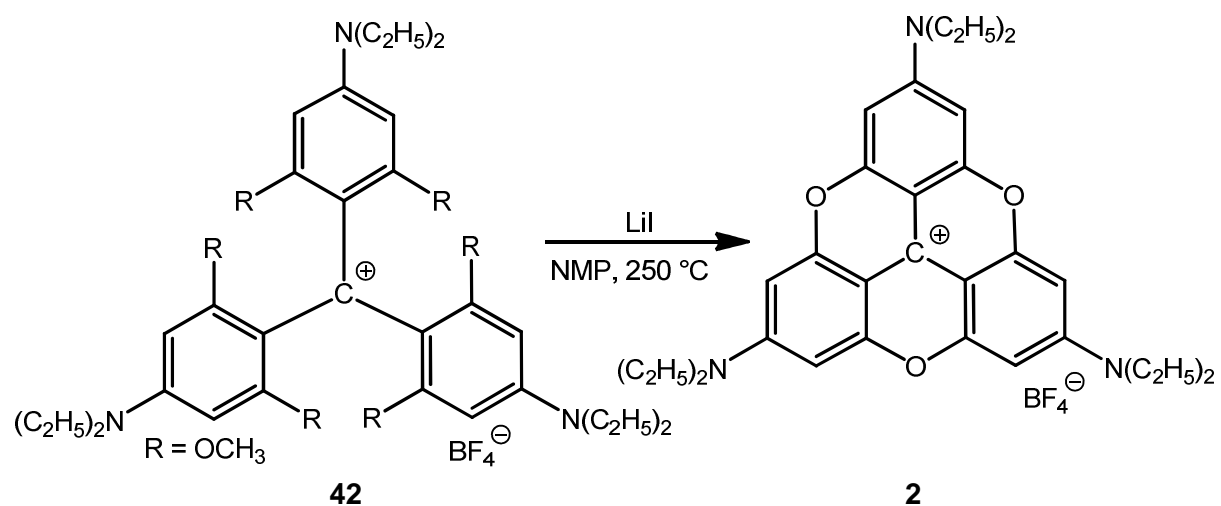


Abb. 4.5: Darstellung der Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulenium-tetrafluorborat (2) ausgehend von Carbeniumion 42.

5 Porphyrinfunktionalisierte Plattformen

Durch *in situ* Entschützung trimethylsilylgeschützter Alkine ist ein nukleophiler Angriff zur Funktionalisierung am zentralen Kohlenstoffatom des Plattform-Kations, der 12c-Position, möglich.^[146,49,50] Angelehnt an die allgemeine Synthesevorschrift zur Funktionalisierung von TATA-Kationen,^[49,50] wurden die Porphyrinfunktionalisierten Plattformen dargestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des TATA-Kations **1** erfolgte dies durch Einsatz eines Ultraschallhorns.

5.1 Synthese von porphyrinfunktionalisierten Plattformen

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung der Porphyrinfunktionalisierter TATA-Plattformen stellte sich heraus, dass die Umsetzung von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) ohne komplexiertes Metall mit Kaliumhydroxid und der TATA-Plattform **1** nicht zum erwarteten Produkt **43**, sondern zum entschützten Alkin **44** führte.

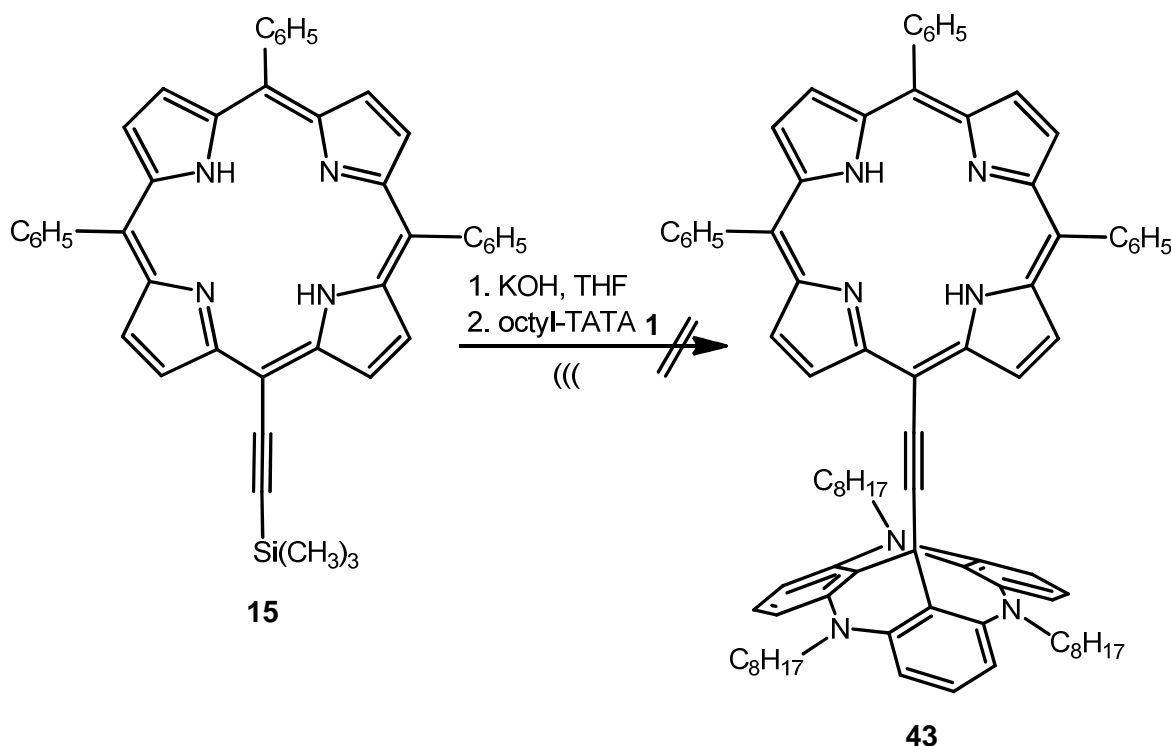


Abb. 5.1: Erster Versuch zur Darstellung von 5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (**43**) ausgehend von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**).

Dieses Ergebnis lässt sich auf folgenden Mechanismus zurückführen. Das zu entschützende Porphyrin **15** wird mit Kaliumhydroxid zum Carbanion **15a** umgesetzt. Das entstandene Anion **15b** wird durch eines der inneren Porphyrinprotonen protoniert, die negative Ladung verlagert sich, und ein nukleophiler Angriff an dem Kation der Plattform **1** kann nicht mehr erfolgen. Durch anschließende wässrige Aufarbeitung wurde 5-Ethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**44**) erhalten.

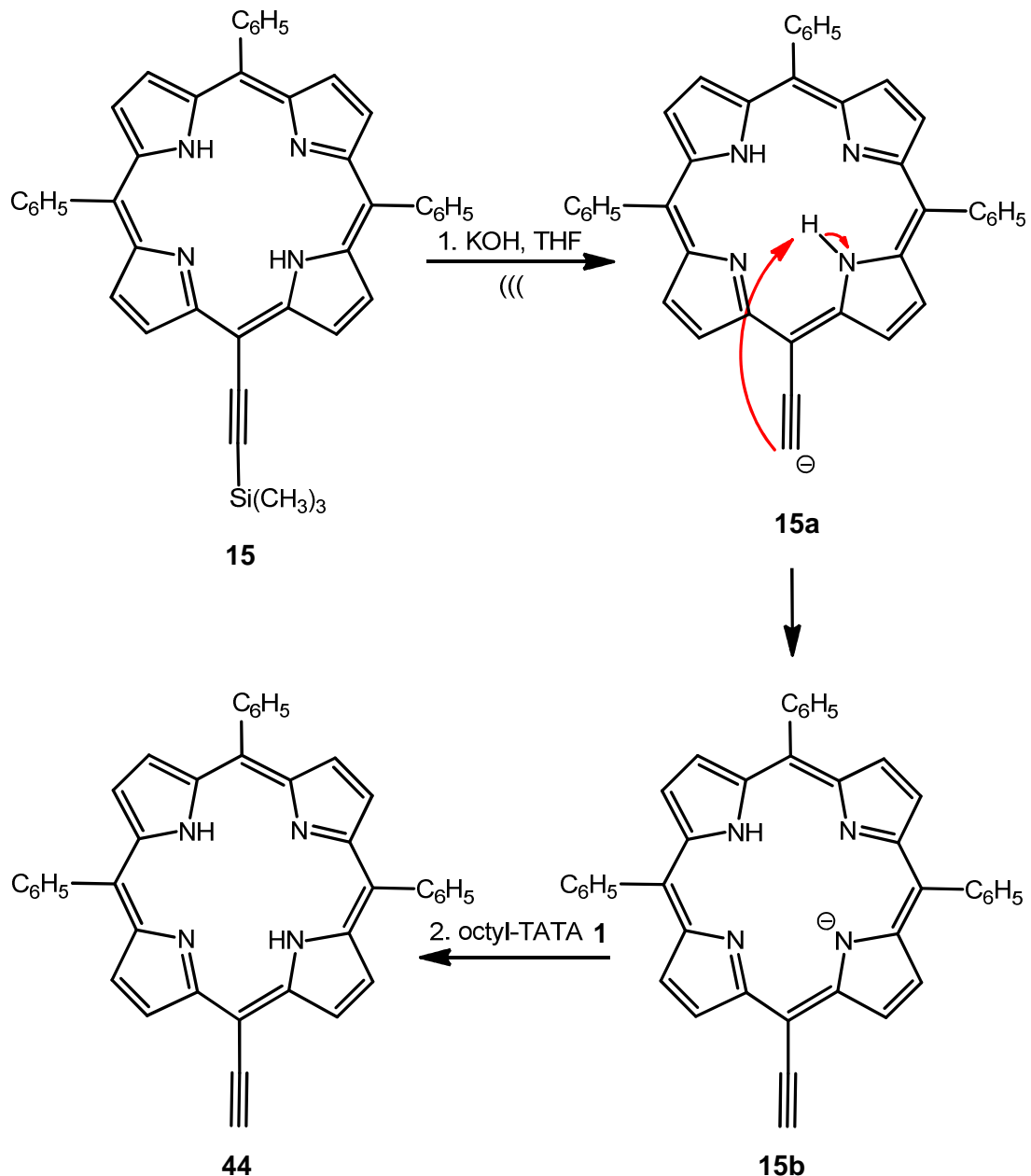


Abb. 5.2: Vermuteter Mechanismus zur Umsetzung von Porphyrin **15** mit Kaliumhydroxid und der Octyl-TATA-Plattform **1**.

Deshalb wurden 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) und 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**), deren Synthese in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde, in die entsprechenden Metallverbindungen überführt. Als Metall wurde das d^{10} -Ion Zink ausgewählt, da es auf Grund seiner elektronischen Eigenschaften diamagnetisch ist und die Charakterisierung der Zielverbindung durch NMR-Spektroskopie damit leichter zugänglich ist.^[147] Synthetisch sind sie durch Umsetzung mit einem Überschuss an Zinkacetatdihydrat (**29**) in Toluol oder einem Chloroform-Methanol-Gemisch in guten Ausbeuten zu erhalten und stabil.^[147] Das koordinierte Zinkion liegt im Oxidationszustand II+ vor. Der Komplex ist somit neutral, benötigt kein Gegenion und ist planar.

Das Zinkion ist in der Lage, mit neutralen Liganden, die N-, O-, S- und P-Donatoren enthalten, oder Halogenidionen fünffach koordinierte 1:1-Komplexe zu bilden. Somit geht das Zinkion aus der quadratischen Koordination in die quadratisch-pyramidale Konfiguration über. Das Zinkion liegt dann mit 0.3 Å oberhalb der Porphyrinebene, und darüber hinaus ist das Porphyrin dann leicht gebogen und nicht mehr planar.^[147]

5.2 Synthese von zinkporphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen

Zur Darstellung der zinkporphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen wurden 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) und 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) orientiert an JAYAWICKRAMARAJAH *et al.* mit Zinkacetatdihydrat (**29**) in einer Mischung aus Chloroform und Methanol quantitativ zu (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (**45**) und 5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**46**) umgesetzt (Abb. 5.3).^[121] 5,15-Diphenyl-10-(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**16**) war synthesebedingt schon in die entsprechende Zinkverbindung **27** umgesetzt (Kapitel 3.2.3).

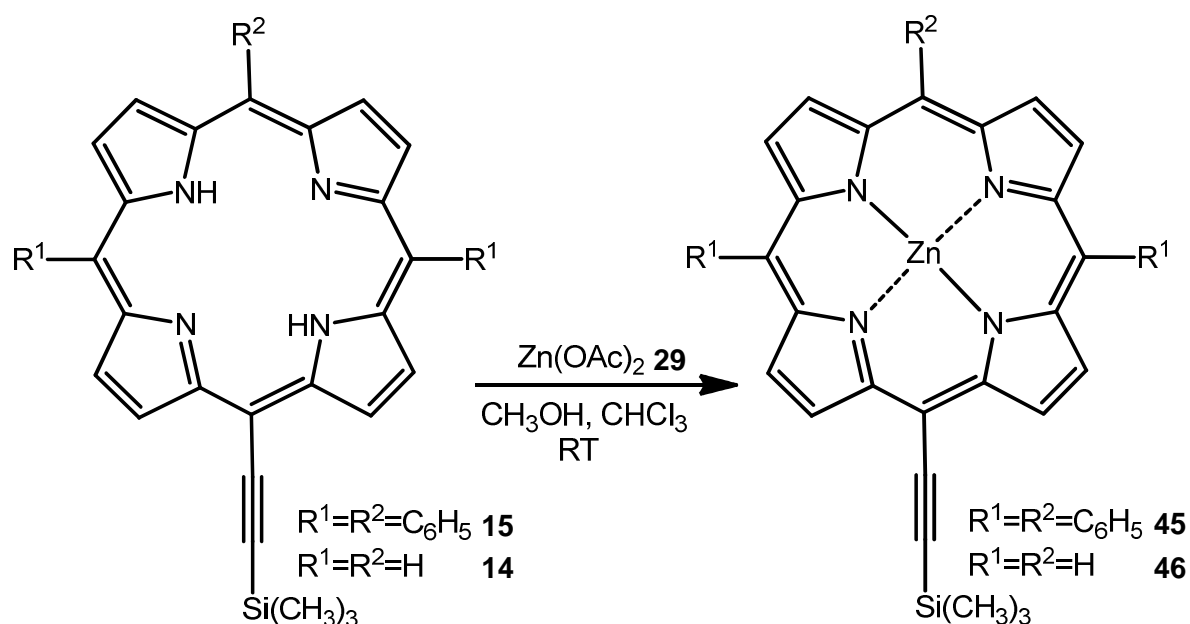


Abb. 5.3: Darstellung der Umsetzung von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) und 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) in die entsprechenden Zinkverbindungen **45** und **46**.

Durch Entschützung mit einer Base konnten die folgenden porphyrinsubstituierten Triazatriangulene erhalten werden: {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (**47**) in einer Ausbeute von 72 %, {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl]porphyrinato}-Zink(II) (**48**) in 42 %iger und {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (**49**) in 11 %iger Ausbeute.

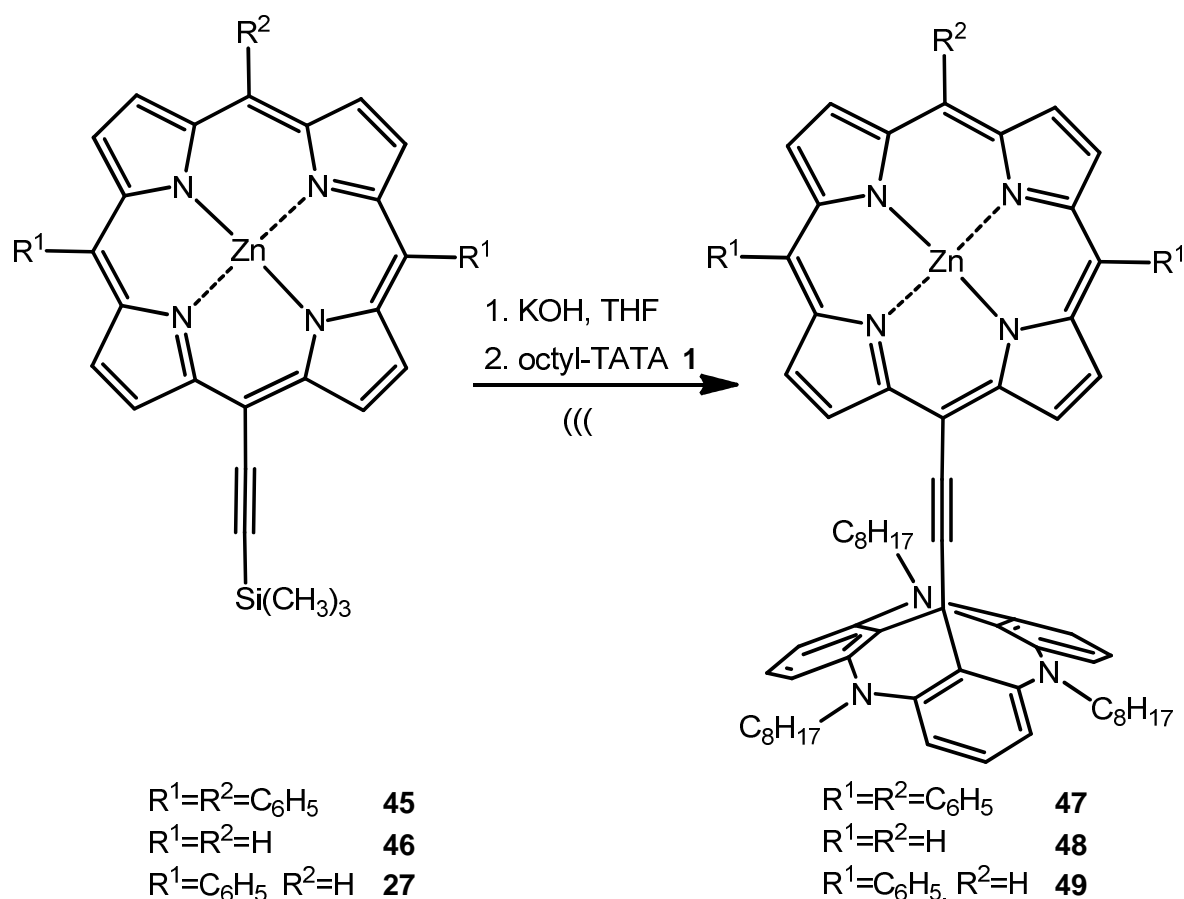


Abb. 5.4: Syntheseübersicht der dargestellten porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen **47**, **48** und **49**.

5.3 Synthese von geladenen porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen

Während der Untersuchungen der zinkporphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen **47** und **48** mittels Ultrahochvakuum (UHV)-STM stellte sich heraus, dass sich die Systeme mittels Elektronensprayionisation (ESI) zwar deponieren lassen, jedoch nur sehr wenige Moleküle intakt auf der Oberfläche adsorbiert wurden (Kapitel 6.2.3).

Ein für dieses Vorhaben geeignetes Zentralatom ist Mangan. Literaturbekannt sind Manganporphyrine in den Oxidationsstufen II, III und V, wobei die Mangan(III)-Spezies die stabilste Form darstellt.^[147] Als Testsystem wurde (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (**50**) synthetisiert. Das Zentralatom weist eine d^4 -Elektronenkonfiguration auf und kann sowohl im low- als auch im high-Spinzustand vorliegen. Durch die Koordination eines axialen Liganden an das Mangan ändert sich die Geometrie des Komplexes von quadratisch-planar nach

quadratisch-pyramidal, wobei das Zentralatom leicht aus der Porphyrinebene gezogen wird. Das fünffachkoordinierte Mangan befindet sich im high-Spinzustand.^[147]

Die Darstellung von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (**50**) wurde orientiert an einer Vorschrift von HASHIMOTO *et al.* und nach ADLER und LONGO *et al.* mit Mangan(II)chloridtetrahydrat (**51**) in Dimethylformamid durchgeführt.^[148,149] Die Manganspezies wird im Verlauf der Reaktion zu Mn(III) oxidiert.^[149] Nach der Vorschrift von LONGO *et al.* wurde [5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato]-Mangan(III)chlorid (**50**) in 40 %iger Ausbeute erhalten. Die erfolgreiche Umsetzung konnte nur mittels ESI-Spektrometrie, IR- und UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden, da Manganporphyrine im Allgemeinen paramagnetisch sind und dies zur Verbreiterung der Signale im ¹H-NMR führt. Die Ladungsneutralität des Mn(III)-Komplexes ist durch die axiale Koordination eines Chloridions gegeben.

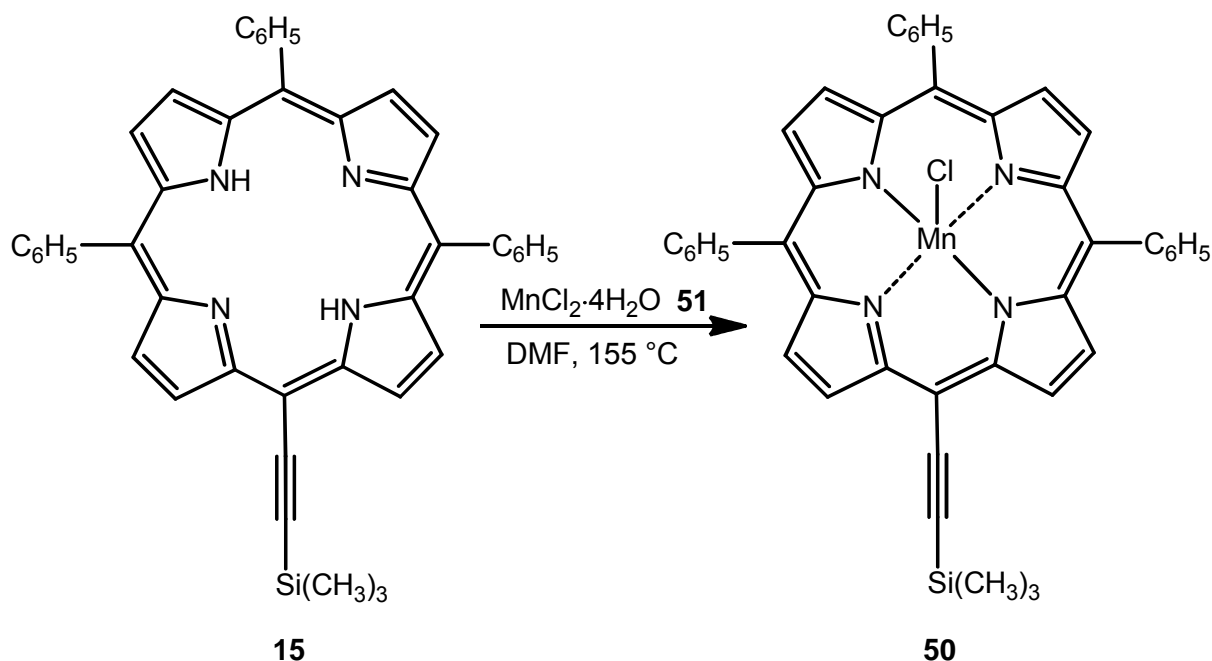


Abb. 5.5: Darstellung der Synthese von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (**50**).

In der Abb. 5.6 sind die UV-Vis-Spektren von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) und von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (**50**) im Vergleich dargestellt. Wie es für Metallporphyrine bekannt ist, sind die Q-Banden von ursprünglich vier im

Porphyrin **15** auf zwei in der Manganspezies **50** reduziert.^[67] Zusätzlich ist die Soret-Bande von 428 nm stark zu 480 nm rotverschoben. Das ist auf den Einfluss des axialen Liganden zurückzuführen, da die e_g -Orbitale des Mangans das π -Elektronen-System des Porphyrins stören.^[150,151] Zusätzlich sind zwei Charge-Transfer (CT) Banden von Ligand zu Metall im Bereich von 350-450 nm zu erkennen.^[150-152]

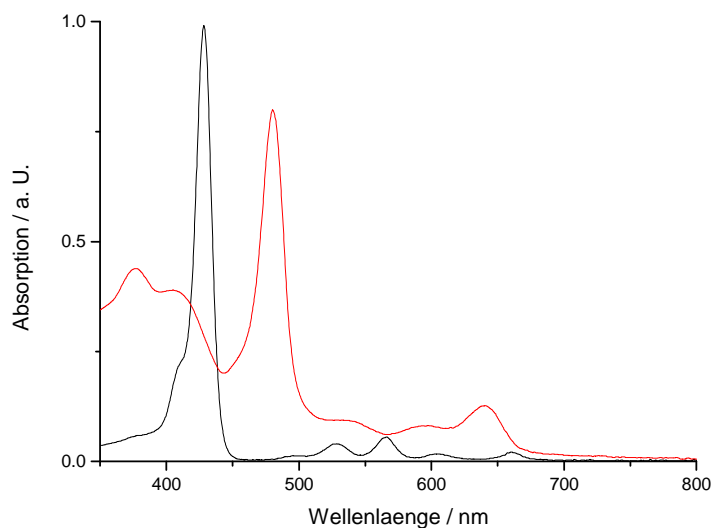


Abb. 5.6: Dargestellt sind im Vergleich die UV-Vis-Spektren von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) und der Manganspezies **50**.

Die anschließende Umsetzung mit der TATA-Plattform **1** zu {5-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-mangan(III)chlorid (**52**) erfolgte mit einer Ausbeute von 40 %. Auch hier konnte die erfolgreiche Umsetzung nicht mittels NMR-Spektroskopie kontrolliert werden, aber ESI-Spektrometrie sowie IR- und UV-Vis-Spektroskopie beweisen, dass die Umsetzung erfolgreich war.

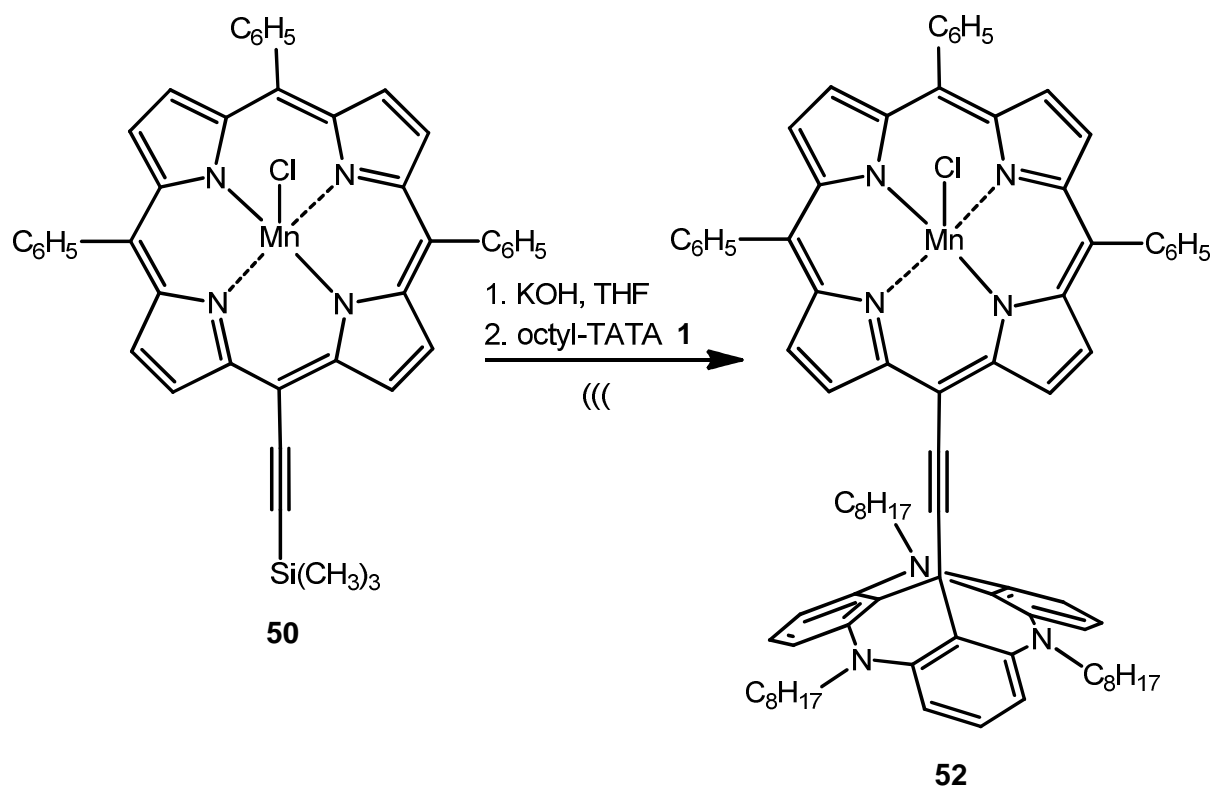


Abb. 5.7: Dargestellt ist die Umsetzung von Manganporphyrin 50 zu {5-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (52).

5.4 Synthese der porphyrinfunktionalisierten DEA-TOTA-Plattform

Wie in Kapitel 4.1 bereits beschrieben wurde, bildet auch die DEA-TOTA-Plattform **2** hochgeordnete Monoschichten auf der Au(111)-Oberfläche aus.^[59] Aktuelle Arbeiten von ULRICH haben darüber hinaus gezeigt, dass sich azobenzolfunktionalisierte DEA-TOTA-Plattformen mittels ESI intakt auf die Au(111)-Oberfläche aufbringen lassen und die gebildeten Monoschichten durch UHV-STM untersucht werden können.^[144] Auf Grund dieses experimentellen Befundes sollte eine porphyrinsubstituierte DEA-TOTA-Plattform hergestellt werden. Als Testsystem wurde dazu (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (**45**) verwendet. In einer Ausbeute von 34 % konnte {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (**53**) synthetisiert werden. Allerdings gestaltete sich die Synthese und die Aufarbeitung aufgrund der Wasserempfindlichkeit des Systems schwieriger als bei den TATA-Systemen. Es musste ein alternativer Weg zur Aufarbeitung durchgeführt werden.

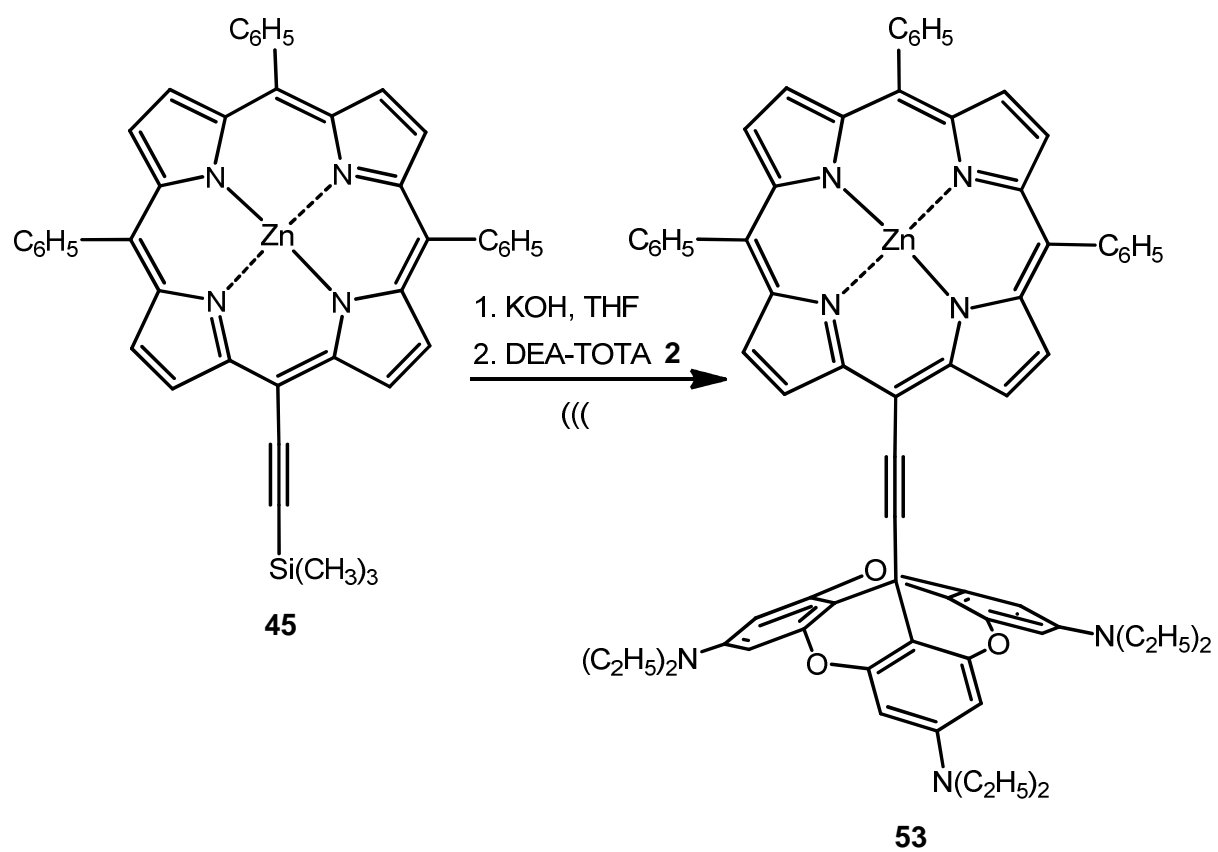


Abb. 5.8: Dargestellt ist die Synthese von {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethynyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53).

6 Selbstorganisierende Monolagen und deren Analytik

Durch Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen bilden sich selbstorganisierende Monoschichten (SAMs). Als Substrate sind Gold, Silber, Kupfer, Quarz etc. möglich. Am häufigsten wird Au(111) als Oberfläche verwendet, da es chemisch relativ inert und energetisch günstig ist. Zudem wurde es am häufigsten untersucht.^[153]

Bei der Adsorption von Molekülen auf ein Substrat wird grundsätzlich zwischen physi- und chemisorbierten Adsorbaten unterschieden.

Aryl- und Alkylthiole sowie Aryl und Alkylamine gehören zu den chemisorbierten Molekülen.^[154] Sie bilden fast ausschließlich kovalente Bindungen mit den Metallatomen der Oberfläche aus. Die entstehenden Monolagen werden durch die zwischen den langen Alkylketten herrschenden van-der-Waals-Kräfte und im Falle der analogen Arylverbindungen durch π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringsysteme stabilisiert.^[155]

Im Gegensatz dazu sind physisorbierte Moleküle durch rein disperse Kräfte gebunden und bilden keine kovalente Bindung zum Metall aus. Genannt seien hier die bereits diskutierten Metallporphyrine.^[156,41-47]

Die Triangulene lassen sich nicht eindeutig in eine der vorgestellten Typen einteilen. Sie enthalten sowohl ein großes π -System für disperse Wechselwirkungen als auch drei Heteroatome mit freien Elektronenpaaren für eine kovalente Bindung. Mit quantenmechanischen Rechnungen konnte jedoch gezeigt werden, dass die Wechselwirkung zwischen der Au(111)-Oberfläche und der TATA-Plattform rein dispers ist, da das freie Elektronenpaar des enthaltenen Heteroatoms an der Delokalisierung des π -Systems beteiligt ist. Somit kann es keine kovalente Bindung mit einem Goldatom eingehen.^[157]

6.1 Analytik von SAMs

Im Folgenden werden die verwendeten Analytikmethoden zur Oberflächencharakterisierung vorgestellt. Selbstorganisierende Oberflächen lassen sich unter anderem mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) abbilden. Mit der Rastertunnelmikroskopie ist es möglich, topographische Bilder und somit Strukturen von elektrisch leitfähigen Oberflächen abzubilden. BINNING und ROHRER entwickelten

1981 die Rastertunnelmikroskopie, wofür sie 1986 zusammen mit RUSKA den Nobelpreis für Physik erhielten.^[158,159] Im Folgenden wird die Funktionsweise des STMs erläutert. Zwischen dem zu untersuchenden Substrat und der STM-Spitze, welche im Idealfall eine monoatomare Spitze aufweist, wird eine Spannung angelegt. Die Spitze wird bis auf einen Abstand von wenigen Ångström an die Oberfläche bewegt. Die verwendete Messgröße ist der zwischen Spitze und Substrat fließende Tunnelstrom, welcher exponentiell abhängig vom Abstand der Spitze zur Metalloberfläche ist. Die Stärke des gemessenen Tunnelstroms entspricht der Elektronendichteverteilung auf der Oberfläche und wird im Anschluss in ein topographisches Abbild umgerechnet (Abb. 6.1).

Im Modus mit konstanter Höhe (*constant height mode*) wird die Spitze in konstanten Abstand über die Oberfläche geführt und die Änderung des Tunnelstroms gemessen. Dagegen im Modus mit konstantem Tunnelstrom (*constant current mode*), dem am häufigsten und auch hier verwendeten Modus, wird der Stromfluss durch Auslenkung der Spitze in z-Richtung (Abstand Spitze/Oberfläche) konstant gehalten und die Spitze in einem x-, y-Raster über die Probe geführt. In diesem Modus ist die Abbildung von rauen Oberflächen möglich.

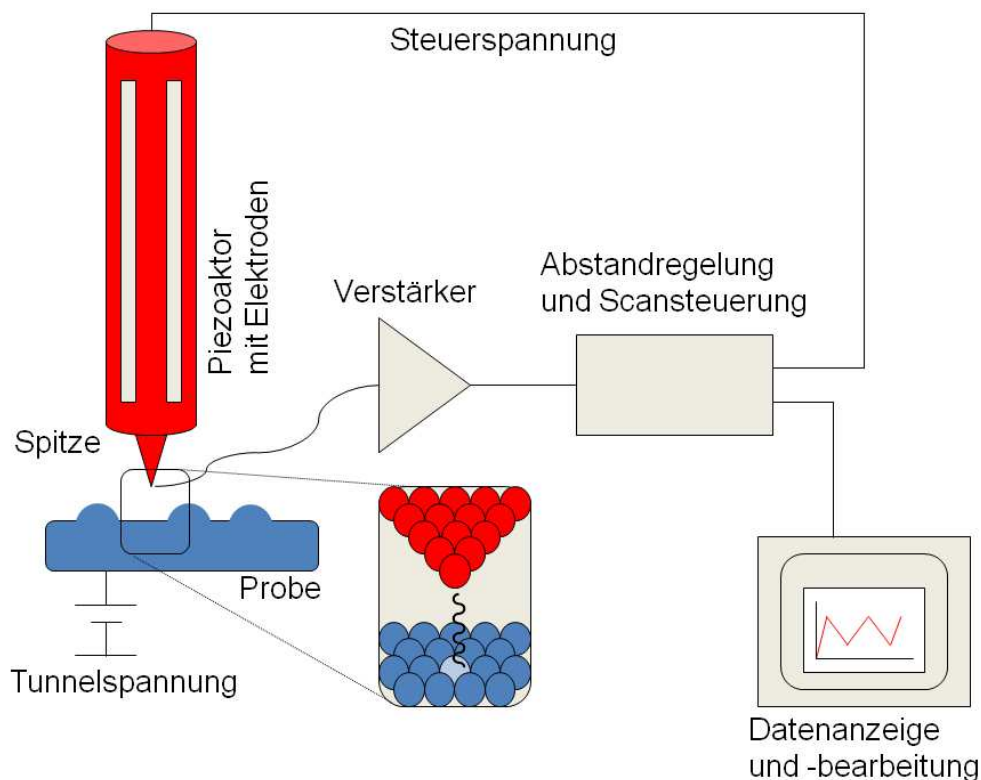


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops.

Die Messungen können unter Standardbedingungen oder im Ultrahochvakuum bei 5 K durchgeführt werden.^[153] Im Ultrahochvakuum können Moleküle unter anderem durch thermische Sublimation, Pulsinduktion oder Elektronensprayionisation auf Oberflächen deponiert werden.^[160-163] Die am häufigsten verwendete Methode ist die thermische Sublimation. Dazu müssen die verwendeten Moleküle unzersetzt verdampfbar sein. Die Pulsinduktion ist eine Methode, mit der gelöste Moleküle auf Oberflächen abgeschieden werden können, jedoch sind Verunreinigungen der Oberfläche hierbei größer. Elektronenspray-Ionisation ist eine besonders weiche Methode, um funktionalisierte Moleküle auf Oberflächen zu deponieren, die z. B. mittels thermischer Sublimation auseinanderbrechen.^[163,164]

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. BERNDT am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel wurde zur Abscheidung von organischen Molekülen auf Oberflächen im Ultrahochvakuum eine Elektronensprayapparatur entwickelt.^[164] Diese wurde verwendet, um die porphyrinfunktionalisierten TATAs auf der Au(111)-Oberfläche zu deponieren.

Die kinetische Energie, mit der die Moleküle auf der Oberfläche auftreffen, ist mittels der verwendeten Methode modifizierbar. Bei der geringstmöglichen Beschleunigungsenergie kann die Fragmentierung der zu deponierenden Moleküle minimiert werden. Ein weiterer Vorteil der ESI-Methode ist darin begründet, dass die Stabilität der ionisierten Moleküle *in situ* über das Massenspektrum bestimmt werden kann.^[164]

Mit der Rastertunnelspektroskopie (engl. scanning tunneling spectroscopy, STS) können Oberflächen elementspezifisch hochauflösend abgebildet werden. Im Tunnelstrom sind Informationen über die Zustandsdichten der Elektronen der Probenoberfläche enthalten. Um Tunnelspektren zu messen, wird die Spitze auf der zu untersuchenden Stelle positioniert. Dann wird die angelegte Spannung innerhalb eines vorher definierten Intervalls in diskreten Schritten variiert und der Strom I als Funktion der Spannung U vermessen. Im Anschluss werden die Daten differenziert, und ein dI/dU Tunnelleitfähigkeitsspektrum wird erhalten.^[165]

Mit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (engl. Surface enhanced Raman scattering, SERS) ist es möglich, Vibrationsspektren von SAMs auf Oberflächen aufzunehmen und zu untersuchen.^[166,167] Der Effekt der oberflächenverstärkten

Raman-Streuung wurde 1974 erstmals von FLEISCHMANN *et al.* entdeckt.^[168] Die wichtigste Voraussetzung für SERS ist, dass die Oberfläche eine gewisse Rauigkeit aufweist. Die Aufrauung von Metalloberflächen kann durch elektrochemische Ätzprozesse, elektrochemisches Abdampfen oder durch die Verwendung von Goldkolloiden als Substrat bewirkt werden. Durch Verwendung der Gap-Mode SERS Technik, welche auf der Oberflächenplasmonenresonanz basiert, kann die Intensität der Raman-Signale erhöht werden. Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung werden Plasmonen zwischen der Goldoberfläche und den Goldkolloiden angeregt, wodurch die Oberfläche polarisiert und starke elektromagnetische Felder induziert werden, die eine Verstärkung der Raman-Signale um mehrere Größenordnungen, hier um 4-6, verursachen.^[169]

6.2 Oberflächenanalytik der porphyrinfunktionalisierten Plattformen

Um die Beschriftungen in den Abbildungen und im Fließtext der Ergebnisdiskussion möglichst unkompliziert zu halten, wurden für die einzelnen Moleküle Abkürzungen ausgewählt. Im Folgenden wird diese Nomenklatur erläutert:

Tab. 6.1: Verwendete Abkürzungen für die Moleküle in der Ergebnisdiskussion.

Molekül	Abkürzung	#
{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II)	ZnPor-TATA	48
{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II)	ZnPh ₃ Por-TATA	47
{5-[(4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II)	ZnPh ₂ HPor-TATA	49
{5-[(4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-mangan(III)chlorid	MnPh ₃ Por-TATA	52
{5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II)	ZnPh ₃ Por-DEA-TOTA	53

6.2.1 STM-Ergebnisse

Die Messungen der STM-Aufnahmen unter Standardbedingungen erfolgten von CLAUßEN im Rahmen ihrer Diplomarbeit^[145] und innerhalb der Doktorarbeit von KUHN^[170] im Arbeitskreis von Prof. Dr. MAGNUSSEN am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. STM-Messungen wurden an den folgenden Molekülen durchgeführt: ZnPor-TATA **48**, ZnPh₃Por-TATA **47**. STM-Messungen an ZnPh₂HPor-TATA **49** und ZnPh₃Por-DEA-TOTA **53** stehen noch aus.

Zur Präparation der Proben wurden Lösungen mit einer Konzentration von etwa 1.00 µM in Toluol hergestellt. Der Goldeinkristall wurde für 1 h bei 80 °C in diese Lösung getaucht und dann bei gleicher Temperatur 15 min mit reinem Toluol gespült, getrocknet und anschließend mittels STM im *constant current mode* an Luft untersucht.^[145] Zum Vergleich der erhaltenen STM-Bilder wurden die Bilder der Octyl-TATA **1** herangezogen. Diese sind in Abb. 6.2 dargestellt. Wie schon erwähnt bildet die Octyl-TATA **1** hexagonal geordnete Monoschichten mit einer Gitterkonstante von $12.6 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ und daraus folgende $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur auf.^[50] Aus der Vergrößerung ist die dreizählige Symmetrie der Adsorbatmoleküle erkennbar.

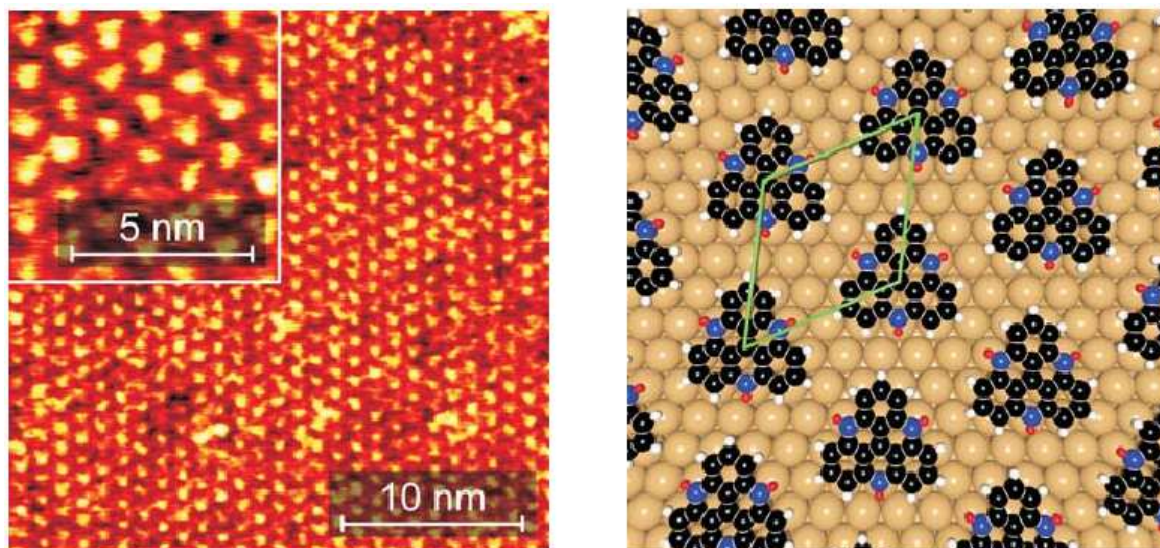


Abb. 6.2: Dargestellt ist das STM-Bild der Octyl-TATA-Plattform **1** links, die Gitterkonstante beträgt $12.6 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Rechts ist das schematische Modell der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur gezeigt.^[50]

6.2.1.1 STM-Ergebnisse von ZnPor-TATA 48

Die STM-Bilder der ZnPor-TATA **48** zeigen gestörte hexagonale Adsorbatschichten, in denen nur lokale hexagonale Strukturen erkennbar sind (Abb. 6.3). Zudem sind Adsorbatmoleküle zu erkennen, die eine quadratische Struktur aufweisen und dementsprechend mit den Porphyrinen assoziiert werden können. Das könnte darauf hindeuten, dass einige der Moleküle verkippt oder nicht intakt auf der Au(111)-Oberfläche adsorbiert sind. Wenn die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom der Plattform und dem Ethinylspacer bricht, so adsorbieren beide Bruchstücke getrennt voneinander auf der Oberfläche. In den hexagonal geordneten Arealen konnte die Gitterkonstante von $12.7 \text{ \AA} \pm 0.7 \text{ \AA}$ gefunden werden.^[145] Diese ist vergleichbar mit der der reinen Octyl-TATA-Plattform **1** (Abb. 6.2).

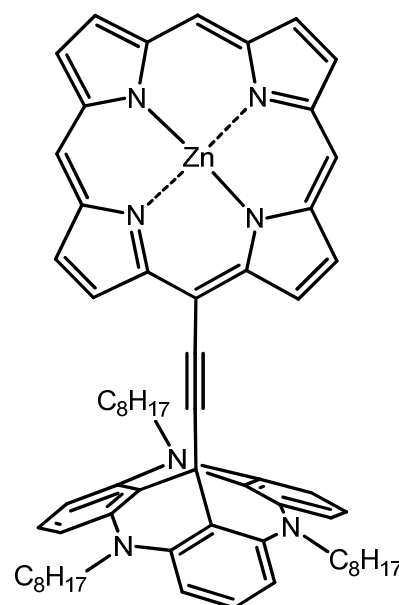
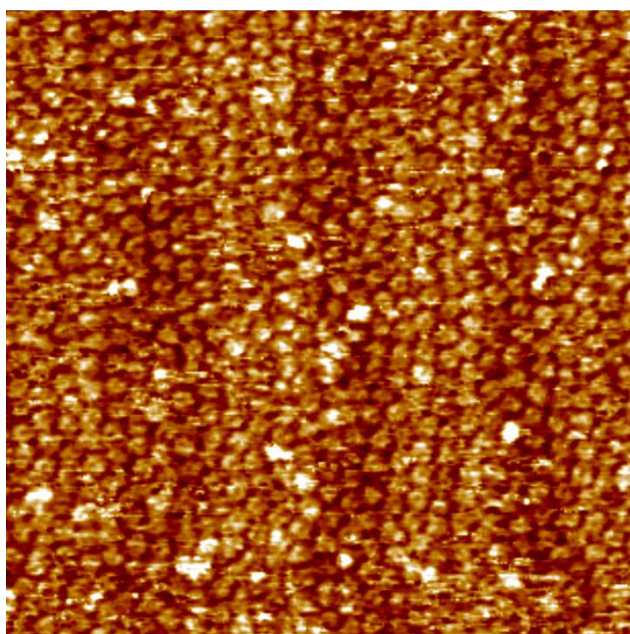


Abb. 6.3: Dargestellt ist ein STM-Bild (30×30) nm² von ZnPor-TATA **48**. Dieses wurde bei 80 °C, mit einer Konzentration von 1 μ M, Einlegezeit von 1 h, Tunnelstrom von 30 pA und einer Biasspannung von 0.3 V präpariert.^[145]

6.2.1.2 STM-Ergebnisse von ZnPh₃Por-TATA 47

Im Folgenden werden die Ergebnisse von ZnPh₃Por-TATA **47** beschrieben. Die STM-Bilder zeigen hexagonal geordnete Monolagen, auf welchen die dreieckige Struktur der Octyl-TATA-Plattform **1** zu erkennen ist. Sowohl die zu $12.5 \text{ \AA} \pm 0.06 \text{ \AA}$ ermittelnde Gitterkonstante als auch die daraus bestimmte $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur stimmen mit den Daten der reinen Octyl-TATA-Plattform **1** überein

($12.5 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$). Die typische Domänengröße von 10 nm ist klein im Vergleich zu den Domänen, die von der reinen Octyl-TATA-Plattform **1** oder auch von den azobenzolfunktionalisierten TATA-Plattformen gebildet werden. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die vergleichsweise kleinen Diffusionskoeffizienten.

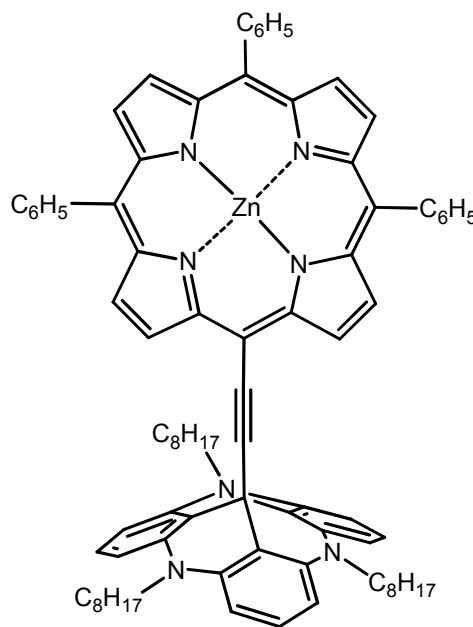
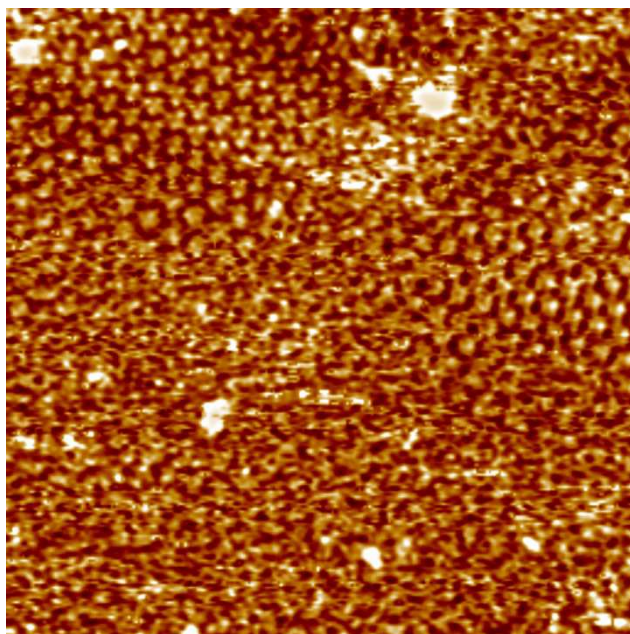


Abb. 6.4: Dargestellt ist ein Ausschnitt (30×30) nm², präpariert bei 80 °C, 1 μ M, Einlegezeit 1 h, Tunnelstrom von 40 pA, Biasspannung von 0.2 V von ZnPh₃Por-TATA **47**.^[145]

Um Monolagen zu erhalten, die geordneter sind, wurde die Adsorbatschicht bei Raumtemperatur und mit Einlegezeiten von bis zu 17 h präpariert. Gleichzeitig sollte durch die Erhöhung der Konzentration auf 10 μ M eine höhere Packungsdichte und somit größere Domänen erzielt werden. Die Veränderung der genannten Parameter bewirkte jedoch nicht den gewünschten Erfolg.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Systeme **48** und **47** auf der Au(111)-Oberfläche abbilden lassen, die Monolagenbildung aber geringer als bei der reinen Octyl-TATA-Plattform **1** und auch bei den azobenzolfunktionalisierten TATA-Plattformen ist.

6.2.2 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Die SERS-Messungen wurden in aktuellen Arbeiten^[171] von Dr. JUNG, Arbeitskreis Prof. Dr. MAGNUSSEN, am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, zusammen mit CORNELISSEN aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. TUCZEK am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für die folgenden Verbindungen ZnPor-TATA **48**, ZnPh₂HPor-TATA **49**, ZnPh₃Por-TATA **47** und MnPh₃Por-TATA **52** durchgeführt. Die Messung an ZnPh₃Por-DEA-TOTA **53** steht noch aus.

Zur Präparation wurden die SAMs für 48 h in eine wässrige Goldkolloid-Lösung, welche aus Tetrachlorgoldsäure (HAuCl₄) in Natriumcitrat-Lösung hergestellt wurde, eingetaucht.^[172]

Die Gap-Mode SERS-Spektren der Verbindungen Octyl-TATA **1**, ZnPor-TATA **48**, ZnPh₂HPor-TATA **49**, ZnPh₃Por-TATA **47** und MnPh₃Por-TATA **52** wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$ nm aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.5 im Vergleich zu den auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31++G(d,p)) mit Gaussian 03^[173] berechneten und energiekalibrierten Spektren von Ethinyl-TATA,^[171] Zinkporphin^[115] und Benzol^[171] gezeigt. Dargestellt ist ein auf 1345 cm^{-1} normierter Ausschnitt der gemessenen und berechneten Spektren von $400\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$.^[171]

Ein Vergleich mit den Raman-Spektren der Reinsubstanzen konnte aufgrund der hohen Fluoreszenz der Porphyrine nicht durchgeführt werden.

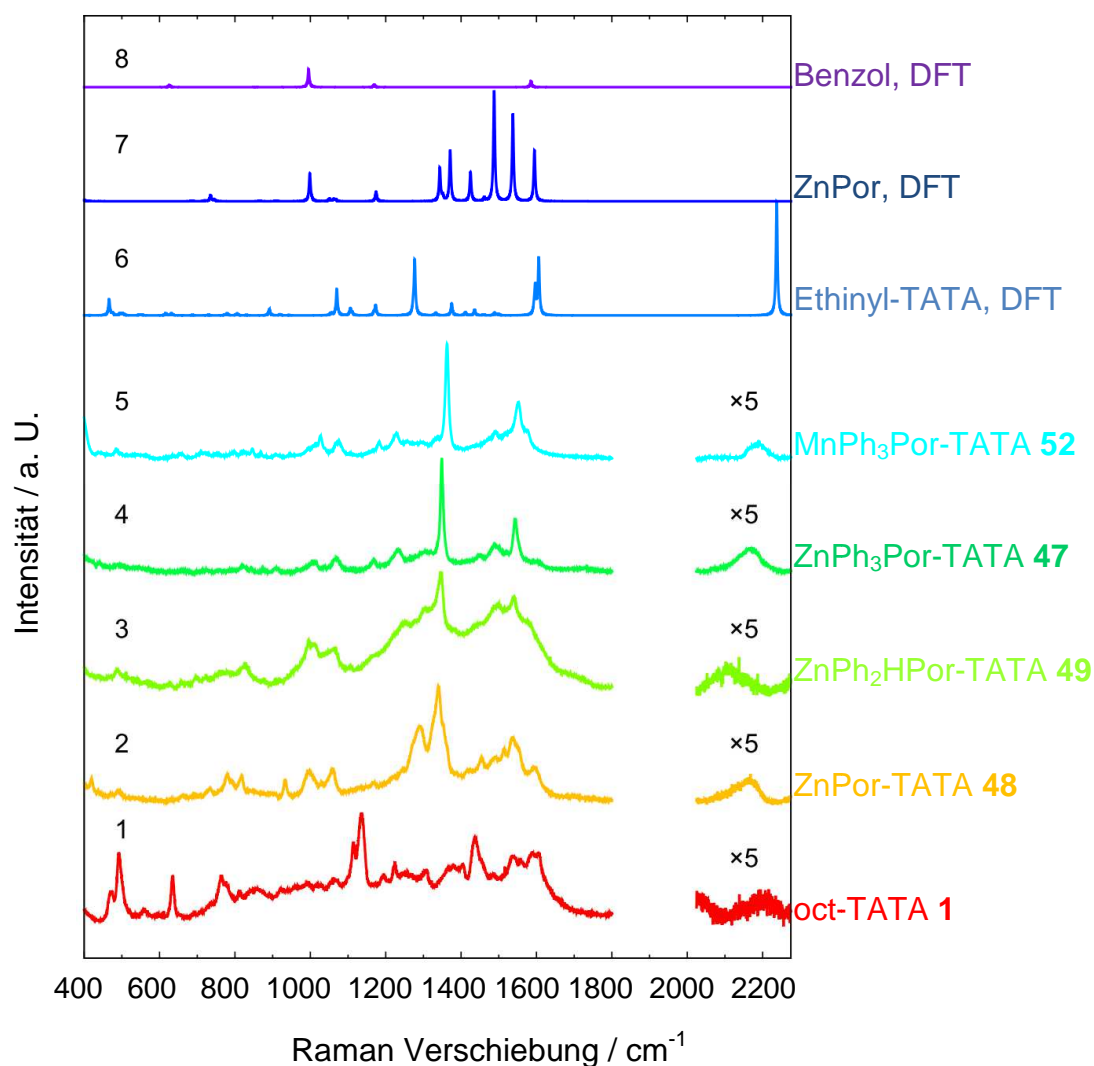


Abb. 6.5: Gap-mode SERS-Spektren der gemessenen Verbindungen, Octyl-TATA **1** (rot), der porphyrinfunktionalisierten TATAs **48** (orange), **49** (hellgrün), **47** (grün), **52** (türkis) und der berechneten Ethinyl-TATA (hellblau), Zinkporphin (blau) und Benzol (lila).^[171]

Sowohl die reine Octyl-TATA-Plattform **1** als auch die porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen **47**, **48**, **49** und **52** zeigen Normalschwingungen der aromatischen Gruppen im Bereich zwischen 400 und 1600 cm^{-1} . Die signifikanten Unterschiede im Bereich von 1000-1600 cm^{-1} konnten durch den Vergleich mit dem berechneten Spektrum des Zinkporphins im Wesentlichen dem funktionellem Aufbau zugeordnet werden. Die zusätzlichen Phenylgruppen der Phenyl-TATA-Derivate **47**, **49** und **52** können eindeutig zwischen 1250 und 1600 cm^{-1} identifiziert werden. Auch die Streckschwingung der Ethinyleinheit bei 2170 cm^{-1} ist zweifellos zu erkennen. Diese ist im Vergleich zu dem berechneten Spektrum der Ethinyl-TATA um circa 60 cm^{-1} zu

kleineren Wellenzahlen verschoben, welches auf die deutlich größere Masse des Porphyrinrings zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die SERS-Spektren zeigen, dass alle Moleküle intakt adsorbiert werden konnten. Es sind die Beiträge der TATA-Plattform, der Ethinyleinheit, des Porphyrinsystems und auch der Phenylgruppen zu erkennen. Die gezeigten Spektren können reproduzierbar gemessen werden.

6.2.3 UHV-STM

UHV-STM- und STS-Messungen wurden von BUCHMANN im Rahmen seiner Diplomarbeit^[174] und von HAUPTMANN im Rahmen ihrer Doktorarbeit^[175] im Arbeitskreis von Prof. Dr. BERNDT am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel an ZnPor-TATA **48** und an ZnPh₃Por-TATA **49** durchgeführt. Die Messungen an MnPh₃Por-TATA **52** stehen noch aus.

Vor der Präparation der Proben wurden die Moleküle in einer Mischung aus Chloroform / Methanol 1:1 gelöst und ein ESI-Massenspektrum im Bereich von 400 bis 1200 m/z aufgenommen. In den gemessenen Massenspektren sind jeweils zwei Signale vorhanden, bei 600 m/z und 1000 bzw. 1200 m/z. Das erste Signal von deutlich größerer Intensität kann der TATA-Plattform **1** zugeordnet werden, die ein Molekulargewicht von 618 g/mol hat. Die Signale bei 1000 bzw. 1200 m/z können den entsprechenden porphyrinfunktionalisierten-TATAs, mit einem Molekulargewicht von 1014 bzw. 1243 g/mol, zugeordnet werden.^[174]

Während der Deposition mittels ESI werden Ionen mit der entsprechenden Molekülmasse selektiert, um sicher zu gehen, dass nur intakte Moleküle mit der richtigen Masse in die Probenkammer gelangen. Die Monolagen wurden bei einem durchschnittlichen Ionenstrom von 8 pA über mehrere Stunden mit einer kinetischen Energie von 1-3 eV präpariert. Im Anschluss wurde die Probe unter einem Vakuum von 10⁻¹¹ mbar bei einer Temperatur von 5 K im STM vermessen

6.2.3.1 UHV-STM von ZnPor-TATA 48

Im Folgenden werden die Ergebnisse von ZnPor-TATA **48** diskutiert. Die Präparation der Proben erfolgte bei einem durchschnittlichen Ionenstrom von 8 pA über 4 h. In Abb.6.6 ist eine Übersicht der Anordnung auf der Oberfläche dargestellt.

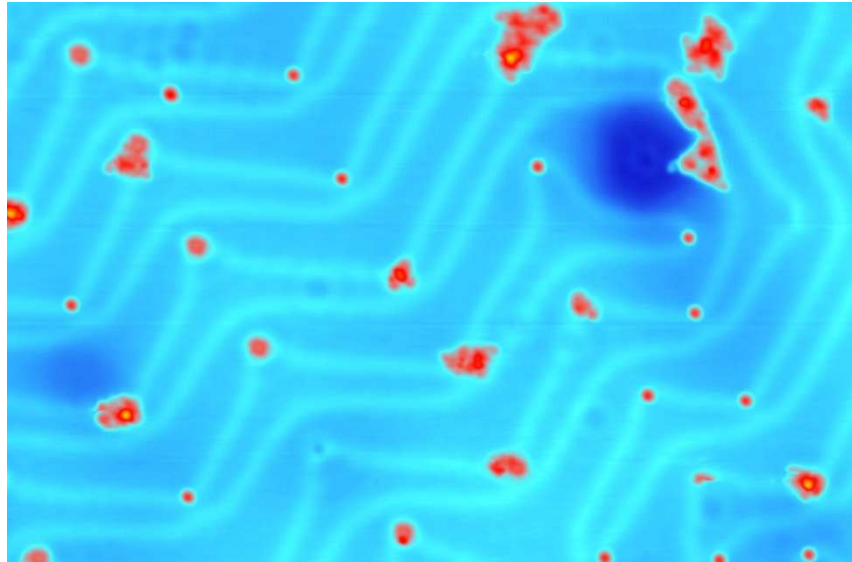


Abb. 6.6 Übersicht der Anordnung der ZnPor-TATA **48** auf der Goldoberfläche ((19x19) nm², V_s = -200 mV, I = 50 pA).^[174]

Die molekulare Bedeckung der präparierten Oberfläche ist sehr gering. Genauere Betrachtung zeigt, dass sowohl intakte ZnPor-TATAs **48** als auch zerbrochene Moleküle in Form von Arealen der reinen TATA-Plattform **1** und des Porphyrinrestes zu erkennen sind. Intakte ZnPor-TATAs **48** sind nur vereinzelt zu identifizieren. Hauptsächlich sind die beiden Fragmente zu sehen, die reine TATA-Plattform **1** bildet wie erwartet Hexamere auf der Au(111) aus.^[176]

Die Anordnung der Octyl-TATA-Plattform **1** ist in Abb. 6.7 grün markiert. Die dreieckige Struktur der Octyl-TATA-Plattform **1** mit den gebogenen Alkylketten ist deutlich zu erkennen. Das Porphyrinfragment ist blau markiert und als Quadrat dargestellt. Die scheinbare Höhe, welche von der angelegten Spannung abhängig ist, entspricht sowohl für die Octyl-TATA-Plattform **1** als auch für das Porphyrinderivat etwa 1.8 Å. Die Adsorption der beiden Einzelkomponenten erfolgt planplanar auf der Oberfläche.

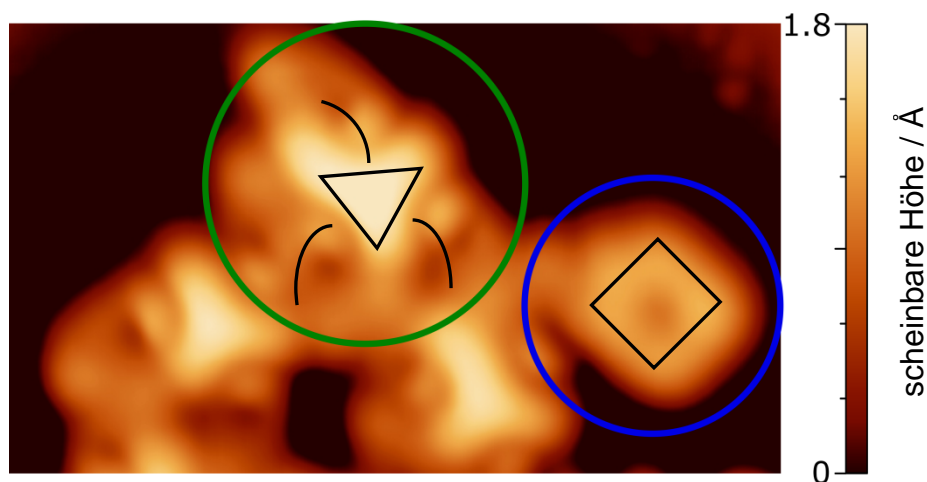


Abb. 6.7: Dargestellt sind Bereiche von Octyl-TATA 1, in grün markiert, und als Dreieck mit den gebogenen Alkylketten und das Porphyrinderivat, mit einem blauen Kreis markiert, und als Quadrat illustriert ($(5 \times 3.5) \text{ nm}^2$, $V_s = -100 \text{ mV}$, $I = 50 \text{ pA}$). Rechts ist eine Skala der scheinbaren Höhe dargestellt.^[174]

Auf dem Übersichtsbild (Abb. 6.6) sind auch Bereiche vorhanden in denen die Moleküle mit einer scheinbaren Höhe von etwa 3 \AA fast doppelt so hoch sind wie die reine TATA-Plattform 1 oder das Porphyrinfragment, was auf eine intakte porphyrin-funktionalisierte TATA-Plattform 48 hindeuten könnte (Abb. 6.8).

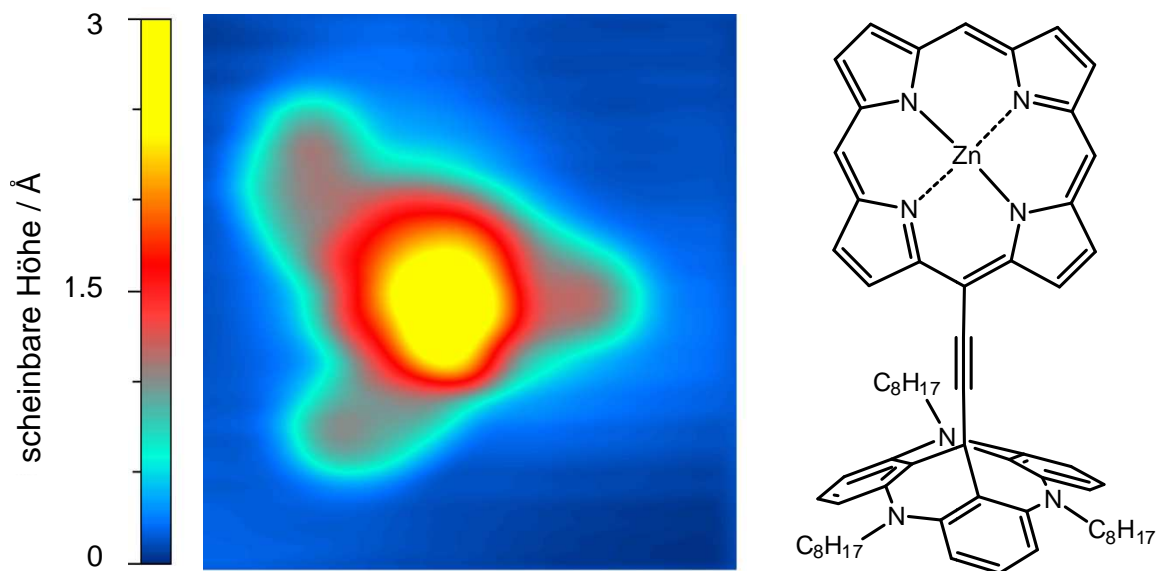


Abb. 6.8 Dargestellt ist das UHV-STM-Bild eines vermutlich intakten Moleküls des ZnPor-TATA 48 ($(4.1 \times 3.7) \text{ nm}^2$, $V_s = -100 \text{ mV}$, $I = 70 \text{ pA}$) mit der Skala der scheinbaren Höhe (links) und der Struktur der ZnPor-TATA 48 (rechts).^[174]

Der obere Molekülteil erscheint nicht, wie man es von einem planaren Molekül erwarten würde, als schmaler Strich sondern als kreisförmiger Punkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Aufbau trotz der Tieftemperaturmessung bei 5 K auf Grund der sehr niedrigen Rotationsbarriere von 0.5 kcal/mol frei rotiert oder während der Messung von der STM-Spitze gedreht wird.^[177]

Da die scheinbare Höhe kein ausreichendes Indiz dafür ist, dass es sich wirklich um ein intaktes ZnPor-TATA **48** handelt, wurden zur Verifizierung STS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert.

6.2.3.2 UHV-STM von ZnPh₃Por-TATA **47**

Im Folgenden werden die Ergebnisse von ZnPh₃Por-TATA **47** vorgestellt und diskutiert. Die Präparation der Proben erfolgte bei einem durchschnittlichen Ionenstrom von 8 pA über 3 h. In Abb. 6.9 ist ein Übersichts-STM-Bild von ZnPh₃Por-TATA **47** dargestellt.

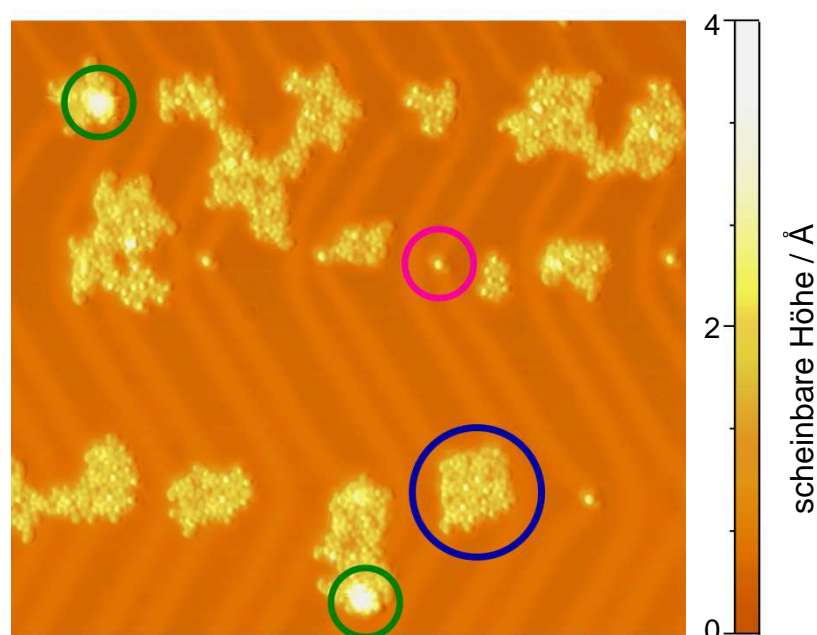


Abb. 6.9: Gezeigt ist ein Übersichts-STM-Bild der Anordnung von ZnPh₃Por-TATA **47** auf der Goldoberfläche ((50x40) nm², V_s = -200 mV, I = 50 pA). Die blau umkreisten Bereiche befinden sich in den Goldstufen, die grünen Bereiche erscheinen höher als andere und der in pink markierte Bereich zeigt einen Bereich mit undefinierbaren Partikeln. Rechts ist die Skala für die scheinbare Höhe dargestellt.^[174]

Die molekulare Bedeckung der präparierten Oberfläche ist vergleichbar mit der von ZnPor-TATA **48**. In den Goldstufen befinden sich Bereiche mit Ansammlung mehrerer Moleküle (mit blau markiert), einige der Areale erscheinen höher als andere, circa 3 Å (mit grün markiert). Zudem sind kleine Bereiche mit undefinierbaren Partikeln (mit pink markiert) zu erkennen.

Dominierend sind die Bereiche, in denen Fragmente der beiden Einzelkomponenten, Octyl-TATA **1** und Porphyrinderivat, enthalten sind. Diese sind vergrößert und illustriert in Abb. 6.10 gezeigt.

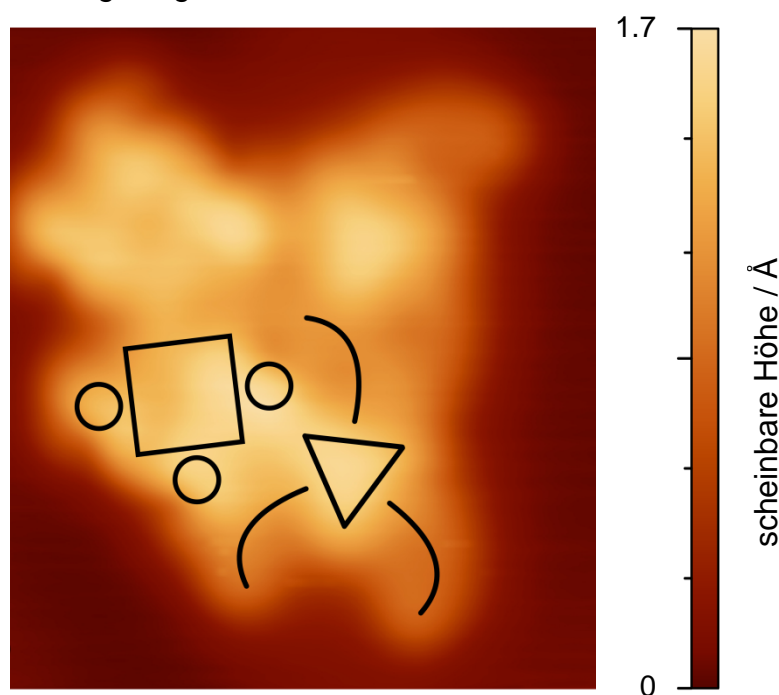


Abb. 6.10: Dargestellt sind vergrößerte und illustrierte Abbildung der blau markierten Domänen. Octyl-TATA **1** ist als Dreieck mit den gebogenen Alkylketten, und das Porphyrinderivat als Quadrat mit den drei kreisförmigen Phenylgruppen illustriert ((5x5) nm², V_s = 250 mV, I = 50 pA). Rechts ist eine Skala der scheinbaren Höhe dargestellt.^[174]

Wie bereits im Übersichtsbild (Abb. 6.9) markiert, sind auch hier Domänen zu finden, in denen sich Moleküle mit einer scheinbaren Höhe von etwa 3 Å befinden. Auch hier könnte es sich um intakte ZnPh₃Por-TATAs **47** handeln. Um die Annahme zu verstärken, wurden auch hierfür STS durchgeführt (Kapitel 6.3).

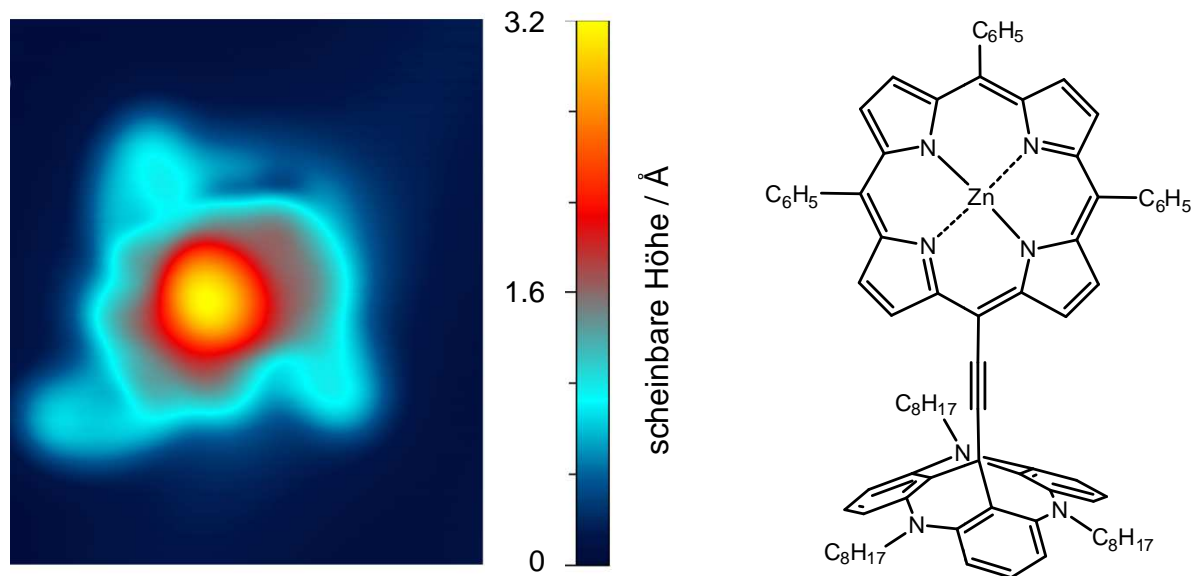


Abb. 6.11: Dargestellt ist ein STM-Bild eines vermutlich intakten Moleküls des ZnPh₃Por-TATA 47 mit der Skala der scheinbaren Höhe (links) ((4x4) nm², V_s= -200mV, I = 52 pA), und der Struktur der ZnPh₃Por-TATA 47 (rechts).^[174]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die zinkporphyrin-funktionalisierten TATA-Plattformen **48** und **47** mittels ESI auf Au(111)-Oberflächen deponieren und mittels UHV-STM abbilden lassen. Die Bilder und die darin gefundenen scheinbaren Höhen sind aber nicht aussagekräftig genug, um definitiv sagen zu können, dass es sich um ZnPor-TATA **48** bzw. ZnPh₃Por-TATA **47** handelt. Zur Verstärkung der Annahme wurde Rastertunnelspektroskopie durchgeführt, worauf im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

6.3 STS von ZnPor-TATA 48 und ZnPh₃Por-TATA 47

In Abb. 6.12 sind die aus den STS-Messungen erhaltenen dI/dU -Spektren von ZnPh₃Por-TATA **47** (links) und ZnPor-TATA **48** (rechts) dargestellt.

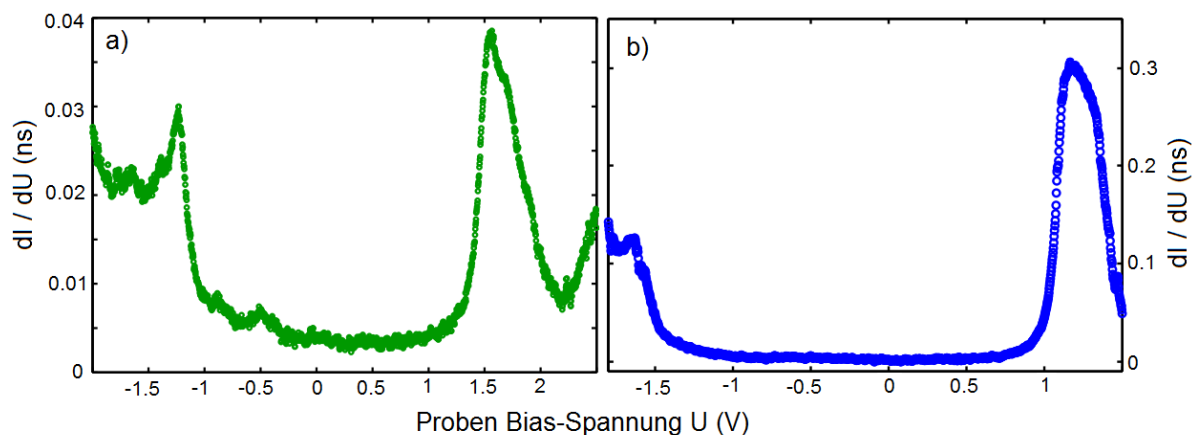


Abb. 6.12: Dargestellt sind die dI/dU -Spektren von $ZnPh_3Por$ -TATA **47** in a) und von $ZnPor$ -TATA **48** in b).^[174]

Die Hauptpeaks der $ZnPh_3Por$ -TATA **47** befinden sich bei -1.23 und +1.75 eV und für die $ZnPor$ -TATA **47** bei -1.60 und +1.20 eV. Im Allgemeinen korreliert der erste Peak vor der Fermikante in guter Genauigkeit mit dem HOMO und der zweite mit dem LUMO des spektroskopierten Moleküls. Sowohl für die $ZnPh_3Por$ -TATA **47** als auch für die $ZnPor$ -TATA **47** ergibt sich damit eine Bandlücke (oder HOMO-LUMO-Gap) von 2.8 eV.

Im Anschluss wurde das untersuchte $ZnPor$ -TATA **47** mit der STM-Spitze bewusst zerstört, um die einzelnen Komponenten zu vermessen und die erhaltenen Werte mit denen der intakten Zinkporphyrin-TATAs zu vergleichen. Die aus den Messungen erhaltenen dI/dU -Spektren sind in Abb. 6.13 dargestellt.^[174]

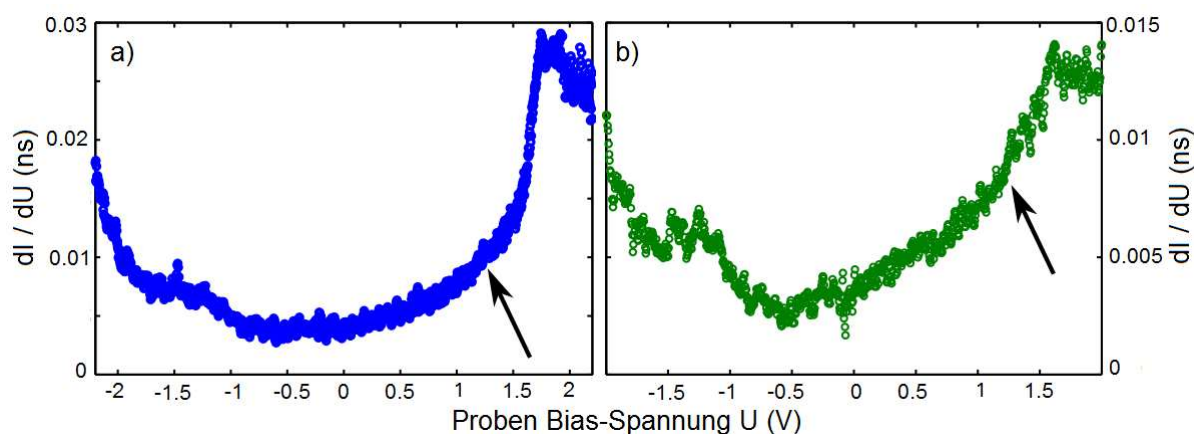


Abb. 6.13: Dargestellt sind die dI/dU -Spektren von Octyl-TATA **1** in a) und von dem Zinkporphyrinderivat in b). Die Pfeile markieren den Bereich, in dem das LUMO von $ZnPor$ -TATA **48** beobachtet wurde.^[174]

Im Spektrum von Octyl-TATA **1** ist ein Peak bei 1.8 V zu erkennen, der dem LUMO des Moleküls zugeordnet werden kann. Das Homo ist nicht zu erkennen. Für das Zinkporphyrinderivat befindet sich das LUMO bei 1.6 V. Bei 1.2 V, wo in der STS-Messung der intakten ZnPor-TATA **47** das LUMO detektiert wurde, befindet sich weder im STS der Octyl-TATA **1** noch des Zinkporphyrinderivates ein Signal. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den spektroskopierten Molekülen vermutlich um porphyrinfunktionalisierte TATAs handelt.

Um weitere Vergleichswerte zu erhalten, wurden literaturbekannte Werte für das HOMO-LUMO-Gap von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**5**) und auch dessen Zinkderivat hinzugezogen. Diese betragen 2.8 bis 2.9 eV.^[178] Zudem wurden Rechnungen auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31G*)^[179,180,181,182] durchgeführt.^[115] Diese ergaben für das Ethinylzinkporphyrinderivat 2.9 eV, für die Propyl-TATA 3.2 eV und für ZnPor-Propyl-TATA 2.7 eV. Die literaturbekannten und auch die Tendenz der rechnerisch erhaltenen Werte sind mit den experimentell ermittelten Werten vergleichbar. Daraus lässt sich schussfolgern, dass es sich höchstwahrscheinlich um die intakten Moleküle ZnPor-TATA **48** und ZnPh₃Por-TATA **47** handelt.

Die Durchführung von STM und STS an MnPh₃Por-TATA **52** steht noch aus. Dieses Molekül **52** sollte sich mittels ESI besser auf der Oberfläche deponieren lassen, sodass eine höhere Bedeckung erfolgt.

7 Magnetismus

Als Fernziel sollen die porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen, wenn sie wohl geordnete Monolagen auf Goldoberflächen bilden, im Magnetfeld ausgerichtet werden. Deshalb wird im folgenden Kapitel auf die Formen des Magnetismus und die Ausrichtung in Magnetfeldern eingegangen.

7.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Ein Magnetfeld wird durch die magnetische Induktion B oder magnetische Feldstärke H beschrieben. Mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 gilt

im Vakuum:
$$B = \mu_0 \cdot H \quad (7.1)$$

und in Materie:^[34]
$$B_M = \mu_r \cdot \mu_0 \cdot H \quad (7.2)$$

mit $\mu_r = \frac{B_{\text{mit Materie}}}{B_{\text{ohne Materie}}}$ der relativen Permeabilität.

Die Magnetisierung M ist definiert durch die magnetische Suszeptibilität χ und die magnetische Feldstärke H :^[33]

$$M = \chi \cdot H \quad (7.3)$$

Für diamagnetische Stoffe ist $\chi < 0$, für paramagnetische Stoffe gilt $\chi > 0$ und für ferromagnetische Stoffe $\chi \gg 0$.

Atome oder auch Moleküle die diamagnetisches Verhalten zeigen, besitzen kein magnetisches Dipolmoment. Wenn Substanzen in ein externes Magnetfeld gebracht werden, werden atomare Ringströme in den Elektronenhüllen induziert, die dem äußeren Magnetfeld entgegen wirken. Es wird also ein magnetisches Moment induziert, welches dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Alle Materialien sind diamagnetisch, der Effekt ist aber sehr klein oder wird überdeckt vom Paramagnetismus oder Ferromagnetismus, wenn vorhanden.

Paramagnetische Materialien bestehen aus Atomen oder Molekülen mit permanentem magnetischem Dipolmoment. Ohne äußeres Magnetfeld sind diese Dipole wegen der thermischen Bewegung ungeordnet. Materialien mit magnetischem Moment richten sich parallel zum äußeren angelegten Magnetfeld, also in Feldrichtung aus. Dies führt zu einer Verstärkung des Magnetfeldes. Gemessen werden kann die magnetische Suszeptibilität einer Probe beispielsweise mit einer

magnetische Waage. Dabei wird die Kraft gemessen, die eine Probe erfährt, wenn sie einem Magnetfeldgradienten ausgesetzt wird.^[34,183]

7.2 Porphyrine als diamagnetische Materialien und deren Ausrichtung

Es ist möglich, magnetische Effekte auf diamagnetischen Materialien durch hohe Feldstärken und dem Magnetfeldgradienten sichtbar zu machen.^[32] Porphyrine haben eine anisotrope diamagnetische Suszeptibilität.^[32,40,35] Das bedeutet, dass sie eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung besitzen. Der Grund für die ungewöhnlich hohe diamagnetische Suszeptibilität ist der Ringstrom in der aromatisch konjugierten 18-Elektronen Peripherie der Porphyrine. Die magnetische Anisotropie hat ihren Ursprung in der chemischen Bindung. Zum Beispiel ist die diamagnetische Suszeptibilität einer C-C-Bindung parallel zur Bindung kleiner als die senkrecht zur Bindung, das heißt sie ist anisotrop.^[32,34] Für ein Ensemble aus N Molekülen im Magnetfeld gilt:

$$dU = TdS - \mu dB \quad (7.4)$$

Wobei angenommen wird, dass $TdS = 0$ ist.

$$\text{Es folgt: } dU = -\mu dB$$

wobei, wie oben bereits erwähnt μ das magnetische Moment und B die magnetische Induktion ist. Das magnetische Moment ist das Produkt aus Magnetisierung und Volumen:

$$\mu = V \cdot M \quad (7.5)$$

Wie bereits in 7.3 erwähnt, ist die Magnetisierung M definiert durch die einheitslose Volumenssuszeptibilität χ und die magnetische Feldstärke H , $M = \chi \cdot H$

wobei $H = \frac{B}{\mu_0}$ ist, es folgt:

$$\begin{aligned} dU &= -V \cdot \chi \cdot H \cdot dB \\ &= -V \cdot \chi \cdot \frac{B}{\mu_0} \cdot dB. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Nach Integration folgt:

$$U = -\frac{\chi}{2\mu_0} \cdot V \cdot B^2 \quad (7.7)$$

Aus der Energiedifferenz zwischen senkrechter und paralleler Orientierung der Vorzugsrichtung für die Magnetisierung ergibt sich:

$$\Delta U = (U_{\perp} - U_{\parallel}) = -\frac{\chi_{\perp}}{2\mu_0} \cdot V \cdot B^2 + \frac{\chi_{\parallel}}{2\mu_0} \cdot V \cdot B^2 \quad (7.8)$$

$$= -\frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})}{2\mu_0} \cdot V \cdot B^2$$

Daraus folgt:

$$\Delta E \propto \Delta\chi \cdot B^2$$

Übertragen auf die Porphyrine bedeutet dies, dass die Energiedifferenz zwischen der parallelen und senkrechten Orientierung der Porphyrinringe zum angelegten Magnetfeld proportional zur Differenz der diamagnetischen anisotropen Suszeptibilitäten mal dem Quadrat der magnetischen Induktion ist.

Zur Abschätzung, ob sich die Moleküle im Magnetfeld ausrichten würden, wurden näherungsweise die Werte der diamagnetischen molaren Suszeptibilität für Phthalocyanine verwendet:^[37]

$$\chi_{\perp} = -751 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\chi_{\parallel} = -141 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Dazu muss die Formel (7.7) wie folgt umgewandelt werden:

Für die molare Suszeptibilität gilt: $\chi = \chi_{mol} \cdot \frac{\rho}{M}$, wobei $\rho = \frac{m}{V}$ die Dichte und $M = \frac{m}{n}$

die molare Masse und n die Stoffmenge ist. Daraus folgt:

$$\chi = \chi_{mol} \frac{\rho}{M} = \chi_{mol} \frac{m}{V} \cdot \frac{n}{m} = \chi_{mol} \frac{n}{V} \quad (7.9)$$

und für die Energie folgt:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{n \cdot \chi_{mol}}{2\mu_0 \cdot V} \cdot V \cdot B^2 \\ &= -\frac{n \cdot \chi_{mol}}{2\mu_0} \cdot B^2. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Zudem gilt $n = \frac{N}{N_A}$ mit der Teilchenzahl N und der Avogadro-Konstante N_A , es folgt:

$$U = -\frac{\chi_{mol}}{2\mu_0} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot B^2 \quad (7.11)$$

Um in cgs-Einheiten rechnen zu können, muss $B = \mu_0 \cdot H$ ersetzt werden:

$$U = -\frac{\chi_{mol}}{2\mu_0} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot \mu_0^2 \cdot H^2 = -\chi_{mol} \frac{N}{2N_A} \cdot \mu_0 \cdot H^2$$

außerdem gilt: $H^{SI} = \frac{H^{cgs}}{4\pi}$, $\mu_0^{cgs} = 4\pi$ und $\chi^{SI} = 4\pi \cdot \chi^{cgs}$. Also folgt:

$$\begin{aligned} U^{cgs} &= -\chi_{mol}^{SI} \cdot \frac{N}{2N_A} \cdot \mu_0^{cgs} \cdot (H^{SI})^2 \\ &= -4\pi \cdot \chi_{mol}^{cgs} \cdot \frac{N}{2N_A} \cdot 4\pi \cdot \frac{(H^{cgs})^2}{(4\pi)^2} \\ &= -\chi_{mol}^{cgs} \cdot \frac{N}{2N_A} (H^{cgs})^2 \end{aligned} \quad (7.12)$$

Aus der Energiedifferenz zwischen senkrechter und paralleler Orientierung der Vorzugsrichtung für die Magnetisierung ergibt sich:

$$\Delta U^{cgs} = (U_{\perp} - U_{\parallel}) = (-\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) \cdot \frac{N}{2N_A} \cdot H^2 \quad (7.13)$$

Durch Einsetzen der Werte für Phthalocyanin ($\chi_{\perp} = -751 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ und $\chi_{\parallel} = -141 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) ergibt sich folgendes:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \left(\frac{751 \cdot 10^{-6} - 141 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} \right) N \cdot H^2 \\ &= 5.06 \cdot 10^{-28} \cdot N \cdot H^2 \end{aligned}$$

Mit einem einzelnen Teilchen, also der Teilchenzahl $N=1$ und einer Magnetfeldstärke von $H = 10$ Tesla, also 10^5 erg, ergibt sich:

$$\Delta U = 5.06 \cdot 10^{-18} \text{erg}.$$

Die thermische Energie beträgt nach $E = k_b \cdot T$ mit $k_b = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ergK}^{-1}$ und $T = 300\text{K}$

$$\Delta U = 4.14 \cdot 10^{-14} \text{erg}.$$

D. h. die magnetische Energie von einem einzelnen Teilchen ($N=1$) bei einer praktisch erreichbaren Magnetfeldstärke von 10 Tesla ist im Vergleich zur thermischen Energie zu gering, um eine Ausrichtung zu beobachten. Das Teilchen muss eine ausreichende Größe haben, um die thermische Energie bei Raumtemperatur zu überwinden und im Magnetfeld ausgerichtet zu werden. Oder es muss sich um viele mechanisch gekoppelte Teilchen handeln, so dass sich ihre einzelnen Beiträge summieren.^[32]

Wenn eine Teilchenzahl von 10000 Molekülen und eine Magnetfeldstärke von 10 Tesla, also 10^5 erg angenommen wird, ergibt sich:

$$\Delta U = 5.06 \cdot 10^{-14} \text{erg}.$$

D. h. die thermische Energie kann erst bei einer Fläche von 100x100 Molekülen und einer Magnetfeldstärke von 10 Tesla überwunden werden, also wäre auch erst dann eine Ausrichtung möglich.

Wenn sich solche porphyrinfunktionalisierten TATA-Domänen auf Au(111)-Oberflächen bilden lassen und im Magnetfeld ausrichten lassen würden, könnte die Detektion der Ausrichtung über die Polarisation der Absorption oder Fluoreszenz der Verbindungen erfolgen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, azimutale Rotoren, mit einer senkrechten Rotationsachse auf Basis porphyrinfunktionalisierter Plattformen darzustellen. Die synthetisierten Moleküle sollten auf der Au(111)-Oberfläche deponiert und ihre Anordnung mittels STM und STS untersucht werden. Als Fernziel sollen die präparierten Monolagen in einem externen Magnetfeld ausgerichtet werden.

Für die Fixierung auf der Oberfläche wird das von KUBITSCHKE *et al.* entwickelte Plattform-Konzept adaptiert.^[49,50] Dieses ermöglichte bereits die Deponierung azobenzolfunktionalisierter TATA-Plattformen auf der Au(111)-Oberfläche in hochgeordnete Monolagen. Zudem ist die freie Drehbarkeit der senkrecht stehenden Azobenzoleinheiten gegeben.^[49,50] In Abb. 8.1 ist das modulare Plattform-Konzept dargestellt.

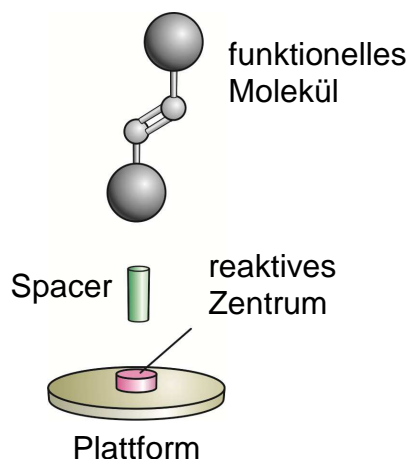


Abb. 8.1: Modulares Plattform-Konzept von KUBITSCHKE *et al.*^[49,50]

Orientiert an diesem Konzept sollten als funktionelle Moleküle Porphyrine verwendet werden. Bisher wurden Porphyrine überwiegend planar oder verkippt über Thiol-Anker auf Goldoberflächen adsorbiert. Porphyrine die senkrecht und frei drehbar auf Oberflächen stehen, waren bisher nicht bekannt.

Monolagen aus porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen sind für die Ausrichtung durch ein externes Magnetfeld geeignet, da Porphyrine auf Grund des aromatischen Ringstroms entlang der [18]-Annulen-Peripherie eine große anisotrope diamagnetische Suszeptibilität besitzen.^[35,40] Mit einer Domänengröße von 100 x 100 porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen auf der Au(111)-Oberfläche könnten

diese Moleküle Rechnungen zufolge mit Magnetfeldstärken von 10 Tesla bei Raumtemperatur ausgerichtet werden.

Es sollten drei verschiedene Typen von *meso*-funktionalisierten Porphyrin-TATA-Systemen synthetisiert, auf Au(111)-Oberfläche adsorbiert und die entstehenden Monolagen mittels STM untersucht werden. Als Spacer wurde, wie bei den azobenzolfunktionalisierten TATA-Systemen eine Ethinyleinheit verwendet, da einer Geometrieoptimierung auf dichtefunktionalem Niveau^[113] zur Folge die direkte Anbindung des Porphyrins zu sterischen Hinderungen führen würde.^[114,115] Eine schematische Übersicht der Typen der *meso*-funktionalisierten Porphyrin-TATAs ist in Abb. 8.2 dargestellt.

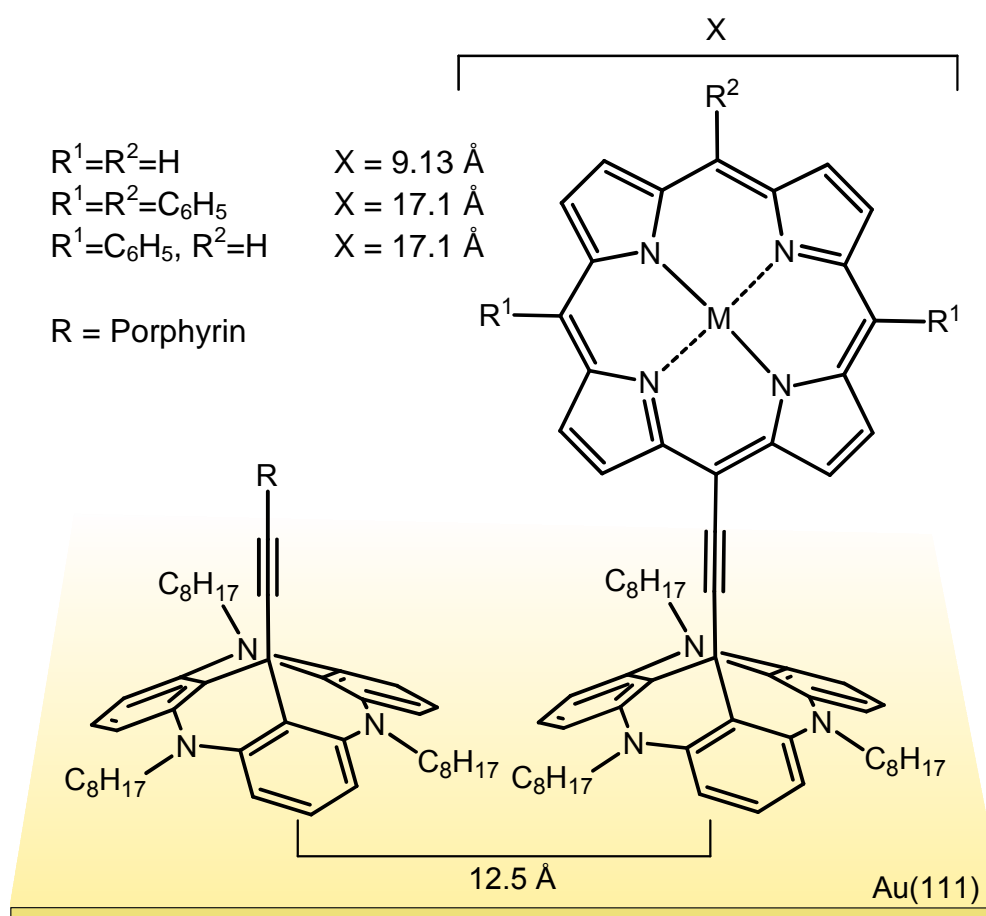


Abb. 8.2: Schematische Darstellung der porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen mit Angabe der Breite der einzelnen Porphyrinsysteme und des Abstandes der TATA-Plattformen auf der Oberfläche (aus STM-Messungen der reinen Octyl-TATA-Plattform).

Der Porphyrinring mit $R^1=R^2=H$ hat eine Breite von 9.13 \AA und hat damit einen kleineren Durchmesser als die Octyl-TATA-Plattform **1**, welche auf der Oberfläche

eine Gitterkonstante von 12.5 Å aufweist. Daraus folgt, dass dem Porphyrinsystem in einer Monolage genügend Platz zur Rotation zur Verfügung steht. Die Porphyrine mit $R^1=R^2=\text{Phenyl}$ und $R^1=\text{Phenyl}$, $R^2=\text{H}$ weisen eine deutlich größere Breite von 17.1 Å auf. Die freie Drehbarkeit wäre auf Grund sterischer Hinderungen nicht mehr möglich und als Folge würde eine mechanische Kopplung der Drehung der Einzelmoleküle untereinander eintreten. Das Porphyrinsystem mit $R^1=\text{Phenyl}$ und $R^2=\text{H}$ würde sich für STM-Untersuchungen besonders gut eignen, da es sich zwar mit seinen Nachbarn verhaken sollte, jedoch durch das Proton an der Molekülspitze nicht so hoch ist, wie das analoge System mit $R^2=\text{Phenyl}$ und somit einen Elektronenfluss direkt in das Porphyrin erlaubt. Bei STM-Untersuchungen sollte dadurch die Orientierung der Porphyrine auf der Oberfläche besser aufgelöst sein.

Um die unterschiedlichen Typen der porphyrinfunktionalisierten TATA-Systeme darzustellen, mussten vorerst die unterschiedlichen Porphyrinsysteme selbst hergestellt werden. Da eine Anbindung an die TATA-Plattform **1** ohne eingelagertes Metall nicht möglich war, wurden die entsprechenden Metallverbindungen hergestellt. Des Weiteren wurde bei der Deponierung auf der Au(111)-Oberfläche mittels ESI festgestellt, dass sich die zinkporphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen nicht gut ionisieren lassen. Um besser ionisierbare Moleküle zu erhalten, wurde ein dreiwertiges Manganporphyrin hergestellt. Alle erfolgreich synthetisierten Moleküle sind in Abb. 8.3 dargestellt.

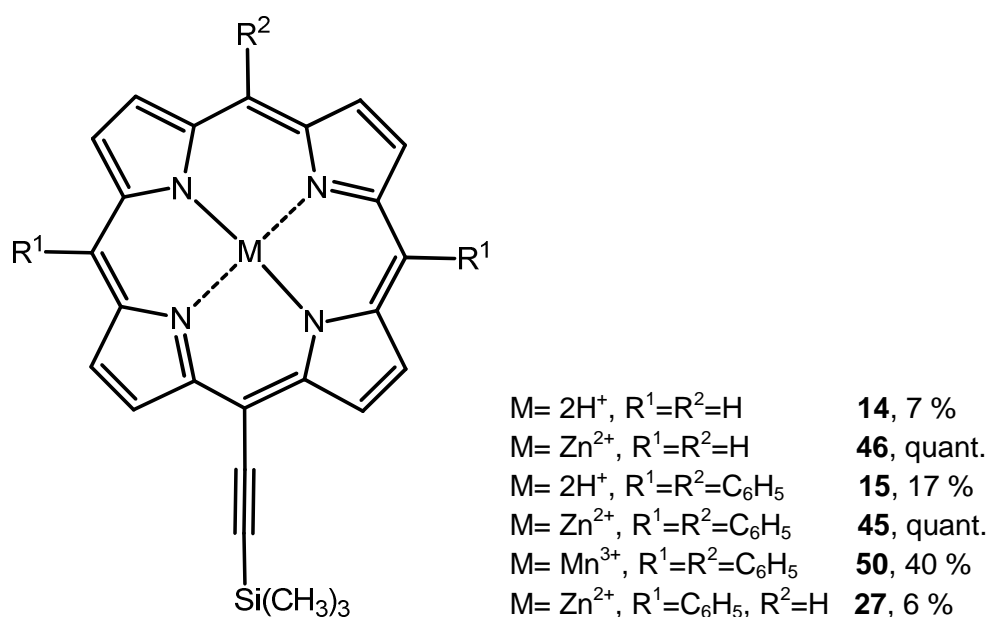


Abb. 8.3: Übersicht über die erfolgreich synthetisierten Porphyrine mit Angabe der Ausbeuten bezogen auf die Ringcyclisierung bzw. Metallierung.

Zur Darstellung der porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen wurde vorerst Octyl-TATA **1** in einer Ausbeute von 54 % hergestellt.^[140,49] Orientiert an der Methode zur Funktionalisierung von TATA-Plattformen^[49] wurden die trimethylsilylgeschützten Metallporphyrine **45**, **46**, **50** und **27** *in situ* mit Kaliumhydroxid entschützt und unter Einsatz eines Ultraschallhorns erfolgreich mit der Octyl-TATA-Plattform **1** gekuppelt.

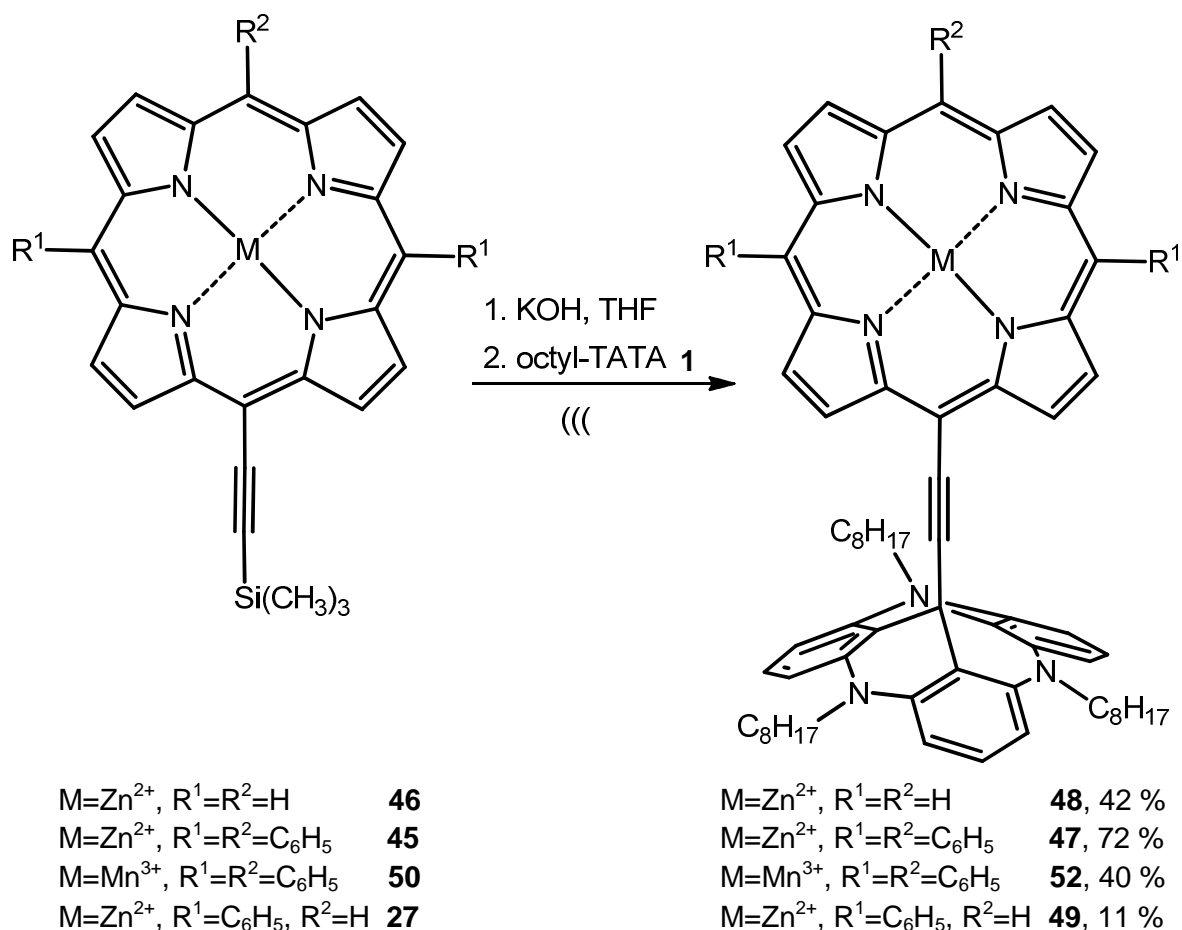


Abb. 8.4: Syntheseübersicht der erfolgreich dargestellten porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen mit Angabe der Ausbeute.

Die Anordnung der Monolagen von den porphyrinfunktionalisierten TATAs **47** und **48** auf der Au(111)-Oberflächen konnte mittels STM untersucht werden. Die Untersuchung von Verbindung **49** und damit die theoretisch zu erkennende Vorzugsorientierung stehen noch aus. In allen Bildern konnten hexagonale Strukturen erkannt werden, die ermittelten Gitterkonstanten und Überstrukturen sind mit der der reinen Octyl-TATA-Plattform **1** vergleichbar.^[48,49] Die STM-Bilder der Porphyrin-TATAs **48** und **47** sind in Abb. 8.5 dargestellt.

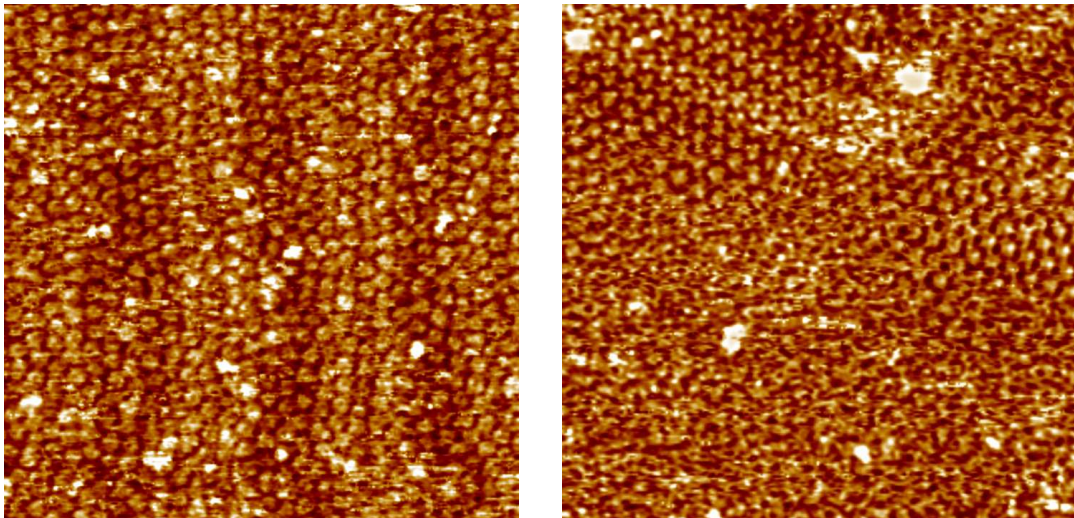


Abb. 8.5: Dargestellt sind die STM-Bilder der Porphyrin-TATA 48 (links) und der Porphyrin-TATA 47 (rechts).^[145]

Darüber hinaus wurden SERS-Messungen an diesen Systemen durchgeführt. Es zeigte sich, dass alle Moleküle intakt adsorbiert werden konnten und die Spektren reproduzierbar messbar sind. Es sind sowohl Schwingungsbeiträge der TATA-Plattform, der Ethinyleinheit, des Porphyrinsystems und der Phenylgruppen enthalten.

Die Porphyrin-TATAs **48** und **47** wurden zusätzlich mittels UHV-STM und STS untersucht. Dazu wurden sie durch Elektronensprayionisation ionisiert und auf der Au(111)-Oberfläche deponiert. Die molekulare Bedeckung der präparierten Oberfläche ist zwar gering, jedoch konnten die Moleküle **47** und **48** intakt adsorbiert werden (Abb. 8.6).

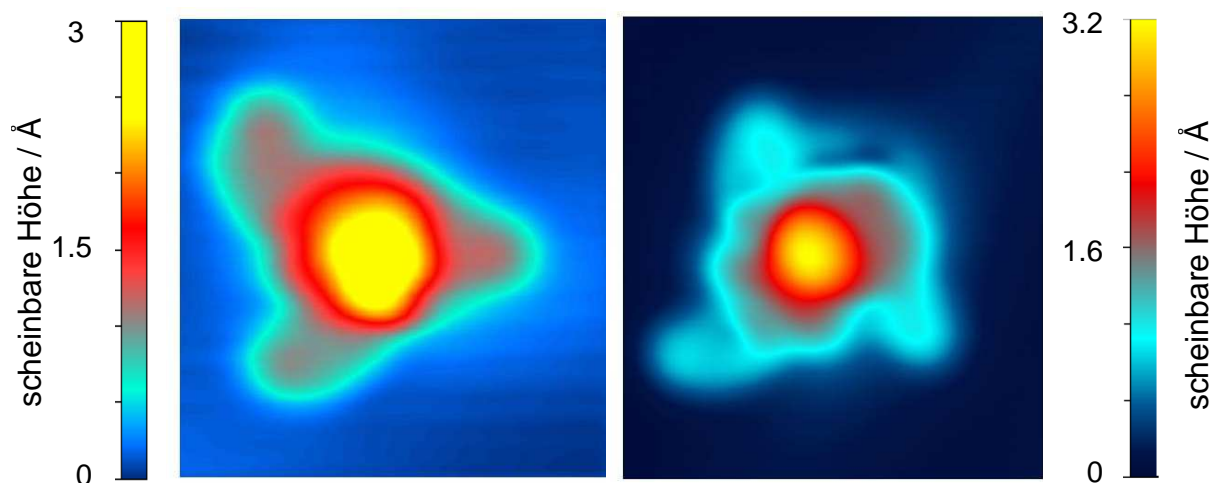


Abb. 8.6: UHV-STM-Bilder der Porphyrin-TATA 48 (links) und 47 (rechts).^[174]

Die Untersuchung der Manganspezies **52** wird momentan durchgeführt. Bisher wurde das Molekül **52** nur mittels SERS untersucht und zeigt die entsprechenden Schwingungsbeiträge.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese einer weiteren porphyrinfunktionalisierten Plattform, der DEA-TOTA-Plattform **2**. Auch diese bildet wohl geordnete Monolagen auf der Au(111)-Oberflächen.^[59] Außerdem zeigte sich, dass sich eine azobenzolfunktionalisierte DEA-TOTA-Plattform mittels ESI gut ionisieren lässt und die präparierte Oberfläche durch UHV-STM charakterisiert werden konnte.^[144] Aus diesen Gründen wurde 12c-5-(10,15,20-Triphenylzinkporphyrin)ethinyl-2,6,10-tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen (**53**) hergestellt.

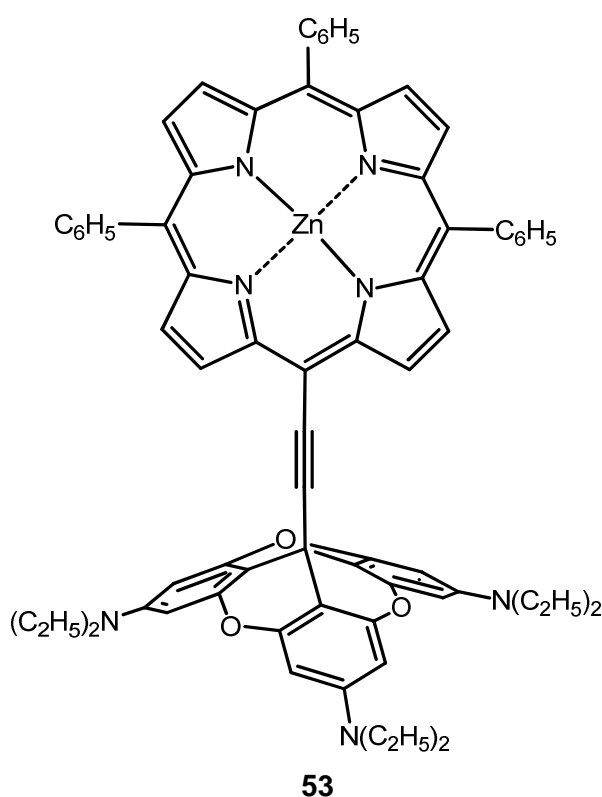


Abb. 8.7: Dargestellt ist die porphyrinfunktionalisierte DEA-TOTA **53**.

Die Zielverbindung **53** konnte in einer Ausbeute von 34 % erfolgreich hergestellt werden, wies jedoch nicht die Ionisierbarkeit der Azo-DEA-TOTA auf. ESI-Spektren zeigten, dass die Ionisierung genauso schwierig war wie bei den porphyrinfunktionalisierten TATA-Plattformen. Deshalb wurde auf die Aufnahme von UHV-STM-Bildern verzichtet. Stattdessen wird momentan die Monolagenbildung der Porphyrin-DEA-TOTA **53** mittels STM untersucht.

Das Ziel dieser Arbeit, welches die Synthese von porphyrinfunktionalisierten Plattformen und Untersuchung der Anordnung auf der Au(111)-Oberfläche war, konnte erfolgreich erreicht werden. Mittels des Plattform-Konzeptes konnten in dieser Arbeit erstmals Porphyrinsysteme senkrecht auf Au(111)-Oberflächen angebracht werden.

Durch die Möglichkeit der senkrechten Stellung der Porphyrine auf einer Au(111)-Oberfläche sind viele Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Das Fernziel dieser Arbeit, die Orientierung im Magnetfeld als molekularer Magnetfeldsensor bzw. Kompass wäre nur eine Möglichkeit. Durch den Einbau von Lanthanoidionen, z. B. Dysprosium, könnten die zur Ausrichtung benötigten Magnetfeldstärken reduziert werden. Lanthanoidionen weisen ein großes magnetisches Moment und große magnetische Anisotropie auf.^[184-186]

Eine andere Anwendung, um auch mit den porphyrinfunktionalisierten TATAs **48** eine Vorzugsorientierung zu erzielen, wäre die Koordination von einem 4,4'-Azopyridin an die komplexierten Zinkionen zweier benachbarter Porphyrine.

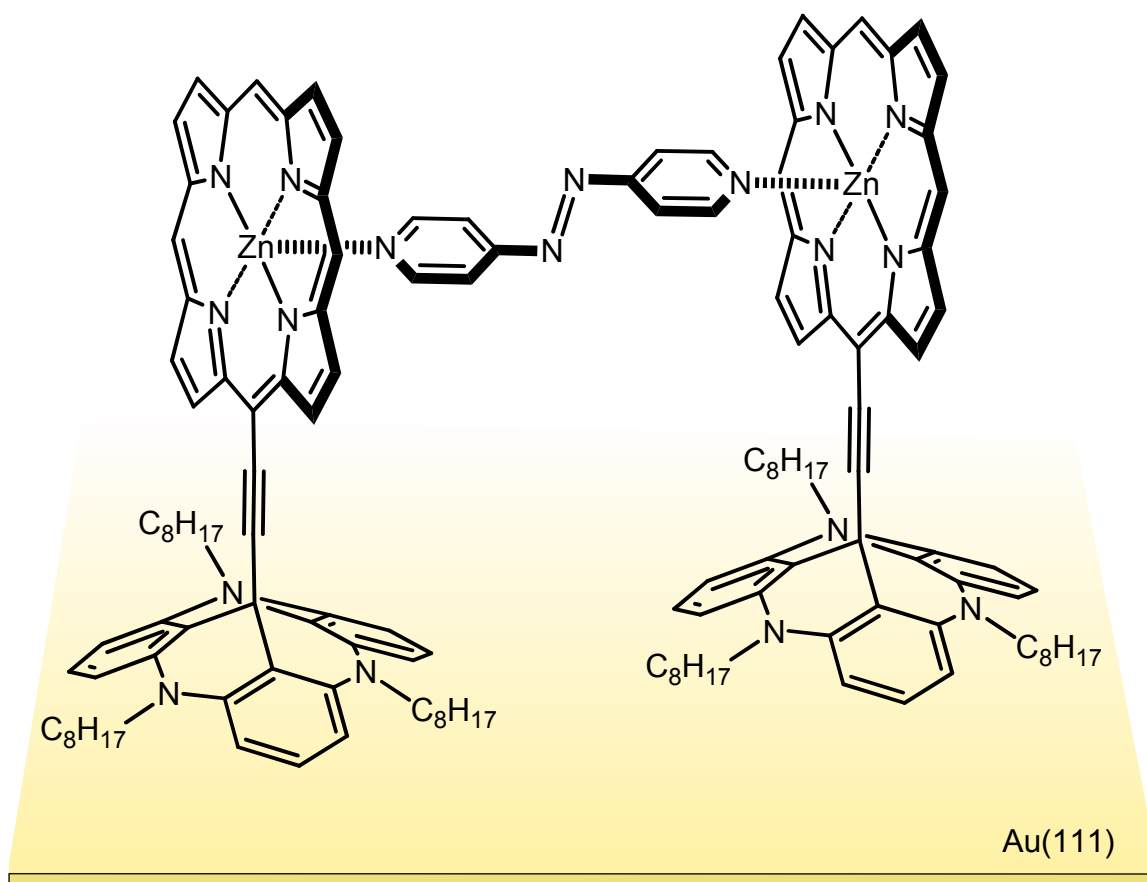


Abb. 8.8: Schematische Darstellung von zwei Porphyrin-TATAs **48** auf einer Goldoberfläche mit einem an die komplexierten Zinkionen koordiniertem Azopyridin.

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und soweit nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Aluminiumoxid, bas.	Laborbestand
Bortrifluoriddiethyletherat	ABCR
2,2'-Dipyrromethan	TCI Europe
Formaldehyd-Lösung, 37 wt. % in Wasser	Aldrich
Kupfer(I)iodid	Riedel de Haen, 98 %
Kaliumhydroxid	Laborbestand
konz. Salzsäure	Laborbestand
Kieselgel	Laborbestand
Magnesiumsulfat	Laborbestand
Natriumchlorid	Laborbestand
Natriumsulfat	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Merck, ≥ 95.0 %
<i>n</i> -Octylamin	Acros, 99 %
Paraformaldehyd	Acros, 95 %
<i>p</i> -Chloranil	Merck, 97 %
Propionsäure	Acros, ≥ 99 %
Pyrrrol	Aldrich / AlfaAesar, 98 %
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0),	Merck, 99 %
Trimethylacetaldehyd	ABCR, 97 %
Trimethylsilylacetylen	ABCR, 98 %
Trimethylsilylpropinal	ABCR
Trifluoressigsäure	Fluka, 99 %
Zinkacetatdihydrat	Laborbestand
Manganchloridtetrahydrat	Laborbestand

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden mit Ausnahme der deuterierten Lösungsmittel destillativ bei vermindertem Druck gereinigt.

Aceton	Laborbestand
Acetonitril	Laborbestand
Cyclohexan	Laborbestand
Chloroform	Laborbestand
Dichlormethan	Laborbestand
Diethylether	Laborbestand
Ethylacetat	Laborbestand
Methanol	Laborbestand
<i>n</i> -Hexan	Laborbestand

Folgende Lösungsmittel wurden bei Bedarf getrocknet:

Aceton	über Phosphorpentoxid zum Rückfluss erhitzt und destilliert
Chloroform	über Calciumhydrid zum Rückfluss erhitzt und destilliert
Dichlormethan	über Calciumhydrid zum Rückfluss erhitzt und destilliert
Diisopropylamin	über Kaliumhydroxid zum Rückfluss erhitzt und destilliert
Tetrahydrofuran	über Natrium zum Rückfluss erhitzt und destilliert
Triethylamin	über Kaliumhydroxid zum Rückfluss erhitzt und destilliert

9.2 Chromatographie

Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Fa. Merck mit einer Korngröße von 0.04-0.063 mm und mit basischem Aluminiumoxid (pH = 9.5) der Fa. Fluka mit einer Korngröße von 0.05-0.15 mm durchgeführt. Die Dünnschichtchromatographie-Folien wurden von der Fa. Macherey-Nagel und Fa. Merck bezogen und verwendet.

9.3 Verwendete Geräte zur Analytik

9.3.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

9.3.2 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden bei 300 K unter Verwendung von deuteriertem Wasser, deuteriertem Acetonitril oder deuteriertem Chloroform gemessen, mit dem jeweiligen Lösungsmittel als interner Standard. Zur besseren Übersicht wurden Phenyl-Substituenten mit Ph abgekürzt. Die Zuordnung der Signale erfolgte soweit es möglich war nach dem IUPAC-Namen der Verbindungen. In den ^1H -NMR-Spektren bezeichnen die Abkürzungen s, d, t, q, m die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett. In den ^{13}C -NMR-Spektren weisen C_p (primäres), C_s (sekundäres), C_t (tertiäres), C_q (quartäres) auf den Bindungstyp des Kohlenstoff (primäres, sekundäres, tertiäres, quartäres) hin. Die Spektren wurden mit folgenden Spektrometern gemessen:

Bruker ARX 300:	^1H -NMR (300.1 MHz)	^{13}C -NMR (75.3 MHz)
Bruker DRX 500:	^1H -NMR (500.1 MHz)	^{13}C -NMR (125.8 MHz)
Bruker AV 600:	^1H -NMR (600.1 MHz)	^{13}C -NMR (150.9 MHz).

9.3.3 Massenspektren

Die EI- und CI-Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8200 (EI, 70 eV) / MAT 8230 (CI, Isobutan) der Fa. Finnigan aufgenommen. ESI-Massenspektren wurden am ESI-Massenspektrometer MarinerTM 5280, Fa. Applied Biosystems aufgenommen. Teilweise wurden eingegrenzte Massenbereiche aufgenommen, diese sind in der Analytik vermerkt. Zudem wurde auf die Angabe der Isotopenverhältnisse verzichtet. Zur Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren wurde das MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm). Als Matrix wurde 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

9.3.4 IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit dem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit A531-G aufgenommen. Zur Bezeichnung der Signalintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: w (schwach), m (mittel), s (stark), br (breit).

9.3.5 UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit Temperiereinheit (25.0 ± 0.1 °C) der Fa. Büchi oder Ocean Optics ISS UV/Vis USB 4000 aufgenommen. Von relevanten Vorstufen und von neuen Substanzen wurden UV-Vis-Spektren aufgenommen und Extinktionskoeffizienten bestimmt (Kapitel 10).

9.3.1 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden quantitativ mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel bestimmt.

9.3.2 Spritzenpumpe

Als Spritzenpumpe wurde die Spritzenpumpe Orion M365 der Fa. Thermo Scientific verwendet.

9.3.3 Ultraschallgerät

Für Reaktionen mit Ultraschall, wurde ein Sonifier® W-450 der Fa. Branson verwendet.

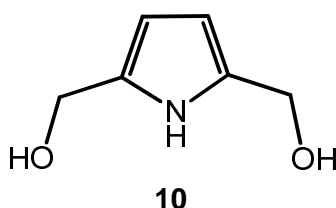
9.3.4 STM

Die Aufnahme der STM-Bilder erfolgte mit einem PicoSPM der Fa. Molecular Imaging im *constant current mode* an Luft und bei Raumtemperatur. Als Spitze wurde ein Platin-Iridium-Draht verwendet. Die Aufnahme der UHV-STM-Bilder erfolgte mit einem STM der Fa. SPS-CreaTec GmbH mit einem hauseigenen Instrument für die UHV-Deposition durch ESI. Beide Aufnahmen erfolgten am Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

9.4 Synthese der Vorstufen für die Darstellung von Porphin (3)

9.4.1 Synthese von 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (10)^[119]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 20.8 mL (300 mmol) Pyrrol (4) mit 18.0 g (600 mmol) Paraformaldehyd (8) und 300 μ L 1 M Natronlauge versetzt und für 6 d bei RT gerührt. Dann wurden 150 mL Chloroform hinzugegeben und gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Ausb.: 5.95 g (46.8 mmol, 16 %, Lit.:^[119] 46 %).



Smp.: 115 °C (Lit.:^[119] 115-116 °C).

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 6.14 (s, 2H, H-3, H-4), 4.57 (s, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 131.6 (C_q, C-2, C-5), 107.3 (C_t, C-3, C-4), 56.3 (C_s, CH₂) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 127 (100) [M]⁺, 110 (62) [M-OH]⁺, 96 (20) [M-CH₃O]⁺.

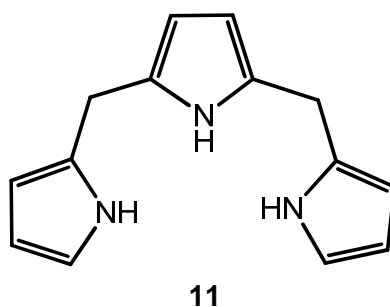
MS (CI): m/z (%) = 128 (14) [M+H]⁺, 127 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3236 (br, O-H-Valenz./ N-H-Valenz.), 2977, 2938, 2866 (w, C-H-Valenz.), 1505, 1424, 1347 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1021, 1005, 981, 948, (s, C-H-Deform.), 768, 749, 723 (s, C-H-Deform.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₆H₉NO₂ (127.14) ber. C 56.68, H 7.13, N 11.02, gef. C 56.13, H 6.89, N 10.95.

9.4.2 Synthese von 2,5-Bis(2'-pyrrolylmethyl)pyrrol (**11**)^[107]

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss wurden 2.41 g (19.0 mmol) 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**) in 340 mL Wasser gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden 13.2 mL (191 mmol) Pyrrol (**4**) hinzugegeben und für 30 Min gerührt. Dann wurden 250 µL 37 %ige Salzsäure hinzugegeben und für weitere 30 Min gerührt. Es wurde eine gelblich-farblose Emulsion erhalten, die mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert wurde. Die Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan, $R_f = 0.85$) aufgereinigt, es wurde ein grülicher Feststoff erhalten, welcher nur unter 0°C lagerfähig war. Ausb.: 1.50 g (6.66 mmol, 35 %, Lit.:^[107] 41 %).



Smp.: 95 °C (Lit.:^[107] 97-98 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.78$ (br s, 2H, N-H), 7.54 (br s, 1H, N-H), 6.57-6.54 (m, 2H, H-5'), 6.07-6.03 (m, 2H, H-4'), 5.96-5.92 (m, 2H, H-3'), 5.75 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, H-3, H-4), 3.89 (s, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 132.8$ (C_q, C-2'), 129.5 (C_q, C-2), 119.1 (C_t, C-5'), 108.3 (C_t, C-3), 108.2 (C_t, C-4'), 106.2 (C_t, C-3'), 25.5 (C_t, CH₂) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 225 (100) [M]⁺, 158 (32) [M-C₄H₅N]⁺, 145 (49) [M-C₅H₆N]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 226 (72) [M+H]⁺, 159 (100) [M-C₄H₆N]⁺, 147 (13).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3339$ (m, N-H-Valenz.), 2850, 2838 (w, C-H-Valenz.), 1562 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1023, 981, 948 (s, C-H-Deform.), 805, 735 (s, C=C-H-Deform.) cm⁻¹.

9.4.3 Synthese von 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin (**12**)^[111]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.60 mL (23.0 mmol) Pyrrol (**4**) und 2.52 mL (23.0 mmol) Pivaloylaldehyd (**20**) in 150 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 540 μ L (4.30 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt, und 12 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von 3.80 g (16.9 mmol) 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzochinon wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan, 1% Vol. Triethylamin, $R_f = 0.85$) filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff erneut säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan/*n*-Hexan 2:1, $R_f = 0.88$) filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde ein brauner Feststoff erhalten. Eine weitere Aufreinigung konnte nicht erfolgen und das Produkt konnte nur mittels MALDI nachgewiesen werden. Rohausb.: 239 mg (450 μ mol, Lit.:^[111] 15 %).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 537 [M]⁺.

9.5 Synthese von Porphin (3)

9.5.1 Variante 1^[106]

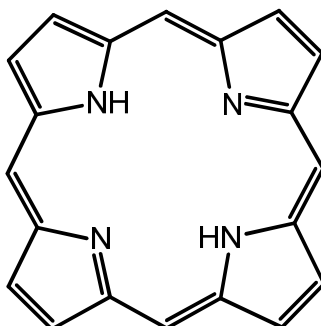
Es wurden 1 L Propionsäure und 10 mL Pyridin auf 90 °C erwärmt, in 10 Min-Intervallen wurden gleichzeitig je 900 µL Pyrrol (**4**) (gesamt 13.5 mL (195 mmol)) und 900 µL Formaldehyd (**8**) (35 % stabilisiert in Wasser, gesamt 13.5 mL (369 mmol)) hinzugegeben. Nach Zugabe der gesamten Menge wurde 1 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde für 5 Min ein starker Luftstrom zugeführt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert. Zur Reaktionsmischung wurden 400 mL Chloroform hinzugegeben und nacheinander zweimal mit je 800 mL Wasser, 500 mL 0.1 N Natriumhydroxid-Lösung und 500 mL Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit in 500 mL Chloroform gelöst und säulenchromatographisch über Kieselgel (Chloroform) filtriert. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt und zur Oxidation eventueller Porphyrinogenreste 8.00 mg (35.2 µmol) 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon in 20 mL Chloroform hinzugegeben und für 30 Min bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung erneut säulenchromatographisch über Kieselgel (Chloroform) filtriert, das Lösungsmittel bis auf 100 mL i. Vak. entfernt und mit 20 mL Methanol versetzt. Nach langsamen Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden dunkelrote Kristalle erhalten. Ausb.: 70.0 mg (22.6 mmol, 0.5 %, Lit.:^[106] 0.9 %).

Mit Hilfe der Spritzenpumpe wurde versucht die Synthese zu optimieren, jedoch ohne Erfolg. (Zutropfgeschwindigkeit 60% flow = 1.43 mL/h, d. h. über 14 h).

9.5.2 Variante 2^[107]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (2.00 mmol) 2,5-Bis(2'-pyrrolylmethyl)pyrrol (**11**) in 20 mL Chloroform gelöst, mit 200 mL Dichlormethan und 250 mg (2.00 mmol) 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol (**10**) in 5 mL Methanol hinzugegeben und für 20 Min gerührt. Dann wurden 100 µL (800 µmol) Bortrifluorid-diethyletherat hinzugegeben und erst für 1 h bei RT, dann für 1 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2.00 g (7.90 mmol) *p*-Chloranil versetzt und erst für 1 h bei 70 °C und dann für 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel

(Chloroform, $R_f = 0.47$) gereinigt. Nach dem langsamen Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden dunkelrote Kristalle erhalten. Ausb.: 32.0 mg (103 μmol , 5 %, Lit.:^[107] 31 %).



3

Smp.: > 400 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.4$ (s, 4H, $H-5$, $H-10$, $H-15$, $H-20$), 9.64 (s, 8H, $H-2$, $H-3$, $H-7$, $H-8$, $H-12$, $H-13$, $H-17$, $H-18$), -3.96 (br s, 2H, N-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.8$ (C_q , C-1, C-4, C-6, C-9, C-11, C-14, C-16, C-19), 131.5 (C_t , C-2, C-3), 104.4 (C_t , C-5, C-10, C-15, C-20) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 310 (100) $[\text{M}]^+$, 239 (4) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$, 155 (10) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 311 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

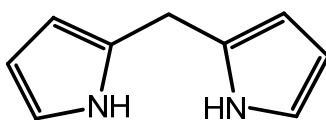
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3314$ (w, N-H-Valenz.), 3100 (w, arom. C-H-Valenz.), 2920, 2852 (m, C-H-Valenz.), 1588, 1536, 1461, 1401, 1351 (m, C=N-Valenz./ C=C-Valenz.), 1135, 1045, 967, 947 (m, C-H-Deform.), 851, 766, 717 (s, C=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (310.12) ber. C 77.40, H 4.55, N 18.05, gef. C 77.16 H 4.42, N 18.10.

9.6 Synthese der Dipyrromethane

9.6.1 Synthese von 2,2'-Dipyrromethan (**25**)^[130]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 40.0 mL (578 mmol) Pyrrol (**3**) und 440 mg (14.7 mmol) Paraformaldehyd (**8**) mit 60 mL Eisessig und 20 mL abs. Methanol versetzt und für 24 h im Dunkeln bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 200 mL Dichlormethan hinzugegeben und nacheinander je zweimal mit 120 mL Wasser, mit 120 mL 0.1 M Kaliumhydroxid-Lösung und mit 120 mL Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Cyclohexan:Triethylamin, 1:1:0.01, $R_f = 0.6$) aufgereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Ausb.: 173 mg (1.18 mmol, 8 %, Lit.:^[130] 41 %).



25

Smp.: 73.5 °C (Lit.:^[130] 73.8 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.91$ (br s, 2H, N-H), 6.70 (m, 2H, H-5), 6.14 (m, 2H, H-4), 6.00 (m, 2H, H-3), 3.99 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 129.0$ (C_q, C-2), 117.2 (C_t, C-5), 108.5 (C_t, C-4), 106.4 (C_t, C-3), 26.4 (C_s, CH₂) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 146 (100) [M]⁺, 118 (12) [M-CH₂N]⁺.

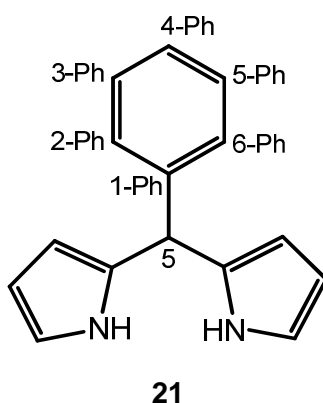
MS (CI): m/z (%) = 147 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3330$ (m, N-H-Valenz.), 2850 (w, C-H-Valenz.), 1664, 1562, 1440, 1330 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1096 (s, C=N-Deform.), 1025, 962 (m, C-H-Deform.), 798, 720 (s, C-H-Deform.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₉H₁₀N₂ (146.19) ber. C 73.94, H 6.89, N 19.16, gef. C 73.93 H 6.86, N 19.00.

9.6.2 Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (21)^[125]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 750 mL 0.06 M Salzsäure (3.75 mL Salzsäure 37 % in 750 mL Wasser) vorgelegt und mit 9.50 mL (137 mmol) frisch destilliertem Pyrrol (4) und 4.70 mL (42.0 mmol) Benzaldehyd (7) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 2.5 h bei RT stark gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde in 300 mL Dichlormethan gelöst, zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan:Triethylamin, 48:50:2, $R_f = 0.50$) aufgereinigt. Es wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Ausb.: 4.96 g (22.3 mmol, 24 %, Lit.:^[125] 40 %).



Smp.: 102 °C (Lit.:^[125] 103 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.90$ (br s, 2H, N-H), 7.37-7.18 (m, 5H, H-2-Ph, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph, H-6-Ph), 6.69 (m, 2H, H-1), 6.16 (m, H-2), 5.92 (m, 2H, H-3), 5.48 (s, 1H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 142.1$ (C_q, C-1), 132.4 (C_q, C-4), 128.6 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 128.4 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 126.9 (C_t, C-4-Ph), 117.2 (C_t, C-1), 108.4 (C_t, C-2), 107.2 (C_t, C-3), 44.0 (C_t, C-5) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 222 (100) [M]⁺, 156 (33) [M-C₅H₆]⁺, 145 (66) [M-C₆H₅]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 223 (73) [M+H]⁺.

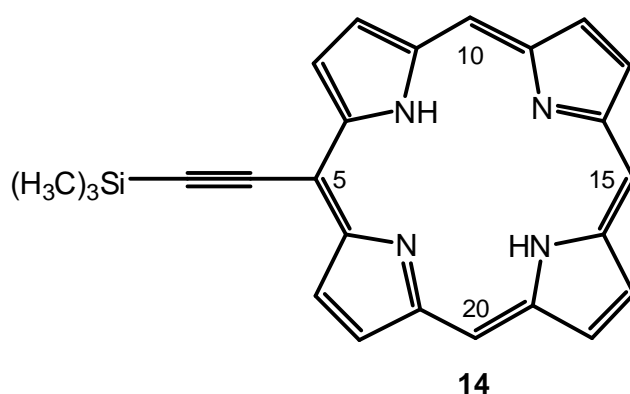
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3338$ (m, N-H-Valenz.), 2853 (w, arom. C-H-Valenz.), 1986 (m, C-H-Valenz.), 1650, 1555, 1488, 1455 (m, C=C-Valenz.), 1112, 1096 (s, C=C-Deform.), 973 (m, C-H-Deform.), 792, 712 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

Elementaranalyse: $C_{15}H_{14}N_2$ (222.13) ber. C 81.05, H 6.35, N 12.60, gef. C 81.00
H 6.24, N 12.45.

9.7 Synthese der Porphyrine und deren Metallkomplexe

9.7.1 Synthese von 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**)

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss wurden 500 mg (3.42 mmol) 2,2'-Dipyrromethan (**25**) in 225 mL Chloroform gelöst und mit 339 μ L (3.42 mmol) Formaldehyd (37 wt % in Wasser) (**8**) und 251 μ L (1.71 mmol) Trimethylsilylpropinal (**22**) versetzt. Die Lösung wurde mit 94.0 μ L (762 μ mol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Dann wurden 450 mg (1.83 mmol) *p*-Chloranil hinzugegeben und für 1 h unter Luftatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in circa 500 mL Dichlormethan aufgenommen und der feste Rückstand abfiltriert. Die Lösung wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und anschließend zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:*n*-Hexan, 5:2, $R_f = 0.76$) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden violett-pinke Kristalle erhalten. Ausb.: 50.0 mg (123 μ mol, 7 %).



Smp.: > 400 °C (Lit.: k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.2 (s, 2H, *H*-10, *H*-20), 10.1 (s, 1H, *H*-15), 9.81 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-3, *H*-7), 9.33 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-2, *H*-8), 9.31 (s, 4H, *H*-12, *H*-13, *H*-17, *H*-18), 0.67 (s, 9H, CH₃), -2.81 (br s, 2H, NH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.9 (C_q, C-1, C-9, C-11, C-19), 140.7 (C_q, C-4, C-6), 131.4 (C_t, C-2, C-8), 131.3 (C_t, C-12, C-13, C-17, C-18), 130.6 (C_t, C-3, C-7), 106.6 (C_t, C-10, C-20), 105.5 (C_t, C-15), 105.3 (C_q, C-5), 101.9 (C_q, C-Alkin), 98.5

(C_q, C-Si), 0.43 (C_p, CH₃) ppm. Aufgrund der geringen Intensität konnten die Signale für C-14 und C-16 nicht gefunden werden.

MS (EI): m/z (%) = 406 (100) [M]⁺, 391 (22) [M-CH₃]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 407 (100) [M+H]⁺.

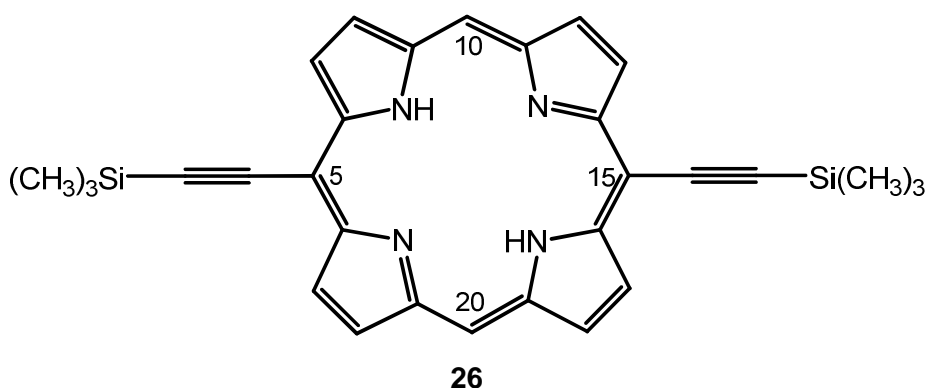
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3315 (w, N-H-Valenz.), 3102 (w, C-H-Valenz.), 2920, 2851 (m, C-H-Valenz.), 2137 (s, Alkine), 1537, 1461, 1404 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1363 (w, Si-C-Valenz), 1275, 1223 (m, C=N-Deform.), 964, 951 (m, C-H-Deform.), 854, 837, 793, 770 (s, C=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₅H₂₂N₄Si (406.16) ber. C 73.86, H 5.45, N 13.78, gef. C 73.96, H 5.74, N 13.60 %.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 413 (5.13), 507 (3.75), 542 (3.74), 581 (3.33), 637 (3.26) nm.

Als Nebenprodukte wurden 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**26**) und Porphin (**3**) erhalten.

5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphin (**26**), R_f = 0.87, violette Kristalle, Ausb.: 63.8 mg (127 μ mol, 7 %).



Smp.: > 400 °C (Lit.: k.A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.0 (s, 2H, H-10, H-20), 9.65 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, H-3, H-7, H-13, H-17), 9.23 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, H-2, H-8, H-12, H-18), 0.67 (s, 18H, CH₃), -2.81 (br s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.9$ (C_q , C-1, C-9, C-11, C-19), 145.3 (C_q , C-4, C-6, C-14, C-16), 131.8 (C_t , C-2, C-8, C-12, C-18), 130.4 (C_t , C-3, C-7, C-13, C-14), 106.7 (C_t , C-10, C-20), 106.1 (C_q , C-5, C-15), 102.6 (C_q , C-Alkin), 99.6 (C_q , C-Si), 0.41 (C_p , CH_3) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 502 (100) $[\text{M}]^+$, 487 (13) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 431 (2).

MS (CI): m/z (%) = 503 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

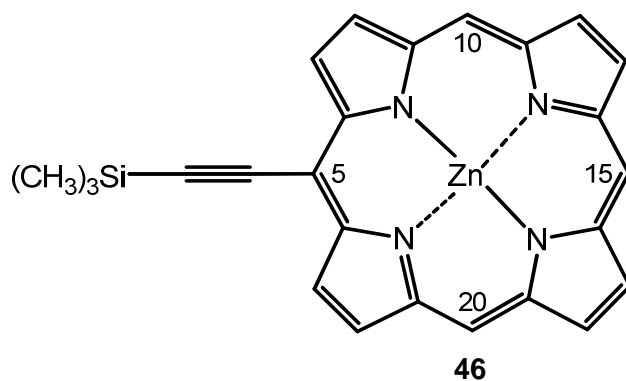
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3314$ (w, N-H-Valenz.), 3110 (w, arom. C-H-Valenz.), 2954, 2850 (m, C-H-Valenz.), 2131 (s, Alkine), 1574, 1463, 1407, 1376 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1377 (m, Si-C-Valenz), 1246, 1180, 1155 (s, C=N-Deform.), 962 (m, C-H-Valenz.), 835, 793, 781, 692 (s, C=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_2$ (502.20) ber. C 71.67, H 6.00, N 11.14, gef. C 70.88, H 6.33, N 11.02

Porphin (**3**) ($R_f = 0.60$, dunkelrote Kristalle), Ausb.: 27.0 mg (87.0 μmol , 5 %), Analytik erfolgte bereits in Kapitel 9.5.2.

9.7.2 Synthese von (5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**46**)

In 30 mL Chloroform wurden 50.0 mg (123 μmol) 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (**14**) gelöst und mit 200 mg (911 μmol) Zinkacetatdihydrat (**29**) in 10 mL Methanol versetzt und für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform) filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein pink-roter Feststoff erhalten. Ausb.: 57.0 mg (123 μmol , quant.).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.16 (s, 2H, *H*-10, *H*-20), 10.1 (s, 1H, *H*-15), 9.86 (d, ³*J* = 4.3 Hz, 2H, *H*-3, *H*-7), 9.42-9.39 (m, 6H, *H*-2, *H*-8, *H*-12, *H*-13, *H*-17, *H*-18), 0.69 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 139.2 (C_q, C-4, C-6), 132.9 (C_t, C-2, C-8, C-12, C-13, C-17, C-18), 132.1 (C_t, C-3, C-7), 107.6 (C_q, C-10, C-15, C-20), 0.40 (C_p, CH₃) ppm. Alle anderen Signale konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

MS (EI): *m/z* (%) = 468 (100) [M]⁺, 453 (20) [M-CH₃]⁺, 396 (14).

MS (CI): *m/z* (%) = 469 (100) [M+H]⁺.

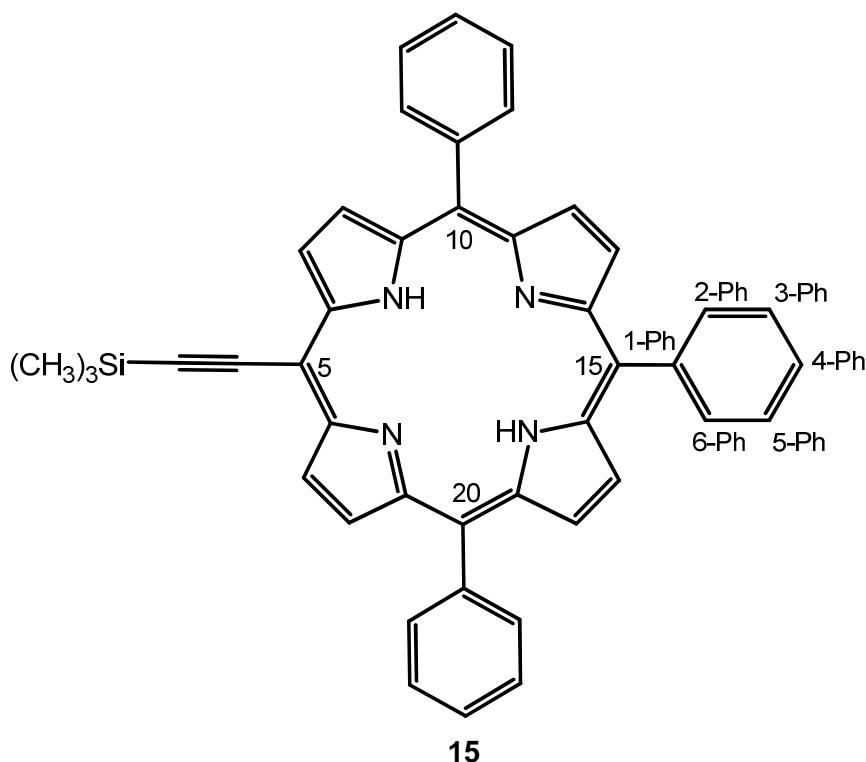
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (m, C-H-Valenz.), 2925 (s, C-H-Valenz.), 2921, 2857 (m, C-H-Valenz.), 2120 (s, Alkine), 1680, 1569, 1490 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1340 (m, Si-C-Valenz.), 1246 (s, C=N-Deform.), 1003 (C-H-Deform.), 853, 798 (s, C=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₅H₂₀N₄SiZn (468.07) ber. C 63.90, H 4.29, N 11.92, gef. C 63.67, H 4.95, N 11.83 %.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 413 (5.36), 545 (4.06), 583 (3.84) nm.

9.7.3 Synthese von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**)

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss wurden 702 mg (3.16 mmol) 5-Phenyldipyrromethan (**21**) in 320 mL abs. Chloroform gelöst und mit 112 μ L (1.11 mmol) Benzaldehyd (**7**) und 231 μ L (1.58 mmol) Trimethylsilylpropinal (**22**) versetzt. Die Lösung wurde mit 132 μ L (1.07 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Dann wurden 570 mg (2.32 mmol) *p*-Chloranil hinzugegeben und für 1.5 h unter Luftatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in circa 500 mL Dichlormethan aufgenommen und der feste Rückstand abfiltriert. Die Lösung wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:*n*-Hexan, 1:2, $R_f = 0.55$) aufgereinigt. Es wurden violett-pinke Kristalle erhalten. Ausb.: 117 mg (184 μ mol, 17 %).



Smp.: 360 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.66$ (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, *H*-3, *H*-7), 8.89 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, *H*-2, *H*-8), 8.76 (s, 4H, *H*-12, *H*-13, *H*-17, *H*-18), 8.25-8.09 (m, 6H, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 7.81-7.72 (m, 9H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), 0.61 (s, 9H, CH_3), -2.42 (br s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.1$ (C_q , C-1, C-9), 150.1 (C_q , C-4, C-6), 149.7 (C_q , C-11, C-14, C-16, C-19), 141.9 (C_q , C-1), 134.7 (C_t , C-2-Ph, C-6-Ph), 132.0 (C_t , C-2, C-8), 131.4 (C_t , C-12, C-13, C-17, C-18), 130.8 (C_t , C-3, C-7), 126.9 (C_t , C-4-Ph), 126.8 (C_t , C-3-Ph, C-5-Ph), 122.6 (C_q , C-10, C-20), 121.2 (C_q , C-15), 108.3 (C_q , C-5), 101.9 (C_q , C-Alkin), 98.7 (C_q , C-Si), 0.53 (C_s , CH_3) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 634 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 635 (30) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 634 (33) $[\text{M}]^+$.

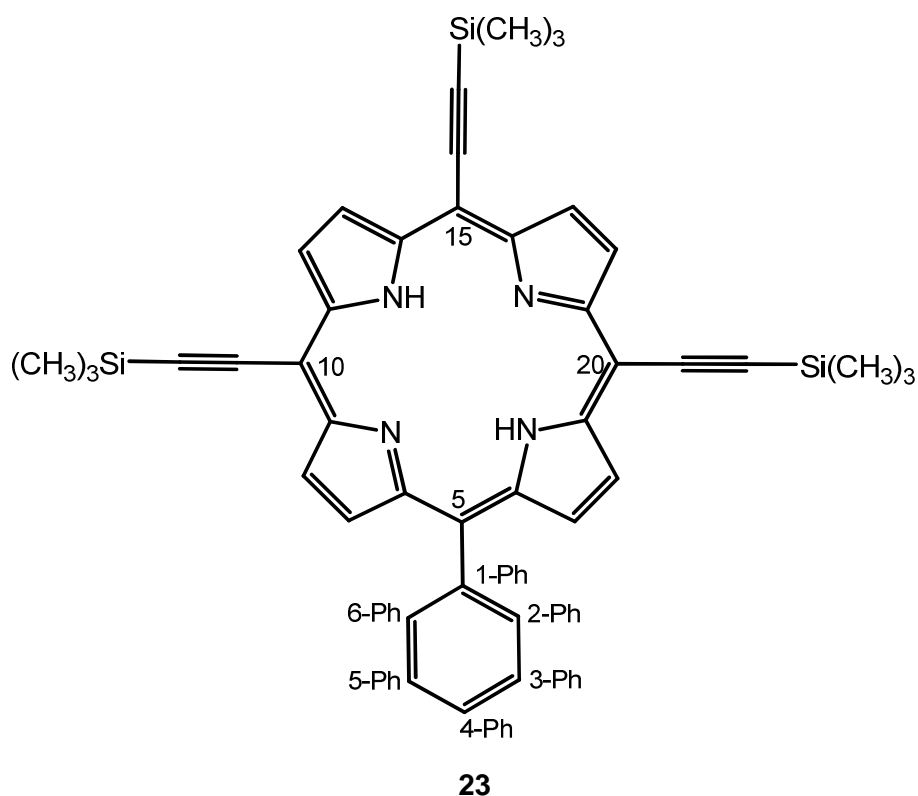
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3318$ (m, N-H-Valenz.), 3100, 2954, 2853 (w, C-H-Valenz.), 2139 (s, Alkine), 1691, 1677, 1558, 1472, 1438 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1346 (m, Si-C-Valenz.), 1247, 1151 (s, C=N-Deform.), 970 (m, C-H-Deform.), 836, 794, 770 (s, C=C-H-Deform.) 727, 698 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Si}$ (634.26) ber. C 81.35, H 5.40, N 8.83, gef. C 81.23, H 5.71, N 8.63 %.

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} ($\lg \epsilon$): 428 (5.47), 528 (4.21), 565 (4.29), 605 (3.77), 660 (3.84) nm.

Als Nebenprodukte wurden 5-Phenyl-10,15,20-tris(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**23**), 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (**24**) und 5,10,15,20-Tetra-phenylporphyrin (**5**) erhalten.

5-Phenyl-10,15,20-tris(trimethylsilylethynyl)porphyrin (**23**), $R_f = 0.70$, violette Kristalle, Ausb.: 7.40 mg (11.0 μmol , <1 %).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.60 (q, ³J = 4.7 Hz, 4H, *H*-2, *H*-8, *H*-12, *H*-18), 9.51 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, *H*-13, *H*-16), 8.74 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, *H*-3, *H*-7), 8.13-8.08 (m, 2H, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 7.77 (m, 3H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), 0.64 (s, 9H, CH₃), 0.61 (s, 18H, CH₃), -1.97 (br s, 2H, NH) ppm.

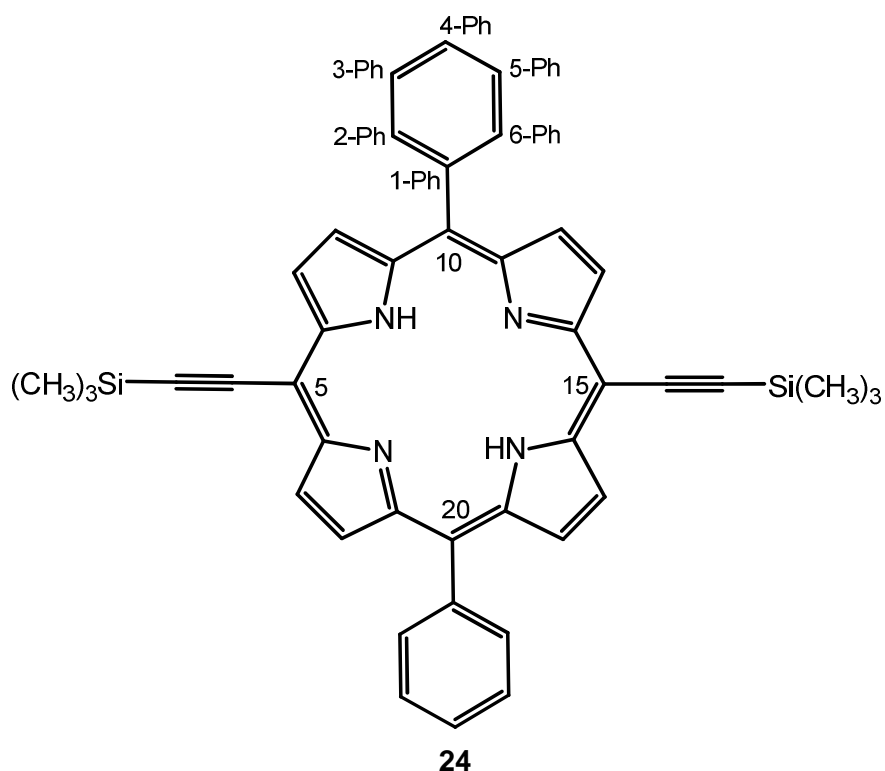
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 134.4 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 126.9 (C_t, C-3-Ph, C-4-Ph, C-5-Ph), 106.3 (C_q, C-10, C-15, C-20), 103.7 (C_q, C-Alkin), 101.7 (C_q, C-Si), 0.27 (C_s, CH₃) ppm. Alle anderen Signale konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

MS (EI): *m/z* (%) = 674 (100) [M]⁺.

MS (CI): *m/z* (%) = k. A.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3314 (w, N-H-Valenz.), 2956, 2922 (w, C-H-Valenz.), 2141 (s, Alkine), 1691, 1557, 14, 1461, 1398 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1363 (m, Si-C-Valenz.), 1246, 1140 (s, C=N-Deform.), 972, 928 (m, C-H-Deform.), 840, 789 (s, C=C-H-Deform.) 756, 704 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)-10,20-diphenylporphyrin (**24**), $R_f = 0.65$, violette Kristalle, Ausb.: 47.6 mg (72.7 μmol , 7 %).



Smp.: > 400 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.63$ (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, $H-3$, $H-7$, $H-13$, $H-17$), 8.84 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, $H-2$, $H-8$, $H-12$, $H-18$), 8.20-8.00 (m, 4H, $H-2\text{-Ph}$, $H-6\text{-Ph}$), 7.89-7.78 (m, 6H, $H-3\text{-Ph}$, $H-4\text{-Ph}$, $H-5\text{-Ph}$), 0.62 (s, 18H, CH_3), -2.17 (br s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.3$ (C_q , C-1), 134.5 (C_t , C-2-Ph , C-6-Ph), 132.1 (C_t , C-2 , C-8 , C-12 , C-18), 131.0 (C_t , C-3 , C-7 , C-13 , C-17), 127.7 (C_t , C-4-Ph), 126.9 (C_t , C-3-Ph , C-5-Ph), 121.8 (C_q , C-10 , C-20), 106.8 (C_q , C-5 , C-15), 102.7 (C_q , C-Alkin), 100.8 (C_q , C-Si), 0.29 (C_s , CH_3) ppm. Die Signale von C=N konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

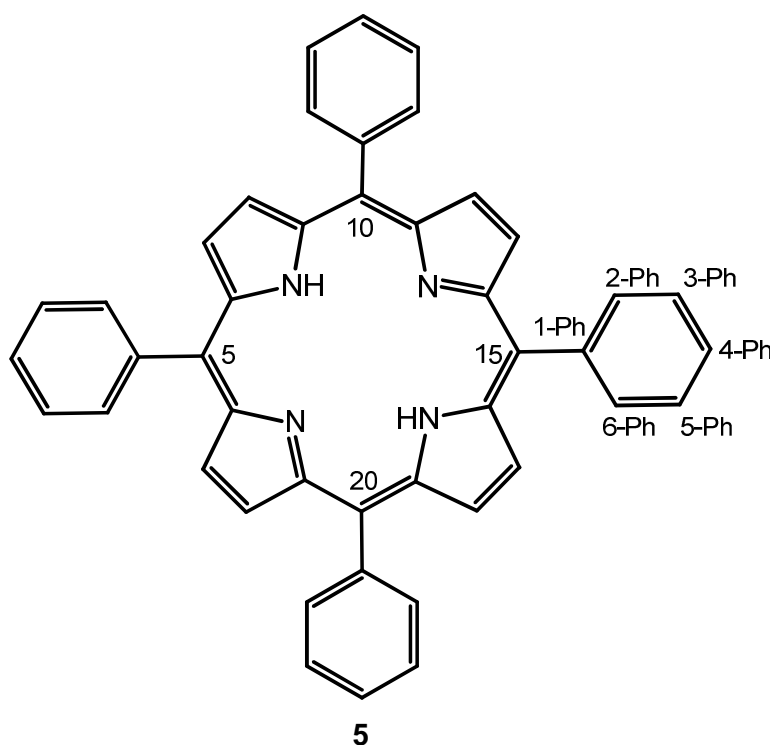
MS (EI): m/z (%) = 654 (100) $[\text{M}]^+$, 327 (14) $[\text{M-C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Si}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 655 (80) $[\text{M+H}]^+$, 654 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3317 (w, N-H-Valenz.), 2955, 2923 (w, C-H-Valenz.), 2140 (s, Alkine), 1691, 1552, 1470, 1441, 1398 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1345 (m, Si-C-Valenz.), 1246, 1136 (s, C=N-Deform.), 973 (m, C-H-Deform.), 838, 795, (s, C=C-H-Deform.) 760, 727 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Si}_2$ (654.26) ber. C 77.02, H 5.85, N 8.55, gef. C 76.98, H 5.74, N 8.37 %.

5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**5**), $R_f = 0.38$, violette Kristalle, Ausb.: 68.7 mg (112 μmol , 10 %).



Smp.: > 400 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.84 (s, 8H, $H-7$, $H-8$, $H-12$, $H-13$, $H-17$, $H-18$, $H-22$, $H-23$), 8.18-8.22 (m, 8H, $H-2\text{-Ph}$, $H-6\text{-Ph}$), 7.78-7.72 (m, 12H, $H-3\text{-Ph}$, $H-4\text{-Ph}$, $H-5\text{-Ph}$), -2.77 (br s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 142.1 (C_q , C-1-Ph), 134.5 (C_t , C-2-Ph , C-6-Ph), 132.3 (C_t , C-7 , C-8 , C-12 , C-13 , C-17 , C-18 , C-22 , C-23), 127.7 (C_t , C-4-Ph), 126.6 (C_t , C-3-Ph , C-5-Ph), 120.1 (C_q , C-5 , C-10 , C-15 , C-20) ppm. Die Signale von C=N konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

MS (EI): m/z (%) = 614 (100) $[M]^+$.

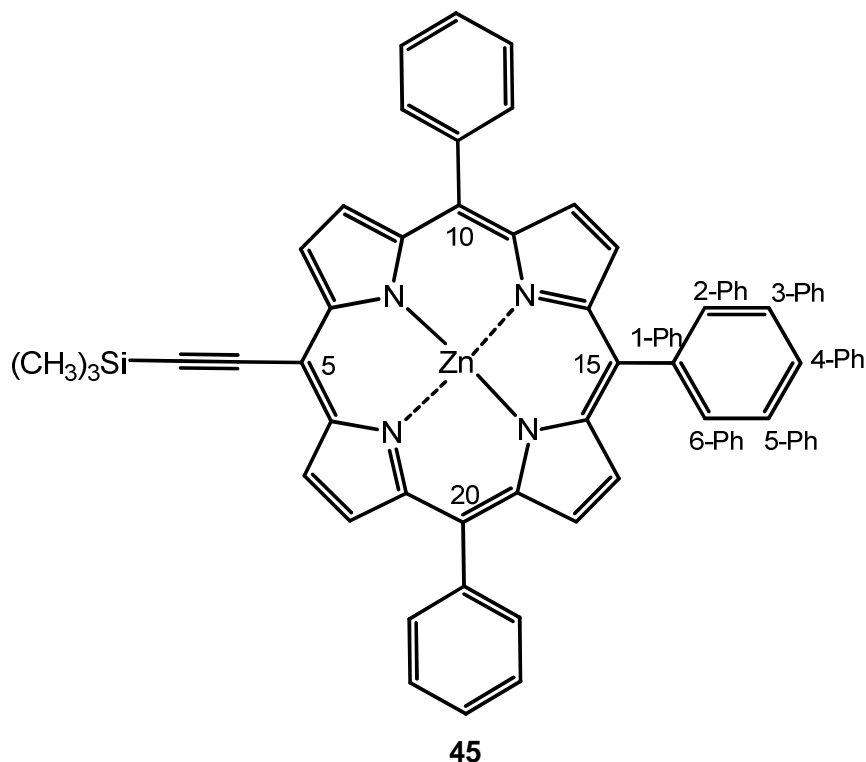
MS (CI): m/z (%) = 615 (100) $[M+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3318 (w, N-H-Valenz.), 2921, 2853 (w, C-H-Valenz.), 1740, 1678, 1554, 1472, 1441 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1256 (m, C=N-Deform.), 1072, 979, 965 (m, C-H-Deform.), 795 (w, C=C-H-Deform.), 745, 721 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

9.7.4 Synthese von

(5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (**45**)

In 30 mL Chloroform wurden 117 mg (184 μmol) 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) gelöst, mit 200 mg (911 μmol) Zinkacetatdihydrat (**29**) in 5 mL Methanol versetzt und für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der entstandene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform) filtriert. Es wurde ein grün-violetter Feststoff erhalten. Ausb.: 128 mg (184 μmol , quant.).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.78 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-3, H-7), 9.00 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-2, H-8), 8.89 (s, 4H, H-12, H-13, H-17, H-18), 8.22-8.18 (m, 6H, H-2-Ph, H-6-Ph), 7.79-7.74 (m, 9H, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph), 0.66 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.8 (C_q, C-1, C-9), 150.7 (C_q, C-4, C-6), 150.1 (C_q, C-11, C-14, C-16, C-19), 141.9 (C_q, C-1-Ph), 134.4 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 132.9 (C_t, C-2, C-8), 131.9 (C_t, C-12, C-13, C-17, C-18), 131.1 (C_t, C-3, C-7), 127.6 (C_t, C-4-Ph), 126.6 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 122.6 (C_q, C-10, C-20), 121.2 (C_q, C-15), 107.8 (C_q, C-5), 101.5 (C_q, C-Alkin), 99.8 (C_q, C-Si), 0.57 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 696 (100) [M]⁺.

MS (CI): m/z (%) = k. A..

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3100 (m, C-H-Valenz.), 2923, 2853 (s, C-H-Valenz.), 2325 (w, Alkine), 1679, 1568, 1488, 1441 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1339 (m, Si-C-Valenz.), 1246, 1209 (m, C=N-Deform.), 1003, 1000 (C-H-Deform.), 843, 794 (s, C=C-H-Deform.), 750, 705 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

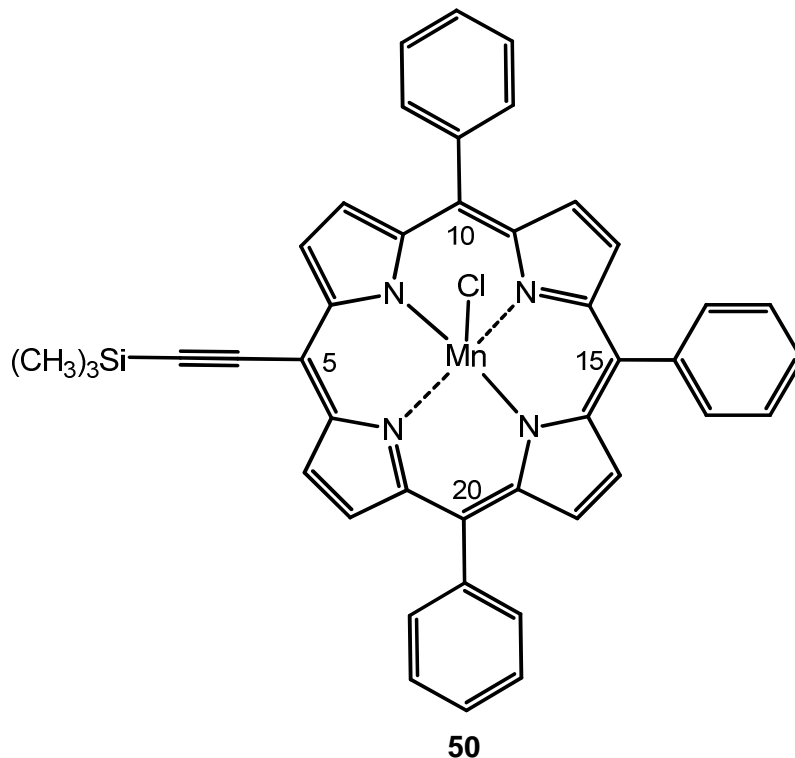
Elementaranalyse: C₄₃H₃₂N₄SiZn (696.17) ber. C 73.97, H 4.62, N 8.07, gef. C 71.08, H 4.06, N 7.13 %.

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 432 (5.43), 569 (4.20), 614 (4.15) nm.

9.7.5 Synthese von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (50)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 20.0 mg (31.5 μ mol) 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**15**) in 200 mL Dimethylformamid gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden 200 mg (1.11 mmol) Manganchloridtetrahydrat (**51**) hinzugegeben und für 2 h weiter refluxiert. Nach dem Abkühlen wurden 400 mL Wasser hinzugegeben und für 12 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan extrahiert, die Phasen getrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Chloroform,

Methanol) filtriert. Die erste Fraktion (Edukt **15**) wurde mit Chloroform abfiltriert. Durch Wechseln auf Methanol wurde Produkt **50** erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde Produkt **50** als graugrüner Feststoff erhalten. Ausb.: 9.00 mg (12.5 μ mol, 40 %).



Smp.: > 400 °C.

MS (ESI): m/z (%) = 687.1 (100) $[M-Cl]^+$, 615.1 (89) $[M-Si(CH_3)_3]^+$.

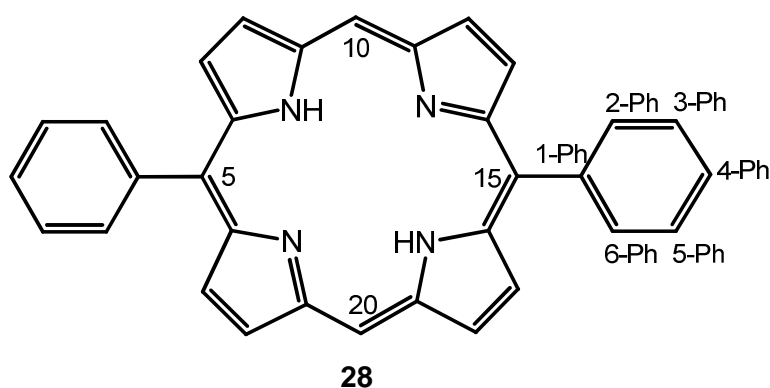
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3105, 2922, 2852 (m, C-H-Valenz.), 2349 (s, Alkine), 1597, 1439 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1338 (m, Si-C-Valenz.), 1203, 1176, 1071 (s, C=N-Deform.), 1008 (C-H-Deform.), 844, 798 (m, C=C-H-Deform.), 754, 700 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 380 (4.17), 408 (4.12), 483 (4.95), 591 (3.67), 636 (3.62) nm.

Elementaranalyse: $C_{43}H_{32}N_4SiMnCl$ (722.15) ber. C 71.41, H 4.46, N 7.75, gef. C 71.67, H 3.95, N 7.83 %.

9.7.6 Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin (**28**)^[137]

Unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss wurden 390 mg (2.70 mmol) 2,2'-Dipyrromethan (**25**) in 520 mL abs. Chloroform gelöst und mit 270 μ L (2.70 mmol) Benzaldehyd (**7**) versetzt. Tropfenweise wurden 120 μ L (1.62 mmol) Trifluoressigsäure hinzugegeben und für 3 h bei RT gerührt. Dann wurden 740 mg (3.40 mmol) *p*-Chloranil hinzugegeben und für 1 h unter Luftatmosphäre gerührt und mit 1.50 mL Triethylamin versetzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in circa 300 mL Dichlormethan aufgenommen und erst säulenchromatographisch über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert, dann säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:*n*-Hexan, 5:2, $R_f = 0.73$) aufgereinigt. Der entstandene Feststoff wurde aus Chloroform umkristallisiert. Es wurden violett-rote Kristalle erhalten. Ausb.: 255 mg (552 μ mol, 21 %, Lit.:^[137] 71 %).



Smp.: > 400 °C (Lit.:^[137] k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.3$ (s, 2H, *H*-10, *H*-20), 9.40 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 4H, *H*-2, *H*-8, *H*-12, *H*-18), 9.09 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 4H, *H*-3, *H*-7, *H*-13, *H*-17), 8.30-8.27 (m, 4H, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 7.83-7.80 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), -3.09 (br s, 2H, NH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.2$ (C_q, C-4, C-6, C-14, C-16), 145.2 (C_q, C-9, C-11, C-19, C-21), 141.4 (C_q, C-1), 134.9 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 131.6 (C_t, C-3, C-7, C-13, C-17), 131.1 (C_t, C-2, C-8, C-12, C-18), 127.8 (C_t, C-4-Ph), 127.0 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 119.1 (C_q, C-5, C-15), 105.3 (C_t, C-10, C-20) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 462 (100) [M]⁺.

MS (CI): *m/z* (%) = 463 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (m, N-H-Valenz.), 2962, 2885 (s, C-H-Valenz.), 1786, 1578, 1534, 1483 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1260, 1146 (m, C=N-Deform.), 956 (m, N-H-Valenz.), 795, 784 (w, C=C-H-Deform.), 748, 717 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (462.18) ber. C 83.09, H 4.79, N 12.11, gef. C 82.95, H 5.22, N 11.18 %.

9.7.7 Synthese von 10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (**30**)

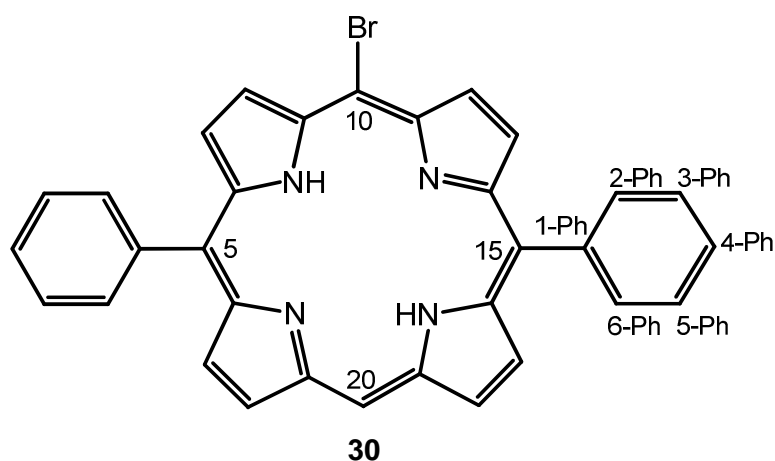
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 185 mg (400 μmol) 5,15-Diphenylporphyrin (**28**) in 50 mL Dichlormethan gelöst, mit 340 μL Pyridin und 115 mg (664 μmol) *N*-Bromsuccinimid (**18**), gelöst in 11 mL Dichlormethan tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 7 mL Aceton hinzugegeben und für weitere 5 Min gerührt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:*n*-Hexan, 1:1, R_f = 0.62) aufgereinigt. Neben dem Produkt (**30**) wurden auch 5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrin (**31**) mit R_f = 0.71 und das eingesetzte Edukt 5,15-Diphenylporphyrin (**28**) mit R_f = 0.60 erhalten. Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung, konnte das dibromierte Porphyrin **31** nicht vollständig von dem Produkt **30** abgetrennt werden. Es wurde ein violettes Produktgemisch erhalten. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Berechnung der Ausbeute erfolgte aus den Integralverhältnissen im ^1H -NMR. Gesamtausb.: 132 mg.

MS (EI): m/z (%) = 622 (49) / 620 (100) / 618 (51) $[\text{M}]^+$, 542 (36) / 540 (23) $[\text{M-Br}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 623 (68) / 621 (100) / 619 (65) $[\text{M+H}]^+$, 543 (53) / 541 (38) $[\text{M-Br+H}]^+$.

10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (**30**),

Ausb.: 96.0 mg (178 μmol , 44 %, Lit.:^[139] 50%).

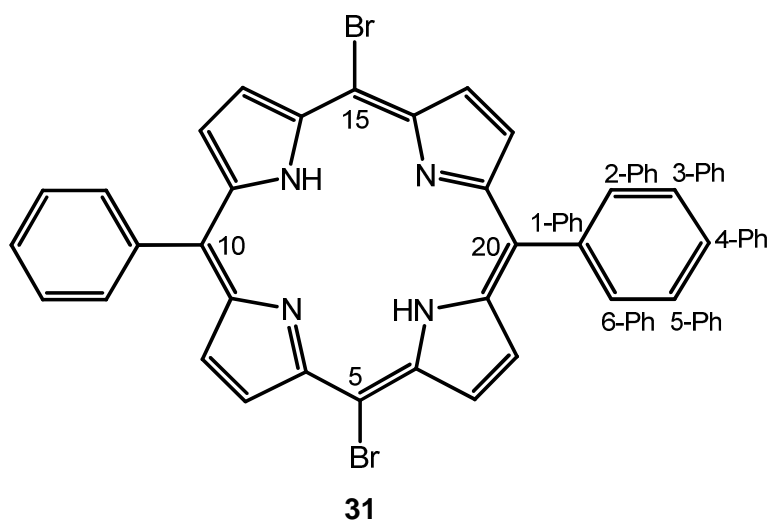


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (s, 2H, *H*-20), 9.74 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, *H*-8, *H*-12), 9.28 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-2, *H*-18), 8.97 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-3, *H*-17), 8.96 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H, *H*-7, *H*-13), 8.23-8.21 (m, 4H, *H*-2-Ph), 7.83-7.76 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), -2.99 (br s, 2H, *NH*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.5 (C_q, C-9, C-11), 147.4 (C_q, C-4, C-16), 144.2 (C_q, C-1, C-19), 144.2 (C_q, C-6, C-14), 141.3 (C_q, C-1), 134.7 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 131.7 (C_t, C-4, C-7, C-14, C-16), 131.7 (C_t, C-8, C-12), 131.6 (C_t, C-2, C-18), 126.9 (C_t, C-3-Ph, C-4-Ph, C-5-Ph), 119.3 (C_q, C-5, C-15), 105.6 (C_t, C-20), 103.6 (C_t, C-10) ppm.

5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrin (**31**):

Ausb.: 36.0 mg (58.0 μ mol, 14 %).

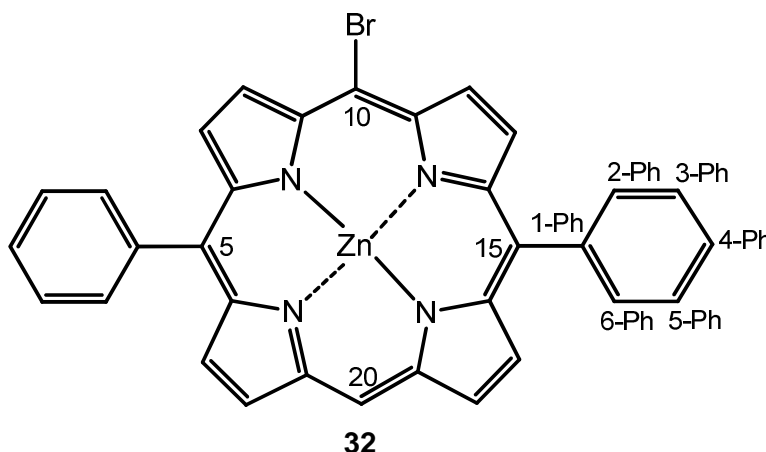


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.62$ (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, $H-3$, $H-7$, $H-13$, $H-17$), 8.84 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, $H-2$, $H-8$, $H-12$, $H-18$), $8.17-8.15$ (m, 4H, $H-2\text{-Ph}$, $H-6\text{-Ph}$), $7.82-7.76$ (m, 6H, $H-3\text{-Ph}$, $H-4\text{-Ph}$, $H-5\text{-Ph}$), -2.71 (br s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.1$ (C_q , C-1), 134.5 (C_t , C-2-Ph , C-6-Ph), 131.7 (C_t , C-2 , C-8 , C-12 , C-18), 131.6 (C_t , C-3 , C-7 , C-13 , C-17), 128.1 (C_t , C-4-Ph), 126.8 (C_t , C-3-Ph , C-5-Ph), 119.1 (C_q , C-10 , C-20) ppm. Alle anderen Signale konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

9.7.8 Synthese von (10-Brom-5,15-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (**32**)

Das Produktgemisch aus 36.0 mg (58.0 μmol) 5,15-Dibrom-15,20-diphenylporphyrin (**31**) und 96.4 mg (178 μmol) 10-Brom-5,15-diphenylporphyrin (**30**) wurde in 35 mL Chloroform gelöst und mit 500 mg (2.28 mmol) Zinkacetatdihydrat (**29**), gelöst in 10 mL Methanol versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform) filtriert. Es wurde ein grünes Produktgemisch aus (5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (**33**) und (10-Brom-5,15-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (**32**) erhalten. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Auch die Berechnung der Ausbeute erfolgte aus den Integralverhältnissen im $^1\text{H-NMR}$. Gesamtausbeute: 146 mg. (10-Brom-5,15-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (**32**), Ausbeute: 107 mg (178 μmol , quant.).

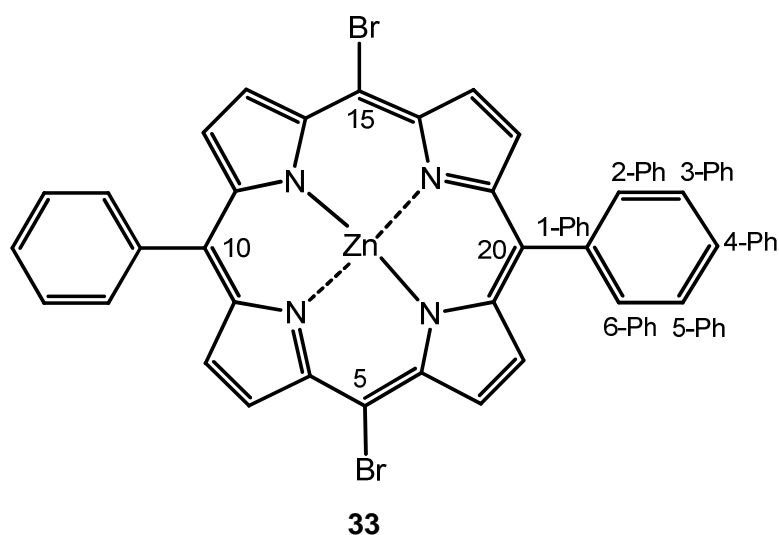


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.2$ (s, 1H, *H*-20), 9.82 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, *H*-8, *H*-12), 9.37 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, *H*-2, *H*-18), 9.06 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, *H*-3, *H*-17), 9.05 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, *H*-7, *H*-13), 8.22-8.20 (m, 4H, *H*-2-Ph), 7.82-7.77 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.5$ (C_t , *C*-2-Ph, *C*-6-Ph), 133.2 (C_t , *C*-3, *C*-7, *C*-13, *C*-17), 133.1 (C_t , *C*-8, *C*-12), 132.9 (C_t , *C*-2, *C*-18), 126.7 (C_t , *C*-3-Ph, *C*-4-Ph, *C*-5-Ph), 106.5 (C_t , *C*-20) ppm. Alle anderen Signale konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

(5,15-Dibrom-10,20-diphenylzinkporphyrinato)-Zink(II) (**33**),

Ausb.: 39.0 mg (57.4 μmol , quant.).

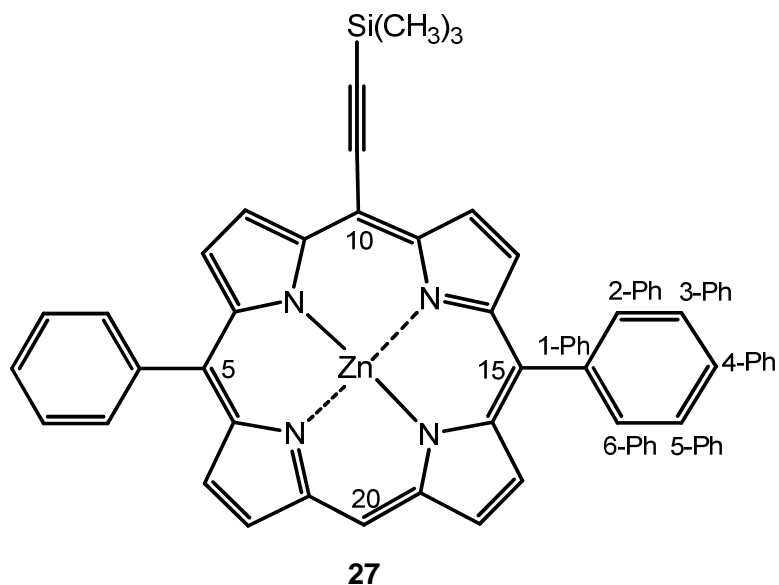


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.73$ (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H, *H*-3, *H*-7, *H*-13, *H*-17), 9.30 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 4H, *H*-2, *H*-8, *H*-12, *H*-18), 8.96-8.93 (m, 4H, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 8.18-8.15 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph) ppm.

Die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

9.7.9 Synthese von (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**27**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 132 mg des Produktgemisches 36.0 mg (52.5 μmol) (5,15-Dibrom-10,20-diphenylzinkporphyrinato)-Zink(II) (**33**) und 96.0 mg (160 μmol) (10-Brom-5,15-diphenylporphyrinato)-Zink(II) (**32**) in 8 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 4 mL Triethylamin, 15.0 mg (21.4 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 10.0 mg (52.5 μmol) Kupfer(I)iodid und 33 μL (234 μmol) Trimethylsilylacetylen (**19**) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 200 mL eines Gemisches aus Ether/Dichlormethan (1:1) aufgenommen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:*n*-Hexan, 1:1, $R_f = 0.75$) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein violetter Feststoff erhalten. Ausb.: 65.5 mg (105 μmol , 66 %).



Smp.: 333 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.2$ (s, 2H, *H*-20), 9.80 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, *H*-8, *H*-12), 9.34 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, *H*-2, *H*-18), 9.03 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, *H*-3, *H*-17), 9.02

(d, $^3J = 4.5$ Hz, 2H, *H*-7, *H*-13), 8.23-8.20 (m, 4H, 8-*H*, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 7.81-7.76 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), 0.61 (s, 9H, *CH*₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 152.3$ (C_q, C-9, C-11), 150.6 (C_q, C-6, C-14), 149.9 (C_q, C-4, C-16), 149.6 (C_q, C-1, C-19), 142.3 (C_q, C-*ipso*), 134.5 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 132.9 (C_t, C-3, C-17), 132.6 (C_t, C-7, C-13), 132.0 (C_t, C-2, C-18), 131.2 (C_t, C-8, C-12), 127.6 (C_t, C-4-Ph), 126.7 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 121.5 (C_q, C-5, C-15), 107.7 (C_t, C-20), 104.0 (C_q, C-10), 103.0 (C_q, C-Alkin), 100.2 (C_q, C-Si), 0.40 (C_p, *CH*₃) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 620 (100) [M]⁺.

MS (CI): *m/z* (%) = 621 (23) [M+H].

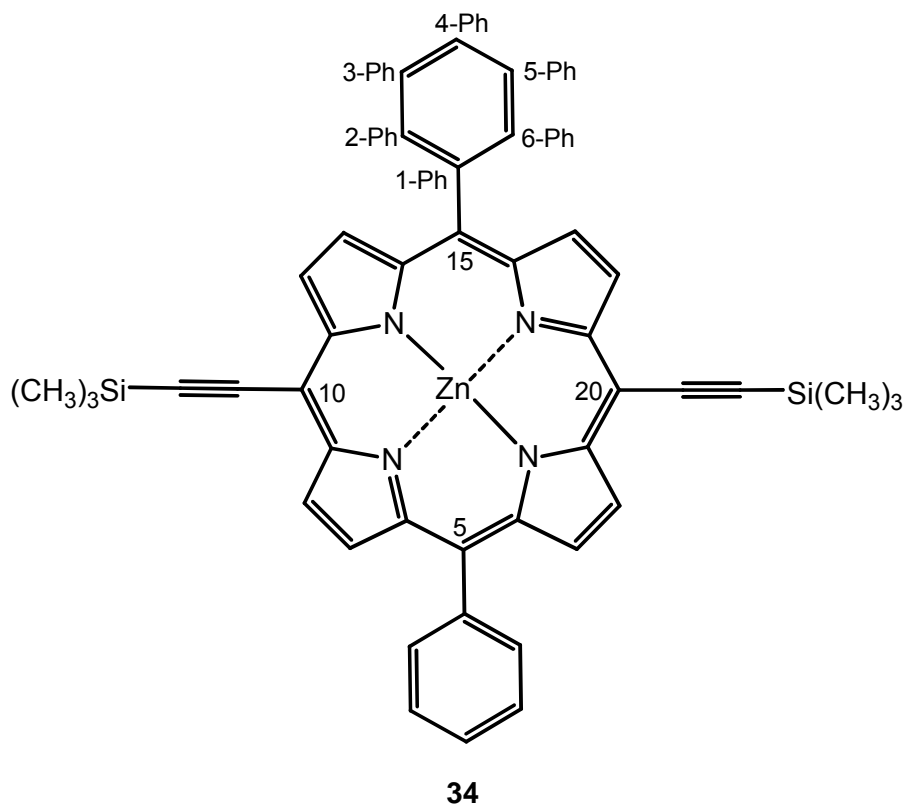
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055, 2956$ (w, C-H-Valenz.), 2123 (s, Alkine), 1803, 1597, 1488, 1440, 1379 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1314 (m, Si-C-Valenz.), 1248, 1214 (m, C=N-Deform.), 1065 (C-H-Deform.), 995, 840, 789 (s, C=C-H-Deform.), 750, 700 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₇H₂₈N₄SiZn (620.14) ber. C 71.43, H 4.54, N 9.01, gef. C 72.08, H 4.55, N 9.13 %.

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 429 (5.36), 561 (4.10), 606 (3.62) nm.

Als Nebenprodukt wurde (5,15-Diphenyl-10,20-bis(trimethylsilylethynyl)porphyrinato)-Zink(II) (**34**) erhalten.

(5,15-Diphenyl-10,20-bis(trimethylsilylethynyl)porphyrinato)-Zink(II) (**34**), $R_f = 0.79$, grün, Ausb.: 8.60 mg (12.0 μ mol, 23 %).



Smp.:> 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.69 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, *H*-2, *H*-8, *H*-12, *H*-18), 8.91 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, *H*-3, *H*-7, *H*-13, *H*-17), 8.19-8.16 (m, 4H, *H*-2-Ph, *H*-6-Ph), 7.81-7.74 (m, 6H, *H*-3-Ph, *H*-4-Ph, *H*-5-Ph), 0.60 (s, 18H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.2 (C_q, C-1, C-9, C-11, C-19), 150.3 (C_q, C-4, C-6, C-14, C-16), 142.1 (C_q, C-1), 134.4 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 132.8 (C_t, C-3, C-7, C-13, C-17), 131.3 (C_t, C-2, C-8, C-12, C-18), 126.7 (C_t, C-4-Ph), 126.8 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 121.8 (C_q, C-5, C-15), 107.4 (C_q, C-10, C-29), 101.4 (C_q, C-Alkin), 97.2 (C_q, C-Si), 0.34 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 716 (100) [M]⁺, 645 (8) [M]⁺.

MS (CI): *m/z* (%) = 717 (78) [M+H]⁺, 716 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3105, 2922, 2852 (m, C-H-Valenz.), 2131 (s, Alkine), 1740, 1597, 1488 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1339 (m, Si-C-Valenz.), 1246, 1211 (s, C=N-

Deform.), 1004 (C-H-Deform.), 837, 790 (m, C=C-H-Deform.), 755, 703 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

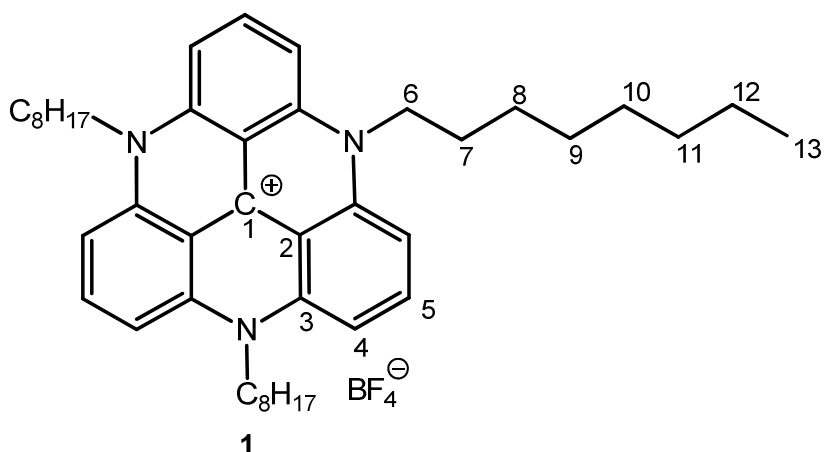
Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Zn}$ (716.18) ber. C 70.23, H 5.05, N 7.80, gef. C 70.03, H 4.98, N 7.59 %.

9.8 Synthese der Plattform

9.8.1 Synthese von

4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**1**)^[140]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (3.93 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**35**) in 10 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon gelöst. Nach Zugabe von 30.7 mL (186 mmol) *n*-Octylamin (**39**) wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Diethylether hinzugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit viel Wasser und Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden rot glänzende Kristalle erhalten. Ausb.: 1.50 g (2.13 mmol, 54 %, Lit.:^[140] 44 %).



Smp.: 337 °C (Lit.:^[140] k. A.).

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 7.90 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, 5-*H*), 7.08 (d, ³J = 8.5 Hz, 6H, 4-*H*), 4.06 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, 6-*H*), 1.79 (m, 6H, 7-*H*), 1.47 (m, 6H, 8-*H*), 1.37 (m, 6H, 9-*H*), 1.30-1.21 (m, 18H, 10-*H*, 11-*H*, 12-*H*), 0.95 (t, ³J = 7.0 Hz, 9H, 13-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ = 139.7 (C_t, C-5), 139.4 (C_q, C-1), 137.1 (C_q, C-3), 109.7 (C_q, C-2), 104.7 (C_t, C-4), 47.4 (C_d, C-6), 31.2 (C_d, C-11), 28.7 (C_d, C-10), 28.6 (C_d, C-9), 25.9 (C_d, C-8), 24.2 (C_d, C-7), 22.1 (C_d, C-12), 13.1 (C_p, C-13) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 618 (76) [M]⁺, 505 (100) [M-C₈H₁₇]⁺, 393 (6), 280 (8) [M-C₂₄H₅₀]⁺.

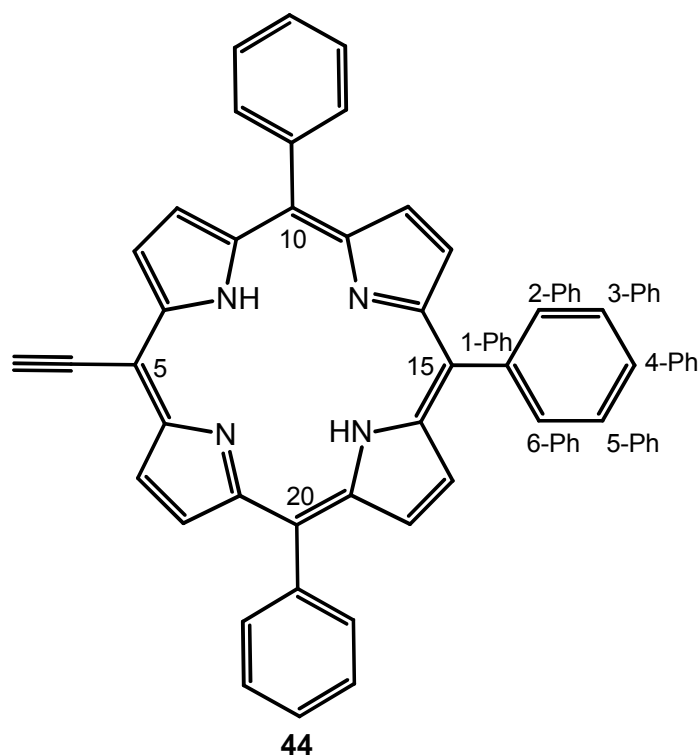
MS (CI): *m/z* (%) = 619 (12) [M+H]⁺, 506 (100) [M-C₈H₁₇]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3300$ (w, N-H-Valenz.), 3100 (w, arom. C-H-Valenz.), 2920 (m, CH₃-Valenz.), 1606 (s, C=C-Deform.), 1531 (m, N-H-Valenz.), 1453 (m, C=C-Deform.), 1333 (m, CH-Deform.), 1247 (s, CH-Deform.), 1247 (m, C-N-Valenz.), 822 (s, 3-benach. H), 761 (s, 3-benach. H) cm⁻¹.

9.9 Synthese von porphyrinfunktionalisierten Plattformen

9.9.1 Synthese von 5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (**43**)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 15.0 mg (23.6 μmol) 5,10,15-Triphenyl-20-trimethylsilylethynylporphyrin (**15**) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 50.0 mg (891 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT mit Ultraschall gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 15.0 mg (24.3 μmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**1**) hinzugegeben und für 5 h bei RT mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an bas. Aluminiumoxid (Diethylether) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde nicht das erwartete Produkt sondern 5-Ethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**44**) erhalten. Ausb.: 7.20 mg (12.8 μmol , 54 %).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.69 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, H-3, H-7), 8.89 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, H-2, H-8), 8.77 (s, 4H, H-12, H-13, H-17, H-18), 8.23-8.15 (m, 6H, H-2-Ph, H-6-Ph), 7.81-7.72 (m, 9H, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph), 4.18 (s, 1H, CH), -2.48 (br s, 2H, NH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 141.7 (C_q, C-1), 134.5 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 131.9 (C_t, C-2, C-8), 131.3 (C_t, C-12, C-13, C-17, C-18), 130.5 (C_t, C-3, C-7), 126.8 (C_t, C-4-Ph), 126.7 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 122.3 (C_q, C-10, C-20), 121.0 (C_q, C-15), 108.1 (C_q, C-5), 101.9 (C_q, C-Alkin), 83.9 (C_q, CH) ppm. Die Signale für C=N konnten aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

MS (EI): m/z (%) = 562 (100) [M]⁺.

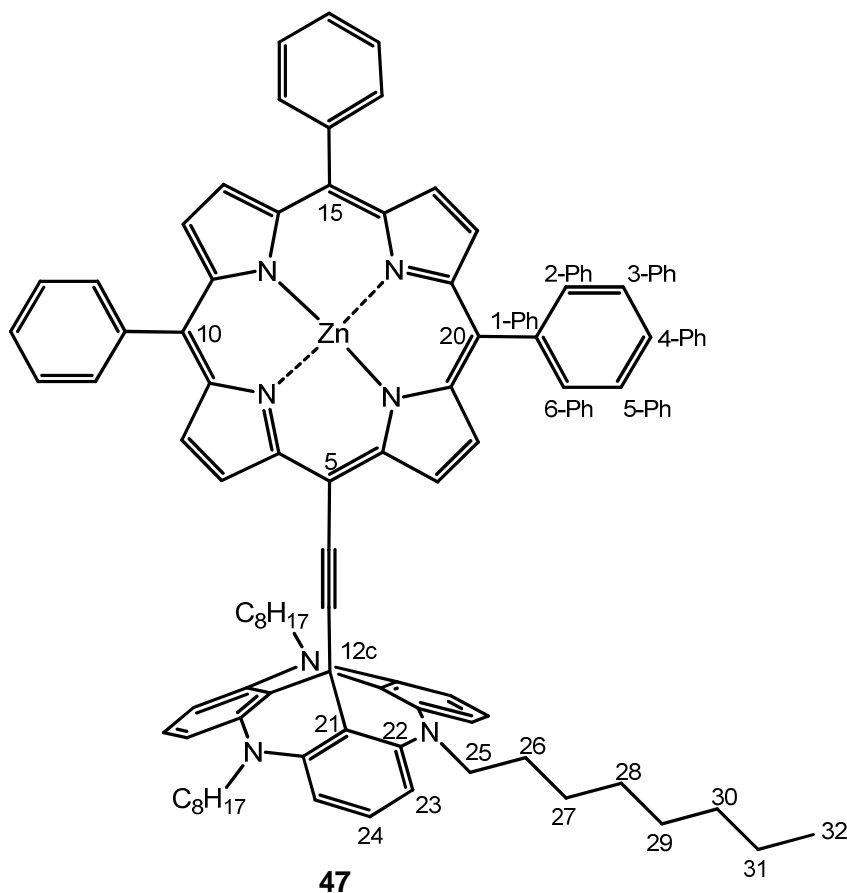
MS (CI): m/z (%) = k. A..

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3257 (s, Alkin-H), 3105, 2922, 2852 (m, C-H-Valenz.), 2321 (s, Alkine), 1596, 1487, 1441 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1259 (s, C=N-Deform.), 997 (C-H-Deform.), 947, 835 (m, C=C-H-Deform.), 747, 700 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

9.9.2 Synthese von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (47)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 74.2 mg (106 μ mol) (5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (45) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 556 mg (9.91 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT unter Rühren mit Ultraschall behandelt. Zur Reaktionsmischung wurden 75.0 mg (100 μ mol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (1) hinzugegeben und für 6.5 h mit Ultraschall behandelt. Das Schlenkrohr wurde mittels Eiswasserkühlung gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Diethylether) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt erneut säulenchromatographisch an bas. Aluminiumoxid (Ethylacetat:Cyclohexan, 1:1,

$R_f = 0.98$) gereinigt. Durch langsames Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurden blaugrüne Kristalle erhalten. Ausb.: 95.4 mg (76.7 μmol , 72 %).



Smp.: > 400 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.15$ (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, $H-3$, $H-7$), 8.80 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, $H-12$, $H-13$, $H-17$, $H-18$), 8.76 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, $H-2$, $H-8$), 8.15-8.11 (m, 6H, $H-2\text{-Ph}$, $H-6\text{-Ph}$), 7.77-7.68 (m, 9H, $H-3\text{-Ph}$, $H-4\text{-Ph}$, $H-5\text{-Ph}$), 7.30 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 3H, $H-24$), 6.70 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 6H, $H-23$), 4.07 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 6H, $H-25$), 1.99-1.92 (m, 6H, $H-26$), 1.49-1.45 (m, 6H, $H-27$), 1.30-1.26 (m, 6H, $H-28$), 1.15-1.12 (m, 6H, $H-29$), 1.06-1.01 (m, 12H, $H-30$, $H-31$), 0.68 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9H, $H-32$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.2$ (C_q , C-1, C-9, C-11, C-14, C-16, C-19), 149.8 (C_q , C-4, C-6), 142.6 (C_q , C-1), 140.7 (C_q , C-22), 134.3 (C_t , C-2-Ph, C-6-Ph), 132.2 (C_t , C-3, C-7), 131.9 (C_t , C-13, C-17), 131.6 (C_t , C-12, C-18), 131.4 (C_t , C-2, C-8), 128.5 (C_t , C-24), 127.4 und 126.5 (C_t , C-3-Ph, C-4-Ph, C-5-Ph), 122.0 (C_q , C-10,

C-20), 121.4 (C_q, C-15), 110.2 (C_q, C-21), 105.0 (C_t, C-23), 100.5 (C_q, C-C12c), 90.1 (C_q, C-Alkin), 80.1 (C_q, C-5), 46.7 (C_d, C-25), 31.7 (C_d, C-30), 29.7 (C_q, C-12c), 29.3 (C_d, C-28), 29.2 (C_d, C-29), 27.1 (C_d, C-27), 26.0 (C_d, C-26), 22.6 (C_d, C-31), 14.2 (C_p, C-32) ppm.

MS (ESI, 651-2000): m/z (%) = 1244.6 (95) [M+H], 1243.6 (100) [M]⁺.

MS (ESI): m/z (%) = 1243.6 (4) [M]⁺, 618.3 (100) [M-C₃₉H₂₆N₄Zn]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3000, 2921, 2852 (w, arom. C-H-Valenz.), 2321 (s, Alkine), 1614, 1580, 1482, 1456 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1392 (m, CH-Deform.), 1234 (s, C=N-Deform.), 1167 (m, CH-Deform.), 1067 (C-H-Deform.), 993, 914 (C=C-H-Deform.), 796, 768 (s, 3-benach. H), 748, 701 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

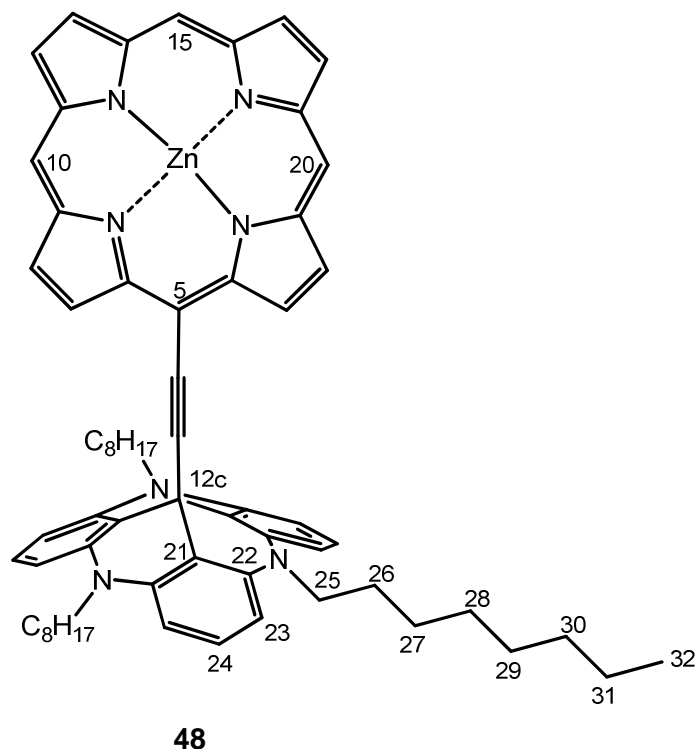
Elementaranalyse: C₈₃H₈₃N₇Zn (1243.97) ber. C 80.14, H 6.72, N 7.88, gef. C 79.06, H 6.77, N 7.23 %.

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 273 (4.59), 293 (4.54), 326 (4.31), 433 (5.30), 570 (4.00), 616 (4.12) nm.

9.9.3 Synthese von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II) (**48**)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 60.0 mg (127 μ mol) (5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (**46**) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 500 mg (8.91 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT unter Rühren mit Ultraschall behandelt. Zur Reaktionsmischung wurden 89.5 mg (127 μ mol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**1**) hinzugegeben und für 4 h unter Wasserkühlung mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die Phasen getrennt, und die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Diethylether) filtriert, nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt erneut säulenchromatographisch an bas. Aluminiumoxid

(Ethylacetat:Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.97$) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein rötlicher Feststoff erhalten. Ausb.: 55.0 mg (54.0 μ mol, 42 %).



Smp.: > 400 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.87 (s, 1H, *H*-15), 9.40 (s, 2H, *H*-10, *H*-20), 9.20 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, *H*-3, *H*-7), 9.09 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, *H*-2, *H*-8), 8.70 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, *H*-12, *H*-18), 8.60 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, *H*-13, *H*-17), 7.46 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 3H, *H*-24), 6.87 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 6H, *H*-23), 4.27 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 6H, *H*-25), 2.12-2.06 (m, 6H, *H*-26), 1.62-1.56 (m, 6H, *H*-27), 1.41-1.36 (m, 6H, *H*-28), 1.23-1.18 (m, 6H, *H*-29), 1.14-1.07 (m, 12H, *H*-30, *H*-31), 0.71 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9H, *H*-32) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 150.3 (C_q , C-14, C-16), 148.3 (C_q , C-1, C-9), 147.6 (C_q , C-4, C-6), 147.1 (C_q , C-11, C-19), 140.9 (C_q , C-22), 131.7 (C_t , C-3, C-7), 131.5 (C_t , C-2, C-8), 130.7 (C_t , C-12, C-18), 130.4 (C_t , C-13, C-17), 128.7 (C_t , C-24), 110.0 (C_q , C-21), 106.0 (C_t , C-15), 105.2 (C_t , C-10, C-20), 105.1 (C_t , C-23), 100.1 (C_q , C-C12c), 98.7 (C_q , C-Alkin), 85.6 (C_q , C-5), 46.9 (C_d , C-25), 31.7 (C_d , C-30), 29.7 (C_q , C-12c), 29.4 (C_d , C-28), 29.3 (C_d , C-29), 27.2 (C_d , C-27), 26.0 (C_d , C-26), 22.6 (C_d , C-31), 13.9 (C_p , C-32) ppm.

MS (ESI, 649-2000): m/z (%) = 1014.5 (100) $[M+H]^+$, 1013.6 (13) $[M]^+$.

MS (ESI): m/z (%) = 1014.5 (4) $[M+H]^+$, 618.3 (100) $[M-C_{22}H_{12}N_4Zn]^+$.

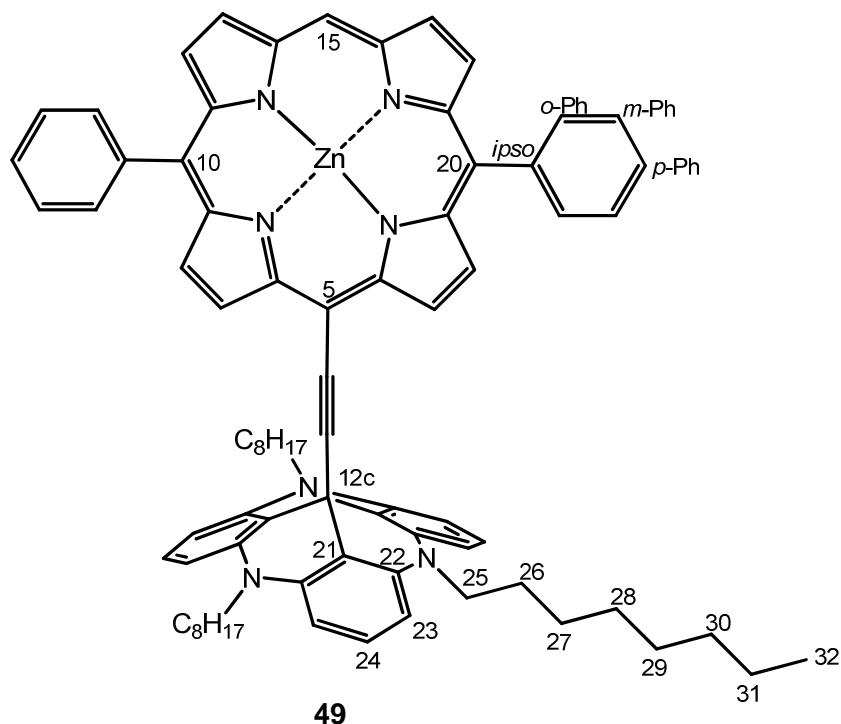
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3000, 2921, 2852 (w, C-H-Valenz.), 2322 (s, Alkine), 1615, 1578, 1483 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1457, 1392 (s, C-H-Deform.), 1245 (m, C=N-Deform.), 1167, 1052, 992 (C-H-Deform.), 796, 770 (s, 3-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{65}H_{71}N_7Zn$ (1015.69) ber. C 76.86, H 7.05, N 9.65, gef. C 75.98, H 6.88, N 9.23 %.

UV-Vis (C_7H_8): λ_{max} (lg ϵ) = 326 (4.44), 422 (5.35), 551 (4.27), 586 (4.04) nm.

9.9.4 Synthese von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (49)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 43.9 mg (70.6 μ mol) 5,15-(Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (27) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 350 mg (6.24 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT mit Ultraschall gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 52.0 mg (73.7 μ mol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (1) hinzugegeben und für 5 h unter Wasserkühlung mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Diethylether) filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und anschließend wurde das Rohprodukt erneut säulenchromatographisch an bas. Aluminiumoxid (Ethylacetat:Cyclohexan, 1:1, R_f = 0.96) aufgereinigt. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde ein blaugrüner Feststoff erhalten. Ausb.: 9.00 mg (7.72 μ mol, 11 %).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (s, 1H, H-15), 9.23 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-3, H-7), 9.17 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-13, H-17), 8.91 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-2, H-8), 8.77 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-12, H-18), 8.13-8.09 (m, 4H, H-2-Ph, H-6-Ph), 7.78-7.72 (m, 6H, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph), 7.30 (t, ³J = 8.3 Hz, 3H, H-24), 6.69 (d, ³J = 8.3 Hz, 6H, H-23), 4.07 (t, ³J = 8.3 Hz, 6H, H-25), 1.98-1.93 (m, 6H, H-26), 1.48-1.45 (m, 6H, H-27), 1.29-1.25 (m, 6H, H-28), 1.15-1.12 (m, 6H, H-29), 1.07-1.01 (m, 12H, H-30, H-31), 0.67 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, H-32) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 151.6 (C_q, C-14, C-16), 150.0 (C_q, C-1, C-9), 149.4 (C_q, C-4, C-6), 149.3 (C_q, C-11, C-19), 142.5 (C_q, C-1), 140.7 (C_q, C-22), 134.3 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 132.1 (C_t, C-12, C-18), 131.9 (C_t, C-2, C-8), 131.5 (C_t, C-3, C-7), 131.2 (C_t, C-13, C-17), 128.5 (C_t, C-24), 127.3 (C_t, C-4-Ph), 126.5 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 122.6 (C_q, C-10, C-20), 110.1 (C_q, C-21), 106.8 (C_q, C-15), 105.0 (C_t, C-23), 100.6 (C_q, C-C12c), 98.1 (C_q, C-Alkin), 80.1 (C_q, C-5), 46.8 (C_d, C-25), 31.7 (C_d, C-30), 29.8 (C_q, C-12c), 29.4 (C_d, C-28), 29.3 (C_d, C-29), 27.1 (C_d, C-27), 26.0 (C_d, C-26), 22.7 (C_d, C-31), 14.0 (C_p, C-32) ppm.

MS (ESI, 699-1500): m/z (%) = 1167.6 (98) [M+H]⁺, 1166.6 (100) [M]⁺.

MS (ESI): m/z (%) = 1167.6 (3) $[M+2]^+$, 1166.6 (4) $[M]^+$, 618.3 (100) $[M-C_{34}H_{20}N_4Zn]^+$.

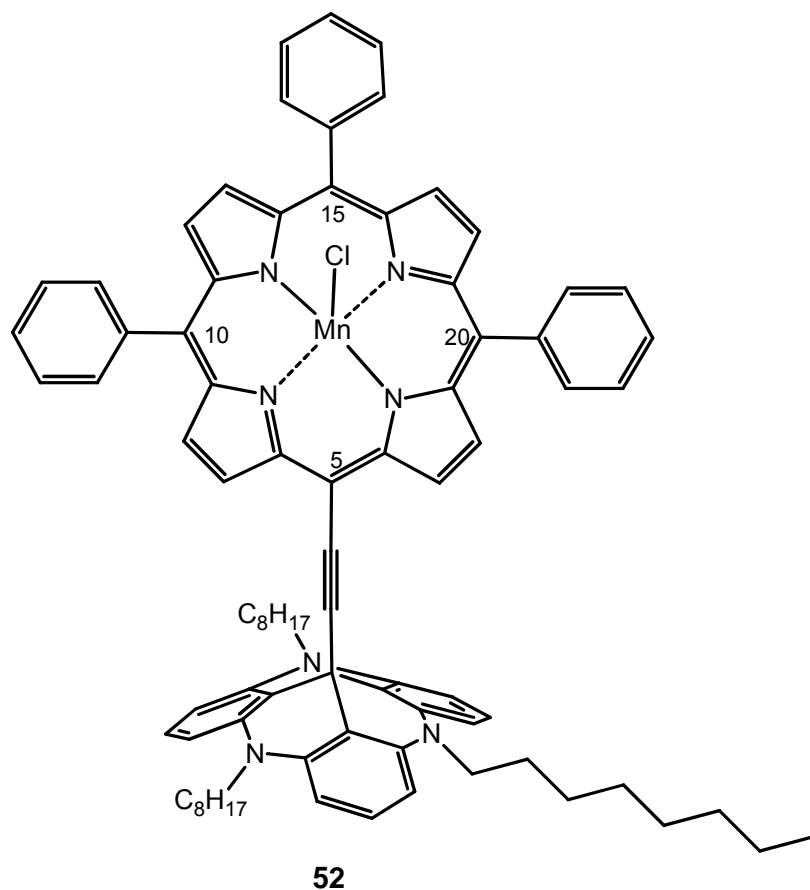
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3010, 2925, 2857 (m, arom. C-H-Valenz.), 2315 (s, Alkine), 1618, 1496, 1454 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1393 (m, C-H-Deform.), 1236 (s, C=N-Deform.), 1166 (CH-Deform.), 1005, 996 (C-H-Deform.), 796 (s, 3-benach. H), 768, 738, 702 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{77}H_{79}N_7Zn$ (1167.88) ber. C 79.19, H 6.82, N 8.40, gef. C 79.69, H 6.84, N 8.70 %.

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 273 (4.12), 292 (4.03), 324 (3.87), 428 (4.87), 564 (3.63), 608 (3.54) nm.

9.9.5 Synthese von {5-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (**52**)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 9.00 mg (12.5 μmol) (5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (**50**) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 50.0 mg (89.1 μmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT mit Ultraschall gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 15.0 mg (21.2 μmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (**1**) hinzugegeben und für 5 h mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde über bas. Aluminiumoxid (Diethylether, Ethylacetat) filtriert. Mittels Diethylether wurde Edukt **50** entfernt, durch Wechsel auf Ethylacetat wurde Produkt **52** erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein graugrüner Feststoff erhalten. Ausb.: 6.50 mg (5.13 μmol , 40 %).



Smp.: > 400 °C.

MS (ESI, 1220-1250): m/z (%) = 1233.6 (92) $[M-Cl + H]^+$, 1232.6 (100) $[M-Cl]^+$.

MS (ESI): m/z (%) = 1233.6 (12) $[M-Cl + H]^+$, 1232.6 (13) $[M-Cl]^+$, 618.5 (100) $[M-C_{39}H_{26}N_4MnCl]^+$.

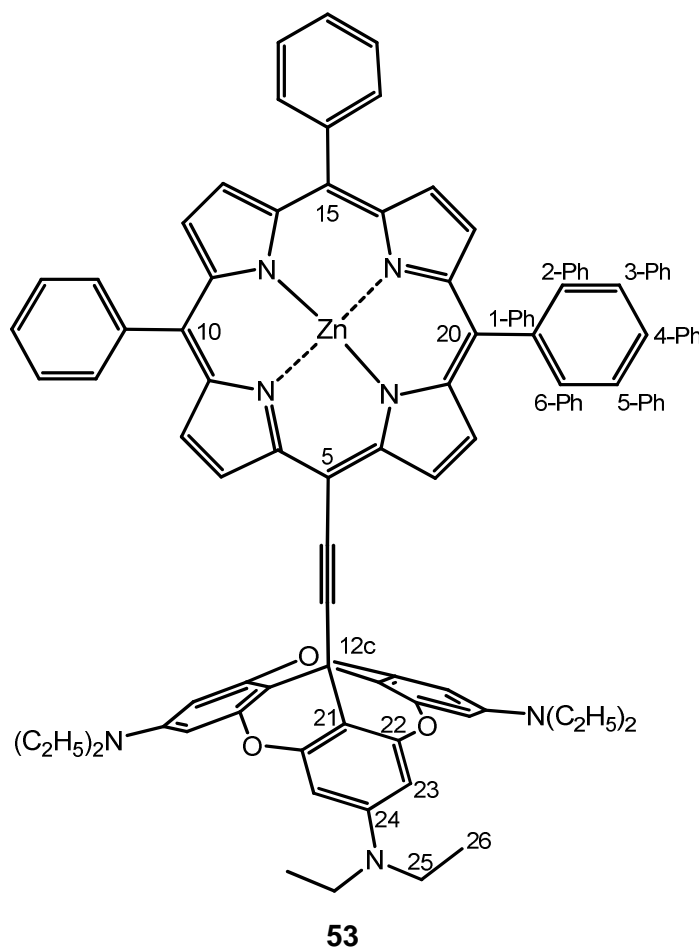
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050, 2922, 2854 (s, arom. C-H-Valenz.), 2349 (s, Alkine), 1594, 1440 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1337 (m, C-H-Deform.), 1202 (s, C=N-Deform.), 1176 (m, CH-Deform.), 1007 (C-H-Deform.), 993, 915 (m, C=C-H-Deform.), 798, 754 (s, 3-benach. H), 748 (s, 5-benach. H) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{83}H_{83}N_7MnCl$ (1267.55) ber. C 78.56, H 6.59, N 7.73, gef. C 79.96, H 6.37, N 8.43 %.

UV-Vis ($CH_3COOC_2H_5$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 335 (4.28), 377 (4.40), 406 (4.35), 480 (4.68), 598 (3.67), 640 (3.88) nm.

9.9.6 Synthese von {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53)

In einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 20.0 mg (28.6 μmol) (5-Trimethylsilyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (45) in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 80.0 mg (1.43 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 30 min bei RT unter Rühren mit Ultraschall behandelt. Zur Reaktionsmischung wurden 18.0 mg (30.7 μmol) 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (2) hinzugegeben und für 5.5 h unter Wasserkühlung mit Ultraschall behandelt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über bas. Aluminiumoxid (Diethylether) filtriert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Feststoff säulenchromatographisch an bas. Aluminiumoxid (Ethylacetat:Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.91$) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein blaugrüner Feststoff erhalten. Ausb.: 10.8 mg (96.5 μmol , 34 %).



Smp.: > 400 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.45 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-3, H-7), 8.84 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, H-2, H-8), 8.81 (br s, 4H, H-12, H-13, H-17, H-18), 8.15-8.13 (m, 6H, H-2-Ph, H-6-Ph), 7.75-7.70 (m, 9H, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph), 6.42 (s, 6H, H-23), 3.41 (q, ³J = 7.0 Hz, 12H, H-25), 1.22 (t, ³J = 7.0 Hz, 18H, H-26) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.2 (C_q, C-5), 149.3 (C_q, C-4, C-6), 148.9 (C_q, C-24), 147.8 (C_q, C-22), 142.6 (C_q, C-1), 134.4 (C_t, C-2-Ph, C-6-Ph), 131.9 (C_t, C-12, C-13, C-17, C-18), 131.6 (C_t, C-3, C-7), 131.7 (C_t, C-2, C-8), 126.7 (C_t, C-4-Ph), 126.5 (C_t, C-3-Ph, C-5-Ph), 121.5 (C_q, C-10, C-20), 100.6 (C_t, C-21), 96.5 (C_t, C-12c), 95.5 (C_t, C-23), 89.0 (C_q, C-C12c), 88.8 (C_q, C-Alkin), 84.8 (C_q, C-5), 44.9 (C_d, C-25), 12.6 (C_p, C-26) ppm.

MS (ESI, 1116-1137): m/z (%) = 1122.4 (100) [M+H]⁺.

MS (ESI): m/z (%) = 1122.6 (6) [M+H]⁺, 618.3 (100) [M-C₄₀H₂₄N₄Zn]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2918, 2850 (s, C-H-Valenz.), 2300 (s, Alkine), 1655, 1591, 1502 (m, C=C-Valenz./ C=N-Valenz.), 1457 (s, C-H-Deform.), 1355 (s, CH-Deform.), 1227 (m, C=N-Deform.), 1121 (CH-Deform.), 1051, 1003 (C-H-Deform.), 796 (s, 3-benach. H), 701 (s, 5-benach. H) cm⁻¹.

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.85), 275 (4.61), 304 (4.36), 435 (5.30), 570 (3.93), 616 (4.08) nm.

Elementaranalyse: C₇₁H₅₉N₇O₃Zn (1123.65) ber. C 75.89, H 5.29, N 8.73, gef. C 75.59, H 5.18, N 8.64 %.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Die folgenden Abkürzungen wurden in dieser Arbeit verwendet.

Abb.	Abbildung
AFM	atomic force microscopy
arom.	aromatische
Ausb.	Ausbeute
bas.	basisches
benach.	benachbarte
ber.	berechnet
CD	Circulardichroismus-Spektroskopie
CI	Chemische Ionisation
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tage
DEA-TOTA	Diethylaminotrioxatriangulenium
Deform.	Deformationsschwingung
d. h.	das heißt
E	Energie
EI	Elektronenionisation
engl.	englisch
ESI	Elektronensprayionisation
ε	Extinktionskoeffizient
et al.	et alii
Fa.	Firma
gef.	gefunden
h	Stunden
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
I_T	Tunnelstrom
k. A.	keine Angabe

konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MS	Massenspektrometrie
Min	Minuten
N_{Imag}	niedrigste imaginäre Frequenz
NMR	Nuclear magnetic resonance
RT	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
Schmp.	Schmelzpunkt
SAMs	selbstorganisierende Monoschichten
SERS	Surface enhanced Raman scattering
STM	Scanning tunneling microscopy
STS	Scanning tunneling spectroscopy
SPR	surface plasmon resonance
quant.	quantitativ
Tab.	Tabelle
TATA	Triazatriangulenium
THF	Tetrahydrofuran
Valenz.	Valenzschwingung
U_{Bias}	Biasspannung
UHV	Ultrahochvakuum
UV/Vis	Ultraviolett / visible
vgl.	vergleiche
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
z. B.	zum Beispiel

10.2 UV-Vis-Messungen

10.2.1 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (14)

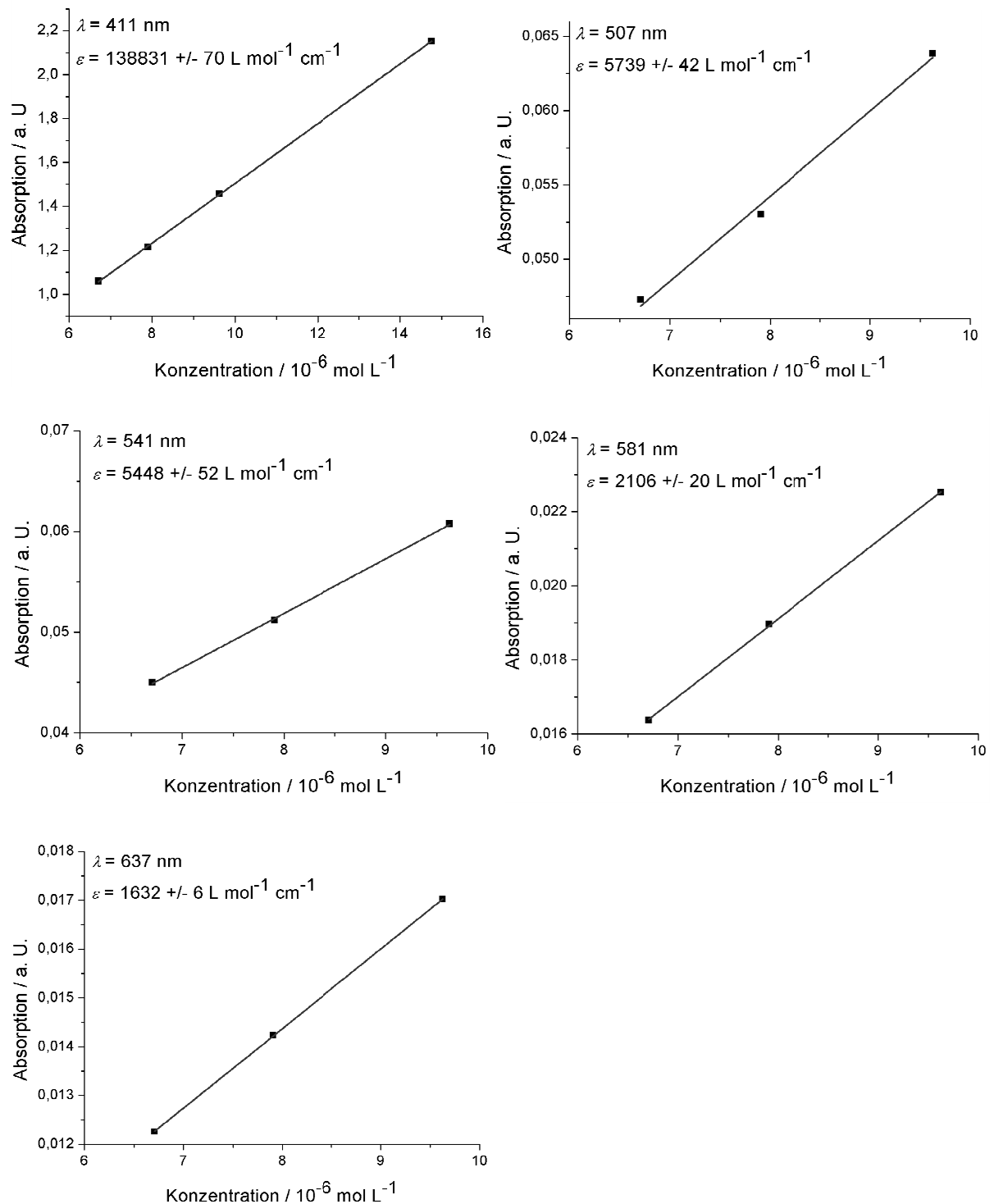


Abb. 10.1: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von 5-Trimethylsilylethynylporphyrin (14) in Dichlormethan.

10.2.1 (5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (46)

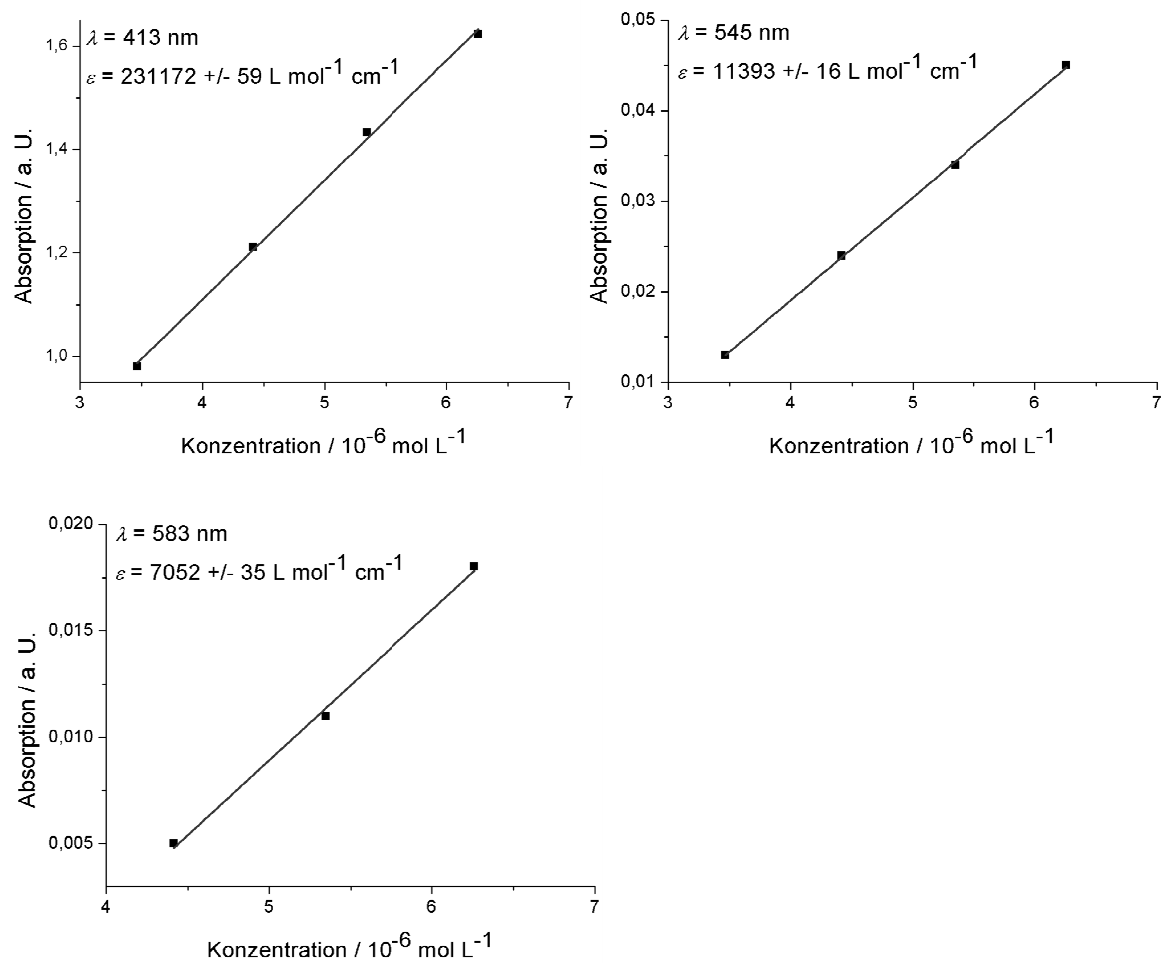


Abb. 10.2: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von (5-Trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (46) in Dichlormethan.

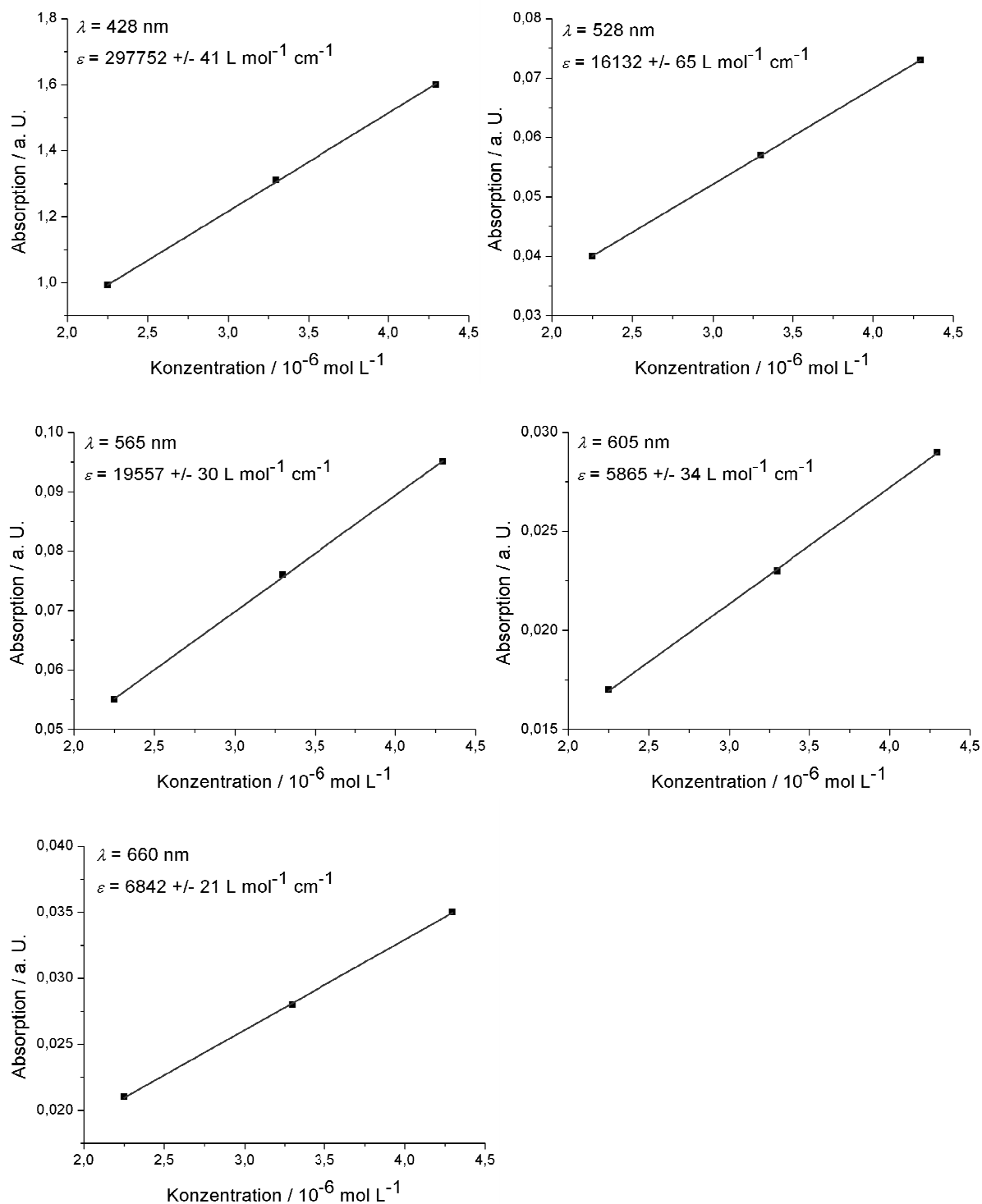
10.2.1 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15)

Abb. 10.3: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von 5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrin (15) in Chloroform.

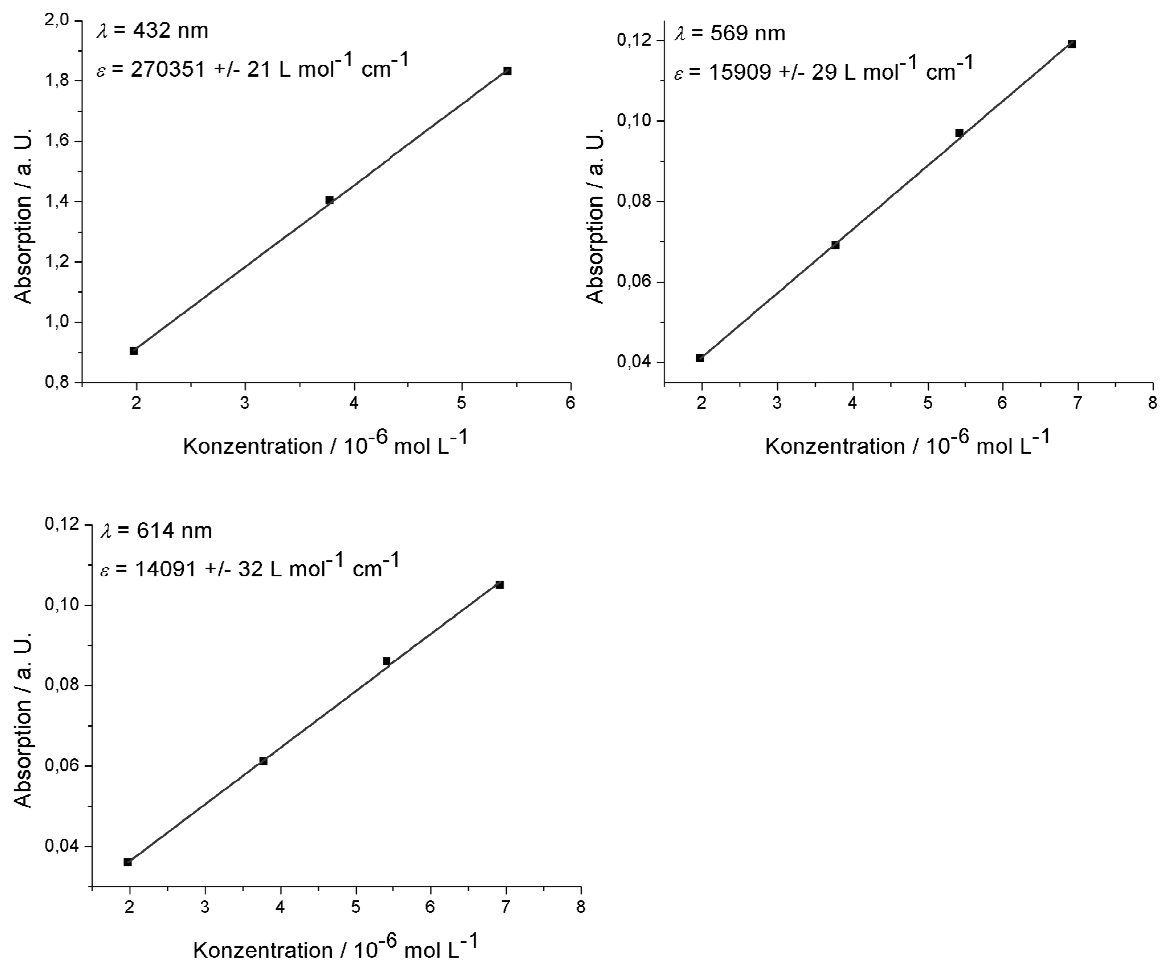
10.2.1 (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Zink(II) (45)

Abb. 10.4: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylzinkporphyrinato)-Zink(II) (45) in Chloroform.

10.2.2 (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (50)

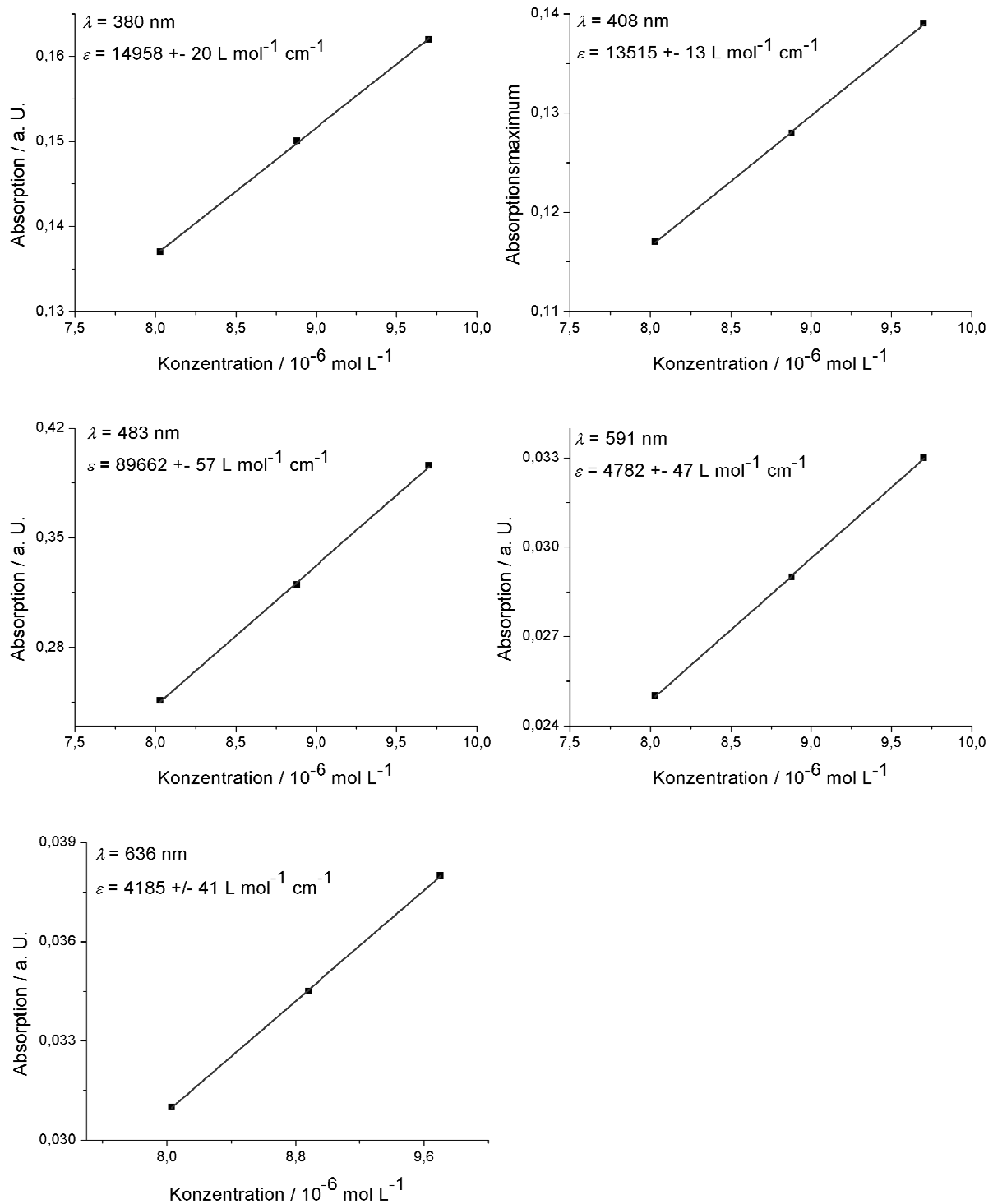


Abb. 10.5: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von (5-Trimethylsilylethynyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Mangan(III)chlorid (50) in Dichlormethan.

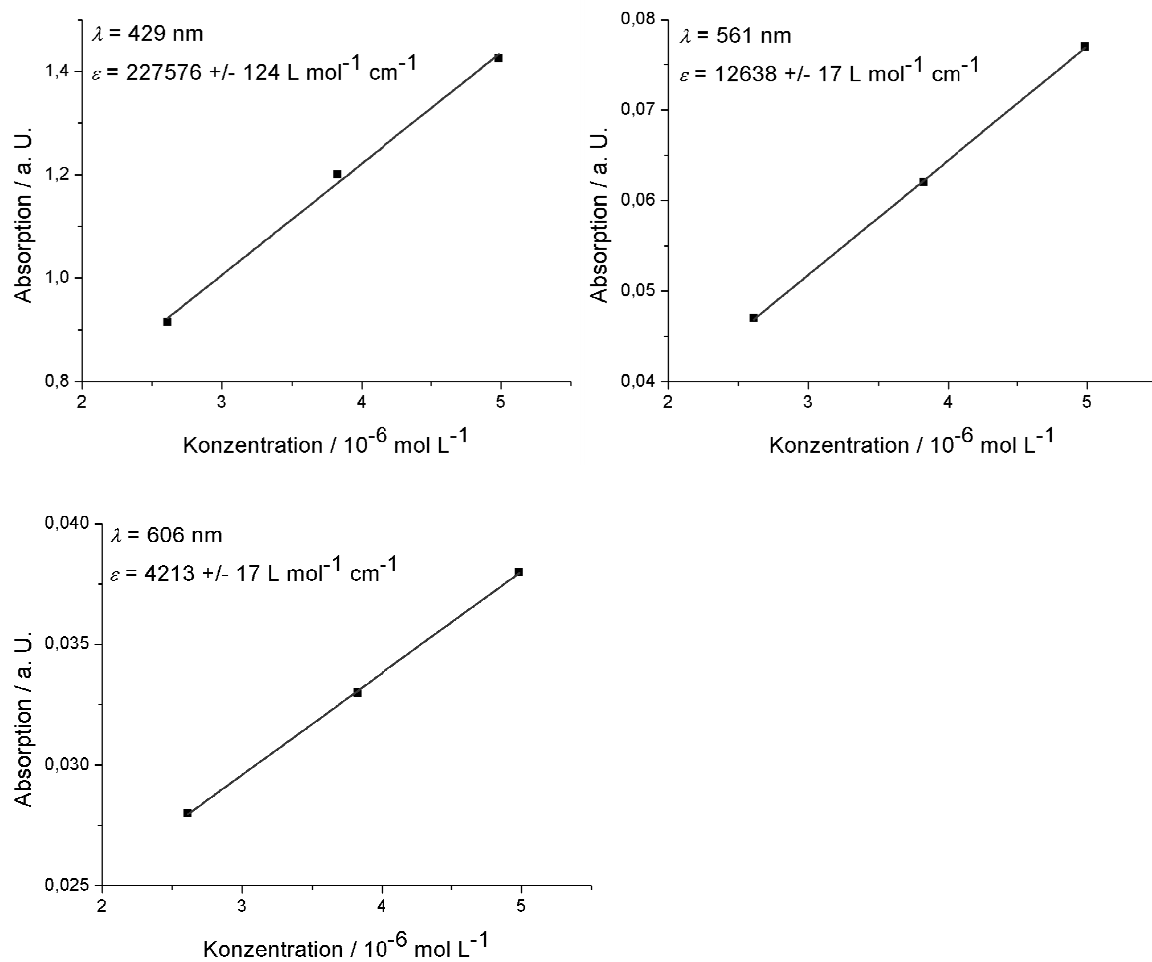
10.2.3 (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylzinkporphyrinato)-Zink(II) (27)

Abb. 10.6: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von (5,15-Diphenyl-10-trimethylsilylethynylporphyrinato)-Zink(II) (27) in Chloroform.

10.2.4 {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (43)

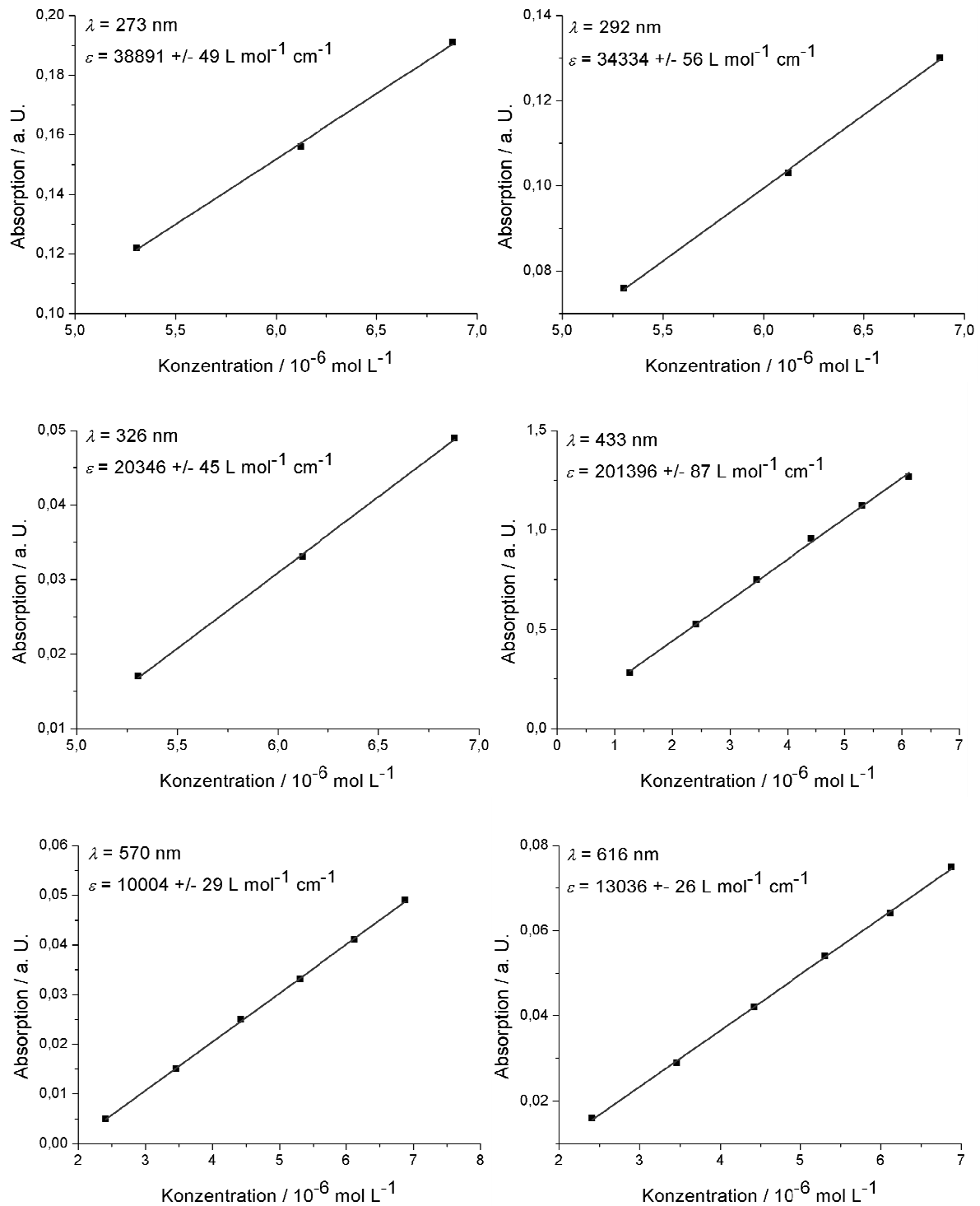


Abb. 10.7: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (43) in Acetonitril.

10.2.5 {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl)-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl]-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II) (48)

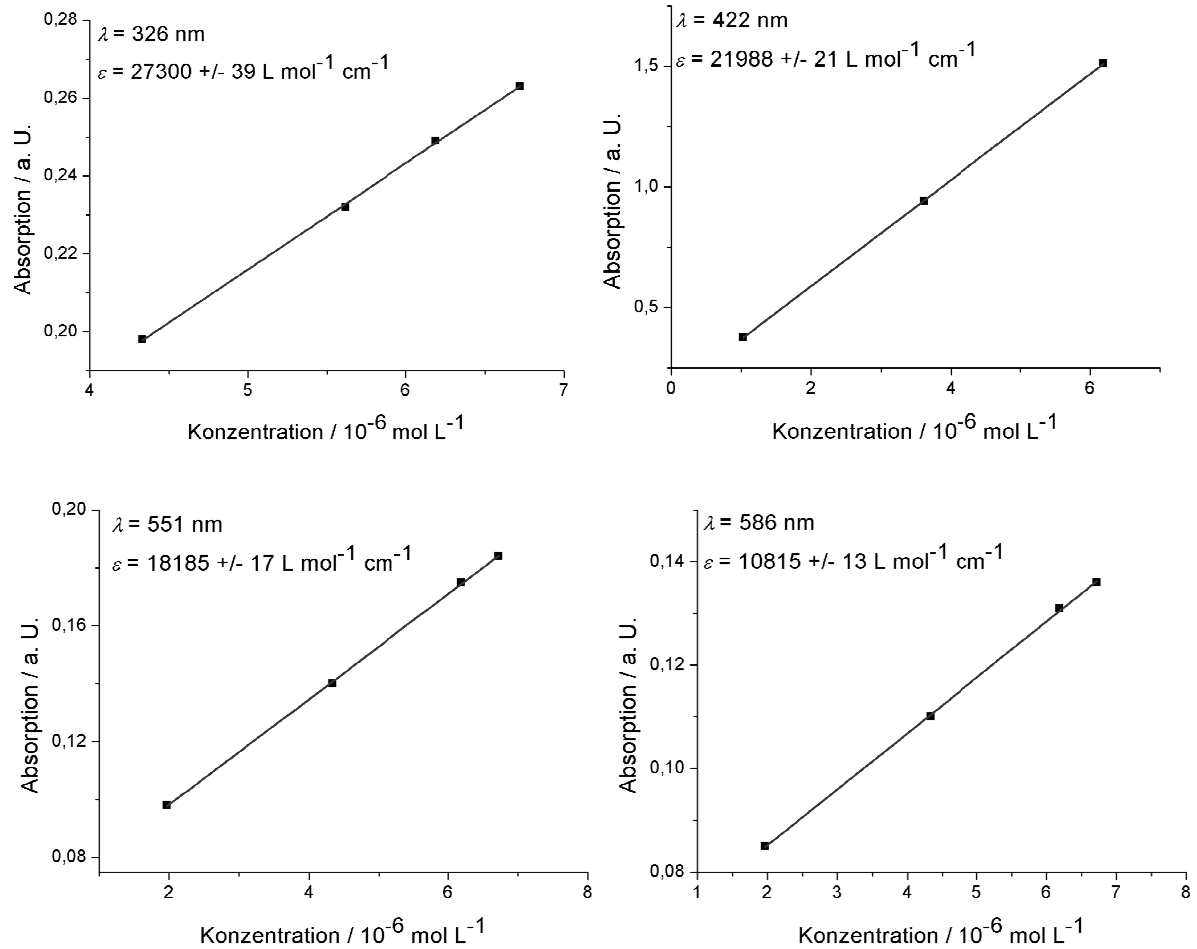


Abb. 10.8: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl)-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl]-ethinyl]-porphyrinato}-Zink(II) (48) in Toluol.

10.2.6 {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (49)

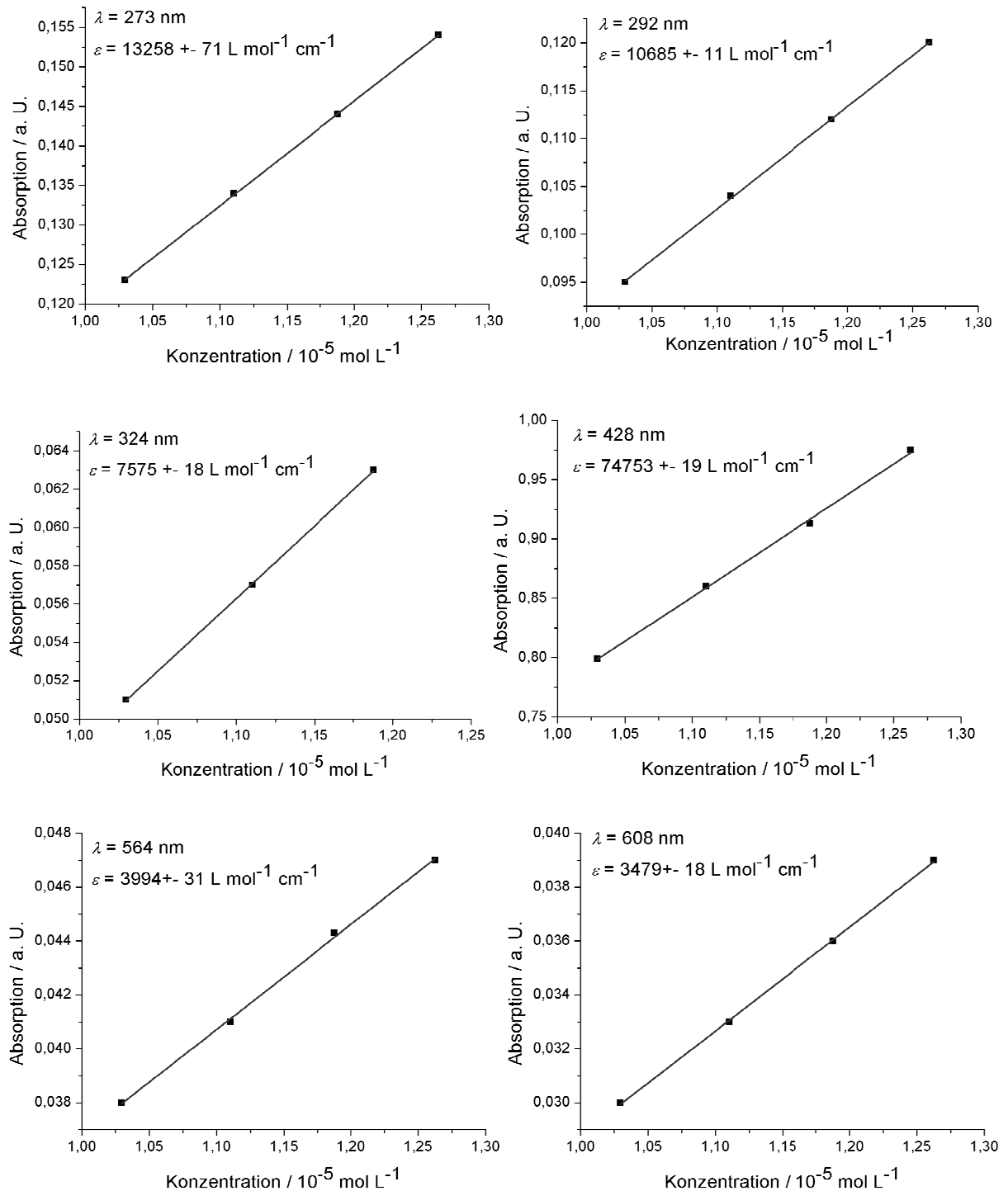


Abb. 10.9: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,20-diphenylporphyrinato}-Zink(II) (49) in Acetonitril.

10.2.7 {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (52)

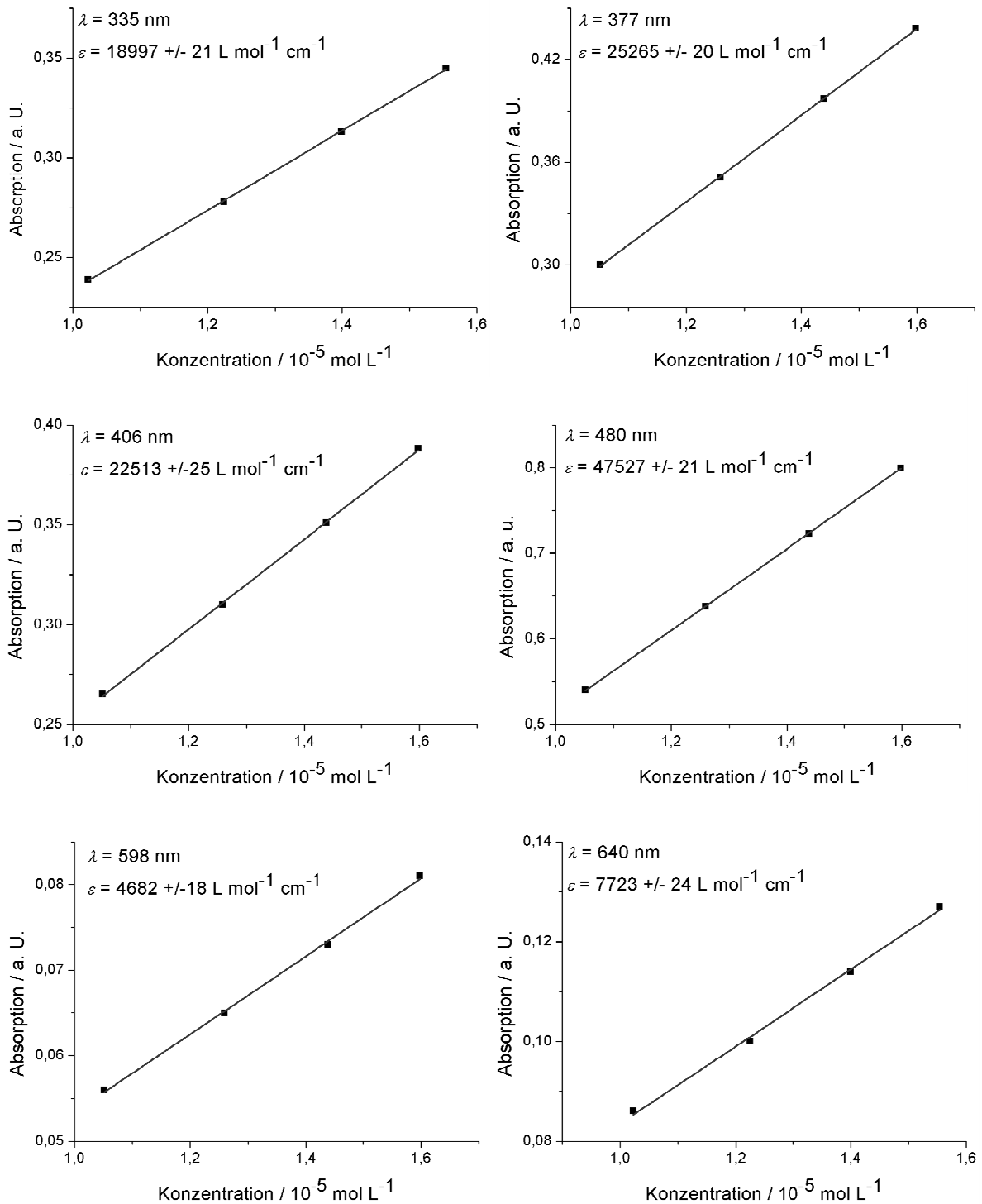


Abb. 10.10: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von {5-[(4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Mangan(III)chlorid (52) in Ethylacetat.

10.2.8 {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53)

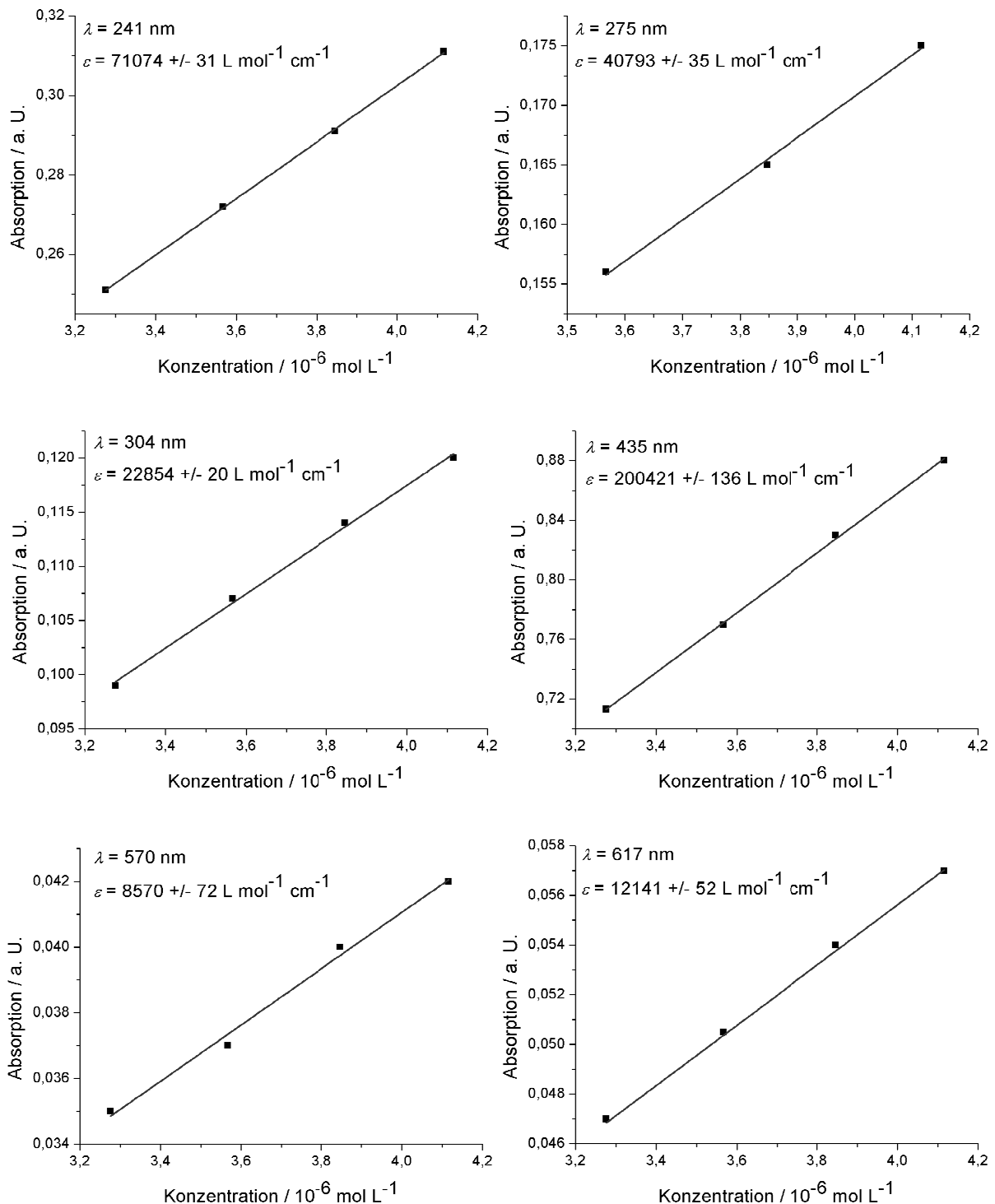


Abb. 10.11: Auftragung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von {5-[(2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}-Zink(II) (53) in Acetonitril.

10.3 Rechnungen

Für die drei Zielverbindungen und deren Anordnung auf einer Oberfläche wurden Modellrechnungen auf semiempirischem Niveau (PM3) mit Gaussian09^[57] durchgeführt (Kapitel 2).^[58] Die Geometrieoptimierung wurde unter den folgenden Restraints durchgeführt: 1. der Abstand der zentralen C-Atome zweier benachbarter TATA-Plattformen wurde auf 12.4 Å fixiert, 2. der Winkel, der von dem oberen sp²-hybridisierten C-Atom der Ethinyleinheit, dem zentralen C-Atom der benachbarten TATA-Plattformen gebildet wird, wurde jeweils auf 90 ° fixiert und der Diederwinkel, der vom oberen C-Atom der Ethinyleinheit, dem zentralen C-Atom der benachbarten Plattform und dem oberen C-Atom der Ethinyleinheit des benachbarten Moleküls definiert wird, wurde auf 0 ° festgesetzt. Im Folgenden sind nacheinander die Daten der Moleküle und deren Anordnungen wie sie in der Abb. 2.3 gezeigt sind, aufgeführt.

Por-TATA

Koordinaten:

C	45.05080	-5.76250	-3.11680	N	47.14950	-5.57050	-1.79950
C	44.84640	-4.26780	-3.03960	N	43.09830	-5.99910	-4.63980
C	46.16850	-3.55430	-2.86970	C	41.71940	-6.43980	-4.30900
C	44.11500	-3.76170	-4.26100	C	47.30680	-5.81590	-0.34740
C	46.12310	-6.36390	-2.44240	H	47.06770	-8.23720	-1.86730
C	46.24580	-7.75870	-2.41380	H	45.43410	-9.63480	-3.08950
C	45.33070	-8.54450	-3.10110	H	43.60670	-8.59900	-4.38700
C	44.29630	-7.96190	-3.82030	H	42.06040	-2.37590	-7.26330
C	44.14840	-6.56870	-3.82470	H	43.66270	-0.89870	-6.08950
C	43.22350	-4.59290	-4.95390	H	49.27230	-3.98460	-1.48020
C	42.49060	-4.09250	-6.03810	H	49.51200	-1.65640	-2.27130
C	42.64300	-2.76750	-6.42250	H	47.66620	-0.53110	-3.47120
C	44.29610	-2.44090	-4.69660	H	41.73100	-7.36020	-3.70950
C	43.54220	-1.93920	-5.76490	H	41.14950	-5.67910	-3.75610
C	47.23080	-4.18320	-2.20590	H	48.21300	-5.31360	0.01620
C	48.43280	-3.49710	-1.99080	H	46.44720	-5.44990	0.24440
C	48.56980	-2.18990	-2.43800	H	41.18520	-6.65120	-5.24600
C	47.53260	-1.55810	-3.11090	H	47.41360	-6.89400	-0.16610
C	46.33010	-2.24100	-3.33340	N	45.30780	-1.58650	-4.11800

C	44.80460	-0.29700	-3.58230	H	58.46350	3.05690	2.79700
H	45.39840	0.03900	-2.72140	H	58.70320	5.38490	2.00590
H	43.75180	-0.35590	-3.27030	H	56.85750	6.51050	0.80600
H	44.88400	0.46400	-4.37080	H	50.92240	-0.31850	0.56780
H	41.79670	-4.74010	-6.58730	H	50.34080	1.36250	0.52110
C	54.24210	1.27890	1.16050	H	57.40420	1.72780	4.29370
C	54.03770	2.77360	1.23760	H	55.63850	1.59160	4.52200
C	55.35990	3.48720	1.40760	H	50.37650	0.39040	-0.96850
C	53.30630	3.27970	0.01640	H	56.60490	0.14750	4.11110
C	55.31430	0.67750	1.83480	N	54.49920	5.45500	0.15930
C	55.43710	-0.71700	1.86350	C	53.99600	6.74450	0.69490
C	54.52210	-1.50280	1.17610	H	54.58970	7.08070	1.55580
C	53.48760	-0.92020	0.45700	H	52.94310	6.68560	1.00680
C	53.33970	0.47270	0.45250	H	54.07520	7.50570	-0.09320
C	52.41490	2.44870	-0.67650	H	50.98810	2.30140	-2.30980
C	51.68180	2.94890	-1.76060	C	64.00140	7.91200	5.67600
C	51.83420	4.27400	-2.14500	C	63.79690	9.40670	5.75310
C	53.48720	4.60060	-0.41900	C	65.11920	10.12020	5.92330
C	52.73360	5.10240	-1.48750	C	63.06560	9.91280	4.53200
C	56.42210	2.85820	2.07120	C	65.07380	7.31050	6.35030
C	57.62420	3.54440	2.28650	C	65.19650	5.91580	6.37910
C	57.76120	4.85160	1.83930	C	64.28140	5.13000	5.69170
C	56.72390	5.48350	1.16650	C	63.24680	5.71260	4.97260
C	55.52150	4.80030	0.94390	C	63.09900	7.10560	4.96800
N	56.34080	1.47100	2.47770	C	62.17410	9.08160	3.83900
N	52.28960	1.04230	-0.36230	C	61.44100	9.58200	2.75490
C	50.91060	0.60180	-0.03160	C	61.59340	10.90700	2.37040
C	56.49810	1.22570	3.93000	C	63.24660	11.23350	4.09640
H	56.25900	-1.19560	2.41000	C	62.49280	11.73540	3.02800
H	54.62530	-2.59300	1.18760	C	66.18160	9.49130	6.58690
H	52.79800	-1.55730	-0.10950	C	67.38360	10.17740	6.80210
H	51.25180	4.66540	-2.98580	C	67.52060	11.48460	6.35480
H	52.85410	6.14280	-1.81210	C	66.48340	12.11650	5.68210

C	65.28090	11.43340	5.45950	C	52.93460	-11.94910	3.62150
N	66.10030	8.10390	6.99320	C	52.00970	-9.97320	2.49230
N	62.04890	7.67530	4.15320	C	51.27660	-9.47280	1.40830
C	60.67000	7.23470	4.48390	C	51.42900	-8.14780	1.02390
C	66.25740	7.85860	8.44560	C	53.08200	-7.82130	2.74990
H	66.01830	5.43730	6.92570	C	52.32840	-7.31940	1.68140
H	64.38470	4.03990	5.70330	C	56.01680	-9.56350	5.24030
H	62.55740	5.07550	4.40590	C	57.21880	-8.87740	5.45540
H	61.01100	11.29850	1.52970	C	57.35600	-7.57020	5.00830
H	62.61330	12.77580	2.70340	C	56.31880	-6.93830	4.33540
H	68.22290	9.68990	7.31260	C	55.11610	-7.62150	4.11280
H	68.46260	12.01800	6.52160	N	55.93560	-10.95090	5.64670
H	66.61690	13.14340	5.32160	N	51.88430	-11.37950	2.80660
H	60.68160	6.31440	5.08340	C	50.50540	-11.82010	3.13730
H	60.10020	7.99540	5.03660	C	56.09270	-11.19610	7.09900
H	67.16370	8.36070	8.80930	H	55.85370	-13.61750	5.57910
H	65.39790	8.22460	9.03750	H	54.22010	-15.01500	4.35670
H	60.13580	7.02330	3.54700	H	52.39280	-13.97930	3.05940
H	66.36430	6.78050	8.62660	H	50.84660	-7.75640	0.18310
N	64.25860	12.08790	4.67490	H	52.44890	-6.27900	1.35680
C	63.75520	13.37740	5.21040	H	58.05830	-9.36490	5.96610
H	64.34910	13.71370	6.07150	H	58.29800	-7.03690	5.17490
H	62.70250	13.31860	5.52250	H	56.45230	-5.91140	3.97500
H	63.83460	14.13870	4.42220	H	50.51720	-12.74050	3.73680
H	60.74730	8.93440	2.20560	H	49.93560	-11.05940	3.69010
C	53.83690	-11.14280	4.32950	H	56.99900	-10.69410	7.46260
C	53.63230	-9.64810	4.40660	H	55.23320	-10.83020	7.69090
C	54.95450	-8.93460	4.57660	H	49.97120	-12.03140	2.20040
C	52.90100	-9.14200	3.18540	H	56.19950	-12.27440	7.28010
C	54.90910	-11.74440	5.00380	N	54.09380	-6.96680	3.32830
C	55.03170	-13.13890	5.03240	C	53.59060	-5.67740	3.86390
C	54.11690	-13.92470	4.34520	H	54.18460	-5.34100	4.72480
C	53.08220	-13.34220	3.62590	H	52.53790	-5.73630	4.17590

H	53.67000	-4.91610	3.07560	H	60.01120	-5.86320	7.58770
H	50.58290	-10.12040	0.85900	H	59.42960	-4.18210	7.54110
C	63.33080	-4.26560	8.18050	H	66.49300	-3.81690	11.31370
C	63.12650	-2.77090	8.25760	H	64.72750	-3.95310	11.54190
C	64.44880	-2.05750	8.42760	H	59.46520	-5.15430	6.05140
C	62.39500	-2.26480	7.03640	H	65.69370	-5.39710	11.13110
C	64.40310	-4.86720	8.85480	N	63.58800	-0.08970	7.17920
C	64.52590	-6.26180	8.88340	C	63.08480	1.19970	7.71490
C	63.61090	-7.04760	8.19610	H	63.67860	1.53600	8.57590
C	62.57630	-6.46490	7.47700	H	62.03190	1.14080	8.02680
C	62.42860	-5.07200	7.47250	H	63.16400	1.96090	6.92650
C	61.50370	-3.09600	6.34330	H	60.07690	-3.24330	4.71000
C	60.77060	-2.59560	5.25920	C	55.38940	13.19170	-2.32160
C	60.92300	-1.27050	4.87490	C	55.18520	14.68640	-2.24460
C	62.57600	-0.94410	6.60090	C	56.50730	15.39990	-2.07450
C	61.82240	-0.44230	5.53240	C	54.45360	15.19250	-3.46570
C	65.51100	-2.68630	9.09130	C	56.46190	12.59010	-1.64740
C	66.71290	-2.00030	9.30640	C	56.58460	11.19560	-1.61870
C	66.85000	-0.69310	8.85920	C	55.66960	10.40980	-2.30600
C	65.81270	-0.06120	8.18650	C	54.63490	10.99240	-3.02510
C	64.61020	-0.74430	7.96380	C	54.48720	12.38540	-3.02970
N	65.42960	-4.07360	9.49770	C	53.56230	14.36130	-4.15880
N	61.37830	-4.50230	6.65760	C	52.82920	14.86170	-5.24280
C	59.99940	-4.94280	6.98820	C	52.98160	16.18690	-5.62730
C	65.58700	-4.31890	10.94990	C	54.63470	16.51340	-3.90130
H	65.34780	-6.74040	9.43000	C	53.88100	17.01520	-4.96980
H	63.71410	-8.13780	8.20760	C	57.56960	14.77100	-1.41090
H	61.88680	-7.10210	6.91040	C	58.77170	15.45710	-1.19560
H	60.34060	-0.87920	4.03400	C	58.90870	16.76420	-1.64290
H	61.94290	0.59800	5.20770	C	57.87140	17.39630	-2.31570
H	67.55240	-2.48770	9.81700	C	56.66890	16.71320	-2.53830
H	67.79210	-0.15970	9.02590	N	57.48830	13.38360	-1.00440
H	65.94620	0.96570	7.82590	N	53.43690	12.95500	-3.84450

C	52.05810	12.51450	-3.51390	C	43.33250	9.66030	-9.88570
C	57.64560	13.13840	0.44770	C	44.98550	9.98690	-8.15980
H	57.40650	10.71700	-1.07210	C	44.23190	10.48860	-9.22830
H	55.77280	9.31950	-2.29450	C	47.92040	8.24460	-5.66930
H	53.94550	10.35520	-3.59180	C	49.12250	8.93060	-5.45420
H	52.39920	16.57810	-6.46800	C	49.25950	10.23780	-5.90130
H	54.00150	18.05540	-5.29430	C	48.22220	10.86970	-6.57420
H	59.61110	14.96960	-0.68510	C	47.01970	10.18670	-6.79680
H	59.85070	17.29760	-1.47620	N	47.83910	6.85730	-5.26290
H	58.00500	18.42330	-2.67620	N	43.78790	6.42870	-8.10300
H	52.06980	11.59400	-2.91440	C	42.40890	5.98810	-7.77240
H	51.48830	13.27510	-2.96110	C	47.99640	6.61200	-3.81060
H	58.55180	13.64040	0.81140	H	47.75730	4.19050	-5.33060
H	56.78600	13.50430	1.03970	H	46.12360	2.79320	-6.55290
H	51.52380	12.30310	-4.45080	H	44.29630	3.82890	-7.85020
H	57.75240	12.06020	0.62880	H	42.75010	10.05180	-10.72650
N	55.64670	17.36760	-3.32290	H	44.35240	11.52900	-9.55280
C	55.14330	18.65710	-2.78730	H	49.96190	8.44330	-4.94360
H	55.73720	18.99360	-1.92620	H	50.20150	10.77130	-5.73470
H	54.09060	18.59840	-2.47520	H	48.35580	11.89680	-6.93470
H	55.22270	19.41850	-3.57560	H	42.42060	5.06770	-7.17290
H	52.13550	14.21410	-5.79220	H	41.83910	6.74880	-7.21950
C	45.74040	6.66530	-6.58010	H	48.90250	7.11400	-3.44700
C	45.53600	8.16000	-6.50300	H	47.13680	6.97790	-3.21870
C	46.85810	8.87350	-6.33300	H	41.87480	5.77660	-8.70930
C	44.80460	8.66610	-7.72430	H	48.10320	5.53380	-3.62950
C	46.81260	6.06370	-5.90590	N	45.99750	10.84130	-7.58140
C	46.93540	4.66920	-5.87720	C	45.49430	12.13080	-7.04570
C	46.02040	3.88340	-6.56440	H	46.08800	12.46710	-6.18480
C	44.98590	4.46600	-7.28360	H	44.44140	12.07180	-6.73380
C	44.83800	5.85900	-7.28810	H	45.57350	12.89190	-7.83410
C	43.91320	7.83500	-8.41730	H	42.48640	7.68760	-10.05080
C	43.18010	8.33530	-9.50140	C	52.82070	-9.35030	5.58870

C	52.18130	-9.08020	6.56130	N	60.09020	11.78830	13.72090
C	62.31470	-2.47310	9.43970	N	57.66720	11.51290	12.11890
C	61.67540	-2.20310	10.41230	N	59.26870	10.73110	9.86810
C	62.98510	9.70450	6.93520	N	61.65670	11.00000	11.45060
C	62.34590	9.97460	7.90780	Zn	59.67690	11.25360	11.78640
C	54.37330	14.98420	-1.06250	H	64.41140	10.27190	9.64660
C	53.73400	15.25430	-0.08980	H	60.00160	9.79800	6.72620
C	44.72420	8.45790	-5.32090	H	64.95020	10.96260	12.21140
C	44.08480	8.72790	-4.34830	H	61.98830	12.42530	16.39930
C	53.22590	3.07160	2.41970	H	59.33780	12.77720	16.84880
C	52.58650	3.34160	3.39230	H	54.94720	12.24640	13.94900
C	44.03450	-3.96990	-1.85760	H	54.40420	11.54420	11.38820
C	43.39520	-3.70000	-0.88500	H	57.34020	10.11350	7.16080
C	61.59000	10.32770	9.05460	C	52.97820	15.60740	1.05660
C	60.19420	10.38880	8.89920	C	51.58230	15.66840	0.90130
C	62.24940	10.61200	10.25180	C	53.63750	15.89180	2.25400
C	63.70700	10.55090	10.43730	C	55.09510	15.83080	2.43930
C	59.49260	10.09090	7.64430	C	50.88080	15.37040	-0.35350
C	63.98040	10.89500	11.71890	C	55.36860	16.17520	3.72100
C	62.70870	11.18970	12.39480	C	54.09680	16.46980	4.39680
C	62.57900	11.57850	13.70480	C	53.96710	16.85860	5.70680
C	61.32800	11.86300	14.32160	C	52.71620	17.14320	6.32360
C	61.16340	12.28750	15.70200	C	52.55140	17.56770	7.70410
C	59.82580	12.46420	15.92820	C	51.21390	17.74440	7.93020
C	59.12800	12.15420	14.69460	C	50.51610	17.43430	6.69660
C	57.75820	12.20820	14.52150	C	49.14620	17.48810	6.52360
C	57.08700	11.91210	13.33970	C	48.47520	17.19180	5.34170
C	55.65220	11.96850	13.16860	C	47.04030	17.24800	5.17070
C	55.37650	11.61210	11.87320	C	46.76440	16.89170	3.87530
C	56.63530	11.32840	11.21580	C	48.02340	16.60790	3.21790
C	56.77080	10.92230	9.85840	C	48.15890	16.20160	1.86060
C	57.97670	10.65700	9.25970	C	49.36460	15.93650	1.26180
C	58.16290	10.25040	7.86170	C	49.55100	15.52970	-0.13590

N	51.47820	17.06840	5.72290	N	59.41960	-0.38930	16.22530
N	49.05530	16.79250	4.12110	N	56.99690	-0.66470	14.62340
N	50.65690	16.01060	1.87040	N	58.59830	-1.44640	12.37260
N	53.04480	16.27990	3.45270	N	60.98630	-1.17760	13.95500
Zn	51.06510	16.53330	3.78850	Zn	59.00650	-0.92410	14.29080
H	55.79950	15.55180	1.64870	H	63.74090	-1.90580	12.15100
H	51.38980	15.07760	-1.27160	H	59.33120	-2.37950	9.23060
H	56.33840	16.24270	4.21340	H	64.27970	-1.21520	14.71580
H	53.37630	17.70570	8.40110	H	61.31770	0.24770	18.90370
H	50.72590	18.05740	8.85070	H	58.66740	0.59950	19.35330
H	46.33520	17.52600	5.95110	H	54.27680	0.06880	16.45340
H	45.79220	16.82350	3.39040	H	53.73380	-0.63340	13.89260
H	48.72820	15.39270	-0.83680	H	56.66980	-2.06420	9.66530
C	60.91960	-1.84980	11.55890	C	51.83070	3.69470	4.53890
C	59.52360	-1.78870	11.40360	C	50.43480	3.75590	4.38360
C	61.57900	-1.56570	12.75620	C	52.49020	3.97900	5.73630
C	63.03640	-1.62680	12.94170	C	53.94760	3.91790	5.92160
C	58.82220	-2.08670	10.14860	C	49.73340	3.45800	3.12860
C	63.31000	-1.28250	14.22330	C	54.22120	4.26210	7.20340
C	62.03820	-0.98790	14.89930	C	52.94930	4.55680	7.87920
C	61.90850	-0.59910	16.20910	C	52.81980	4.94550	9.18910
C	60.65760	-0.31460	16.82610	C	51.56880	5.23010	9.80610
C	60.49280	0.10990	18.20640	C	51.40400	5.65460	11.18650
C	59.15540	0.28660	18.43260	C	50.06660	5.83120	11.41250
C	58.45750	-0.02340	17.19910	C	49.36860	5.52130	10.17910
C	57.08780	0.03060	17.02600	C	47.99900	5.57540	10.00600
C	56.41660	-0.26560	15.84400	C	47.32780	5.27920	8.82390
C	54.98190	-0.20930	15.67300	C	45.89300	5.33540	8.65300
C	54.70620	-0.56550	14.37750	C	45.61730	4.97930	7.35750
C	55.96500	-0.84940	13.72020	C	46.87610	4.69540	6.70030
C	56.10040	-1.25540	12.36280	C	47.01160	4.28930	5.34290
C	57.30610	-1.52070	11.76400	C	48.21730	4.02400	4.74400
C	57.49260	-1.92730	10.36610	C	48.40370	3.61730	3.34620

N	50.33080	5.15540	9.20520	N	41.82920	10.54160	1.46450
N	47.90800	4.87990	7.60330	N	39.40630	10.26620	-0.13730
N	49.50950	4.09820	5.35250	N	41.00780	9.48450	-2.38810
N	51.89750	4.36700	6.93510	N	43.39580	9.75320	-0.80560
Zn	49.91760	4.62050	7.27080	Zn	41.41590	10.00680	-0.46990
H	54.65200	3.63890	5.13110	H	46.15030	9.02510	-2.60950
H	50.24240	3.16500	2.21050	H	41.74060	8.55130	-5.53010
H	55.19080	4.32950	7.69590	H	46.68910	9.71570	-0.04490
H	52.22890	5.79230	11.88360	H	43.72720	11.17860	4.14290
H	49.57860	6.14410	12.33320	H	41.07690	11.53050	4.59250
H	45.18800	5.61350	9.43340	H	36.68630	10.99980	1.69260
H	44.64500	4.91140	6.87270	H	36.14330	10.29770	-0.86800
H	47.58100	3.48050	2.64520	H	39.07930	8.86670	-5.09530
C	43.32900	9.08100	-3.20160	C	51.42560	-8.72710	7.70800
C	41.93310	9.14220	-3.35700	C	50.02960	-8.66600	7.55260
C	43.98850	9.36520	-2.00430	C	52.08500	-8.44280	8.90530
C	45.44590	9.30410	-1.81890	C	53.54240	-8.50400	9.09070
C	41.23160	8.84430	-4.61200	C	49.32820	-8.96390	6.29760
C	45.71940	9.64840	-0.53730	C	53.81600	-8.15980	10.37240
C	44.44760	9.94300	0.13850	C	52.54420	-7.86510	11.04820
C	44.31810	10.33180	1.44830	C	52.41460	-7.47630	12.35820
C	43.06710	10.61640	2.06530	C	51.16360	-7.19170	12.97510
C	42.90240	11.04090	3.44570	C	50.99900	-6.76740	14.35540
C	41.56490	11.21750	3.67180	C	49.66120	-6.59070	14.58160
C	40.86690	10.90760	2.43820	C	48.96350	-6.90060	13.34810
C	39.49730	10.96170	2.26520	C	47.59360	-6.84660	13.17510
C	38.82620	10.66540	1.08310	C	46.92260	-7.14280	11.99310
C	37.39130	10.72180	0.91220	C	45.48790	-7.08650	11.82210
C	37.11560	10.36560	-0.38310	C	45.21200	-7.44270	10.52660
C	38.37440	10.08160	-1.04030	C	46.47090	-7.72640	9.86920
C	38.50990	9.67560	-2.39780	C	46.60640	-8.13250	8.51190
C	39.71560	9.41020	-2.99660	C	47.81210	-8.39780	7.91310
C	39.90200	9.00370	-4.39440	C	47.99850	-8.80450	6.51520

N	49.92580	-7.26660	12.37430	C	40.87530	-1.20990	7.13500
N	47.50280	-7.54190	10.77230	C	40.17750	-1.51990	5.90150
N	49.10410	-8.32380	8.52160	C	38.80760	-1.46590	5.72830
N	51.49230	-8.05490	10.10410	C	38.13640	-1.76220	4.54650
Zn	49.51250	-7.80140	10.43980	C	36.70190	-1.70580	4.37540
H	54.24680	-8.78290	8.30010	C	36.42600	-2.06210	3.08000
H	49.83720	-9.25670	5.37950	C	37.68500	-2.34600	2.42280
H	54.78560	-8.09230	10.86490	C	37.82030	-2.75190	1.06530
H	51.82390	-6.62950	15.05260	C	39.02600	-3.01750	0.46660
H	49.17340	-6.27780	15.50230	C	39.21240	-3.42390	-0.93120
H	44.78280	-6.80830	12.60240	N	41.13960	-1.88600	4.92770
H	44.23960	-7.51060	10.04170	N	38.71690	-2.16150	3.32580
H	47.17560	-8.94130	5.81430	N	40.31830	-2.94320	1.07500
C	42.63940	-3.34670	0.26140	N	42.70620	-2.67430	2.65760
C	41.24360	-3.28560	0.10610	Zn	40.72650	-2.42090	2.99310
C	43.29890	-3.06230	1.45880	H	45.46070	-3.40260	0.85360
C	44.75650	-3.12360	1.64420	H	41.05120	-3.87630	-2.06660
C	40.54200	-3.58340	-1.14870	H	45.99960	-2.71180	3.41840
C	45.03000	-2.77930	2.92590	H	43.03770	-1.24870	7.60600
C	43.75800	-2.48450	3.60170	H	40.38730	-0.89700	8.05560
C	43.62870	-2.09580	4.91160	H	35.99680	-1.42780	5.15580
C	42.37760	-1.81130	5.52860	H	35.45380	-2.13030	2.59520
C	42.21280	-1.38670	6.90880	H	38.38980	-3.56110	-1.63200

Por-TATA-Anordnung

Koordinaten:

C	45.05080	-5.76250	-3.11680	C	44.29630	-7.96190	-3.82030
C	44.84640	-4.26780	-3.03960	C	44.14840	-6.56870	-3.82470
C	46.16850	-3.55430	-2.86970	C	43.22350	-4.59290	-4.95390
C	44.11500	-3.76170	-4.26100	C	42.49060	-4.09250	-6.03810
C	46.12310	-6.36390	-2.44240	C	42.64300	-2.76750	-6.42250
C	46.24580	-7.75870	-2.41380	C	44.29610	-2.44090	-4.69660
C	45.33070	-8.54450	-3.10110	C	43.54220	-1.93920	-5.76490

C	47.23080	-4.18320	-2.20590	C	55.31430	0.67750	1.83480
C	48.43280	-3.49710	-1.99080	C	55.43710	-0.71700	1.86350
C	48.56980	-2.18990	-2.43800	C	54.52210	-1.50280	1.17610
C	47.53260	-1.55810	-3.11090	C	53.48760	-0.92020	0.45700
C	46.33010	-2.24100	-3.33340	C	53.33970	0.47270	0.45250
N	47.14950	-5.57050	-1.79950	C	52.41490	2.44870	-0.67650
N	43.09830	-5.99910	-4.63980	C	51.68180	2.94890	-1.76060
C	41.71940	-6.43980	-4.30900	C	51.83420	4.27400	-2.14500
C	47.30680	-5.81590	-0.34740	C	53.48720	4.60060	-0.41900
H	47.06770	-8.23720	-1.86730	C	52.73360	5.10240	-1.48750
H	45.43410	-9.63480	-3.08950	C	56.42210	2.85820	2.07120
H	43.60670	-8.59900	-4.38700	C	57.62420	3.54440	2.28650
H	42.06040	-2.37590	-7.26330	C	57.76120	4.85160	1.83930
H	43.66270	-0.89870	-6.08950	C	56.72390	5.48350	1.16650
H	49.27230	-3.98460	-1.48020	C	55.52150	4.80030	0.94390
H	49.51200	-1.65640	-2.27130	N	56.34080	1.47100	2.47770
H	47.66620	-0.53110	-3.47120	N	52.28960	1.04230	-0.36230
H	41.73100	-7.36020	-3.70950	C	50.91060	0.60180	-0.03160
H	41.14950	-5.67910	-3.75610	C	56.49810	1.22570	3.93000
H	48.21300	-5.31360	0.01620	H	56.25900	-1.19560	2.41000
H	46.44720	-5.44990	0.24440	H	54.62530	-2.59300	1.18760
H	41.18520	-6.65120	-5.24600	H	52.79800	-1.55730	-0.10950
H	47.41360	-6.89400	-0.16610	H	51.25180	4.66540	-2.98580
N	45.30780	-1.58650	-4.11800	H	52.85410	6.14280	-1.81210
C	44.80460	-0.29700	-3.58230	H	58.46350	3.05690	2.79700
H	45.39840	0.03900	-2.72140	H	58.70320	5.38490	2.00590
H	43.75180	-0.35590	-3.27030	H	56.85750	6.51050	0.80600
H	44.88400	0.46400	-4.37080	H	50.92240	-0.31850	0.56780
H	41.79670	-4.74010	-6.58730	H	50.34080	1.36250	0.52110
C	54.24210	1.27890	1.16050	H	57.40420	1.72780	4.29370
C	54.03770	2.77360	1.23760	H	55.63850	1.59160	4.52200
C	55.35990	3.48720	1.40760	H	50.37650	0.39040	-0.96850
C	53.30630	3.27970	0.01640	H	56.60490	0.14750	4.11110

N	54.49920	5.45500	0.15930	H	62.61330	12.77580	2.70340
C	53.99600	6.74450	0.69490	H	68.22290	9.68990	7.31260
H	54.58970	7.08070	1.55580	H	68.46260	12.01800	6.52160
H	52.94310	6.68560	1.00680	H	66.61690	13.14340	5.32160
H	54.07520	7.50570	-0.09320	H	60.68160	6.31440	5.08340
H	50.98810	2.30140	-2.30980	H	60.10020	7.99540	5.03660
C	64.00140	7.91200	5.67600	H	67.16370	8.36070	8.80930
C	63.79690	9.40670	5.75310	H	65.39790	8.22460	9.03750
C	65.11920	10.12020	5.92330	H	60.13580	7.02330	3.54700
C	63.06560	9.91280	4.53200	H	66.36430	6.78050	8.62660
C	65.07380	7.31050	6.35030	N	64.25860	12.08790	4.67490
C	65.19650	5.91580	6.37910	C	63.75520	13.37740	5.21040
C	64.28140	5.13000	5.69170	H	64.34910	13.71370	6.07150
C	63.24680	5.71260	4.97260	H	62.70250	13.31860	5.52250
C	63.09900	7.10560	4.96800	H	63.83460	14.13870	4.42220
C	62.17410	9.08160	3.83900	H	60.74730	8.93440	2.20560
C	61.44100	9.58200	2.75490	C	53.83690	-11.14280	4.32950
C	61.59340	10.90700	2.37040	C	53.63230	-9.64810	4.40660
C	63.24660	11.23350	4.09640	C	54.95450	-8.93460	4.57660
C	62.49280	11.73540	3.02800	C	52.90100	-9.14200	3.18540
C	66.18160	9.49130	6.58690	C	54.90910	-11.74440	5.00380
C	67.38360	10.17740	6.80210	C	55.03170	-13.13890	5.03240
C	67.52060	11.48460	6.35480	C	54.11690	-13.92470	4.34520
C	66.48340	12.11650	5.68210	C	53.08220	-13.34220	3.62590
C	65.28090	11.43340	5.45950	C	52.93460	-11.94910	3.62150
N	66.10030	8.10390	6.99320	C	52.00970	-9.97320	2.49230
N	62.04890	7.67530	4.15320	C	51.27660	-9.47280	1.40830
C	60.67000	7.23470	4.48390	C	51.42900	-8.14780	1.02390
C	66.25740	7.85860	8.44560	C	53.08200	-7.82130	2.74990
H	66.01830	5.43730	6.92570	C	52.32840	-7.31940	1.68140
H	64.38470	4.03990	5.70330	C	56.01680	-9.56350	5.24030
H	62.55740	5.07550	4.40590	C	57.21880	-8.87740	5.45540
H	61.01100	11.29850	1.52970	C	57.35600	-7.57020	5.00830

C	56.31880	-6.93830	4.33540	C	62.57630	-6.46490	7.47700
C	55.11610	-7.62150	4.11280	C	62.42860	-5.07200	7.47250
N	55.93560	-10.95090	5.64670	C	61.50370	-3.09600	6.34330
N	51.88430	-11.37950	2.80660	C	60.77060	-2.59560	5.25920
C	50.50540	-11.82010	3.13730	C	60.92300	-1.27050	4.87490
C	56.09270	-11.19610	7.09900	C	62.57600	-0.94410	6.60090
H	55.85370	-13.61750	5.57910	C	61.82240	-0.44230	5.53240
H	54.22010	-15.01500	4.35670	C	65.51100	-2.68630	9.09130
H	52.39280	-13.97930	3.05940	C	66.71290	-2.00030	9.30640
H	50.84660	-7.75640	0.18310	C	66.85000	-0.69310	8.85920
H	52.44890	-6.27900	1.35680	C	65.81270	-0.06120	8.18650
H	58.05830	-9.36490	5.96610	C	64.61020	-0.74430	7.96380
H	58.29800	-7.03690	5.17490	N	65.42960	-4.07360	9.49770
H	56.45230	-5.91140	3.97500	N	61.37830	-4.50230	6.65760
H	50.51720	-12.74050	3.73680	C	59.99940	-4.94280	6.98820
H	49.93560	-11.05940	3.69010	C	65.58700	-4.31890	10.94990
H	56.99900	-10.69410	7.46260	H	65.34780	-6.74040	9.43000
H	55.23320	-10.83020	7.69090	H	63.71410	-8.13780	8.20760
H	49.97120	-12.03140	2.20040	H	61.88680	-7.10210	6.91040
H	56.19950	-12.27440	7.28010	H	60.34060	-0.87920	4.03400
N	54.09380	-6.96680	3.32830	H	61.94290	0.59800	5.20770
C	53.59060	-5.67740	3.86390	H	67.55240	-2.48770	9.81700
H	54.18460	-5.34100	4.72480	H	67.79210	-0.15970	9.02590
H	52.53790	-5.73630	4.17590	H	65.94620	0.96570	7.82590
H	53.67000	-4.91610	3.07560	H	60.01120	-5.86320	7.58770
H	50.58290	-10.12040	0.85900	H	59.42960	-4.18210	7.54110
C	63.33080	-4.26560	8.18050	H	66.49300	-3.81690	11.31370
C	63.12650	-2.77090	8.25760	H	64.72750	-3.95310	11.54190
C	64.44880	-2.05750	8.42760	H	59.46520	-5.15430	6.05140
C	62.39500	-2.26480	7.03640	H	65.69370	-5.39710	11.13110
C	64.40310	-4.86720	8.85480	N	63.58800	-0.08970	7.17920
C	64.52590	-6.26180	8.88340	C	63.08480	1.19970	7.71490
C	63.61090	-7.04760	8.19610	H	63.67860	1.53600	8.57590

H	62.03190	1.14080	8.02680	H	58.00500	18.42330	-2.67620
H	63.16400	1.96090	6.92650	H	52.06980	11.59400	-2.91440
H	60.07690	-3.24330	4.71000	H	51.48830	13.27510	-2.96110
C	55.38940	13.19170	-2.32160	H	58.55180	13.64040	0.81140
C	55.18520	14.68640	-2.24460	H	56.78600	13.50430	1.03970
C	56.50730	15.39990	-2.07450	H	51.52380	12.30310	-4.45080
C	54.45360	15.19250	-3.46570	H	57.75240	12.06020	0.62880
C	56.46190	12.59010	-1.64740	N	55.64670	17.36760	-3.32290
C	56.58460	11.19560	-1.61870	C	55.14330	18.65710	-2.78730
C	55.66960	10.40980	-2.30600	H	55.73720	18.99360	-1.92620
C	54.63490	10.99240	-3.02510	H	54.09060	18.59840	-2.47520
C	54.48720	12.38540	-3.02970	H	55.22270	19.41850	-3.57560
C	53.56230	14.36130	-4.15880	H	52.13550	14.21410	-5.79220
C	52.82920	14.86170	-5.24280	C	45.74040	6.66530	-6.58010
C	52.98160	16.18690	-5.62730	C	45.53600	8.16000	-6.50300
C	54.63470	16.51340	-3.90130	C	46.85810	8.87350	-6.33300
C	53.88100	17.01520	-4.96980	C	44.80460	8.66610	-7.72430
C	57.56960	14.77100	-1.41090	C	46.81260	6.06370	-5.90590
C	58.77170	15.45710	-1.19560	C	46.93540	4.66920	-5.87720
C	58.90870	16.76420	-1.64290	C	46.02040	3.88340	-6.56440
C	57.87140	17.39630	-2.31570	C	44.98590	4.46600	-7.28360
C	56.66890	16.71320	-2.53830	C	44.83800	5.85900	-7.28810
N	57.48830	13.38360	-1.00440	C	43.91320	7.83500	-8.41730
N	53.43690	12.95500	-3.84450	C	43.18010	8.33530	-9.50140
C	52.05810	12.51450	-3.51390	C	43.33250	9.66030	-9.88570
C	57.64560	13.13840	0.44770	C	44.98550	9.98690	-8.15980
H	57.40650	10.71700	-1.07210	C	44.23190	10.48860	-9.22830
H	55.77280	9.31950	-2.29450	C	47.92040	8.24460	-5.66930
H	53.94550	10.35520	-3.59180	C	49.12250	8.93060	-5.45420
H	52.39920	16.57810	-6.46800	C	49.25950	10.23780	-5.90130
H	54.00150	18.05540	-5.29430	C	48.22220	10.86970	-6.57420
H	59.61110	14.96960	-0.68510	C	47.01970	10.18670	-6.79680
H	59.85070	17.29760	-1.47620	N	47.83910	6.85730	-5.26290

N	43.78790	6.42870	-8.10300	C	53.22590	3.07160	2.41970
C	42.40890	5.98810	-7.77240	C	52.58650	3.34160	3.39230
C	47.99640	6.61200	-3.81060	C	44.03450	-3.96990	-1.85760
H	47.75730	4.19050	-5.33060	C	43.39520	-3.70000	-0.88500
H	46.12360	2.79320	-6.55290	C	61.59000	10.32770	9.05460
H	44.29630	3.82890	-7.85020	C	60.19420	10.38880	8.89920
H	42.75010	10.05180	-10.72650	C	62.24940	10.61200	10.25180
H	44.35240	11.52900	-9.55280	C	63.70700	10.55090	10.43730
H	49.96190	8.44330	-4.94360	C	59.49260	10.09090	7.64430
H	50.20150	10.77130	-5.73470	C	63.98040	10.89500	11.71890
H	48.35580	11.89680	-6.93470	C	62.70870	11.18970	12.39480
H	42.42060	5.06770	-7.17290	C	62.57900	11.57850	13.70480
H	41.83910	6.74880	-7.21950	C	61.32800	11.86300	14.32160
H	48.90250	7.11400	-3.44700	C	61.16340	12.28750	15.70200
H	47.13680	6.97790	-3.21870	C	59.82580	12.46420	15.92820
H	41.87480	5.77660	-8.70930	C	59.12800	12.15420	14.69460
H	48.10320	5.53380	-3.62950	C	57.75820	12.20820	14.52150
N	45.99750	10.84130	-7.58140	C	57.08700	11.91210	13.33970
C	45.49430	12.13080	-7.04570	C	55.65220	11.96850	13.16860
H	46.08800	12.46710	-6.18480	C	55.37650	11.61210	11.87320
H	44.44140	12.07180	-6.73380	C	56.63530	11.32840	11.21580
H	45.57350	12.89190	-7.83410	C	56.77080	10.92230	9.85840
H	42.48640	7.68760	-10.05080	C	57.97670	10.65700	9.25970
C	52.82070	-9.35030	5.58870	C	58.16290	10.25040	7.86170
C	52.18130	-9.08020	6.56130	N	60.09020	11.78830	13.72090
C	62.31470	-2.47310	9.43970	N	57.66720	11.51290	12.11890
C	61.67540	-2.20310	10.41230	N	59.26870	10.73110	9.86810
C	62.98510	9.70450	6.93520	N	61.65670	11.00000	11.45060
C	62.34590	9.97460	7.90780	Zn	59.67690	11.25360	11.78640
C	54.37330	14.98420	-1.06250	H	64.41140	10.27190	9.64660
C	53.73400	15.25430	-0.08980	H	60.00160	9.79800	6.72620
C	44.72420	8.45790	-5.32090	H	64.95020	10.96260	12.21140
C	44.08480	8.72790	-4.34830	H	61.98830	12.42530	16.39930

H	59.33780	12.77720	16.84880	H	50.72590	18.05740	8.85070
H	54.94720	12.24640	13.94900	H	46.33520	17.52600	5.95110
H	54.40420	11.54420	11.38820	H	45.79220	16.82350	3.39040
H	57.34020	10.11350	7.16080	H	48.72820	15.39270	-0.83680
C	52.97820	15.60740	1.05660	C	60.91960	-1.84980	11.55890
C	51.58230	15.66840	0.90130	C	59.52360	-1.78870	11.40360
C	53.63750	15.89180	2.25400	C	61.57900	-1.56570	12.75620
C	55.09510	15.83080	2.43930	C	63.03640	-1.62680	12.94170
C	50.88080	15.37040	-0.35350	C	58.82220	-2.08670	10.14860
C	55.36860	16.17520	3.72100	C	63.31000	-1.28250	14.22330
C	54.09680	16.46980	4.39680	C	62.03820	-0.98790	14.89930
C	53.96710	16.85860	5.70680	C	61.90850	-0.59910	16.20910
C	52.71620	17.14320	6.32360	C	60.65760	-0.31460	16.82610
C	52.55140	17.56770	7.70410	C	60.49280	0.10990	18.20640
C	51.21390	17.74440	7.93020	C	59.15540	0.28660	18.43260
C	50.51610	17.43430	6.69660	C	58.45750	-0.02340	17.19910
C	49.14620	17.48810	6.52360	C	57.08780	0.03060	17.02600
C	48.47520	17.19180	5.34170	C	56.41660	-0.26560	15.84400
C	47.04030	17.24800	5.17070	C	54.98190	-0.20930	15.67300
C	46.76440	16.89170	3.87530	C	54.70620	-0.56550	14.37750
C	48.02340	16.60790	3.21790	C	55.96500	-0.84940	13.72020
C	48.15890	16.20160	1.86060	C	56.10040	-1.25540	12.36280
C	49.36460	15.93650	1.26180	C	57.30610	-1.52070	11.76400
C	49.55100	15.52970	-0.13590	C	57.49260	-1.92730	10.36610
N	51.47820	17.06840	5.72290	N	59.41960	-0.38930	16.22530
N	49.05530	16.79250	4.12110	N	56.99690	-0.66470	14.62340
N	50.65690	16.01060	1.87040	N	58.59830	-1.44640	12.37260
N	53.04480	16.27990	3.45270	N	60.98630	-1.17760	13.95500
Zn	51.06510	16.53330	3.78850	Zn	59.00650	-0.92410	14.29080
H	55.79950	15.55180	1.64870	H	63.74090	-1.90580	12.15100
H	51.38980	15.07760	-1.27160	H	59.33120	-2.37950	9.23060
H	56.33840	16.24270	4.21340	H	64.27970	-1.21520	14.71580
H	53.37630	17.70570	8.40110	H	61.31770	0.24770	18.90370

H	58.66740	0.59950	19.35330	H	49.57860	6.14410	12.33320
H	54.27680	0.06880	16.45340	H	45.18800	5.61350	9.43340
H	53.73380	-0.63340	13.89260	H	44.64500	4.91140	6.87270
H	56.66980	-2.06420	9.66530	H	47.58100	3.48050	2.64520
C	51.83070	3.69470	4.53890	C	43.32900	9.08100	-3.20160
C	50.43480	3.75590	4.38360	C	41.93310	9.14220	-3.35700
C	52.49020	3.97900	5.73630	C	43.98850	9.36520	-2.00430
C	53.94760	3.91790	5.92160	C	45.44590	9.30410	-1.81890
C	49.73340	3.45800	3.12860	C	41.23160	8.84430	-4.61200
C	54.22120	4.26210	7.20340	C	45.71940	9.64840	-0.53730
C	52.94930	4.55680	7.87920	C	44.44760	9.94300	0.13850
C	52.81980	4.94550	9.18910	C	44.31810	10.33180	1.44830
C	51.56880	5.23010	9.80610	C	43.06710	10.61640	2.06530
C	51.40400	5.65460	11.18650	C	42.90240	11.04090	3.44570
C	50.06660	5.83120	11.41250	C	41.56490	11.21750	3.67180
C	49.36860	5.52130	10.17910	C	40.86690	10.90760	2.43820
C	47.99900	5.57540	10.00600	C	39.49730	10.96170	2.26520
C	47.32780	5.27920	8.82390	C	38.82620	10.66540	1.08310
C	45.89300	5.33540	8.65300	C	37.39130	10.72180	0.91220
C	45.61730	4.97930	7.35750	C	37.11560	10.36560	-0.38310
C	46.87610	4.69540	6.70030	C	38.37440	10.08160	-1.04030
C	47.01160	4.28930	5.34290	C	38.50990	9.67560	-2.39780
C	48.21730	4.02400	4.74400	C	39.71560	9.41020	-2.99660
C	48.40370	3.61730	3.34620	C	39.90200	9.00370	-4.39440
N	50.33080	5.15540	9.20520	N	41.82920	10.54160	1.46450
N	47.90800	4.87990	7.60330	N	39.40630	10.26620	-0.13730
N	49.50950	4.09820	5.35250	N	41.00780	9.48450	-2.38810
N	51.89750	4.36700	6.93510	N	43.39580	9.75320	-0.80560
Zn	49.91760	4.62050	7.27080	Zn	41.41590	10.00680	-0.46990
H	54.65200	3.63890	5.13110	H	46.15030	9.02510	-2.60950
H	50.24240	3.16500	2.21050	H	41.74060	8.55130	-5.53010
H	55.19080	4.32950	7.69590	H	46.68910	9.71570	-0.04490
H	52.22890	5.79230	11.88360	H	43.72720	11.17860	4.14290

H	41.07690	11.53050	4.59250	H	49.17340	-6.27780	15.50230
H	36.68630	10.99980	1.69260	H	44.78280	-6.80830	12.60240
H	36.14330	10.29770	-0.86800	H	44.23960	-7.51060	10.04170
H	39.07930	8.86670	-5.09530	H	47.17560	-8.94130	5.81430
C	51.42560	-8.72710	7.70800	C	42.63940	-3.34670	0.26140
C	50.02960	-8.66600	7.55260	C	41.24360	-3.28560	0.10610
C	52.08500	-8.44280	8.90530	C	43.29890	-3.06230	1.45880
C	53.54240	-8.50400	9.09070	C	44.75650	-3.12360	1.64420
C	49.32820	-8.96390	6.29760	C	40.54200	-3.58340	-1.14870
C	53.81600	-8.15980	10.37240	C	45.03000	-2.77930	2.92590
C	52.54420	-7.86510	11.04820	C	43.75800	-2.48450	3.60170
C	52.41460	-7.47630	12.35820	C	43.62870	-2.09580	4.91160
C	51.16360	-7.19170	12.97510	C	42.37760	-1.81130	5.52860
C	50.99900	-6.76740	14.35540	C	42.21280	-1.38670	6.90880
C	49.66120	-6.59070	14.58160	C	40.87530	-1.20990	7.13500
C	48.96350	-6.90060	13.34810	C	40.17750	-1.51990	5.90150
C	47.59360	-6.84660	13.17510	C	38.80760	-1.46590	5.72830
C	46.92260	-7.14280	11.99310	C	38.13640	-1.76220	4.54650
C	45.48790	-7.08650	11.82210	C	36.70190	-1.70580	4.37540
C	45.21200	-7.44270	10.52660	C	36.42600	-2.06210	3.08000
C	46.47090	-7.72640	9.86920	C	37.68500	-2.34600	2.42280
C	46.60640	-8.13250	8.51190	C	37.82030	-2.75190	1.06530
C	47.81210	-8.39780	7.91310	C	39.02600	-3.01750	0.46660
C	47.99850	-8.80450	6.51520	C	39.21240	-3.42390	-0.93120
N	49.92580	-7.26660	12.37430	N	41.13960	-1.88600	4.92770
N	47.50280	-7.54190	10.77230	N	38.71690	-2.16150	3.32580
N	49.10410	-8.32380	8.52160	N	40.31830	-2.94320	1.07500
N	51.49230	-8.05490	10.10410	N	42.70620	-2.67430	2.65760
Zn	49.51250	-7.80140	10.43980	Zn	40.72650	-2.42090	2.99310
H	54.24680	-8.78290	8.30010	H	45.46070	-3.40260	0.85360
H	49.83720	-9.25670	5.37950	H	41.05120	-3.87630	-2.06660
H	54.78560	-8.09230	10.86490	H	45.99960	-2.71180	3.41840
H	51.82390	-6.62950	15.05260	H	43.03770	-1.24870	7.60600

H	40.38730	-0.89700	8.05560	H	35.45380	-2.13030	2.59520
H	35.99680	-1.42780	5.15580	H	38.38980	-3.56110	-1.63200

Ph₃Por-TATA

Koordinaten:

C	53.83690	-11.14280	4.32950	H	58.05830	-9.36490	5.96610
C	53.63230	-9.64810	4.40660	H	58.29800	-7.03690	5.17490
C	54.95450	-8.93460	4.57660	H	56.45230	-5.91140	3.97500
C	52.90100	-9.14200	3.18540	H	50.51720	-12.74050	3.73680
C	54.90910	-11.74440	5.00380	H	49.93560	-11.05940	3.69010
C	55.03170	-13.13890	5.03240	H	56.99900	-10.69410	7.46260
C	54.11690	-13.92470	4.34520	H	55.23320	-10.83020	7.69090
C	53.08220	-13.34220	3.62590	H	49.97120	-12.03140	2.20040
C	52.93460	-11.94910	3.62150	H	56.19950	-12.27440	7.28010
C	52.00970	-9.97320	2.49230	N	54.09380	-6.96680	3.32830
C	51.27660	-9.47280	1.40830	C	53.59060	-5.67740	3.86390
C	51.42900	-8.14780	1.02390	H	54.18460	-5.34100	4.72480
C	53.08200	-7.82130	2.74990	H	52.53790	-5.73630	4.17590
C	52.32840	-7.31940	1.68140	H	53.67000	-4.91610	3.07560
C	56.01680	-9.56350	5.24030	H	50.58290	-10.12040	0.85900
C	57.21880	-8.87740	5.45540	C	46.73870	-6.42650	14.38500
C	57.35600	-7.57020	5.00830	C	45.77510	-7.29760	14.89420
C	56.31880	-6.93830	4.33540	C	46.92770	-5.17540	14.97200
C	55.11610	-7.62150	4.11280	C	45.00030	-6.91730	15.98980
N	55.93560	-10.95090	5.64670	H	45.62570	-8.28350	14.43080
N	51.88430	-11.37950	2.80660	C	46.15330	-4.79520	16.06860
C	50.50540	-11.82010	3.13730	H	47.68710	-4.48890	14.57090
C	56.09270	-11.19610	7.09900	C	45.18950	-5.66570	16.57740
H	55.85370	-13.61750	5.57910	H	44.24020	-7.60350	16.39080
H	54.22010	-15.01500	4.35670	H	46.30270	-3.80880	16.53140
H	52.39280	-13.97930	3.05940	H	44.57860	-5.36610	17.44110
H	50.84660	-7.75640	0.18310	C	45.36630	-8.26930	7.71840
H	52.44890	-6.27900	1.35680	C	44.85960	-9.53730	7.42410

C	43.68800	-9.66100	6.68530	C	52.54420	-7.86510	11.04820
C	43.02060	-8.52620	6.23650	C	52.41460	-7.47630	12.35820
C	44.69530	-7.13060	7.26680	C	51.16360	-7.19170	12.97510
C	43.52590	-7.26300	6.52650	C	50.99900	-6.76740	14.35540
H	45.38490	-10.43150	7.77710	C	49.66120	-6.59070	14.58160
H	43.29010	-10.65590	6.45890	C	48.96350	-6.90060	13.34810
H	42.09680	-8.62720	5.65760	C	47.59360	-6.84660	13.17510
H	45.09040	-6.13560	7.49960	C	46.92260	-7.14280	11.99310
H	43.00090	-6.36900	6.17410	C	45.48790	-7.08650	11.82210
C	53.62480	-7.33680	13.19520	C	45.21200	-7.44270	10.52660
C	53.92810	-8.30860	14.15180	C	46.47090	-7.72640	9.86920
C	55.05740	-8.16680	14.95060	C	46.60640	-8.13250	8.51190
C	55.88570	-7.05940	14.80100	C	47.81210	-8.39780	7.91310
C	55.58650	-6.09260	13.84680	C	47.99850	-8.80450	6.51520
C	54.46020	-6.22790	13.04260	N	49.92580	-7.26660	12.37430
H	53.27280	-9.17800	14.27440	N	47.50280	-7.54190	10.77230
H	55.29110	-8.92810	15.70210	N	49.10410	-8.32380	8.52160
H	56.77040	-6.94740	15.43590	N	51.49230	-8.05490	10.10410
H	56.23700	-5.21950	13.72930	Zn	49.51250	-7.80140	10.43980
H	54.22420	-5.46520	12.29260	H	54.24680	-8.78290	8.30010
C	52.82070	-9.35030	5.58870	H	49.83720	-9.25670	5.37950
C	52.18130	-9.08020	6.56130	H	54.78560	-8.09230	10.86490
C	51.42560	-8.72710	7.70800	H	51.82390	-6.62950	15.05260
C	50.02960	-8.66600	7.55260	H	49.17340	-6.27780	15.50230
C	52.08500	-8.44280	8.90530	H	44.78280	-6.80830	12.60240
C	53.54240	-8.50400	9.09070	H	44.23960	-7.51060	10.04170
C	49.32820	-8.96390	6.29760	H	47.17560	-8.94130	5.81430
C	53.81600	-8.15980	10.37240				

Ph₃Por-TATA Anordnung

Koordinaten:

C	45.05080	-5.76250	-3.11680	C	46.16850	-3.55430	-2.86970
C	44.84640	-4.26780	-3.03960	C	44.11500	-3.76170	-4.26100

C	46.12310	-6.36390	-2.44240	N	45.30780	-1.58650	-4.11800
C	46.24580	-7.75870	-2.41380	C	44.80460	-0.29700	-3.58230
C	45.33070	-8.54450	-3.10110	H	45.39840	0.03900	-2.72140
C	44.29630	-7.96190	-3.82030	H	43.75180	-0.35590	-3.27030
C	44.14840	-6.56870	-3.82470	H	44.88400	0.46400	-4.37080
C	43.22350	-4.59290	-4.95390	H	41.79670	-4.74010	-6.58730
C	42.49060	-4.09250	-6.03810	C	54.24210	1.27890	1.16050
C	42.64300	-2.76750	-6.42250	C	54.03770	2.77360	1.23760
C	44.29610	-2.44090	-4.69660	C	55.35990	3.48720	1.40760
C	43.54220	-1.93920	-5.76490	C	53.30630	3.27970	0.01640
C	47.23080	-4.18320	-2.20590	C	55.31430	0.67750	1.83480
C	48.43280	-3.49710	-1.99080	C	55.43710	-0.71700	1.86350
C	48.56980	-2.18990	-2.43800	C	54.52210	-1.50280	1.17610
C	47.53260	-1.55810	-3.11090	C	53.48760	-0.92020	0.45700
C	46.33010	-2.24100	-3.33340	C	53.33970	0.47270	0.45250
N	47.14950	-5.57050	-1.79950	C	52.41490	2.44870	-0.67650
N	43.09830	-5.99910	-4.63980	C	51.68180	2.94890	-1.76060
C	41.71940	-6.43980	-4.30900	C	51.83420	4.27400	-2.14500
C	47.30680	-5.81590	-0.34740	C	53.48720	4.60060	-0.41900
H	47.06770	-8.23720	-1.86730	C	52.73360	5.10240	-1.48750
H	45.43410	-9.63480	-3.08950	C	56.42210	2.85820	2.07120
H	43.60670	-8.59900	-4.38700	C	57.62420	3.54440	2.28650
H	42.06040	-2.37590	-7.26330	C	57.76120	4.85160	1.83930
H	43.66270	-0.89870	-6.08950	C	56.72390	5.48350	1.16650
H	49.27230	-3.98460	-1.48020	C	55.52150	4.80030	0.94390
H	49.51200	-1.65640	-2.27130	N	56.34080	1.47100	2.47770
H	47.66620	-0.53110	-3.47120	N	52.28960	1.04230	-0.36230
H	41.73100	-7.36020	-3.70950	C	50.91060	0.60180	-0.03160
H	41.14950	-5.67910	-3.75610	C	56.49810	1.22570	3.93000
H	48.21300	-5.31360	0.01620	H	56.25900	-1.19560	2.41000
H	46.44720	-5.44990	0.24440	H	54.62530	-2.59300	1.18760
H	41.18520	-6.65120	-5.24600	H	52.79800	-1.55730	-0.10950
H	47.41360	-6.89400	-0.16610	H	51.25180	4.66540	-2.98580

H	52.85410	6.14280	-1.81210	C	66.48340	12.11650	5.68210
H	58.46350	3.05690	2.79700	C	65.28090	11.43340	5.45950
H	58.70320	5.38490	2.00590	N	66.10030	8.10390	6.99320
H	56.85750	6.51050	0.80600	N	62.04890	7.67530	4.15320
H	50.92240	-0.31850	0.56780	C	60.67000	7.23470	4.48390
H	50.34080	1.36250	0.52110	C	66.25740	7.85860	8.44560
H	57.40420	1.72780	4.29370	H	66.01830	5.43730	6.92570
H	55.63850	1.59160	4.52200	H	64.38470	4.03990	5.70330
H	50.37650	0.39040	-0.96850	H	62.55740	5.07550	4.40590
H	56.60490	0.14750	4.11110	H	61.01100	11.29850	1.52970
N	54.49920	5.45500	0.15930	H	62.61330	12.77580	2.70340
C	53.99600	6.74450	0.69490	H	68.22290	9.68990	7.31260
H	54.58970	7.08070	1.55580	H	68.46260	12.01800	6.52160
H	52.94310	6.68560	1.00680	H	66.61690	13.14340	5.32160
H	54.07520	7.50570	-0.09320	H	60.68160	6.31440	5.08340
H	50.98810	2.30140	-2.30980	H	60.10020	7.99540	5.03660
C	64.00140	7.91200	5.67600	H	67.16370	8.36070	8.80930
C	63.79690	9.40670	5.75310	H	65.39790	8.22460	9.03750
C	65.11920	10.12020	5.92330	H	60.13580	7.02330	3.54700
C	63.06560	9.91280	4.53200	H	66.36430	6.78050	8.62660
C	65.07380	7.31050	6.35030	N	64.25860	12.08790	4.67490
C	65.19650	5.91580	6.37910	C	63.75520	13.37740	5.21040
C	64.28140	5.13000	5.69170	H	64.34910	13.71370	6.07150
C	63.24680	5.71260	4.97260	H	62.70250	13.31860	5.52250
C	63.09900	7.10560	4.96800	H	63.83460	14.13870	4.42220
C	62.17410	9.08160	3.83900	H	60.74730	8.93440	2.20560
C	61.44100	9.58200	2.75490	C	53.83690	-11.14280	4.32950
C	61.59340	10.90700	2.37040	C	53.63230	-9.64810	4.40660
C	63.24660	11.23350	4.09640	C	54.95450	-8.93460	4.57660
C	62.49280	11.73540	3.02800	C	52.90100	-9.14200	3.18540
C	66.18160	9.49130	6.58690	C	54.90910	-11.74440	5.00380
C	67.38360	10.17740	6.80210	C	55.03170	-13.13890	5.03240
C	67.52060	11.48460	6.35480	C	54.11690	-13.92470	4.34520

C	53.08220	-13.34220	3.62590	H	52.53790	-5.73630	4.17590
C	52.93460	-11.94910	3.62150	H	53.67000	-4.91610	3.07560
C	52.00970	-9.97320	2.49230	H	50.58290	-10.12040	0.85900
C	51.27660	-9.47280	1.40830	C	63.33080	-4.26560	8.18050
C	51.42900	-8.14780	1.02390	C	63.12650	-2.77090	8.25760
C	53.08200	-7.82130	2.74990	C	64.44880	-2.05750	8.42760
C	52.32840	-7.31940	1.68140	C	62.39500	-2.26480	7.03640
C	56.01680	-9.56350	5.24030	C	64.40310	-4.86720	8.85480
C	57.21880	-8.87740	5.45540	C	64.52590	-6.26180	8.88340
C	57.35600	-7.57020	5.00830	C	63.61090	-7.04760	8.19610
C	56.31880	-6.93830	4.33540	C	62.57630	-6.46490	7.47700
C	55.11610	-7.62150	4.11280	C	62.42860	-5.07200	7.47250
N	55.93560	-10.95090	5.64670	C	61.50370	-3.09600	6.34330
N	51.88430	-11.37950	2.80660	C	60.77060	-2.59560	5.25920
C	50.50540	-11.82010	3.13730	C	60.92300	-1.27050	4.87490
C	56.09270	-11.19610	7.09900	C	62.57600	-0.94410	6.60090
H	55.85370	-13.61750	5.57910	C	61.82240	-0.44230	5.53240
H	54.22010	-15.01500	4.35670	C	65.51100	-2.68630	9.09130
H	52.39280	-13.97930	3.05940	C	66.71290	-2.00030	9.30640
H	50.84660	-7.75640	0.18310	C	66.85000	-0.69310	8.85920
H	52.44890	-6.27900	1.35680	C	65.81270	-0.06120	8.18650
H	58.05830	-9.36490	5.96610	C	64.61020	-0.74430	7.96380
H	58.29800	-7.03690	5.17490	N	65.42960	-4.07360	9.49770
H	56.45230	-5.91140	3.97500	N	61.37830	-4.50230	6.65760
H	50.51720	-12.74050	3.73680	C	59.99940	-4.94280	6.98820
H	49.93560	-11.05940	3.69010	C	65.58700	-4.31890	10.94990
H	56.99900	-10.69410	7.46260	H	65.34780	-6.74040	9.43000
H	55.23320	-10.83020	7.69090	H	63.71410	-8.13780	8.20760
H	49.97120	-12.03140	2.20040	H	61.88680	-7.10210	6.91040
H	56.19950	-12.27440	7.28010	H	60.34060	-0.87920	4.03400
N	54.09380	-6.96680	3.32830	H	61.94290	0.59800	5.20770
C	53.59060	-5.67740	3.86390	H	67.55240	-2.48770	9.81700
H	54.18460	-5.34100	4.72480	H	67.79210	-0.15970	9.02590

H	65.94620	0.96570	7.82590	N	53.43690	12.95500	-3.84450
H	60.01120	-5.86320	7.58770	C	52.05810	12.51450	-3.51390
H	59.42960	-4.18210	7.54110	C	57.64560	13.13840	0.44770
H	66.49300	-3.81690	11.31370	H	57.40650	10.71700	-1.07210
H	64.72750	-3.95310	11.54190	H	55.77280	9.31950	-2.29450
H	59.46520	-5.15430	6.05140	H	53.94550	10.35520	-3.59180
H	65.69370	-5.39710	11.13110	H	52.39920	16.57810	-6.46800
N	63.58800	-0.08970	7.17920	H	54.00150	18.05540	-5.29430
C	63.08480	1.19970	7.71490	H	59.61110	14.96960	-0.68510
H	63.67860	1.53600	8.57590	H	59.85070	17.29760	-1.47620
H	62.03190	1.14080	8.02680	H	58.00500	18.42330	-2.67620
H	63.16400	1.96090	6.92650	H	52.06980	11.59400	-2.91440
H	60.07690	-3.24330	4.71000	H	51.48830	13.27510	-2.96110
C	55.38940	13.19170	-2.32160	H	58.55180	13.64040	0.81140
C	55.18520	14.68640	-2.24460	H	56.78600	13.50430	1.03970
C	56.50730	15.39990	-2.07450	H	51.52380	12.30310	-4.45080
C	54.45360	15.19250	-3.46570	H	57.75240	12.06020	0.62880
C	56.46190	12.59010	-1.64740	N	55.64670	17.36760	-3.32290
C	56.58460	11.19560	-1.61870	C	55.14330	18.65710	-2.78730
C	55.66960	10.40980	-2.30600	H	55.73720	18.99360	-1.92620
C	54.63490	10.99240	-3.02510	H	54.09060	18.59840	-2.47520
C	54.48720	12.38540	-3.02970	H	55.22270	19.41850	-3.57560
C	53.56230	14.36130	-4.15880	H	52.13550	14.21410	-5.79220
C	52.82920	14.86170	-5.24280	C	45.74040	6.66530	-6.58010
C	52.98160	16.18690	-5.62730	C	45.53600	8.16000	-6.50300
C	54.63470	16.51340	-3.90130	C	46.85810	8.87350	-6.33300
C	53.88100	17.01520	-4.96980	C	44.80460	8.66610	-7.72430
C	57.56960	14.77100	-1.41090	C	46.81260	6.06370	-5.90590
C	58.77170	15.45710	-1.19560	C	46.93540	4.66920	-5.87720
C	58.90870	16.76420	-1.64290	C	46.02040	3.88340	-6.56440
C	57.87140	17.39630	-2.31570	C	44.98590	4.46600	-7.28360
C	56.66890	16.71320	-2.53830	C	44.83800	5.85900	-7.28810
N	57.48830	13.38360	-1.00440	C	43.91320	7.83500	-8.41730

C	43.18010	8.33530	-9.50140	C	37.95280	-1.04610	6.93860
C	43.33250	9.66030	-9.88570	C	36.98960	-1.91730	7.44800
C	44.98550	9.98690	-8.15980	C	38.14180	0.20510	7.52550
C	44.23190	10.48860	-9.22830	C	36.21490	-1.53690	8.54360
C	47.92040	8.24460	-5.66930	H	36.84040	-2.90320	6.98460
C	49.12250	8.93060	-5.45420	C	37.36760	0.58520	8.62210
C	49.25950	10.23780	-5.90130	H	38.90100	0.89180	7.12420
C	48.22220	10.86970	-6.57420	C	36.40420	-0.28560	9.13120
C	47.01970	10.18670	-6.79680	H	35.45510	-2.22330	8.94490
N	47.83910	6.85730	-5.26290	H	37.51700	1.57140	9.08510
N	43.78790	6.42870	-8.10300	H	35.79330	0.01400	9.99520
C	42.40890	5.98810	-7.77240	C	38.64220	11.38160	3.47540
C	47.99640	6.61200	-3.81060	C	37.67880	10.51040	3.98460
H	47.75730	4.19050	-5.33060	C	38.83100	12.63260	4.06220
H	46.12360	2.79320	-6.55290	C	36.90390	10.89070	5.08000
H	44.29630	3.82890	-7.85020	H	37.52960	9.52440	3.52110
H	42.75010	10.05180	-10.72650	C	38.05680	13.01280	5.15880
H	44.35240	11.52900	-9.55280	H	39.59040	13.31930	3.66120
H	49.96190	8.44330	-4.94360	C	37.09320	12.14200	5.66770
H	50.20150	10.77130	-5.73470	H	36.14410	10.20420	5.48100
H	48.35580	11.89680	-6.93470	H	38.20600	13.99920	5.62160
H	42.42060	5.06770	-7.17290	H	36.48210	12.44170	6.53150
H	41.83910	6.74880	-7.21950	C	48.29120	17.90820	7.73360
H	48.90250	7.11400	-3.44700	C	47.32770	17.03700	8.24290
H	47.13680	6.97790	-3.21870	C	48.47990	19.15940	8.32040
H	41.87480	5.77660	-8.70930	C	46.55270	17.41740	9.33840
H	48.10320	5.53380	-3.62950	H	47.17860	16.05090	7.77940
N	45.99750	10.84130	-7.58140	C	47.70550	19.53960	9.41690
C	45.49430	12.13080	-7.04570	H	49.23940	19.84600	7.91930
H	46.08800	12.46710	-6.18480	C	46.74190	18.66890	9.92580
H	44.44140	12.07180	-6.73380	H	45.79290	16.73110	9.73930
H	45.57350	12.89190	-7.83410	H	47.85490	20.52590	9.87960
H	42.48640	7.68760	-10.05080	H	46.13080	18.96850	10.78960

C	56.90330	12.62820	15.73170	C	47.14390	5.99540	11.21610
C	55.93970	11.75710	16.24080	C	46.18030	5.12430	11.72530
C	57.09210	13.87940	16.31860	C	47.33290	7.24650	11.80310
C	55.16490	12.13760	17.33650	C	45.40550	5.50480	12.82080
H	55.79050	10.77120	15.77740	H	46.03110	4.13830	11.26170
C	56.31790	14.25960	17.41510	C	46.55870	7.62680	12.89950
H	57.85170	14.56600	15.91750	H	48.09250	7.93300	11.40190
C	55.35430	13.38890	17.92400	C	45.59490	6.75610	13.40840
H	54.40500	11.45120	17.73760	H	44.64560	4.81850	13.22180
H	56.46750	15.24600	17.87800	H	46.70810	8.61300	13.36230
H	54.74320	13.68870	18.78790	H	44.98380	7.05590	14.27210
C	46.73870	-6.42650	14.38500	C	36.58030	-2.88910	0.27200
C	45.77510	-7.29760	14.89420	C	36.07350	-4.15670	-0.02220
C	46.92770	-5.17540	14.97200	C	34.90200	-4.28070	-0.76080
C	45.00030	-6.91730	15.98980	C	34.23470	-3.14590	-1.20980
H	45.62570	-8.28350	14.43080	C	35.90950	-1.75040	-0.17950
C	46.15330	-4.79520	16.06860	C	34.73980	-1.88290	-0.91980
H	47.68710	-4.48890	14.57090	H	36.59890	-5.05100	0.33090
C	45.18950	-5.66570	16.57740	H	34.50430	-5.27550	-0.98720
H	44.24020	-7.60350	16.39080	H	33.31090	-3.24710	-1.78870
H	46.30270	-3.80880	16.53140	H	36.30460	-0.75540	0.05310
H	44.57860	-5.36610	17.44110	H	34.21500	-0.98880	-1.27210
C	56.23270	0.45060	18.23610	C	44.83890	-1.95620	5.74870
C	55.26910	-0.42040	18.74530	C	45.14200	-2.92790	6.70540
C	56.42170	1.70170	18.82310	C	46.27130	-2.78620	7.50410
C	54.49430	-0.04000	19.84080	C	47.09960	-1.67870	7.35430
H	55.11990	-1.40640	18.28190	C	46.80060	-0.71180	6.40010
C	55.64730	2.08190	19.91950	C	45.67410	-0.84740	5.59600
H	57.18130	2.38830	18.42200	H	44.48680	-3.79740	6.82770
C	54.68370	1.21140	20.42830	H	46.50520	-3.54740	8.25550
H	53.73440	-0.72620	20.24190	H	47.98460	-1.56680	7.98930
H	55.79690	3.06820	20.38240	H	47.45100	0.16110	6.28260
H	54.07260	1.51100	21.29220	H	45.43820	-0.08450	4.84600

C	45.36630	-8.26930	7.71840	C	63.11880	-0.45950	17.04620
C	44.85960	-9.53730	7.42410	C	63.42210	-1.43130	18.00290
C	43.68800	-9.66100	6.68530	C	64.55140	-1.28940	18.80170
C	43.02060	-8.52620	6.23650	C	65.37980	-0.18210	18.65190
C	44.69530	-7.13060	7.26680	C	65.08060	0.78480	17.69790
C	43.52590	-7.26300	6.52650	C	63.95420	0.64930	16.89360
H	45.38490	-10.43150	7.77710	H	62.76680	-2.30060	18.12530
H	43.29010	-10.65590	6.45890	H	64.78520	-2.05080	19.55320
H	42.09680	-8.62720	5.65760	H	66.26460	-0.07010	19.28690
H	45.09040	-6.13560	7.49960	H	65.73100	1.65760	17.58020
H	43.00090	-6.36900	6.17410	H	63.71840	1.41210	16.14350
C	53.62480	-7.33680	13.19520	C	55.53070	10.78550	9.06500
C	53.92810	-8.30860	14.15180	C	55.02400	9.51750	8.77060
C	55.05740	-8.16680	14.95060	C	53.85240	9.39370	8.03200
C	55.88570	-7.05940	14.80100	C	53.18520	10.52860	7.58300
C	55.58650	-6.09260	13.84680	C	54.85970	11.92430	8.61350
C	54.46020	-6.22790	13.04260	C	53.69030	11.79170	7.87310
H	53.27280	-9.17800	14.27440	H	55.54930	8.62330	9.12370
H	55.29110	-8.92810	15.70210	H	53.45470	8.39880	7.80560
H	56.77040	-6.94740	15.43590	H	52.26120	10.42760	7.00410
H	56.23700	-5.21950	13.72930	H	55.25500	12.91920	8.84610
H	54.22420	-5.46520	12.29260	H	53.16530	12.68580	7.52080
C	54.86050	-1.39230	11.56940	C	63.78920	11.71800	14.54180
C	54.35370	-2.66020	11.27510	C	64.09260	10.74630	15.49840
C	53.18200	-2.78390	10.53640	C	65.22190	10.88810	16.29720
C	52.51480	-1.64920	10.08750	C	66.05020	11.99550	16.14750
C	54.18950	-0.25350	11.11790	C	65.75130	12.96250	15.19340
C	53.02000	-0.38600	10.37740	C	64.62470	12.82700	14.38920
H	54.87890	-3.55430	11.62810	H	63.43730	9.87700	15.62100
H	52.78430	-3.77870	10.31000	H	65.45560	10.12680	17.04870
H	51.59100	-1.75010	9.50850	H	66.93510	12.10750	16.78240
H	54.58460	0.74150	11.35060	H	66.40170	13.83540	15.07570
H	52.49490	0.50800	10.02510	H	64.38890	13.58990	13.63920

C	45.77150	4.15240	4.54950	C	55.17730	16.99850	6.54380
C	45.26480	2.88450	4.25500	C	55.48080	16.02680	7.50060
C	44.09320	2.76080	3.51640	C	56.61010	16.16880	8.29920
C	43.42600	3.89560	3.06740	C	57.43840	17.27610	8.14930
C	45.10060	5.29120	4.09790	C	57.13920	18.24290	7.19520
C	43.93110	5.15880	3.35740	C	56.01270	18.10730	6.39100
H	45.79010	1.99040	4.60820	H	54.82560	15.15720	7.62310
H	43.69550	1.76600	3.29000	H	56.84400	15.40760	9.05080
H	42.50200	3.79460	2.48850	H	58.32330	17.38840	8.78430
H	45.49580	6.28620	4.33060	H	57.78960	19.11600	7.07740
H	43.40610	6.05280	3.00510	H	55.77680	18.87020	5.64100
C	54.03000	5.08520	10.02630	C	37.26980	9.53880	-3.19110
C	54.33330	4.11340	10.98290	C	36.76310	8.27080	-3.48550
C	55.46260	4.25520	11.78170	C	35.59150	8.14710	-4.22430
C	56.29090	5.36250	11.63190	C	34.92430	9.28190	-4.67310
C	55.99190	6.32950	10.67780	C	36.59890	10.67760	-3.64280
C	54.86540	6.19390	9.87360	C	35.42940	10.54500	-4.38320
H	53.67790	3.24390	11.10530	H	37.28840	7.37660	-3.13240
H	55.69630	3.49390	12.53320	H	35.19380	7.15230	-4.45070
H	57.17580	5.47450	12.26690	H	34.00030	9.18090	-5.25220
H	56.64220	7.20230	10.56020	H	36.99410	11.67250	-3.41000
H	54.62950	6.95690	9.12360	H	34.90440	11.43900	-4.73550
C	46.91870	16.06480	1.06710	C	45.52830	10.47130	2.28540
C	46.41210	14.79660	0.77300	C	45.83160	9.49970	3.24210
C	45.24060	14.67270	0.03450	C	46.96090	9.64150	4.04080
C	44.57330	15.80760	-0.41460	C	47.78920	10.74870	3.89120
C	46.24770	17.20330	0.61560	C	47.49020	11.71570	2.93710
C	45.07820	17.07060	-0.12470	C	46.36370	11.58020	2.13280
H	46.93760	13.90240	1.12610	H	45.17620	8.63020	3.36450
H	44.84300	13.67780	-0.19180	H	47.19460	8.88020	4.79230
H	43.64940	15.70650	-0.99350	H	48.67410	10.86090	4.52620
H	46.64280	18.19840	0.84820	H	48.14050	12.58860	2.81930
H	44.55310	17.96480	-0.47700	H	46.12780	12.34300	1.38290

C	52.82070	-9.35030	5.58870	H	44.23960	-7.51060	10.04170
C	52.18130	-9.08020	6.56130	H	47.17560	-8.94130	5.81430
C	51.42560	-8.72710	7.70800	C	62.31470	-2.47310	9.43970
C	50.02960	-8.66600	7.55260	C	61.67540	-2.20310	10.41230
C	52.08500	-8.44280	8.90530	C	60.91960	-1.84980	11.55890
C	53.54240	-8.50400	9.09070	C	59.52360	-1.78870	11.40360
C	49.32820	-8.96390	6.29760	C	61.57900	-1.56570	12.75620
C	53.81600	-8.15980	10.37240	C	63.03640	-1.62680	12.94170
C	52.54420	-7.86510	11.04820	C	58.82220	-2.08670	10.14860
C	52.41460	-7.47630	12.35820	C	63.31000	-1.28250	14.22330
C	51.16360	-7.19170	12.97510	C	62.03820	-0.98790	14.89930
C	50.99900	-6.76740	14.35540	C	61.90850	-0.59910	16.20910
C	49.66120	-6.59070	14.58160	C	60.65760	-0.31460	16.82610
C	48.96350	-6.90060	13.34810	C	60.49280	0.10990	18.20640
C	47.59360	-6.84660	13.17510	C	59.15540	0.28660	18.43260
C	46.92260	-7.14280	11.99310	C	58.45750	-0.02340	17.19910
C	45.48790	-7.08650	11.82210	C	57.08780	0.03060	17.02600
C	45.21200	-7.44270	10.52660	C	56.41660	-0.26560	15.84400
C	46.47090	-7.72640	9.86920	C	54.98190	-0.20930	15.67300
C	46.60640	-8.13250	8.51190	C	54.70620	-0.56550	14.37750
C	47.81210	-8.39780	7.91310	C	55.96500	-0.84940	13.72020
C	47.99850	-8.80450	6.51520	C	56.10040	-1.25540	12.36280
N	49.92580	-7.26660	12.37430	C	57.30610	-1.52070	11.76400
N	47.50280	-7.54190	10.77230	C	57.49260	-1.92730	10.36610
N	49.10410	-8.32380	8.52160	N	59.41960	-0.38930	16.22530
N	51.49230	-8.05490	10.10410	N	56.99690	-0.66470	14.62340
Zn	49.51250	-7.80140	10.43980	N	58.59830	-1.44640	12.37260
H	54.24680	-8.78290	8.30010	N	60.98630	-1.17760	13.95500
H	49.83720	-9.25670	5.37950	Zn	59.00650	-0.92410	14.29080
H	54.78560	-8.09230	10.86490	H	63.74090	-1.90580	12.15100
H	51.82390	-6.62950	15.05260	H	59.33120	-2.37950	9.23060
H	49.17340	-6.27780	15.50230	H	64.27970	-1.21520	14.71580
H	44.78280	-6.80830	12.60240	H	61.31770	0.24770	18.90370

H	58.66740	0.59950	19.35330	H	64.95020	10.96260	12.21140
H	54.27680	0.06880	16.45340	H	61.98830	12.42530	16.39930
H	53.73380	-0.63340	13.89260	H	59.33780	12.77720	16.84880
H	56.66980	-2.06420	9.66530	H	54.94720	12.24640	13.94900
C	62.98510	9.70450	6.93520	H	54.40420	11.54420	11.38820
C	62.34590	9.97460	7.90780	H	57.34020	10.11350	7.16080
C	61.59000	10.32770	9.05460	C	54.37330	14.98420	-1.06250
C	60.19420	10.38880	8.89920	C	53.73400	15.25430	-0.08980
C	62.24940	10.61200	10.25180	C	52.97820	15.60740	1.05660
C	63.70700	10.55090	10.43730	C	51.58230	15.66840	0.90130
C	59.49260	10.09090	7.64430	C	53.63750	15.89180	2.25400
C	63.98040	10.89500	11.71890	C	55.09510	15.83080	2.43930
C	62.70870	11.18970	12.39480	C	50.88080	15.37040	-0.35350
C	62.57900	11.57850	13.70480	C	55.36860	16.17520	3.72100
C	61.32800	11.86300	14.32160	C	54.09680	16.46980	4.39680
C	61.16340	12.28750	15.70200	C	53.96710	16.85860	5.70680
C	59.82580	12.46420	15.92820	C	52.71620	17.14320	6.32360
C	59.12800	12.15420	14.69460	C	52.55140	17.56770	7.70410
C	57.75820	12.20820	14.52150	C	51.21390	17.74440	7.93020
C	57.08700	11.91210	13.33970	C	50.51610	17.43430	6.69660
C	55.65220	11.96850	13.16860	C	49.14620	17.48810	6.52360
C	55.37650	11.61210	11.87320	C	48.47520	17.19180	5.34170
C	56.63530	11.32840	11.21580	C	47.04030	17.24800	5.17070
C	56.77080	10.92230	9.85840	C	46.76440	16.89170	3.87530
C	57.97670	10.65700	9.25970	C	48.02340	16.60790	3.21790
C	58.16290	10.25040	7.86170	C	48.15890	16.20160	1.86060
N	60.09020	11.78830	13.72090	C	49.36460	15.93650	1.26180
N	57.66720	11.51290	12.11890	C	49.55100	15.52970	-0.13590
N	59.26870	10.73110	9.86810	N	51.47820	17.06840	5.72290
N	61.65670	11.00000	11.45060	N	49.05530	16.79250	4.12110
Zn	59.67690	11.25360	11.78640	N	50.65690	16.01060	1.87040
H	64.41140	10.27190	9.64660	N	53.04480	16.27990	3.45270
H	60.00160	9.79800	6.72620	Zn	51.06510	16.53330	3.78850

H	55.79950	15.55180	1.64870	N	43.39580	9.75320	-0.80560
H	51.38980	15.07760	-1.27160	Zn	41.41590	10.00680	-0.46990
H	56.33840	16.24270	4.21340	H	46.15030	9.02510	-2.60950
H	53.37630	17.70570	8.40110	H	41.74060	8.55130	-5.53010
H	50.72590	18.05740	8.85070	H	46.68910	9.71570	-0.04490
H	46.33520	17.52600	5.95110	H	43.72720	11.17860	4.14290
H	45.79220	16.82350	3.39040	H	41.07690	11.53050	4.59250
H	48.72820	15.39270	-0.83680	H	36.68630	10.99980	1.69260
C	44.72420	8.45790	-5.32090	H	36.14330	10.29770	-0.86800
C	44.08480	8.72790	-4.34830	H	39.07930	8.86670	-5.09530
C	43.32900	9.08100	-3.20160	C	53.22590	3.07160	2.41970
C	41.93310	9.14220	-3.35700	C	52.58650	3.34160	3.39230
C	43.98850	9.36520	-2.00430	C	51.83070	3.69470	4.53890
C	45.44590	9.30410	-1.81890	C	50.43480	3.75590	4.38360
C	41.23160	8.84430	-4.61200	C	52.49020	3.97900	5.73630
C	45.71940	9.64840	-0.53730	C	53.94760	3.91790	5.92160
C	44.44760	9.94300	0.13850	C	49.73340	3.45800	3.12860
C	44.31810	10.33180	1.44830	C	54.22120	4.26210	7.20340
C	43.06710	10.61640	2.06530	C	52.94930	4.55680	7.87920
C	42.90240	11.04090	3.44570	C	52.81980	4.94550	9.18910
C	41.56490	11.21750	3.67180	C	51.56880	5.23010	9.80610
C	40.86690	10.90760	2.43820	C	51.40400	5.65460	11.18650
C	39.49730	10.96170	2.26520	C	50.06660	5.83120	11.41250
C	38.82620	10.66540	1.08310	C	49.36860	5.52130	10.17910
C	37.39130	10.72180	0.91220	C	47.99900	5.57540	10.00600
C	37.11560	10.36560	-0.38310	C	47.32780	5.27920	8.82390
C	38.37440	10.08160	-1.04030	C	45.89300	5.33540	8.65300
C	38.50990	9.67560	-2.39780	C	45.61730	4.97930	7.35750
C	39.71560	9.41020	-2.99660	C	46.87610	4.69540	6.70030
C	39.90200	9.00370	-4.39440	C	47.01160	4.28930	5.34290
N	41.82920	10.54160	1.46450	C	48.21730	4.02400	4.74400
N	39.40630	10.26620	-0.13730	C	48.40370	3.61730	3.34620
N	41.00780	9.48450	-2.38810	N	50.33080	5.15540	9.20520

N	47.90800	4.87990	7.60330	C	40.87530	-1.20990	7.13500
N	49.50950	4.09820	5.35250	C	40.17750	-1.51990	5.90150
N	51.89750	4.36700	6.93510	C	38.80760	-1.46590	5.72830
Zn	49.91760	4.62050	7.27080	C	38.13640	-1.76220	4.54650
H	54.65200	3.63890	5.13110	C	36.70190	-1.70580	4.37540
H	50.24240	3.16500	2.21050	C	36.42600	-2.06210	3.08000
H	55.19080	4.32950	7.69590	C	37.68500	-2.34600	2.42280
H	52.22890	5.79230	11.88360	C	37.82030	-2.75190	1.06530
H	49.57860	6.14410	12.33320	C	39.02600	-3.01750	0.46660
H	45.18800	5.61350	9.43340	C	39.21240	-3.42390	-0.93120
H	44.64500	4.91140	6.87270	N	41.13960	-1.88600	4.92770
H	47.58100	3.48050	2.64520	N	38.71690	-2.16150	3.32580
C	44.03450	-3.96990	-1.85760	N	40.31830	-2.94320	1.07500
C	43.39520	-3.70000	-0.88500	N	42.70620	-2.67430	2.65760
C	42.63940	-3.34670	0.26140	Zn	40.72650	-2.42090	2.99310
C	41.24360	-3.28560	0.10610	H	45.46070	-3.40260	0.85360
C	43.29890	-3.06230	1.45880	H	41.05120	-3.87630	-2.06660
C	44.75650	-3.12360	1.64420	H	45.99960	-2.71180	3.41840
C	40.54200	-3.58340	-1.14870	H	43.03770	-1.24870	7.60600
C	45.03000	-2.77930	2.92590	H	40.38730	-0.89700	8.05560
C	43.75800	-2.48450	3.60170	H	35.99680	-1.42780	5.15580
C	43.62870	-2.09580	4.91160	H	35.45380	-2.13030	2.59520
C	42.37760	-1.81130	5.52860	H	38.38980	-3.56110	-1.63200
C	42.21280	-1.38670	6.90880				

Ph₂HPor-TATA

Koordinaten:

C	53.83690	-11.14280	4.32950	C	54.11690	-13.92470	4.34520
C	53.63230	-9.64810	4.40660	C	53.08220	-13.34220	3.62590
C	54.95450	-8.93460	4.57660	C	52.93460	-11.94910	3.62150
C	52.90100	-9.14200	3.18540	C	52.00970	-9.97320	2.49230
C	54.90910	-11.74440	5.00380	C	51.27660	-9.47280	1.40830
C	55.03170	-13.13890	5.03240	C	51.42900	-8.14780	1.02390

C	53.08200	-7.82130	2.74990	C	43.68800	-9.66100	6.68530
C	52.32840	-7.31940	1.68140	C	43.02060	-8.52620	6.23650
C	56.01680	-9.56350	5.24030	C	44.69530	-7.13060	7.26680
C	57.21880	-8.87740	5.45540	C	43.52590	-7.26300	6.52650
C	57.35600	-7.57020	5.00830	H	45.38490	-10.43150	7.77710
C	56.31880	-6.93830	4.33540	H	43.29010	-10.65590	6.45890
C	55.11610	-7.62150	4.11280	H	42.09680	-8.62720	5.65760
N	55.93560	-10.95090	5.64670	H	45.09040	-6.13560	7.49960
N	51.88430	-11.37950	2.80660	H	43.00090	-6.36900	6.17410
C	50.50540	-11.82010	3.13730	C	53.62480	-7.33680	13.19520
C	56.09270	-11.19610	7.09900	C	53.92810	-8.30860	14.15180
H	55.85370	-13.61750	5.57910	C	55.05740	-8.16680	14.95060
H	54.22010	-15.01500	4.35670	C	55.88570	-7.05940	14.80100
H	52.39280	-13.97930	3.05940	C	55.58650	-6.09260	13.84680
H	50.84660	-7.75640	0.18310	C	54.46020	-6.22790	13.04260
H	52.44890	-6.27900	1.35680	H	53.27280	-9.17800	14.27440
H	58.05830	-9.36490	5.96610	H	55.29110	-8.92810	15.70210
H	58.29800	-7.03690	5.17490	H	56.77040	-6.94740	15.43590
H	56.45230	-5.91140	3.97500	H	56.23700	-5.21950	13.72930
H	50.51720	-12.74050	3.73680	H	54.22420	-5.46520	12.29260
H	49.93560	-11.05940	3.69010	C	52.82070	-9.35030	5.58870
H	56.99900	-10.69410	7.46260	C	52.18130	-9.08020	6.56130
H	55.23320	-10.83020	7.69090	C	51.42560	-8.72710	7.70800
H	49.97120	-12.03140	2.20040	C	50.02960	-8.66600	7.55260
H	56.19950	-12.27440	7.28010	C	52.08500	-8.44280	8.90530
N	54.09380	-6.96680	3.32830	C	53.54240	-8.50400	9.09070
C	53.59060	-5.67740	3.86390	C	49.32820	-8.96390	6.29760
H	54.18460	-5.34100	4.72480	C	53.81600	-8.15980	10.37240
H	52.53790	-5.73630	4.17590	C	52.54420	-7.86510	11.04820
H	53.67000	-4.91610	3.07560	C	52.41460	-7.47630	12.35820
H	50.58290	-10.12040	0.85900	C	51.16360	-7.19170	12.97510
C	45.36630	-8.26930	7.71840	C	50.99900	-6.76740	14.35540
C	44.85960	-9.53730	7.42410	C	49.66120	-6.59070	14.58160

C	48.96350	-6.90060	13.34810	N	49.10410	-8.32380	8.52160
C	47.59360	-6.84660	13.17510	N	51.49230	-8.05490	10.10410
C	46.92260	-7.14280	11.99310	Zn	49.51250	-7.80140	10.43980
C	45.48790	-7.08650	11.82210	H	54.24680	-8.78290	8.30010
C	45.21200	-7.44270	10.52660	H	49.83720	-9.25670	5.37950
C	46.47090	-7.72640	9.86920	H	54.78560	-8.09230	10.86490
C	46.60640	-8.13250	8.51190	H	51.82390	-6.62950	15.05260
C	47.81210	-8.39780	7.91310	H	49.17340	-6.27780	15.50230
C	47.99850	-8.80450	6.51520	H	44.78280	-6.80830	12.60240
N	49.92580	-7.26660	12.37430	H	44.23960	-7.51060	10.04170
N	47.50280	-7.54190	10.77230	H	47.17560	-8.94130	5.81430

Ph₂HPor-TATA Anordnung

Koordinaten:

C	45.05080	-5.76250	-3.11680	N	47.14950	-5.57050	-1.79950
C	44.84640	-4.26780	-3.03960	N	43.09830	-5.99910	-4.63980
C	46.16850	-3.55430	-2.86970	C	41.71940	-6.43980	-4.30900
C	44.11500	-3.76170	-4.26100	C	47.30680	-5.81590	-0.34740
C	46.12310	-6.36390	-2.44240	C	44.03450	-3.96990	-1.85760
C	46.24580	-7.75870	-2.41380	H	47.06770	-8.23720	-1.86730
C	45.33070	-8.54450	-3.10110	H	45.43410	-9.63480	-3.08950
C	44.29630	-7.96190	-3.82030	H	43.60670	-8.59900	-4.38700
C	44.14840	-6.56870	-3.82470	H	42.06040	-2.37590	-7.26330
C	43.22350	-4.59290	-4.95390	H	43.66270	-0.89870	-6.08950
C	42.49060	-4.09250	-6.03810	H	49.27230	-3.98460	-1.48020
C	42.64300	-2.76750	-6.42250	H	49.51200	-1.65640	-2.27130
C	44.29610	-2.44090	-4.69660	H	47.66620	-0.53110	-3.47120
C	43.54220	-1.93920	-5.76490	H	41.73100	-7.36020	-3.70950
C	47.23080	-4.18320	-2.20590	H	41.14950	-5.67910	-3.75610
C	48.43280	-3.49710	-1.99080	H	48.21300	-5.31360	0.01620
C	48.56980	-2.18990	-2.43800	H	46.44720	-5.44990	0.24440
C	47.53260	-1.55810	-3.11090	H	41.18520	-6.65120	-5.24600
C	46.33010	-2.24100	-3.33340	H	47.41360	-6.89400	-0.16610

N	45.30780	-1.58650	-4.11800	H	51.25180	4.66540	-2.98580
C	44.80460	-0.29700	-3.58230	H	52.85410	6.14280	-1.81210
H	45.39840	0.03900	-2.72140	H	58.46350	3.05690	2.79700
H	43.75180	-0.35590	-3.27030	H	58.70320	5.38490	2.00590
H	44.88400	0.46400	-4.37080	H	56.85750	6.51050	0.80600
H	41.79670	-4.74010	-6.58730	H	50.92240	-0.31850	0.56780
C	54.24210	1.27890	1.16050	H	50.34080	1.36250	0.52110
C	54.03770	2.77360	1.23760	H	57.40420	1.72780	4.29370
C	55.35990	3.48720	1.40760	H	55.63850	1.59160	4.52200
C	53.30630	3.27970	0.01640	H	50.37650	0.39040	-0.96850
C	55.31430	0.67750	1.83480	H	56.60490	0.14750	4.11110
C	55.43710	-0.71700	1.86350	N	54.49920	5.45500	0.15930
C	54.52210	-1.50280	1.17610	C	53.99600	6.74450	0.69490
C	53.48760	-0.92020	0.45700	H	54.58970	7.08070	1.55580
C	53.33970	0.47270	0.45250	H	52.94310	6.68560	1.00680
C	52.41490	2.44870	-0.67650	H	54.07520	7.50570	-0.09320
C	51.68180	2.94890	-1.76060	H	50.98810	2.30140	-2.30980
C	51.83420	4.27400	-2.14500	C	64.00140	7.91200	5.67600
C	53.48720	4.60060	-0.41900	C	63.79690	9.40670	5.75310
C	52.73360	5.10240	-1.48750	C	65.11920	10.12020	5.92330
C	56.42210	2.85820	2.07120	C	63.06560	9.91280	4.53200
C	57.62420	3.54440	2.28650	C	65.07380	7.31050	6.35030
C	57.76120	4.85160	1.83930	C	65.19650	5.91580	6.37910
C	56.72390	5.48350	1.16650	C	64.28140	5.13000	5.69170
C	55.52150	4.80030	0.94390	C	63.24680	5.71260	4.97260
N	56.34080	1.47100	2.47770	C	63.09900	7.10560	4.96800
N	52.28960	1.04230	-0.36230	C	62.17410	9.08160	3.83900
C	50.91060	0.60180	-0.03160	C	61.44100	9.58200	2.75490
C	56.49810	1.22570	3.93000	C	61.59340	10.90700	2.37040
C	53.22590	3.07160	2.41970	C	63.24660	11.23350	4.09640
H	56.25900	-1.19560	2.41000	C	62.49280	11.73540	3.02800
H	54.62530	-2.59300	1.18760	C	66.18160	9.49130	6.58690
H	52.79800	-1.55730	-0.10950	C	67.38360	10.17740	6.80210

C	67.52060	11.48460	6.35480	C	55.03170	-13.13890	5.03240
C	66.48340	12.11650	5.68210	C	54.11690	-13.92470	4.34520
C	65.28090	11.43340	5.45950	C	53.08220	-13.34220	3.62590
N	66.10030	8.10390	6.99320	C	52.93460	-11.94910	3.62150
N	62.04890	7.67530	4.15320	C	52.00970	-9.97320	2.49230
C	60.67000	7.23470	4.48390	C	51.27660	-9.47280	1.40830
C	66.25740	7.85860	8.44560	C	51.42900	-8.14780	1.02390
C	62.98510	9.70450	6.93520	C	53.08200	-7.82130	2.74990
H	66.01830	5.43730	6.92570	C	52.32840	-7.31940	1.68140
H	64.38470	4.03990	5.70330	C	56.01680	-9.56350	5.24030
H	62.55740	5.07550	4.40590	C	57.21880	-8.87740	5.45540
H	61.01100	11.29850	1.52970	C	57.35600	-7.57020	5.00830
H	62.61330	12.77580	2.70340	C	56.31880	-6.93830	4.33540
H	68.22290	9.68990	7.31260	C	55.11610	-7.62150	4.11280
H	68.46260	12.01800	6.52160	N	55.93560	-10.95090	5.64670
H	66.61690	13.14340	5.32160	N	51.88430	-11.37950	2.80660
H	60.68160	6.31440	5.08340	C	50.50540	-11.82010	3.13730
H	60.10020	7.99540	5.03660	C	56.09270	-11.19610	7.09900
H	67.16370	8.36070	8.80930	C	52.82070	-9.35030	5.58870
H	65.39790	8.22460	9.03750	H	55.85370	-13.61750	5.57910
H	60.13580	7.02330	3.54700	H	54.22010	-15.01500	4.35670
H	66.36430	6.78050	8.62660	H	52.39280	-13.97930	3.05940
N	64.25860	12.08790	4.67490	H	50.84660	-7.75640	0.18310
C	63.75520	13.37740	5.21040	H	52.44890	-6.27900	1.35680
H	64.34910	13.71370	6.07150	H	58.05830	-9.36490	5.96610
H	62.70250	13.31860	5.52250	H	58.29800	-7.03690	5.17490
H	63.83460	14.13870	4.42220	H	56.45230	-5.91140	3.97500
H	60.74730	8.93440	2.20560	H	50.51720	-12.74050	3.73680
C	53.83690	-11.14280	4.32950	H	49.93560	-11.05940	3.69010
C	53.63230	-9.64810	4.40660	H	56.99900	-10.69410	7.46260
C	54.95450	-8.93460	4.57660	H	55.23320	-10.83020	7.69090
C	52.90100	-9.14200	3.18540	H	49.97120	-12.03140	2.20040
C	54.90910	-11.74440	5.00380	H	56.19950	-12.27440	7.28010

N	54.09380	-6.96680	3.32830	H	60.34060	-0.87920	4.03400
C	53.59060	-5.67740	3.86390	H	61.94290	0.59800	5.20770
H	54.18460	-5.34100	4.72480	H	67.55240	-2.48770	9.81700
H	52.53790	-5.73630	4.17590	H	67.79210	-0.15970	9.02590
H	53.67000	-4.91610	3.07560	H	65.94620	0.96570	7.82590
H	50.58290	-10.12040	0.85900	H	60.01120	-5.86320	7.58770
C	63.33080	-4.26560	8.18050	H	59.42960	-4.18210	7.54110
C	63.12650	-2.77090	8.25760	H	66.49300	-3.81690	11.31370
C	64.44880	-2.05750	8.42760	H	64.72750	-3.95310	11.54190
C	62.39500	-2.26480	7.03640	H	59.46520	-5.15430	6.05140
C	64.40310	-4.86720	8.85480	H	65.69370	-5.39710	11.13110
C	64.52590	-6.26180	8.88340	N	63.58800	-0.08970	7.17920
C	63.61090	-7.04760	8.19610	C	63.08480	1.19970	7.71490
C	62.57630	-6.46490	7.47700	H	63.67860	1.53600	8.57590
C	62.42860	-5.07200	7.47250	H	62.03190	1.14080	8.02680
C	61.50370	-3.09600	6.34330	H	63.16400	1.96090	6.92650
C	60.77060	-2.59560	5.25920	H	60.07690	-3.24330	4.71000
C	60.92300	-1.27050	4.87490	C	55.38940	13.19170	-2.32160
C	62.57600	-0.94410	6.60090	C	55.18520	14.68640	-2.24460
C	61.82240	-0.44230	5.53240	C	56.50730	15.39990	-2.07450
C	65.51100	-2.68630	9.09130	C	54.45360	15.19250	-3.46570
C	66.71290	-2.00030	9.30640	C	56.46190	12.59010	-1.64740
C	66.85000	-0.69310	8.85920	C	56.58460	11.19560	-1.61870
C	65.81270	-0.06120	8.18650	C	55.66960	10.40980	-2.30600
C	64.61020	-0.74430	7.96380	C	54.63490	10.99240	-3.02510
N	65.42960	-4.07360	9.49770	C	54.48720	12.38540	-3.02970
N	61.37830	-4.50230	6.65760	C	53.56230	14.36130	-4.15880
C	59.99940	-4.94280	6.98820	C	52.82920	14.86170	-5.24280
C	65.58700	-4.31890	10.94990	C	52.98160	16.18690	-5.62730
C	62.31470	-2.47310	9.43970	C	54.63470	16.51340	-3.90130
H	65.34780	-6.74040	9.43000	C	53.88100	17.01520	-4.96980
H	63.71410	-8.13780	8.20760	C	57.56960	14.77100	-1.41090
H	61.88680	-7.10210	6.91040	C	58.77170	15.45710	-1.19560

C	58.90870	16.76420	-1.64290	C	46.93540	4.66920	-5.87720
C	57.87140	17.39630	-2.31570	C	46.02040	3.88340	-6.56440
C	56.66890	16.71320	-2.53830	C	44.98590	4.46600	-7.28360
N	57.48830	13.38360	-1.00440	C	44.83800	5.85900	-7.28810
N	53.43690	12.95500	-3.84450	C	43.91320	7.83500	-8.41730
C	52.05810	12.51450	-3.51390	C	43.18010	8.33530	-9.50140
C	57.64560	13.13840	0.44770	C	43.33250	9.66030	-9.88570
C	54.37330	14.98420	-1.06250	C	44.98550	9.98690	-8.15980
H	57.40650	10.71700	-1.07210	C	44.23190	10.48860	-9.22830
H	55.77280	9.31950	-2.29450	C	47.92040	8.24460	-5.66930
H	53.94550	10.35520	-3.59180	C	49.12250	8.93060	-5.45420
H	52.39920	16.57810	-6.46800	C	49.25950	10.23780	-5.90130
H	54.00150	18.05540	-5.29430	C	48.22220	10.86970	-6.57420
H	59.61110	14.96960	-0.68510	C	47.01970	10.18670	-6.79680
H	59.85070	17.29760	-1.47620	N	47.83910	6.85730	-5.26290
H	58.00500	18.42330	-2.67620	N	43.78790	6.42870	-8.10300
H	52.06980	11.59400	-2.91440	C	42.40890	5.98810	-7.77240
H	51.48830	13.27510	-2.96110	C	47.99640	6.61200	-3.81060
H	58.55180	13.64040	0.81140	C	44.72420	8.45790	-5.32090
H	56.78600	13.50430	1.03970	H	47.75730	4.19050	-5.33060
H	51.52380	12.30310	-4.45080	H	46.12360	2.79320	-6.55290
H	57.75240	12.06020	0.62880	H	44.29630	3.82890	-7.85020
N	55.64670	17.36760	-3.32290	H	42.75010	10.05180	-10.72650
C	55.14330	18.65710	-2.78730	H	44.35240	11.52900	-9.55280
H	55.73720	18.99360	-1.92620	H	49.96190	8.44330	-4.94360
H	54.09060	18.59840	-2.47520	H	50.20150	10.77130	-5.73470
H	55.22270	19.41850	-3.57560	H	48.35580	11.89680	-6.93470
H	52.13550	14.21410	-5.79220	H	42.42060	5.06770	-7.17290
C	45.74040	6.66530	-6.58010	H	41.83910	6.74880	-7.21950
C	45.53600	8.16000	-6.50300	H	48.90250	7.11400	-3.44700
C	46.85810	8.87350	-6.33300	H	47.13680	6.97790	-3.21870
C	44.80460	8.66610	-7.72430	H	41.87480	5.77660	-8.70930
C	46.81260	6.06370	-5.90590	H	48.10320	5.53380	-3.62950

N	45.99750	10.84130	-7.58140	H	49.83720	-9.25670	5.37950
C	45.49430	12.13080	-7.04570	H	54.78560	-8.09230	10.86490
H	46.08800	12.46710	-6.18480	H	51.82390	-6.62950	15.05260
H	44.44140	12.07180	-6.73380	H	49.17340	-6.27780	15.50230
H	45.57350	12.89190	-7.83410	H	46.98310	-6.54660	14.03900
H	42.48640	7.68760	-10.05080	H	44.78280	-6.80830	12.60240
C	52.18130	-9.08020	6.56130	H	44.23960	-7.51060	10.04170
C	51.42560	-8.72710	7.70800	H	47.17560	-8.94130	5.81430
C	50.02960	-8.66600	7.55260	C	43.39520	-3.70000	-0.88500
C	52.08500	-8.44280	8.90530	C	42.63940	-3.34670	0.26140
C	53.54240	-8.50400	9.09070	C	41.24360	-3.28560	0.10610
C	49.32820	-8.96390	6.29760	C	43.29890	-3.06230	1.45880
C	53.81600	-8.15980	10.37240	C	44.75650	-3.12360	1.64420
C	52.54420	-7.86510	11.04820	C	40.54200	-3.58340	-1.14870
C	52.41460	-7.47630	12.35820	C	45.03000	-2.77930	2.92590
C	51.16360	-7.19170	12.97510	C	43.75800	-2.48450	3.60170
C	50.99900	-6.76740	14.35540	C	43.62870	-2.09580	4.91160
C	49.66120	-6.59070	14.58160	C	42.37760	-1.81130	5.52860
C	48.96350	-6.90060	13.34810	C	42.21280	-1.38670	6.90880
C	47.59360	-6.84660	13.17510	C	40.87530	-1.20990	7.13500
C	46.92260	-7.14280	11.99310	C	40.17750	-1.51990	5.90150
C	45.48790	-7.08650	11.82210	C	38.80760	-1.46590	5.72830
C	45.21200	-7.44270	10.52660	C	38.13640	-1.76220	4.54650
C	46.47090	-7.72640	9.86920	C	36.70190	-1.70580	4.37540
C	46.60640	-8.13250	8.51190	C	36.42600	-2.06210	3.08000
C	47.81210	-8.39780	7.91310	C	37.68500	-2.34600	2.42280
C	47.99850	-8.80450	6.51520	C	37.82030	-2.75190	1.06530
N	49.92580	-7.26660	12.37430	C	39.02600	-3.01750	0.46660
N	47.50280	-7.54190	10.77230	C	39.21240	-3.42390	-0.93120
N	49.10410	-8.32380	8.52160	N	41.13960	-1.88600	4.92770
N	51.49230	-8.05490	10.10410	N	38.71690	-2.16150	3.32580
Zn	49.51250	-7.80140	10.43980	N	40.31830	-2.94320	1.07500
H	54.24680	-8.78290	8.30010	N	42.70620	-2.67430	2.65760

Zn	40.72650	-2.42090	2.99310	N	58.59830	-1.44640	12.37260
H	45.46070	-3.40260	0.85360	N	60.98630	-1.17760	13.95500
H	41.05120	-3.87630	-2.06660	Zn	59.00650	-0.92410	14.29080
H	45.99960	-2.71180	3.41840	H	63.74090	-1.90580	12.15100
H	43.03770	-1.24870	7.60600	H	59.33120	-2.37950	9.23060
H	40.38730	-0.89700	8.05560	H	64.27970	-1.21520	14.71580
H	38.19720	-1.16600	6.59260	H	61.31770	0.24770	18.90370
H	35.99680	-1.42780	5.15580	H	58.66740	0.59950	19.35330
H	35.45380	-2.13030	2.59520	H	56.47720	0.33050	17.89010
H	38.38980	-3.56110	-1.63200	H	54.27680	0.06880	16.45340
C	61.67540	-2.20310	10.41230	H	53.73380	-0.63340	13.89260
C	60.91960	-1.84980	11.55890	H	56.66980	-2.06420	9.66530
C	59.52360	-1.78870	11.40360	C	62.34590	9.97460	7.90780
C	61.57900	-1.56570	12.75620	C	61.59000	10.32770	9.05460
C	63.03640	-1.62680	12.94170	C	60.19420	10.38880	8.89920
C	58.82220	-2.08670	10.14860	C	62.24940	10.61200	10.25180
C	63.31000	-1.28250	14.22330	C	63.70700	10.55090	10.43730
C	62.03820	-0.98790	14.89930	C	59.49260	10.09090	7.64430
C	61.90850	-0.59910	16.20910	C	63.98040	10.89500	11.71890
C	60.65760	-0.31460	16.82610	C	62.70870	11.18970	12.39480
C	60.49280	0.10990	18.20640	C	62.57900	11.57850	13.70480
C	59.15540	0.28660	18.43260	C	61.32800	11.86300	14.32160
C	58.45750	-0.02340	17.19910	C	61.16340	12.28750	15.70200
C	57.08780	0.03060	17.02600	C	59.82580	12.46420	15.92820
C	56.41660	-0.26560	15.84400	C	59.12800	12.15420	14.69460
C	54.98190	-0.20930	15.67300	C	57.75820	12.20820	14.52150
C	54.70620	-0.56550	14.37750	C	57.08700	11.91210	13.33970
C	55.96500	-0.84940	13.72020	C	55.65220	11.96850	13.16860
C	56.10040	-1.25540	12.36280	C	55.37650	11.61210	11.87320
C	57.30610	-1.52070	11.76400	C	56.63530	11.32840	11.21580
C	57.49260	-1.92730	10.36610	C	56.77080	10.92230	9.85840
N	59.41960	-0.38930	16.22530	C	57.97670	10.65700	9.25970
N	56.99690	-0.66470	14.62340	C	58.16290	10.25040	7.86170

N	60.09020	11.78830	13.72090	C	49.36460	15.93650	1.26180
N	57.66720	11.51290	12.11890	C	49.55100	15.52970	-0.13590
N	59.26870	10.73110	9.86810	N	51.47820	17.06840	5.72290
N	61.65670	11.00000	11.45060	N	49.05530	16.79250	4.12110
Zn	59.67690	11.25360	11.78640	N	50.65690	16.01060	1.87040
H	64.41140	10.27190	9.64660	N	53.04480	16.27990	3.45270
H	60.00160	9.79800	6.72620	Zn	51.06510	16.53330	3.78850
H	64.95020	10.96260	12.21140	H	55.79950	15.55180	1.64870
H	61.98830	12.42530	16.39930	H	51.38980	15.07760	-1.27160
H	59.33780	12.77720	16.84880	H	56.33840	16.24270	4.21340
H	57.14770	12.50820	15.38560	H	53.37630	17.70570	8.40110
H	54.94720	12.24640	13.94900	H	50.72590	18.05740	8.85070
H	54.40420	11.54420	11.38820	H	48.53560	17.78810	7.38760
H	57.34020	10.11350	7.16080	H	46.33520	17.52600	5.95110
C	53.73400	15.25430	-0.08980	H	45.79220	16.82350	3.39040
C	52.97820	15.60740	1.05660	H	48.72820	15.39270	-0.83680
C	51.58230	15.66840	0.90130	C	44.08480	8.72790	-4.34830
C	53.63750	15.89180	2.25400	C	43.32900	9.08100	-3.20160
C	55.09510	15.83080	2.43930	C	41.93310	9.14220	-3.35700
C	50.88080	15.37040	-0.35350	C	43.98850	9.36520	-2.00430
C	55.36860	16.17520	3.72100	C	45.44590	9.30410	-1.81890
C	54.09680	16.46980	4.39680	C	41.23160	8.84430	-4.61200
C	53.96710	16.85860	5.70680	C	45.71940	9.64840	-0.53730
C	52.71620	17.14320	6.32360	C	44.44760	9.94300	0.13850
C	52.55140	17.56770	7.70410	C	44.31810	10.33180	1.44830
C	51.21390	17.74440	7.93020	C	43.06710	10.61640	2.06530
C	50.51610	17.43430	6.69660	C	42.90240	11.04090	3.44570
C	49.14620	17.48810	6.52360	C	41.56490	11.21750	3.67180
C	48.47520	17.19180	5.34170	C	40.86690	10.90760	2.43820
C	47.04030	17.24800	5.17070	C	39.49730	10.96170	2.26520
C	46.76440	16.89170	3.87530	C	38.82620	10.66540	1.08310
C	48.02340	16.60790	3.21790	C	37.39130	10.72180	0.91220
C	48.15890	16.20160	1.86060	C	37.11560	10.36560	-0.38310

C	38.37440	10.08160	-1.04030	C	45.89300	5.33540	8.65300
C	38.50990	9.67560	-2.39780	C	45.61730	4.97930	7.35750
C	39.71560	9.41020	-2.99660	C	46.87610	4.69540	6.70030
C	39.90200	9.00370	-4.39440	C	47.01160	4.28930	5.34290
N	41.82920	10.54160	1.46450	C	48.21730	4.02400	4.74400
N	39.40630	10.26620	-0.13730	C	48.40370	3.61730	3.34620
N	41.00780	9.48450	-2.38810	N	50.33080	5.15540	9.20520
N	43.39580	9.75320	-0.80560	N	47.90800	4.87990	7.60330
Zn	41.41590	10.00680	-0.46990	N	49.50950	4.09820	5.35250
H	46.15030	9.02510	-2.60950	N	51.89750	4.36700	6.93510
H	41.74060	8.55130	-5.53010	Zn	49.91760	4.62050	7.27080
H	46.68910	9.71570	-0.04490	H	54.65200	3.63890	5.13110
H	43.72720	11.17860	4.14290	H	50.24240	3.16500	2.21050
H	41.07690	11.53050	4.59250	H	55.19080	4.32950	7.69590
H	38.88680	11.26140	3.12930	H	52.22890	5.79230	11.88360
H	36.68630	10.99980	1.69260	H	49.57860	6.14410	12.33320
H	36.14330	10.29770	-0.86800	H	47.38850	5.87530	10.87010
H	39.07930	8.86670	-5.09530	H	45.18800	5.61350	9.43340
C	52.58650	3.34160	3.39230	H	44.64500	4.91140	6.87270
C	51.83070	3.69470	4.53890	H	47.58100	3.48050	2.64520
C	50.43480	3.75590	4.38360	C	63.78920	11.71800	14.54180
C	52.49020	3.97900	5.73630	C	64.09260	10.74630	15.49840
C	53.94760	3.91790	5.92160	C	65.22190	10.88810	16.29720
C	49.73340	3.45800	3.12860	C	66.05020	11.99550	16.14750
C	54.22120	4.26210	7.20340	C	65.75130	12.96250	15.19340
C	52.94930	4.55680	7.87920	C	64.62470	12.82700	14.38920
C	52.81980	4.94550	9.18910	H	63.43730	9.87700	15.62100
C	51.56880	5.23010	9.80610	H	65.45560	10.12680	17.04870
C	51.40400	5.65460	11.18650	H	66.93510	12.10750	16.78240
C	50.06660	5.83120	11.41250	H	66.40170	13.83540	15.07570
C	49.36860	5.52130	10.17910	H	64.38890	13.58990	13.63920
C	47.99900	5.57540	10.00600	C	63.11880	-0.45950	17.04620
C	47.32780	5.27920	8.82390	C	63.42210	-1.43130	18.00290

C	64.55140	-1.28940	18.80170	C	43.68800	-9.66100	6.68530
C	65.37980	-0.18210	18.65190	C	43.02060	-8.52620	6.23650
C	65.08060	0.78480	17.69790	C	44.69530	-7.13060	7.26680
C	63.95420	0.64930	16.89360	C	43.52590	-7.26300	6.52650
H	62.76680	-2.30060	18.12530	H	45.38490	-10.43150	7.77710
H	64.78520	-2.05080	19.55320	H	43.29010	-10.65590	6.45890
H	66.26460	-0.07010	19.28690	H	42.09680	-8.62720	5.65760
H	65.73100	1.65760	17.58020	H	45.09040	-6.13560	7.49960
H	63.71840	1.41210	16.14350	H	43.00090	-6.36900	6.17410
C	54.86050	-1.39230	11.56940	C	44.83890	-1.95620	5.74870
C	54.35370	-2.66020	11.27510	C	45.14200	-2.92790	6.70540
C	53.18200	-2.78390	10.53640	C	46.27130	-2.78620	7.50410
C	52.51480	-1.64920	10.08750	C	47.09960	-1.67870	7.35430
C	54.18950	-0.25350	11.11790	C	46.80060	-0.71180	6.40010
C	53.02000	-0.38600	10.37740	C	45.67410	-0.84740	5.59600
H	54.87890	-3.55430	11.62810	H	44.48680	-3.79740	6.82770
H	52.78430	-3.77870	10.31000	H	46.50520	-3.54740	8.25550
H	51.59100	-1.75010	9.50850	H	47.98460	-1.56680	7.98930
H	54.58460	0.74150	11.35060	H	47.45100	0.16110	6.28260
H	52.49490	0.50800	10.02510	H	45.43820	-0.08450	4.84600
C	53.62480	-7.33680	13.19520	C	36.58030	-2.88910	0.27200
C	53.92810	-8.30860	14.15180	C	36.07350	-4.15670	-0.02220
C	55.05740	-8.16680	14.95060	C	34.90200	-4.28070	-0.76080
C	55.88570	-7.05940	14.80100	C	34.23470	-3.14590	-1.20980
C	55.58650	-6.09260	13.84680	C	35.90950	-1.75040	-0.17950
C	54.46020	-6.22790	13.04260	C	34.73980	-1.88290	-0.91980
H	53.27280	-9.17800	14.27440	H	36.59890	-5.05100	0.33090
H	55.29110	-8.92810	15.70210	H	34.50430	-5.27550	-0.98720
H	56.77040	-6.94740	15.43590	H	33.31090	-3.24710	-1.78870
H	56.23700	-5.21950	13.72930	H	36.30460	-0.75540	0.05310
H	54.22420	-5.46520	12.29260	H	34.21500	-0.98880	-1.27210
C	45.36630	-8.26930	7.71840	C	37.26980	9.53880	-3.19110
C	44.85960	-9.53730	7.42410	C	36.76310	8.27080	-3.48550

C	35.59150	8.14710	-4.22430	C	45.24060	14.67270	0.03450
C	34.92430	9.28190	-4.67310	C	44.57330	15.80760	-0.41460
C	36.59890	10.67760	-3.64280	C	46.24770	17.20330	0.61560
C	35.42940	10.54500	-4.38320	C	45.07820	17.07060	-0.12470
H	37.28840	7.37660	-3.13240	H	46.93760	13.90240	1.12610
H	35.19380	7.15230	-4.45070	H	44.84300	13.67780	-0.19180
H	34.00030	9.18090	-5.25220	H	43.64940	15.70650	-0.99350
H	36.99410	11.67250	-3.41000	H	46.64280	18.19840	0.84820
H	34.90440	11.43900	-4.73550	H	44.55310	17.96480	-0.47700
C	45.52830	10.47130	2.28540	C	54.03000	5.08520	10.02630
C	45.83160	9.49970	3.24210	C	54.33330	4.11340	10.98290
C	46.96090	9.64150	4.04080	C	55.46260	4.25520	11.78170
C	47.78920	10.74870	3.89120	C	56.29090	5.36250	11.63190
C	47.49020	11.71570	2.93710	C	55.99190	6.32950	10.67780
C	46.36370	11.58020	2.13280	C	54.86540	6.19390	9.87360
H	45.17620	8.63020	3.36450	H	53.67790	3.24390	11.10530
H	47.19460	8.88020	4.79230	H	55.69630	3.49390	12.53320
H	48.67410	10.86090	4.52620	H	57.17580	5.47450	12.26690
H	48.14050	12.58860	2.81930	H	56.64220	7.20230	10.56020
H	46.12780	12.34300	1.38290	H	54.62950	6.95690	9.12360
C	55.17730	16.99850	6.54380	C	45.77150	4.15240	4.54950
C	55.48080	16.02680	7.50060	C	45.26480	2.88450	4.25500
C	56.61010	16.16880	8.29920	C	44.09320	2.76080	3.51640
C	57.43840	17.27610	8.14930	C	43.42600	3.89560	3.06740
C	57.13920	18.24290	7.19520	C	45.10060	5.29120	4.09790
C	56.01270	18.10730	6.39100	C	43.93110	5.15880	3.35740
H	54.82560	15.15720	7.62310	H	45.79010	1.99040	4.60820
H	56.84400	15.40760	9.05080	H	43.69550	1.76600	3.29000
H	58.32330	17.38840	8.78430	H	42.50200	3.79460	2.48850
H	57.78960	19.11600	7.07740	H	45.49580	6.28620	4.33060
H	55.77680	18.87020	5.64100	H	43.40610	6.05280	3.00510
C	46.91870	16.06480	1.06710	C	55.53070	10.78550	9.06500
C	46.41210	14.79660	0.77300	C	55.02400	9.51750	8.77060

C	53.85240	9.39370	8.03200	H	53.45470	8.39880	7.80560
C	53.18520	10.52860	7.58300	H	52.26120	10.42760	7.00410
C	54.85970	11.92430	8.61350	H	55.25500	12.91920	8.84610
C	53.69030	11.79170	7.87310	H	53.16530	12.68580	7.52080
H	55.54930	8.62330	9.12370				

Die Rechnungen der zinkporphyrinsubstituierten Propyl-TATA-Plattformen ohne Ethinylspacer und mit Ethinylspacer aus Abb. 3.14 in Kapitel 3.2 erfolgte auf dichtefunktionalem Niveau (marij-PBE/SV(P))^[113] mit dem Programm Turbomole.^[114,115]

ohne Ethinylspacer

$E_{\text{HF}} = -4011.600760253$, Punktgruppe C_1 , NImag = 0

Koordinaten:

C	-0.1041557	0.6648888	-1.7263521	N	2.6190366	4.5238211	0.1152794
C	1.8192601	0.3042863	-0.1958189	C	3.7120591	6.3810302	0.9510620
C	-0.9173497	0.1688160	-2.8304054	C	4.4543379	5.2759514	1.3026164
N	0.0072052	2.0350175	-1.8384299	H	-1.1008520	-0.8803287	-3.0773035
C	-0.7641185	2.4284501	-2.9141919	H	-1.9068888	1.2695505	-4.4908890
C	-1.3100005	1.2617678	-3.5684070	H	2.9595221	-1.6406499	0.1524386
N	2.2107919	1.6218831	-0.0834775	H	4.9494329	-0.0143184	0.9692278
C	2.9228442	-0.5502753	0.2256938	H	-1.7566950	3.8987216	-4.1050312
C	3.4780965	1.6338823	0.4649095	H	-1.6735214	6.5666467	-3.7640590
C	3.9492791	0.2769829	0.6197058	H	-0.2203398	8.2137713	-2.1392851
C	-1.0502085	3.7586834	-3.2709651	H	5.1402323	2.6076954	1.3895301
C	-0.5576446	4.9265778	-2.6617788	H	1.7201808	7.7944371	-0.3267975
C	-0.9396367	6.2859052	-2.9961138	H	3.9251853	7.4371313	1.1665415
C	-0.2093277	7.1156937	-2.1752075	H	5.3952163	5.2433666	1.8690930
C	0.6357276	6.2616511	-1.3604512	Zn	1.2621737	3.2898524	-0.8100019
C	4.1732594	2.7807938	0.8897257	C	0.5577988	-0.1251894	-0.7283329
C	3.7559545	4.1189729	0.7743048	C	2.5261023	-4.1959132	1.6244826
C	2.5768298	5.8977447	0.1861537	C	1.9741442	-4.4135084	0.3578169
C	1.6279147	6.7056280	-0.4671056	C	0.9895535	-3.5219328	-0.1351342
N	0.3857634	4.9421591	-1.6618304	C	0.6302906	-2.3818490	0.6269966

C	1.1834429	-2.1883642	1.9186380	H	2.5628941	-3.0045001	3.4202621
C	2.1252238	-3.1199985	2.4209835	H	-1.5006898	-4.5505626	-3.2003533
C	-0.2363681	-1.3102716	-0.0089933	H	-3.7303232	-3.5314454	-3.5015166
C	-1.2726660	-2.0101655	-0.8697169	H	-4.4676745	-1.6215073	-2.1194540
C	-2.5657515	-1.4517338	-1.0356568	H	-0.3774821	0.8224292	4.2197770
C	-0.8927223	-3.1549618	-1.6144006	H	-2.4680093	2.0076261	3.6498165
C	-1.7750735	-3.6811670	-2.5900315	H	-3.7152112	1.4844991	1.5834860
C	-3.0394506	-3.1058642	-2.7551161	H	0.6212706	-4.4279101	-3.3239807
C	-3.4576001	-2.0240821	-1.9757958	H	1.9978748	-4.6965437	-2.2430741
C	-0.9613438	-0.5468018	1.1015032	H	0.6880091	-6.5097737	-1.0261370
C	-0.3165711	-0.3224773	2.3465458	H	-0.6909043	-6.2396385	-2.1047594
C	-0.8616233	0.6149798	3.2573114	H	2.7224922	-0.9001221	3.5527390
C	-2.0520894	1.2746504	2.9391774	H	1.6435612	0.4670476	3.8545206
C	-2.7524411	0.9898691	1.7635436	H	0.2128877	-0.9942153	5.3764560
C	-2.2215224	0.0541209	0.8426278	H	1.3046241	-2.3604545	5.0877956
N	0.3633898	-3.7357676	-1.3739844	H	1.8864948	-1.2075178	7.2590043
C	0.8879115	-4.7445739	-2.2922388	H	3.2454941	-1.0357987	6.0989831
C	0.4195012	-6.1944535	-2.0580379	H	2.1382186	0.3445642	6.3939220
N	-2.9184533	-0.2968630	-0.3205093	H	0.6831871	-8.2027663	-2.9029002
N	0.8474374	-1.0397197	2.6513206	H	0.7456354	-6.8855858	-4.1201141
C	1.6687366	-0.6423680	3.7938946	H	2.1402876	-7.1626700	-3.0261305
C	1.2720265	-1.2501364	5.1523590	H	-3.8637346	1.5542201	-0.4983676
C	2.1815601	-0.7628512	6.2840200	H	-4.1239695	0.4465051	-1.8509513
C	1.0278512	-7.1607356	-3.0783502	H	-5.6351311	-0.9903307	-0.3781544
C	-4.0761618	0.4908422	-0.7413190	H	-5.3687798	0.1234357	0.9748020
C	-5.4299247	0.0757720	-0.1350293	H	-7.5472002	0.6509902	-0.1932278
C	-6.5758376	0.9590437	-0.6370048	H	-6.4113213	2.0288947	-0.3747559
H	3.2767503	-4.9039775	2.0126419	H	-6.6801253	0.9018757	-1.7444067
H	2.2919402	-5.2904843	-0.2198717				

mit Ethinylspacer

$E_{HF} = -4087.643585119$, Punktgruppe

C_1 , NImag = 0

Koordinaten:	H	6.4501845	7.8251324	-2.0462157			
C	-0.0252459	2.4995012	-1.4167825	H	7.2945728	5.6947689	-0.5546010
C	2.1422487	1.8624212	-0.2841760	Zn	2.2405475	4.5860131	-1.7620470
C	-1.4077676	2.2468075	-1.7751189	C	0.7811985	1.6188240	-0.6361348
N	0.3854248	3.7020408	-1.9398997	C	0.1855419	0.4087875	-0.1739307
C	-0.6941979	4.2253478	-2.6226785	C	-0.3249713	-0.6366312	0.2291624
C	-1.8227063	3.3212639	-2.5255959	C	2.4917000	-4.2982201	1.7278493
N	2.8690872	2.9734951	-0.6376961	C	1.9315070	-4.4168497	0.4522224
C	2.9608099	0.9627243	0.5064179	C	0.7552684	-3.6919435	0.1354356
C	4.1281658	2.8117572	-0.0953757	C	0.1762388	-2.8575948	1.1222545
C	4.1959862	1.5550611	0.6235590	C	0.7289555	-2.7717928	2.4232789
C	-0.7066995	5.4492114	-3.3120452	C	1.9073388	-3.5027367	2.7187756
C	0.3542618	6.3621945	-3.4381271	C	-0.9354833	-1.8976175	0.7240279
C	0.2967642	7.6182055	-4.1624466	C	-1.7797880	-2.5084398	-0.3850567
C	1.5357336	8.2028420	-4.0389652	C	-3.1217288	-2.0855832	-0.5438973
C	2.3457581	7.3014194	-3.2401957	C	-1.1619530	-3.3522347	-1.3396890
C	5.1903666	3.7227275	-0.2172689	C	-1.8942713	-3.7420394	-2.4886515
C	5.1807655	4.9497794	-0.9025122	C	-3.2074748	-3.2917266	-2.6545328
C	4.4978011	6.6717877	-2.1086706	C	-3.8360884	-2.4845744	-1.7009917
C	3.6857045	7.5229424	-2.8780646	C	-1.8086854	-1.5813582	1.9302768
N	1.6054977	6.1945015	-2.8900083	C	-1.2180198	-1.5263950	3.2159046
N	4.0985933	5.4647037	-1.5792921	C	-1.9783077	-1.0244079	4.3013252
C	5.8808867	6.9320106	-1.7541098	C	-3.2924976	-0.5995751	4.0836837
C	6.3056994	5.8604895	-1.0035902	C	-3.8938379	-0.6796876	2.8237112
H	-1.9754245	1.3544598	-1.4832384	C	-3.1504243	-1.1787183	1.7254014
H	-2.8086948	3.4923286	-2.9787251	N	0.1646597	-3.7712788	-1.1375532
H	2.6225266	0.0010070	0.9119517	C	0.8852773	-4.4289447	-2.2260826
H	5.0821524	1.1756569	1.1504191	C	0.6979460	-5.9542021	-2.3299256
H	-1.6523256	5.7224394	-3.8072859	N	-3.7095050	-1.2660472	0.4373377
H	-0.5840723	7.9999401	-4.6966642	N	0.1109480	-1.9538259	3.3855231
H	1.8784946	9.1618514	-4.4509419	C	0.7995425	-1.6784488	4.6447987
H	6.1340994	3.4426286	0.2777218	C	0.5936428	-2.7188054	5.7619961
H	4.1463981	8.4581633	-3.2343661	C	1.3544305	-2.3495007	7.0381422

C	1.4855494	-6.5507531	-3.4998521	H	1.8834180	-1.5744930	4.4214403
C	-5.0063975	-0.6458623	0.1732273	H	0.4721427	-0.6762551	4.9957433
C	-6.2409603	-1.5079573	0.4993678	H	-0.4931262	-2.8162976	5.9790618
C	-7.5500727	-0.7788817	0.1850559	H	0.9189773	-3.7190328	5.3991606
H	3.4063592	-4.8657305	1.9663342	H	1.1968787	-3.1074346	7.8357646
H	2.4089939	-5.0810275	-0.2788224	H	2.4507757	-2.2793608	6.8547018
H	2.3666157	-3.4716491	3.7147494	H	1.0222579	-1.3657586	7.4406762
H	-1.4582327	-4.4013719	-3.2495147	H	1.3426234	-7.6511985	-3.5632316
H	-3.7705293	-3.5993977	-3.5511096	H	1.1640638	-6.1146323	-4.4728385
H	-4.8793398	-2.1858668	-1.8623160	H	2.5779804	-6.3601679	-3.3959758
H	-1.5626942	-0.9713213	5.3152363	H	-5.0478505	0.3053816	0.7458512
H	-3.8777088	-0.2102032	4.9329241	H	-5.0267431	-0.3485449	-0.8977103
H	-4.9385050	-0.3637104	2.7121746	H	-6.1867211	-2.4601074	-0.0727181
H	0.5739828	-3.9449578	-3.1770020	H	-6.2137280	-1.7996721	1.5727254
H	1.9640631	-4.1881357	-2.1104150	H	-8.4320408	-1.4110202	0.4257116
H	1.0123101	-6.4309273	-1.3748674	H	-7.6429963	0.1635578	0.7710406
H	-0.3846435	-6.1864306	-2.4396800	H	-7.6172581	-0.5068358	-0.8929191

Die Rechnungen der SERS-Spektren von Ethinyl-TATA,^[171] ZnPor^[115] und Benzol^[171] aus Abb. 6.5 in Kapitel 6.2.2 wurden auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31++G(d,p)) mit Gaussian03^[173] durchgeführt.

Ethinyl-TATA:

$E_{\text{HF}} = -1011.6698417$, Punktgruppe C_3 , NImag = 0

Koordinaten:

C	-0.000136	-0.000011	0.330296	C	0.454228	3.656567	-0.680756
C	-1.432482	-0.090573	-0.174984	C	1.841709	3.714800	-0.818536
C	-2.028371	-1.344685	-0.366739	C	2.635115	2.574942	-0.681725
C	-3.394149	-1.434534	-0.680255	C	2.024148	1.350402	-0.367168
C	-4.138522	-0.262045	-0.816721	C	0.794510	-1.194725	-0.175686
C	-3.548204	0.995046	-0.679645	C	2.178550	-1.083793	-0.367014
C	-2.181975	1.078336	-0.366088	C	2.939164	-2.221448	-0.681689
C	0.637252	1.285815	-0.175248	C	2.295806	-3.452108	-0.819767
C	-0.150827	2.428993	-0.366485	C	0.911992	-3.569340	-0.682818

C 0.156935 -2.428064 -0.367859	H 2.882217 -4.333893 -1.061128
N -1.537534 2.311847 -0.238705	H 0.421551 -4.528868 -0.821408
N 2.770295 0.175754 -0.239128	H -2.081545 3.129957 -0.471989
N -1.233413 -2.486978 -0.239801	H 3.750739 0.237851 -0.472730
H -3.861178 -2.405743 -0.818298	H -1.669763 -3.366922 -0.474302
H -5.195685 -0.329000 -1.056733	C 0.000552 -0.000440 1.819435
H -4.134198 1.899569 -0.817092	C 0.001561 -0.001175 3.031459
H -0.153384 4.546678 -0.818463	C 0.003282 -0.002286 4.492677
H 2.312169 4.663690 -1.059276	H 0.822875 0.609345 4.886581
H 3.711335 2.629890 -0.820208	H -0.935703 0.400823 4.888672
H 4.013789 -2.140215 -0.819706	H 0.124189 -1.017905 4.886237

ZnPor:

$E_{HF} = -2767.6712152$, Punktgruppe C_s , NImag = 0

Koordinaten:

C 0.542828 -3.028731 0.000000	C 3.028326 0.542697 0.000000
C -0.131254 -4.309345 0.000001	C 4.308694 -0.131466 0.000001
C -1.472668 -4.052208 0.000000	C 4.051450 -1.472909 0.000001
C -1.625386 -2.613193 0.000000	C 2.612514 -1.625582 0.000001
N -0.387533 -2.018927 0.000000	N 2.018323 -0.387620 0.000000
C -2.844872 -1.929224 0.000000	C 1.928765 -2.845130 0.000001
C -3.028199 -0.543255 0.000000	H 0.363888 -5.271826 0.000001
C -4.308657 0.131084 -0.000001	H -2.288808 -4.763194 0.000000
C -4.051342 1.472424 -0.000001	H -3.744173 -2.538208 0.000000
C -2.612252 1.625075 -0.000001	H -5.271098 -0.364130 -0.000001
N -2.018202 0.386986 0.000000	H -4.762060 2.288801 -0.000001
C -1.928944 2.844840 -0.000001	H -2.538709 3.743609 -0.000001
C -0.542980 3.028954 0.000000	H -0.363345 5.271827 -0.000001
C 0.131508 4.309203 -0.000001	H 2.289217 4.762404 0.000000
C 1.472864 4.051658 0.000000	H 3.743760 2.538016 0.000000
C 1.625270 2.612560 0.000000	H 5.271283 0.363455 0.000001
N 0.387086 2.018826 0.000000	H 4.762484 -2.289007 0.000001
C 2.844666 1.928720 0.000000	H 2.538029 -3.744245 0.000001

Zn 0.000001 0.000900 0.000000

Benzol

$E_{\text{HF}} = -232.26845$, Punktgruppe C_s , NImag = 0

Koordinaten:

C	0.000000	1.398366	0.000000	H	0.000000	2.484767	0.000000
C	1.211020	0.699183	0.000000	H	2.151872	1.242384	0.000000
C	1.211020	-0.699183	0.000000	H	2.151872	-1.242384	0.000000
C	0.000000	-1.398366	0.000000	H	0.000000	-2.484767	0.000000
C	-1.211020	-0.699183	0.000000	H	-2.151872	-1.242384	0.000000
C	-1.211020	0.699183	0.000000	H	-2.151872	1.242384	0.000000

Die Rechnungen zur Bestimmung des HOMO-LUMO-Gaps des Ethinylzinkporphinderivats, der Propyl-TATA und der ZnPor-PropylTATA aus Kapitel 6.3 wurden auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31G*)^[179,180,181,182] durchgeführt.^[115]

Ethinylzinkporphinderivat

$E_{\text{HF}} = -2843.7293718$, Punktgruppe C_{2v} , NImag = 0

Koordinaten:

C	0.00000	2.79890	1.58970	C	0.00000	-2.53210	-3.14330
C	0.00000	3.48280	2.86160	C	0.00000	-1.25290	-2.47150
C	0.00000	2.51990	3.82740	N	0.00000	-1.43520	-1.11330
C	0.00000	1.24520	3.14810	C	0.00000	0.00000	-3.12560
N	0.00000	1.44110	1.78820	C	0.00000	1.25290	-2.47150
C	0.00000	0.00000	3.77640	C	0.00000	2.53210	-3.14330
C	0.00000	-1.24520	3.14810	C	0.00000	3.48680	-2.17160
C	0.00000	-2.51990	3.82740	C	0.00000	2.79690	-0.90410
C	0.00000	-3.48280	2.86160	N	0.00000	1.43520	-1.11330
C	0.00000	-2.79890	1.58970	C	0.00000	3.42190	0.34060
N	0.00000	-1.44110	1.78820	H	0.00000	4.55810	2.98870
C	0.00000	-3.42190	0.34060	H	0.00000	2.65050	4.90230
C	0.00000	-2.79690	-0.90410	H	0.00000	0.00000	4.86280
C	0.00000	-3.48680	-2.17160	H	0.00000	-2.65050	4.90230

H	0.00000	-4.55810	2.98870	H	0.00000	4.50830	0.33780
H	0.00000	-4.50830	0.33780	Zn	0.00000	0.00000	0.33920
H	0.00000	-4.56280	-2.29280	C	0.00000	0.00000	-4.55450
H	0.00000	-2.66420	-4.21580	C	0.00000	0.00000	-5.76590
H	0.00000	2.66420	-4.21580	H	0.00000	0.00000	-6.83210
H	0.00000	4.56280	-2.29280				

Propyl-TATA

$E_{HF} = -1249.2018045$, Punktgruppe C_3 , NImag = 0

Koordinaten:

C	-2.45870	0.01400	0.22590	H	0.00000	5.27030	0.04320
N	-2.43070	1.40340	0.28780	H	2.13130	4.10080	0.09860
C	-1.24150	2.12230	0.22550	H	-4.61700	-0.20460	0.09860
C	0.00000	1.41390	0.23770	H	-4.56420	-2.63510	0.04320
C	0.00000	0.00000	0.25540	H	-2.48560	-3.89600	0.09580
C	-1.22440	-0.70690	0.23770	H	4.56420	-2.63510	0.04320
C	-1.21720	-2.13630	0.22550	H	4.61690	-0.20460	0.09580
N	-0.00000	-2.80680	0.28780	H	2.48570	-3.89620	0.09860
C	1.21720	-2.13630	0.22590	C	3.70540	2.13910	0.43710
C	1.22440	-0.70690	0.23770	H	4.37160	1.52070	1.04180
C	-1.22090	3.52210	0.15450	H	3.50340	3.02520	1.04200
C	0.00000	4.18690	0.11670	C	-3.70520	2.13940	0.43710
C	1.22100	3.52220	0.15560	H	-4.37160	1.52140	1.04200
C	1.24150	2.12230	0.22590	H	-3.50280	3.02550	1.04180
N	2.43070	1.40340	0.28780	C	-0.00020	-4.27850	0.43710
C	2.45870	0.01400	0.22550	H	0.86820	-4.54660	1.04200
C	-3.66080	-0.70370	0.15560	H	-0.86880	-4.54630	1.04180
C	-3.62590	-2.09340	0.11670	C	-4.36890	2.52270	-0.89220
C	-2.43980	-2.81840	0.15450	H	-3.67550	3.13420	-1.48220
C	2.43980	-2.81850	0.15560	H	-4.55380	1.61630	-1.48140
C	3.62590	-2.09340	0.11670	C	-5.68090	3.28190	-0.66800
C	3.66070	-0.70370	0.15450	H	-5.51770	4.21070	-0.10860
H	-2.13120	4.10060	0.09580	H	-6.14110	3.54750	-1.62430

H	-6.40440	2.67820	-0.10750	C	-0.00030	-5.04490	-0.89220
C	4.36920	2.52220	-0.89220	H	-0.87660	-4.75020	-1.48220
H	4.55210	1.61600	-1.48220	H	0.87720	-4.75190	-1.48140
H	3.67670	3.13560	-1.48140	C	-0.00180	-6.56080	-0.66800
C	5.68270	3.27880	-0.66800	H	-0.88770	-6.88380	-0.10860
H	6.40540	2.67310	-0.10860	H	-0.00170	-7.09220	-1.62430
H	6.14280	3.54460	-1.62430	H	0.88280	-6.88550	-0.10750
H	5.52160	4.20730	-0.10750				

ZnPor-PropylTATA:

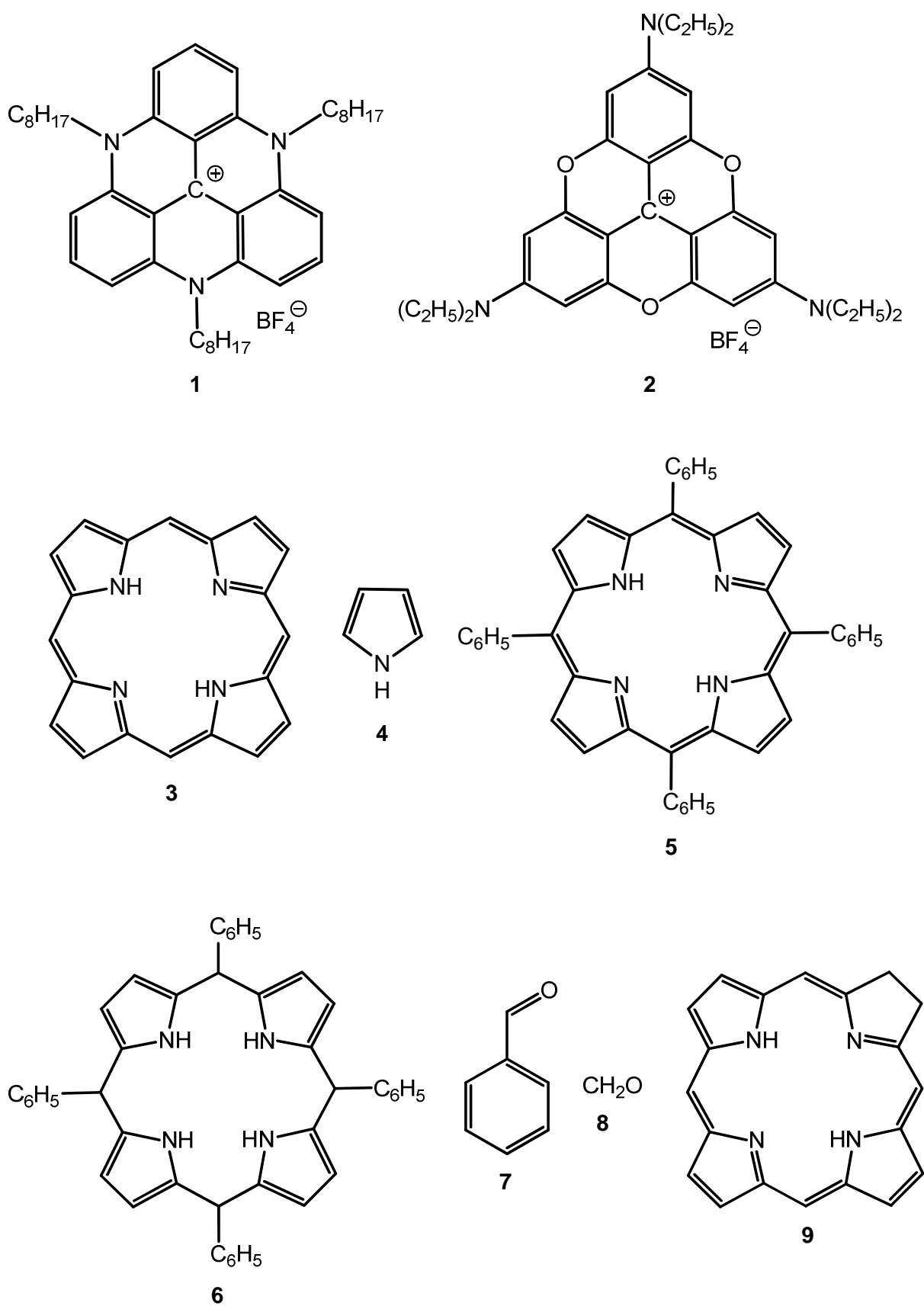
 $E_{HF} = -4092.4812235$, Punktgruppe C_1 , NImag = 0

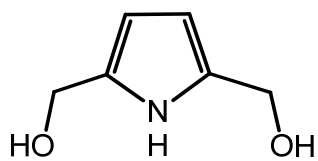
Koordinaten:

C	-1.76710	1.26480	-0.02800	C	-8.06740	-2.50600	-0.01660
C	-1.76720	-1.23980	-0.02830	C	-7.10180	-3.46900	-0.02000
C	-1.09500	2.54300	-0.02850	H	-0.02160	2.67020	-0.02970
N	-3.12590	1.44800	-0.02640	H	-1.94650	4.57470	-0.02670
C	-3.33430	2.80940	-0.02540	H	-0.02270	-2.65000	-0.02890
C	-2.06670	3.49850	-0.02700	H	-1.94800	-4.54950	-0.02890
N	-3.12630	-1.42210	-0.02760	H	-4.57650	4.52170	-0.02120
C	-1.09570	-2.51860	-0.02880	H	-7.22650	4.57230	-0.01320
C	-3.33540	-2.78340	-0.02770	H	-9.14140	2.66430	-0.00860
C	-2.06830	-3.47320	-0.02870	H	-4.57840	-4.49500	-0.02650
C	-4.57970	3.43520	-0.02200	H	-9.10320	0.01430	-0.01120
C	-5.82830	2.81270	-0.01880	H	-9.14250	-2.63580	-0.01360
C	-7.10020	3.49670	-0.01440	H	-7.22850	-4.54450	-0.02050
C	-8.06630	2.53410	-0.01210	Zn	-4.57870	0.01320	-0.02410
C	-7.38750	1.25900	-0.01510	C	-1.10990	0.01250	-0.02820
C	-4.58120	-3.40850	-0.02600	C	0.31660	0.01230	-0.02430
C	-5.82950	-2.78560	-0.02290	C	1.53200	0.01050	-0.01750
C	-7.38810	-1.23120	-0.01740	C	3.97620	-4.17540	0.19320
C	-8.01680	0.01410	-0.01440	C	3.85500	-3.45720	1.37710
N	-6.02750	1.45450	-0.01910	C	3.61660	-2.07070	1.32470
N	-6.02820	-1.42730	-0.02130	C	3.49690	-1.44280	0.07160

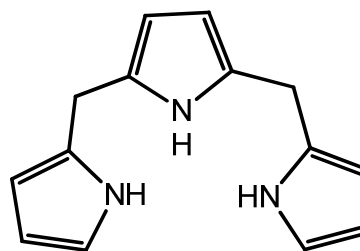
C	3.66080	-2.17180	-1.12040	H	4.14870	-0.02340	-4.55430
C	3.89890	-3.55770	-1.04960	H	4.35870	2.41250	-4.60640
C	3.02000	-0.00140	0.00370	H	4.13980	3.75860	-2.57610
C	3.50180	0.76280	1.22620	H	2.74320	-1.33240	4.43590
C	3.66660	2.15700	1.14690	H	2.73680	-2.88030	3.62800
C	3.62580	0.09040	2.45520	H	5.25300	-2.99910	3.83100
C	3.87750	0.83510	3.62260	H	5.25920	-1.44920	4.64320
C	4.00420	2.21650	3.53840	H	2.87480	-3.17210	-3.38490
C	3.91810	2.88680	2.32360	H	2.91970	-1.69680	-4.31770
C	3.54310	0.66040	-1.26070	H	5.44440	-1.82080	-4.39060
C	3.71190	-0.11100	-2.42450	H	5.39530	-3.30430	-3.46350
C	4.00670	0.53560	-3.63940	H	5.61580	-3.81270	-5.91030
C	4.13080	1.91960	-3.66490	H	4.06770	-4.42650	-5.31240
C	4.00140	2.68780	-2.51370	H	4.12190	-2.92770	-6.25090
C	3.70730	2.05700	-1.29060	H	5.35410	-3.31620	6.31790
N	3.47900	-1.30650	2.49520	H	3.84530	-2.41320	6.51580
C	3.34040	-1.98100	3.78690	H	3.83710	-3.98000	5.69420
C	4.65920	-2.35320	4.48800	H	2.91800	4.52290	-1.05770
N	3.55540	2.79400	-0.10230	H	2.88940	4.59440	0.68750
N	3.56660	-1.50710	-2.35440	H	5.41260	4.71070	0.72640
C	3.48580	-2.28730	-3.59030	H	5.44210	4.63880	-1.02160
C	4.83580	-2.71150	-4.19630	H	5.63850	7.01500	-0.23680
C	4.65040	-3.51370	-5.48850	H	4.13360	6.80820	-1.14370
C	4.41050	-3.05420	5.82770	H	4.09870	6.87940	0.62400
C	3.48940	4.25500	-0.16310				
C	4.84480	4.98460	-0.17020				
C	4.66920	6.50530	-0.23540				
H	4.16160	-5.24530	0.24090				
H	3.95770	-3.97520	2.32090				
H	4.03490	-4.15110	-1.94350				
H	3.98360	0.35330	4.58500				
H	4.19880	2.78570	4.44360				
H	4.05500	3.95940	2.30260				

10.4 Molekülindex

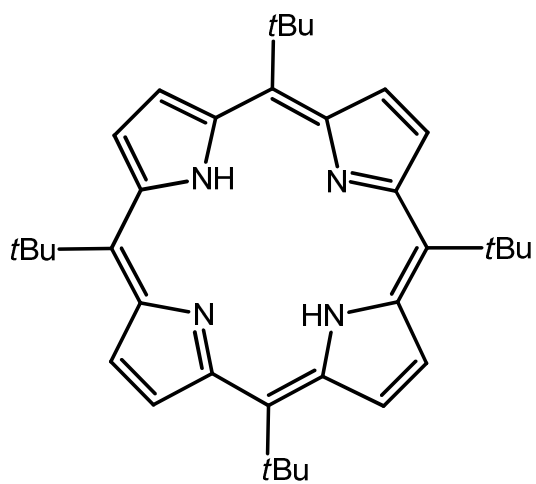




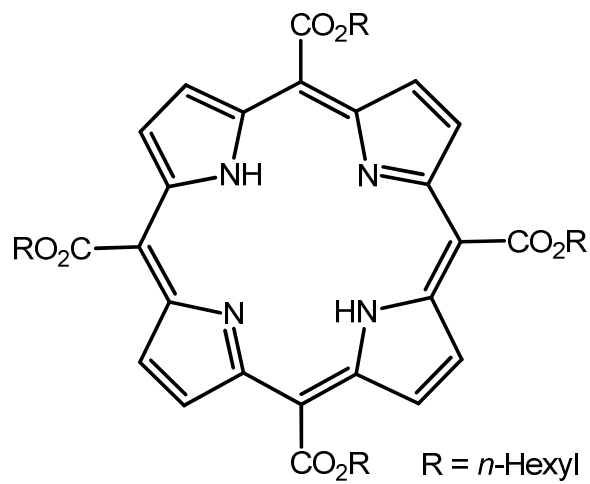
10



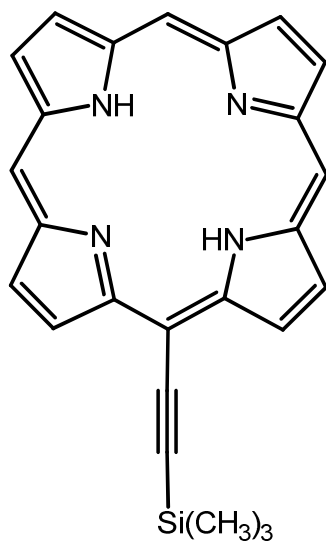
11



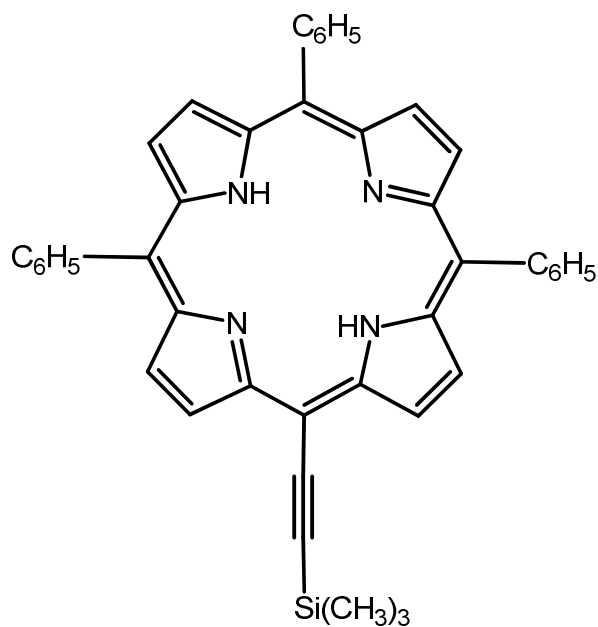
12



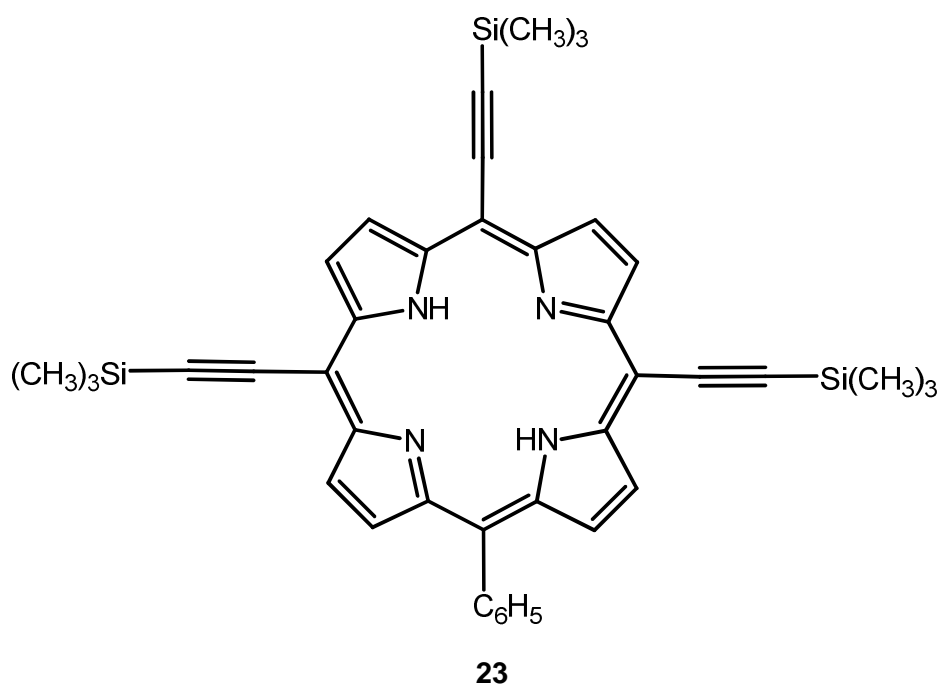
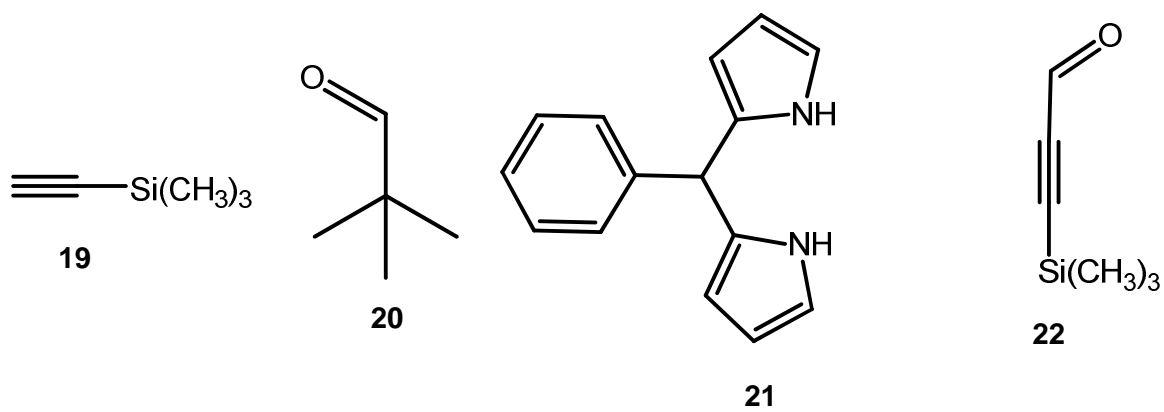
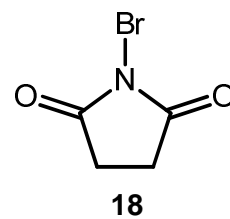
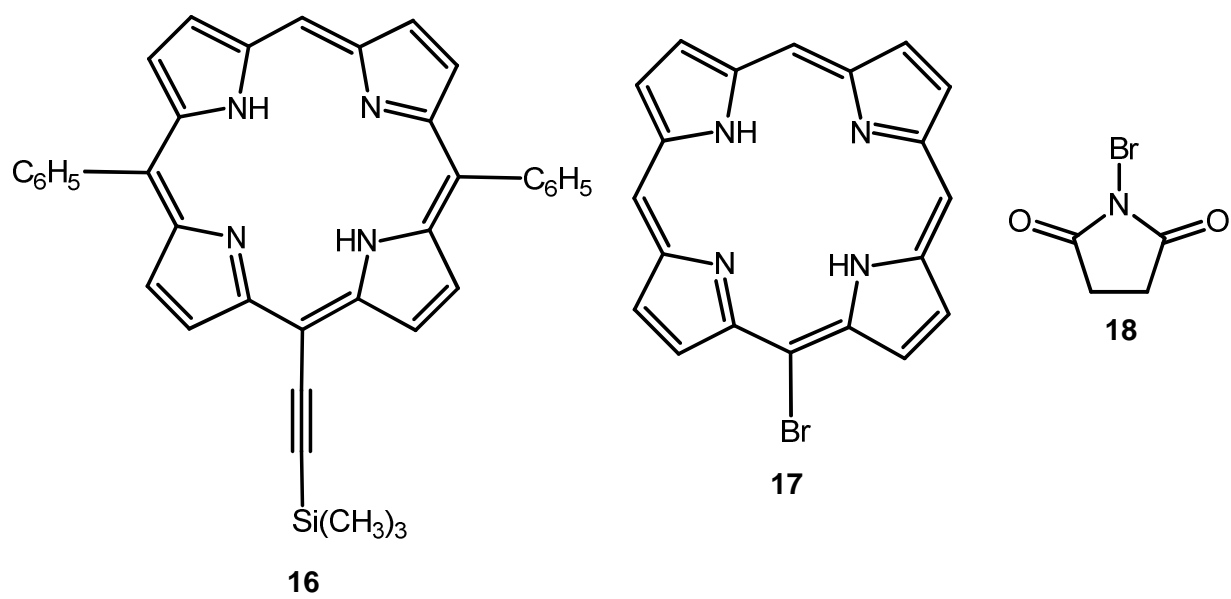
13

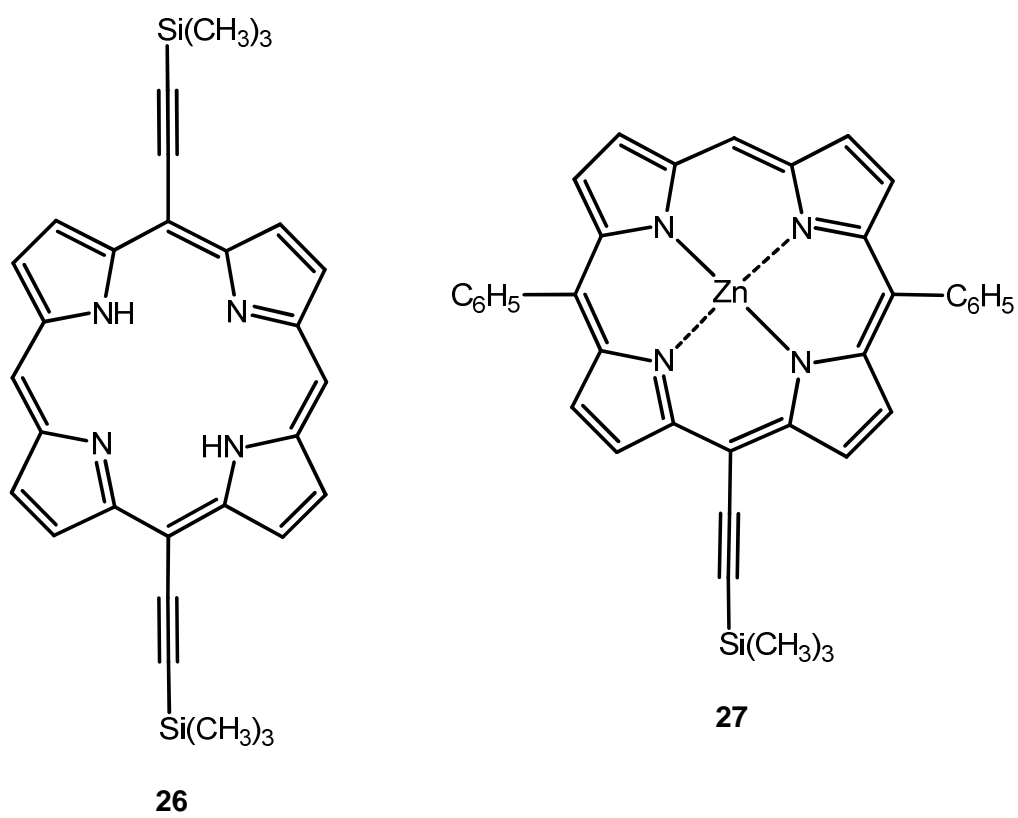
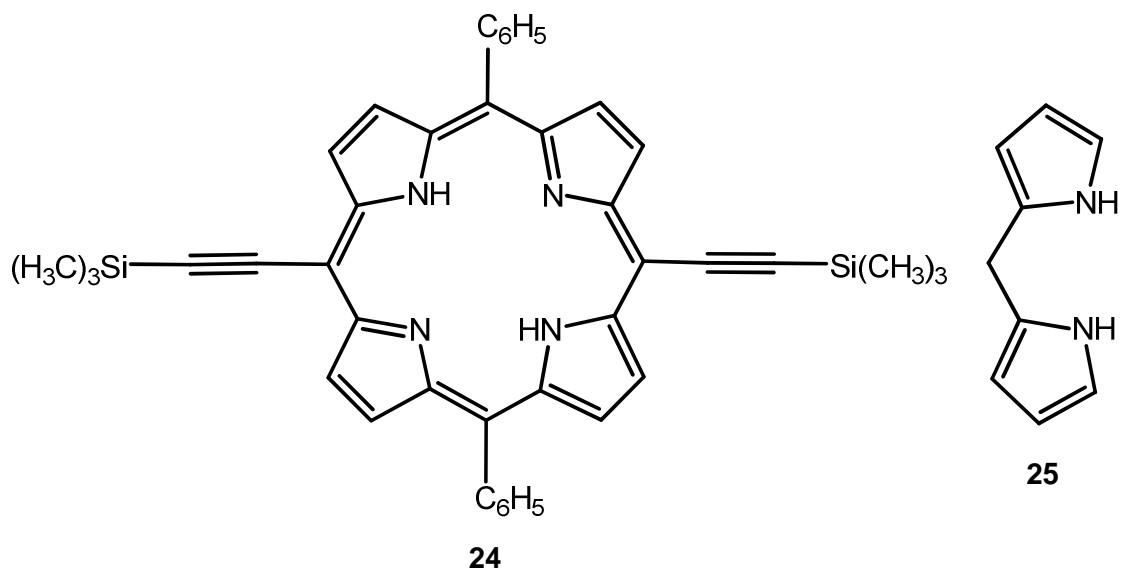


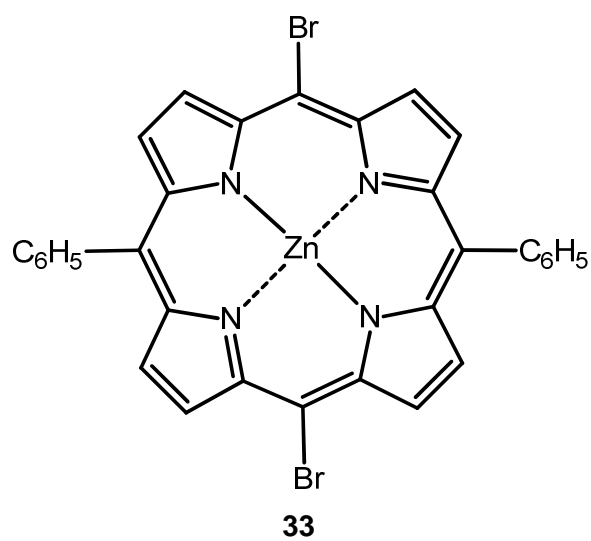
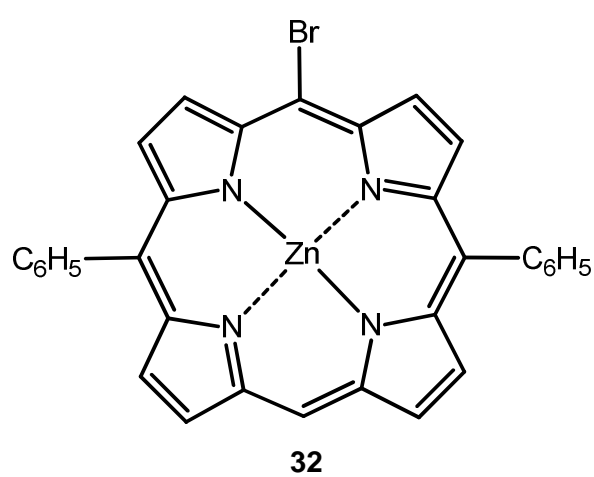
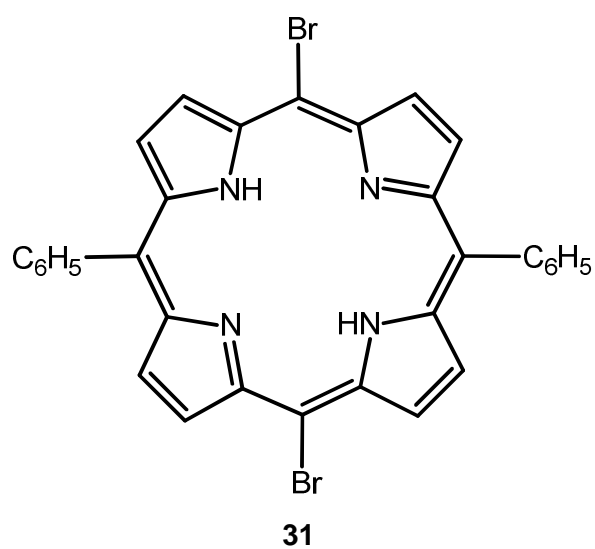
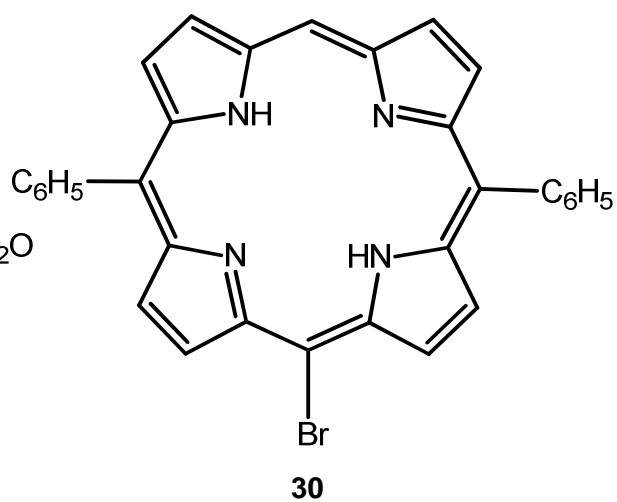
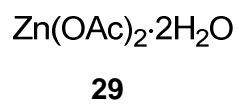
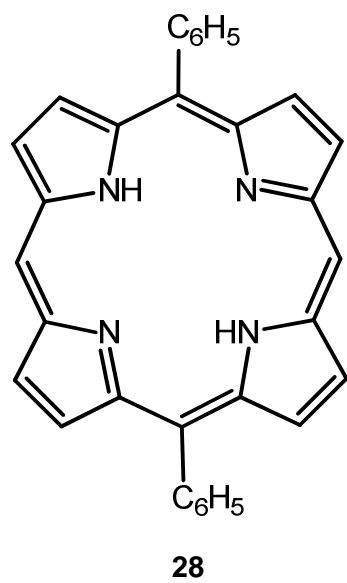
14

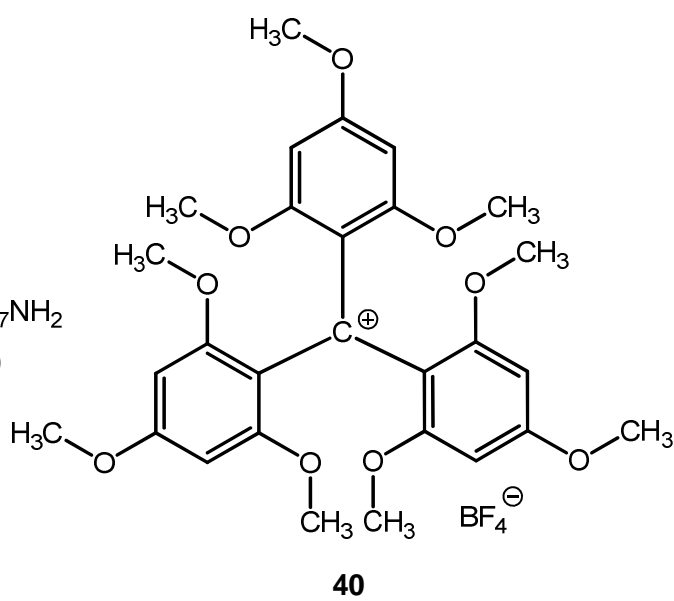
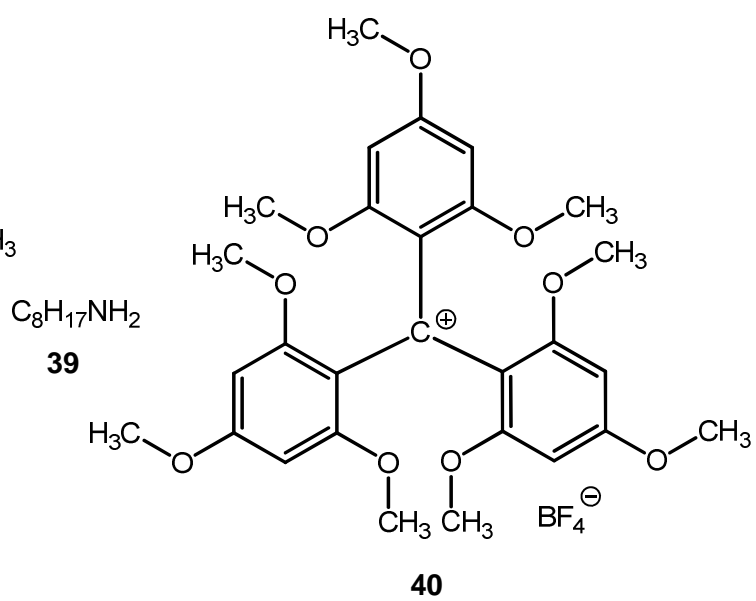
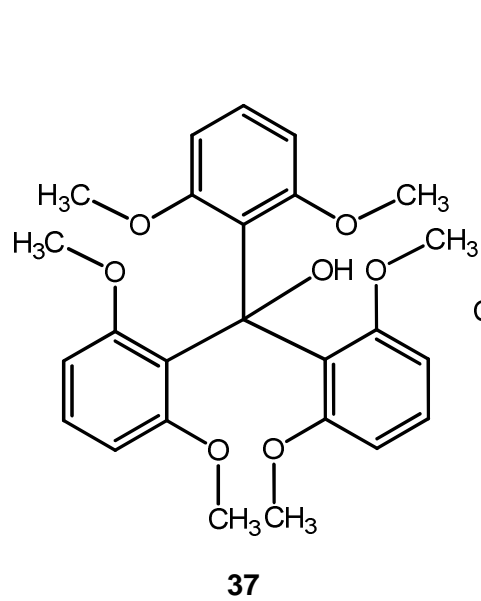
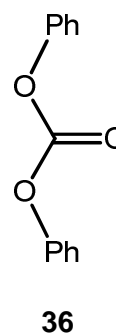
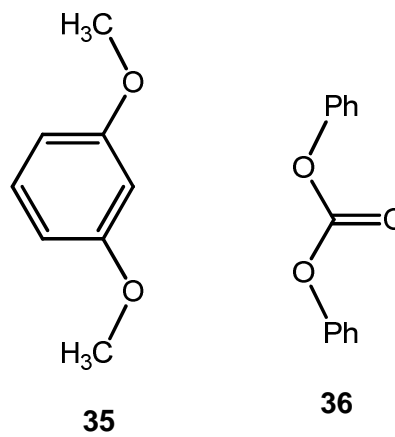
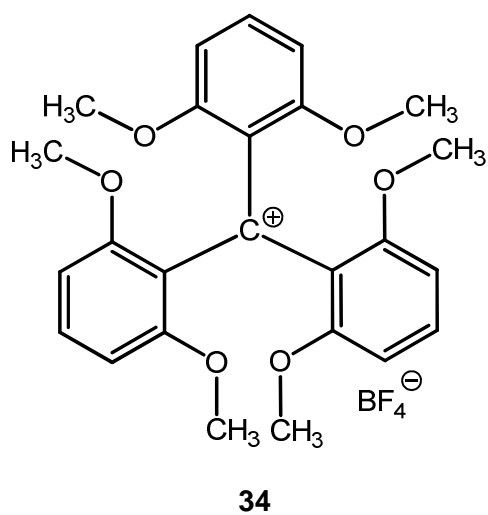
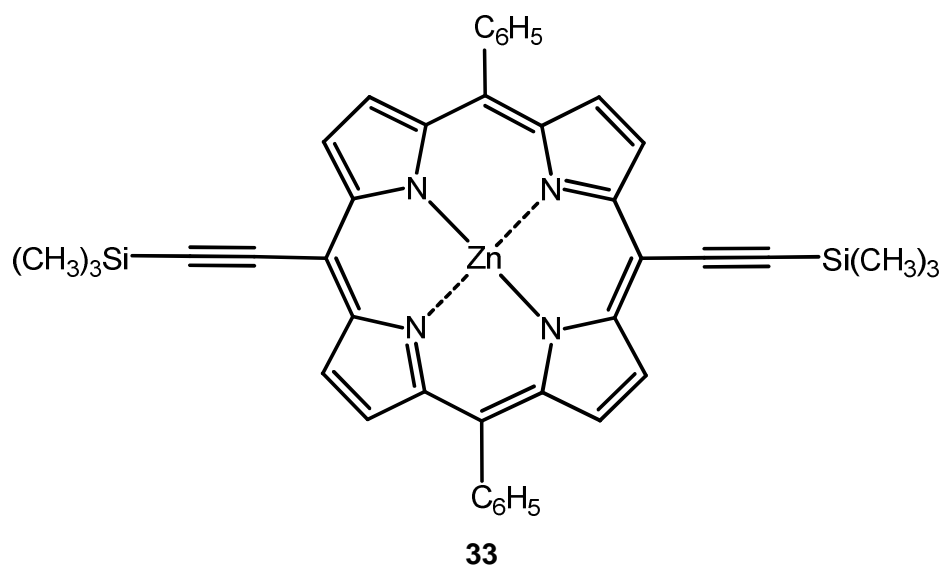


15



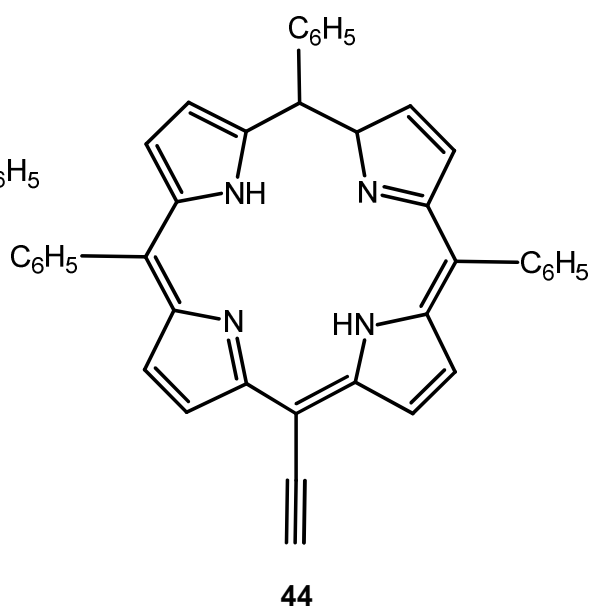
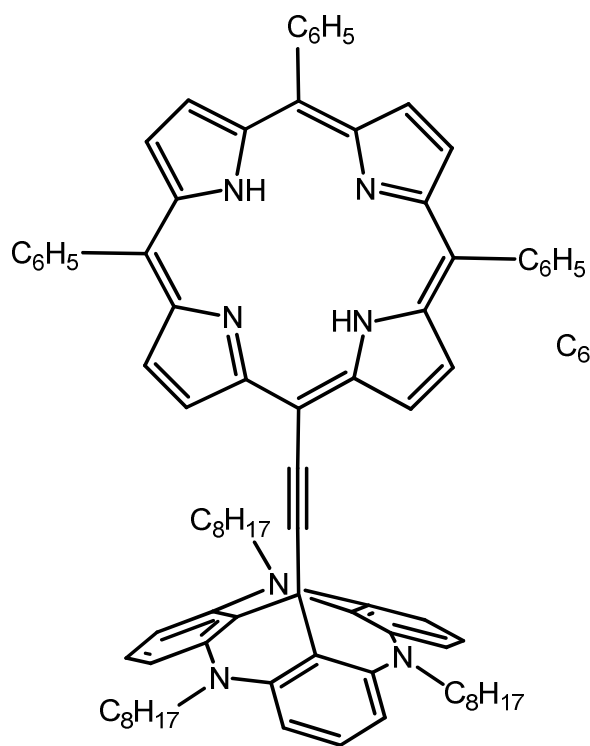
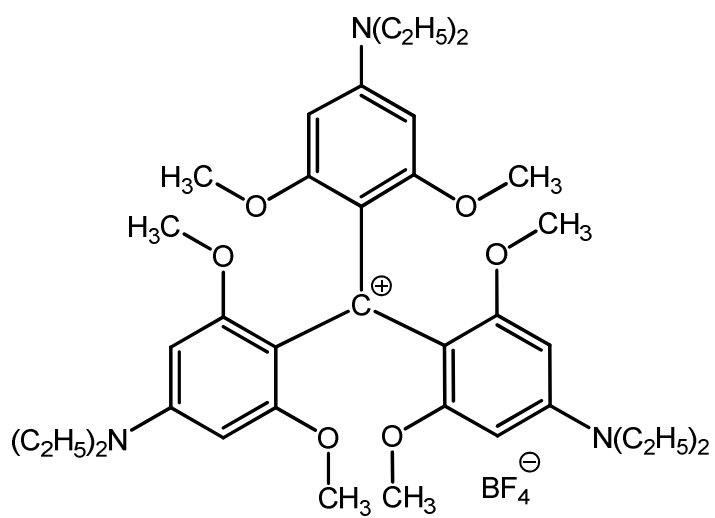


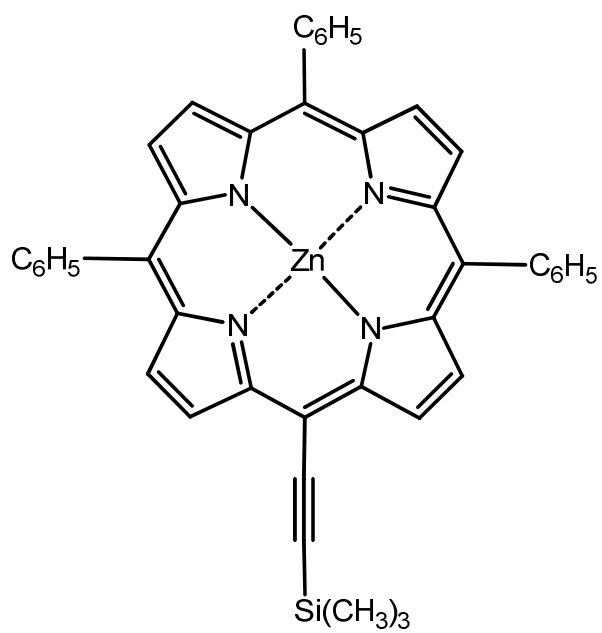




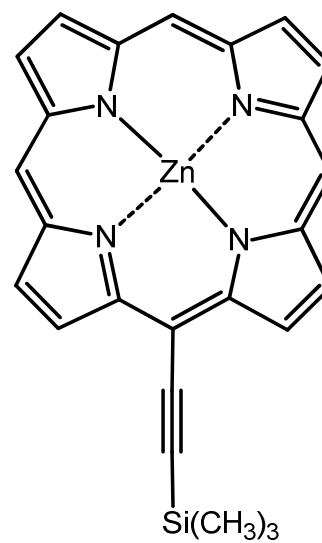
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

41

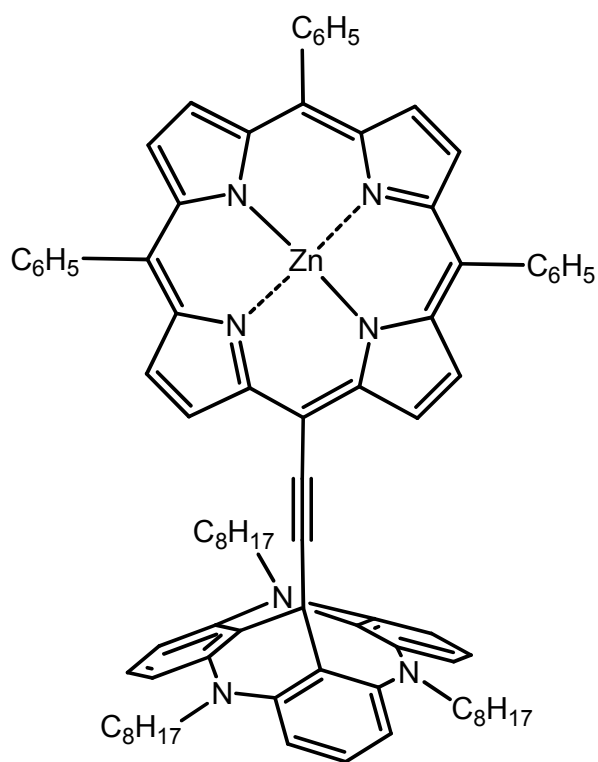




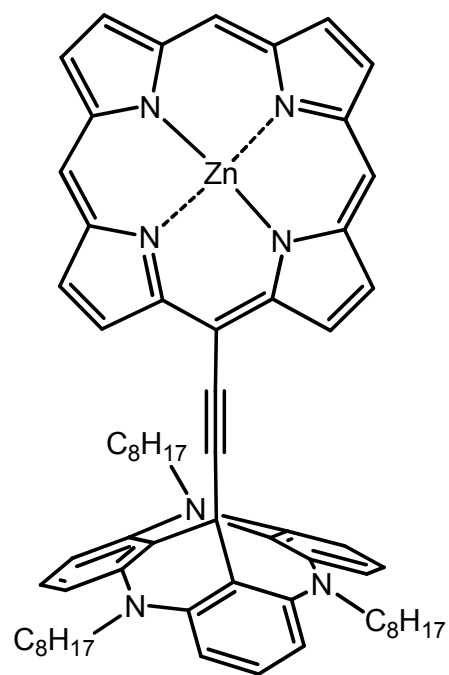
45



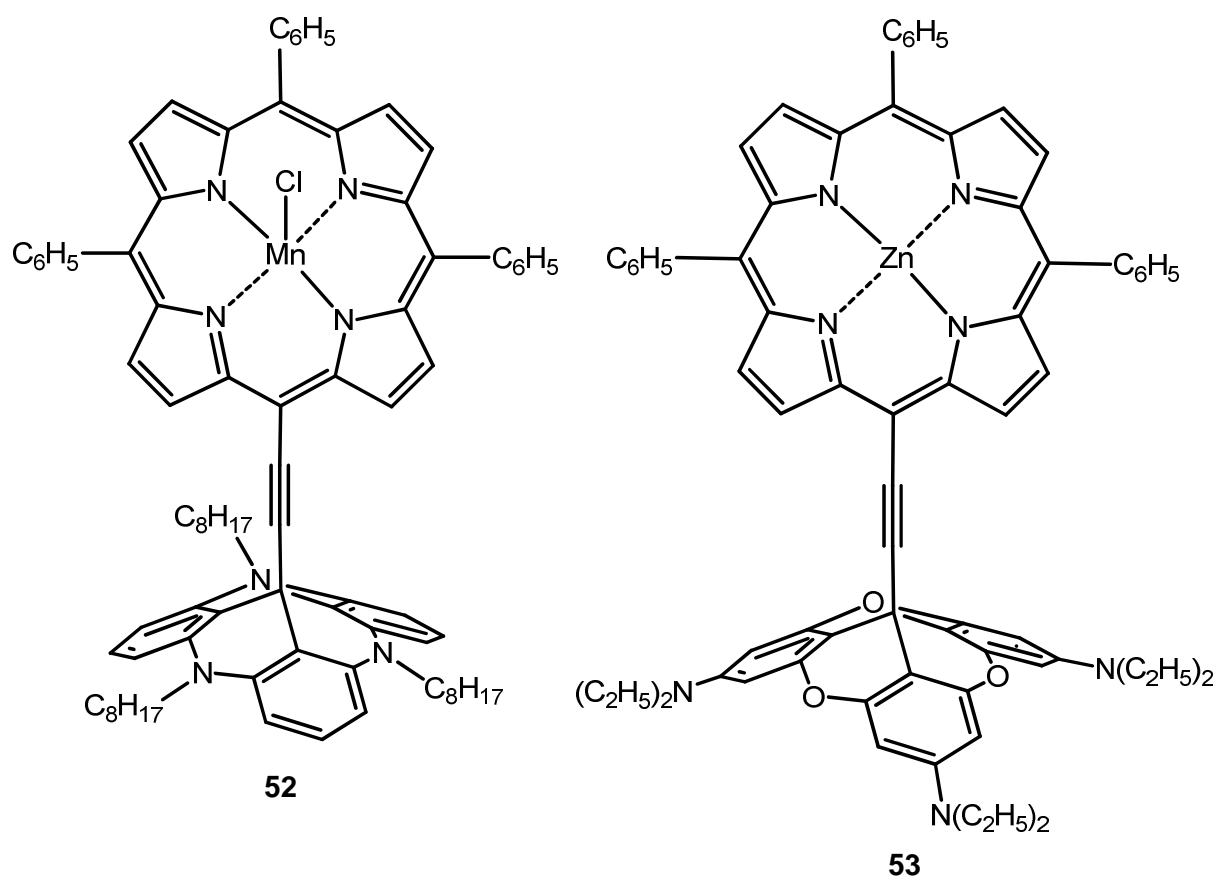
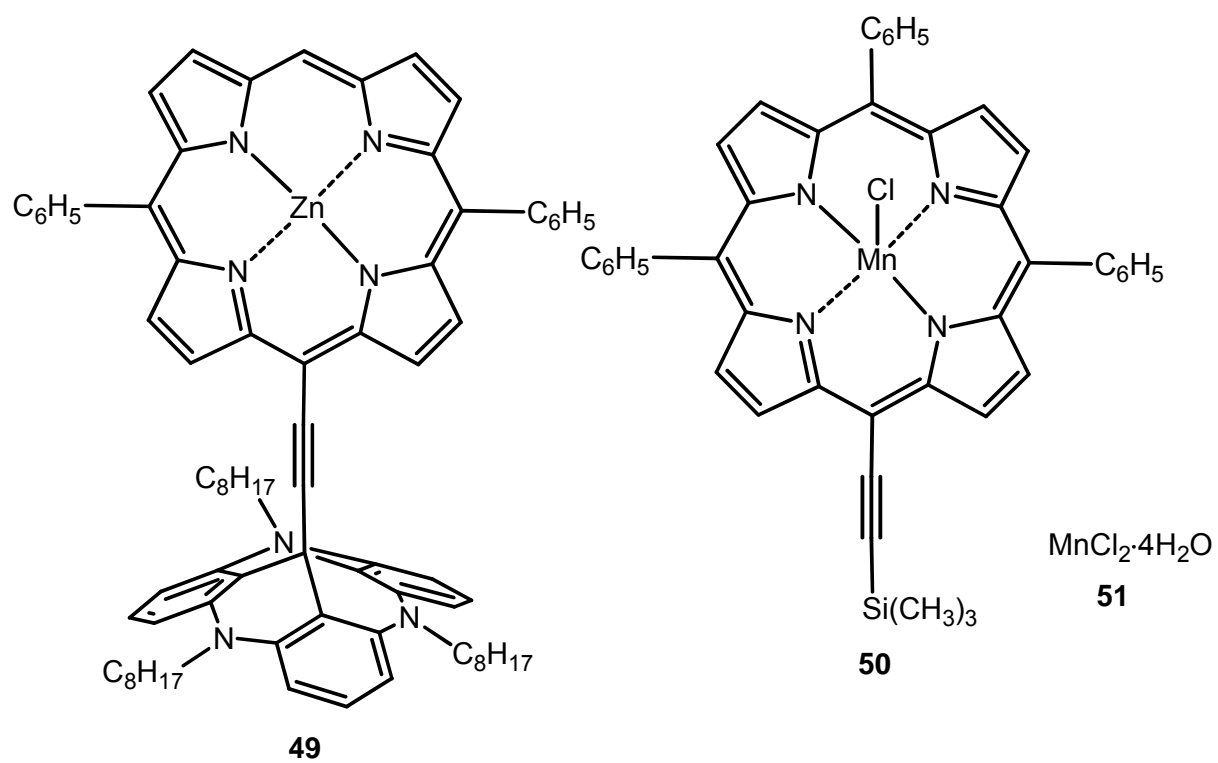
46



47



48



11 Literaturverzeichnis

- [1] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, N. Koumura, B. L. Feringa, *Molecular Motors* Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 559–577.
- [2] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, 437, 1337-1340.
- [4] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 25–35.
- [5] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72–196.
- [6] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddard, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484-3530.
- [7] A. S. Shah, Y. Ben-Shahar, T. O. Moninger, J. N. Kline, M. J. Welsh, *Science* **2009**, 325, 1131-1134.
- [8] S. M. Block, *Nature* **1997**, 386, 217-219.
- [9] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 111-115.
- [10] H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 175–182.
- [11] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 1ff.
- [12] M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3422–3425.
- [13] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 504-513.
- [14] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, 401, 150-152.
- [15] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152-155.

- [16] N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5037-5051.
- [17] B. Wang, P. KrXl, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 266102-266106.
- [18] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281-1376.
- [19] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, 9, 202-220.
- [20] X. Zheng, M.-E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4540-4542.
- [21] T. F. Magnera, J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 63-97.
- [22] D. Horinek, J. Michl, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 14175-14180.
- [23] J. Vacek, J. Michl, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2001**, 98, 5481-5486.
- [24] D. C. Caskey, R. K. Shoemaker, J. Michl, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2093-2096.
- [25] D. C. Caskey, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5442-5448.
- [26] N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12005-12006.
- [27] R. A. van Delden, M. J. K. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, 437, 1337-1340.
- [28] M. M. Pollard, M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, J. Vicario, N. Koumura, C. R. van den Brom, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11610-11622.
- [29] M. M. Pollard, M. Lubonska, P. Rudolf, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1300-1302.
- [30] G. T. Carroll, M. M. Pollard, R. van Deldena, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 97-101.
- [31] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5091-5103.
- [32] G. Maret, K. Dransfeld, *Physica* **1977**, 86-88B, 1077-1083.

- [33] T. Kimura, *Polymer J.* **2003**, 35, 823-843.
- [34] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig **1999**, 16ff.
- [35] T. P. G. Sutter, P. Hambright, A. N. Thorpe, N. Quoc, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 195, 131-132.
- [36] A. D. Rosen, *Piers Online* **2010**, 6, 133-136.
- [37] S. Takami, Y. Shirai, Y. Wakayama, T. Chikyow, *J. Mat. Chem.* **2008**, 18, 4347-4350.
- [38] T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, M. Yumura, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1380-1383
- [39] C. Giessner-Prettre, B. Pullman, *Biochem. Bioph. Res. Commun.* **1981**, 101, 921-926.
- [40] K. Lonsdale, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1936**, 159, 149-161.
- [41] S. Haq, F. Hanke, M. S. Dyer, M. Persson, P. Iavicoli, D. B. Amabilino, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12031-12039.
- [42] S. Yoshimoto, N. Kobayashi, *Struct. Bond.* **2010**, 135, 137-168.
- [43] S. Mohnania, D. Bonifazia, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2342–2362.
- [44] J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2311–2341.
- [45] O. P. H. Vaughan, M. Turner, F. J. Williams, A. Hille, J. K. M. Sanders, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9578-9579.
- [46] K. Shimazu, M. Takechi, H. Fujii, M. Suzuki, H. Saiki, T. Yoshimura, K. Uosaki, *Solid Films* **1996**, 273, 250-253
- [47] Y.-H. Chan, A. E. Schuckman, L. M. Pérez, M. Vinodu, C. M. Drain, J. D. Batteas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6110-6118.
- [48] D. R. B. Baisch, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 442-443
- [49] J. Kubitschke, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2010**.

- [50] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5041-5055.
- [51] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481-4487.
- [52] F. B. T. Weidner, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*, 11691-11700.
- [53] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281-.
- [54] G. Fuchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337-16345.
- [55] F. L. Otte, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2009**.
- [56] J. Ackermann, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2011**.
- [57] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [58] R. Herges, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [59] S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R., O. Magnussen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8880-8882.
- [60] L. E. Webb, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 667-669.

-
- [61] M. K. Cyranäska, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187-190.
- [62] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758-3772.
- [63] J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schweisinger, H. H. Limbach, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2302-2304.
- [64] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol. 5, Kap. 35, 3ff.
- [65] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139-1161.
- [66] I. Baraldi, A. Carnevali, G. Ponterini, D. Vanossi, *J. Mol. Struct.* **1995**, *333*, 121-133.
- [67] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [68] A. R. Battersby, K. Frobel, *Chemie unserer Zeit* **1982**, *4*, 124-134.
- [69] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832.
- [70] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **1999**, Vol. 1, Kap. 2, 46ff.
- [71] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159.
- [72] R. Grigg, A. Sweeney, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1237-1238.
- [73] R. Schlozer, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **1975**, *10*, 388-389.
- [74] M. O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2000**, 3615-3621.
- [75] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol. 1, Kap. 6, 240ff.
- [76] H. Fischer, R. Bäumlner, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *468*, 58-98.
- [77] H. Fischer, K. Zeile, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *468*, 98-116.
- [78] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1930/ 15.04.2012.

- [79] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 651-662.
- [80] R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3800-3802.
- [81] J. E. Baldwin, J. C. Bottaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 624-625.
- [82] P. J. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010-2011.
- [83] A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2751-2796.
- [84] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912-2915.
- [85] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625-627.
- [86] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267-270.
- [87] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145-3149.
- [88] A. D. Adler, F. D. Longo, J. D. Finarelli, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- [89] D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 275-283.
- [90] B. Evans, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 443-446.
- [91] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969-4970.
- [92] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
- [93] J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y. Y. Chuang, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 579-587.
- [94] F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12339-12360.
- [95] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384-4389.
- [96] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427-11440.
- [97] A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2069-2070.

- [98] T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1197-1200.
- [99] J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. C. Fettingner, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9310.
- [100] I. Saltsman, I. Goldberg, Y. Balasza, Z. Grossa, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 239-244.
- [101] B. Frank, A. Nonn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795.
- [102] H. Fischer, W. Gleim, *Liebigs Ann. Chem.* **1936**, *521*, 157.
- [103] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3742.
- [104] S. Kroll, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2065.
- [105] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 1305-1309.
- [106] S. Neya, H. Yodo, N. Funasaki, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, *30*, 549-550.
- [107] S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, 73-74.
- [108] S. Neya, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1057-1058.
- [109] S. Neya, J. Quan, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8629-8630.
- [110] S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8731-8732.
- [111] M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyr. Phthalocya.* **1999**, *3*, 99-116.
- [112] T. Erna, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951-1953.
- [113] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [114] Turbomole Version 6.0, R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Hättig, C. Huber, U. Huniar,

M. Kattanek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. V. Arnim, F. Weigend, P. Weiss, H. Weiss, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe, **2008**.

[115] Christian Schütt, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.

[116] L. R. Budy, H. C. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359-2363.

[117] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.

[118] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *8*, 627-630.

[119] A. R. Katritzky, K. W. Law, *Magn. Res. Chem.* **1988**, *26*, 129-133.

[120] T. Erna, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951-1953.

[121] M. Fathalla, J. Jayawickramarajah, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6095–6099.

[122] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Proc. Res. Dev.* **2003**, *7*, 799-812.

[123] L. Zoli, P. G. Cozzi, *Chem. Sus. Chem.* **2009**, *2*, 218-220.

[124] C. Brückner, E. D. Sterneberg, R. W. Boyle, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1997**, 1689-1690

[125] F. Matino, G. Schull, U. Jana, F. Köhler, R. Berndt, R. Herges, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6780-6782.

[126] G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Synlett* **1996**, 1039-1040.

[127] P. K. Goldberg, T. J. Pundsack, K. E. Splan, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10452-104260.

[128] J. W. Ka, C.-H. Lee, *Tetrahedron* **2000**, *41*, 4609-4613.

- [129] A. J. F. N. Sobral, N. G. C. L. Rebanda, M. da Silva, S. H. Lampreia, M. R. Silva, A. M. Beja, J. A. Paixao, A. M. d'A Rocha Gonsalvesa, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3971-3973.
- [130] Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267-1268.
- [131] N. Hayashi, M. Sato, K. Miyabayashi, M. Miyake, H. Higuchi, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 237-242.
- [132] R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 527-528.
- [133] M. Fazekas, M. Pinteá, M. O. Senge, M. Zawadzka, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2236-2239.
- [134] A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807-3809.
- [135] R. P. Briñas, C. Brückner, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4375-4381.
- [136] R. W. Boyle, D. J. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2463-2464.
- [137] E. V. Vinogradova, Y. Y. Enakieva, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2009**, *45*, 529-534.
- [138] S. G. Dimango, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983-5993.
- [139] M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpágel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7143-7150.
- [140] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1773-1783.
- [141] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3574-3576.
- [142] B. W. Laursen, F. C. Krebs, M. F. Nielsen, K. Bechgaard, J. B. Christensen, N. Harrit, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12255-12263.
- [143] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252-2256.
- [144] S. Ulrich, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [145] F. Claußen, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.

- [146] B. Laleu, M. S. Machado, J. Lacour, *Chem. Commun.* **2006**, 26, 2786-2788.
- [147] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **1999**, Vol.3, Kap. 15, 30 ff.
- [148] S. Mori, K. Ishii, Y. Hirakawa, R. Nakamura, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2037–2039.
- [149] F. Kampas, J. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443-2445.
- [150] E. Fagadar-Cosma, M. C. Mirica, I. Balcu, C. Bucovicean, C. Cretu, I. Armeneanu, G. Fagadar-Cosma, *Molecules* **2009**, 14, 1370-1388.
- [151] R. G. George, M. Padmanabhan, *Transit. Metal Chem.* **2003**, 28, 858-863.
- [152] Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, C. M. C. Prado, B. Z. Prellwitz, M. Moraes, O.R. Nascimento, H. C. Sacco, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 365-374.
- [153] F. Schreiber, *Science* **2000**, 65, 151-256.
- [154] R. Madueno, M. T. Raisanen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, 454, 618-621.
- [155] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1169.
- [156] C. M. Drain, A. Varotto, I. Radivojevic, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1630-1658.
- [157] C. Schütt, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.
- [158] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 120-125.
- [159] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ 15.04.2012.
- [160] H. Tanaka, T. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15, 602-604 .
- [161] Y. Okabayashi, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 33905-33909.
- [162] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 6, 64-71.

- [163] R. J. Beuhler, E. Flanigan, L. J. Greene, L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3990-3999.
- [164] C. Hamann, R. Woltmann, I. Po Hong, N. Hauptmann, S. Karan, R. Berndt, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 339031-339036.
- [165] H. J. W. Zandvliet, A. van Houselt, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 37-55.
- [166] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215-5217.
- [167] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tucek, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5899-5908.
- [168] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163-166.
- [169] U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tucek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *341*, 366-375.
- [170] S. Kuhn, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [171] U. Jung, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [172] P. C. Lee, D. J. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391-3395.
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,

C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[174] K. Buchmann, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.

[175] N. Hauptmann, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.

[176] K. Scheil, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2011**.

[177] F. Köhler, *Persönliche Mitteilung*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.

[178] P. Yao, S. Han, Y. Zhang, X. Zhang, J. Jiang, *Vib. Spectrosc.* **2009**, 50, 169-177.

[179] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

[180] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

[181] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.

[182] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.

[183] C. Gerthsen, H. O. Kneiser, Springer-Verlag 1966, 9. Auflage, 239 ff.

[184] Y. Galyametdinov, M. A. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Kharitonova, E. A. Soto Bustamante, L. Tinchurina, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 922-926.

[185] M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, F. Cimpoesu, K. Katagiri, M. Yamashita, *Polyhedron* **2007**, 26, 2069-2073.

[186] Y. G. Galyametdinov, W. Haase, B. Goderis, D. Moors, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13881-13885.

12 Lebenslauf

Persönliche Daten

Dipl.-Chem. Franziska Laura Otte

geboren am 08.06.1985 in Henstedt-Ulzburg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

08/1991 – 07/1995	Grundschule Gadeland, Neumünster
08/1995 – 07/2004	Gymnasium Holstenschule, Neumünster
	Abschluss: Abitur

Hochschulstudium

10/2004 – 08/2009	Studium der Diplom Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
03/2007	Diplom-Vorprüfung im Fach Chemie
09/2008	Diplom-Hauptprüfung im Fach Chemie
02/2009 – 08/2009	Diplomarbeit: „Spin-Crossover-Komplexe auf Goldoberflächen“ im Arbeitskreis Prof. Dr. R. Herges am Otto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Promotion

09/2009 – 07/2012	Promotion: „Azimutale Rotoren auf Goldoberflächen“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Herges am Otto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
-------------------	--