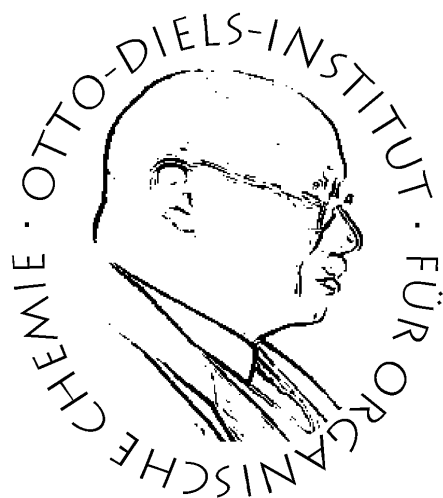


# Synthese und Charakterisierung porphyrinbasierter Rezeptoren zur Oxoanionenkondensation - Entwicklung einer molekularen Synthesemaschine



## **Dissertation**

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

vorgelegt von

**Lisa Leben**

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel 2019





Erster Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juni 2019  
Zum Druck genehmigt: 4. Juni 2019



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

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 677  
"Funktion durch Schalten" gefördert.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

Lisa Leben, Christian Näther, Rainer Herges, *Acta Cryst. E* **2018**, 74, 1285-1289.  
Lisa Leben, Eike Schaub, Christian Näther, Rainer Herges, *Acta Cryst. E* **2018**, 74, 1609-1612.



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

Kiel, 8. April 2019

---

Lisa Leben



# Danksagung

Ich möchte die Gelegenheit gerne nutzen, mich bei den Menschen zu bedanken, ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Zunächst gilt mein Dank meinem Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges, der mir in der Zusammenarbeit bei der Entwicklung des überaus spannenden Themas viel Vertrauen bei der Weiterentwicklung und Umsetzung entgegenbrachte. Auch dem zweiten Gutachter dieser Arbeit Prof. Dr. Ulrich Lüning möchte ich an dieser Stelle danken, der stets ein offenes Ohr für die Institutsmitglieder hat.

Beim gesamten Arbeitskreis Herges - aktuellen und ehemaligen Mitgliedern - möchte ich mich von Herzen bedanken. Ich durfte seit meiner Bachelorarbeit viele schöne Stunden mit euch verbringen. Meine Arbeitstage und Feierabende wurden durch euch immer wieder bereichert. Besonders sei hierbei den Laboren 209 und 217 gedankt, auch wenn wir das Thema Musik (besonders freitags) hier lieber außen vor lassen.

Außerdem soll an dieser Stelle auch all denen gedankt werden, die durch ihre theoretische (Dr. Christian Feiler) und synthetische Unterstützung (Tobias Moje, Fabian Mohwinkel und Mike Brockmann während ihrer Bachelorarbeiten und Eike Schaub in seiner Masterarbeit) zur Entwicklung der porphyrinbasierten Oxoanionenrezeptoren beigetragen haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an Prof. Dr. Frank Sönnichsen und die spektroskopische Abteilung. Ohne die zahlreichen Spektren und die vielen Titrationsreihen wäre die Bearbeitung dieses Themas nicht möglich gewesen.

Während meiner Promotion konnte ich unterschiedliche Konferenzen besuchen, was ohne die finanzielle Unterstützung durch den SFB677 sicher nicht möglich gewesen wäre.

Auch den Korrekturlesern dieser Arbeit Dr. Torsten Winkler, Dr. Christian Feiler und Florian Gutzeit sei an dieser Stelle mein herzlicher Dank ausgesprochen.

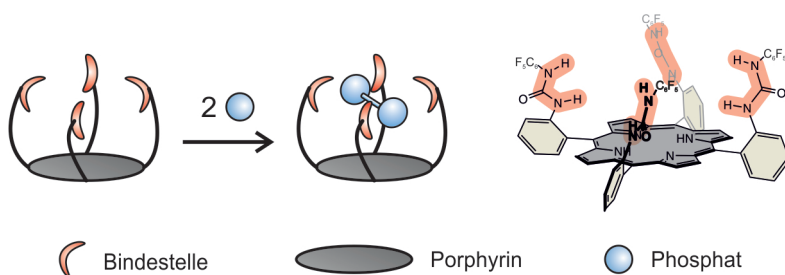
Last but not least möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während der letzten Jahre immer unterstützt haben. Ob durch fachliche Diskussionen außerhalb des Labors, Spieleabende bei gutem Essen, gemeinsame Skiurlaube in Österreich oder das obligatorische Raclette-Roulette zu Silvester, für die Zeit mit euch bin ich sehr dankbar und freue mich auf weitere tolle Jahre mit euch. Ein ganz besonderer Dank geht an Florian Gutzeit. Klasse, dass es dich gibt.





## Kurzzusammenfassung

Inspiziert von natürlichen Synthesemaschinen wie den Ribosomen und der ATP-Synthase sollte in dieser Arbeit ein Modell einer künstlichen Kondensationsmaschine entwickelt werden. Als Substrat wurden die Oxoanionen Vanadat und Phosphat gewählt. Aufbauend auf theoretischen Überlegungen und computergestützten Modellierungen wurden unterschiedliche porphyrinbasierte Zielmoleküle entworfen. Neben dem Porphyringrundgerüst haben alle Zielstrukturen eine Bindung zu den Oxoanionen über parallele Wasserstoffbrücken gemeinsam.



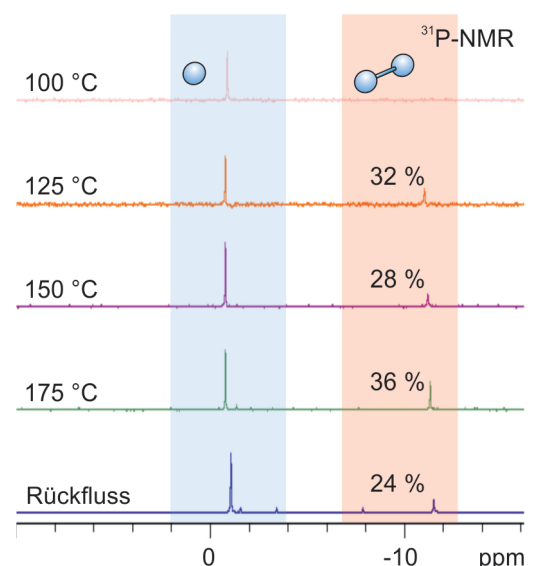
Nach erfolgreicher Synthese der harnstoffsubstituierten *picket-fence*-Porphyrine wurde ihr Komplezierungsverhalten durch NMR-Titrationsexperimente untersucht. Über  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde der Einfluss der Rezeptoren auf das Vanadatgleichgewicht demonstriert.

Eine Kondensation zu Oligovanadat konnte bisher jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auch die Bindung von Monophosphat und Oligophosphaten, Voraussetzung für eine erfolgreiche Kondensation innerhalb der Bindetasche, konnte über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt werden. Titrationsexperimente belegen die Bildung eines 1 : 1 Komplexes zu Monophosphat bei Raumtemperatur.

Durch Erhitzen in DMSO konnte die Kondensation von Monophosphat zu Diphosphat realisiert werden. In Anwesenheit des pentafluorphenylsubstituierten Assemblers ist die Bildung des Dimers bei niedrigeren Temperaturen möglich als ohne Zugabe eines Assemblers. Die Kondensation zu Diphosphat wurde über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Mithilfe von positiv geladenen Guanidinium- und Amidiniumgruppen als Bindestellen sollte die Interaktion zu den Oxoanionen weiter optimiert werden. Die Einführung dieser Gruppen konnte bisher jedoch trotz zahlreicher Syntheseversuche nicht realisiert werden.

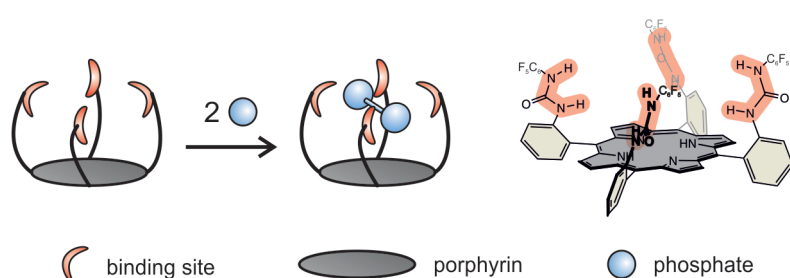
Die vorliegende Arbeit legt den Grundstein für die Realisierung von porphyrinbasierten molekularen Maschinen für die assemblergetriebene Phosphatkondensation.





## Abstract

Inspired by natural assemblers like ribosomes and ATP synthase, the development of an artificial condensation machine was the objective of this thesis. Vanadate and phosphate were chosen as substrates for an assembler-driven condensation reaction. Based on theoretical considerations and molecular modelling, several porphyrin-based target molecules were identified. In addition to the porphyrin as a scaffold, all target structures share parallel hydrogen bonds to the oxoanions as a binding mode.



After the successful synthesis of urea-substituted *picket-fence* porphyrins, their complexation behavior towards oxoanions was investigated. Their influence on the vanadate equilibrium was demonstrated via <sup>1</sup>H and <sup>51</sup>V

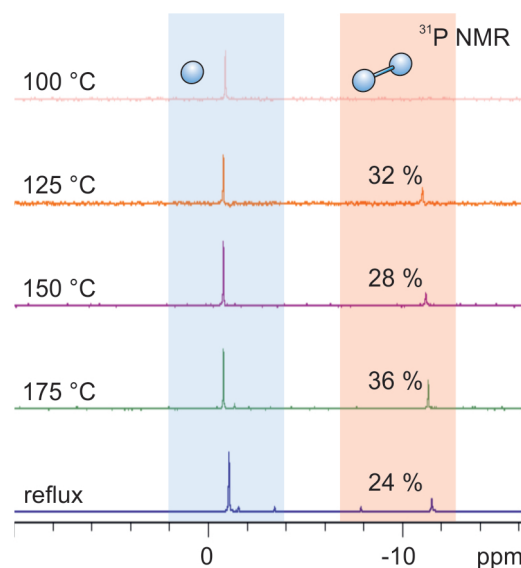
NMR studies. However, condensation to oligovanadate could not be confirmed unequivocally.

The obtained receptors also bind monophosphate and oligophosphates, the crucial first step towards a condensation within the binding pocket. This molecular recognition was proven by NMR spectroscopy and mass spectrometry. Titration experiments confirm the formation of a 1 : 1 complex with monophosphate at room temperature.

Upon heating in DMSO, a condensation of monophosphate to diphosphate was observed. In the presence of the pentafluoro phenyl-substituted assembler, this condensation takes place at lower temperatures than without an assembler. The condensation of monophosphate to diphosphate was observed via <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

Guanidinium and amidinium binding sites should further improve the binding of oxoanions due to their positive charge. However, introduction of these functional groups could not be realized yet despite numerous synthetic approaches.

This thesis lays the foundation for the realization of a porphyrin-based assembler-driven phosphate condensation.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
1.1	Energieverlauf einer Kondensationsreaktion . . . . .	2
1.2	ATP-Synthase als natürlicher Assembler . . . . .	4
1.3	Entwicklung eines artifiziellen Assemblers . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	9
<b>3</b>	<b>Molecular Modelling</b>	11
<b>4</b>	<b>Leitstruktur 1, ein Assembler mit Amidinbindestellen</b>	15
4.1	Synthese des Porphyringrundgerüsts . . . . .	17
4.2	Einführung der Verknüpfungseinheit . . . . .	24
4.2.1	Aufbau des Makrozyklus über die Terphenyl-Vorstufe . . . . .	25
4.2.2	Aufbau des Makrozyklus über die Butylen-Vorstufe . . . . .	28
<b>5</b>	<b>Leitstruktur 2, Bindestellen in <i>ortho</i>-Position</b>	35
5.1	Versuche zur Synthese eines octa-Guanidin-Rezeptors . . . . .	35
5.1.1	Einführung von <i>tert</i> -Butylgruppen . . . . .	40
5.2	Vereinfachter Rezeptor mit nur einer Bindetasche . . . . .	42
5.2.1	Synthese des Porphyringrundgerüsts . . . . .	44
5.2.2	Einführung der Bindestellen . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Spektroskopische Untersuchung der Oxoanionenkondensation</b>	67
6.1	Das Vanadatgleichgewicht . . . . .	67
6.2	<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rezeptors <b>96α</b> . . . . .	69
6.2.1	Natriumvanadat in DMSO-Wasser-Gemischen . . . . .	69
6.2.2	Natriumvanadat und Assembler <b>96α</b> in DMSO + Wasser . . . . .	71
6.3	Einführung elektronenziehender Gruppen . . . . .	76
6.4	<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopische Untersuchung des pentafluorphenylsubstituierten Rezeptors <b>105α</b> . . . . .	79
6.4.1	Natriumvanadat und Assembler <b>105α</b> in DMSO + Wasser . . . . .	80

## Inhaltsverzeichnis

6.4.2	Tetrabutylammoniumvanadat in DMSO-Wasser-Gemischen . . . . .	83
6.4.3	Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	84
6.4.4	Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler <b>96<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	89
6.4.5	Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton-Wasser-Gemischen . . . . .	92
6.4.6	Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in Aceton . . . . .	93
6.5	Das Phosphatsystem . . . . .	97
6.6	<sup>31</sup> P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Phenylharnstoff-Rezeptors <b>96<math>\alpha</math></b> . . . . .	101
6.6.1	Tetrabutylammoniumphosphat und Assembler <b>96<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	101
6.7	<sup>31</sup> P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Pentafluorphenylharnstoff-Rezeptors <b>105<math>\alpha</math></b> . . . . .	103
6.7.1	Tetrabutylammoniummonophosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	103
6.7.2	Tetrabutylammoniumdiphosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	106
6.7.3	Tetrabutylammoniumtetraphosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	108
6.7.4	Tetrabutylammoniumphosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in Aceton . . . . .	109
6.7.5	Massenspektrometrische Untersuchungen in Aceton . . . . .	111
6.7.6	Acetylphosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	112
6.8	Phosphatkondensation bei erhöhter Temperatur . . . . .	113
6.8.1	Natriumdihydrogenmonophosphat und Assembler <b>105<math>\alpha</math></b> im Feststoff . . . . .	114
6.8.2	Natriumdihydrogenmonophosphat und Assembler <b>105</b> in Lösung . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>123</b>
7.1	Synthese von Assembler <b>9</b> , abgeleitet aus Leitstruktur 1 . . . . .	124
7.2	Synthesen zur Realisierung von Leitstruktur 2 . . . . .	127
7.3	Titrationsexperimente mit Vanadat . . . . .	130
7.3.1	Rezeptor <b>96<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	131
7.3.2	Rezeptor <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	132
7.3.3	Massenspektrometrische Untersuchungen . . . . .	134
7.4	Untersuchung der Phosphatkondensation . . . . .	134
7.4.1	Rezeptoren <b>96<math>\alpha</math></b> und <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	135
7.4.2	Massenspektrometrische Untersuchungen . . . . .	136
7.4.3	Untersuchungen zur Verringerung der Aktivierungsbarriere . . . . .	136
7.5	Fazit . . . . .	138
<b>8</b>	<b>Ausblick</b> . . . . .	<b>141</b>
8.1	Stärkere Bindung und Ladungsausgleich . . . . .	141

8.2	Schaltbarkeit für mehrere Kondensationszyklen . . . . .	142
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>145</b>
9.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	145
9.2	Verwendete Chemikalien . . . . .	147
9.3	Synthese des Amidin-Rezeptors <b>9</b> . . . . .	150
9.3.1	3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril ( <b>6</b> ) . . . . .	150
9.3.2	3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd ( <b>7</b> ) . . . . .	151
9.3.3	5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin ( <b>8</b> ) . . . . .	153
9.3.4	5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)zink(II)-porphyrin ( <b>13</b> ) . . . . .	154
9.3.5	5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-amidinomethylphenyl]phenyl)zink(II)-porphyrin ( <b>9</b> ) . . . . .	155
9.4	Auf dem Weg zu einem verbrückten Amidin-Rezeptor . . . . .	156
9.4.1	3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril ( <b>19</b> ) . . . . .	156
9.4.2	3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril ( <b>20</b> ) . . . . .	157
9.4.3	4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril ( <b>14</b> ) . . . . .	158
9.4.4	3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd ( <b>15</b> ) . . . . .	159
9.4.5	4-Hydroxyphenylacetonitril ( <b>25</b> ) . . . . .	160
9.4.6	3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril ( <b>22</b> ) . . . . .	161
9.4.7	<i>n</i> -Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether ( <b>23</b> ) . . . . .	162
9.5	Auf dem Weg zu einem Rezeptor mit acht Bindestellen . . . . .	163
9.5.1	2,6-Dinitro-4- <i>tert</i> -butyltoluol ( <b>40</b> ) . . . . .	163
9.5.2	2,6-Dinitro-4- <i>tert</i> -butylbenzylbromid ( <b>41</b> ) . . . . .	164
9.5.3	Tetrakispyridinocobalt(II)chromat ( <b>42</b> ) . . . . .	165
9.5.4	2,6-Dinitro-4- <i>tert</i> -butylbenzaldehyd ( <b>43</b> ) . . . . .	166
9.5.5	5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'- <i>tert</i> -butylphenyl)porphyrin ( <b>44</b> ) . . . . .	167
9.6	Guanidierungsreagenzien und Testreaktionen . . . . .	168
9.6.1	<i>N,N'</i> -Di( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)thioharnstoff ( <b>58</b> ) . . . . .	168
9.6.2	Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat ( <b>65</b> ) . . . . .	169
9.6.3	<i>N,N'</i> -Di( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)-benzotriazol-1-carboxamidin ( <b>67</b> ) . . . . .	170
9.6.4	<i>N,N'</i> -Bis(flouren-9-ylmethoxycarbonyl)- <i>S</i> -methylisothioharnstoff ( <b>71</b> ) . . . . .	171
9.6.5	<i>N,N'</i> -Di( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)- <i>N''</i> -phenylguanidin ( <b>60</b> ) . . . . .	172
9.6.6	Phenylguanidinium-Tosylat ( <b>66</b> ) . . . . .	173

## Inhaltsverzeichnis

9.7	Synthese der Harnstoff-Rezeptoren . . . . .	174
9.7.1	5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin ( <b>47</b> ) . . . . .	174
9.7.2	5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin ( <b>48</b> ) . . . . .	175
9.7.3	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin ( <b>48<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	176
9.7.4	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin ( <b>50<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	177
9.7.5	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrin ( <b>89<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	178
9.7.6	5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)porphyrin ( <b>94</b> ) . . . . .	179
9.7.7	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin ( <b>96<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	180
9.7.8	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(4''-methoxycarbonylphenylharnstoff)-phenyl)porphyrin ( <b>99<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	181
9.7.9	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorphenylharnstoff)phenyl)porphyrin ( <b>105<math>\alpha</math></b> ) . . . . .	182
9.8	Synthese der Oxoanionen . . . . .	183
9.8.1	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumorthovanadat . . . . .	183
9.8.2	Natriumcyclotetraphosphat . . . . .	184
9.8.3	Tris(tetra- <i>n</i> -butylammonium)hydrogendiphosphat . . . . .	185
9.8.4	Tetrakis(tetra- <i>n</i> -butylammonium)cyclotetraphosphat . . . . .	186
9.9	NMR-Titrationsexperimente . . . . .	188
9.9.1	Verwendete Stammlösungen . . . . .	188
9.9.2	Vanadat in DMSO-Wasser-Gemischen und Aceton-Wasser-Gemischen . . . . .	190
9.9.3	Phosphat in DMSO-Wasser-Gemischen und Aceton-Wasser-Gemischen . . . . .	192
9.9.4	Kontrollmessungen in DMSO + Wasser . . . . .	196
9.9.5	Phenylharnstoff-Porphyrin <b>96<math>\alpha</math></b> in DMSO + Wasser . . . . .	200
9.9.6	Phenylharnstoff-Porphyrin <b>96<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	201
9.9.7	Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO + Wasser . . . . .	202
9.9.8	Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin <b>105<math>\alpha</math></b> in DMSO . . . . .	204
9.9.9	Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin <b>105<math>\alpha</math></b> in Aceton . . . . .	212
9.9.10	Rezeptor <b>105<math>\alpha</math></b> + Acetylphosphat in DMSO . . . . .	214
9.9.11	Rezeptor <b>105<math>\alpha</math></b> + Phosphat bei erhöhter Temperatur . . . . .	214
<b>10</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>217</b>
10.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	217
10.2	Publikationen . . . . .	219



10.2.1	Crystal structure of (methanol- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc(II)-chloroform-methanol (1/1/1) . . . . .	219
10.2.2	Crystal structure of (diethyl ether- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-isothiocyanatophenyl)porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc diethyl ether solvate . . . . .	233
10.3	Kristallographische Daten . . . . .	244
10.3.1	5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin ( <b>8</b> ) . . . . .	244
10.3.2	5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)zink(II)-porphyrin ( <b>13</b> ) . . . . .	252
10.4	NMR-Spektren . . . . .	260



# 1 Einleitung

Im Jahr 1986 stellte K. ERIC DREXLER in seinem Buch *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* sein Konzept der Nanotechnologie vor.<sup>[1]</sup> In dem kontrovers diskutierten Werk entwarf er eine Zukunft der technologischen Entwicklung im Nanometermaßstab. Ein Aspekt seiner Zukunftsvision beruht auf sogenannten *Assemblern*, künstlichen Nanomaschinen, die atomare Bausteine gezielt zusammensetzen und dadurch komplexe Strukturen aufbauen können. Dabei orientiert er sich am natürlichen Vorbild der Ribosomen, die durch das Aneinanderketten von Aminosäuren für den Aufbau von Proteinen in der Zelle verantwortlich sind. Wenn eine solche molekulare Maschine in der Natur vorkommt, muss das ihr zugrunde liegende Konzept mit den Gesetzen der Physik im Einklang stehen und daher auch durch künstliche Systeme nachgeahmt werden können.

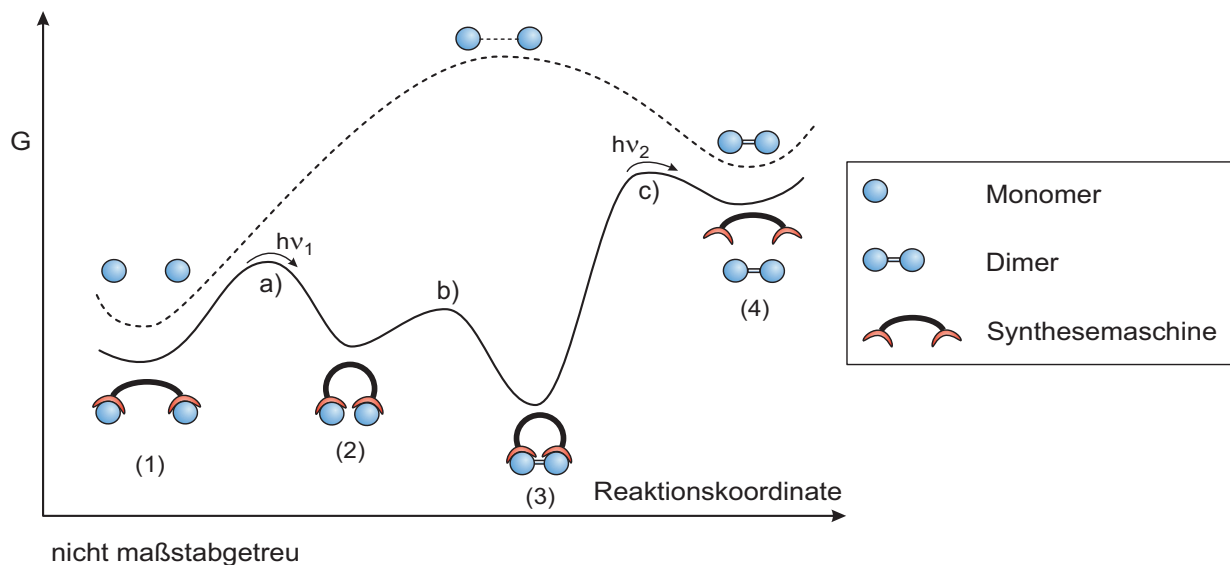
Einer der größten Kritiker DREXLERs Ideen war RICHARD E. SMALLEY. In seinem Artikel in der Fachzeitschrift *Scientific American* aus dem Jahr 2001 widerspricht er dem Konzept der *Nanobots*.<sup>[2]</sup> Es sei physikalisch und chemisch nicht möglich, derartige Nanomaschinen zu entwickeln, so SMALLEY. Er postulierte zwei grundlegende Probleme dieser Synthesemaschinen, die er *fat finger problem* und *sticky finger problem* nannte. Die Greifarme einer derart kleinen Maschine seien schlicht nicht filigran genug, um Atome und Moleküle präzise zu positionieren, da sie selbst aus Atomen bestehen. Da zur präzisen Positionierung der Reaktanden relativ viele Atome benötigt würden, sei nicht genügend Platz im Reaktionsraum vorhanden. Außerdem könnten sie die einzelnen Bausteine aufgrund molekularer Wechselwirkungen nach dem Greifen nicht gezielt freisetzen. Des Weiteren argumentiert SMALLEY, dass chemische Reaktionen durch das Zusammenbringen der Ausgangsmaterialien alleine nicht stattfinden. Damit eine Reaktion ablaufen kann, ist mehr als nur räumliche Nähe der Reaktanden notwendig.

In mehreren offenen Briefen tauschten die beiden Wissenschaftler ihre Thesen zur Weiterentwicklung der Nanotechnologie aus.<sup>[3]</sup> Weitere Wissenschaftler meldeten sich zu Wort und stießen eine kontroverse Diskussion über die Realisierbarkeit molekularer Assembler an.<sup>[4,5]</sup> Dies führte zu einem regen Austausch an Ideen und Konzepten für die wissenschaftliche und technologische Weiterentwicklung. Die grundlegende Idee bleibt jedoch erhalten: Wenn ein natürlicher Assembler wie das Ribosom existiert, muss es prinzipiell auch möglich sein, ein synthetisches Abbild eines Ribosoms - eine Synthesemaschine - zu kreieren.

## 1.1 Energieverlauf einer Kondensationsreaktion

Eine einfache Art der Verknüpfung zweier molekularer Einheiten ist eine Kondensationsreaktion. Dabei werden zwei Moleküle zu einem größeren Molekül umgesetzt und ein kleineres Molekül - das Kondensat, meist Wasser - wird freigesetzt. In vielen Fällen wird für den Ablauf einer Kondensation Energie benötigt. Abbildung 1.1 zeigt den typischen Energieverlauf einer Kondensationsreaktion.

Die gestrichelte Linie spiegelt den Reaktionsverlauf von zwei monomeren Einheiten zu einem Dimer ohne Hilfe einer Synthesemaschine wider. Damit diese Reaktion ablaufen kann, muss die Energiedifferenz zwischen Ausgangsstoffen und Kondensationsprodukt überwunden werden. Zusätzlich muss die Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Um die Reaktion zu ermöglichen, muss der Abstand zwischen den beiden Reaktionspartnern kleiner werden, die Orientierung der beiden Ausgangsmaterialien muss der räumlichen Anordnung im Produkt entsprechen und dem System muss ausreichend Energie zugefügt werden, um die Energiebarriere zu überwinden.

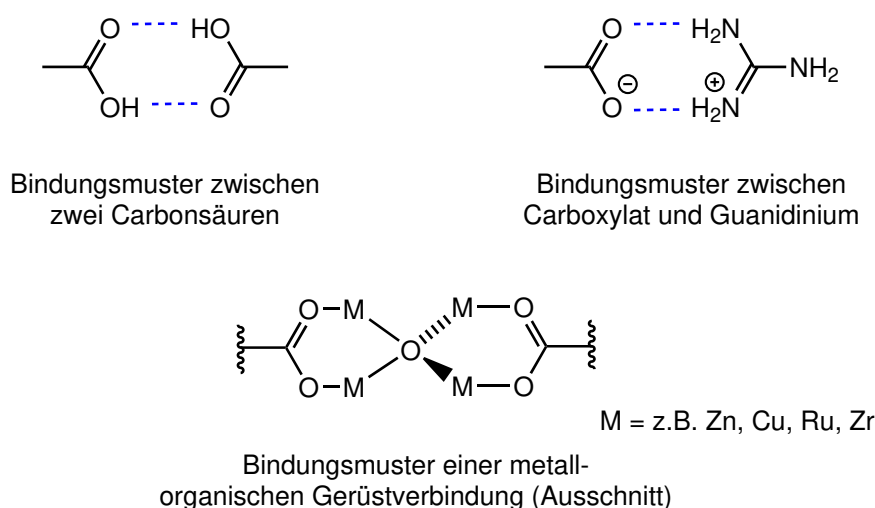


**Abb. 1.1:** Die gestrichelte Linie zeigt den energetischen Verlauf einer Kondensationsreaktion. Durch Zugabe einer geeigneten Synthesemaschine kann der Energieverlauf beeinflusst werden - hier durch die durchgezogene Linie dargestellt. Die an die Synthesemaschine gebundenen Monomere (1) werden durch einen externen Stimulus a) wie beispielsweise Licht ( $h\nu$ ) in räumliche Nähe gebracht (2). Ist das gebundene Dimer (3) energetisch günstiger, kommt es zur spontanen Kondensation innerhalb der Synthesemaschine b). Durch einen zweiten externen Stimulus c) kann das Dimer freigesetzt werden (4). Die Abbildung wurde in veränderter Form von HERGES übernommen.<sup>[6]</sup>

Verfolgt man das von DREXLER postulierte Konzept einer Synthesemaschine, ergibt sich ein veränderter Energieverlauf, in Abbildung 1.1 durch die durchgezogene Linie dargestellt. Zunächst werden die Monomere an die Synthesemaschine gebunden (1). Durch einen externen Stimulus a) wie beispielsweise Licht einer bestimmten Wellenlänge ( $h\nu_1$ ) nimmt die Synthesemaschine eine veränderte Konformation ein (2). Durch die Bindung an die Synthesemaschine befinden sich die Monomere in

räumlicher Nähe zueinander. Ist der Assembler geeignet aufgebaut, sind die Monomere bereits so orientiert, dass eine Bindung zwischen ihnen ausgebildet werden kann. Mit dem richtigen Design des Assemblers wird außerdem die Energiebarriere für die Kondensation herabgesetzt. Ist das gebundene Dimer (3) energetisch günstiger als die gebundenen Monomere (2), so findet die Kondensation innerhalb der Synthesemaschine b) unter Energiegewinnung spontan statt. Die außerhalb des Assemblers endergon verlaufende Reaktion wird innerhalb des Assemblers zu einer exergonen Reaktion. Im letzten Schritt muss nun das Dimer aus der Synthesemaschine freigesetzt werden (4). Dies kann durch einen zweiten externen Stimulus c) wie Licht einer anderen Wellenlänge ( $h\nu_2$ ) erreicht werden. In diesem letzten Schritt der Freisetzung des gebildeten Produktes muss die gesamte benötigte Energie aufgebracht werden.

Anhand dieses Beispiels einer Kondensationsreaktion mit Hilfe einer Synthesemaschine können die von SMALLEY vorhergesagten *fat finger* und *sticky finger* Probleme betrachtet werden. Die Synthesemaschine benötigt Bindestellen für die Monomere, um diese dicht beieinander zu platzieren und in der gewünschten Orientierung auszurichten. Diese Bindestellen müssen jedoch keine komplexen Greifarme sein. Auch kleine, aus wenigen Atomen bestehende Bindestellen können für eine gerichtete nicht-kovalente Bindung geeigneter Substrate verwendet werden. Beispielsweise bilden Carbonsäuren parallele Wasserstoffbrücken untereinander aus und liegen als Dimere vor.<sup>[7,8]</sup> Carboxylate können durch das gleiche Bindungsmuster positiv geladene Substrate wie Guanidiniumionen binden.<sup>[9]</sup> Für den Aufbau von molekularen Käfigen oder Gerüstverbindungen werden Carboxylatgruppen als Endgruppen verwendet, die gerichtete Bindungen zu Metallzentren ausbilden.<sup>[10–14]</sup> Die Verwendung großer Greifarme ist für eine präzise und gerichtete Anordnung geeigneter Substrate folglich nicht nötig.

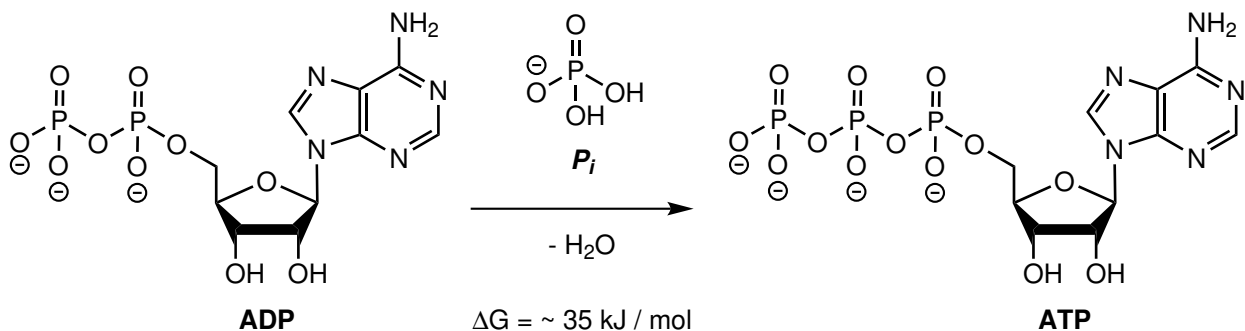


**Abb. 1.2:** Carbonsäuren und Carboxylate können gerichtete Wechselwirkungen ausbilden und dadurch als Greifarme einer Synthesemaschine verwendet werden. Über Wasserstoffbrückenbindungen bilden sie nicht-kovalente Wechselwirkungen mit geeigneten Substraten aus.<sup>[7,9,13]</sup>

Das *sticky finger* Problem stellt eine größere Herausforderung dar. Damit die Kondensation innerhalb der Synthesemaschine ablaufen kann, muss das Kondensationsprodukt stark mit den Bindestellen wechselwirken. Dadurch wird jedoch auch die Freisetzung des Produktes aus dem Assembler erschwert. Es kommt zur Produktinhibition.<sup>[15,16]</sup> Dies kann umgangen werden, wenn nach der Produktbildung eine Konformationsänderung des Assemblers herbeigeführt wird. Durch die veränderte Form der Synthesemaschine kann das Produkt nicht mehr so gut binden und wird freigesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass durch den externen Stimulus, der die Konformationsänderung induziert, genügend Energie in das System eingebracht wird um die Energiebarriere zu überwinden. Andernfalls wird beruhend auf dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die neu aufgebaute Bindung wieder gebrochen und die Ausgangsstoffe werden zurückgewonnen.<sup>[17,18]</sup>

## 1.2 ATP-Synthase als natürlicher Assembler

Ein Beispiel für eine natürlich vorliegende Kondensationsmaschine ist die ATP-Synthase. Dieses Transmembranprotein ist in lebenden Organismen für die Kondensation von Adenosindiphosphat (ADP) und Monophosphat ( $P_i$ , *inorganic phosphate*) zu Adenosintriphosphat (ATP) zuständig.<sup>[19,20]</sup> Bei jedem Prozess, der in lebenden Organismen Energie verbraucht, wird ATP zu ADP und  $P_i$  gespalten. Dabei wird eine Energie  $\Delta G^0$  zwischen 31.5 kJ/mol und 38.3 kJ/mol freigesetzt.<sup>[21–24]</sup> Die ATP-Synthase baut das ATP in einer Kondensationsreaktion im Anschluss wieder auf. Angetrieben wird sie dabei durch einen Protonengradienten zwischen den beiden Seiten der Zellmembran.



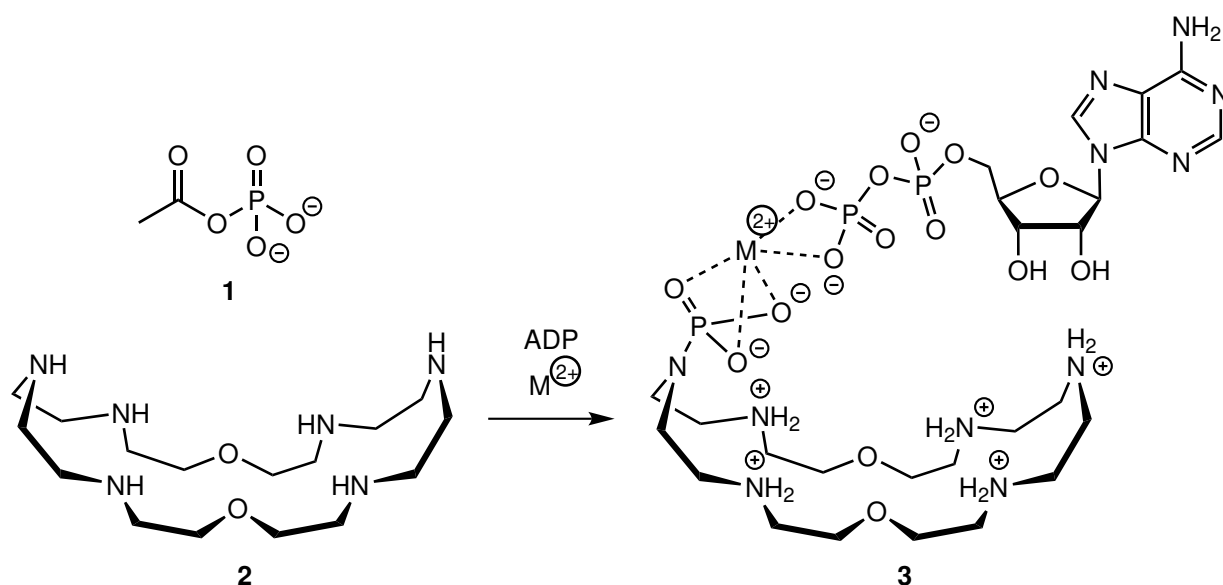
**Abb. 1.3:** Bei der Kondensation von Adenosindiphosphat (ADP) mit Monophosphat ( $P_i$ ) zu Adenosintriphosphat (ATP) werden ca. 35 kJ/mol gespeichert.<sup>[21–24]</sup>

Die Funktionsweise der ATP-Synthase wird seit vielen Jahren untersucht und ist weitestgehend aufgeklärt.<sup>[19,20,25,26]</sup> Im sogenannten Bindungswechselmechanismus werden zunächst ADP und Monophosphat in einer Bindetasche des Proteins gebunden.<sup>[27,28]</sup> Dabei werden die Phosphatuntereinheiten unter anderem durch die Guanidinreste von Argininseitenketten stabilisiert.<sup>[29–31]</sup> Mit Hilfe von Magnesium(II)ionen wird der Übergangszustand der negativ geladenen Reaktionspartner stabilisiert.<sup>[19,26,32]</sup> Das bei der Kondensation freigesetzte Wasser wird aus der Bindungstasche entfernt, sodass die Rückreaktion unterdrückt wird.<sup>[25]</sup> Dabei durchläuft die Bindetasche der ATP-Synthase unterschiedliche Konformationen, die *open*, *loose* und *tight* genannt werden.<sup>[19,33]</sup> Unterschiedliche

Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass für die Kondensationsreaktion selbst keine Energie verbraucht wird.<sup>[33–35]</sup> Das Kondensationsprodukt ist so stark stabilisiert, dass die Kondensation innerhalb der Bindetasche spontan verläuft. Erst die Freisetzung des Produktes aus der Bindetasche benötigt die Zufuhr von Energie in Form eines Protonengradienten.<sup>[34,36]</sup> Durch eine weitere Konformationsänderung der Bindestelle bei der Freisetzung des Produktes wird eine Produktinhibition, das *sticky finger* Problem, verhindert.

### 1.3 Entwicklung eines artifiziellen Assemblers

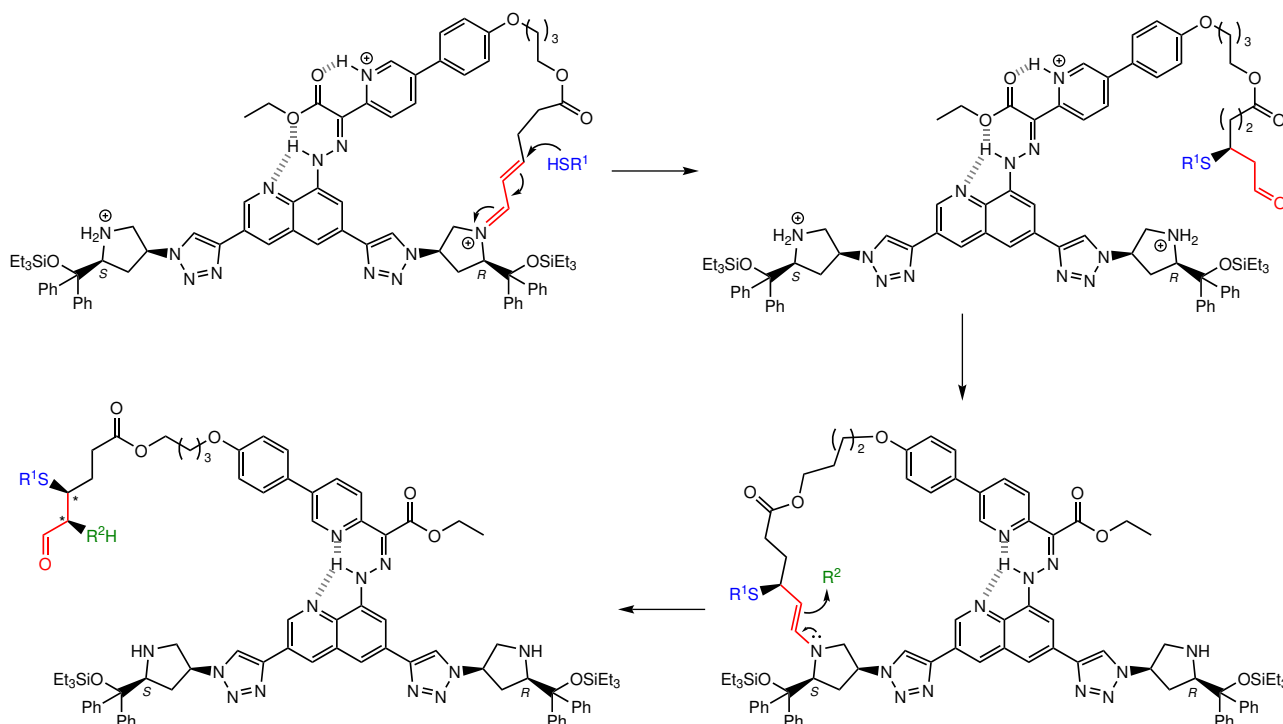
Bereits seit den 1980er Jahren wird an der künstlichen Nachahmung der ATP-Synthase geforscht. HOSSEINI und LEHN entwickelten einen Makrozyklus **2**, der mit seinen Aminogruppen Acetylphosphat (**1**) binden und unter Anwesenheit eines Metallions zu Diphosphat ( $P_2O_7^{4-}$ ) kondensieren kann.<sup>[37,38]</sup> Durch die Bindung an den Makrozyklus werden zwei Reaktanden zusammengeführt und präorganisiert. In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass auch die Kondensation von ADP zu ATP mit Hilfe dieses Makrozyklus katalysiert werden kann.<sup>[39]</sup> Die Kondensation von Acetylphosphat (**1**) mit ADP unter Abspaltung der Acetylgruppe verläuft jedoch bereits ohne Zugabe des Makrozyklus exergon.



**Abb. 1.4:** Mit dem von HOSSEINI und LEHN entwickelten Makrozyklus **2** wird die Synthese von ATP aus ADP und Acetylphosphat (**1**) in Anwesenheit eines Metallions  $M^{2+}$  katalysiert. Dabei wird der hier dargestellte Komplex **3** ausgebildet.<sup>[40]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *ACS Publications* in veränderter Form aus der Publikation von HOSSEINI und LEHN übernommen.

Ein aktuelles Beispiel für die Entwicklung einer künstlichen Synthesemaschine wurde im Jahr 2017 von KASSEM *et al.* publiziert.<sup>[41]</sup> Mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors mit zwei chiralen Endgruppen kann bei zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten gezielt zwischen vier verschiedenen

Diastereomeren ausgewählt werden. Als schaltbare Einheit dient ein Hydrazon. Die assemblergesteuerte Reaktion ist eine Tandemreaktion an einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, der ebenfalls in den Rezeptor implementiert ist. Durch Zugabe eines Thiols im ersten Schritt und anschließender Zugabe eines Olefins erfolgt die Reaktion an der Doppelbindung. Je nach Orientierung des Photoschalters (*E*- oder *Z*-Isomer) wird für die einzelnen Schritte das entsprechende *R*- oder *S*-Isomer bevorzugt gebildet. So kann zwischen den vier möglichen Diastereomeren gewählt werden. Aufgrund der Programmierbarkeit des Systems wurde die photoschaltbare Synthesemaschine mit den von DREXLER vorhergesagten molekularen Assemblern verglichen.<sup>[42]</sup>

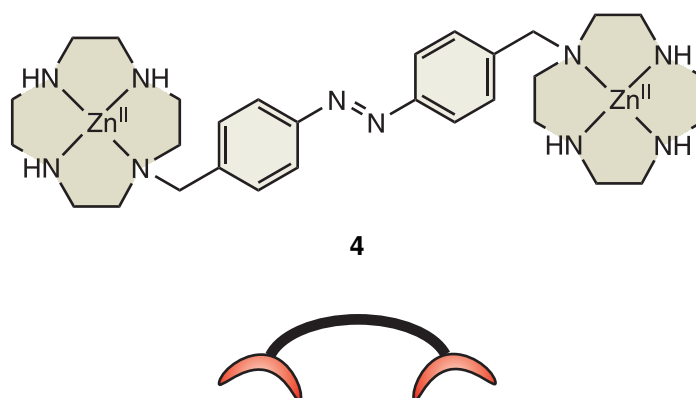


**Abb. 1.5:** Nach dem von KASSEM *et al.* postulierten Mechanismus kann mit der Synthesemaschine zwischen vier verschiedenen Diastereomeren gewählt werden.<sup>[41]</sup> Aus einem in die Maschine integrierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wird zunächst ein Imin (rot) mit einem der chiralen reaktiven Zentren gebildet. Die Addition eines Thiols (blau) kann daraufhin nur von einer Seite erfolgen. Auch der zweite Reaktionsschritt, eine Addition an ein Enamin durch ein Electrophil (grün), verläuft stereoselektiv. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *Springer Nature* in veränderter Form aus der Publikation von KASSEM *et al.* übernommen.

Seit einigen Jahren wird auch in der Arbeitsgruppe HERGES an der Entwicklung einer künstlichen Synthesemaschine geforscht.<sup>[43–49]</sup> Dabei dient die ATP-Synthase als Vorbild aus der Natur. Ähnlich wie in diesem Protein soll durch das Modellsystem eine Bindetasche geformt werden, in der eine Kondensationsreaktion spontan abläuft. Durch eine Geometrieänderung soll anschließend das Kondensationsprodukt freigesetzt werden. Dafür benötigt die künstliche Synthesemaschine Bindestellen, um die Monomere zu greifen und anzuordnen, und eine schaltbare Einheit, die die Geometrieänderung induziert.



In ihrer Dissertation untersuchte GEHL die Komplexbildung eines azobenzolbasierten Rezeptors **4**.<sup>[45]</sup> Als Bindestellen für die Oxoanionen dienten Zink(II)cyclen-Gruppen. Durch die photoschaltbare Azobenzolgruppe kann der Abstand zwischen den beiden Bindestellen gezielt variiert werden.<sup>[50,51]</sup> Der Rezeptor sollte in der thermodynamisch stabileren *trans*-Konfiguration die monomeren Einheiten binden und nach Isomerisierung zum metastabilen *cis*-Isomer in räumliche Nähe bringen. Durch die Bindung an die Zink(II)cyclen-Gruppen sollte außerdem die Energiebarriere herabgesetzt werden, so dass eine spontane Kondensation zum Dimer in Anwesenheit des *cis*-Rezeptors **4** stattfinden sollte. Durch eine Rückisomerisierung sollte das Kondensationsprodukt freigesetzt werden.

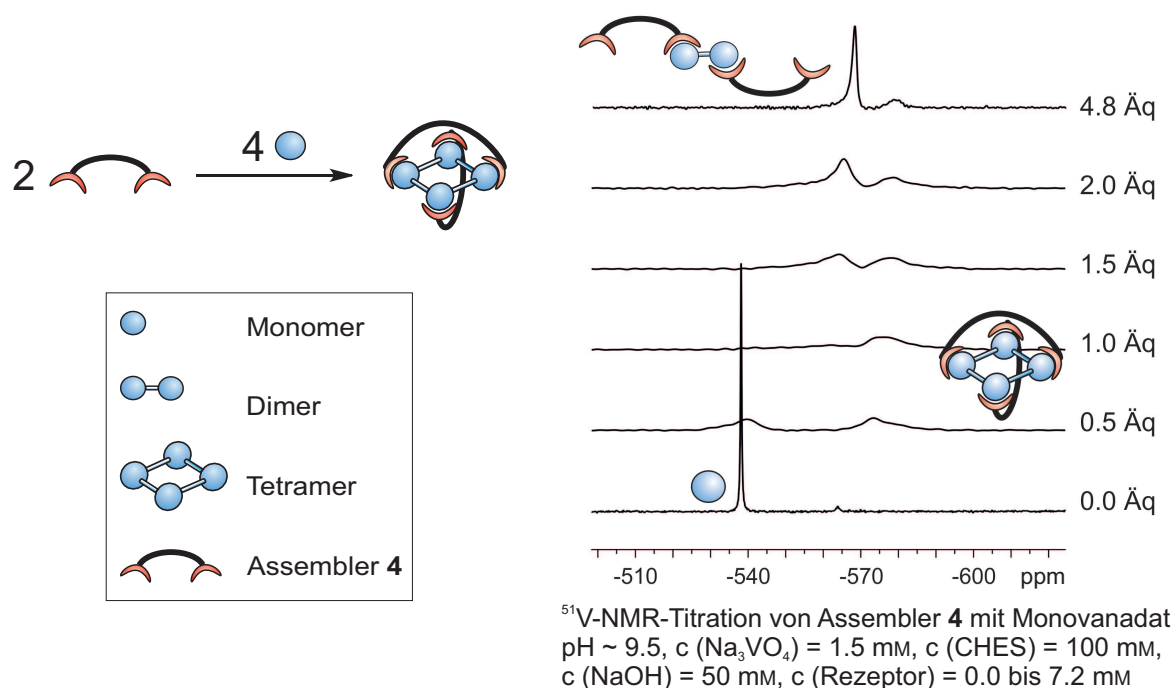


**Abb. 1.6:** Der von GEHL verwendete photoschaltbare Assembler **4** beruht auf einem Azobenzol mit zwei Zink(II)cyclen-Resten als Bindestellen für Oxoanionen.<sup>[45]</sup>

Um das System zunächst zu vereinfachen, wurden keine Untersuchungen an ADP und  $P_i$  durchgeführt, sondern an einem einfacheren Modell. Da der Adenosinrest für die Kondensationsreaktion keine entscheidende Rolle spielt, kann das System durch die Verwendung zweier Monophosphate vereinfacht werden. Dadurch kann auf beiden Seiten des Rezeptors die gleiche Bindestelle verwendet werden, da beide Monomere identisch sind. Die Kondensation von Monophosphat zu Diphosphat findet bei Temperaturen ab 200 °C statt. Die Bildung höherer Oligomere benötigt Temperaturen über 300 °C.<sup>[52]</sup> Um die Energiebarriere herabzusetzen, kann anstelle des Phosphats das Vanadat verwendet werden. Aufgrund seiner Größe, Geometrie und Ladungsverteilung ist Vanadat dem Phosphat sehr ähnlich.<sup>[52,53]</sup> Es wirkt aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Phosphat als Inhibitor für phosphatbindende Enzyme.<sup>[54]</sup> Im Gegensatz zum Phosphat steht Vanadat jedoch bereits bei Raumtemperatur in einem pH-Wert abhängigen Gleichgewicht mit seinen Oligomeren.<sup>[52]</sup> Zur Kondensation von Monovanadat zu Oligovanadat muss daher eine niedrigere Energiebarriere überwunden werden. Ein weiterer Vorteil des Vanadatsystems gegenüber dem Phosphat ist die höhere Empfindlichkeit des  $^{51}\text{V}$ -Kerns in der NMR-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, Kernresonanzspektroskopie) verglichen mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern.<sup>[55,56]</sup> Dadurch können Proben geringerer Konzentration untersucht werden.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Assemblers **4** in Anwesenheit von Monovanadat wurde überraschenderweise die Bildung von cyclischem Tetravanadat beobachtet.<sup>[45]</sup> Um auszuschließen, dass es sich dabei um den Einfluss des pH-Wertes auf das Gleichgewicht zwischen Monovanadat und den höheren Oligomeren handelt, wurden alle Messungen unter Zugabe eines Puffers durchge-

führt (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH=9.5). Es wird angenommen, dass sich ein tennisballartiger Komplex aus zwei Assemblern **4** in der *trans*-Konfiguration und vier Monovanadaten bildet, wobei es zur Kondensation zum Tetramer kommt (siehe Abbildung 1.7, links). Bisher konnte diese These jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden.<sup>[45,48]</sup> Bei der weiteren Zugabe von Assembler **4** verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Divanadat. Aufgrund kristallographischer Daten von Rezeptor **4** und Diphosphat, die zusammen in einem linearen Koordinationspolymer kristallisieren, wird angenommen, dass es sich um einen linearen Komplex zwischen zwei Rezeptoren **4** und einem Divanadat handelt.<sup>[45]</sup>

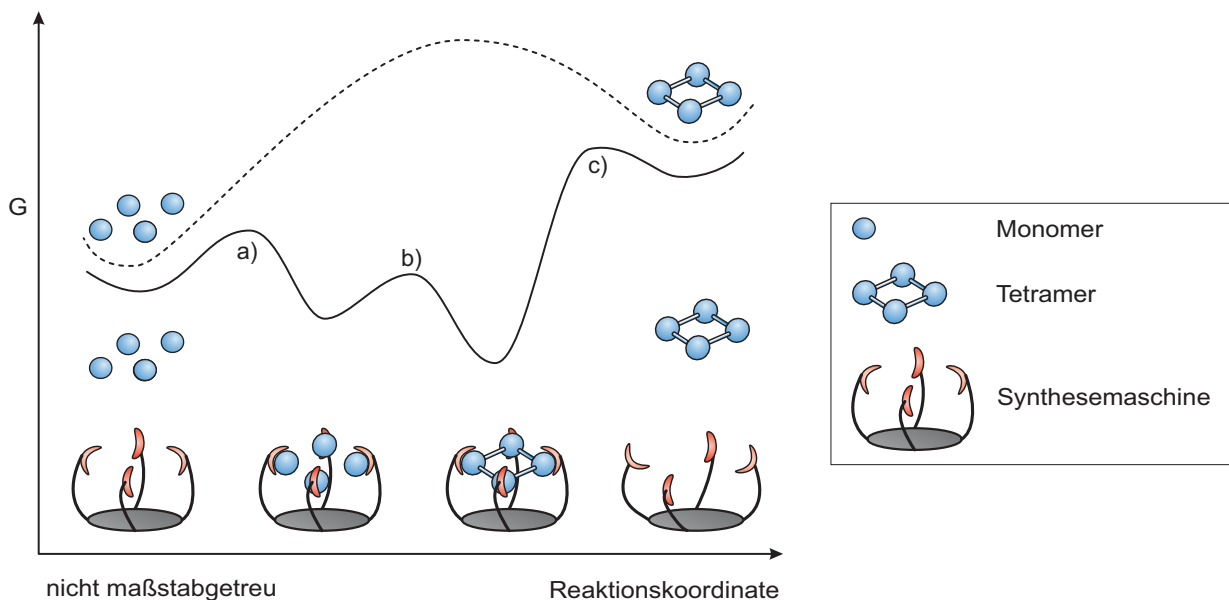


**Abb. 1.7:** In Anwesenheit des Rezeptors **4** kann eine Kondensation von Monovanadat zu Di- und Tetravanadat beobachtet werden.<sup>[45]</sup> Um einen Einfluss des pH-Wertes auszuschließen, wurden die Messungen in einem Puffersystem (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH=9.5) durchgeführt. Die Struktur der vorliegenden Spezies konnte bisher noch nicht endgültig aufgeklärt werden. Die Abbildung wurde in veränderter Form aus der Dissertation von GEHL übernommen.<sup>[45]</sup>

Aufbauend auf den Ergebnissen von GEHL soll ein neues Konzept für die assemblergesteuerte Kondensation von Vanadaten und Phosphaten entwickelt werden. Da gezeigt werden konnte, dass das Tetramer gebildet wird, selbst wenn der verwendete Assembler nicht explizit darauf abgestimmt ist, soll in der hier vorgestellten Arbeit ein Rezeptor zur gezielten Kondensation von Monovanadat zu Tetravanadat entwickelt und untersucht werden. Dabei soll der Fokus zunächst auf der Präorganisation geeigneter Bindestellen liegen. Die Implementierung einer schaltbaren Einheit für die benötigte konformationelle Änderung des Assemblers soll zunächst nicht berücksichtigt werden.

# 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines molekularen Assemblers für die Bindung und Kondensation von Oxoanionen. Basierend auf den Ergebnissen von GEHL soll dabei gezielt die Bildung des cyclischen Tetramers erreicht werden. Dabei ist zu beachten, dass das Kondensationsprodukt besonders stark durch den Assembler stabilisiert wird. So kann die Kondensationsreaktion innerhalb der Bindetasche unter Energiegewinn ablaufen.



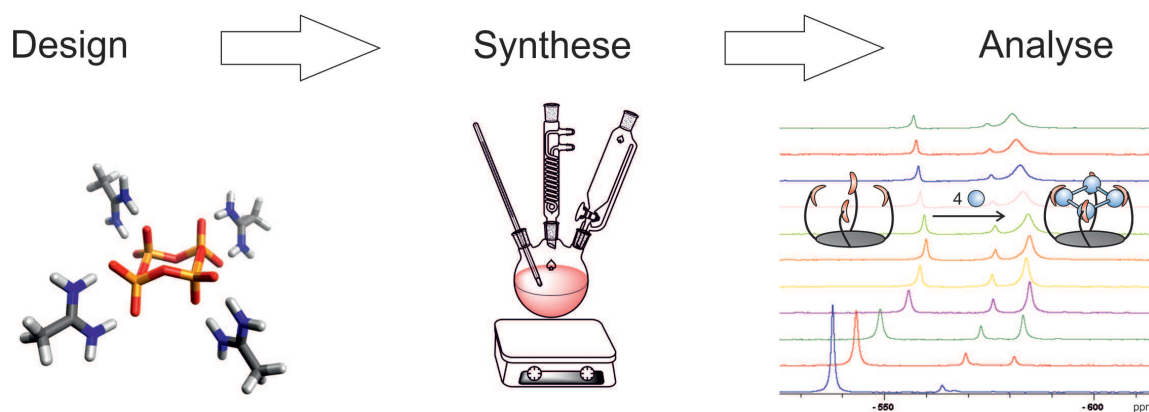
**Abb. 2.1:** Durch eine Synthesemaschine soll der Verlauf einer Kondensationsreaktion gesteuert werden. Wird durch das Binden der Monomere a) und die anschließende Kondensation innerhalb des Assemblers b) ein stabilerer Zustand erreicht, verläuft die Kondensation innerhalb des Rezeptors (durchgezogene Linie) exergon. Der energieverbrauchende Schritt ist die Freisetzung des Produktes c).

In Abbildung 2.1 ist der Energieverlauf einer Kondensationsreaktion innerhalb einer Synthesemaschine schematisch dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Reaktionsverlauf ohne Assembler. Da das Tetramer energiereicher ist als die Monomere, muss neben der Aktivierungsenergie zusätzliche Energie aufgebracht werden, damit die Kondensation stattfinden kann. Die durchgezogene Linie beschreibt den Energieverlauf für eine Kondensation mit Hilfe einer Synthesemaschine. Liegen Monomere und Rezeptor nebeneinander vor, können die Monomere an die Bindestellen binden a). Ist der Assembler für die Bindung des Tetramers optimiert, kommt es zu einer spontanen Kondensation b)

der gebundenen Monomere. Damit diese Kondensation unter Energiegewinn abläuft, muss das gebundene Tetramer energetisch am niedrigsten liegen. Zuletzt muss dem System für die Freisetzung des Produktes c) Energie zugeführt werden.

Eine derartige Synthesemaschine benötigt Bindestellen, die sowohl die Monomere als auch das Oligomer binden können. Weiterhin müssen diese Bindestellen so angeordnet sein, dass die Monomere in der gewünschten Orientierung gebunden werden, sodass das Tetramer gebildet werden kann. Die Präorganisation der Bindetasche sollte auf das Produkt und nicht auf die Ausgangsmaterialien angepasst sein, damit das gebundene Kondensationsprodukt die stabilste Spezies ist.

Wird nach der Bildung des Tetramers die Geometrie der Bindetasche so stark verändert, dass das gebildete Produkt nicht mehr binden kann, wird es aus dem Assembler freigesetzt. Diese Änderung der Rezeptorgeometrie kann beispielsweise durch die Implementierung eines Photoschalters erfolgen. In dieser Arbeit soll der Fokus jedoch auf der Bindung der Monomere und deren Kondensation innerhalb der Bindetasche liegen. Der Einbau eines Photoschalters ist zunächst nicht vorgesehen. Im Energiediagramm in Abbildung 2.1 sollen die Schritte a) und b) berücksichtigt werden.



**Abb. 2.2:** Über quantenchemische Rechnungen soll zunächst ein geeignetes Design für einen molekularen Assembler gefunden werden. Nach der anschließenden Synthese soll untersucht werden, ob die Synthesemaschine in der Lage ist, Oxoanionen zu binden und zu kondensieren.

Durch quantenchemische Rechnungen soll eine geeignete Zielstruktur identifiziert werden. Dabei ist darauf zu achten, die Geometrie des Assemblers an die Geometrie des Kondensationsproduktes Cyclo-tetraphosphat anzupassen. Ein geeignetes Grundgerüst, das ähnliche Größe und Geometrie aufweist wie das cyclische Tetraphosphat, soll die Bindestellen so anordnen, dass die Bindung des Tetramers bevorzugt ist.

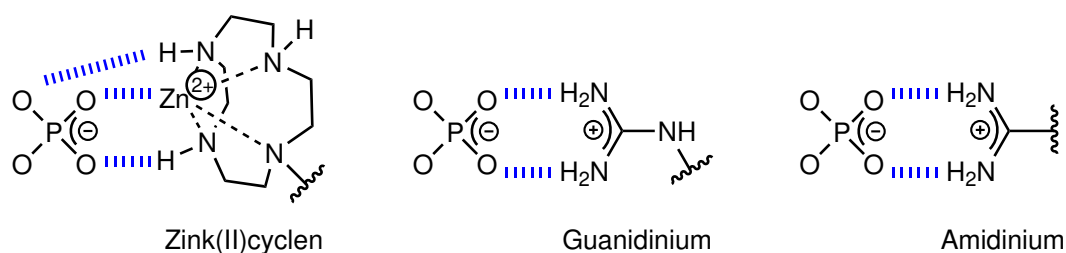
Anschließend sollen die ermittelten Strukturen synthetisiert werden. Durch unterschiedliche spektroskopische Methoden soll zuletzt untersucht werden, ob die erhaltenen Assembler in der Lage sind, Oxoanionen zu binden und gegebenenfalls auch zu kondensieren. Dabei richtet sich der Fokus zunächst auf das Modellsystem Vanadat. Ist die Kondensation von Vanadaten erfolgreich, soll auch Phosphat untersucht werden.

# 3 Molecular Modelling

Damit eine assemblergesteuerte Kondensation von Oxoanionen funktionieren kann, müssen zwei wichtige Kriterien erfüllt sein. Zum einen muss der Rezeptor mit geeigneten Bindestellen ausgerüstet sein. Zum anderen müssen diese Bindestellen passend präorganisiert sein.

Bei den vorangegangenen Arbeiten von GEHL und SELL wurden Zink(II)cyclen-Einheiten als Bindestellen verwendet.<sup>[44,45]</sup> Oxoanionen werden dabei über eine Zink-Sauerstoff-Brücke gebunden.<sup>[57–59]</sup> DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) legen außerdem eine Bindung über Wasserstoffbrücken nahe.<sup>[46]</sup> Die Bindung von Oxoanionen ist jedoch nur in einem pH-Bereich zwischen 5 und 9 stabil. Bei niedrigeren pH-Werten liegt das Cyclen protoniert vor und bindet das Zink(II)ion nicht. Im basischen Bereich bindet das Zink(II) eine Hydroxylgruppe und die Bindung von Oxoanionen wird erschwert.<sup>[60]</sup> Um eine pH-Wert Abhängigkeit zu umgehen, sollte in dieser Arbeit auf andere Bindestellen zurückgegriffen werden.

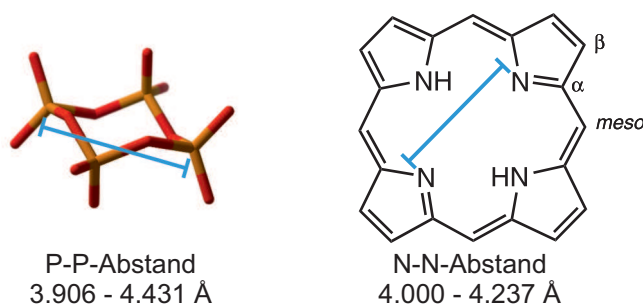
Aufgrund ihrer Geometrie und Ladung können Guanidinium- und Amidiniumionen starke nicht-kovalente Bindungen zu Phosphaten und Vanadaten ausbilden.<sup>[29,61–64]</sup> Die Stärke der Bindung beruht dabei nicht nur auf den beiden parallel ausgerichteten Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen sondern auch auf einer Coulomb-Anziehung aufgrund der entgegengesetzten Ladungen von Oxoanion und Bindestelle. Mit  $pK_s$ -Werten von 13.6<sup>[65]</sup> (Guanidinium) und 12.1<sup>[65]</sup> bzw. 12.4<sup>[66]</sup> (Acetamidinium) liegen beide Bindestellen über einen weiten Bereich der pH-Skala protoniert vor.



**Abb. 3.1:** Für die Bindung von Phosphat können unterschiedliche Bindestellen verwendet werden. Bei Zink(II)cyclen werden eine Metall-Sauerstoff-Bindung und Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff ausgebildet. Guanidinium und Amidinium bilden je zwei parallele Wasserstoffbrücken zu den Phosphat-Sauerstoffen aus. Zusätzlich dazu kommt es zu einer Coulomb-Anziehung der gegensätzlich geladenen Ionen. Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen Phosphat und den Bindestellen sind durch blaue gestrichelte Linien dargestellt.<sup>[29,46,57–59,61–64]</sup>

Um eine Kondensation der gebundenen Oxoanionen zu ermöglichen, müssen die Bindestellen so angeordnet sein, dass das Kondensationsprodukt besonders gut stabilisiert wird. Dafür muss ein geeignetes Gerüst verwendet werden, das dem Kondensationsprodukt Cyclotetraphosphat in seiner Geometrie und räumlichen Ausdehnung angepasst ist. Über die *Cambridge Structural Database* wurden Kristallstrukturen von Cyclotetraphosphat erhalten und mit dem Programm *Diamond 3.1* die Abstände der diagonal gegenüberliegenden Phosphoratome bestimmt.<sup>[67,68]</sup> Dabei ergab sich ein diagonaler P–P-Abstand in Cyclotetraphosphat zwischen 3.906 Å und 4.431 Å.<sup>[69–74]</sup>

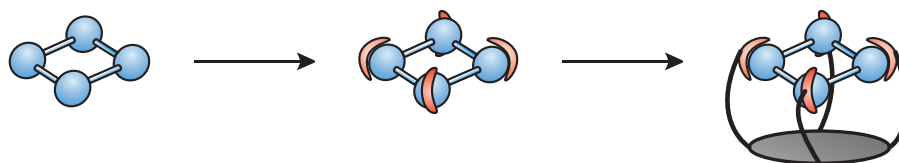
Aufgrund ihrer  $D_{4h}$ -Symmetrie eignen sich Porphyrine als Grundgerüst für einen Cyclotetraphosphat-assembler. Die Analyse von kristallographischen Daten aus der *Cambridge Datenbank* ergab einen diagonalen N–N-Abstand von 4.000 Å bis 4.237 Å, sodass auch die räumliche Ausdehnung des Porphyrinringgrundgerüsts in Übereinstimmung zur Ausdehnung von Cyclotetraphosphat steht.<sup>[75–79]</sup> Die Planarität des  $\pi$ -Systems bietet die Möglichkeit einer starren Präorganisation. Die Einführung unterschiedlicher Substituenten in den *meso*-Positionen ist vielfach beschrieben.<sup>[80–82]</sup>



**Abb. 3.2:** Der diagonale P–P-Abstand in Cyclotetraphosphat liegt zwischen 3.906 Å und 4.431 Å. Porphyrine zeigen mit einem N–N-Abstand der gegenüberliegenden Pyrroleinheiten von 4.000 Å bis 4.237 Å eine ähnliche räumliche Ausdehnung.<sup>[69–79]</sup> Aufgrund ihres ausge dehnten  $\pi$ -Systems weisen Porphyrine eine planare Struktur auf. Zur Einführung von Substituenten in die *meso*-Positionen sind zahlreiche Synthesen publiziert.<sup>[80–82]</sup> Phosphor = orange, Sauerstoff = rot.

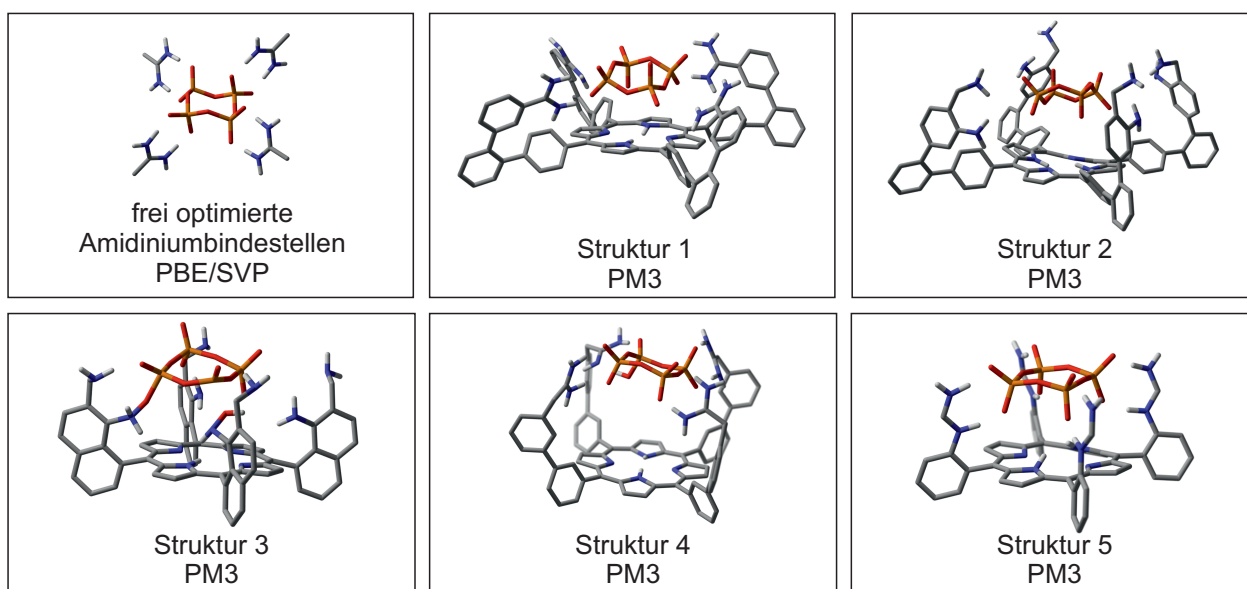
Um eine mögliche Struktur zu finden, wurde zunächst eine Geometrieoptimierung von Cyclotetraphosphat und vier Amidiniumeinheiten durchgeführt. So sollten die idealen Bindungslängen und -winkel für die Wasserstoffbrückenbindungen erhalten werden. Als Grundlage für die Geometrie des Cyclotetraphosphats diente eine Kristallstruktur.<sup>[69]</sup> Die Geometrieoptimierung wurde von SCHÜTT mit dem Programm *Turbomole 6.6* durchgeführt (Funktional: PBE, Basissatz: SVP).<sup>[83–86]</sup> Diese Methode wurde gewählt, da in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden konnte, dass das ausgewählte DFT-Niveau bei geringem Rechenaufwand eine verlässliche Beschreibung der Porphyrinstruktur ermöglicht.<sup>[87]</sup>





**Abb. 3.3:** Um über quantenchemische Rechnungen eine geeignete Struktur zu finden, wurde eine Startstruktur von Cyclotetraphosphat aus der Literatur übernommen.<sup>[69]</sup> Daran wurden zunächst die freien Amidinium-Bindestellen optimiert. Im letzten Schritt wurde ein Gerüst um die Bindestellen herum entworfen, das die Bindungswinkel und -längen zwischen Bindestellen und Phosphat möglichst wenig beeinflusst.

Um ein geeignetes Porphyrinrundgerüst zu finden, wurden daraufhin unterschiedliche Verknüpfungseinheiten zwischen Bindestelle und Porphyrin eingeführt. Neben Amidinium- und Guanidiniumgruppen wurden auch Diamine als mögliche Bindestellen untersucht. Zur Berechnung unterschiedlicher Zielstrukturen wurde das Programm *HyperChem Professional 7.52* verwendet.<sup>[88]</sup> Zunächst wurden molekülmechanische (MM+) und semiempirische (PM3) Rechnungen durchgeführt.<sup>[89,90]</sup> Abbildung 3.4 zeigt eine Auswahl der untersuchten Porphyrine.



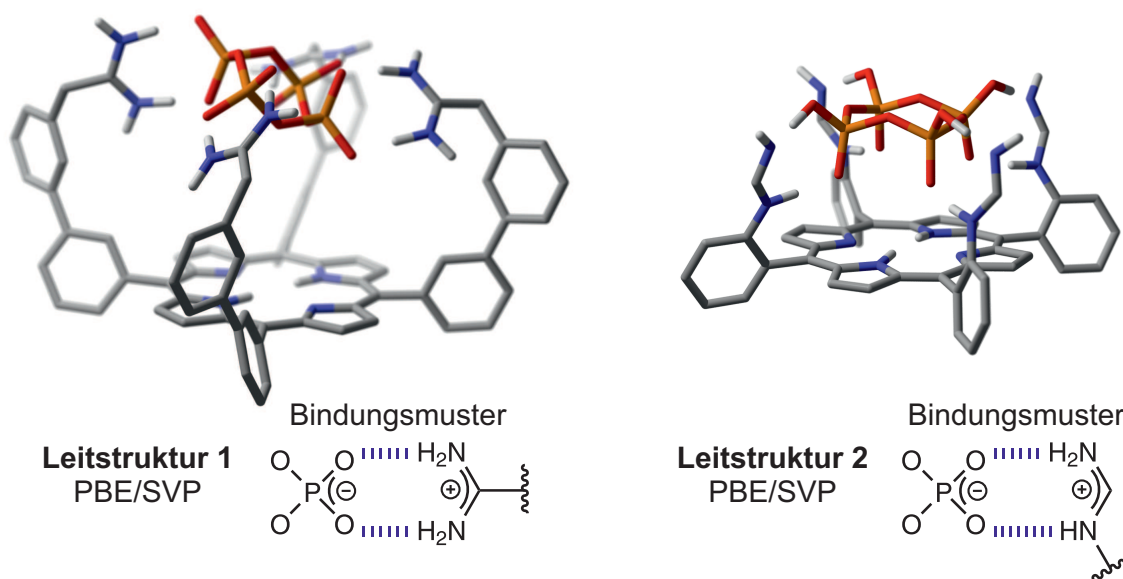
**Abb. 3.4:** Neben den frei optimierten Amidiniumbindestellen an Cyclotetraphosphat wurden unterschiedliche Porphyrinstrukturen mit dem gebundenen Oxoanion berechnet. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrücken wurden verglichen. Kohlenstoff = grau, Wasserstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Phosphor = orange. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die CH-Atome nicht abgebildet. Für die Darstellung der Strukturen wurde das Programm *CYlview 1.0b* verwendet.<sup>[91]</sup>

In Tabelle 3.1 sind die O...N-Abstände und O...H...N-Winkel der Wasserstoffbrücken einiger berechneter Strukturen mit dem frei optimierten System verglichen. Wichen Bindungswinkel und -länge der Wasserstoffbrücken zu weit von den frei optimierten Werten ab, wurde die Struktur nicht weiter berücksichtigt. Vielversprechende Kandidaten wurden daraufhin von SCHÜTT durch DFT-Rechnungen überprüft (Programm: *Turbomole 6.6*, Funktional: PBE, Basissatz: SVP).<sup>[83–86]</sup>

**Tab. 3.1:** Über die Abweichung der durchschnittlichen Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zum frei optimierten Amidinium ohne Porphyringrundgerüst wurde beurteilt, ob eine berechnete Struktur als Oxoanionenrezeptor geeignet ist. Stark abweichende Werte sind rot dargestellt, mäßige Übereinstimmung orange und große Übereinstimmung grün.

	O...N / Å	$\Delta$ / Å	O...H...N / °	$\Delta$ / °	Übereinstimmung
frei optimiert	2.57±0.01		178.5±0.4		
Struktur 1 (PM3)	4.20±1.03	1.63	116.6±11.4	-67.9	gering
Struktur 2 (PM3)	4.97±0.55	2.40	128.4±21.2	-50.1	gering
Struktur 3 (PM3)	2.40±0.72	-0.18	108.4±50.0	-70.1	gering
Struktur 4 (PM3)	2.71±0.07	0.14	166.1±10.6	-12.4	mäßig
Struktur 4 (PBE/SVP)	2.59±0.04	0.02	173.4±3.7	-5.1	groß
Struktur 5 (PM3)	2.68±0.01	0.11	165.9±3.4	-12.6	mäßig
Struktur 5 (PBE/SVP)	2.62±0.13	0.05	173.1±5.7	-5.4	groß

Auf diese Weise wurden zwei unterschiedliche Grundstrukturen erhalten, deren Bindungsmuster mit den frei optimierten Amidiniumionen gebunden an Cyclotetraphosphat gut übereinstimmen. Beide Leitstrukturen sind in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abb. 3.5:** Durch quantenchemische Rechnungen wurden zwei vielversprechende Zielstrukturen entwickelt. Beide basieren auf einem Porphyringrundgerüst und Amidiniumbindestellen.<sup>[83]</sup> Kohlenstoff = grau, Wasserstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Phosphor = orange. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die CH-Atome nicht abgebildet. Für die Darstellung wurde das Programm *CYLview 1.0b* verwendet.<sup>[91]</sup>

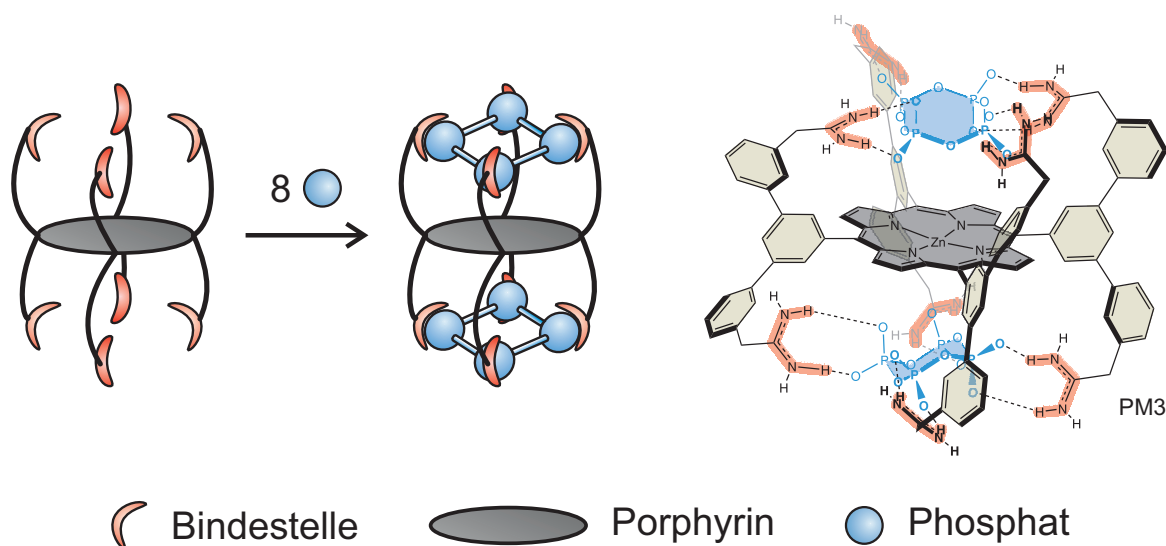
In Leitstruktur 1 sind die Amidiniumbindestellen über eine Methylengruppe und eine Biphenyleinheit mit dem Porphyringrundgerüst verknüpft. Bei Leitstruktur 2 sind die Bindestellen direkt an die *meso*-Phenylsubstituenten gebunden. Für beide Überstrukturen wurden Syntheserouten entwickelt. Kapitel 4 beschreibt die Synthese von Struktur 1, Kapitel 5 die Synthesen zu Struktur 2.



# 4

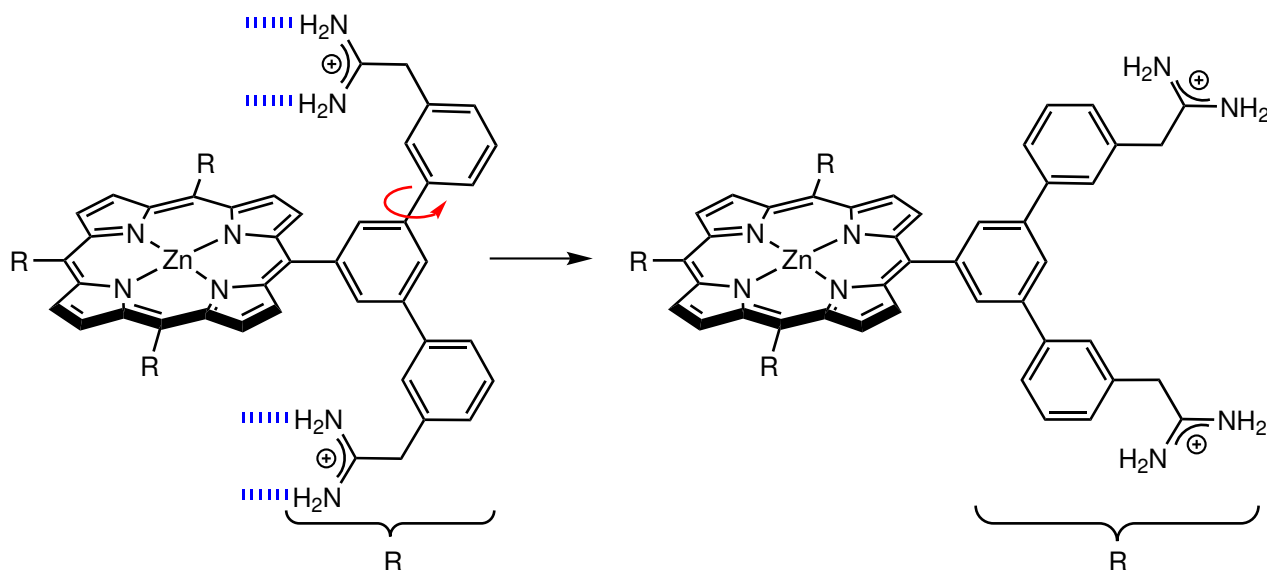
## Leitstruktur 1, ein Assembler mit Amidinbindestellen

Nachdem durch quantenchemische Rechnungen eine vielversprechende Leitstruktur gefunden wurde, sollte ein Synthesepfad entwickelt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Präorganisation der Amidinbindestellen durch eine Rotation der *meso*-Substituenten gestört wäre. Um dies zu verhindern, wurde das Zielmolekül symmetrisch zu 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-amidinomethyl]phenyl)zink(II)porphyrin (**9**) erweitert. Aufgrund dieser Erweiterung ergeben sich oberhalb und unterhalb der Porphyrinebene je vier Bindestellen, die die Kondensation zu zwei Tetrameren ermöglichen sollen. Durch den symmetrischen Aufbau bleibt die Präorganisation der Bindestellen auch durch eine Rotation der *meso*-Substituenten erhalten.



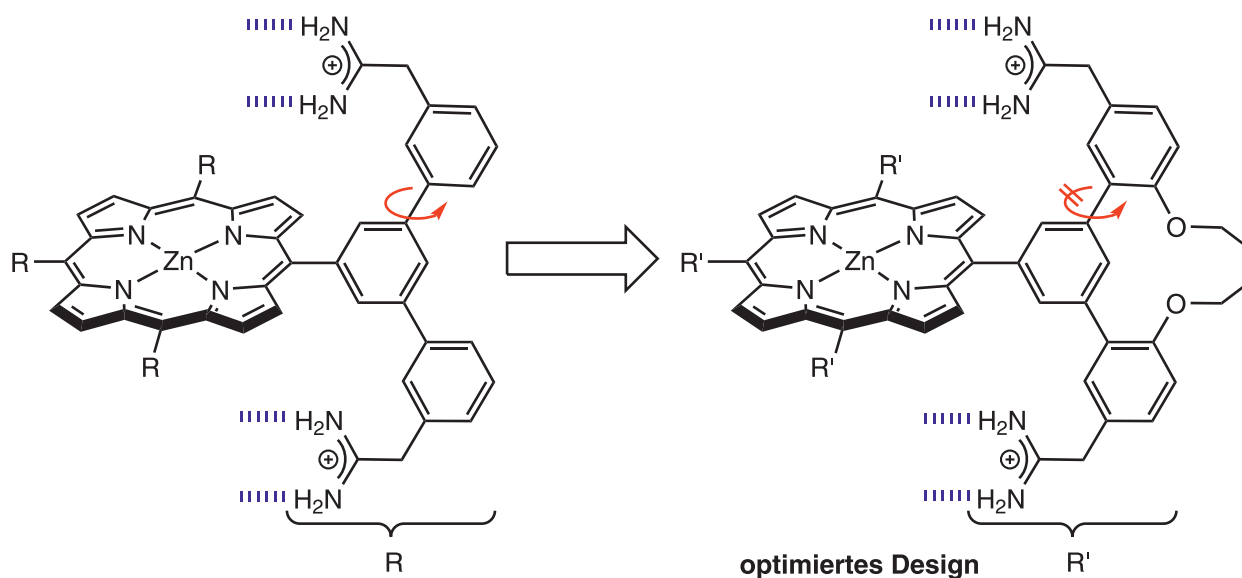
**Abb. 4.1:** Über insgesamt acht Bindestellen sollen oberhalb und unterhalb der Porphyrinebene zwei Tetraphosphateinheiten gebildet werden.

Durch die flexiblen Terphenylgruppen in den *meso*-Positionen können sich die Bindestellen in Assembler **9** nach außen drehen und verlieren so ihre Präorganisation (siehe Abbildung 4.2). Liegen die Bindestellen protoniert als Amidiniumgruppen vor, stoßen sie sich gegenseitig ab, sodass diese Konformation bevorzugt vorliegt.



**Abb. 4.2:** Durch eine Rotation um die markierte Bindung wird die Präorganisation der Amidinogruppen verringert. Für eine bessere Übersicht wurde nur ein *meso*-Substituent eingezeichnet. Die für die Bindung und Kondensation von Oxoanionen relevanten Wasserstoffbrücken sind durch blaue gestrichelte Linien dargestellt.

Um die Präorganisation der Amidinogruppen zu optimieren, sollte die freie Drehbarkeit der Bindestellen eingeschränkt werden. Dafür wurden weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um eine passende Verknüpfungseinheit zu finden. Als favorisiertes Design wurde die Verknüpfung durch eine sechsgliedrige Kette über die 2-Positionen der Terphenyleinheit ausgewählt. Das optimierte Design in ist Abbildung 4.3 dargestellt.

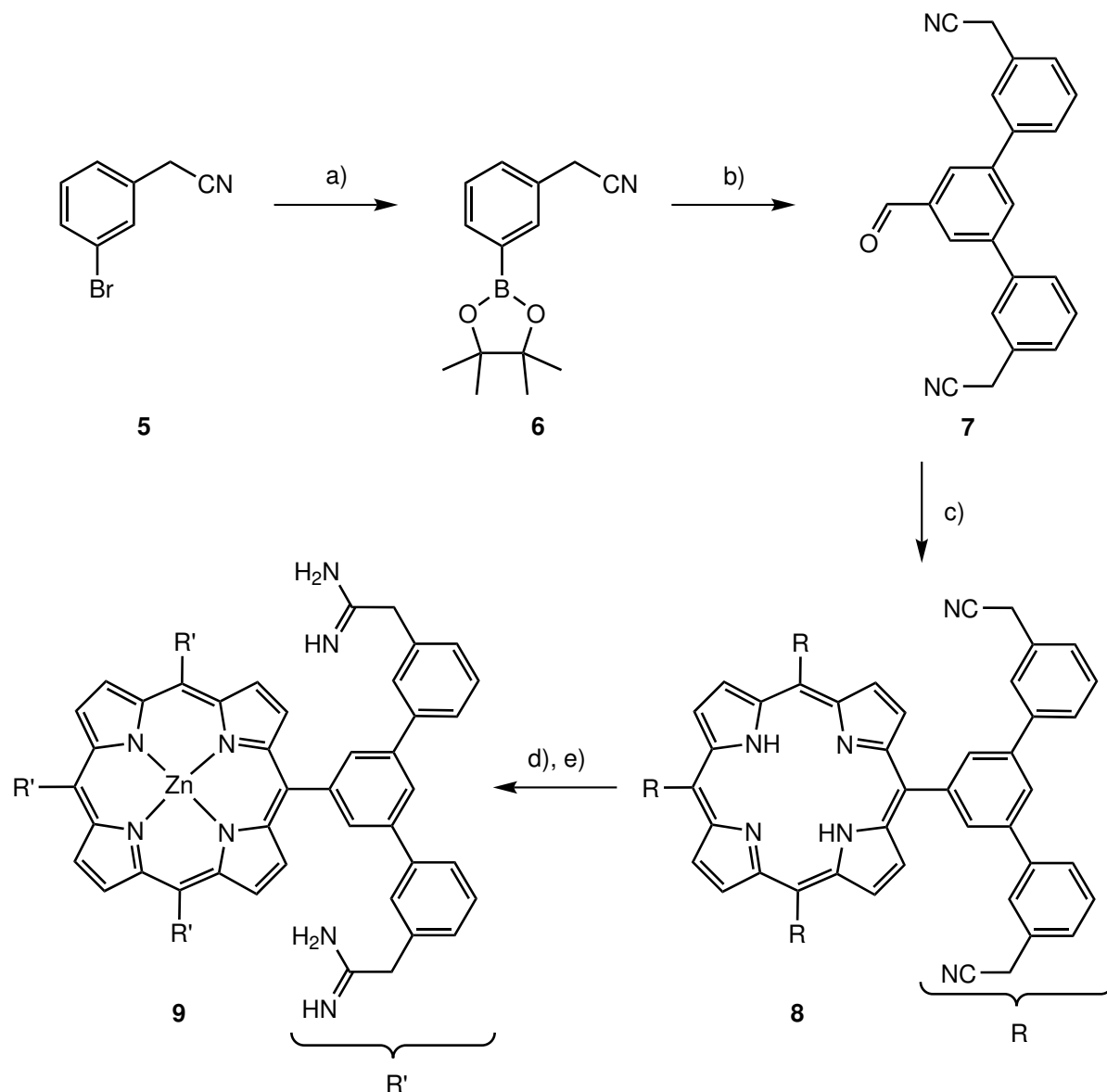


**Abb. 4.3:** Wird der Substituent in der *meso*-Position durch eine Verknüpfungseinheit erweitert, wird die Rotation um die markierte Bindung stark eingeschränkt. Dadurch soll eine verbesserte Präorganisation der Bindestellen erreicht werden.

Durch die Verknüpfung der beiden Phenylringe ober- und unterhalb der Porphyrinebene kann es keine freie Drehung um die markierte Bindung geben, wodurch die Präorganisation der Amidingruppen verbessert wird. Diese Verbesserung der Präorganisation der Bindestellen geht allerdings mit einer komplexeren Synthese einher. Daher sollte zunächst das einfachere, nicht verknüpfte System **9** synthetisiert und untersucht werden. Die Einführung der Etherbrücke wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

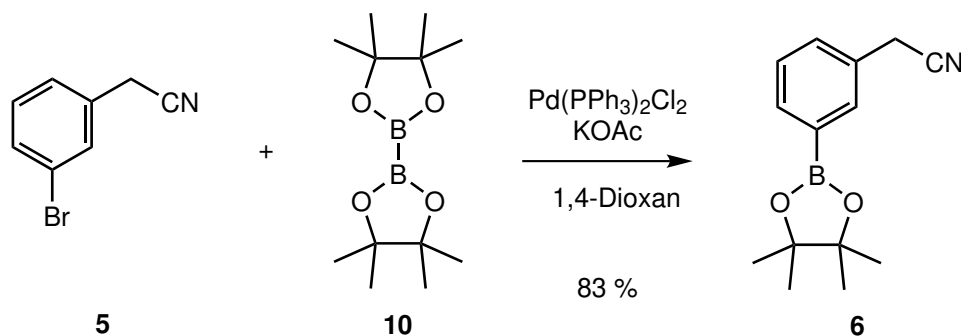
## 4.1 Synthese des Porphyringrundgerüstes

Für die Synthese von Assembler **9** sollte ausgehend von 3-Bromphenylacetonitril (**5**) und 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung zunächst 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) erhalten werden.<sup>[92]</sup> In einer Porphyrinsynthese nach LINDSEY sollte anschließend das Porphyrin **8** gebildet werden.<sup>[80]</sup> Nach der Einlagerung von Zink(II) sollte zuletzt die Bildung der Bindestellen erfolgen.



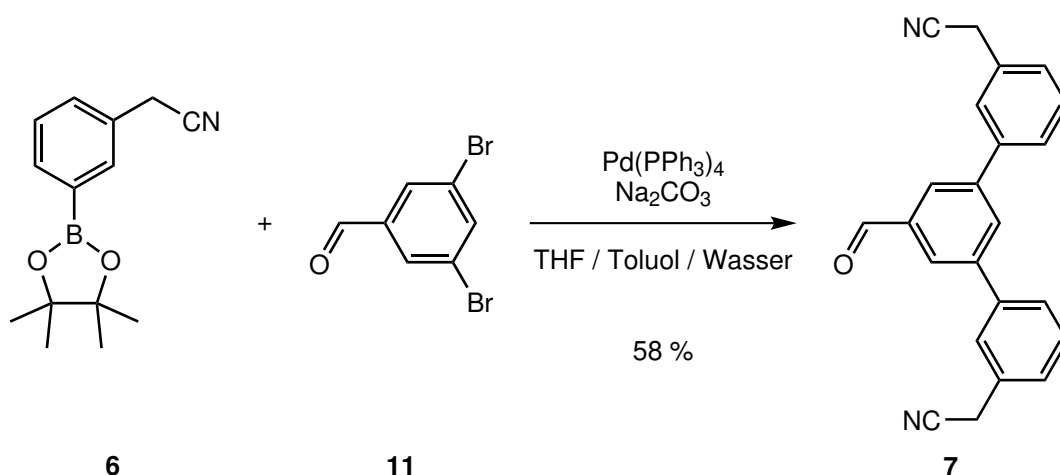
**Abb. 4.4:** Für Rezeptor **9** wurde eine fünfstufige Syntheseroute entwickelt. Über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung und anschließende Porphyrinsynthese sollte das Zwischenprodukt **8** erhalten werden. Metallierung und darauf folgende Amidinierung führen daraufhin zum Zielmolekül **9**. a) Bispinakolatodiboron, b) 3,5-Dibrombenzaldehyd, c) Pyrrol, d) Zink(II)acetat-Dihydrat, e) Trimethylaluminium, Ammoniumchlorid.

Die MIYAUURA-Kupplung von 3-Bromphenylacetonitril (**5**) und Bispinakolatodiboron (**10**) erfolgte analog zu einer Synthese von SCHULZ *et al.* mit Bistriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid als Katalysator und Kaliumacetat als Base in 1,4-Dioxan.<sup>[93]</sup> Dabei wurde 3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril (**6**) in einer Ausbeute von durchschnittlich 83 % erhalten.



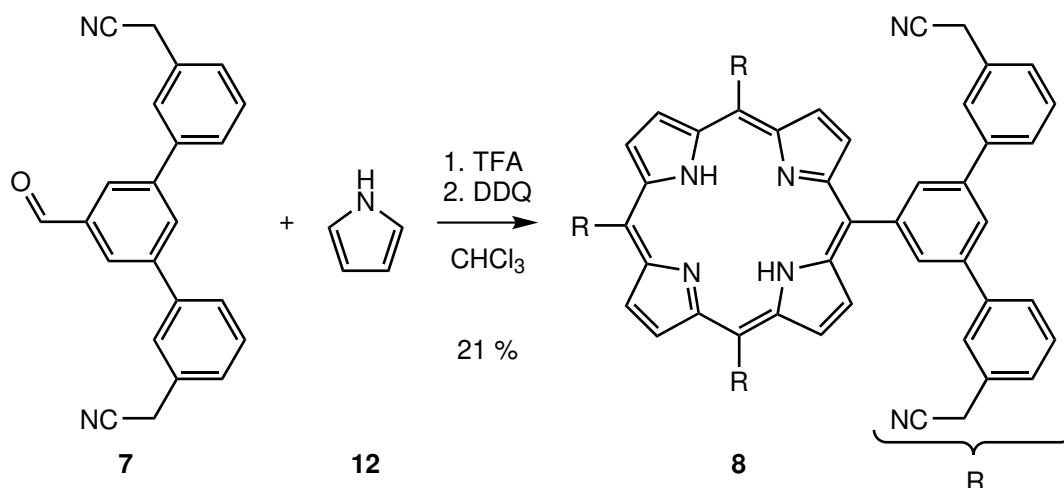
**Abb. 4.5:** In einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung nach SCHULZ *et al.* konnte der Boronsäurepinakolester **6** in einer Ausbeute von 83 % erhalten werden.<sup>[93]</sup>

Die anschließende doppelte SUZUKI-Kreuzkupplung mit 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) nach BARKER *et al.* zu 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) verlief in einer Ausbeute von durchschnittlich 58%.<sup>[94]</sup> Dabei wurden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Natriumcarbonat als Base eingesetzt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Tetrahydrofuran, Toluol und Wasser.



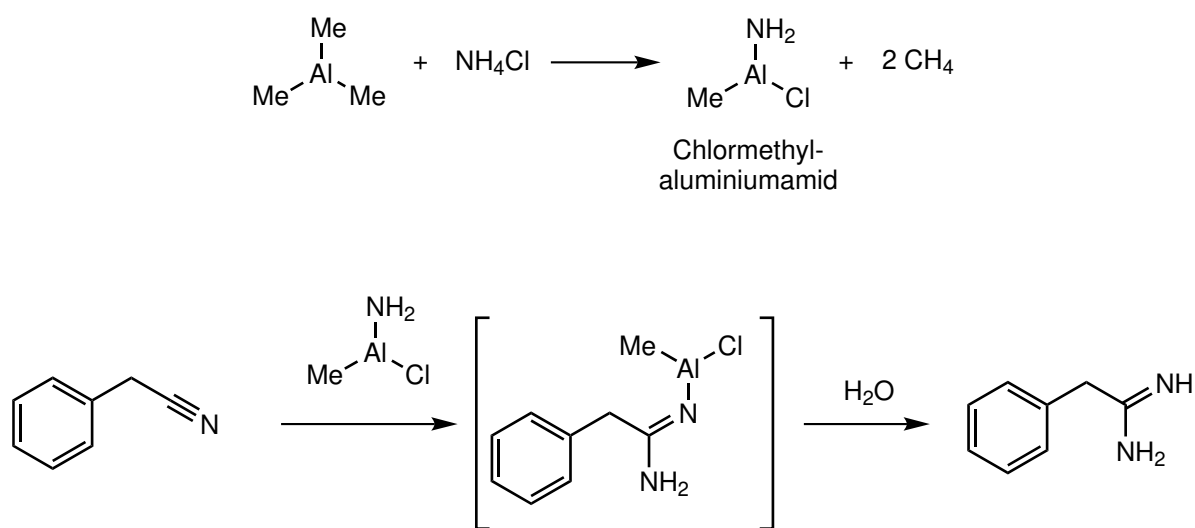
**Abb. 4.6:** Analog zu einer Synthese von BARKER *et al.* konnte 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden.<sup>[94]</sup>

Der so erhaltene Benzaldehyd **7** wurde in einer Synthese nach BARKER *et al.* umgesetzt.<sup>[94]</sup> Mit Chloroform als Lösungsmittel und der Verwendung von Trifluoressigsäure (TFA) sind die Synthesebedingungen dabei an die Porphyrinsynthese von LINDSEY angelehnt.<sup>[80]</sup> Das erhaltene 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin (**8**) konnte in einer Ausbeute von durchschnittlich 21 % erhalten werden.



**Abb. 4.7:** Das octa-Cyanoporphyrin **8** konnte in einer Synthese nach BARKER *et al.* in einer Ausbeute von 21 % erhalten werden.<sup>[94]</sup>

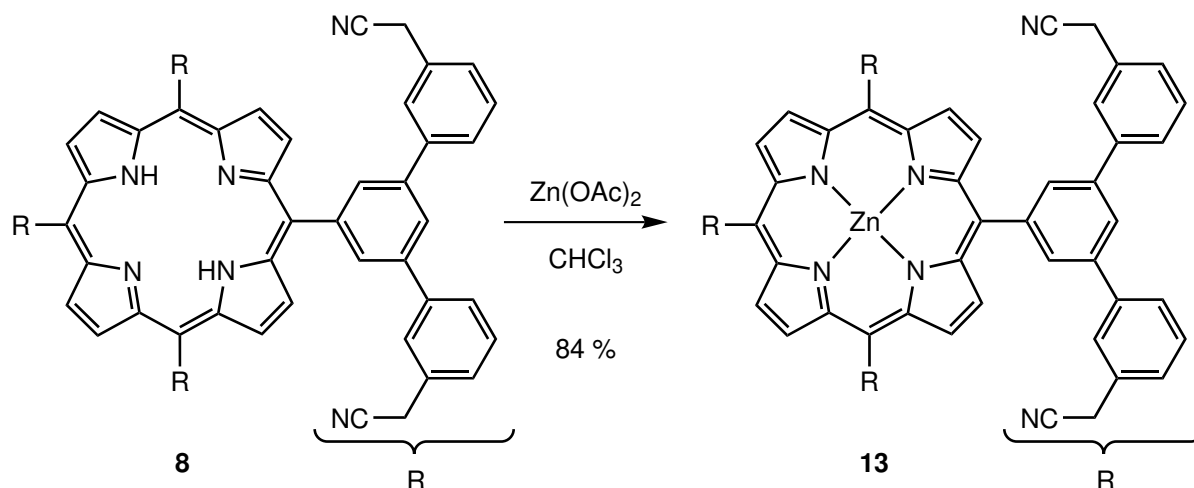
Um aus Porphyrin **8** einen geeigneten Rezeptor zur Bindung und Kondensation von Oxoanionen zu erhalten, sollten die Nitrilgruppen anschließend in Amidingruppen umgewandelt werden. Dabei wird nach gängigen Methoden ein *in situ* erzeugtes Reagenz aus Trimethylaluminium und Ammoniumchlorid verwendet (siehe Abbildung 4.8).<sup>[95,96]</sup>



**Abb. 4.8:** Für die Umwandlung einer Nitrilgruppe in ein Amidin kann ein *in situ* aus Trimethylaluminium und Ammoniumchlorid erzeugtes Aluminiumamid verwendet werden.<sup>[95]</sup>

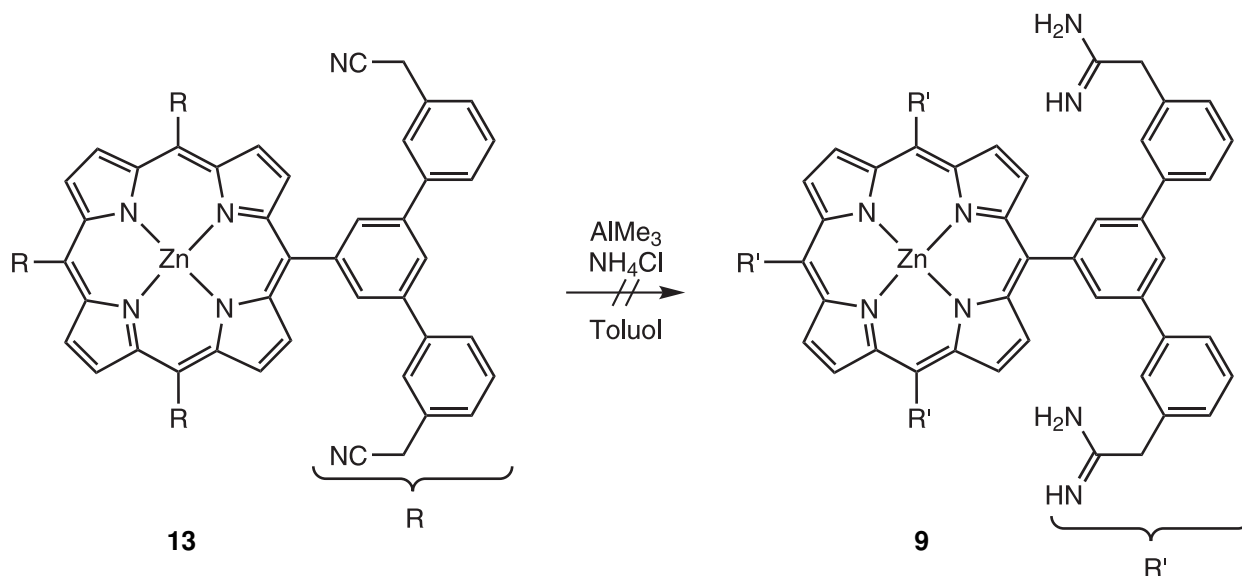
Diese Synthese ist auch für Porphyrinsysteme geeignet, kann jedoch nicht für metallfreie Porphyrine angewendet werden.<sup>[97–99]</sup> Unter den gegebenen Bedingungen könnte Aluminium(III) in das Porphyrin einlagern. Da Aluminium(III)porphyrine einfach positiv geladen sind, wäre ein Gegenion axial an das Metallzentrum gebunden. Dadurch wäre für die spätere Verwendung als Assembler stets eine Bindetasche durch das Gegenion besetzt. Um eine Einlagerung von Aluminium(III) zu verhindern, wurde zunächst Zink(II) in das Porphyrin eingelagert, welches kein weiteres Gegenion benötigt. Da-

bei wurde angelehnt an eine Vorschrift von VAIL *et al.* vorgegangen.<sup>[100]</sup> Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet und Zink(II)acetat-Dihydrat als Metallierungsreagenz. Die Synthese verlief in einer Ausbeute von 84 %. Die Struktur beider Porphyrine **8** und **13** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (kristallographische Daten siehe Anhang).<sup>[101]</sup>



**Abb. 4.9:** Die Metallierung von Porphyrin **8** verlief nach einer Synthese von VAIL *et al.* in einer Ausbeute von 84 %.<sup>[100]</sup>

Im letzten Schritt sollten schließlich mit Trimethylaluminium und Ammoniumchlorid die Amidin-Bindestellen eingeführt werden. Dabei wurde nach einer Vorschrift von YANG *et al.* gearbeitet.<sup>[102]</sup> Zunächst wurde die reaktive Spezies bei 0 °C in Toluol gebildet. Anschließend wurde das octa-Nitrilporphyrin **13** in Dichlormethan gelöst hinzugegeben, sodass die Reaktion in einem 4 : 1 Gemisch (Toluol/Dichlormethan) durchgeführt wurde. Die Temperatur betrug 80 °C. Durch regelmäßige Reaktionskontrolle mittels Maldi-MS (Matrix-assistierte Laser Desorption Ionisation-Massenspektrometrie) konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Nach sechs Tagen wurde kein Ausgangsmaterial **13** mehr festgestellt und die Reaktion abgebrochen. Bei der Aufarbeitung nach YANG *et al.* wurde das Reaktionsgemisch auf eine Kieselschlämme in Dichlormethan gegossen und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend konnte jedoch lediglich eine geringe Menge des Ausgangsmaterials **13** vom Kieselgel herunter gewaschen werden. Das restliche Reaktionsgemisch färbte das Kieselgel grün und ließ sich nicht mehr davon lösen.



**Abb. 4.10:** Die Synthese nach YANG *et al.* führte zunächst nicht zum Produkt 5,10,15,20-Tetrakis-(3',5'-bis[3''-amidinomethylphenyl]phenyl)zink(II)porphyrin (**9**).<sup>[102]</sup>

Zwar konnte das gewünschte Produkt **9** bei dieser Synthese nicht isoliert werden, jedoch lässt das Verhalten der Reaktionsmischung auf Kieselgel darauf schließen, dass die Umsetzung der Nitrilgruppen in Amidinogruppen zumindest zum Teil erfolgreich verlief. Da Amidine starke Wasserstoffbrückendonoren sind, bieten sie sich nicht nur als Bindestellen für Oxoanionen an, sondern gehen auch starke Wechselwirkungen mit Kieselgel ein. Das könnte dazu führen, dass sich ein Molekül mit mehreren Amidinogruppen wie Assembler **9** von Kieselgel nicht mehr herunter waschen lässt. Daher wurde die Synthese wiederholt und ohne die Verwendung von Kieselgel aufgearbeitet. Außerdem wurde ein höherer Überschuss an Ammoniumchlorid und Trimethylaluminium eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurde die Synthese durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Dabei entfärbte sich die organische Phase, was auf eine vollständige Umsetzung des Porphyrins **13** schließen lässt. Da die Aufarbeitung an Kieselgel nicht möglich ist, sollte eine chromatographische Reinigung an *reversed-phase* Kieselgel erfolgen. Bei Dünnschichtchromatographien an *reversed-phase* Kieselgel wurde jedoch in unterschiedlichen Laufmitteln ein Retentionsfaktor von 0.0 festgestellt, sodass auch diese Aufreinigung nicht möglich war. Die Löslichkeit des erhaltenen Rohproduktes schränkte die Wahl der möglichen Aufarbeitungsmethoden weiter ein, da sich das Rohprodukt lediglich in Wasser und kurzkettingen Alkoholen (Methanol  $\gg$  Ethanol  $>$  Wasser  $>$  Isopropanol) löste. Um das Produkt von überschüssigem Ammoniumsalz abzutrennen, wurde die wässrige Phase zunächst zur Trockene eingengt und der Rückstand anschließend mit Isopropanol gewaschen. Dabei konnte das Produkt jedoch nicht isoliert werden, da auch das Salz eine mäßige Löslichkeit in Isopropanol aufwies.

Um das erhaltene Produkt von überschüssigem Salz abzutrennen wurde daraufhin eine Größenausschlusschromatographie an Sephadex<sup>TM</sup> LH-20 der Firma GE Healthcare zur Aufarbeitung durchgeführt. Dabei handelt es sich um quervernetzte, hydroxypropyl-funktionalisierte Glucoseeinheiten, die als Festphase dienen. Das Harz kann mit Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Was-



ser verwendet werden und kann Substanzen bis zu einem Molekulargewicht von 5 kDa trennen.<sup>[103]</sup> Doch auch mit dieser Methode konnte das überschüssige Salz nicht vollständig entfernt werden. Daraufhin wurde ein Dialyseschlauch Float-A-Lyzer<sup>®</sup>G2 der Firma Spectrum Laboratories zur Entfernung des Salzes verwendet. Auch bei dieser Trennmethode können Mischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser verwendet werden. Dabei wird eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in den Dialyseschlauch gefüllt, der daraufhin im gleichen Lösungsmittel gelagert wird. Durch die semi-permeable Membran des Schlauches können kleine Ionen und Moleküle in die äußere Lösung diffundieren während große Teilchen im Inneren des Schlauches verbleiben. Der Cut-Off des Float-A-Lyzers<sup>®</sup>G2 liegt bei 500-1000 Da.<sup>[104]</sup> Mit einem Molekulargewicht von über 1700 Da konnte das Rohprodukt mit dieser Methode vom Salz getrennt werden. Um zusätzliche organische Verunreinigungen abzutrennen, wurde anschließend wiederum eine Größenausschlusschromatographie an Sephadex<sup>™</sup> LH-20 durchgeführt. Daraufhin konnte Porphyrin **9** erstmals NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Umsetzung zum Amidin war jedoch nicht vollständig, es lagen noch etwa 20 % Nitrilgruppen vor.

Durch den Einsatz eines größeren Überschusses an reaktiver Aluminiumspezies und eine höhere Reaktionstemperatur sollte in weiteren Synthesen eine vollständige Umsetzung der Nitrilgruppen erreicht werden. Außerdem wurde die Aufarbeitung durch die Verwendung einer Ultrafiltrationszelle der Firma Merck Millipore weitergehend optimiert. Die Ultrafiltration beruht auf dem gleichen Trennprinzip wie die Dialyse, benötigt jedoch weniger Zeit für die gleiche Trennleistung. Hierbei wird die Trennung durch eine semi-permeable Membran nicht durch Diffusion erreicht, sondern durch erhöhten Druck beschleunigt. Dadurch kann eine Probe gleicher Menge nicht in mehreren Tagen wie bei der Dialyse, sondern in nur wenigen Stunden gereinigt werden. Der Cut-Off der verwendeten Membran für die Ultrafiltrationszelle liegt bei 1000 Da.<sup>[105]</sup>

Durch die angepassten Synthesebedingungen konnte ein höherer Anteil an Amidingruppen beobachtet werden. Die Umsetzung war jedoch nicht vollständig, die Ausbeute betrug etwa 34 %. Durch eine weitere Erhöhung der eingesetzten Äquivalente an Aluminiumamid konnte schließlich eine quantitative Umsetzung der Nitrilgruppen beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung mittels Ultrafiltration und Größenausschlusschromatographie konnte eine Ausbeute von ca. 40 % erhalten werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe zeigt jedoch sehr viel Wasser, das nicht entfernt werden konnte. Dadurch konnte die Ausbeute nicht exakt bestimmt werden.

Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen und die Verwendung verschiedener Aufarbeitungsmethoden konnte Rezeptor **9** schließlich synthetisiert werden. Dabei betrug die Reaktionszeit mehrere Tage. Auch die Aufarbeitung der Substanz ist aufwendig und zeitintensiv. Die Ergebnisse lassen sich nicht zuverlässig reproduzieren, was weiteres Optimierungspotenzial bietet. Die unterschiedlichen Synthesebedingungen und Aufarbeitungsmethoden sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tab. 4.1:** Um Assembler **9** zu erhalten, wurden sowohl die Synthesebedingungen als auch die Aufarbeitungsmethoden variiert. Durch den Einsatz eines großen Überschusses an Aluminiumamid und hohe Reaktionstemperaturen konnte die Umsetzung gesteigert werden. Das Produkt **9** konnte allerdings nicht reproduzierbar synthetisiert und isoliert werden.

Amid	Temperatur	Aufarbeitung	Ergebnis
20 Äq.	80 °C	Kieselgel	nicht isoliert
80 Äq.	80 °C	Extraktion mit Isopropanol	nicht isoliert
80 Äq.	80 °C	Sephadex <sup>TM</sup>	nicht isoliert
80 Äq.	80 °C	Dialyse, Sephadex <sup>TM</sup>	~80 % Umsetzung, ~40 % Ausbeute
200 Äq.	Rückfluss	Ultrafiltration, Sephadex <sup>TM</sup>	>90 % Umsetzung, ~34 % Ausbeute
400 Äq.	Rückfluss	Ultrafiltration, Sephadex <sup>TM</sup>	>99 % Umsetzung, ~40 % Ausbeute

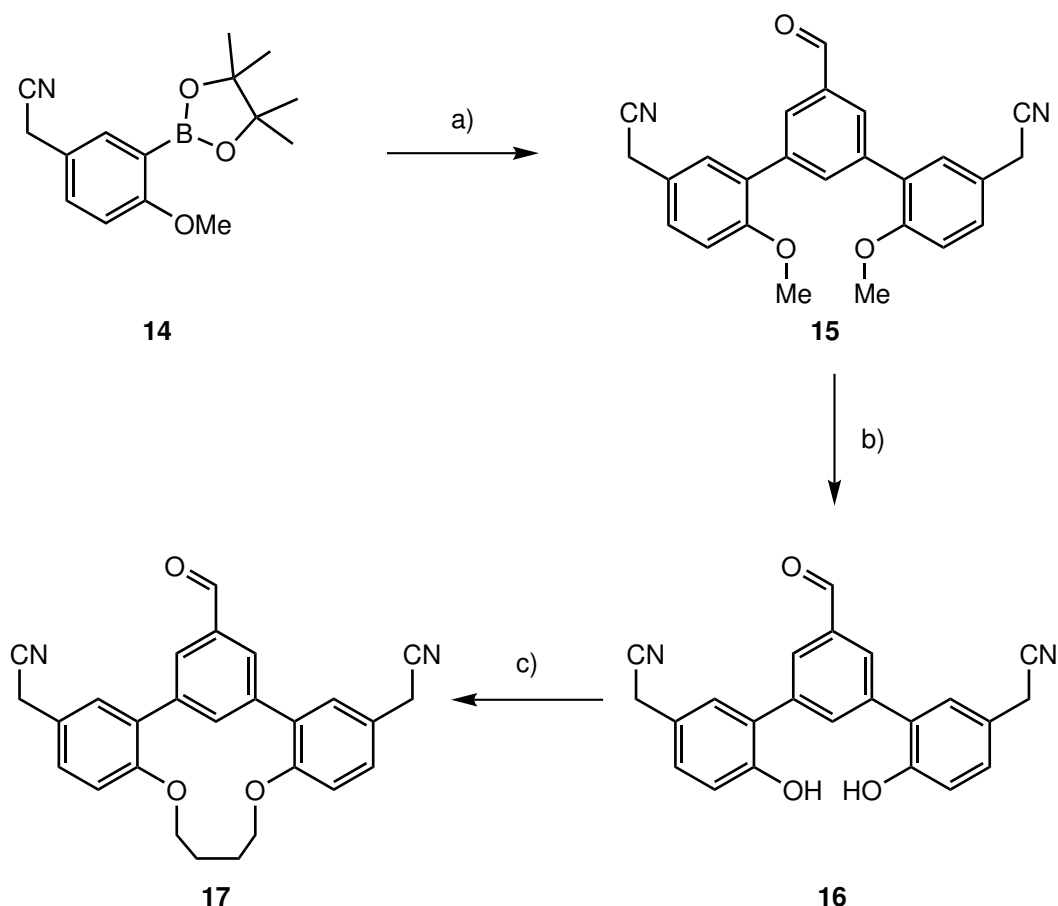
Die geringe Reproduzierbarkeit der Amidinierung stellt neben der bereits genannten freien Rotation der Terphenylsubstituenten (siehe Abbildung 4.2) eine weitere Herausforderung für die Synthese des Zielmoleküls dar. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge an Rezeptor **9** und der mäßigen Präorganisation der Bindestellen wurde auf eine Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften des Rezeptors **9** mit frei drehbaren Terphenyleinheiten verzichtet. Bevor die Reaktionsbedingungen der Amidinierung weiter optimiert wurden, sollte zunächst die Präorganisation der Bindestellen verbessert werden. Dazu wurde die Einführung einer Verknüpfungseinheit zwischen den Bindestellen eines *meso*-Substituenten untersucht.

## 4.2 Einführung der Verknüpfungseinheit

Um die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade der *meso*-Substituenten einzuschränken und dadurch die Präorganisation der Bindestellen zu verbessern, sollte eine Verknüpfungseinheit eingeführt werden. Durch eine sechsgliedrige Kette zwischen den beiden Phenylringen ober- und unterhalb der Porphyrinebene sollte die Rotation ausreichend eingeschränkt sein, ohne jedoch die Orientierung der Amidinierungsgruppen zu beeinflussen. Dabei fiel die Wahl auf einen Butylendiether, da dieser über eine WILLIAMSON-Ethersynthese einfacher zugänglich sein sollte als die Einführung einer Hexamethylenkette.<sup>[106]</sup> Im Rahmen der Bachelorarbeiten von MOJE und MOHWINKEL wurde die Synthese des benötigten Aldehydbausteins 2,2''-[Butan-1''',4'''-diylbis(oxy)]-5,5''-dicyanomethyl-5'-formyl-1,1':3',1''-terphenyl (**17**) untersucht.<sup>[107,108]</sup>

### 4.2.1 Aufbau des Makrozyklus über die Terphenyl-Vorstufe

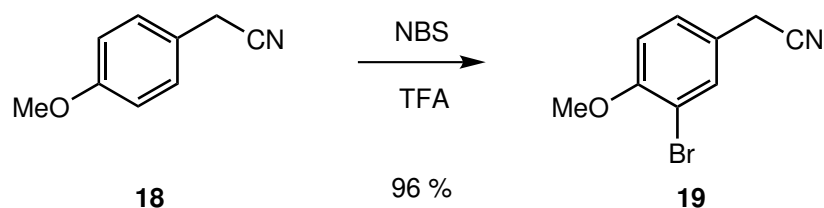
Zunächst sollte in der Bachelorarbeit von MOJE ausgehend von 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) und 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) die Terphenyleinheit aufgebaut und anschließend die sechsgliedrige Kette eingefügt werden (siehe Abbildung 4.11).<sup>[107]</sup>



**Abb. 4.11:** Die Terphenyleinheit von Aldehydbaustein **15** sollte über eine SUZUKI-Kreuzkupplung aus 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) und 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) aufgebaut werden. Nach anschließender Abspaltung der Methoxygruppen sollte zuletzt die Butylenkette eingeführt werden um die Aldehydkomponente **17** zu erhalten. a) 3,5-Dibrombenzaldehyd, b) Etherspaltung, c) 1,4-Dibrombutan.<sup>[107]</sup>

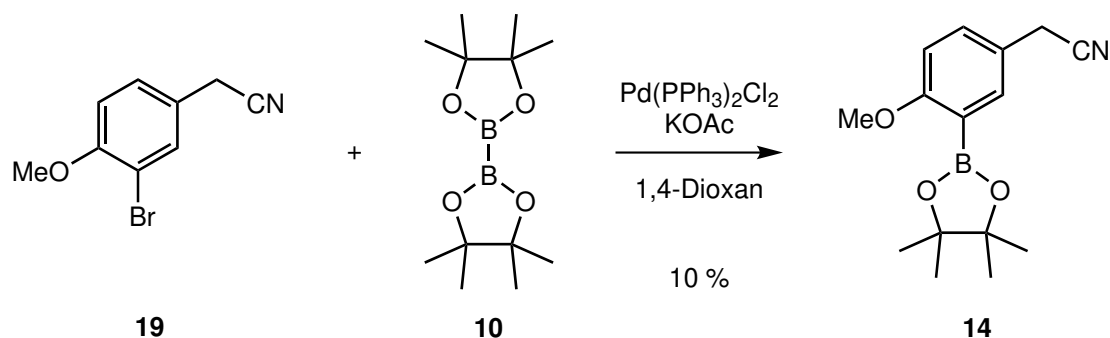
Über eine Bromierung von 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Trifluoressigsäure (TFA) als Lösungsmittel wurde zunächst 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**) in einer Ausbeute von 96 % erhalten. Dabei wurde eine Vorschrift von KROMANN *et al.* verwendet.<sup>[109]</sup>

4 | Leitstruktur 1, ein Assembler mit Amidinbindstellen



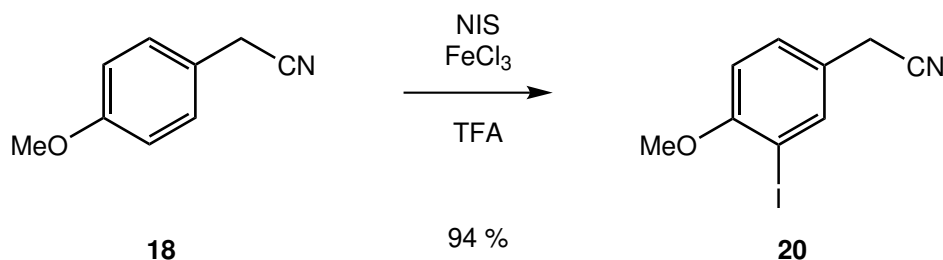
**Abb. 4.12:** In einer Bromierung nach KROMANN *et al.* wurde 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**) in einer Ausbeute von 96 % erhalten.<sup>[107,109]</sup>

Die anschließende MIYAJI-Kreuzkupplung nach SCHULZ *et al.* mit Bispinakolatodiboron (**10**) in 1,4-Dioxan lieferte das Produkt 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) lediglich in einer Ausbeute von 10%.<sup>[93]</sup> Dabei wurden Kaliumacetat als Base und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator verwendet. Auch durch die Verwendung anderer Palladiumkatalysatoren konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden.



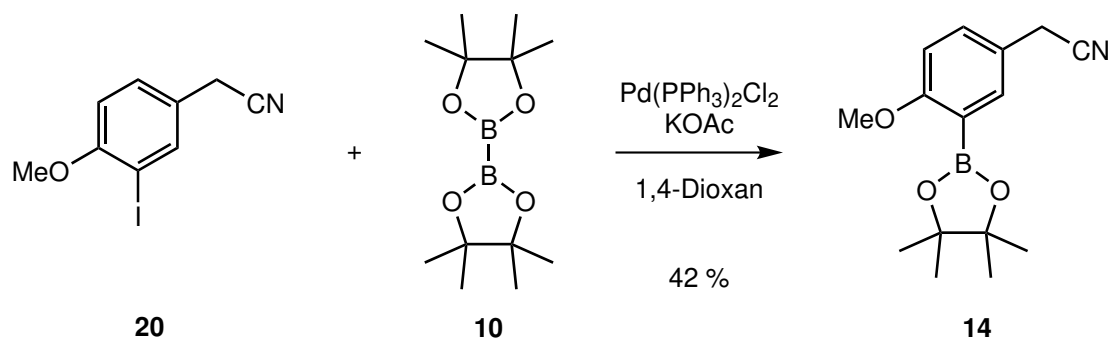
**Abb. 4.13:** Bei der Umsetzung von 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**) mit Bispinakolatodiboron (**10**) in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung nach SCHULZ *et al.* konnte der Boronsäurepinakolester **14** in einer Ausbeute von 10 % erhalten werden.<sup>[93,107]</sup>

Da iodidierte Aromaten in Kreuzkupplungen im Allgemeinen höhere Ausbeuten liefern als ihre bromierten Derivate, sollte die Synthese mit 3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril (**20**) wiederholt werden.<sup>[106]</sup> Dieses wurde analog zu einer Vorschrift von KOMEYAMA *et al.* mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) und Eisen(III)chlorid-Hexahydrat als Katalysator in einer Ausbeute von 94 % dargestellt.<sup>[110]</sup>



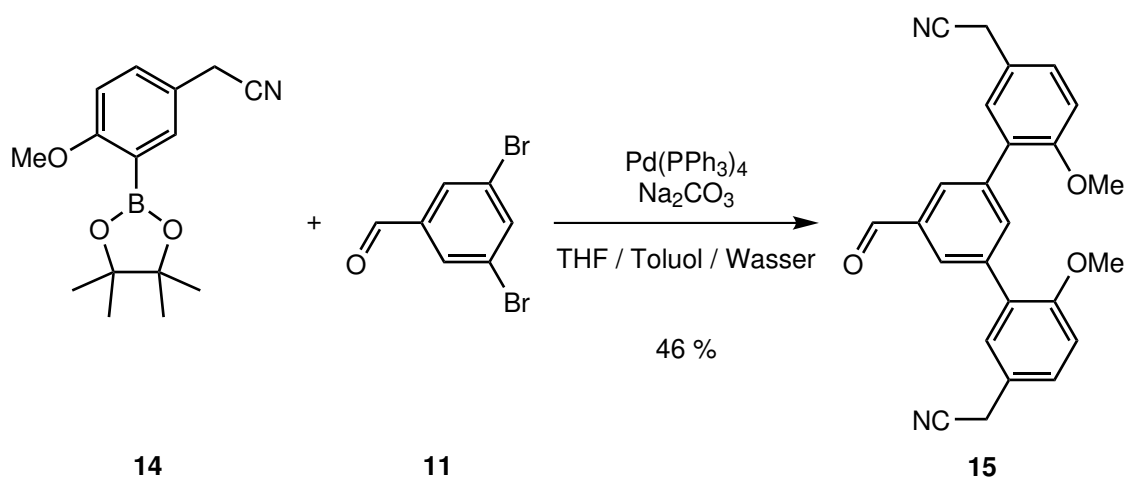
**Abb. 4.14:** Die Iodierung von 4-Methoxyphenylacetonitril in 3-Position nach KOMEYAMA *et al.* verlief in einer Ausbeute von 94%.<sup>[107,110]</sup>

Für die darauf folgende Kreuzkupplung mit Bispinakolatodiboron (**10**) in 1,4-Dioxan wurden neben Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid auch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichloropalladium(II) als Katalysatoren getestet. Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 10 % und 20 %. Erst eine Erhöhung der eingesetzten Äquivalente an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) führte zu einer Steigerung der Ausbeute auf 42 %.



**Abb. 4.15:** Durch den Einsatz größerer Mengen Katalysator konnte die Ausbeute der MIYAUURA-Kupplung zum 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) auf 42 % gesteigert werden.<sup>[107]</sup>

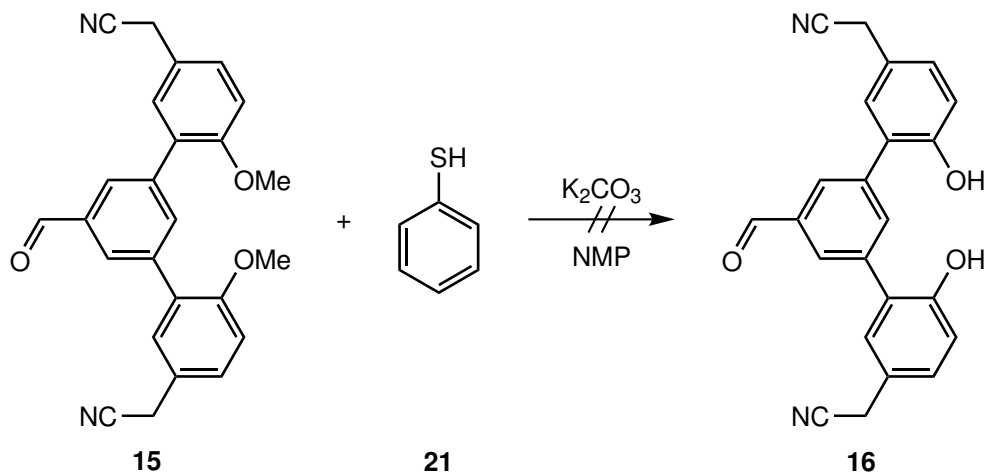
Bei der anschließenden SUZUKI-Kreuzkupplung mit 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) nach BARKER *et al.* wurden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Natriumcarbonat als Base verwendet.<sup>[94]</sup> Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Toluol, Tetrahydrofuran und Wasser. 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**) konnte in einer Ausbeute von 46 % erhalten werden.



**Abb. 4.16:** Bei der SUZUKI-Kupplung von 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) und 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) zu 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**) nach BARKER *et al.* wurde eine Ausbeute von 46 % erzielt.<sup>[94,107]</sup>

Für die anschließende Spaltung der Methoxygruppen wurde nach einer Vorschrift von CHAKRABORTI *et al.* gearbeitet, die für Phenylmethylether, die sowohl Aldehyd- als auch Nitrilgruppen ent-

halten, publiziert ist.<sup>[111]</sup> Dabei wird der Methylether mit Thiophenol (**21**) und Kaliumcarbonat gespalten, als Lösungsmittel dient *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Das Produkt 3,5-Bis(2'-hydroxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**16**) konnte jedoch nicht isoliert werden.

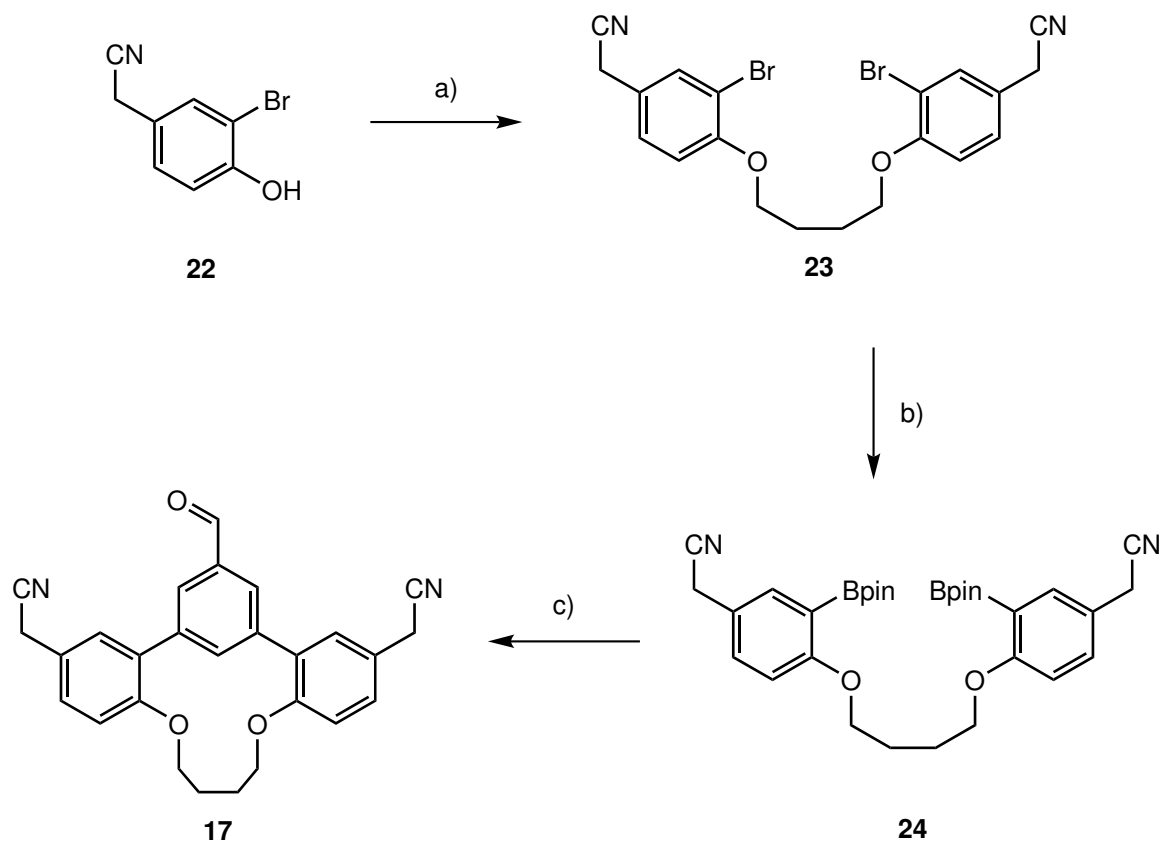


**Abb. 4.17:** Die Etherspaltung von 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**) zu 3,5-Bis(2'-hydroxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**16**) nach einer Vorschrift von CHAKRABORTI *et al.* verlief nicht erfolgreich.<sup>[107,111]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutete zwar darauf hin, dass das gewünschte Produkt in geringer Menge entstanden war, jedoch konnte Aldehyd **16** nicht von den zahlreich entstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden. Im Rahmen der Bachelorarbeit von MOJE konnte der verbrückte Benzaldehyd **17** nicht erhalten werden.<sup>[107]</sup> Da auch die beiden vorangegangenen Kreuzkupplungen keine besonders hohen Ausbeuten lieferten, wurde diese Syntheseroute zum verbrückten Aldehydbaustein **17** nicht weiter verfolgt, sondern ein alternativer Syntheseweg entwickelt.

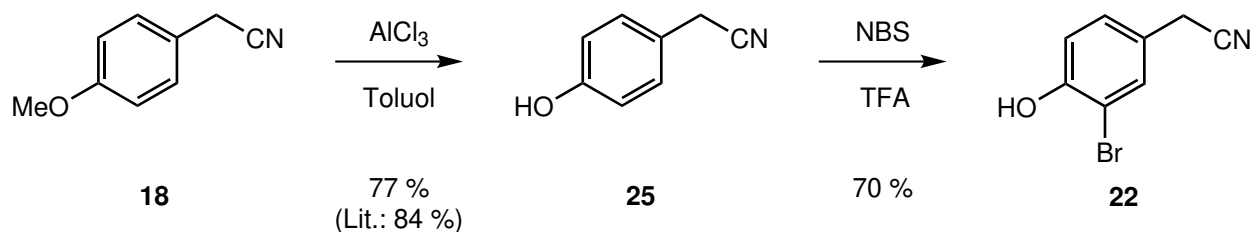
#### 4.2.2 Aufbau des Makrozyklus über die Butylen-Vorstufe

Während der Bachelorarbeit von MOHWINKEL sollte zuerst die Butylenbrücke eingeführt und erst im Anschluss die Kreuzkupplung zum Terphenyl durchgeführt werden (siehe Abbildung 4.18).<sup>[108]</sup>



**Abb. 4.18:** Zunächst sollte 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) über eine WILLIAMSON-Ethersynthese zu *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether (**23**) umgesetzt werden. Anschließend sollte über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung der Makrozyklus zum Aldehyd **17** aufgebaut werden. a) 1,4-Dibrombutan, b) Bispinakolatodiboron, c) 3,5-Dibrombenzaldehyd.<sup>[108]</sup>

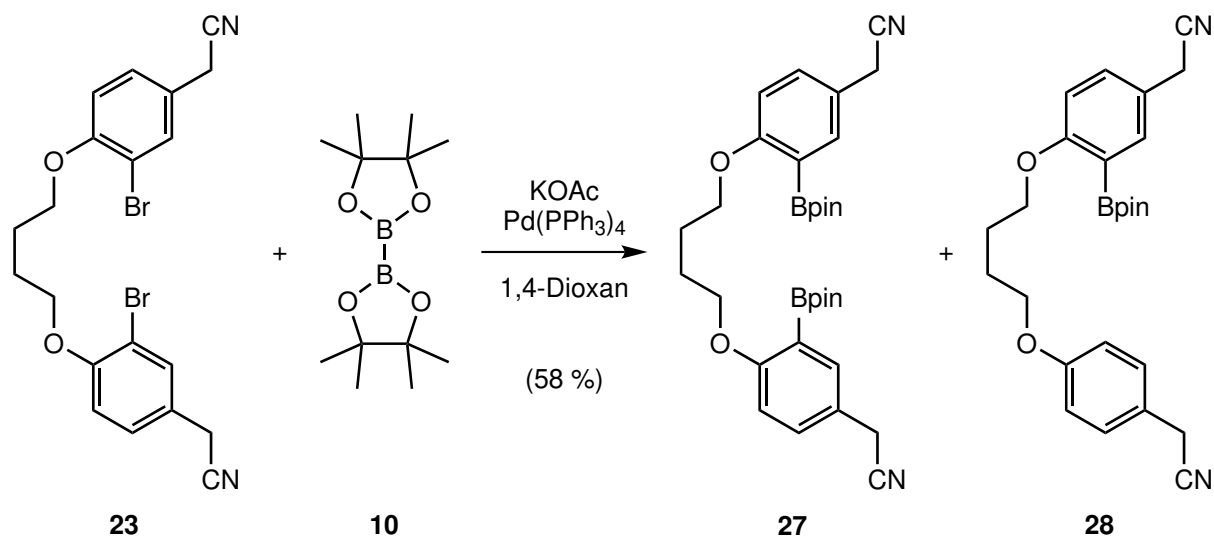
Ausgehend von 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**) wurde 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) in zwei Schritten erhalten. Die Spaltung der Methoxygruppe erfolgte nach einer Vorschrift von TER WIEL *et al.* mit Aluminium(III)chlorid in Toluol mit einer Ausbeute von 77%.<sup>[112]</sup> Das erhaltene 4-Hydroxyphenylacetonitril (**25**) wurde anschließend mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Trifluoressigsäure (TFA) umgesetzt. Die Bromierung nach KROMANN *et al.* verlief mit 70% Ausbeute.<sup>[109]</sup>



**Abb. 4.19:** Über eine Etherspaltung und anschließende Bromierung wurde 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) aus 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**) erhalten.<sup>[108,109,112]</sup>

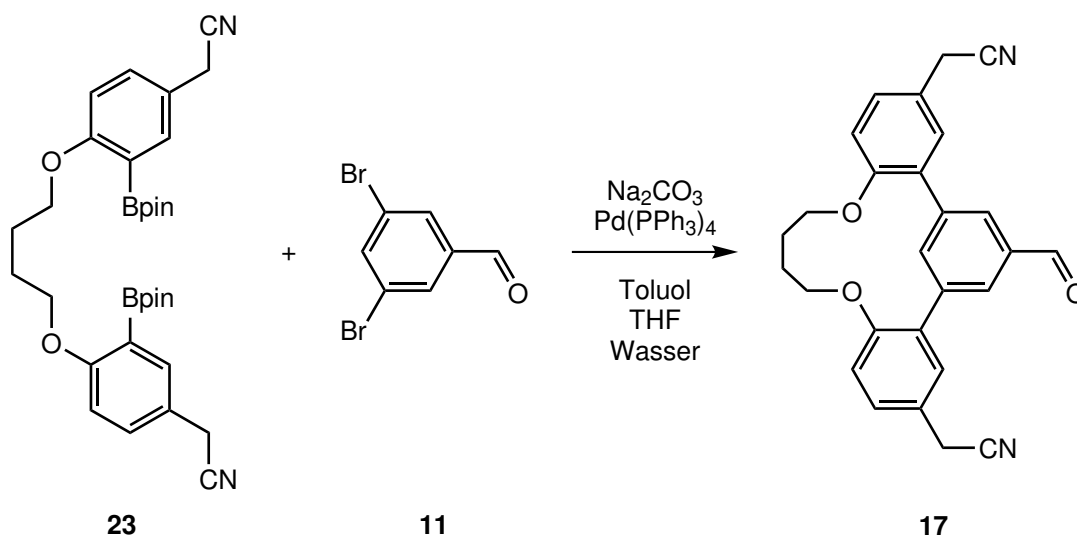






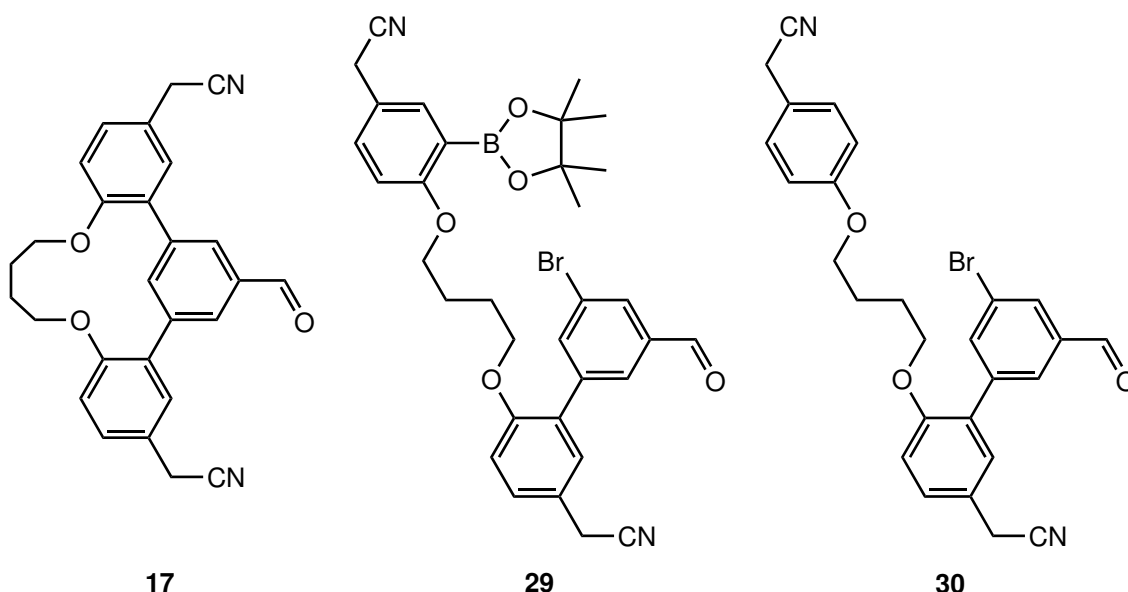
**Abb. 4.21:** Bei der MIYAUURA-Kreuzkupplung von *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether (**23**) und Bispinakolatodiboron (**10**) konnte der gewünschte *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-pinakolatoboryl-4'-cyanomethyl)phenylether (**27**) nicht von dem Nebenprodukt 2-(4'-(4''-Cyanomethylphenoxy)butoxy)-5-cyanomethylphenylborsäurepinakolester (**28**) abgetrennt werden.<sup>[93,108]</sup>

Das erhaltene Nebenprodukt **28** deutet auf eine erfolgreiche Insertion des Palladiums in die Kohlenstoff-Brom-Bindung hin, bei der allerdings kein Halogen-Bor-Austausch erfolgt ist. Bei der wässrigen Aufarbeitung resultiert die Abspaltung des Halogens. Eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte zu einer zusätzlichen Anreicherung des gewünschten Produktes führen, um den Bispinakolester **27** rein zu isolieren. Zunächst sollte allerdings mit dem Produktgemisch getestet werden, ob der Ringschluss zum Makrozyklus **17** möglich ist. Dazu wurde das erhaltene Gemisch aus **27** und **28** in einer SUZUKI-Kupplung nach BARKER *et al.* mit 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**) eingesetzt.<sup>[94]</sup> Als Katalysator diente hierbei Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Natriumcarbonat wurde als Base verwendet. Als Lösungsmittel diente eine Mischung aus Toluol, Tetrahydrofuran und Wasser. Um die Bildung des Makrozyklus zu bevorzugen und eine konkurrierende Bildung von linearen Polymeren oder größeren Zyklen zu unterdrücken, wurden die Ausgangsmaterialien **27** und **11** über einen Zeitraum von zehn Stunden zugetropft und dadurch eine möglichst geringe Konzentration während der Reaktion gewährleistet. Auch bei dieser Kreuzkupplung wurde ein Produktgemisch erhalten.



**Abb. 4.22:** In einer SUZUKI-Kreuzkupplung nach BARKER *et al.* konnte der verbrückte Benzaldehyd **17** massenspektrometrisch nachgewiesen werden.<sup>[94,108]</sup>

Eine massenspektrometrische Untersuchung des Rohproduktes zeigte die Bildung zahlreicher verschiedener Spezies. Neben dem gewünschten Produkt **17** konnten die beiden Nebenprodukte **29** und **30** mittels MalDI-MS nachgewiesen werden. Weitere Verunreinigungen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Nebenprodukt **29** deutet auf eine unvollständige Umsetzung hin. Durch veränderte Synthesebedingungen könnte der Ringschluss zum Produkt **17** erreicht werden. Nebenprodukt **30** entsteht durch die Reaktion der zuvor nicht abgetrennten Verunreinigung **28**.



**Abb. 4.23:** Neben dem gewünschten Produkt **17** konnten zwei weitere Produkte **29** und **30** massenspektrometrisch identifiziert werden. Eine Isolierung der einzelnen Spezies war nicht möglich.<sup>[108]</sup>

Eine Isolierung des Makrozyklus **17** war nicht möglich. Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte in den letzten beiden Syntheseschritten wurde dieser Syntheseweg ebenfalls verworfen. Es wäre ein erhebliches Maß an Optimierungsaufwand nötig, um die Synthese des makrozyklischen Aldehyds **17** abzuschließen.

In der darauf folgenden Porphyrinsynthese kann wie für das nicht überbrückte Stammsystem **9** eine Ausbeute von etwa 20 % erwartet werden. Daher müsste der Aldehyd **17** im Grammmaßstab bereitgestellt werden. Da auch die Bedingungen für die abschließende Amidinierung mit Trimethylaluminium weiter optimiert werden müssen (siehe Tabelle 4.1, S. 24), damit die Synthese reproduzierbare Ergebnisse liefert, wurde das Teilprojekt zu Leitstruktur 1 nicht weiter verfolgt.



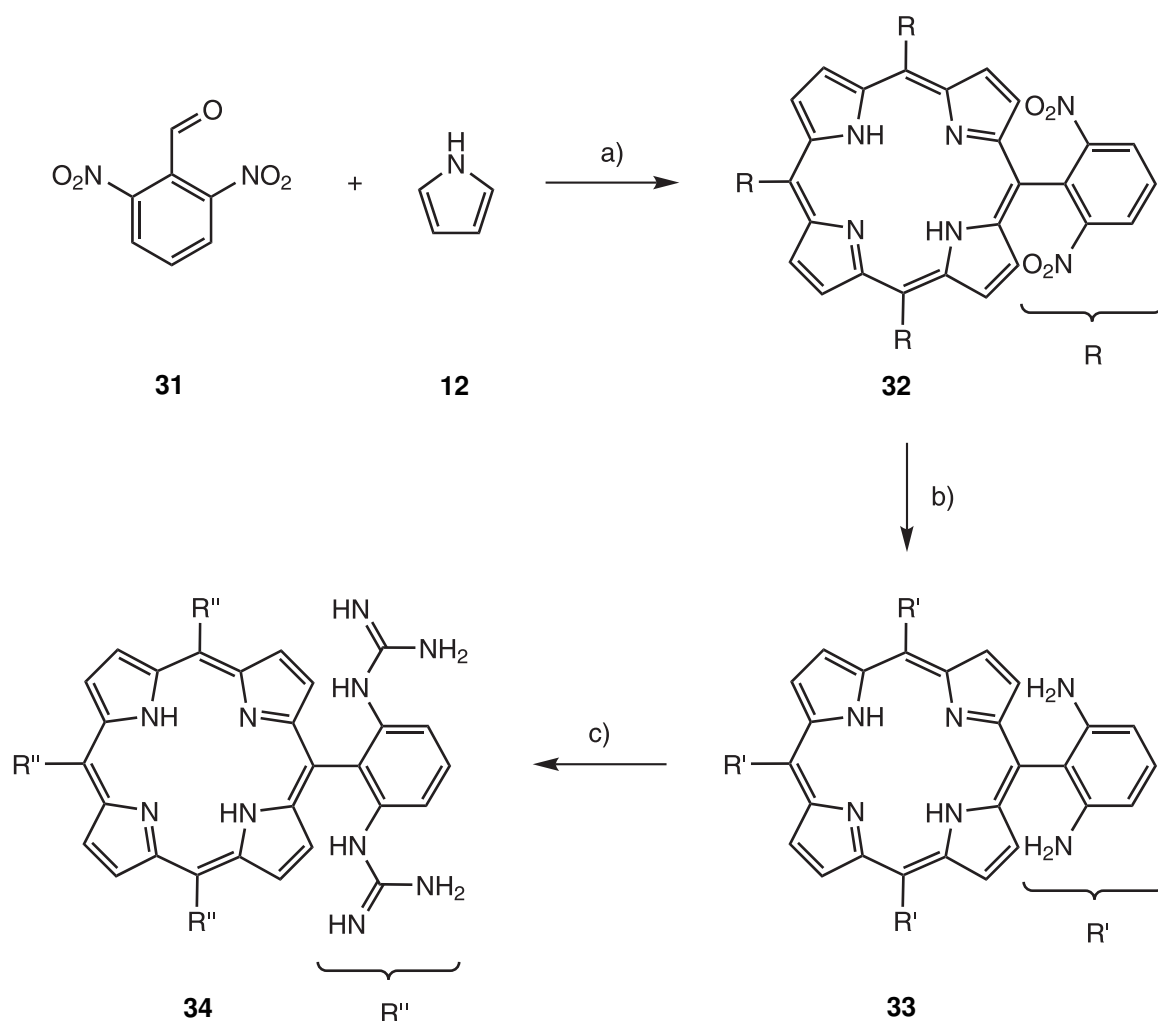
# 5

## Leitstruktur 2, Bindestellen in *ortho*-Position

Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, wurde eine zweite vielversprechende Struktur mit Amidinbindestellen in den *ortho*-Positionen der *meso*-Phenylsubstituenten identifiziert (Leitstruktur 2). Auch hier ist die Orientierung der Bindestellen bezüglich der Porphyrinebene zu beachten. Durch die Rotation eines *meso*-Substituenten wäre die Präorganisation der Bindestellen aufgehoben. Um dies zu verhindern, kann zum einen die Rotation um die C–C-Einfachbindung eingeschränkt werden, etwa durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in die  $\beta$ -Positionen. Zum anderen kann das Porphyrin symmetrisch aufgebaut werden. Diese Strategie wurde bereits für Porphyrin **9** in Kapitel 4 verfolgt. Durch einen drehsymmetrischen Aufbau der *meso*-Substituenten ist eine Rotation um die Einfachbindung irrelevant, da Ober- und Unterseite des Porphyrins identisch sind. Da die Einführung von Substituenten in den  $\beta$ -Positionen synthetisch anspruchsvoll ist, sollte auch Leitstruktur 2 symmetrisch aufgebaut werden.

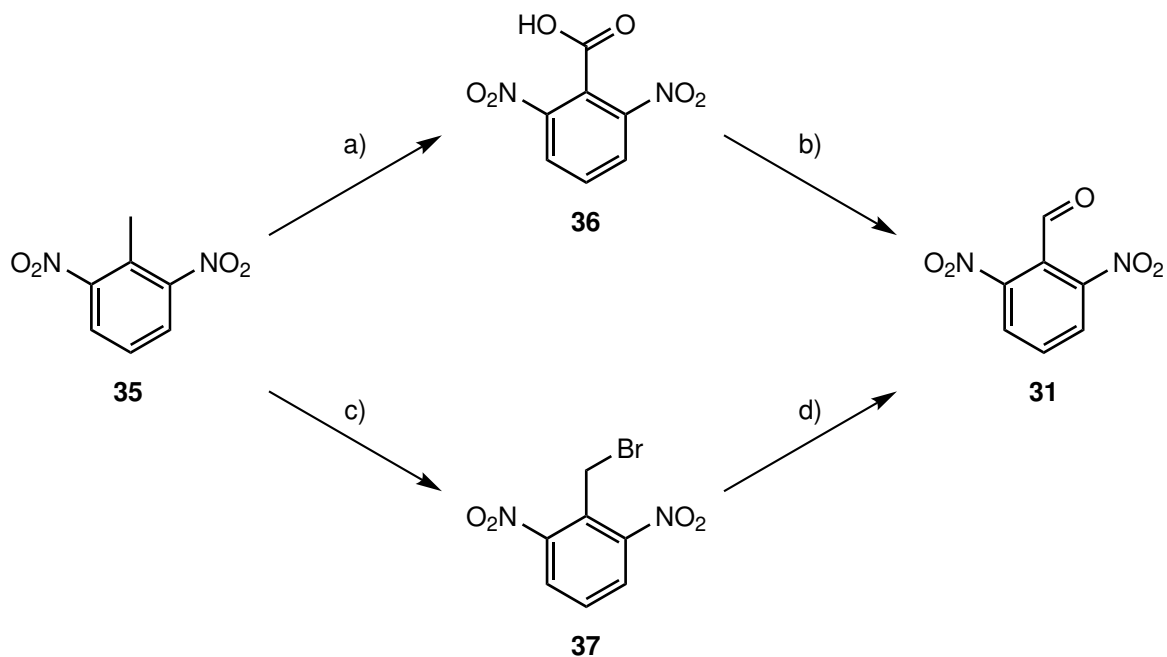
### 5.1 Versuche zur Synthese eines octa-Guanidin-Rezeptors

Prinzipiell ist bei Leitstruktur 2 die Verwendung unterschiedlicher Bindestellen denkbar. Entscheidend sind zwei Wasserstoffbrückendonoren, die parallele Bindungen zum Oxoanion ausbilden können. Im Folgenden wird der Aufbau des Assemblers zunächst anhand der Einführung von Guanidiningruppen beschrieben. In Abschnitt 5.2.2 wird die Einführung weiterer Bindestellen diskutiert. Für Leitstruktur 2 wurde ein Synthesepan erstellt. Zunächst sollte 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitrophenyl)porphyrin (**32**) ausgehend von 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) und Pyrrol (**12**) erhalten werden. Nach einer Reduktion zum octa-Aminoporphyrin **33** kann die Einführung der Bindestellen erfolgen.



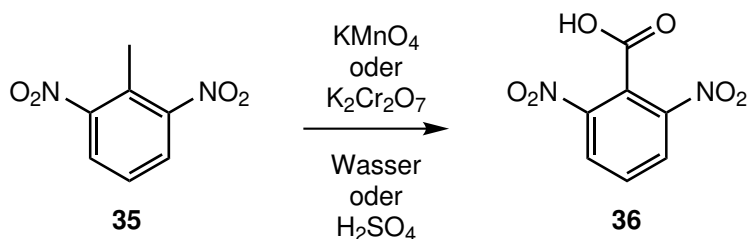
**Abb. 5.1:** Ausgehend von 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) und Pyrrol (**12**) sollte zunächst das octa-Nitroporphyrin **32** erhalten werden. Nach einer Reduktion zum octa-Aminoporphyrin **33** sollte im letzten Schritt die Einführung der Guanidiningruppen zum Rezeptor **34** folgen. a) Bortrifluorid-Diethyletherat, b) Zinn(II)chlorid-Dihydrat, c) unterschiedliche Guanidierungsreagenzien.

Da für die Porphyrinsynthese eine sehr geringe Ausbeute erwartet wird,<sup>[114,115]</sup> wurde eine entsprechend große Menge des Ausgangsmaterials 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) benötigt. Aufgrund des hohen Preises (ca. 200 Euro für 1 g) sollte die Dinitroverbindung **31** aus günstigeren Ausgangsverbindungen erhalten werden.<sup>[116]</sup> Ausgehend von 2,6-Dinitrotoluol (**35**) sind zwei Synthesewege denkbar, beide sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Einerseits kann durch eine Oxidation zur Carbonsäure **36** und anschließende Reduktion der Benzaldehyd **31** erhalten werden. Andererseits ist ein Syntheseweg über das Benzylbromid **37** denkbar.



**Abb. 5.2:** Für die Synthese von 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) wurden zwei Synthesewege gewählt. Ausgehend von 2,6-Dinitrotoluol (**35**) kann eine Oxidation zur Carbonsäure **36** mit anschließender Reduktion zum Aldehyd **31** durchgeführt werden. Alternativ kann im ersten Schritt bromiert werden um das Benzylbromid **37** zu erhalten, welches anschließend oxidiert werden kann. a) Oxidation, b) Reduktion, c) radikalische Bromierung, d) Oxidation.

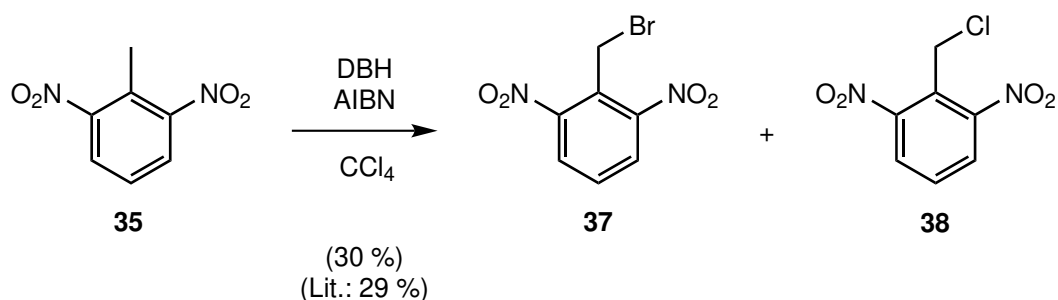
Für die Oxidation eines Toluolderivates zu der entsprechenden Carbonsäure können unterschiedliche Oxidationsmittel verwendet werden. Gängig ist die Verwendung von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat. Als Lösungsmittel dient Wasser oder Schwefelsäure.<sup>[106,117–119]</sup> Für die Oxidation von 2,6-Dinitrotoluol (**35**) zur 2,6-Dinitrobenzoesäure (**36**) war keine der gewählten Bedingungen sehr erfolgreich. Die Ausbeuten lagen zwischen 8 % und 12 % und es konnte stets nicht umgesetztes Ausgangsmaterial **35** zurückgewonnen werden. Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Oxidation wurde dieser Syntheseweg verworfen und auf eine Reduktion zum Benzaldehyd **31** verzichtet.



**Abb. 5.3:** Bei der Oxidation von 2,6-Dinitrotoluol (**35**) zur 2,6-Dinitrobenzoesäure (**36**) nach einer Vorschrift von KASINA *et al.* konnte das gewünschte Produkt in geringen Ausbeuten erhalten werden.<sup>[118]</sup>

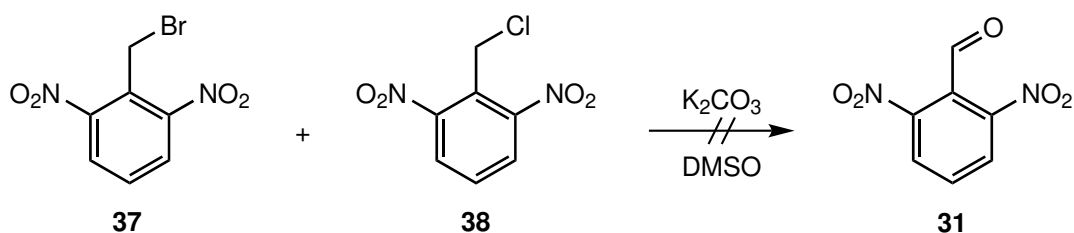
Auch für die radikalische Bromierung eines Toluolderivates zum Benzylbromid sind zahlreiche Publikationen bekannt.<sup>[106,120,121]</sup> Die Verwendung von sowohl elementarem Brom als auch *N*-

Bromsuccinimid (NBS) in Tetrachlorkohlenstoff mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalstarter führte nicht zum gewünschten Produkt. Es konnte ausschließlich das Ausgangsmaterial 2,6-Dinitrotoluol (**35**) zurückerhalten werden. Die Verwendung von 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH) nach einer Vorschrift von KOBAYASHI *et al.* führte zum gewünschten Produkt, jedoch konnte ein Nebenprodukt nicht abgetrennt werden.<sup>[121]</sup> NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich hierbei um 2,6-Dinitrobenzylchlorid (**38**) handelt, welches eine Zersetzung oder Verunreinigung des Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff nahelegt. Unter der Annahme, dass es sich bei dem Nebenprodukt um die Chlorverbindung **38** handelt, wurde eine Ausbeute von bis zu 30 % Benzylbromid **37** aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet.



**Abb. 5.4:** Bei der radikalischen Bromierung von 2,6-Dinitrotoluol (**35**) mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH) nach KOBAYASHI *et al.* wurde neben dem gewünschten Benzylbromid **37** ein Nebenprodukt erhalten.<sup>[121]</sup> Dabei scheint es sich um das Benzylchlorid **38** zu handeln.

Das erhaltene Produktgemisch wurde daraufhin in einer Synthese nach ADIB *et al.* eingesetzt.<sup>[122]</sup> Dabei sollen Benzylhalogenide mit Hilfe von Kaliumcarbonat in Dimethylsulfoxid (DMSO) zu den entsprechenden Benzaldehyden umgesetzt werden. Für die doppelt nitrierte Spezies **37** wurde kein definiertes Produkt erhalten. Eine Isolation von 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) war nicht möglich.

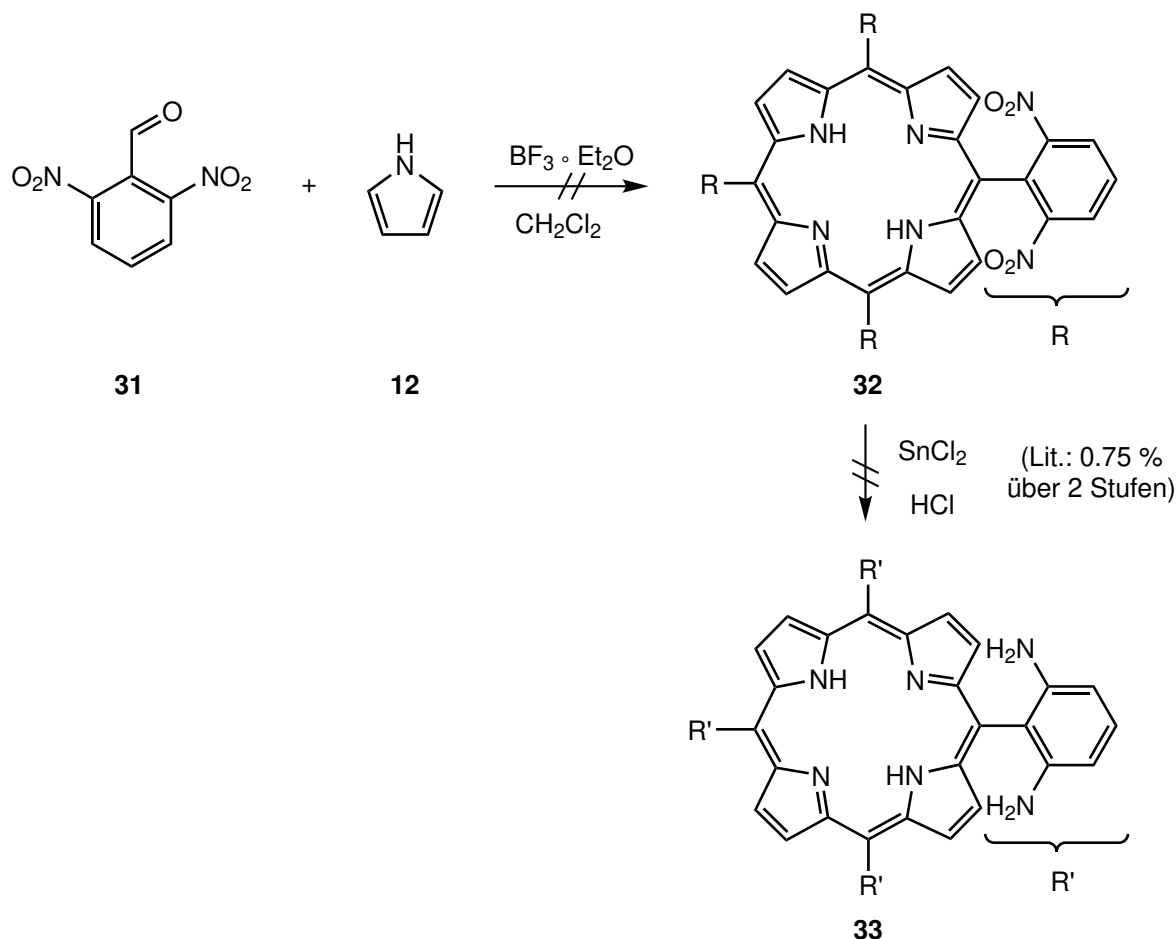


**Abb. 5.5:** Bei der Umsetzung der Benzylhalogenide **37** und **38** nach einer Vorschrift nach ADIB *et al.* konnte kein Produkt **31** isoliert werden.<sup>[122]</sup>

Bei beiden Synthesewegen lieferte bereits der erste Schritt eine sehr geringe Ausbeute. Die anschließende Umwandlung zum Benzaldehyd **31** war nicht erfolgreich. Für die Porphyrinsynthese wurde schließlich der kommerziell erhältliche 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) verwendet. Die Synthese des erwünschten octa-Nitroporphyrins **32** wurde bereits von DRAIN und CORDEN beschrieben.<sup>[115]</sup> Diese Vorschrift mit Bortrifluorid-Diethyletherat in Dichlormethan konnte nicht reproduziert werden. Anstatt durch Filtration der Reaktionsmischung violette Kristalle zu erhalten, wurden ein schwarzer



Feststoff und ein braunes Filtrat erhalten. Die Reduktion mit Zinn(II)chlorid in Salzsäure nach der gleichen Publikation wurde daraufhin mit diesen beiden Fraktionen durchgeführt. Das Aminoporphyrin **33** konnte in beiden Ansätzen nicht erhalten werden.

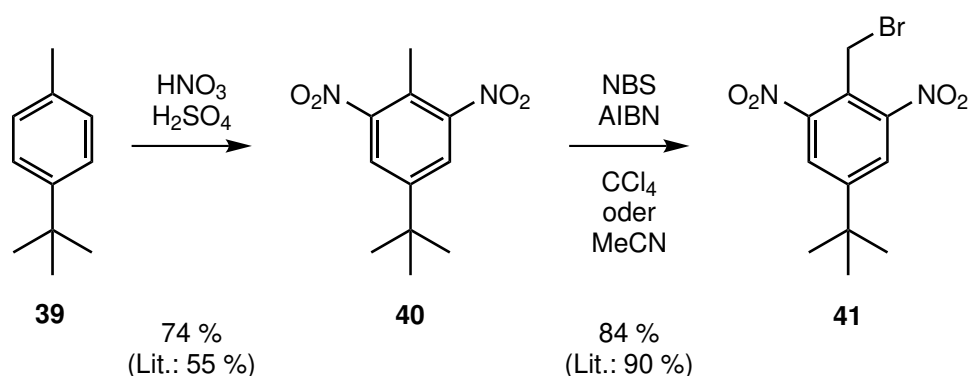


**Abb. 5.6:** In einer Porphyrinsynthese mit 2,6-Dinitrobenzaldehyd (**31**) und Pyrrol (**12**) nach DRAIN und CORDEN mit anschließender Reduktion mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat konnte kein Produkt **33** erhalten werden. Es wird angenommen, dass bereits die Umsetzung zum Nitroporphyrin **32** nicht erfolgreich verlief.<sup>[115]</sup>

Auch ROSE *et al.* berichten in einer Publikation, dass es ihnen nicht möglich war, 5,10,15,20-Tetrakis-(2',6'-diaminophenyl)porphyrin (**33**) nach der Vorschrift von DRAIN und CORDEN zu erhalten. Um die Ausbeute in der Porphyrinsynthese zu erhöhen, schlagen die Autoren die Einführung einer *tert*-Butylgruppe in *para*-Stellung für eine verbesserte Löslichkeit vor.<sup>[114]</sup> Da ein Alkylsubstituent in *para*-Position keinen Einfluss auf die spätere Funktionsweise zur Bindung und Kondensation von Oxoanionen hat, sollte nach den Synthesevorschriften von ROSE *et al.* das modifizierte 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) dargestellt werden. Der dafür benötigte 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) kann über eine dreistufige Synthese erhalten werden.<sup>[114,123]</sup>

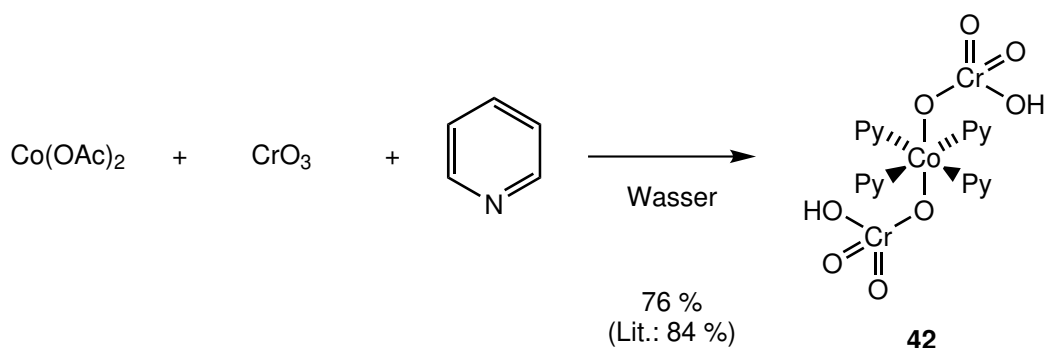
### 5.1.1 Einführung von *tert*-Butylgruppen

Als Ausgangsstoff diente 4-*tert*-Butyltoluol (**39**). In einer Nitrierung mit Salpetersäure und Schwefelsäure wurde 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (**40**) in einer Ausbeute von durchschnittlich 74 % erhalten. Die anschließende radikalische Bromierung zum 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (**41**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Tetrachlorkohlenstoff erfolgte in einer Ausbeute von durchschnittlich 79 %. Durch Optimierung der Synthesebedingungen konnte ein Wechsel zum günstigeren und weniger gesundheitsschädlichen Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt werden. Die gemittelte Ausbeute betrug hierbei 84 %.



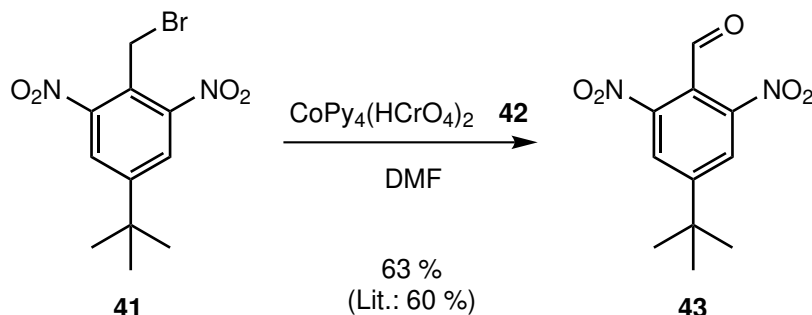
**Abb. 5.7:** In einer zweistufigen Synthese wurde 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**41**) aus *tert*-Butyltoluol (**39**) erhalten. Im ersten Schritt wurde nach PETERS *et al.* mit einer Ausbeute von 74 % nitriert. Anschließend wurde die Methylgruppe nach ROSE *et al.* mit einer Ausbeute von 84 % radikalisch bromiert.<sup>[114,123]</sup>

Das für die anschließende Oxidation zum Benzaldehyd **43** verwendete Oxidationsmittel Tetrakispyridinocobalt(II)chromat (**42**) wurde nach einer Vorschrift von HU und HU aus Pyridin, Cobalt(II)acetat und Chrom(VI)oxid in wässriger Lösung erhalten.<sup>[124]</sup> Dabei betrug die Ausbeute im Durchschnitt 76 %.



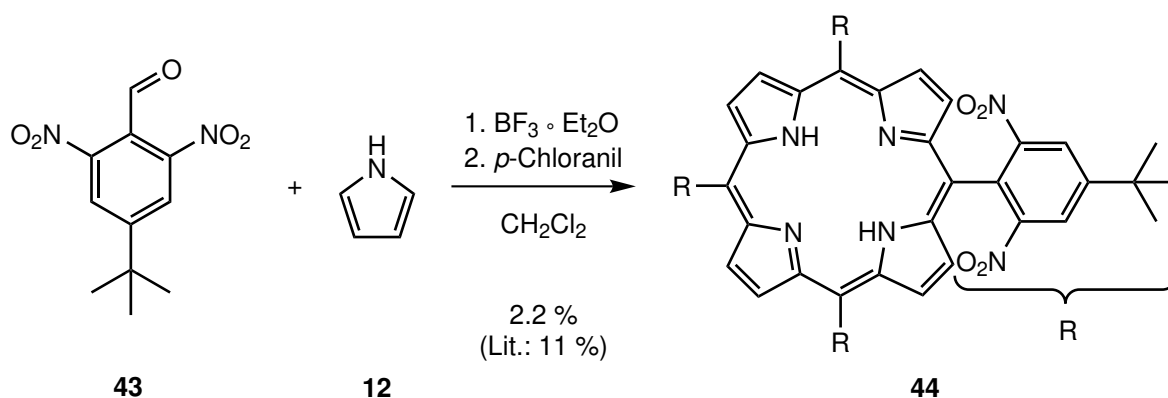
**Abb. 5.8:** Das Oxidationsmittel Tetrakispyridinocobalt(II)chromat (**42**) wurde nach HU und HU in einer Ausbeute von 76 % erhalten.<sup>[124]</sup>

Die Umsetzung des Benzylbromids **41** mit dem Oxidationsmittel **42** in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) führte zum 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) in einer Ausbeute von durchschnittlich 63 %.<sup>[114]</sup>



**Abb. 5.9:** Nach einer Synthese von ROSE *et al.* wurde 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (**41**) mit Tetrakispyridinocobalt(II)chromat (**42**) zu 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) umgesetzt. Dabei wurde eine Ausbeute von 63 % erhalten.<sup>[114]</sup>

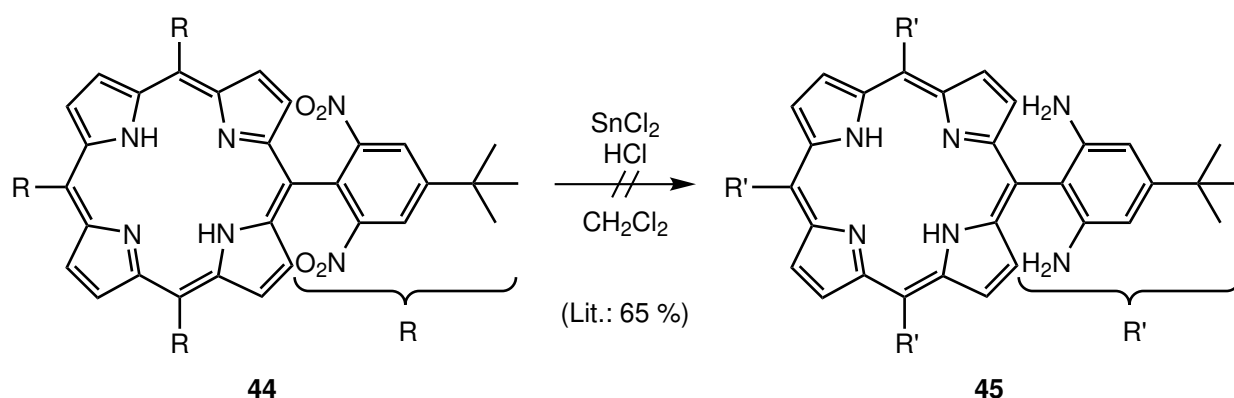
Die Porphyrinsynthese zum 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) erfolgte nach der Vorschrift von ROSE *et al.* in trockenem Dichlormethan mit Pyrrol (**12**) und Bortrifluorid-Diethyletherat über Molsieb (3 Å).<sup>[114]</sup> Dabei ist besonders darauf zu achten, unter wasserfreien Bedingungen zu arbeiten. Die Apparatur wurde gründlich ausgeheizt, das Pyrrol frisch destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert, eine frisch geöffnete und mit einem Septum versiegelte Flasche Bortrifluorid-Diethyletherat wurde verwendet, das Lösungsmittel wurde über Phosphorpentaoxid getrocknet und frisch abdestilliert. Trotzdem betrug die gemittelte Ausbeute lediglich 2.2 %.



**Abb. 5.10:** Bei der Porphyrinsynthese mit Bortrifluorid-Diethyletherat nach ROSE *et al.* konnte das gewünschte octa-Nitroporphyrin **44** in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden.<sup>[114]</sup>

Für die Reduktion der Nitrogruppen mit Zinn(II)chlorid weisen die Autoren auf den entscheidenden Einfluss der Reaktionstemperatur hin. Bei niedrigen Temperaturen ( $-4^\circ\text{C}$  bzw.  $-18^\circ\text{C}$ ) konnten sie das octa-Aminoporphyrin **45** in Ausbeuten zwischen 65 % und 88 % isolieren. Eine Synthese bei Raumtemperatur sollte hingegen zur Reduktion des Porphyringrundgerüsts zum entsprechenden Chlorin führen.<sup>[114]</sup> Bei den Versuchen, diese Reaktion zu reproduzieren, wurden unterschiedliche

Bedingungen verwendet. Die Überreduktion zum Chlorin bei erhöhter Reaktionstemperatur konnte massenspektrometrisch bestätigt werden. Eine Oxidation mit *p*-Chloranil zurück zum Porphyrin war jedoch nicht möglich. Die Verringerung der Temperatur führte zwar zum gewünschten Produkt **45**, jedoch konnte dieses nicht rein isoliert werden. Da die Reaktion nicht gezielt auf der Stufe des Produktes **45** gestoppt werden konnte, wurde stets eine Mischung aus unterschiedlich stark reduzierten Spezies erhalten. Während massenspektrometrisch bereits das überreduzierte Chlorin nachgewiesen werden konnte, war auch noch Ausgangsmaterial **44** nachweisbar. Aus dieser Mischung sehr ähnlicher Spezies das gewünschte Produkt zu isolieren, war nicht möglich.



**Abb. 5.11:** Zwar konnte 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-diamino-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**45**) in einer Reduktion mit Zinn(II)chlorid nach ROSE *et al.* aus 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) erhalten werden. Eine Isolierung war jedoch nicht möglich.<sup>[114]</sup>

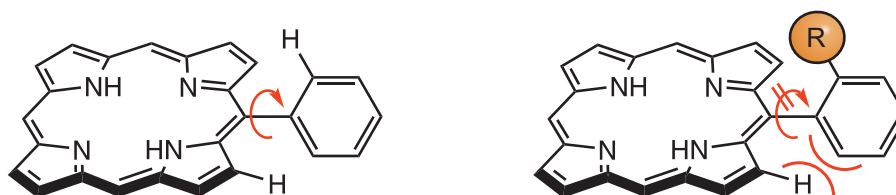
Bereits bei der Synthese zum 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) wurde eine sehr geringe Ausbeute von durchschnittlich 2.2 % erzielt. Die anschließende Reduktion verlief ebenfalls nicht wie in der Literatur angegeben. Daraufhin wurde der Syntheseweg zum achtfach substituierten Porphyrinsystem nicht weiter verfolgt.

## 5.2 Vereinfachter Rezeptor mit nur einer Bindetasche

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 5 erwähnt, gibt es zwei Möglichkeiten die Präorganisation eines porphyrinbasierten Rezeptors zu erhalten: die *meso*-Substituenten können drehsymmetrisch aufgebaut werden oder die Rotation um die C–C-Einfachbindung wird stark eingeschränkt. Da der symmetrische Aufbau zu den 2,6-diamino-substituierten Systemen **32** und **45** nicht erfolgreich verlief, sollte die eingeschränkte Rotation genauer betrachtet werden.

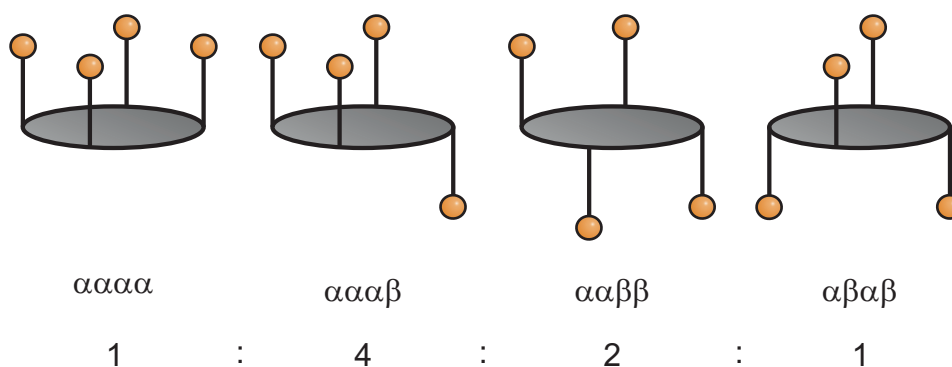
Bei *meso*-Phenylporphyrinen, deren Phenylsubstituenten in den *ortho*-Positionen Wasserstoffatome tragen, ist die Rotation um die markierte C–C-Einfachbindung nicht eingeschränkt (siehe Abbildung 5.12). In Lösung kann eine Rotation um die Bindung stattfinden. Trägt der Phenylsubstituent in *meso*-Position jedoch einen sterisch anspruchsvollen Substituenten in *ortho*-Stellung, kommt es zu einer

Abstoßung zwischen den Substituenten in  $\beta$ -Position des Porphyrins und dem *ortho*-Substituenten des Phenylrestes. Dadurch wird die Energiebarriere für die Rotation des *meso*-Substituenten angehoben.



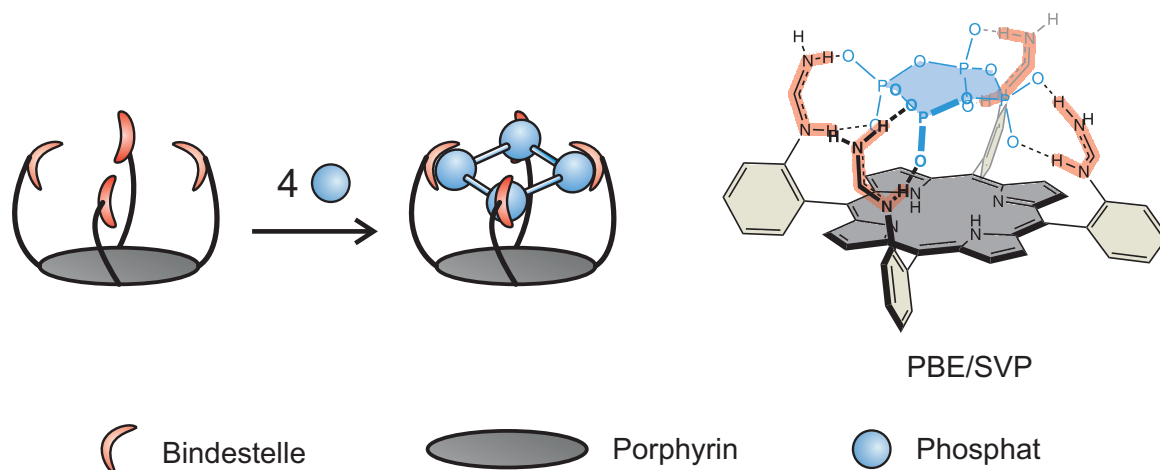
**Abb. 5.12:** Die Rotation von *meso*-Substituenten eines Porphyrins kann durch Substituenten in *ortho*-Position erschwert sein. Sind in der *ortho*-Position Wasserstoffsubstituenten, kommt es zu einer freien Rotation um die markierte Einfachbindung. Ein sterisch anspruchsvollerer *ortho*-Substituent (hier durch die orangefarbene Kugel dargestellt) kann die Rotation der *meso*-Gruppe einschränken.

Durch die eingeschränkte Rotation um die markierte Einfachbindung kann man zwischen einer Ober- und einer Unterseite des Porphyrins unterscheiden. Die Orientierung der Substituenten wird im Allgemeinen mit  $\alpha$  und  $\beta$  angegeben. Trägt ein Porphyrin vier mal den gleichen *meso*-Substituenten mit je einem *ortho*-Substituenten, ergeben sich vier verschiedene Möglichkeiten, wie die Reste ober- und unterhalb der Porphyrinebene angeordnet sein können (siehe Abbildung 5.13). Durch eine Rotation der *meso*-Substituenten um eine Einfachbindung können alle vier Varianten ineinander überführt werden, man spricht von Atropisomeren.<sup>[125]</sup>



**Abb. 5.13:** Trägt ein Porphyrin in allen vier *meso*-Positionen den gleichen *ortho*-substituierten Phenylrest, ergeben sich vier verschiedene Atropisomere. Diese liegen im statistischen Mittel in einem Verhältnis von 1 : 4 : 2 : 1 vor. Die Orientierung der Substituenten auf die Ober- oder Unterseite des Porphyrins wird mit  $\alpha$  und  $\beta$  angegeben. Zur besseren Übersicht wurden die Porphyrine hier schematisch dargestellt. Die graue Ellipse stellt die Porphyrinebene dar, die orangefarbenen Kugeln sind die Substituenten. Die Abbildung wurde in veränderter Form aus der Masterarbeit von SCHAUB übernommen.<sup>[126]</sup>

Im statistischen Mittel liegen die verschiedenen Atropisomere im Verhältnis 1 : 4 : 2 : 1 vor. Der sterische Anspruch von Amidin- oder Guanidinbindestellen sollte ausreichen, um eine Rotation der *meso*-Substituenten zu verhindern. Daraus ergibt sich das vierfach *ortho*-substituierte Porphyrin in Abbildung 5.14.

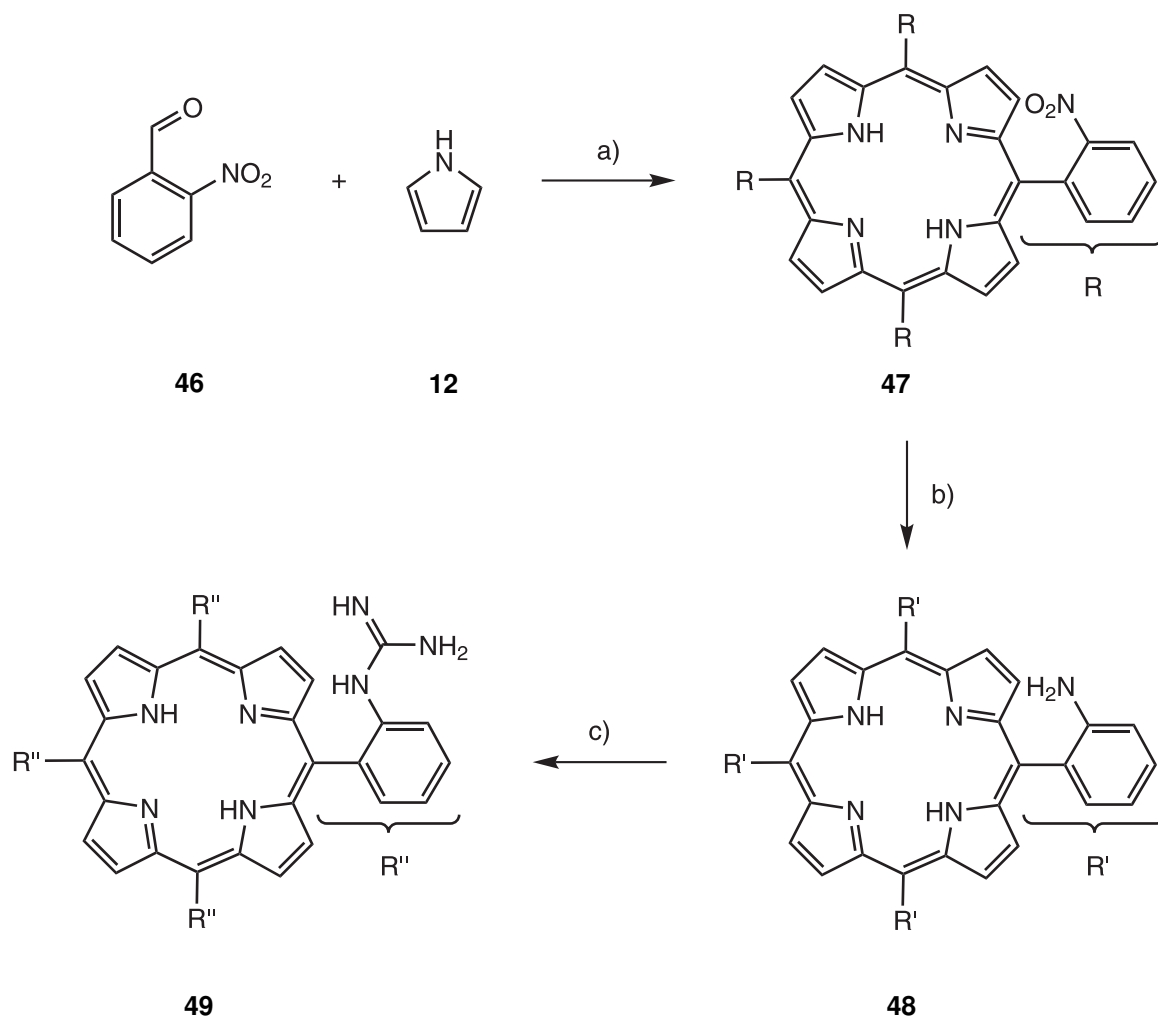


**Abb. 5.14:** In dem vereinfachten Rezeptor sollen vier Monophosphateinheiten zu einem Tetraphosphat kondensiert werden. Die vier Amidin-Bindestellen stehen auf der gleichen Seite der Porphyrinebene.

Für die Verwendung als Rezeptor zur Kondensation von Oxoanionen kann lediglich das  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Atropisomer verwendet werden. Bei den übrigen Isomeren wäre die Präorganisation der Bindestellen nicht gegeben.

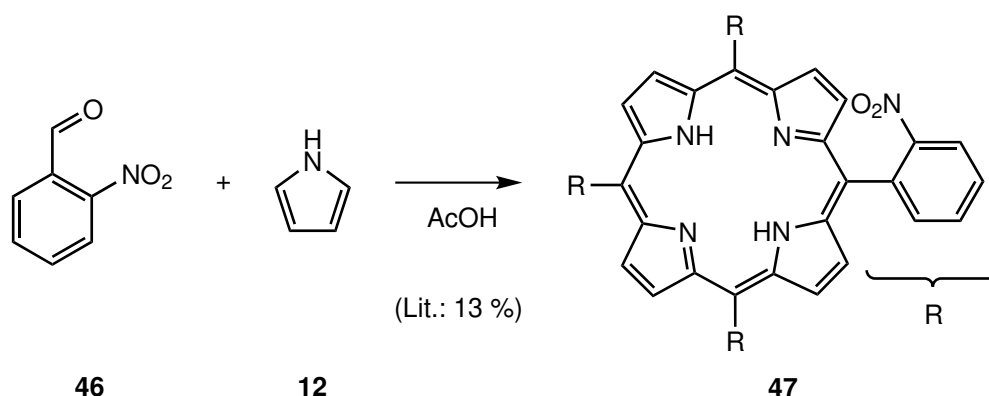
### 5.2.1 Synthese des Porphyringrundgerüsts

Für Assembler **49** wurde ein Synthesepan entwickelt. Ausgehend von 2-Nitrobenzaldehyd (**46**) und Pyrrol (**12**) kann zunächst 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin (**47**) erhalten werden. Nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid zum tetra-Aminoporphyrin **48** können im Anschluss die Bindestellen eingeführt werden. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass das erwünschte tetra- $\alpha$ -Isomer isoliert wird und während der Synthese erhalten bleibt. Auch hier wird der Synthesepan zunächst am Beispiel von Guanidinbindestellen beschrieben. Die Einführung weiterer funktioneller Gruppen als Bindestellen wird in Kapitel 5.2.2 diskutiert.



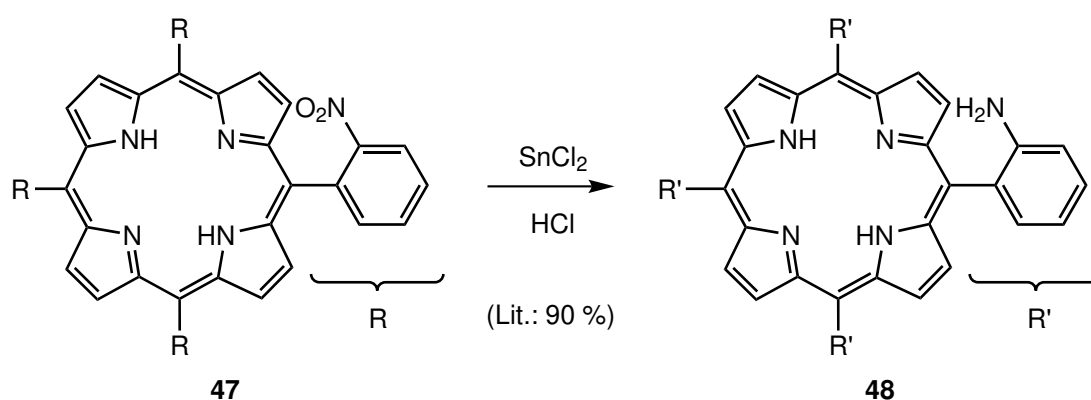
**Abb. 5.15:** Der Synthesepfad für Assembler **49** sieht zunächst eine Porphyrinsynthese vor. Hierbei werden 2-Nitrobenzaldehyd (**46**) und Pyrrol (**12**) zum tetra-Nitroporphyrin **47** umgesetzt. Nach anschließender Reduktion der Nitrogruppen kann im letzten Schritt die Guanidierung zum tetra-Guanidinoporphyrin **49** erfolgen. a) Essigsäure, b) Zinn(II)chlorid-Dihydrat, c) unterschiedliche Reagenzien zur Einführung der Bindestellen.

Die Synthese des benötigten Aminoporphyrins **48** ist schon seit einigen Jahren bekannt. Unter der Bezeichnung *picket-fence*-Porphyrine (deutsch: Lattenzaun-Porphyrine) sind etliche Derivate publiziert.<sup>[127]</sup> Die Stoffklasse trägt diesen Namen aufgrund der optischen Ähnlichkeit der *ortho*-Substituenten in schematischen Darstellungen zu den Latten in einem Zaun. Besonders in den 1970er und 1980er Jahren haben sich COLLMAN und Mitarbeiter auf diesem Gebiet hervorgetan.<sup>[128–131]</sup> Ein vierfach in *ortho*-Position guanidiertes *picket-fence*-Porphyrin ist jedoch noch nicht bekannt. Die Synthese des Porphyringrundgerüsts erfolgte nach einer Vorschrift von COLLMAN *et al.* ausgehend von 2-Nitrobenzaldehyd (**46**) und Pyrrol (**12**) in Eisessig.<sup>[128]</sup> Im Vergleich zur Porphyrinsynthese nach LINDSEY wird bei der allgemeinen Vorgehensweise nach ADLER und LONGO kein zusätzliches Reagenz zugesetzt.<sup>[132]</sup>



**Abb. 5.16:** In einer Porphyrinsynthese nach COLLMAN *et al.* konnte 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin (**47**) erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde das Rohprodukt für die weiteren Synthesen eingesetzt.<sup>[128]</sup>

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrins (**47**) erwies sich eine Aufarbeitung und Isolierung des Produktes als sehr zeitaufwendig. Wie auch in der Literatur von COLLMAN *et al.* beschrieben, wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt umgesetzt.<sup>[128]</sup> Die Reduktion zum tetra-Aminoporphyrin **48** erfolgte in konzentrierter Salzsäure mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat.

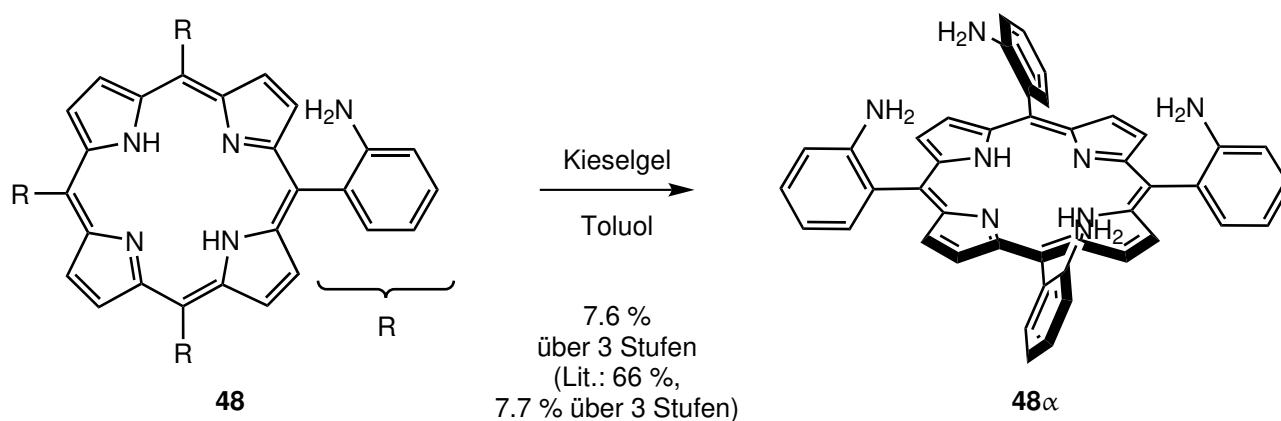


**Abb. 5.17:** Die Reduktion der Nitrogruppen im tetra-Nitroporphyrin **47** zu 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**) erfolgte mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat nach COLLMAN *et al.*<sup>[128]</sup> Da es sich hierbei noch um ein Gemisch der vier verschiedenen Atropisomere handelt, wurde auf dieser Stufe auf eine Aufarbeitung verzichtet.

Bei den beiden Porphyrinen **47** und **48** handelt es sich jeweils um ein Gemisch der vier verschiedenen Atropisomere. Das reduzierte System 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**) zeigt eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als das Nitroderivat **47**. Daher kann an dieser Stelle eine säulenchromatographische Reinigung erfolgen. Dabei können die vier Atropisomere voneinander getrennt werden.<sup>[128]</sup> Bei Raumtemperatur erfolgt keine Isomerisierung zwischen den Atropisomeren. Das gewünschte  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Atropisomer liegt jedoch nur zu ca. 10 % in diesem Gemisch vor. LINDSEY entwickelte im Jahr 1980 eine Methode, das tetra- $\alpha$ -Isomer anzureichern.<sup>[133]</sup> Dabei wird

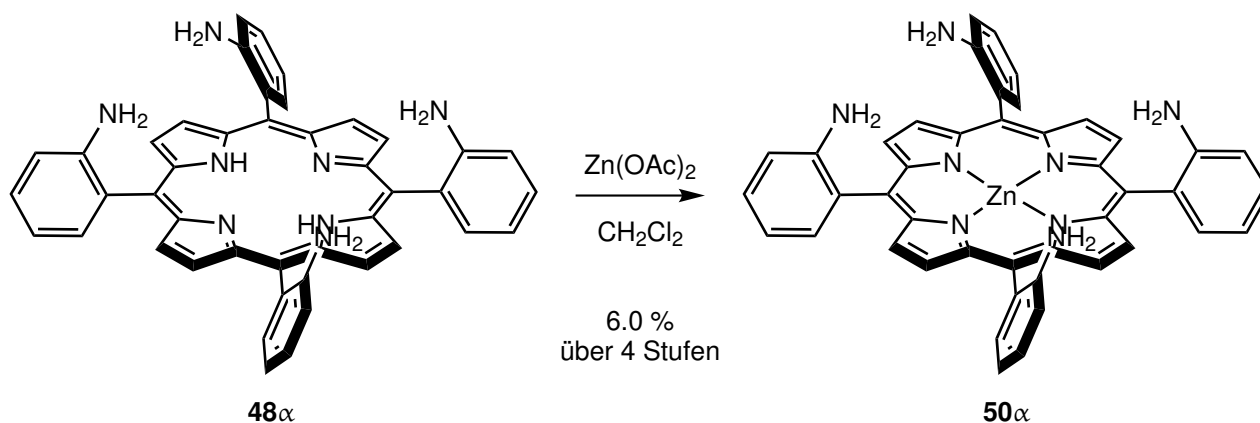


die hohe Affinität der Aminogruppen zu Kieselgel ausgenutzt. Wird das Isomerengemisch bei ausreichend hoher Temperatur in einer Suspension aus einem geeigneten Lösungsmittel und Kieselgel gerührt, erfolgt eine Rotation der *meso*-Substituenten. Da sich ein stabilerer Komplex zwischen Kieselgel und Aminoporphyrin ergibt, wenn alle vier Aminogruppen an den gleichen Kieselgel-Partikel binden, wird so das Gleichgewicht in Richtung tetra- $\alpha$ -Isomer verschoben. Damit für die Rotation genügend Energie zur Verfügung steht, muss die Isomerisierung bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Für die Isomerisierung zum  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) wurde Porphyrin **48** unter Zugabe von Kieselgel in Toluol unter Rückfluss gerührt.



**Abb. 5.18:** Durch die Zugabe von Kieselgel zu einer Lösung von tetra-Aminoporphyrin **48** kann das Gleichgewicht in Richtung des tetra- $\alpha$ -Isomers **48 $\alpha$**  verschoben werden. Ist die Temperatur hoch genug, erfolgt eine Rotation der *meso*-Substituenten zum gewünschten Atropisomer.<sup>[133]</sup>

Nach der Anreicherung kann das gewünschte Atropisomer isoliert werden. Eine leichte Verunreinigung, die nicht identifiziert werden konnte, bleibt allerdings erhalten und kann auch durch mehrfache säulenchromatographische Reinigung und Kristallisation nicht abgetrennt werden. Über drei Stufen (Porphyrinsynthese, Reduktion und Isomerisierung) konnte eine Ausbeute von 7.6 % erreicht werden. Das tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  kann als Ausgangsstoff für die Einführung unterschiedlicher Bindestellen verwendet werden. Für die folgenden Reaktionen ist jedoch darauf zu achten, die Temperatur niedrig genug zu halten, dass die Konformation der *meso*-Substituenten erhalten bleibt. Um die Barriere für die Rotation anzuheben, wurde das Porphyringrundgerüst durch die Einlagerung von Zink(II) stabilisiert. Es ist bekannt, dass die Rotation der *meso*-Gruppen in Zink(II)porphyrinen im Vergleich zu den metallfreien Derivaten eingeschränkt ist.<sup>[134]</sup> Für die Metallierung nach einer allgemeinen Vorschrift von STROHMEIER *et al.* wurde Zink(II)acetat-Dihydrat verwendet.<sup>[135]</sup>



**Abb. 5.19:** In einer Metallierungsreaktion nach STROHMEIER *et al.* konnte  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) erhalten werden.<sup>[135]</sup>

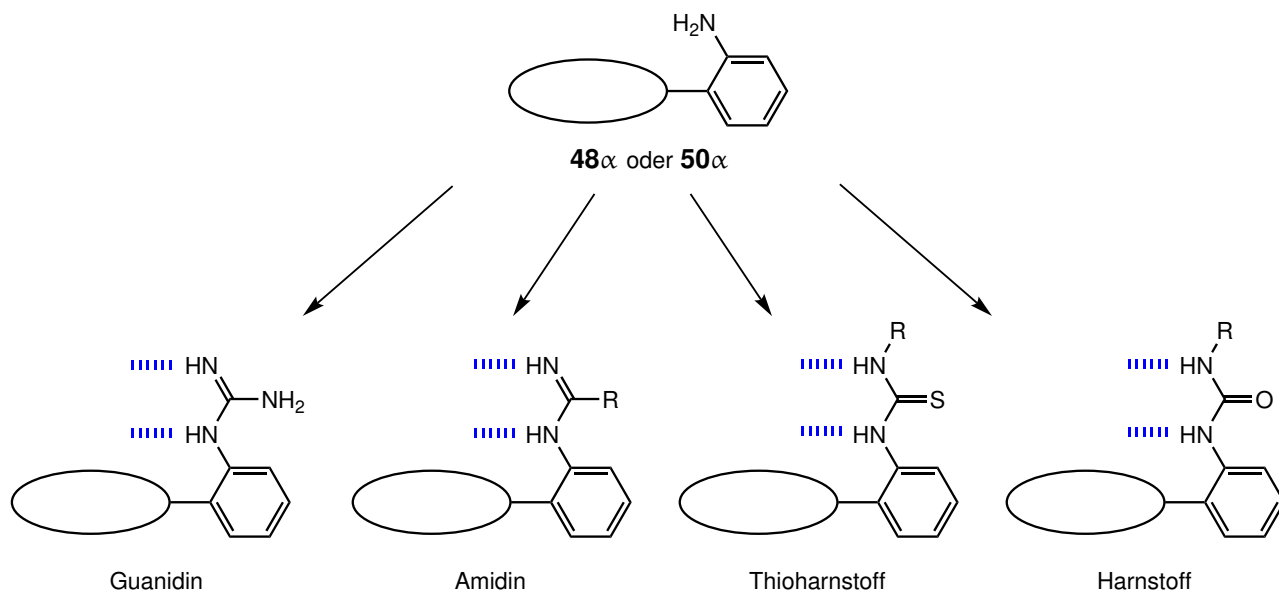
Bei der säulenchromatographischen Reinigung von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) zeigte sich, dass das Porphyrin nach der Einlagerung des Metallions mit weniger Aufwand gereinigt werden kann. Auch die letzte in der Vorstufe verbliebene Verunreinigung konnte nach der Metallierung entfernt werden. Über vier Stufen (Porphyrinsynthese, Reduktion, Isomerisierung und Metallierung) kann eine Gesamtausbeute von 6.0 % erreicht werden.

Durch Lösen von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) in Chloroform und Fällen mit Methanol konnten Einkristalle erhalten werden. Über eine Einkristallstrukturanalyse erfolgte der Strukturbeweis für das all- $\alpha$ -Isomer. Die Synthese und die kristallographischen Daten wurden publiziert (Publikation siehe Anhang).<sup>[136]</sup>

Die höhere Stabilität des tetra- $\alpha$ -Isomers nach der Einlagerung von Zink(II) konnte in der Bachelorarbeit von BROCKMANN bestätigt werden.<sup>[137]</sup> Werden die letzten beiden Syntheseschritte vertauscht (erst Metallierung, dann Isomerisierung), wird eine wesentlich geringere Ausbeute für das tetra- $\alpha$ -Isomer erhalten. Die übrigen Isomere liegen noch zu großen Teilen vor. Die Anreicherung des gewünschten Isomers nach LINDSEY liefert höhere Ausbeuten, wenn das metallfreie Aminoporphyrin **48** eingesetzt wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Annahme, dass die Rotation der *meso*-Substituenten in Zink(II)porphyrinen eingeschränkt ist.<sup>[134]</sup>

## 5.2.2 Einführung der Bindestellen

Ausgehend von den beiden tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrinen **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  können verschiedene Bindestellen zur Oxoanionencondensation eingeführt werden. Bei all diesen Bindestellen geht die Aminogruppe in *ortho*-Stellung zum Porphyringrundgerüst eine Wasserstoffbrücke zum Oxoanion ein. Die zweite, dazu parallele Wasserstoffbrücke soll von einer zweiten Aminogruppe des Substituenten ausgebildet werden.

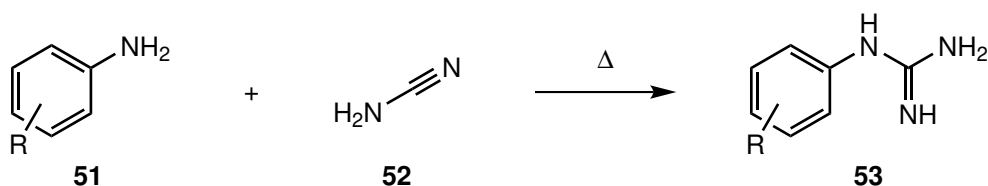


**Abb. 5.20:** Ausgehend von den Aminoporphyrinen **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  können unterschiedliche Bindestellen eingeführt werden. Zur besseren Übersicht wurde das Porphyringrundgerüst durch eine Ellipse dargestellt und nur ein *meso*-Substituent abgebildet. Diese Notation wird im weiteren Verlauf des Kapitels beibehalten. Die parallelen Wasserstoffbrücken sind durch blaue gestrichelte Linien dargestellt.

Dieses Bindungsmuster kann durch unterschiedliche funktionelle Gruppen realisiert werden. In Abbildung 5.20 sind mögliche Substituenten dargestellt. Mit Zink(II) als Zentralatom des Porphyrins sollte die Bindung von Oxoanionen nicht beeinflusst werden. Sowohl das metallfreie **48 $\alpha$**  als auch das metallierte Porphyrin **50 $\alpha$**  können eingesetzt werden.

### Guanidin als Bindestelle

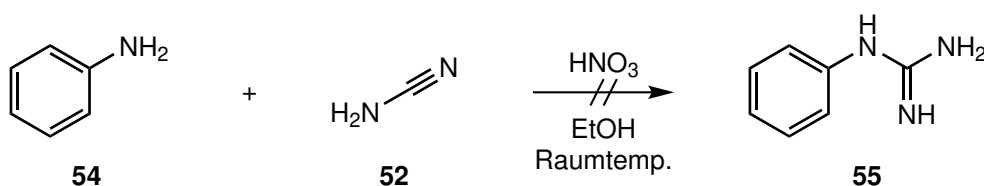
Zunächst soll die Einführung von Guanidiningruppen betrachtet werden. Mit einem  $pK_s$ -Wert von 13.6 liegt Guanidin über einen weiten pH-Bereich positiv geladen vor.<sup>[65]</sup> Zu den parallelen Wasserstoffbrücken kommt durch die positive Ladung für die Bindung von Oxoanionen eine Coulomb-Anziehung hinzu. Dadurch sollte es zu einer starken Wechselwirkung zwischen Oxoanion und Bindestelle kommen. In der Literatur werden zahlreiche Methoden beschrieben, ein Amin in ein Guanidin umzuwandeln.<sup>[138–148]</sup> Eine gängige Methode ist die Umsetzung mit Cyanamid (**52**). Dabei wird stets bei erhöhter Temperatur ab 85 °C gearbeitet.<sup>[143,146,149]</sup>



**Abb. 5.21:** Die literaturbekannte Umsetzung eines Amins **51** mit Cyanamid (**52**) zum Guanidin **53** findet bei erhöhter Temperatur statt.<sup>[143,146,149]</sup>

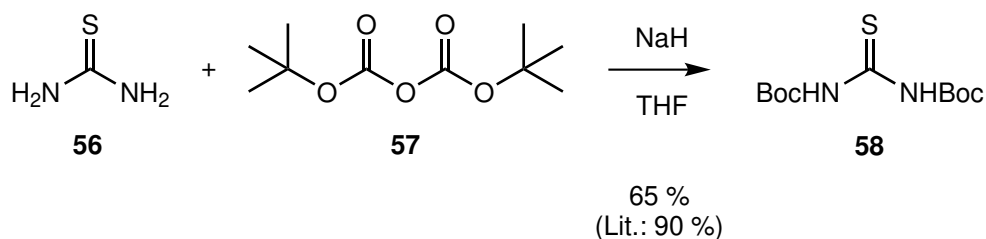
SALEHI *et al.* wendeten diese Synthese bereits auf Aminoporphyrine an.<sup>[147]</sup> Dabei stellten sie jedoch nur die *meta*- und *para*-substituierten tetra-Guanidinophenylporphyrine dar. Das *ortho*-substituierte tetra-Guanidinoporphyrin **49 $\alpha$**  ist noch nicht literaturbekannt.

Um die Stereochemie der *ortho*-Substituenten zu erhalten, darf die Temperatur bei der Einführung der Bindestellen nicht zu hoch sein. SCHAUB konnte in seiner Masterarbeit zeigen, dass es bei Zink(II)-porphyrin **50 $\alpha$**  bei 70 °C bereits nach 30 Minuten in Lösung zu einer deutlichen Zunahme der übrigen Atropisomere kommt. Bei längerer Reaktionszeit reichen bereits niedrigere Temperaturen aus, um eine Isomerisierung der Atropisomere NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Nachdem Porphyrin **50 $\alpha$**  für 14 Stunden auf 45 °C temperiert wurde, konnte eine deutliche Anreicherung der anderen Atropisomere festgestellt werden.<sup>[126]</sup> Bei metallfreien Porphyrinen ist die Rotationsbarriere niedriger als bei Zink(II)porphyrinen.<sup>[134]</sup> Die Isomerisierung findet bei Porphyrin **48 $\alpha$**  daher bereits früher statt als bei Zink(II)porphyrin **50 $\alpha$** . Die in der Literatur angegebenen Bedingungen zur Umsetzung eines Amins mit Cyanamid (**52**) zum Guanidin sind daher für die Erhaltung der Stereochemie nicht anzuwenden. Um herauszufinden, ob die Reaktion bereits bei milderer Bedingungen abläuft, wurde zunächst eine Testreaktion an Anilin (**54**) analog zu einer Vorschrift von STELLA *et al.* bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>[150]</sup> Dabei wurde neben Cyanamid **52** Salpetersäure zugesetzt, um das Produkt als Nitrat zu erhalten. Als Lösungsmittel diente Ethanol.



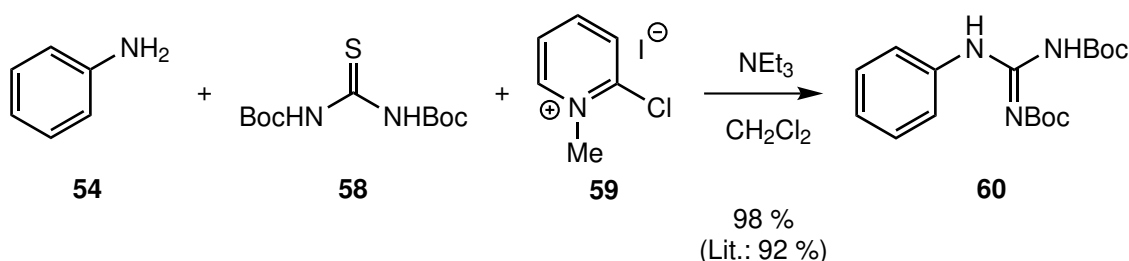
**Abb. 5.22:** Bei der Umsetzung von Anilin (**54**) und Cyanamid (**52**) bei Raumtemperatur wurden die beiden Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.<sup>[137]</sup>

Es konnte bestätigt werden, dass eine niedrigere Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Anilin (**54**) und Cyanamid (**52**) nicht ausreicht. Daher wurde auf eine Umsetzung mit den Aminoporphyrinen **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  verzichtet. Ein weiteres gängiges Guanidierungsreagenz ist *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**).<sup>[143–145,151,152]</sup> Hiermit wird das doppelt Boc-geschützte Guanidin erzeugt. In der Literatur sind Synthesen an aromatischen Aminen bei milden Bedingungen beschrieben. Häufig wird ein zusätzliches Kupplungsreagenz eingesetzt. In einigen Publikationen wird 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid (MUKAIYAMA-Reagenz) (**59**) verwendet.<sup>[143,152]</sup> Andere Autoren berichten von der Zugabe von Kupfer(II)chlorid oder Quecksilber(II)chlorid.<sup>[144,151]</sup> Das Guanidierungsreagenz *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) wurde nach einer Vorschrift von EXPÓSITO *et al.* aus Thioharnstoff (**56**) und Di-*tert*-butyldicarbonat (**57**) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhalten.<sup>[153]</sup> Dabei wurde Natriumhydrid als Base verwendet und eine Ausbeute von durchschnittlich 65 % erreicht.



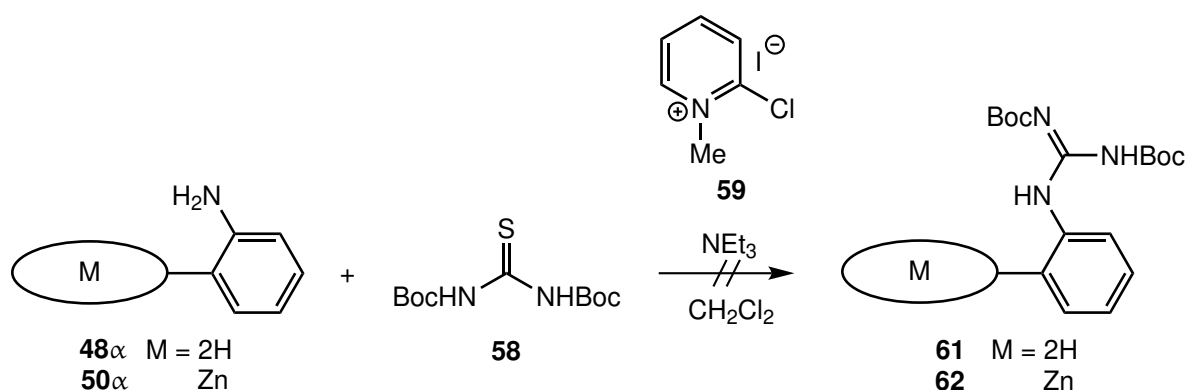
**Abb. 5.23:** Bei der Boc-Schützung von Thioharnstoff (**56**) konnte das doppelt geschützte Produkt **58** in einer Ausbeute von 65 % isoliert werden.<sup>[153]</sup>

Für die Umsetzung zum Guanidin wurde zunächst eine Testreaktion an Anilin (**54**) in Dichlormethan durchgeführt. Mit 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid (**59**) nach YONG *et al.* wurde unter Zugabe von Triethylamin als Base eine Ausbeute von 98 % erreicht.<sup>[152]</sup>



**Abb. 5.24:** Die Umsetzung von Anilin (**54**) und *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) zu *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-*N''*-phenylguanidin (**60**) verläuft nahezu quantitativ.<sup>[152]</sup>

Aufgrund der hohen Ausbeute bei der Umsetzung mit dem MUKAIYAMA-Reagenz **59** wurde auf weitere Testreaktionen verzichtet und die Guanidierung der Aminoporphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

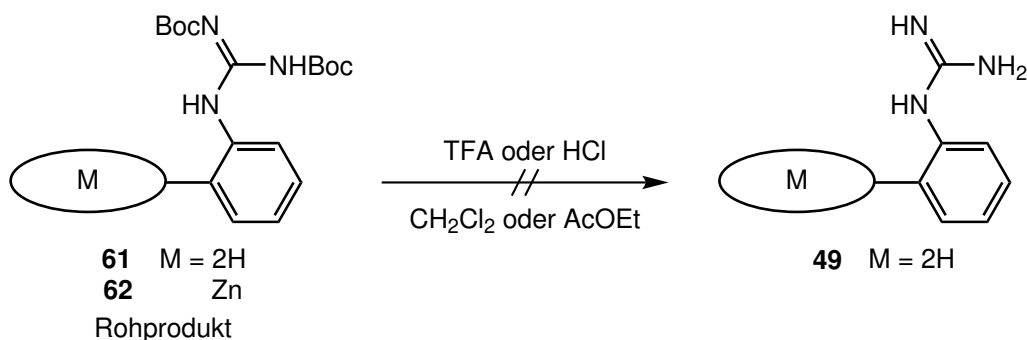


**Abb. 5.25:** Bei der Umsetzung der tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  mit *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) unter Zugabe von 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid (**59**) nach YONG *et al.* konnte kein Produkt **61** oder **62** isoliert werden.<sup>[152]</sup>

Bei der Reaktion des metallfreien Porphyrins **48 $\alpha$**  konnte eine Umsetzung zum tetra-Guanidin **61** massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Maldi-MS). Hierbei konnten jedoch nur Fragmente

des Porphyrins **61** detektiert werden. Die Schutzgruppen scheinen nicht stabil gebunden zu sein, im Massenspektrum wurden Fragmente mit unterschiedlicher Anzahl an Boc-Gruppen nachgewiesen. Ob diese Fragmentierung bei der Messung geschieht oder bereits während der Reaktion, konnte nicht endgültig bestimmt werden. Andere Ionisierungsmethoden für die Messung des Rohproduktes (ESI-MS Elektrospray-Ionisierung, EI-MS Elektronen-Ionisierung) blieben ergebnislos. Bei dem Versuch, das Rohprodukt säulenchromatographisch zu reinigen, zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Es konnte kein definiertes Produkt erhalten werden, an Kieselgel scheinen die Boc-Gruppen zum Teil abgespalten zu werden. Bei einer gezielten Entschützung des Rohproduktes mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan oder Salzsäure in Ethylacetat konnte lediglich ein Produktgemisch erhalten werden. Es wird angenommen, dass es bei der Synthese oder bei der anschließenden Entschützung zu einer Rotation der *meso*-Substituenten kommt und ein Isomerengemisch erhalten wird. Zusätzlich lagen im Produktgemisch nicht identifizierbare Verunreinigungen vor. Eine Isolierung oder Charakterisierung des Produktes war nicht möglich.

Die Umsetzung des Zink(II)porphyrins **50 $\alpha$**  mit *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) und MUKAIYAMA-Reagenz **59** verlief wenig reproduzierbar. In einigen Ansätzen konnte das gewünschte Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Maldi-MS). In anderen Fällen wurde nach gleicher Reaktionszeit keine Umsetzung festgestellt. Auch hier konnte bei der säulenchromatographischen Reinigung lediglich ein Produktgemisch erhalten werden. Es wird angenommen, dass es während der Reaktion oder der anschließenden Entschützung zu einer Isomerisierung der Atropisomere kommt. Auch die Verringerung der Reaktionstemperatur auf 0 °C konnte die Bildung eines Produktgemisches nicht verhindern. Bei der Entschützung des Rohproduktes im sauren Milieu kommt es zusätzlich zur Demetallierung des Porphyrins, da hierfür auch Trifluoressigsäure oder Salzsäure verwendet werden können.<sup>[154,155]</sup> Dadurch ist die Rotation der *meso*-Substituenten erleichtert.<sup>[134]</sup>



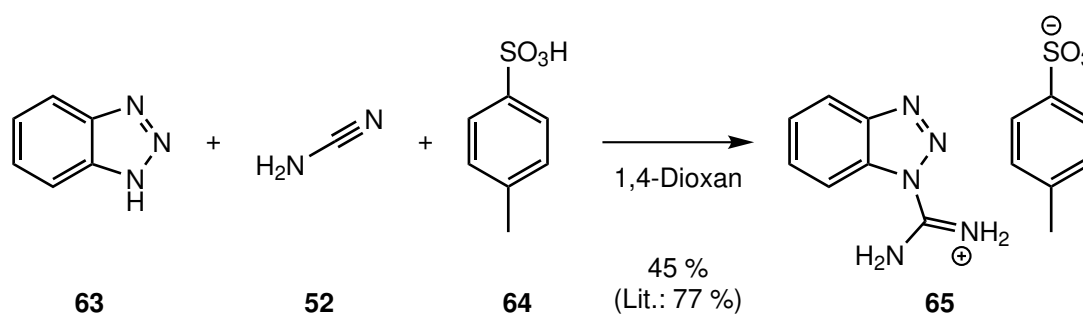
**Abb. 5.26:** Für die Entschützung der Boc-Gruppen der Porphyrine **61** und **62** wurde jeweils das Rohprodukt verwendet. Unterschiedliche Bedingungen führten zum gleichen Ergebnis. Die Schutzgruppen wurden entfernt, jedoch wurde kein reines Produkt isoliert. Im Fall des Zink(II)porphyrins **62** kam es außerdem zur Demetallierung, sodass die Entschützung beider Ausgangsmaterialien zum gleichen Produktgemisch führt.

Es war nicht möglich, ein reines Produkt zu isolieren. Neben dem vermuteten Isomerengemisch lagen verschiedene nicht identifizierbare Verunreinigungen vor, die nicht abgetrennt werden konnten.

Aufgrund der hohen Polarität des tetra-Guanidinoporphyrins **49** kann für die Reinigung nach der Entschützung keine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt werden. Auch an *reverse-phase* Kieselgel erfolgte keine Trennung. Eine Kristallisation war aus unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht möglich. Wie bereits beschrieben konnte eine Reinigung auf der Boc-geschützten Vorstufe mit anschließender Entschützung zum Rezeptor **49 $\alpha$**  ebenfalls nicht durchgeführt werden. Da die Aufarbeitung und Isolierung des Rezeptors **49 $\alpha$**  auf diesem Syntheseweg nicht möglich war, sollte das Produkt auf anderem Wege synthetisiert werden.

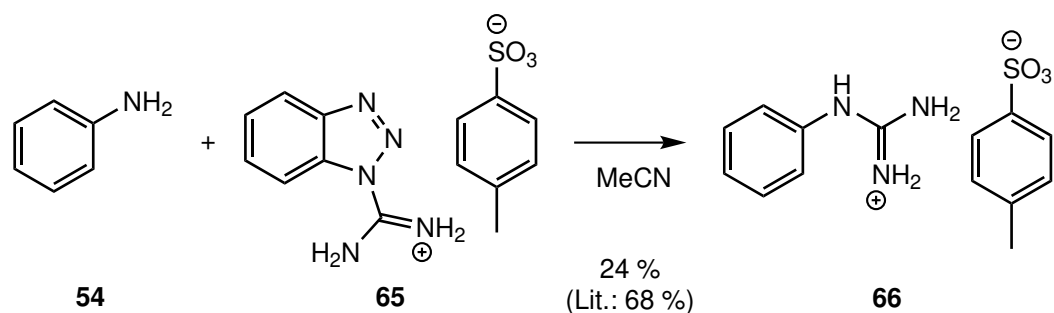
Neben den beiden gängigen Guanidierungsreagenzien Cyanamid (**52**) und *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) sind etliche weitere Reagenzien zur Guanidierung von Aminen bekannt.<sup>[138–143,156,157]</sup> In seiner Bachelorarbeit sollte BROCKMANN einige dieser Guanidierungsreagenzien synthetisieren. Darüber hinaus sollte er herausfinden, ob die Guanidierungen auf die Aminoporphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  anwendbar sind.<sup>[137]</sup> Dabei war darauf zu achten, eine Reaktionstemperatur und -dauer zu wählen, bei der keine Isomerisierung der Atropisomere stattfindet. Die unterschiedlichen Guanidierungsreagenzien wurden zunächst an Anilin (**54**) getestet. Typischerweise wurden die Synthesen für 18 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im Jahr 1995 berichteten KATRITZKY *et al.* über ein Guanidierungsreagenz, mit dem unterschiedliche aliphatische und aromatische Amine unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Guanidinen umgewandelt werden können.<sup>[148]</sup> Das benötigte Reagenz Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) konnte durch Guanidierung von Benzotriazol (**63**) mit Cyanamid (**52**) in 1,4-Dioxan in einer gemittelten Ausbeute von 45 % erhalten werden. Um das Tosylat zu erhalten, wurde *p*-Toluolsulfonsäure (**64**) zugegeben.<sup>[137]</sup>



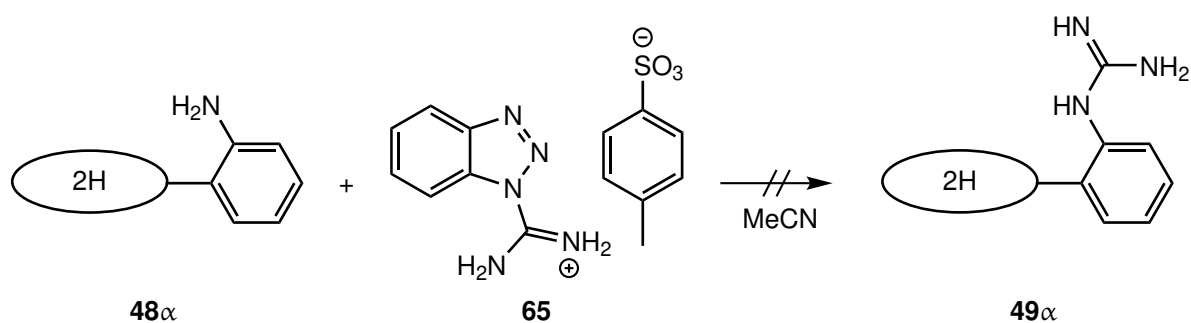
**Abb. 5.27:** Durch Guanidierung von Benzotriazol (**63**) mit Cyanamid (**52**) in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure (**64**) kann das Guanidierungsreagenz Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) dargestellt werden.<sup>[137,148]</sup>

Bevor die Guanidierung an Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  durchgeführt wurde, erfolgte eine Testreaktion an Anilin (**54**) in Acetonitril. Hierbei konnte das Phenylguanidin-Tosylat (**66**) in einer Ausbeute von 24 % erhalten werden.



**Abb. 5.28:** Die Umsetzung von Anilin (**54**) mit Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) nach KATRITZKY *et al.* verlief mit einer geringen Ausbeute von 24%.<sup>[137,148]</sup>

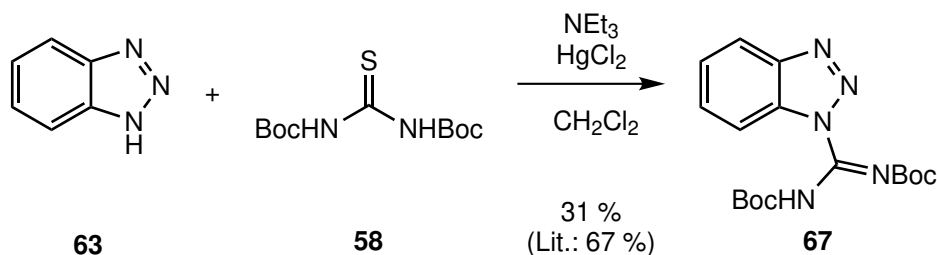
Trotz der geringen Ausbeute in der Testreaktion wurde die Synthese anschließend unter den gleichen Bedingungen an Porphyrin **48** $\alpha$  durchgeführt. Dabei konnte keine Umsetzung zum Guanidin festgestellt werden. Auch als die Reaktion drei Tage bei 40 °C durchgeführt wurde, konnte keine Produktbildung festgestellt werden. Dies führte jedoch zur Isomerisierung der *meso*-Substituenten, sodass das Isomerengemisch **48** zurückgewonnen wurde. Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) konnte folglich nicht zur Synthese von Rezeptor **49** $\alpha$  verwendet werden.



**Abb. 5.29:** Bei der Guanidierung des tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrins **48** $\alpha$  mit Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) konnte keine Umsetzung festgestellt werden.<sup>[137]</sup>

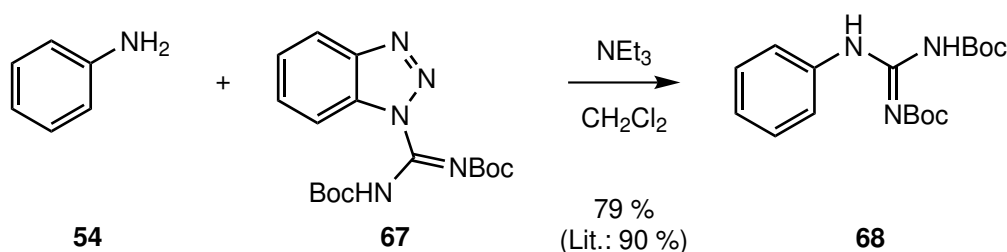
Ein ähnliches Guanidierungsmittel wurde von MUSIOL und MORODER veröffentlicht.<sup>[158]</sup> Mit dem Boc-geschützten *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-benzotriazol-1-carboxamidin (**67**) lassen sich aromatische Amine bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in die entsprechenden Boc-geschützten Phenylguanidine umwandeln. Das Guanidierungsmittel wurde durch eine Reaktion zwischen Benzotriazol (**63**) und *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) in Dichlormethan unter Zugabe von Triethylamin und Quecksilber(II)chlorid erhalten. Die Ausbeute lag im Durchschnitt bei 31 %.





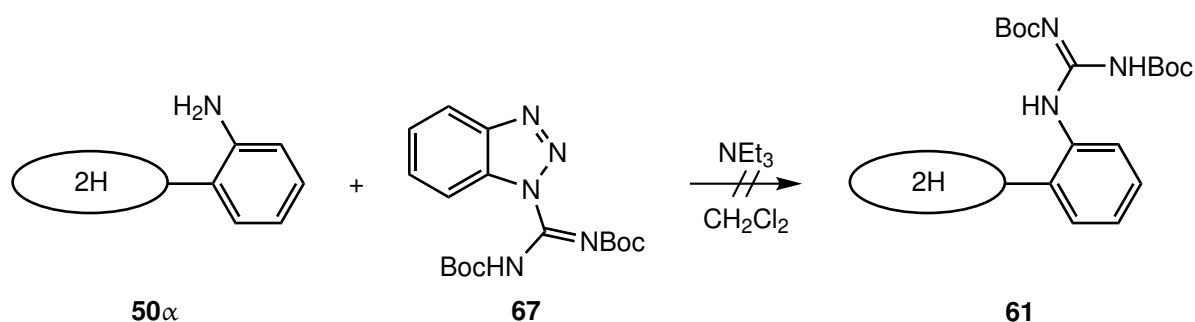
**Abb. 5.30:** Das Boc-geschützte Benzotriazol-Carboxamid **67** kann durch Substitution an Benzotriazol (**63**) mit *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) erhalten werden.<sup>[137,158]</sup>

Auch hier wurde zunächst eine Testreaktion an Anilin (**54**) in Anwesenheit von Triethylamin durchgeführt. Dabei wurde eine Ausbeute von 79% erzielt.



**Abb. 5.31:** Die Testreaktion zur Guanidierung von Anilin (**54**) mit *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)benzotriazol-1-carboxamidin (**67**) verlief mit einer Ausbeute von 79%.<sup>[137,158]</sup>

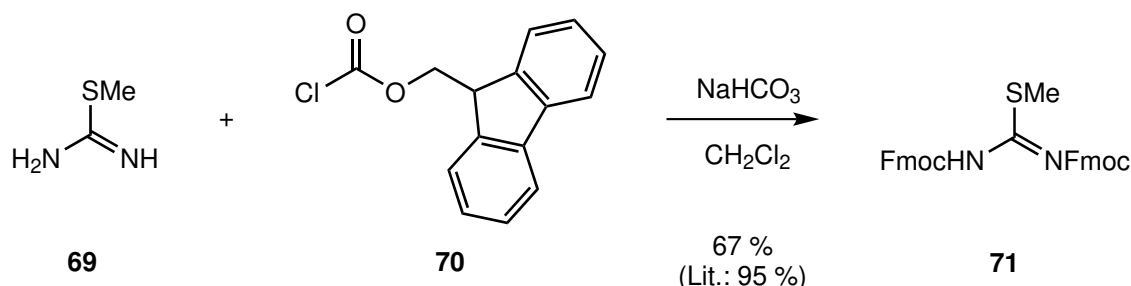
Die daraufhin durchgeführte Guanidierungsreaktion unter gleichen Bedingungen an tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  verlief nicht erfolgreich. Es konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen.



**Abb. 5.32:** Die Guanidierung des Aminoporphyrins **50 $\alpha$**  mit *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)benzotriazol-1-carboxamidin (**67**) war nicht erfolgreich. Es konnte keine Umsetzung zum Guanidin **61** festgestellt werden.<sup>[137,158]</sup>

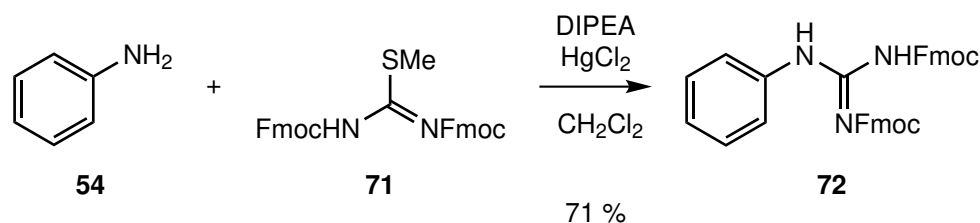
Im Jahr 2016 veröffentlichten LU *et al.* die Guanidierung eines aliphatischenamins mit Hilfe von *N,N'*-Bis(flouren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (**71**) bei Raumtemperatur.<sup>[159]</sup> Hierbei wird das Fmoc-geschützte Guanidin erhalten. Das Guanidierungsreagenz **71** wurde durch die Fmoc-Schützung von *S*-Methylisothioharnstoff-Hemisulfat (**69**) mit Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl-

chlorid (**70**) unter Zuhilfenahme von Natriumhydrogencarbonat als Base in Dichlormethan in einer Ausbeute von durchschnittlich 67 % erhalten.



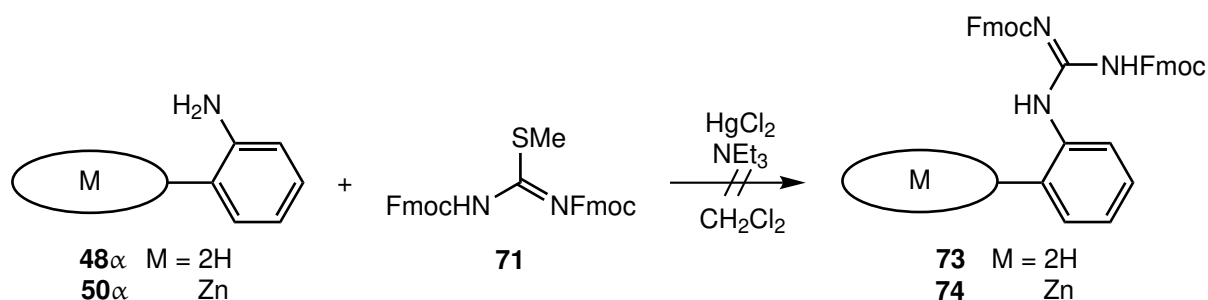
**Abb. 5.33:** Bei der Schützung von *S*-Methylisothioharnstoff-Hemisulfat (**69**) mit Fmoc-Chlorid **70** konnte *N,N'*-Bis(flouren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (**71**) in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden.<sup>[159]</sup>

Da die Guanidierung in der Veröffentlichung von LU *et al.* nur für ein aliphatisches Amin beschrieben ist, wurde zunächst an Anilin (**54**) getestet, ob sich die Synthese auch auf aromatische Amine übertragen lässt. Bei der Umsetzung mit *N,N'*-Bis(flouren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (**71**) in Anwesenheit der Base Diisopropylethylamin (DIPEA) und Quecksilber(II)chlorid mit Dichlormethan als Lösungsmittel wurde das doppelt Fmoc-geschützte Phenylguanidin **72** in einer Ausbeute von 71 % isoliert.



**Abb. 5.34:** Die Testreaktion an Anilin zur Umsetzung zu *N,N'*-Bis(flouren-9-ylmethoxycarbonyl)-*N''*-phenylguanidin (**72**) verlief in einer Ausbeute von 71 %.<sup>[159]</sup>

Daraufhin wurde die Guanidierung unter gleichen Bedingungen an den beiden tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrinen **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  durchgeführt. Dabei konnten die gewünschten Produkte **73** und **74** nicht isoliert werden.



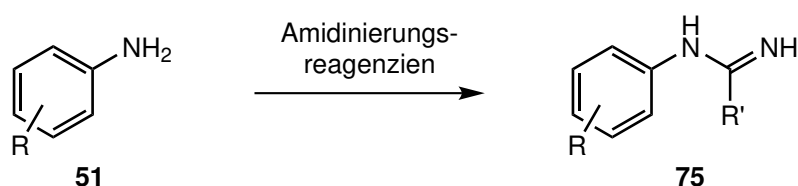
**Abb. 5.35:** Bei der Umsetzung der Aminoporphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  nach LU *et al.* konnte weder Produkt **73** noch **74** isoliert werden.<sup>[159]</sup>

Bei der massenspektrometrischen (Maldi-MS) Reaktionskontrolle für die Umsetzung des metallfreien Aminoporphyrins **48** $\alpha$  wurde eine Bildung des Produktes **73** beobachtet. Ähnlich wie bei der Reaktion zum Boc-geschützten Guanidin **61** konnte jedoch auch hier eine Fragmentierung festgestellt werden. Die Fmoc-Schutzgruppen scheinen nicht fest an die Guanidgruppe gebunden zu sein. Ob die Fragmentierung erst bei der massenspektrometrischen Untersuchung oder bereits vorher stattfindet, konnte nicht bestimmt werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes deutet auf eine Fragmentierung in Lösung oder eine unvollständige Umsetzung hin, da deutlich mehr Spezies als nur die vier Atropisomere vorliegen. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel verlief nicht erfolgreich, sodass nur ein Produktgemisch erhalten wurde. Eine Isolierung oder Charakterisierung der einzelnen Spezies war nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung mit dem Zink(II)porphyrin **50** $\alpha$  konnte lediglich das einfach umgesetzte Zwischenprodukt massenspektrometrisch (Maldi-MS) nachgewiesen werden. Trotz der Verwendung eines großen Überschusses an Guanidierungsreagenz **71** fand keine weitere Umsetzung statt. Auf eine Isolierung des einfach umgesetzten Produktes wurde verzichtet.

Nachdem keine der verwendeten Guanidierungsmethoden zum Erfolg führte, sollte eine andere funktionelle Gruppe als Bindestelle eingeführt werden.

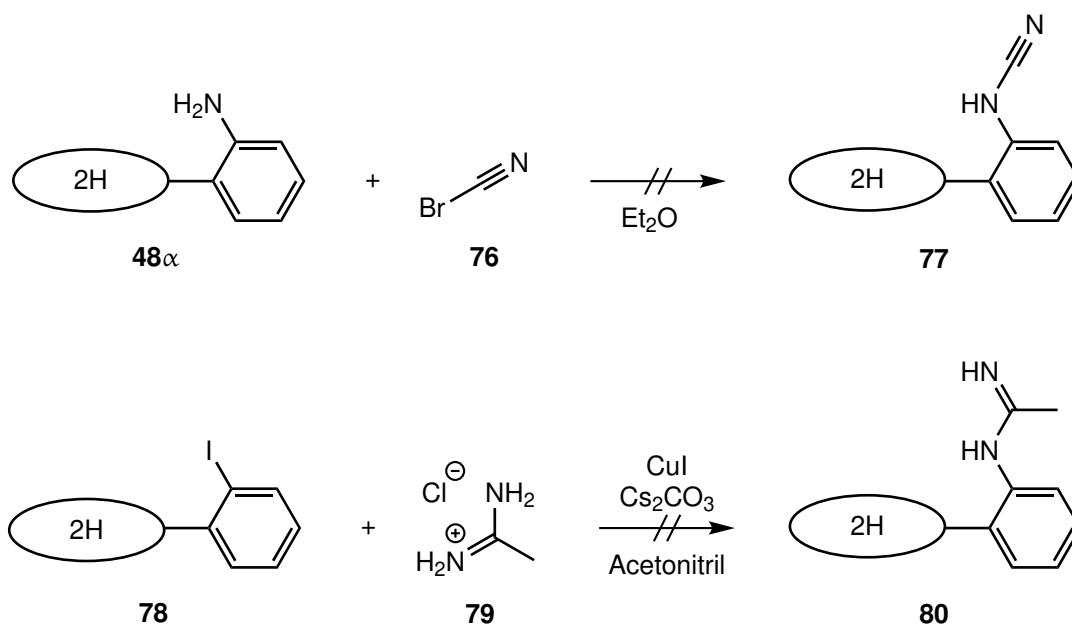
### Amidin als Bindestelle

Ein dem Guanidin verwandtes System ist das Amidin. Mit einem  $pK_s$ -Wert von 12.1 bzw. 12.4 (beide Angaben für Acetamidinium) liegt auch das Amidin in einem weiten pH-Bereich protoniert vor und kann dadurch Oxoanionen nicht nur über die parallelen Wasserstoffbrücken binden, sondern auch über Coulomb-Wechselwirkungen.<sup>[65,66]</sup> Das einfachste Amidin, das als Bindestelle dienen kann, ist ein Formamidinsubstituent (siehe Abbildung 5.36,  $R' = H$ ).



**Abb. 5.36:** Die Umwandlung von Aminen **51** in Amidine **75** ist literaturbekannt. Es stehen verschiedene Reagenzien zur Verfügung.<sup>[160–166]</sup>

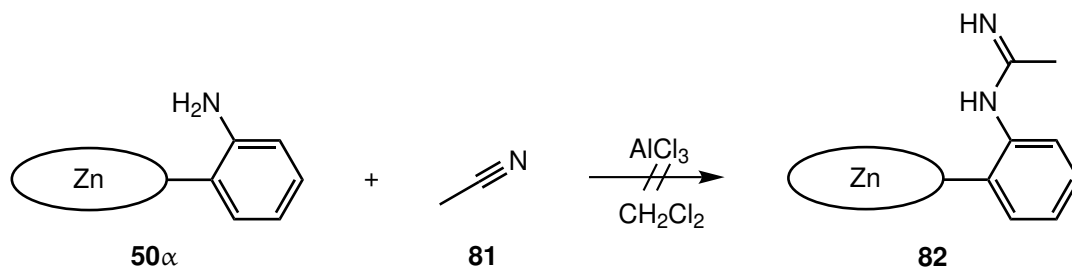
Ausgehend von einer Aminogruppe kann durch Substitution mit Bromcyan (**76**) und anschließende Reduktion der Dreifachbindung ein Formamidinsubstituent erhalten werden.<sup>[160,161]</sup> Dieser Syntheseweg zur Darstellung eines amidinsubstituierten Porphyrins wurde in der Masterarbeit von SCHAUB bereits für das Aminoporphyrin **48** $\alpha$  angewendet. Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden, das Ausgangsmaterial **48** wurde zurückgewonnen.<sup>[126]</sup> Auch die Umsetzung zum Amidin nach einer Vorschrift von CORTES-SALVA *et al.* ausgehend von einem tetra-Iodphenylporphyrin **78** und Acetamidin-Hydrochlorid **79** führte in SCHAUBS Masterarbeit nicht zum gewünschten Amidinoporphyrin. Auch hier wurde das Ausgangsmaterial **78** zurückerhalten.<sup>[126,167]</sup>



**Abb. 5.37:** In seiner Masterarbeit konnte SCHAUB bei der Reaktion von Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  mit Bromcyan (**76**) keine Umsetzung feststellen. Auch die Umsetzung von tetra-Iodphenylporphyrin **78** mit Acetamidin-Hydrochlorid **79** führte zu einer Rückgewinnung des Ausgangsmaterials **78**.<sup>[126]</sup>

Neben den von SCHAUB bereits durchgeführten Möglichkeiten ist in der Literatur die Umsetzung von Aminen mit Nitrilen publiziert. Hierbei werden C-substituierte Amidine (siehe Abbildung 5.36, R' = aliphatischer Rest) erhalten.<sup>[162–164]</sup> Als Reagenz dient ein entsprechendes Nitril, an das mit Hilfe von Aluminium(III)chlorid oder Trimethylaluminium die Aminogruppe addiert wird. Dabei wird stets bei erhöhter Temperatur gearbeitet.

Da die Ergebnisse der Testreaktionen an Anilin (**54**) nicht auf die Guanidierungsversuche der Aminoporphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  übertragbar waren, wurde auf weitere Tests an Anilin (**54**) verzichtet. Um die Rotation der *meso*-Substituenten zu verhindern, wurde die Amidinierung des Zink(II)porphyrins **50 $\alpha$**  mit Acetonitril (**81**) und Aluminium(III)chlorid in Dichlormethan nach OXLEY *et al.* bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>[162]</sup>

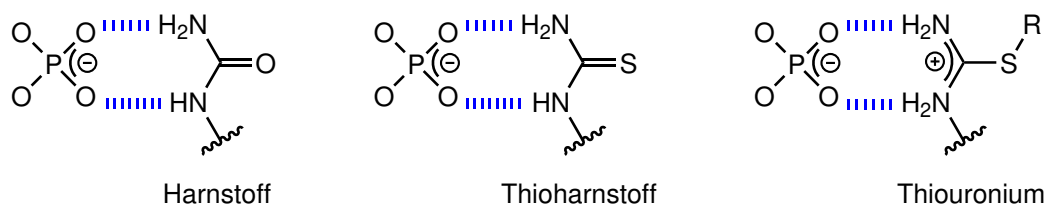


**Abb. 5.38:** Bei der Umsetzung des Aminoporphyrins **50 $\alpha$**  mit Acetonitril (**81**) nach OXLEY *et al.* konnte keine Amidinierung festgestellt werden.<sup>[162]</sup>

Bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und Maldi-MS konnte keine Umsetzung zum Amidin **82** beobachtet werden. Stattdessen wurde eine Demetallierung und Isomerisierung festgestellt. Dies konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Auch die Durchführung der Synthese unter Rückfluss führte nicht zur Bildung eines Amidins. Das Isomerengemisch des metallfreien Aminoporphyrins **48** wurde zurückgewonnen. Da bei sämtlichen Versuchen, eine Amidinfunktion in das Porphyrinsystem einzuführen, keinerlei Reaktion beobachtet werden konnte, wurde der Fokus auf andere Bindestellen gelegt.

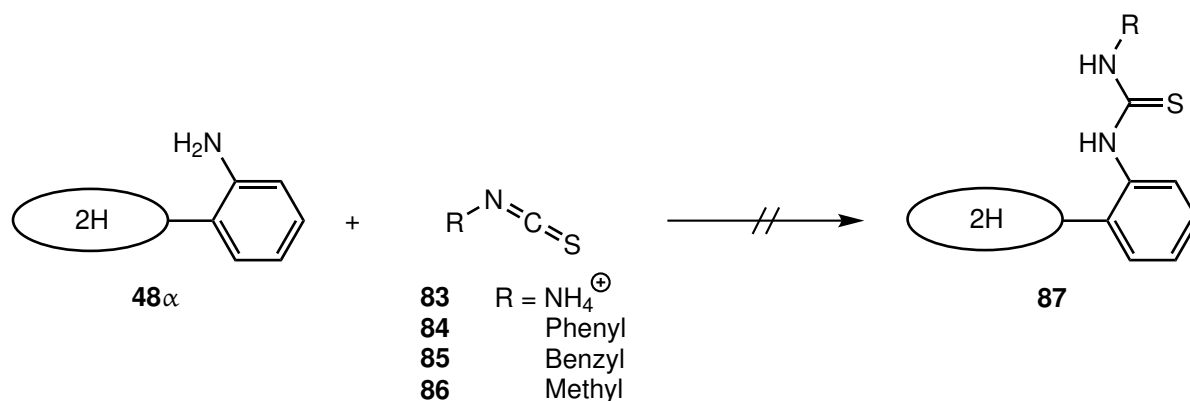
### Harnstoff und Thioharnstoff als Bindestelle

Neben Guanidinen und Amidinen gibt es weitere funktionelle Gruppen, die das angestrebte Wasserstoffbrückenmuster ausbilden können. Harnstoffe und Thioharnstoffe liegen aufgrund ihres  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms planar vor und bilden parallele Wasserstoffbrücken aus.<sup>[62,168,169]</sup> Wegen der  $pK_s$ -Werte von 0.10<sup>[65]</sup> (Harnstoff) und -1<sup>[65]</sup> bzw. 2.03<sup>[66]</sup> (Thioharnstoff) lassen sie sich nicht leicht protonieren, sodass keine zusätzliche Bindung der Oxoanionen durch Coulomb-Wechselwirkungen zustande kommt. Es ist jedoch bekannt, dass auch Harnstoffgruppen zur Bindung von Phosphaten verwendet werden können.<sup>[170]</sup> Thioharnstoffe können durch Substitution am Schwefel in Thiouroniumsalze umgewandelt werden.<sup>[171–174]</sup> Dadurch lässt sich eine positive Ladung in die Bindestelle einbringen, sodass eine Coulomb-Anziehung zu Oxoanionen gegeben ist. Bei einem  $pK_s$ -Wert von 9.83<sup>[66]</sup> (*S*-Methylisothiouronium) liegt eine Thiouroniumbindestelle im sauren und neutralen Bereich protoniert vor. Eine analoge Reaktion an Harnstoff zum Uroniumsalz scheint nicht üblich zu sein, bei der Literaturrecherche wurden nur wenige Publikationen zu ähnlichen Synthesen gefunden.<sup>[175,176]</sup>



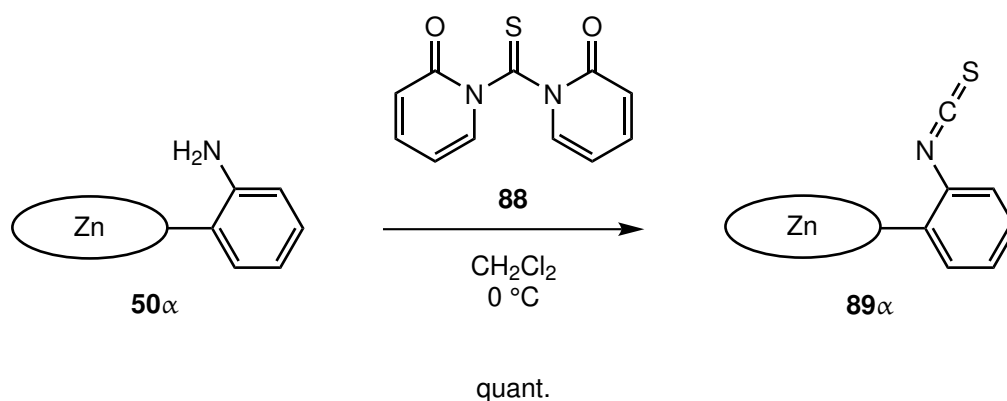
**Abb. 5.39:** Harnstoff und Thioharnstoff können parallele Wasserstoffbrücken zu Oxoanionen ausbilden, durch blaue gestrichelte Linien dargestellt. Bei einem Thiouronium kommt es zusätzlich zu einer Coulomb-Anziehung zwischen den negativen Oxoanionen und der positiven Bindestelle.<sup>[62,168,169]</sup>

Im Folgenden soll zunächst die Einführung einer Thioharnstoff-Bindestelle betrachtet werden. Eine gängige Methode zur Darstellung von Thioharnstoffen ist die Addition einesamins an ein Isothiocyanat.<sup>[177–180]</sup> In seiner Masterarbeit setzte SCHAUB unterschiedliche Isothiocyanate mit Aminoporphyrin **48** $\alpha$  um. Dabei konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.<sup>[126]</sup>



**Abb. 5.40:** Keines der eingesetzten Isothiocyanate **83**, **84**, **85** und **86** reagierte mit Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  zum entsprechenden Thioharnstoff-Porphyrin **87**.<sup>[126]</sup>

Bei der Reaktion mit Ammoniumisothiocyanat (**83**) konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Das Ausgangsmaterial **48** wurde zurückgewonnen. Die Reaktion mit Phenylisothiocyanat (**84**) führte zu einem undefinierten Produktgemisch. Mittels Maldi-MS-Reaktionskontrolle konnte eine vollständige Umsetzung des Aminoporphyrins **48** beobachtet werden. Eine Isolierung oder Charakterisierung der zahlreichen Produkte war jedoch nicht möglich. Bei der Umsetzung mit Benzylisothiocyanat (**85**) konnte das gewünschte Produkt massenspektrometrisch (Maldi-MS) nachgewiesen werden, eine Isolierung war jedoch auch hier nicht möglich. Zahlreiche Nebenprodukte wurden beobachtet. Die Umsetzung mit Methylisothiocyanat (**86**) führte zu einem Produktgemisch. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit konnten unvollständig umgesetzte Spezies massenspektrometrisch (Maldi-MS) nachgewiesen werden. Da es bei dieser langen Reaktionszeit zur Atropisomerisierung kommt, kann kein isomerenreines Produkt entstehen.<sup>[126]</sup>



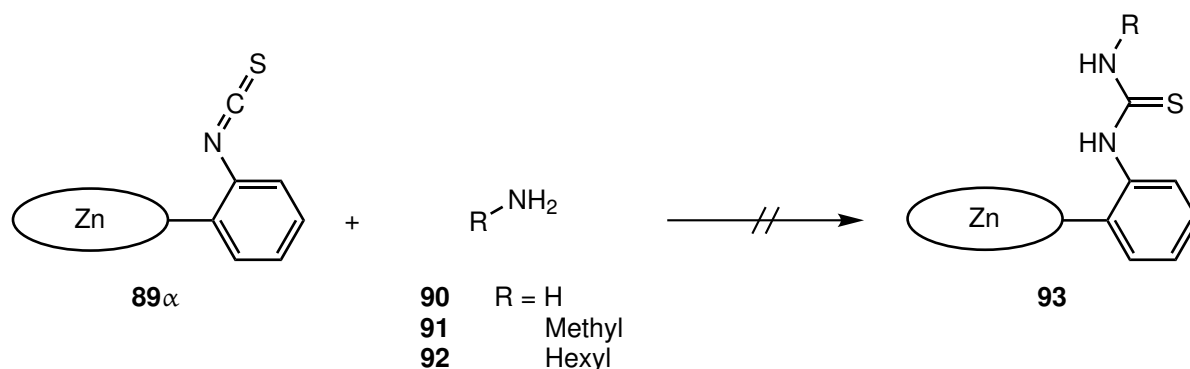
**Abb. 5.41:** Bei der Umsetzung von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) mit 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon (**88**) bei 0 °C wird das all- $\alpha$ -Isomer des tetra-Isothiocyanatoporphyrins **89 $\alpha$**  erhalten.<sup>[126,181]</sup>

Um die Reaktivität umzukehren, synthetisierte SCHAUB daraufhin  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrin (**89 $\alpha$** ) aus Zink-Aminoporphyrin **50 $\alpha$**  und 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon (**88**) im Lösungsmittel Dichlormethan.<sup>[126]</sup> Die Synthese ist angelehnt an

eine Publikation von JHA *et al.* und erzielt eine quantitative Ausbeute.<sup>[181]</sup> Es ist jedoch darauf zu achten, die Reaktion bei 0 °C durchzuführen. Bei Raumtemperatur kommt es zur Atropisomerisierung und es kann lediglich ein Isomerengemisch isoliert werden.

Nach der vollständigen Umsetzung kann das tetra-Isothiocyanat **89 $\alpha$**  ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Auch das Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C am Rotationsverdampfer führt nicht zur Atropisomerisierung. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden. Die Einkristallstrukturanalyse führte zum Strukturwies für das all- $\alpha$ -Isomer **89 $\alpha$** . Die Synthese wurde zusammen mit den kristallographischen Daten publiziert (Publikation siehe Anhang).<sup>[182]</sup>

Aufbauend auf den Ergebnissen der Masterarbeit von SCHAUB wurde die Synthese unterschiedlicher Thioharnstoffe ausgehend von Isothiocyanatoporphyrin **89 $\alpha$**  untersucht. Bei der Umsetzung mit verschiedenen Aminen konnte jedoch kein definiertes Produkt erhalten werden.

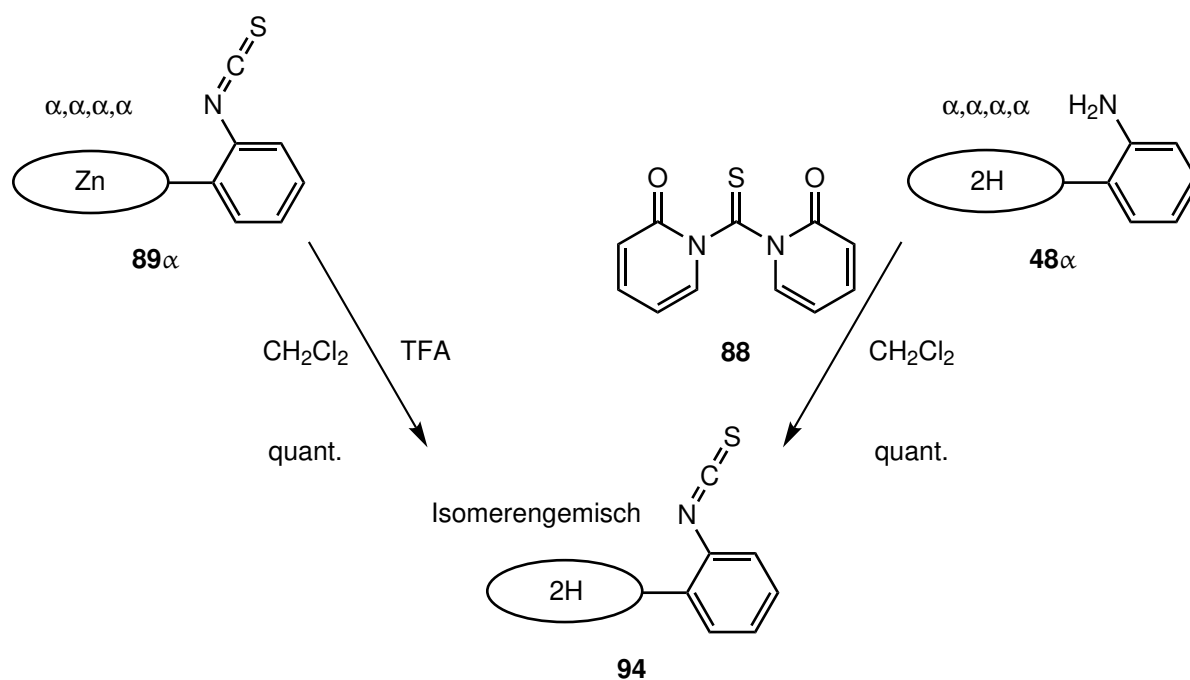


**Abb. 5.42:** Auch bei umgekehrter Reaktivität konnte kein tetra-Thioharnstoffporphyrin **93** isoliert werden.

Die Reaktion mit wässriger Ammoniaklösung **90** führte zu keiner Umsetzung. Es konnte lediglich das Ausgangsmaterial **89** zurückgewonnen werden. Auch bei der Umsetzung mit Ammoniak **90** in Tetrahydrofuran konnte keine Reaktion beobachtet werden und das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Bei der Umsetzung mit Methylamin **91** in Tetrahydrofuran konnte eine Reaktion beobachtet werden. Die charakteristische Bande der Isothiocyanatgruppe bei  $2050.4\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum (Infrarot-Spektroskopie) war nach der Aufarbeitung nicht mehr zu beobachten. Die Charakterisierung oder Isolierung eines Produktes war jedoch nicht möglich. Maldi-MS-Spektrum und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten auf die Bildung mehrerer Spezies hin. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welche funktionellen Gruppen im Produktgemisch vorhanden sind. Da die Isothiocyanatbande im IR-Spektrum verschwindet, ist eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials anzunehmen. Es scheint allerdings zu zahlreichen weiteren Reaktionen zu kommen. Dies überrascht, da die Umsetzung von Isothiocyanaten mit Aminen eine vielfach beschriebene Reaktion ist, die aufgrund ihrer Zuverlässigkeit und hohen Ausbeuten auch als Nachweis für Isothiocyanatgruppen verwendet wird.<sup>[177]</sup> Auch eine Umsetzung mit längerkettigen aliphatischen Aminen wie Hexylamin **92** führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Die breite und intensive  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ -Schwingung verschwindet aus dem Infrarot-

spektrum. Eine Identifizierung des entstandenen Produktes war jedoch nicht möglich. Die Massen- und NMR-Spektren deuten auf die Bildung einer Vielzahl an unterschiedlichen Produkten hin. Auch eine Atropisomerisierung kann nicht ausgeschlossen werden.

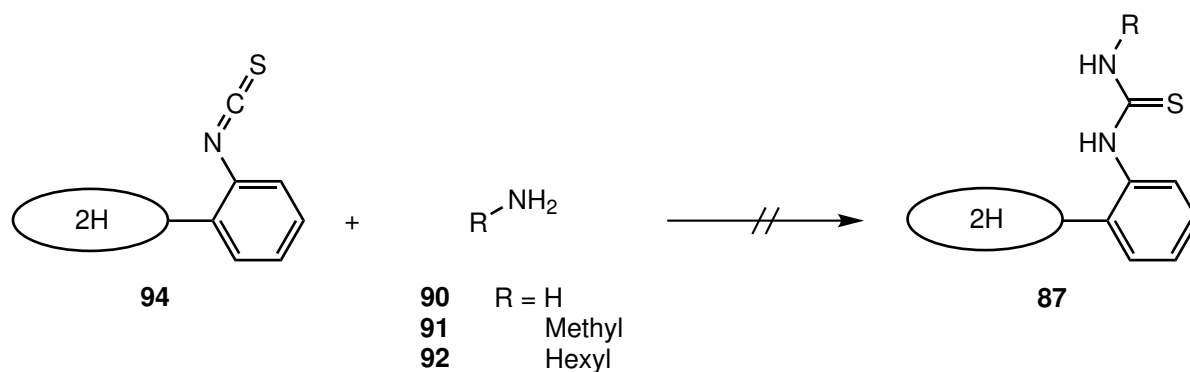
Um zu verhindern, dass die eingesetzten Amine **90**, **91** und **92** an das Metallzentrum koordinieren und dadurch der Reaktionsverlauf beeinflusst wird, sollte das Porphyrin **89 $\alpha$**  demetalliert werden. Dafür wurde nach einer Vorschrift von MOURA gearbeitet.<sup>[155]</sup> Unter Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) wurde das Zinkporphyrin **89 $\alpha$**  bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt. Die Demetallierung verlief vollständig. Allerdings ging mit dem Entfernen des Metallzentrums eine Atropisomerisierung einher. Auch eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf 0 °C oder –78 °C führte zu einer Mischung der Atropisomere von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)porphyrin (**94**). Eine Umsetzung des metallfreien tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrins **48 $\alpha$**  mit 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon (**88**) bei –78 °C führte ebenfalls zu einem Isomerengemisch.



**Abb. 5.43:** Die Demetallierung von tetra-Isothiocyanatozink(II)porphyrin **89 $\alpha$**  führte zu einem Isomerengemisch des metallfreien tetra-Isothiocyanatoporphyrins **94**. Auch über die Substitution des metallfreien Aminoporphyrins **48 $\alpha$**  mit 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon (**88**) konnte kein isomerenreines Produkt isoliert werden.

Um den Einfluss des Metallzentrums auf die Einführung der Bindestelle auszuschließen, wurden am Isomerengemisch von Isothiocyanatoporphyrin **94** Reaktionen mit verschiedenen Aminen durchgeführt. Mit Ammoniak (**90**) in Tetrahydrofuran wurde keine Umsetzung beobachtet. Das Ausgangsmaterial **94** wurde zurückgewonnen. Mit Methylamin (**91**) und Hexylamin (**92**) wurde eine Reaktion beobachtet. Die Infrarotspektren deuten auf eine vollständige Umsetzung der Isothiocyanatgruppen hin. Jedoch wurden auch hier Produktgemische erhalten, die nicht identifiziert oder isoliert werden konnten. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Spezies vorliegen.

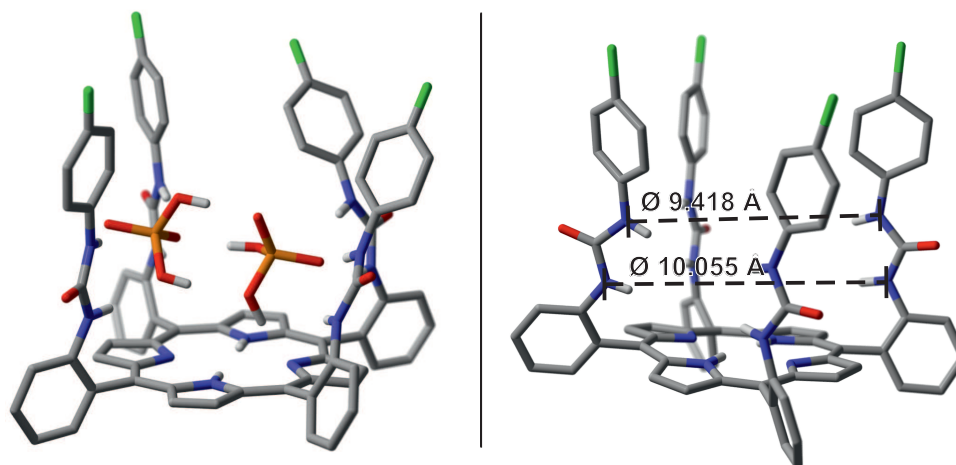




**Abb. 5.44:** Auch bei der Umsetzung des metallfreien tetra-Isothiocyanatoporphyrins **94** konnte kein tetra-Thioharnstoffporphyrin **87** isoliert werden.

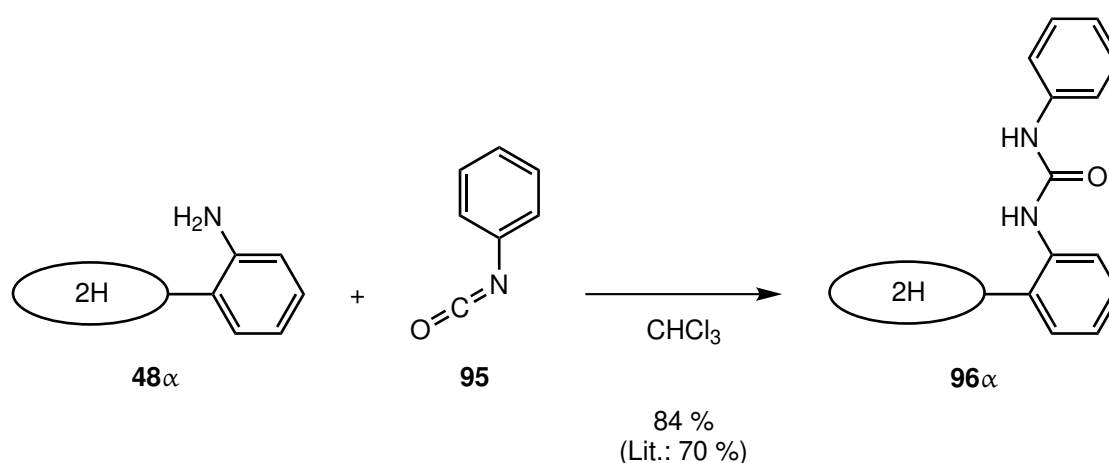
Da über die gängigen Methoden auch die Thioharnstoffgruppe nicht in das Porphyrinsystem eingeführt werden konnte, sollte zuletzt Harnstoff als Bindestelle verwendet werden. Einige tetra-Harnstoffporphyrine sind bereits bekannt. JAGESSAR *et al.* synthetisierten ausgehend von tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  und Phenylisocyanat (**95**) in Chloroform das tetra- $\alpha$ -Phenylharnstoffporphyrin **96 $\alpha$** .<sup>[183]</sup> Das Molekül zeigt eine hohe Affinität zu unterschiedlichen Anionen. In einem DMSO-Wasser-Gemisch (88 : 12) bildet sich mit Dihydrogenmonophosphat ein 1 : 1 Komplex mit einer Assoziationskonstante von 400 L/mol.<sup>[183]</sup>

Aus einer weiteren Publikation der gleichen Arbeitsgruppe ist bekannt, dass das *p*-fluorphenyl-substituierte Derivat in der Lage ist, zwei Monophosphateinheiten zu binden, siehe Abbildung 5.45, links.<sup>[184]</sup> Die Bindetasche ist demnach auch groß genug, um Oligophosphate zu binden. Ein Blick in die Kristallstrukturen der bereits bekannten Harnstoff-*picket-fence*-Porphyrine zeigt jedoch auch, dass die Bindetasche nicht symmetrisch aufgebaut ist. Bei vier verschiedenen Strukturen wurde jeweils der Abstand der gegenüberliegenden Harnstoffgruppen bestimmt. Hierbei zeigt sich, dass die Stickstoffatome, die direkt an die *meso*-Substituenten gebunden sind, weiter voneinander entfernt sind (durchschnittlicher Abstand: 10.055 Å), als die Stickstoffatome, die den terminalen Phenylsubstituenten tragen (durchschnittlicher Abstand: 9.418 Å), siehe Abbildung 5.45, rechts.<sup>[183,184]</sup>



**Abb. 5.45:** links: Die Kristallstruktur zeigt, dass die Bindetasche ausreichend groß ist, um mehr als ein Monophosphat zu binden.<sup>[184]</sup> rechts: Die Abstände der gegenüberliegenden Stickstoffatome der Harnstoffbindestellen sind nicht gleich groß, die Bindetasche wird in Richtung Porphyrinebene größer.<sup>[183,184]</sup> Die Abstände wurden aus vier verschiedenen Kristallstrukturen bestimmt. Kohlenstoff = grau, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Wasserstoff = weiß, Phosphor = orange, Fluor = grün. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *CH*-Atome nicht abgebildet sowie Lösungsmittel und Gegenionen aus der Kristallstruktur entfernt. Für die Darstellung der Strukturen wurde das Programm *CYLview 1.0b* verwendet.<sup>[91]</sup>

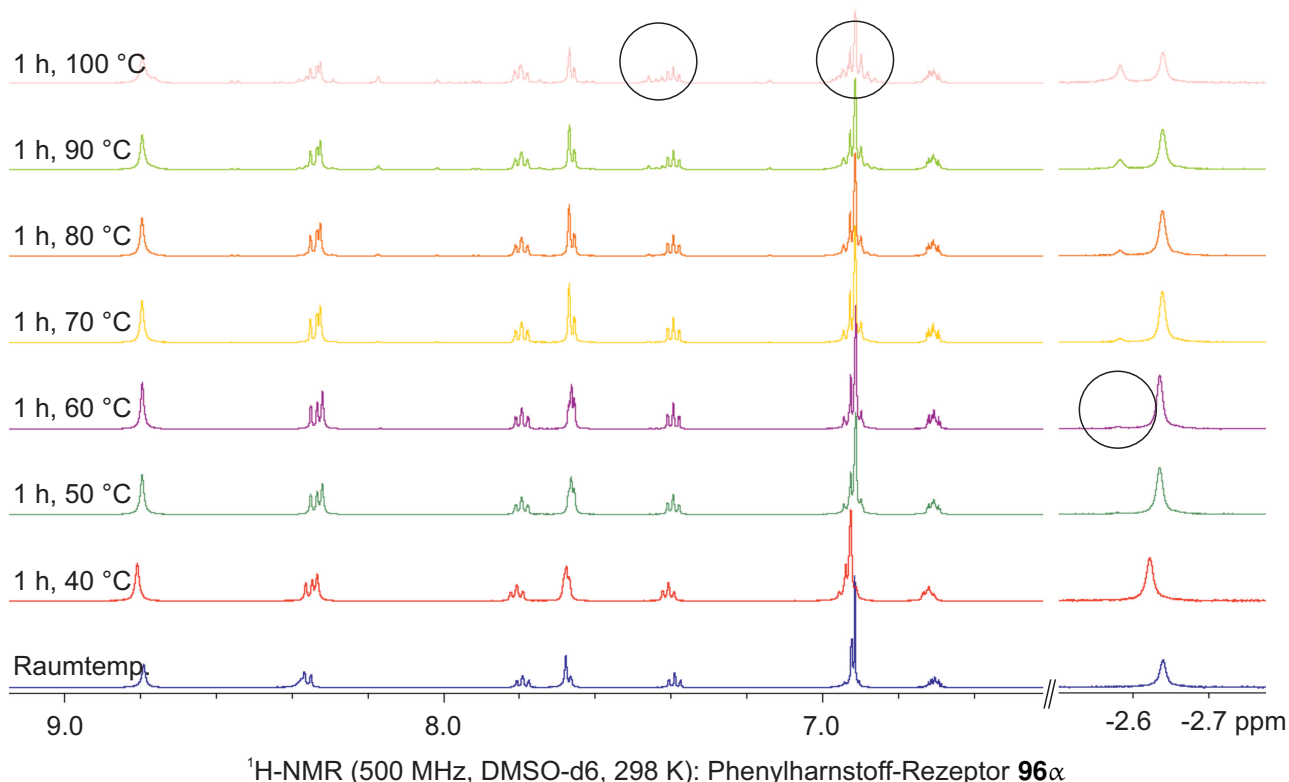
Durch die unsymmetrische Form der Bindetasche könnte die Bindung sterisch anspruchsvoller Oligophosphate wie beispielsweise Cyclotetraphosphat eingeschränkt sein. Aus den bisherigen Publikationen liegen jedoch keine Informationen über die Bindung zu Oligophosphaten vor. Auch eine mögliche Kondensation von Oxoanionen durch die Harnstoff-*picket-fence*-Porphyrine wurde bisher nicht untersucht.



**Abb. 5.46:** Bei der Synthese nach JAGESSAR *et al.* konnte das tetra- $\alpha$ -Harnstoffporphyrin **96 $\alpha$**  in einer Ausbeute von durchschnittlich 84 % isoliert werden.<sup>[183]</sup>

Die Synthese nach JAGESSAR *et al.* konnte reproduziert werden. Der Rezeptor  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**96 $\alpha$** ) wurde in einer gemittelten Ausbeute von 84 %

erhalten. Für die weitere Handhabung kann es wichtig sein zu wissen, ab welcher Temperatur es in Lösung zu einer Atropisomerisierung kommt. Dafür wurde eine Probe des Rezeptors **96 $\alpha$**  in DMSO- $d_6$  gelöst und für eine Stunde auf 40 °C temperiert. Nach dem Messen eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wurde die Probe für eine weitere Stunde auf 50 °C temperiert und die Messung wiederholt. In 10 K Schritten wurde die Temperatur der Lösung weiter erhöht und jeweils für eine Stunde gehalten. Anschließend erfolgte jeweils die Messung eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums. Abbildung 5.47 zeigt die Spektren bis zu einer Temperatur von 100 °C.

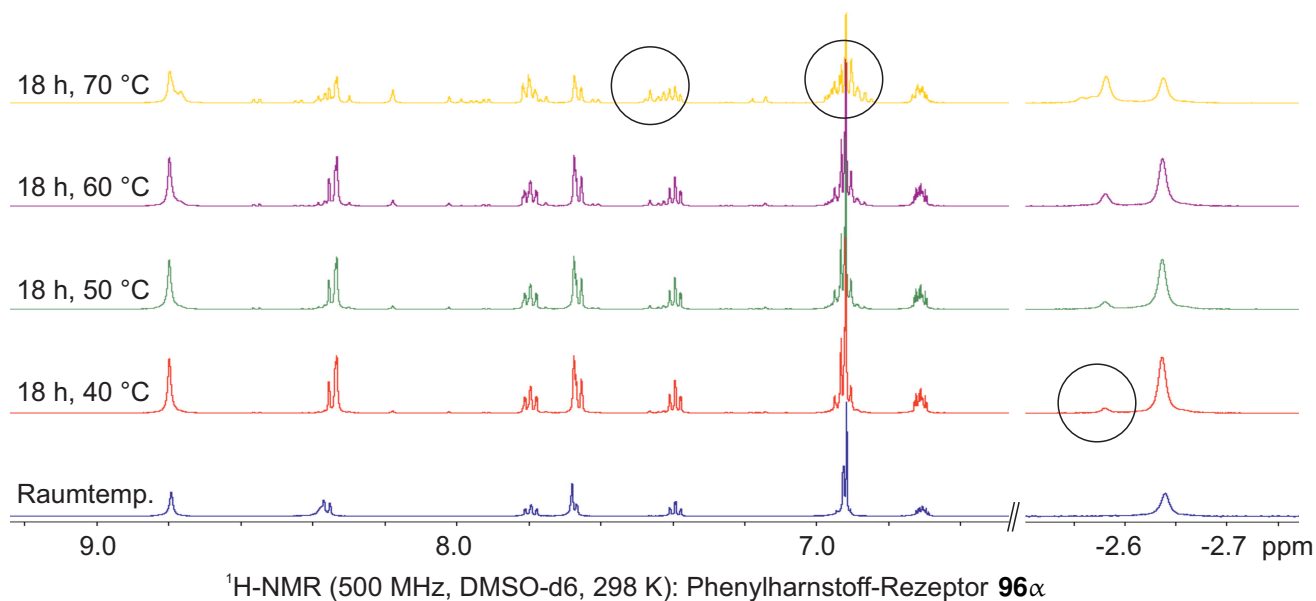


**Abb. 5.47:** Die schrittweise Erhöhung der Temperatur einer Lösung des Rezeptors **96 $\alpha$**  für jeweils eine Stunde zeigt, dass ab einer Temperatur von 60 °C die anderen Atropisomere nachweisbar sind. Die Kreise markieren die Bereiche im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in denen die zusätzlichen Signale deutlich zu erkennen sind.

Die Messreihe zeigt, dass eine Temperaturerhöhung auf 40 °C oder 50 °C für eine Stunde keine signifikante Änderung in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rezeptors **96 $\alpha$**  hervorruft. Ab einer Temperatur von 60 °C ist eine Änderung auszumachen. Besonders deutlich ist dies bei dem NH-Signal des Porphyrins bei -2.64 ppm zu erkennen. Ab einer Temperatur von 60 °C ist ein zusätzliches Signal bei -2.58 ppm zu erkennen. Dies kann durch die Bildung anderer Atropisomere erklärt werden. Bei weiter steigender Temperatur nimmt das zusätzliche Signal stetig zu. Auch im Bereich von 6.5 ppm bis 9.0 ppm sind deutliche Veränderungen zu erkennen. Neben dem Doppeltriplett bei 7.39 ppm ist mit steigender Temperatur ein weiteres Signal bei 7.46 ppm zu sehen. Deutlich zu erkennen ist auch eine Veränderung der Signale zwischen 6.80 ppm und 7.00 ppm. Mit der Temperaturerhöhung sind deutlich mehr Signale in

diesem Bereich zu erkennen. All diese zusätzlichen Signale können durch eine Atropisomerisierung erklärt werden. Der Rezeptor **96 $\alpha$**  sollte in Lösung daher nicht zu stark erwärmt werden.

Zusätzlich wurde untersucht, wie sich eine Temperaturerhöhung über einen längeren Zeitraum auswirkt. Dafür wurde erneut eine Probe in DMSO-d<sub>6</sub> gelöst und auf 40 °C temperiert. Diesmal wurde diese Temperatur für 18 Stunden gehalten. Nach dem Messen eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums wurde die Probe für je 18 Stunden auf 50 °C, 60 °C und 70 °C temperiert und anschließend jeweils NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 5.48 zeigt diese Messreihe.



**Abb. 5.48:** Wird eine Lösung des Rezeptors **96 $\alpha$**  für mehrere Stunden erwärmt, reicht bereits eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C aus, um eine Atropisomerisierung zu beobachten. In den durch Kreise markierten Bereichen des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums sind deutliche Veränderungen zu erkennen.

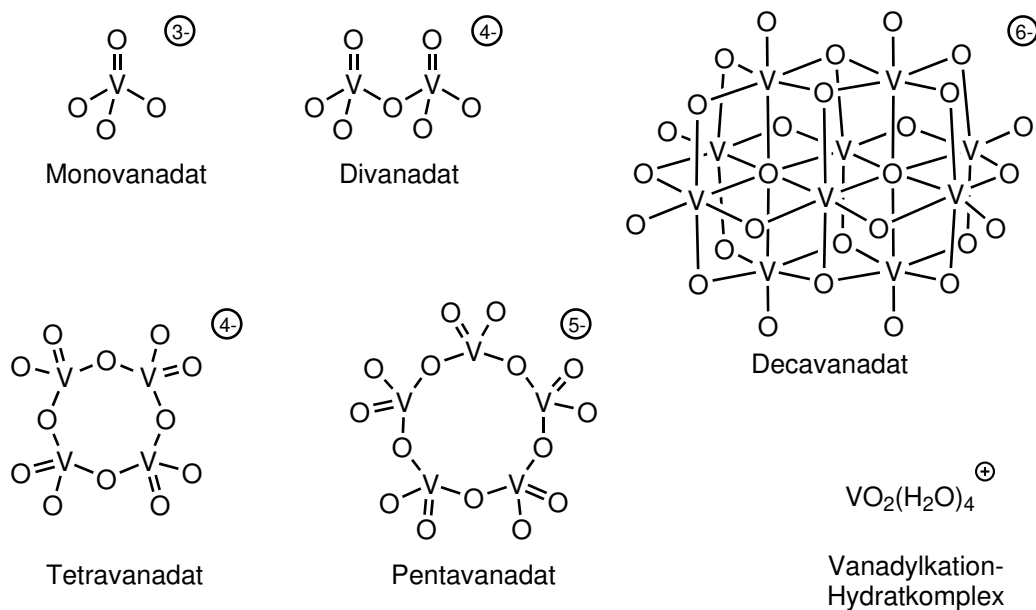
Bereits die erste Messung, nachdem die Lösung des Rezeptors **96 $\alpha$**  für 18 Stunden bei einer Temperatur von 40 °C gehalten wurde, zeigt eine deutliche Veränderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Entstehung der anderen Atropisomere ist zu erkennen. Die weitere Erhöhung der Temperatur verstärkt die Bildung der zusätzlichen Signale. Auch hier ist die Entstehung der zusätzlichen Signale bei 7.46 ppm, 6.90 ppm und -2.58 ppm deutlich auszumachen. Rezeptor **96 $\alpha$**  sollte in Lösung daher nicht für einen längeren Zeitraum erwärmt werden. Abbildung 5.47 zeigt, dass eine Erwärmung auf 40 °C oder 50 °C für eine Stunde keine Atropisomerisierung hervorruft. Eine Erwärmung für 18 Stunden auf 40 °C reicht jedoch bereits aus, um eine signifikante Bildung der Atropisomere hervorzurufen. Lösungen von Rezeptor **96 $\alpha$**  sollten daher nicht bei erhöhter Temperatur gelagert werden. Eine Lagerung bei Raumtemperatur führt allerdings nicht zur Bildung der Atropisomere. Auch nach mehreren Tagen konnte keine Veränderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert werden, wenn die Probe bei Raumtemperatur gehalten wurde. Auch das Entfernen des Lösungsmittels sowie das Trocknen des Feststoffs bei 40 °C und vermindertem Druck führt nicht zu einer Atropisomerisierung.

# 6 Spektroskopische Untersuchung der Oxoanionenkondensation

Um zu untersuchen, ob der Rezeptor **96 $\alpha$**  in der Lage ist, das Vanadatgleichgewicht in Richtung Tetravanadat zu verschieben, sollten NMR-Titrationsexperimente durchgeführt werden. Dafür soll zunächst das Vanadatgleichgewicht in Lösung näher betrachtet werden.

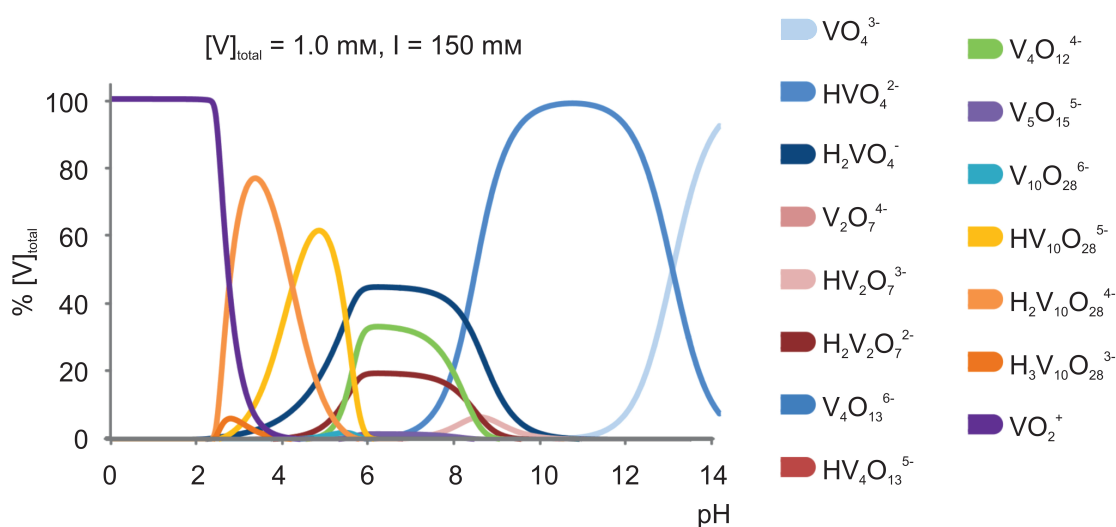
## 6.1 Das Vanadatgleichgewicht

In wässriger Lösung stellt sich zwischen Monovanadat und oligomeren Vanadaten ein Gleichgewicht ein.<sup>[52,53]</sup> Neben Mono- ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) und Divanadat ( $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ) liegen cyclisches Tetra- ( $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) und Pentavanadat ( $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ ) vor. Lineare Oligovanadate liegen nur zu geringem Anteil vor. Außerdem stehen verzweigtes Decavanadat ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ) und das Vanadylkation ( $\text{VO}_2^+$ ) mit den anderen Spezies im Gleichgewicht.



**Abb. 6.1:** In wässriger Lösung liegt Vanadat im Gleichgewicht mit unterschiedlichen Spezies vor. Tetra- und Pentavanadat liegen in cyclischer Form vor. Lineare Oligomere spielen eine untergeordnete Rolle.<sup>[53]</sup>

Dieses Gleichgewicht ist vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Gesamtvanadatkonzentration der Lösung abhängig.<sup>[44,53,185]</sup> Der Einfluss des pH-Wertes ist dabei umfassend untersucht.<sup>[185–188]</sup> Im stark sauren Milieu liegt hauptsächlich das Vanadylkation vor. In einem pH-Bereich von ca. 2 bis 6 kommt es zur Bildung von Decavanadat in unterschiedlichen Protonierungsgraden. Bei neutralem pH-Wert können Penta-, Tetra- und Divanadate nachgewiesen werden. Bei höheren pH-Werten liegt hauptsächlich Monovanadat in unterschiedlicher Protonierung vor. In Abbildung 6.2 ist die pH-Wert-Abhängigkeit des Vanadatgleichgewichts für eine Gesamtvanadatkonzentration von 1.0 mmol/L und eine Ionenstärke von 150 mmol/L dargestellt.<sup>[44]</sup>



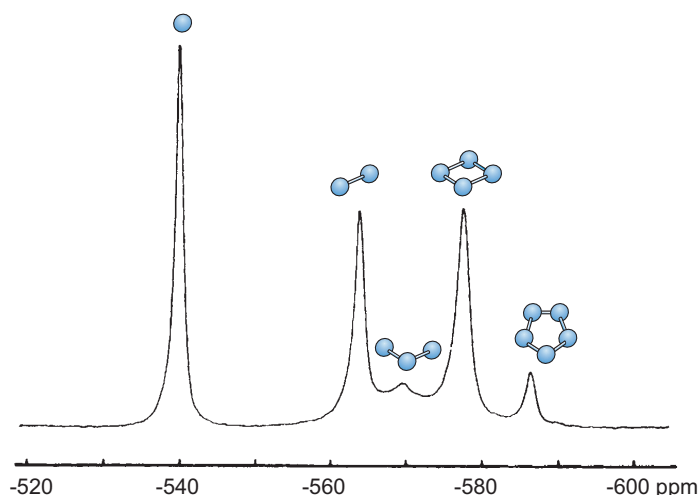
**Abb. 6.2:** In wässriger Lösung liegen je nach pH-Wert unterschiedliche Vanadatspezies vor. Im alkalischen Bereich kann überwiegend Monovanadat nachgewiesen werden, bei neutralem pH-Wert Di- bis Pentavanadat. Im sauren Milieu liegt das Gleichgewicht auf Seiten des Decavanadats. Unterhalb von pH 2 wird das Vanadylkation beobachtet.<sup>[186,188]</sup> Die Graphik wurde in veränderter Form aus der Dissertation von SELL übernommen.<sup>[44]</sup>

Aufgrund seines Kernspins von  $I = 7/2$  ist der  $^{51}\text{V}$ -Kern für die Kernresonanzspektroskopie geeignet. Das NMR-aktive Isotop hat eine natürliche Häufigkeit von 99.76 %.<sup>[55]</sup> Das Quadrupolmoment von  $Q = -4.8 \text{ fm}^2$  führt zu einer kurzen  $T_2$ -Relaxation.<sup>[189]</sup> Dadurch ist die Messzeit für  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren vergleichsweise kurz. Allerdings führt ein Quadrupolmoment auch zu einer Linienverbreiterung.<sup>[56]</sup> Mit einem gyromagnetischen Verhältnis von  $\gamma = 7.049 \times 10^7 \text{ rad/Ts}$  und dem Kernspin von  $I = 7/2$  gehört der  $^{51}\text{V}$ -Kern zu den empfindlichsten Kernen für die NMR-Spektroskopie.<sup>[55]</sup> Als externer Standard wird üblicherweise Vanadiumoxitrichlorid  $\text{VOCl}_3$  mit  $\delta = 0.0 \text{ ppm}$  verwendet.

Bereits in den 1960er Jahren wurde die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung des Vanadatgleichgewichts herangezogen.<sup>[190]</sup> Mit den Veröffentlichungen von PETERSSON *et al.* und HOWARTH und HEATH in den 1980er Jahren konnte das Verhalten von Vanadatlösungen in Abhängigkeit des pH-Wertes weitestgehend aufgeklärt werden.<sup>[186,187,191]</sup>

Die meisten publizierten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen von Vanadaten wurden in wässriger Lösung durchgeführt.<sup>[190–194]</sup> In Wasser liegt Monovanadat je nach Protonierungsgrad zwischen  $-539 \text{ ppm}$  und

–560 ppm. Divanadat hat in Wasser eine chemische Verschiebung von –561 ppm bis –573 ppm. Höhere Oligomere liegen weiter hochfeldverschoben.<sup>[186,187,191]</sup> In Abbildung 6.3 ist ein  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum unterschiedlicher Vanadatspezies in Wasser gezeigt.



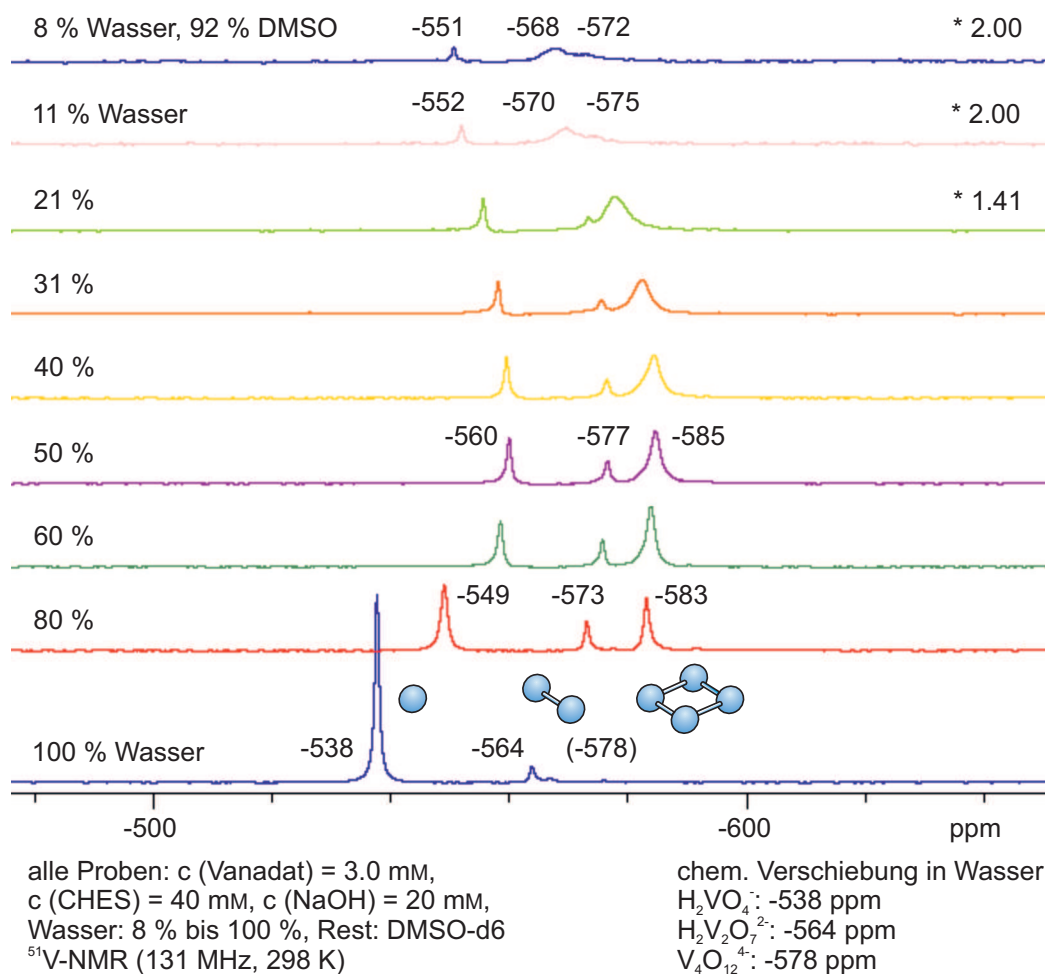
**Abb. 6.3:** In wässriger Lösung liegen die unterschiedlichen Vanadatspezies im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zwischen –537 ppm und –586 ppm. Höhere Oligomere sind hochfeldverschoben. Die Abbildung wurde in veränderter Form mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* aus einer Publikation von HEATH und HOWARTH übernommen.<sup>[191]</sup>

## 6.2 $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rezeptors $96\alpha$

Da das Porphyrin  $96\alpha$  nicht in Wasser löslich ist, wurde für die Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO- $d_6$ ) als Lösungsmittel verwendet. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Vanadaten in DMSO sollte in einer Mischung aus Wasser und DMSO gearbeitet werden.

### 6.2.1 Natriumvanadat in DMSO-Wasser-Gemischen

Da nur wenige Publikationen zu  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen von Vanadat in DMSO bekannt sind, ist der Vergleich mit Literaturwerten für die Interpretation der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren in DMSO nur schwer möglich.<sup>[195,196]</sup> Zunächst wurde daher eine Messreihe ohne Rezeptor  $96\alpha$  durchgeführt, um die chemische Verschiebung der einzelnen Vanadatspezies in DMSO-Wasser-Gemischen zu ermitteln. Hierbei wurde der DMSO-Anteil des Lösungsmittels stetig erhöht. Die Konzentration an Vanadat blieb konstant. Um eine Veränderung des pH-Wertes auszuschließen, wurde jeder Probe ein Puffer (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt. Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren in Abhängigkeit des Wassergehalts sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Proben ist in Kapitel 9.9 aufgeführt.



**Abb. 6.4:** Mit steigendem DMSO-Anteil im Lösungsmittel erfolgt zunächst eine Hochfeldverschiebung bis zu einer 50 : 50 Mischung an Wasser und DMSO. Bei höherem DMSO-Anteil kommt es zu einer Tieffeldverschiebung aller Signale. Da die Signale mit steigendem DMSO-Anteil zunehmend kleiner und unschärfer werden, wurden die Spektren zum Teil skaliert. Der Skalierungsfaktor ist am rechten Rand des jeweiligen Spektrums angegeben.

In 100 % Wasser liegt bei dem eingestellten pH-Wert hauptsächlich Dihydrogenmonovanadat ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ) bei  $-538$  ppm vor (Integral 91 %). Zusätzlich ist Dihydrogendivanadat ( $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ ) bei  $-564$  ppm zu erkennen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Tetravanadat ( $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) in Wasser eine chemische Verschiebung von  $-578$  ppm aufweist, bei pH=9.5 jedoch nur zu einem sehr geringen Anteil vorliegt.<sup>[186,191]</sup> Verfolgt man die Signale im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum, wird eine deutliche Verschiebung aller Signale mit steigender Menge DMSO beobachtet. Zunächst erfolgt eine Hochfeldverschiebung. Damit einher geht eine Verschiebung des Gleichgewichts. Bei einem Wassergehalt von 80 % und 20 % DMSO liegen drei Signale bei  $-549$  ppm,  $-573$  ppm und  $-583$  ppm vor. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Mono-, Di- und Tetravanadat handelt, die jeweils um ca. 7 ppm hochfeldverschoben sind im Vergleich zum Spektrum in reinem Wasser. Dieser Trend kann bis zu einem 1 : 1 Gemisch weiter verfolgt werden.

Bei einem Wassergehalt von 50 % liegen die drei Signale bei chemischen Verschiebungen von  $-560$  ppm,  $-577$  ppm und  $-585$  ppm. Unter der Annahme, dass es sich dabei weiterhin um Mono-,



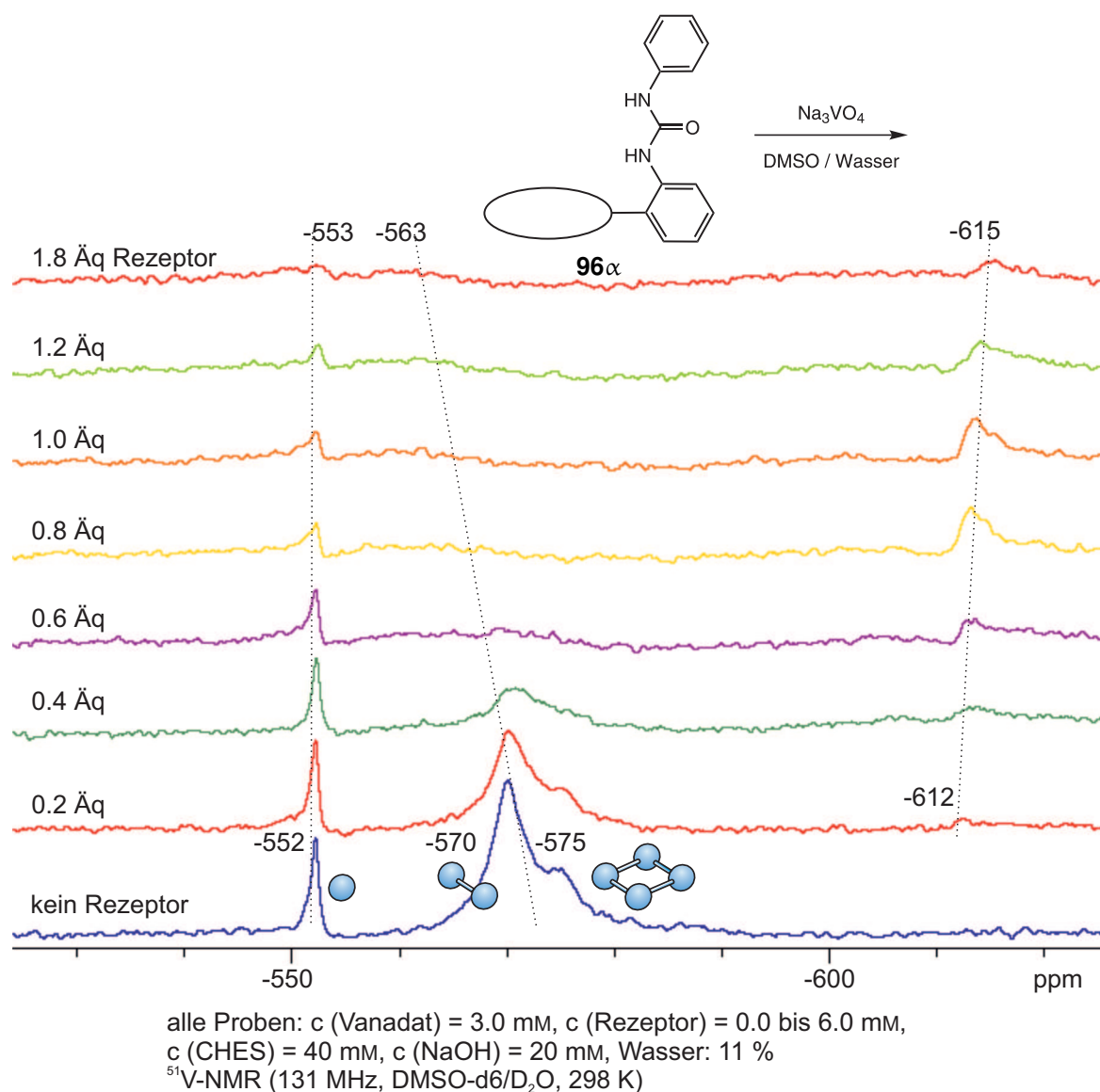
Di- und Tetravanadat handelt, liegt das Gleichgewicht bei diesem Lösungsmittelgemisch deutlich auf Seiten des Tetravanadats (Integral 63 %). Mit weiter steigendem DMSO-Gehalt erfolgt eine Tieffeldverschiebung der drei Signale. Eine weitere Veränderung der Integrale kann ebenfalls beobachtet werden. Das erhaltene Spektrum bei 31 % Wassergehalt stimmt gut mit der Messung von ZHANG *et al.* in einem 3 : 1 Gemisch überein.<sup>[196]</sup> Auch hier wurden die Signale Mono-, Di- und Tetravanadat zugeordnet. Bei einem Wassergehalt von 8 % liegen drei Spezies bei  $-551$  ppm,  $-568$  ppm und  $-572$  ppm vor. Unter der Annahme, dass es sich auch hierbei um Mono-, Di- und Tetravanadat handelt, liegt das Gleichgewicht unter diesen Bedingungen auf Seiten des Divanadats (Integral 47 %). Neben der Hochfeld- und anschließenden Tieffeldverschiebung ist mit steigendem DMSO-Anteil eine deutliche Verbreiterung der Signale zu erkennen. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Natriumvanadat in DMSO konnte keine Messung ohne die Zugabe von Wasser durchgeführt werden.

Basierend auf der Grundlage, dass es sich über den gesamten Bereich bei den drei Signalen um Mono-, Di- und Tetravanadat handelt und dass die relative Lage erhalten bleibt (Tetravanadat weiter hochfeldverschoben als die beiden anderen Spezies), kann die Lage der drei Vanadatspezies bei 11 % Wasser auf  $-552$  ppm für Monovanadat,  $-570$  ppm für Divanadat und  $-575$  ppm für Tetravanadat identifiziert werden. Diese Werte wurden der Auswertung der folgenden Titration mit dem Harnstoff-Rezeptor **96 $\alpha$**  zu Grunde gelegt.

## 6.2.2 Natriumvanadat und Assembler **96 $\alpha$** in DMSO + Wasser

Für die NMR-Titration mit Rezeptor **96 $\alpha$**  wurden bei allen Proben die Gesamtvanadatkonzentration und der Wassergehalt des Lösungsmittels konstant gehalten und unterschiedliche Mengen an Rezeptor **96 $\alpha$**  hinzugegeben. Um eine pH-Wert-Abhängigkeit auszuschließen, wurde jeder Probe eine Pufferlösung (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt. Die Konzentrationen der Stammlösungen und Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte sind in Kapitel 9.9 angegeben. Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

Ohne Zugabe des Rezeptors liegen bei dem eingestellten pH-Wert drei Vanadatspezies vor. Die Signallage bei  $-552$  ppm,  $-570$  ppm und  $-575$  ppm lässt auf Mono-, Di- und Tetravanadat schließen. Sobald das Porphyrin **96 $\alpha$**  zugegeben ist, ist die Bildung einer zusätzlichen Vanadiumspezies bei  $-612$  ppm zu erkennen. Mit einem größeren Anteil Rezeptor kommt es zu einer Hochfeldverschiebung dieses Signals auf  $-615$  ppm. Bei der Zugabe von 1.0 Äquivalenten Porphyrin hat das zusätzliche Signal die maximale Intensität. Dies liefert einen Hinweis, dass es sich möglicherweise um einen 1 : 1 Komplex handelt. Um dies zu bestätigen, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.



**Abb. 6.5:** Mit Zugabe des Rezeptors **96 $\alpha$**  entsteht ein zusätzliches Signal bei  $-612$  ppm im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum, das mit steigendem Rezeptoranteil hochfeldverschoben wird. Damit geht eine Abnahme der Signale bei  $-552$  ppm,  $-570$  ppm und  $-575$  ppm einher. Außerdem kommt es mit steigendem Anteil an Rezeptor zu einer Tieffeldverschiebung und Verbreiterung der Signale für Di- und Tetravanadat. Um welche Vanadiumspezies es sich bei dem zusätzlichen Signal handelt, kann aus den NMR-Spektren nicht bestimmt werden.

Mit dem Anstieg und der leichten Verschiebung des zusätzlichen Signals geht auch eine Veränderung der Signale für Mono-, Di- und Tetravanadat einher. Das Signal bei  $-552$  ppm (Monovanadat) unterliegt keiner Verschiebung, verliert jedoch mit steigendem Rezeptoranteil an Intensität. Die beiden Signale bei  $-570$  ppm und  $-575$  ppm (Di- und Tetravanadat) unterliegen einer Tieffeldverschiebung und werden mit zunehmender Menge Porphyrin breiter. Bei der Zugabe von 2.0 Äquivalenten Rezeptor ist nur noch ein breites Signal bei  $-563$  ppm zu erkennen. Mit steigendem Anteil an Porphyrin werden alle Signale im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum unschärfer. Sind mehr als zwei Äquivalente Rezeptor in der Probe vorhanden, können keine definierten Signale mehr detektiert werden. Damit geht die

Bildung eines Niederschlags in den Proben einher. Es wird angenommen, dass das Vanadat an den Rezeptor bindet und dadurch die Löslichkeit überschritten wird.

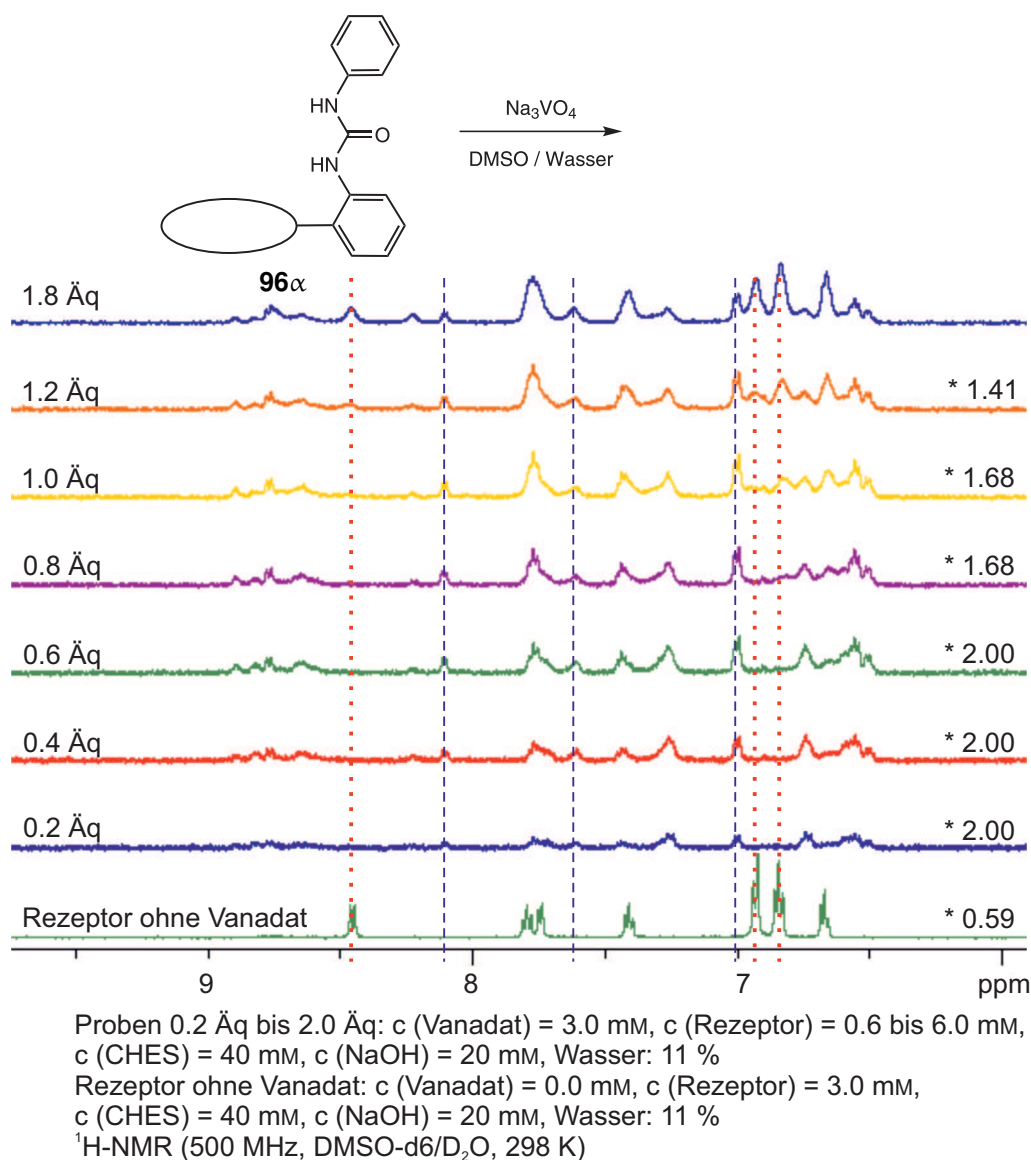
Um welche Vanadiumspezies es sich bei dem zusätzlichen Signal bei  $-612$  ppm handelt, kann aus den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren allein nicht festgestellt werden. Die Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen der freien Vanadate gibt einen Hinweis darauf, dass die entsprechende Spezies protoniert vorliegt, da die Signale der Vanadate im Allgemeinen mit steigendem Protonierungsgrad weiter Richtung Hochfeld verschoben vorliegen.<sup>[187]</sup> Dies kann auch durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Harnstoffbindestellen erklärt werden. Auch die Nähe der Bindestellen zum Porphyrinringgrundgerüst kann die chemische Verschiebung einer gebundenen Vanadatspezies beeinflussen. Der Porphyrinringstrom führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signale innerhalb und direkt oberhalb der Porphyrinebene.<sup>[56]</sup>

Auch die Wahl des Lösungsmittels kann zu einer Hochfeldverschiebung der Signale führen. HAMILTON *et al.* berichten von zwei Signalen mit chemischen Verschiebungen von  $-538$  ppm und  $-613$  ppm für Pentavanadat in Acetonitril.<sup>[197]</sup> Im Vergleich zu Pentavanadat in Wasser (ein Signal bei  $-586$  ppm)<sup>[191]</sup> ist das Signal bei  $-613$  ppm deutlich hochfeldverschoben. Außerdem interpretieren HAMILTON *et al.* weit Richtung Hochfeld verschobene Vanadatspezies in Acetonitril als Ionenpaare, wobei ein Trivanadatanion von mehreren Tetrabutylammoniumkationen abgeschirmt wird.

Möglicherweise kann diese Erklärung auch für den Rezeptor **96 $\alpha$**  herangezogen werden. Zwar können hier keine Ionenpaare ausgebildet werden, doch auch die neutralen Harnstoffbindestellen können ein gebundenes Vanadatanion abschirmen und so für eine Hochfeldverschiebung sorgen.

Es kann daher aus verschiedenen Gründen angenommen werden, dass es sich bei dem Signal bei  $-612$  ppm um eine an den Rezeptor gebundene Vanadatspezies handelt. Um herauszufinden, welche Spezies vorliegt, sind jedoch zusätzliche Untersuchungen notwendig.

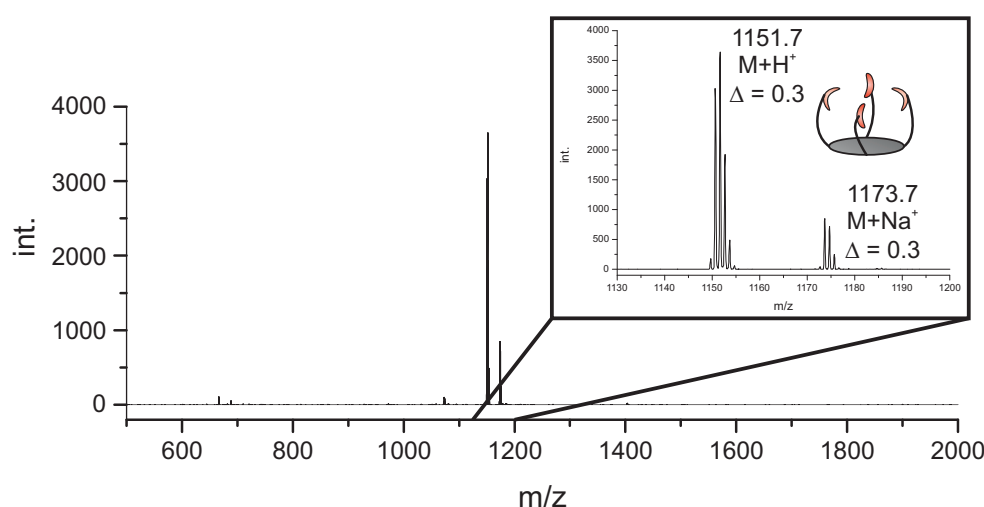
Neben den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren kann auch die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der einzelnen Proben Informationen über die vorliegenden Spezies liefern. In Abbildung 6.6 sind die Veränderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgebildet. Liegt der Rezeptor **96 $\alpha$**  ohne Vanadat vor (unterstes Spektrum), können die sieben Signale zwischen 6.67 ppm und 8.45 ppm den aromatischen Protonen der *meso*-Substituenten und Phenylreste zugeordnet werden. Drei dieser Signale sind in Abbildung 6.6 durch rote gepunktete Linien hervorgehoben. Die Pyrrol- und Harnstoffprotonen sind nicht zu erkennen. Bei den Messpunkten mit einem Unterschuss an Rezeptor (0.2 bis 1.0 Äquivalente) liegt ein anderer Satz an Signalen vor, drei dieser neuen Signale sind in Abbildung 6.6 mit blauen gestrichelten Linien markiert. Sowohl Signallage als auch deren Anzahl verändert sich deutlich. Die chemische Verschiebung liegt zwischen 6.50 ppm und 8.89 ppm. Die erhöhte Anzahl an Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann durch das Vorliegen mehrerer verschiedener Spezies oder einen Bruch der  $C_4$ -Symmetrie erklärt werden. Da der ursprüngliche Signalsatz des leeren Rezeptors nicht vorhanden ist, kann angenommen werden, dass bis zu einem Verhältnis von 1 : 1 (Rezeptor : Vanadat) an jedes Rezeptormolekül eine Vanadatspezies bindet.



**Abb. 6.6:** Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann eine Veränderung mit der Zugabe des Rezeptors  $96\alpha$  zu einer Vanadatlösung beobachtet werden. Einige Signale, die dem leeren Rezeptor ohne Vanadat zugeordnet werden können, sind durch eine rote gepunktete Linie gekennzeichnet. Liegt der Rezeptor im Unterschuss vor (0.2 bis 1.0 Äquivalente), ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein neuer Signalsatz zu erkennen (blaue gestrichelte Linie). Ab einem Rezeptoranteil von 1.2 Äquivalenten liegen beide Signalsätze nebeneinander vor. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen der Proben wurden die Spektren skaliert. Der Skalierungsfaktor ist jeweils durch die Zahl rechts angegeben.

Ab der Zugabe von 1.2 Äquivalenten Porphyrin können neben dem neuen Satz an Signalen auch die Signale des leeren Rezeptors identifiziert werden (rote gepunktete Linien). Dieses Verhalten weist auf ein langsames Gleichgewicht zwischen leerem und besetztem Rezeptor hin. Liegen mehr als 1.0 Äquivalente Porphyrin vor, scheinen nicht alle Rezeptoren mit Vanadat besetzt zu sein. Diese Beobachtung legt die Bildung eines 1 : 1 Komplexes nahe, was auch mit der Beobachtung im  $^{51}\text{V-NMR}$ -Spektrum übereinstimmt.

Einen weiteren Hinweis auf die Stöchiometrie möglicher Komplexe, die während der Titration gebildet werden, kann eine massenspektrometrische Untersuchung liefern. Dabei kann sowohl im *positive mode* als auch im *negative mode* gemessen werden. Auf diese Weise können in einer Probe sowohl kationische als auch anionische Spezies untersucht werden. Die Untersuchung der Probe mit 1.0 Äquivalenten Porphyrin **96** $\alpha$  mittels Maldi-MS zeigt im *positive mode* nur Signale für den leeren Rezeptor, protoniert ( $m/z = 1151.7$ , berechnet:  $[M + H^+] = 1151.4$ ) oder mit einem gebundenen Natriumion ( $m/z = 1173.7$ , berechnet:  $[M + Na^+] = 1173.4$ ). Dies ist zu erwarten, da in den Proben außer Protonen und Natrium(I) keine kationischen Spezies vorliegen, die an den Rezeptor binden könnten.



**Abb. 6.7:** Im *positive mode* des Maldi-Massenspektrums ist der Rezeptor **96** $\alpha$  in protonierter Form und mit einem gebundenen Natriumion zu erkennen.

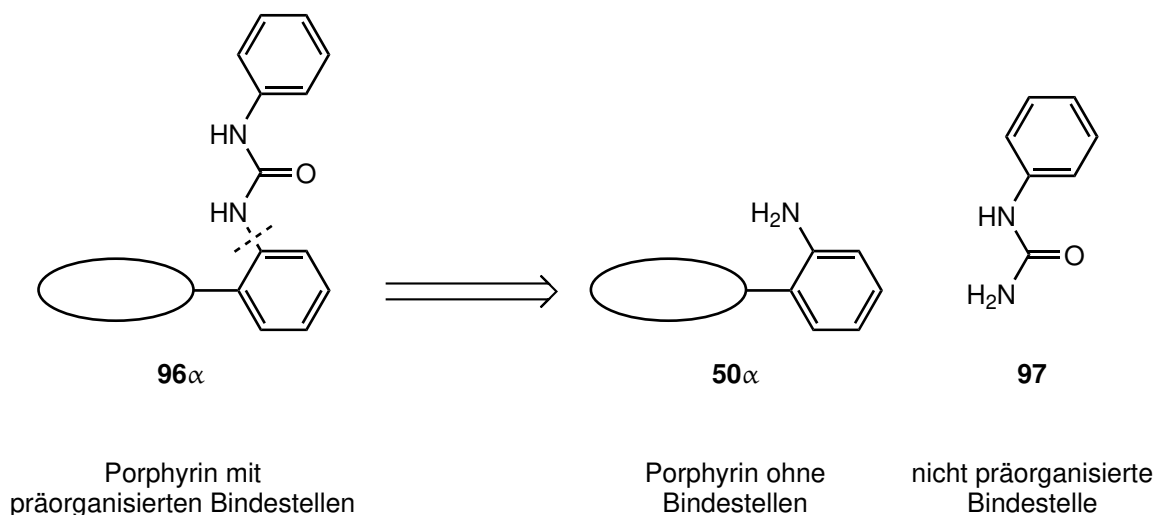
Im *negative mode* ist außer einem deutlichen Signal bei  $m/z = 205.5$ , das dem deprotonierten Puffer CHES (berechnet:  $[CHES^-] = 206.1$ ) zugeordnet werden kann, nichts zu erkennen. Maldi-MS scheint folglich für die Untersuchung des Rezeptors mit gebundenem Vanadat nicht geeignet zu sein.

Mit ESI-MS steht eine weitere massenspektrometrische Untersuchungsmethode zur Verfügung. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von DMSO können die Proben jedoch nicht mit dieser Methode untersucht werden. Das Lösungsmittel lässt sich nur schwer wieder aus dem Messgerät entfernen. Daher ist eine Probenpräparation aus DMSO für die Untersuchung mittels ESI-MS nicht vorgesehen. Da der Einfluss des Lösungsmittels auf die Verschiebung des Gleichgewichts und die Bildung des zusätzlichen Signals bei  $-612$  ppm nicht vernachlässigt werden kann, sollte die massenspektrometrische Untersuchung im gleichen Lösungsmittel durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Rezeptors **96** $\alpha$  kann die NMR-Titration nicht in anderen Lösungsmitteln wiederholt werden.

Auch eine Einkristallstrukturanalyse konnte keinen eindeutigen Beweis für die vorliegende Spezies liefern. Zwar wurde in vielen Proben der NMR-Messreihe ein Niederschlag gebildet, jedoch handelte es sich hierbei um amorphen Feststoff. Eine Einkristallstrukturanalyse war nicht möglich.<sup>[198]</sup>

Um zu bestätigen, dass die zusätzlichen Signale im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum durch die Bindung an das Porphyrin zustande kommen, wurden Kontrollmessungen mit ähnlichen Molekülen durchgeführt. Dafür wurde in der ersten Messung Phenylharnstoff (**97**) als nicht präorganisierte Bindestelle verwendet. In

einer zweiten Kontrollmessung wurde Aminoporphyrin **50 $\alpha$**  als Porphyrin ohne Bindestelle verwendet. Die Vanadatkonzentration und der Wassergehalt der Lösungen wurden jeweils konstant gehalten und steigende Mengen Porphyrin **50 $\alpha$**  bzw. Phenylharnstoff (**97**) zugegeben.



**Abb. 6.8:** Um den Einfluss der Präorganisation der Bindestellen auf die Bindung der Vanadate zu bestätigen, wurden Kontrollmessungen mit einem Porphyrin ohne Bindestellen **50 $\alpha$**  und einer nicht präorganisierten Bindestelle **97** durchgeführt.

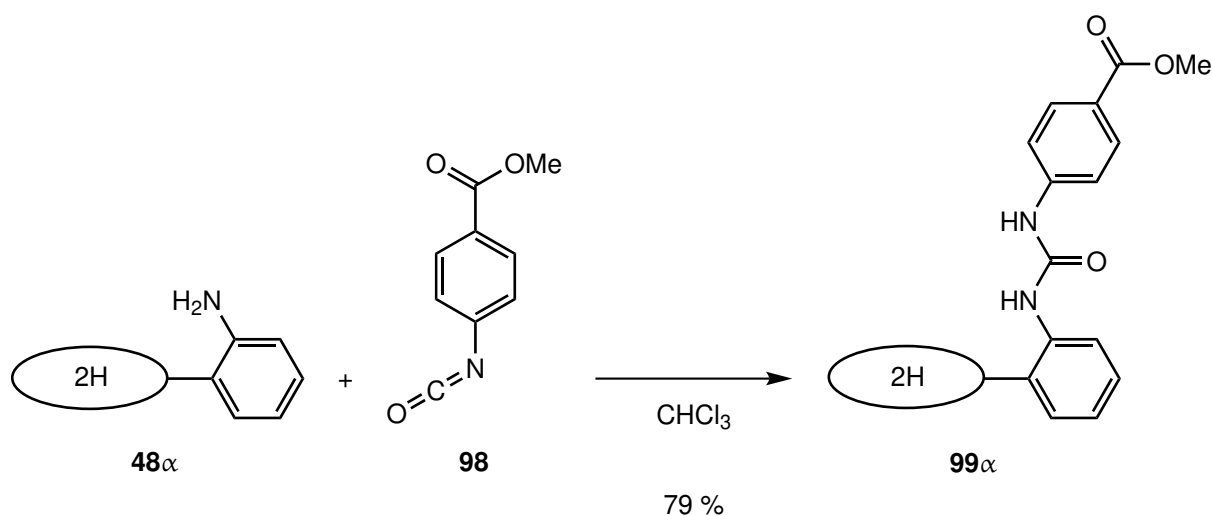
Beide Kontrollsysteme zeigten keinen Einfluss auf die Signallage, sowohl im  $^{51}\text{V}$ - als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Kapitel 9.9, Abbildungen 9.1 bis 9.4). Die Bindestellen allein haben keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage. Auch ein Porphyrin ohne Bindestellen verschiebt die Signallage im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum nicht. Es kann daher angenommen werden, dass die Präorganisation der Bindestellen durch die Substitution an das Porphyrinringgrundgerüst für die beobachteten Veränderungen bei der Titration mit Rezeptor **96 $\alpha$**  eine essentielle Rolle spielt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es bei der Titration mit Rezeptor **96 $\alpha$**  zur Bindung und Abschirmung eines Vanadatanions innerhalb der Bindetasche kommt. Eine nicht präorganisierte Bindestelle kann das Vanadat nicht so gut abschirmen wie die präorganisierte Bindetasche des Assemblers **96 $\alpha$** , weshalb Phenylharnstoff (**97**) keine Hochfeldverschiebung der Signale verursacht.

### 6.3 Einführung elektronenziehender Gruppen

Um die Vorgänge innerhalb des Assemblers **96 $\alpha$**  besser zu verstehen, sollten unterschiedliche Derivate synthetisiert werden. Dabei sollte durch die Einführung elektronenziehender Gruppen die Bindungsstärke erhöht werden, um das Gleichgewicht in höherem Maße zu beeinflussen und deutlichere Effekte beobachten zu können.

Zur Einführung elektronenziehender Substituenten wurden kommerziell erhältliche Isocyanate verwendet. Zunächst wurde ausgehend von Methyl-4-isocyanatobenzoat (**98**) und Aminoporphyrin **48 $\alpha$**

in einer Synthese angelehnt an die Vorschrift von JAGESSAR *et al.* das methylestersubstituierte Derivat **99 $\alpha$**  erhalten.<sup>[183]</sup> Die Ausbeute betrug dabei durchschnittlich 79 %.

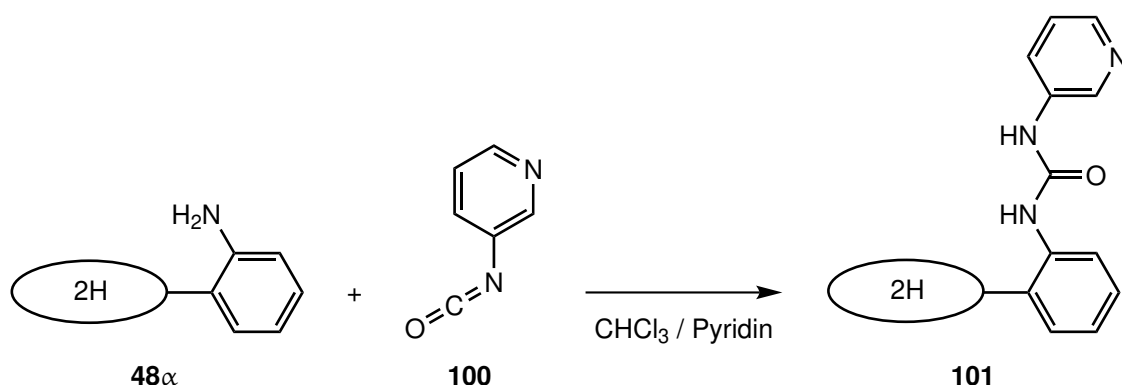


**Abb. 6.9:** Ausgehend von Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  und Methyl-4-isocyanatobenzoat (**98**) wurde der Rezeptor  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(4''-methoxycarbonylphenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**99 $\alpha$** ) erhalten.

Aufgrund des -M-Effektes der Estergruppe wird der Harnstoffbindestelle Elektronendichte entzogen, was zur Ausbildung stärkerer Wasserstoffbrückenbindungen führen sollte. Mit der Einführung der Estergruppen geht eine deutlich verringerte Löslichkeit des Rezeptors **99 $\alpha$**  einher. Die Löslichkeit in DMSO reicht nicht aus, um eine 2 mM Lösung zu erhalten. Bei der Titration mit dem Stammsystem **96 $\alpha$**  wurde festgestellt, dass eine Vanadatkonzentration von weniger als 3 mM nicht unterschritten werden sollte, damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der <sup>51</sup>V-NMR-Spektren akzeptabel ist. Dabei werden dementsprechend Porphyrinkonzentrationen in einem ähnlichen Bereich benötigt. Die Löslichkeit des Ester-Derivats **99 $\alpha$**  reicht dafür nicht aus. Es konnten keine Titrationsexperimente mit diesem Rezeptor durchgeführt werden.

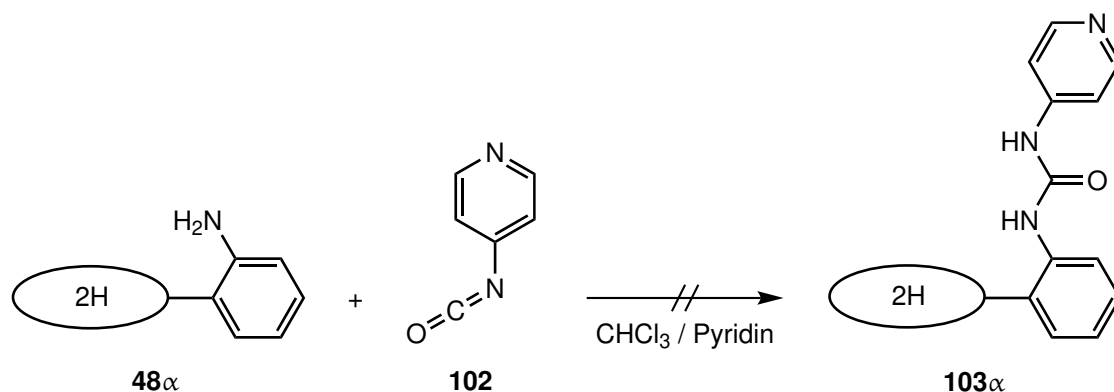
Weitere kommerziell erhältliche Isocyanate, die elektronenziehende Gruppen in das System einbringen, sind die beiden Pyridinderivate 3-Isocyanatopyridin (**100**) und 4-Isocyanatopyridin (**102**). Angelehnt an die Vorschrift von JAGESSAR *et al.* wurden beide Pyridine mit dem tetra- $\alpha$ -Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  umgesetzt.<sup>[183]</sup> Um die Löslichkeit der Isocyanate während der Reaktion zu erhöhen, wurde als Lösungsmittel ein Gemisch aus Chloroform und Pyridin verwendet. Beide Synthesen liefen sehr langsam ab. Im Laufe mehrerer Tage wurde nach und nach mehr Pyridin **100** bzw. **102** zugegeben. Bei der Reaktionskontrolle mittels Maldi-MS konnte jedoch auch nach mehreren Tagen noch Ausgangsmaterial **48 $\alpha$**  nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung mit dem *meta*-substituierten Pyridin **100** konnte nach 19 Tagen ein Gemisch der Atropisomere **101** erhalten werden. Bei einer so langen Reaktionszeit scheint bereits Raumtemperatur für eine Rotation der *meso*-Substituenten auszureichen. Nachdem durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel weder das Ausgangsmaterial **100** abgetrennt noch eine Trennung der Atropisomere erzielt werden konnte, wurde auf eine

weitere Aufreinigung des Isomerengemisches verzichtet. Mit dem verunreinigten Isomerengemisch wurden keine Titrationsexperimente durchgeführt.



**Abb. 6.10:** Die Umsetzung von Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  mit 3-Isocyanatopyridin (**100**) führte nach einer Reaktionszeit von 19 Tagen zu dem pyridinsubstituierten Harnstoffrezeptor **101**. Dabei kam es zur Atropisomerisierung. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

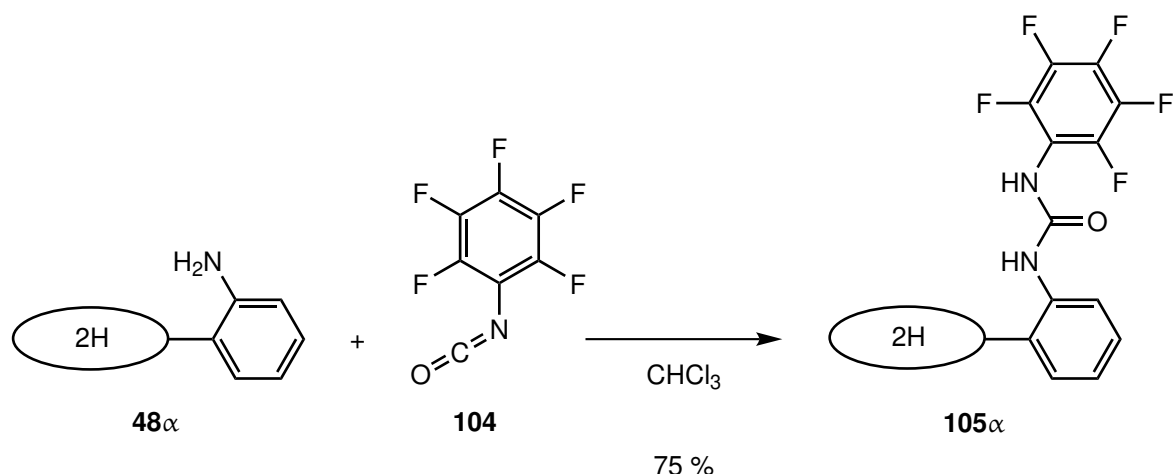
Da bei der Umsetzung mit 4-Isocyanatopyridin (**102**) nach 14 Tagen und der Zugabe eines großen Überschusses an Isocyanat **102** (mehr als 80 Äquivalente) immer noch Ausgangsmaterial **48 $\alpha$**  nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktion abgebrochen. Auch hier ist eine Atropisomerisierung aufgrund der langen Reaktionszeit zu erwarten.



**Abb. 6.11:** Die Umsetzung mit dem *para*-substituierten Pyridin **102** war nicht erfolgreich. Nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen konnte noch Ausgangsmaterial nachgewiesen werden.

Durch die Umsetzung mit Pentafluorphenylisocyanat (**104**) konnte eine weitere stark elektronenziehende Gruppe in den Rezeptor eingeführt werden. Der Rezeptor  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorphenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**105 $\alpha$** ) konnte dabei in einer Ausbeute von durchschnittlich 75 % erhalten werden. Die Synthese war zu diesem Zeitpunkt noch nicht literaturbekannt. Unabhängig davon wurde die Synthese in der Zwischenzeit von LIN *et al.* publiziert.<sup>[199]</sup>





**Abb. 6.12:** Mit der Einführung von Pentafluorphenylsubstituenten konnte ein weiteres Rezeptorderivat mit elektronenziehender Gruppe erhalten werden.

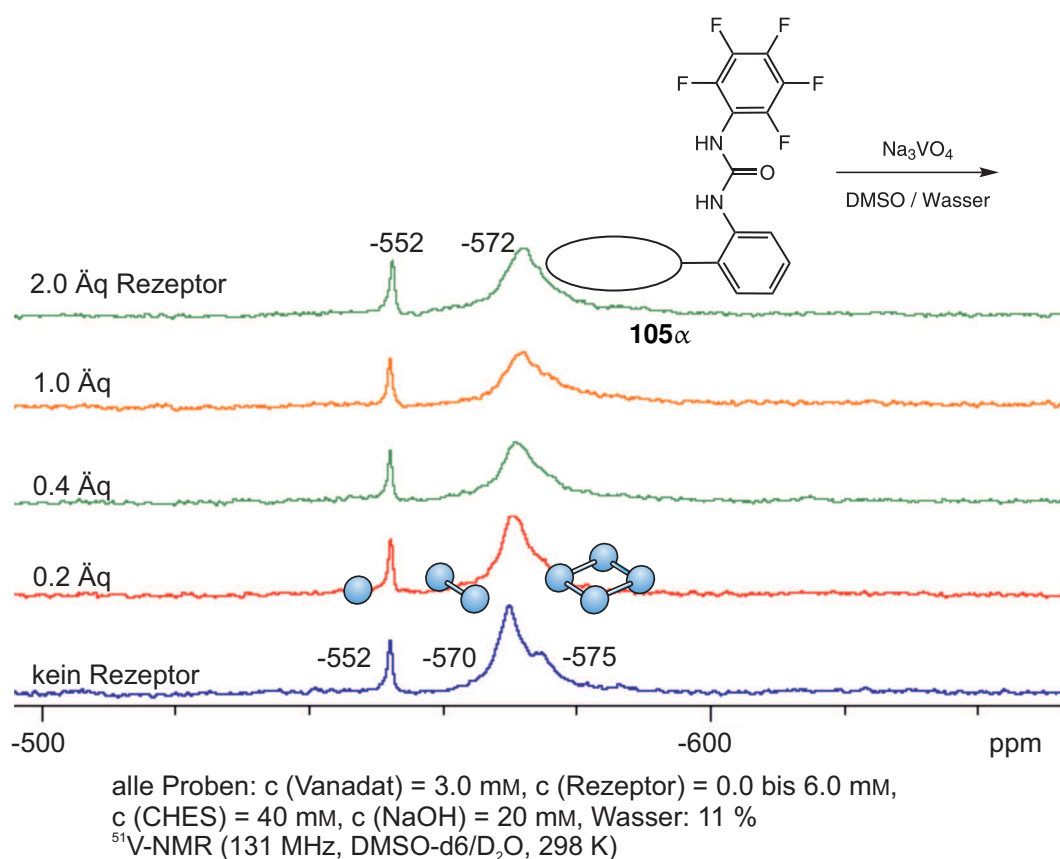
Die Pentafluorphenylsubstituenten bieten dabei die Möglichkeit zur weiteren Modifizierung durch nucleophile Aromatensubstitution in den *para*-Positionen. Auf diese Weise könnte beispielsweise eine wasserlösliche Gruppe eingeführt werden.<sup>[200]</sup> Mit einem wasserlöslichen Assembler könnte während der NMR-Titrationsexperimente auf die Verwendung eines zweiten Lösungsmittels verzichtet werden. Die Pentafluorphenylsubstituenten bringen eine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zum Phenyl-Derivat **96α** mit sich. Dadurch bietet der fluorierte Rezeptor **105α** die Möglichkeit, NMR-Titrationen in Aceton-Wasser-Gemischen durchzuführen. Hierbei kann eine massenspektrometrische Untersuchung der NMR-Proben mittels ESI-MS vorgenommen werden. Dies ist bei einer Probenpräparation in DMSO nicht vorgesehen, da das Lösungsmittel aufgrund des niedrigen Dampfdrucks nur schwer wieder aus dem Messgerät entfernt werden kann. Neben der postulierten stärkeren Bindung von Oxoanionen durch die elektronenziehenden Reste bietet das fluorierte System **105α** daher auch eine zusätzliche Methode, den Einfluss auf das Vanadatgleichgewicht zu untersuchen.

## 6.4 <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Untersuchung des pentafluorphenylsubstituierten Rezeptors **105α**

In NMR-Titrationen sollte untersucht werden, wie sich die Einführung der elektronenziehenden Substituenten auf die Bindung von Vanadat auswirkt. Um die beiden Assembler miteinander vergleichen zu können, sollte Assembler **105α** zunächst unter gleichen Bedingungen wie Stammsystem **96α** in einem DMSO-Wasser-Gemisch untersucht werden. Die genauen Daten der Titrationen sind in Kapitel 9.9 angegeben.

### 6.4.1 Natriumvanadat und Assembler $105\alpha$ in DMSO + Wasser

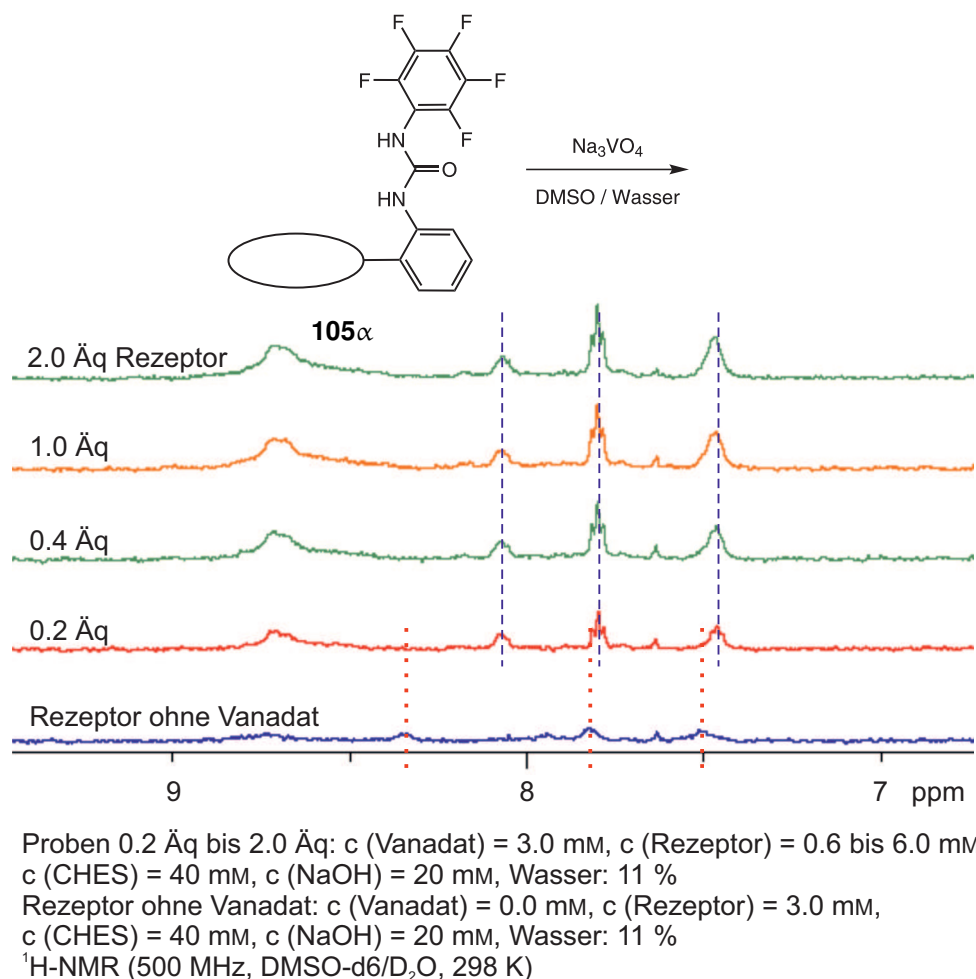
Bei der Titration des fluorierten Rezeptors  $105\alpha$  in einem DMSO-Wasser-Gemisch wurden die Vanadatgesamtkonzentration und der Wassergehalt konstant gehalten. Jeder Probe wurde eine Pufferlösung (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt. Zum Vergleich wurde ein Messpunkt ohne Zugabe von Vanadat bestimmt. Die übrigen Proben enthielten jeweils die gleiche Menge Natriumvanadat und unterschiedliche Mengen an Porphyrin  $105\alpha$ . Die erhaltenen  $^{51}\text{V}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in den Abbildungen 6.13 und 6.14 gezeigt.



**Abb. 6.13:** Bei der Zugabe von Rezeptor  $105\alpha$  zu einer Natriumvanadatlösung ist im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum keine signifikante Veränderung zu erkennen.

In den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ist nur eine geringe Veränderung mit Zugabe des Rezeptors  $105\alpha$  zu erkennen. In der Probe ohne Zugabe des Porphyrins  $105\alpha$  liegen drei Signale bei  $-552$  ppm,  $-570$  ppm und  $-575$  ppm vor. Die Signale lassen sich den drei Vanadatspezies Mono-, Di- und Tetravanadat zuzuordnen. Mit der Zugabe von Rezeptor  $105\alpha$  kommt es zu einer leichten Veränderung der Signalform für Di- und Tetravanadat. Es ist nur noch ein breites Signal bei  $-572$  ppm zu erkennen. Das Signal für das Monovanadat bei  $-552$  ppm bleibt unverändert. Auch die Integrale der Signale verändern sich nicht. Monovanadat liegt zu 9 % vor, Di- und Tetravanadat in Summe zu 91 %. Die Zugabe des Rezeptors scheint keinen Einfluss auf das Vanadatgleichgewicht zu haben. Im Gegensatz zu der Messreihe mit dem Phenylharnstoff-Rezeptor  $96\alpha$  wird kein zusätzliches Signal beobachtet.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist eine leichte Veränderung zu beobachten. Im Vergleich zum Spektrum ohne Zugabe von Natriumvanadat (unterstes Spektrum in Abbildung 6.14) unterliegen die Signale einer Verschiebung, wenn Vanadat vorliegt (alle anderen Spektren in Abbildung 6.14). Die roten gepunkteten Linien markieren die Signallage des Porphyrins ohne Zugabe von Vanadat. Die Signallage unter Anwesenheit von Vanadat ist durch blaue gestrichelte Linien hervorgehoben. Die veränderte Signallage im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Hinweis auf eine Interaktion zwischen Vanadat und Porphyrin **105 $\alpha$** .

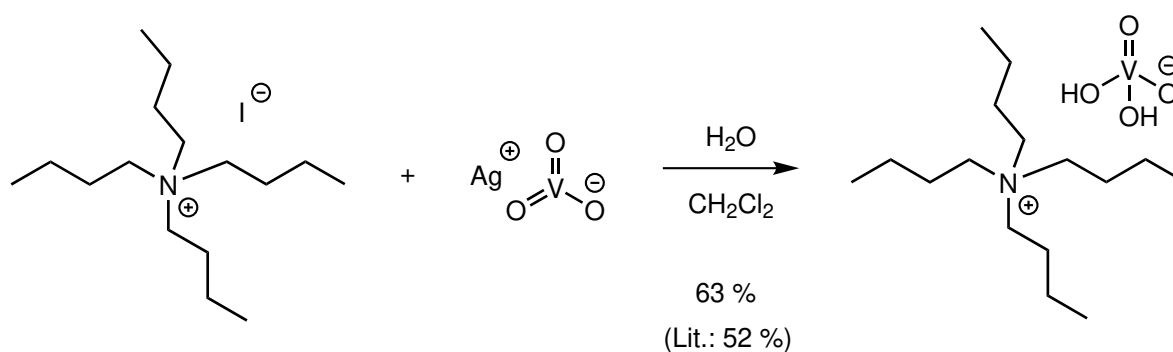


**Abb. 6.14:** Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist eine Veränderung im Vergleich zum Rezeptor **105 $\alpha$**  ohne Zugabe von Vanadat (rote gepunktete Linien) zu erkennen. In Anwesenheit von Vanadat sind die Signale verschoben (blaue gestrichelte Linien). Wie viele Äquivalente des Rezeptors **105 $\alpha$**  zugegeben sind hat jedoch keinen weiteren Einfluss auf die Signallage.

Es fällt auf, dass die Intensität der Signale mit steigender Porphyrinkonzentration nicht wie erwartet ansteigt. Ist zwischen den Proben mit 0.2 Äquivalenten und 0.4 Äquivalenten Porphyrin noch ein geringer Unterschied in der Signalhöhe auszumachen, unterscheiden sich die weiteren Spektren nicht in der Intensität der Signale. Dies geht mit der Bildung eines Niederschlags in allen Proben mit 0.4 oder mehr Äquivalenten Porphyrin **105 $\alpha$**  einher. Die Maximalkonzentration an Porphyrin **105 $\alpha$**  scheint bereits bei einer Porphyrinkonzentration von 1.2 mM (0.4 Äquivalente) überschritten zu sein. Da mit

erhöhter Zugabe nicht mehr Porphyrin in Lösung vorzuliegen scheint, ist es nicht überraschend, dass zwischen den Spektren mit 0.4 oder mehr Äquivalenten Porphyrin kein Unterschied zu erkennen ist. Der Wasseranteil von 11 % in allen Proben scheint die Löslichkeit des Rezeptors **105** $\alpha$  stark herabzusetzen. Ohne die Zugabe von Wasser konnte in DMSO-d<sub>6</sub> eine 20 mM Stammlösung erhalten werden. Der Probe ohne Zugabe von Vanadat (unterstes Spektrum in Abbildung 6.14) ist die gleiche Menge Porphyrin **105** $\alpha$  zugesetzt wie der Probe mit 1.0 Äquivalenten Rezeptor. Es fällt auf, dass die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe mit Vanadat intensiver sind als in der Vergleichsprobe ohne Vanadat. Mit bloßem Auge lässt sich bereits ein Unterschied in der Färbung der Lösungen ausmachen. Die Probe mit Vanadat ist intensiver gefärbt als die Probe ohne Vanadat, obwohl in beiden Proben die gleiche Menge Porphyrin **105** $\alpha$  vorliegt. Das Porphyrin scheint durch die Anwesenheit von Vanadat besser gelöst zu werden als ohne Vanadat. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Interaktion zwischen Rezeptor **105** $\alpha$  und Natriumvanadat. Um was für eine Art der Interaktion es sich handelt, kann aus den NMR-Spektren allein nicht bestimmt werden. Aufgrund der starken Niederschlagbildung in fast allen Proben hat die Messreihe kaum Aussagekraft.

Um die Löslichkeit des Porphyrins zu erhöhen, sollte auf die Zugabe von Wasser verzichtet werden. Damit dies gelingt, wird ein organisch lösliches Vanadat benötigt. Literaturbekannt ist die Verwendung von Tetrabutylammoniumvanadat (TBA-H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>).<sup>[201–204]</sup> Da TBA-Vanadat nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es nach ZHANG *et al.* aus Tetrabutylammoniumiodid und Silbermetavanadat dargestellt.<sup>[204]</sup> Die Ausbeute betrug hierbei 63 %.



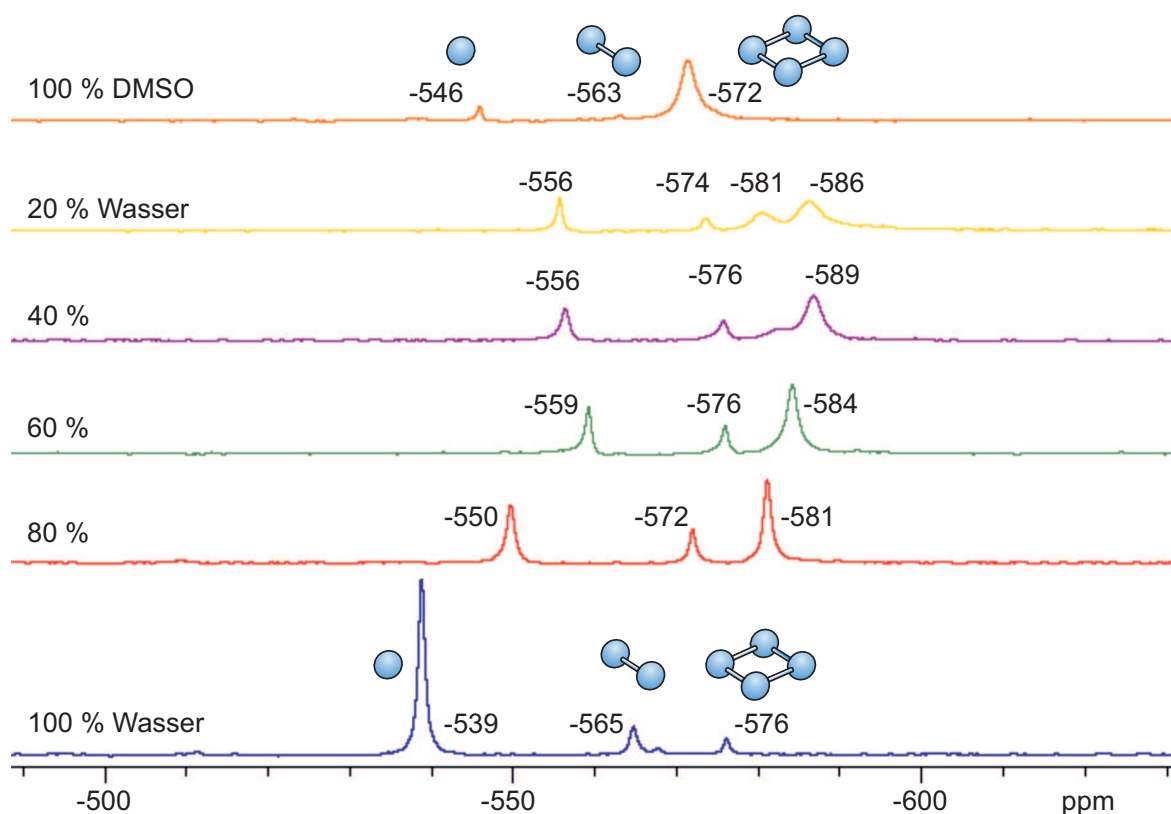
**Abb. 6.15:** Tetrabutylammoniumvanadat konnte in einer Ausbeute von 63 % aus Tetrabutylammoniumiodid und Silbermetavanadat nach einer Vorschrift von ZHANG *et al.* erhalten werden.<sup>[204]</sup>

Mit dem in DMSO löslichen Vanadat kann nun zunächst die Messreihe in Abhängigkeit des Wassergehalts (siehe Abbildung 6.4) bis zu 0 % Wasser vervollständigt werden. Um einen Einfluss der Protonenkonzentration auf das Vanadatgleichgewicht auszuschließen, wurde weiterhin der Puffer CHES eingesetzt. Da auch Natriumhydroxid in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde für die folgenden Messungen Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) verwendet, um den Puffer einzustellen. Eine Messung des pH-Wertes einer Mischung von CHES und TBAOH in Wasser ergab, dass eine deutlich größere Menge an Base benötigt wird, um den gleichen pH-Wert zu erzielen

im Vergleich zur zuvor eingesetzten Base NaOH. Die Konzentrationen der verwendeten Pufferstamm-lösungen sind in Kapitel 9.9 aufgelistet.

### 6.4.2 Tetrabutylammoniumvanadat in DMSO-Wasser-Gemischen

Die Messreihe in Abhängigkeit des Wassergehalts unter Verwendung von TBA-Vanadat (Abbildung 6.16) bestätigt das Ergebnis der Messung mit Natriumorthovanadat (Abbildung 6.4). Mit steigender Menge DMSO kommt es zunächst zu einer Hochfeldverschiebung aller Signale. Es ist anzunehmen, dass es sich weiterhin um Mono-, Di- und Tetravanadat handelt. Ab einem 1 : 1 Gemisch erfolgt eine Tieffeldverschiebung. Bei einem Wassergehalt von 20 % ist neben den bereits genannten Vanadatspezies noch eine zusätzliche Spezies zu erkennen. In reinem DMSO sind drei Signale zu erkennen. Die Signallage weicht nur um wenige ppm von der chemischen Verschiebung in reinem Wasser ab. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Mono- (−546 ppm), Di- (−563 ppm) und Tetravanadat (−572 ppm) handelt. Das Gleichgewicht liegt in reinem DMSO deutlich auf Seiten des Tetramers (Integral 91 %).



alle Proben:  $c(\text{Vanadat}) = 3.0 \text{ mM}$ ,  
 $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ mM}$  bzw.  $c(\text{TBAOH}) = 40 \text{ mM}$ ,  
 Wasser: 0 % bis 100 %, Rest: DMSO- $d_6$ ,  $^{51}\text{V}$ -NMR (131 MHz, 298 K)

**Abb. 6.16:** Die Messreihe von Tetrabutylammoniumvanadat in Abhängigkeit des Wassergehalts legt eine Signallage der drei Spezies Mono-, Di- und Tetravanadat bei −546 ppm, −563 ppm und −572 ppm in reinem DMSO nahe.

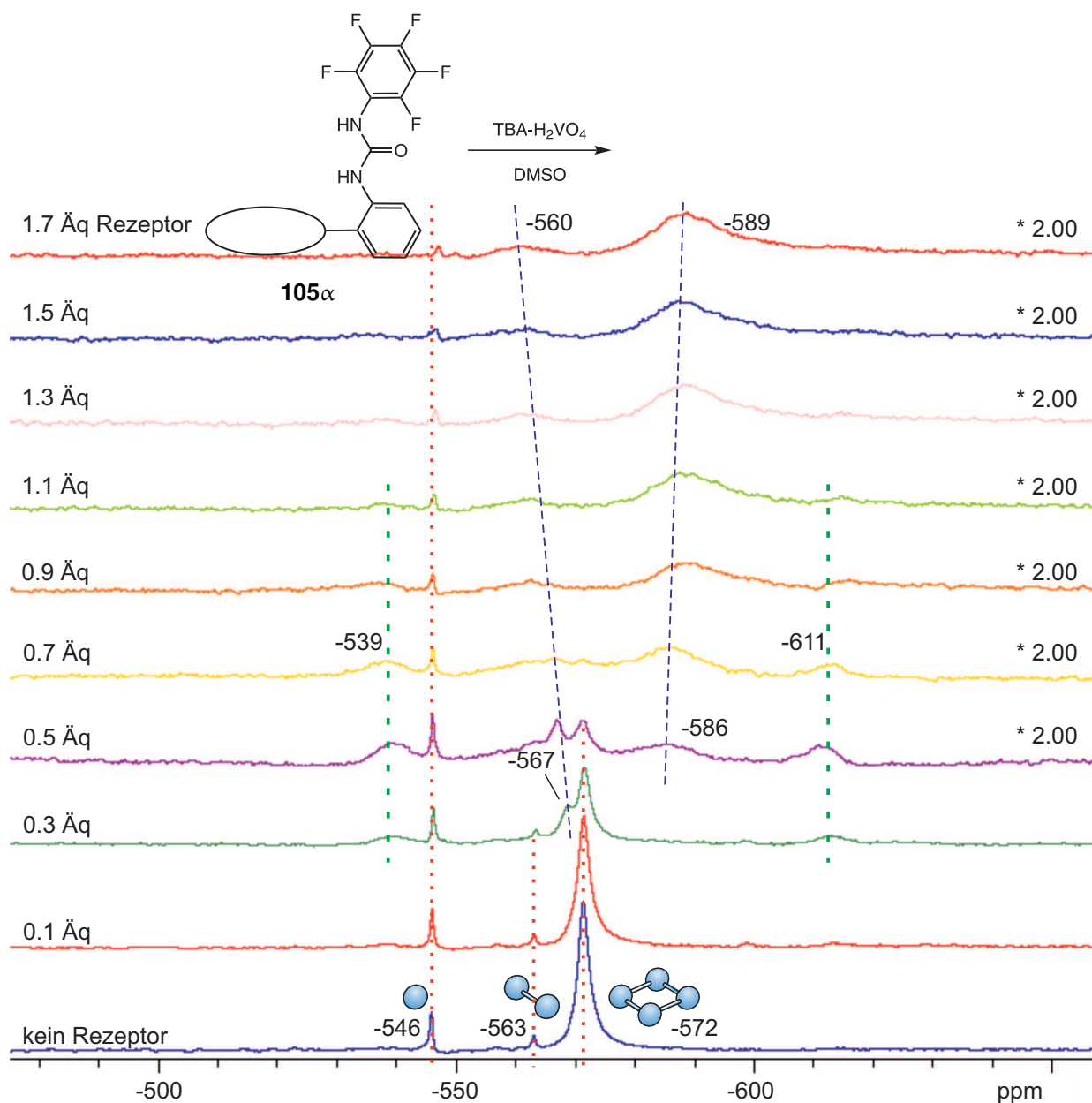
Durch die Verwendung des in DMSO löslichen TBA-Vanadats konnte die Titration des fluorierten Rezeptors **105 $\alpha$**  ohne die Zugabe von Wasser wiederholt werden. Hierbei kam es nicht zur Bildung eines Niederschlags. Die Zusammensetzung der einzelnen Proben ist in Kapitel 9.9 aufgeführt.

### 6.4.3 Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler **105 $\alpha$** in DMSO

Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum sind bei der Vergleichsmessung ohne Rezeptor drei Signale bei  $-546$  ppm,  $-563$  ppm und  $-572$  ppm zu erkennen, die den Spezies Mono-, Di-, und Tetravanadat zugeordnet werden können. In Abbildung 6.17 sind diese drei Spezies mit roten gepunkteten Linien markiert.

Mit steigender Menge an Rezeptor **105 $\alpha$**  ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Zunächst ist die Bildung eines zusätzlichen Signals bei  $-567$  ppm zu beobachten. Dieses Signal unterliegt mit weiterer Zugabe des Porphyrins einer Verbreiterung und einer Tieffeldverschiebung bis  $-560$  ppm bei der Zugabe von 1.7 Äquivalenten Porphyrin. Ab einer Porphyrinmenge von 0.5 Äquivalenten ist auch die deutliche Ausbildung eines weiteren zusätzlichen Signals bei  $-586$  ppm zu erkennen. Dieses Signal unterliegt mit steigender Rezeptormenge einer leichten Hochfeldverschiebung bis  $-589$  ppm bei 1.7 Äquivalenten Porphyrin. Mit der Entstehung dieser beiden breiten Signale (in der Abbildung mit blauen gestrichelten Linien hervorgehoben) geht die Verringerung der Intensität der ursprünglichen Signale für Mono-, Di- und Tetravanadat einher. Um welche Spezies es sich bei den breiten Signalen bei  $-560$  ppm und  $-589$  ppm handelt, kann ohne weitere Untersuchungen nicht bestimmt werden. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Harnstoffbindestellen und eine Abschirmung durch die Bindetasche ist für gebundene Vanadate eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu freien Vanadationen zu erwarten.<sup>[187,197]</sup> Möglicherweise handelt es sich daher bei dem Signal bei  $-560$  ppm um ein gebundenes Monovanadat. Das Signal bei  $-589$  ppm könnte durch ein an das Porphyrin gebundenes Oligovanadat erklärt werden.

Es fällt weiterhin auf, dass zwischenzeitlich eine weitere Spezies vorzuliegen scheint. Zwischen 0.3 und 1.1 Äquivalenten Rezeptor **105 $\alpha$**  ist die Zunahme und anschließende Abnahme zweier Signale bei  $-539$  ppm und  $-611$  ppm zu beobachten, in der Abbildung durch grüne gestrichelte Linien markiert. Da beide Signale zusammen auftreten und auch gleichzeitig wieder verschwinden, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um eine Spezies mit unterschiedlichen Vanadiumkernen handelt. Im Vergleich mit Literaturwerten könnte es sich hierbei um das Pentamer handeln. HAMILTON *et al.* beschreiben eine sehr ähnliche Signallage für Pentavanadat in Acetonitril ( $-538$  ppm und  $-613$  ppm).<sup>[197]</sup>

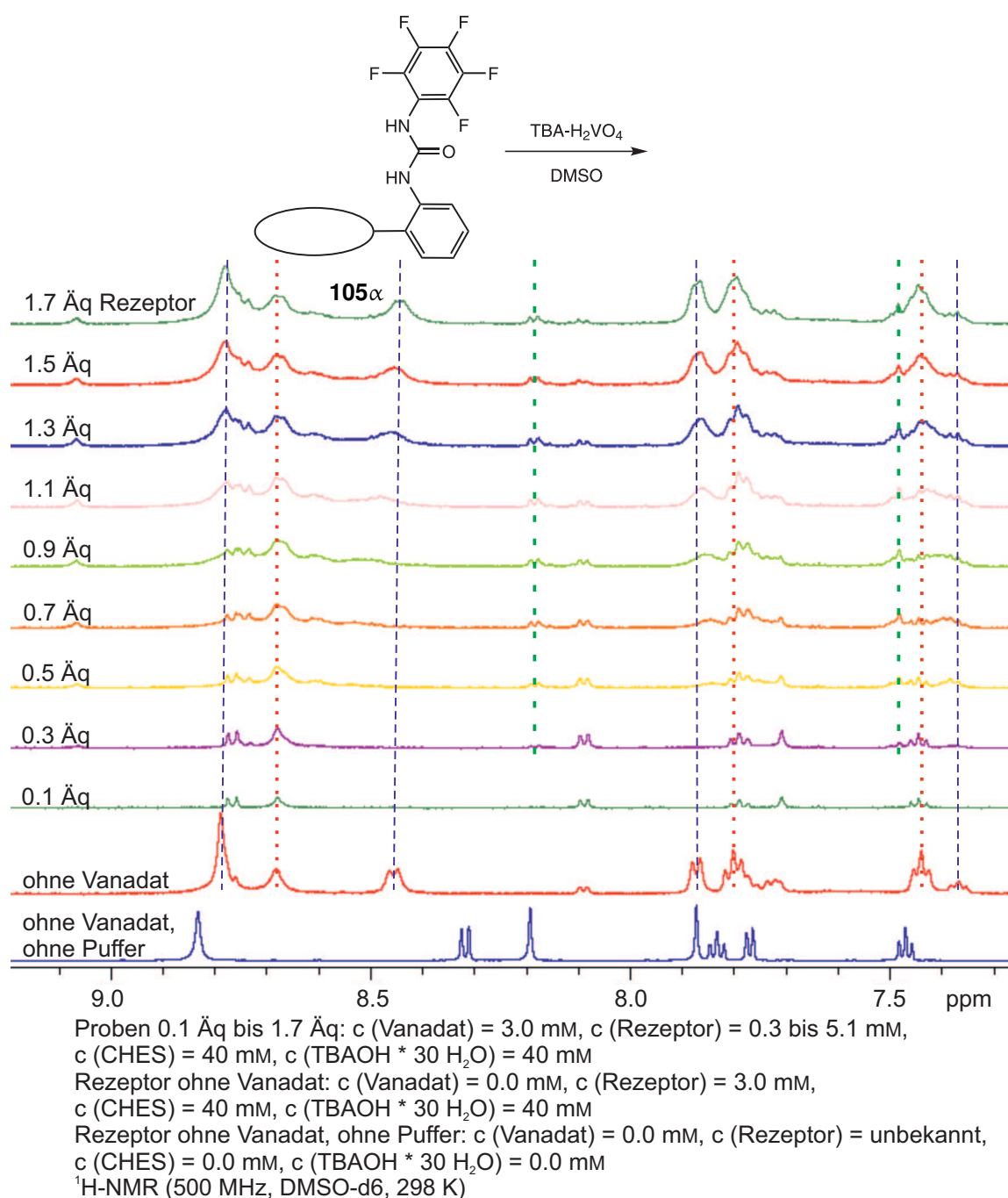


alle Proben: c (Vanadat) = 3.0 mM, c (Rezeptor) = 0.0 bis 5.1 mM,  
 c (CHES) = 40 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM  
<sup>51</sup>V-NMR (131 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K)

**Abb. 6.17:** Mit steigender Menge an Rezeptor **105 $\alpha$**  kommt es im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zu deutlichen Veränderungen. Die ursprünglichen Signale, die Mono-, Di- und Tetravanadat zugeordnet werden können, nehmen ab, während neue breite Signale entstehen. Die Spektren ab 0.5 Äquivalenten Porphyrin wurden zweifach vergrößert dargestellt.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Titrationsreihe zeigen ebenfalls signifikante Veränderungen mit steigender Menge an Porphyrin **105 $\alpha$** . Zunächst fällt auf, dass im Vergleichsspektrum ohne die Zugabe von Vanadat (unteres rotes Spektrum in Abbildung 6.18) mehr Signale vorliegen als im Spektrum der reinen Substanz **105 $\alpha$**  ohne Puffer (unterstes Spektrum). In Anwesenheit des Puffersystems (CHES und TBAOH) kommt es zu einer Signalaufspaltung, was durch einen Bruch der Symmetrie oder das Vorliegen verschiedener Spezies erklärt werden kann. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen

Rezeptor **105 $\alpha$**  und dem verwendeten Puffer hin. Die zusätzlichen Signale sind in Abbildung 6.18 durch blaue gestrichelte Linien gekennzeichnet.

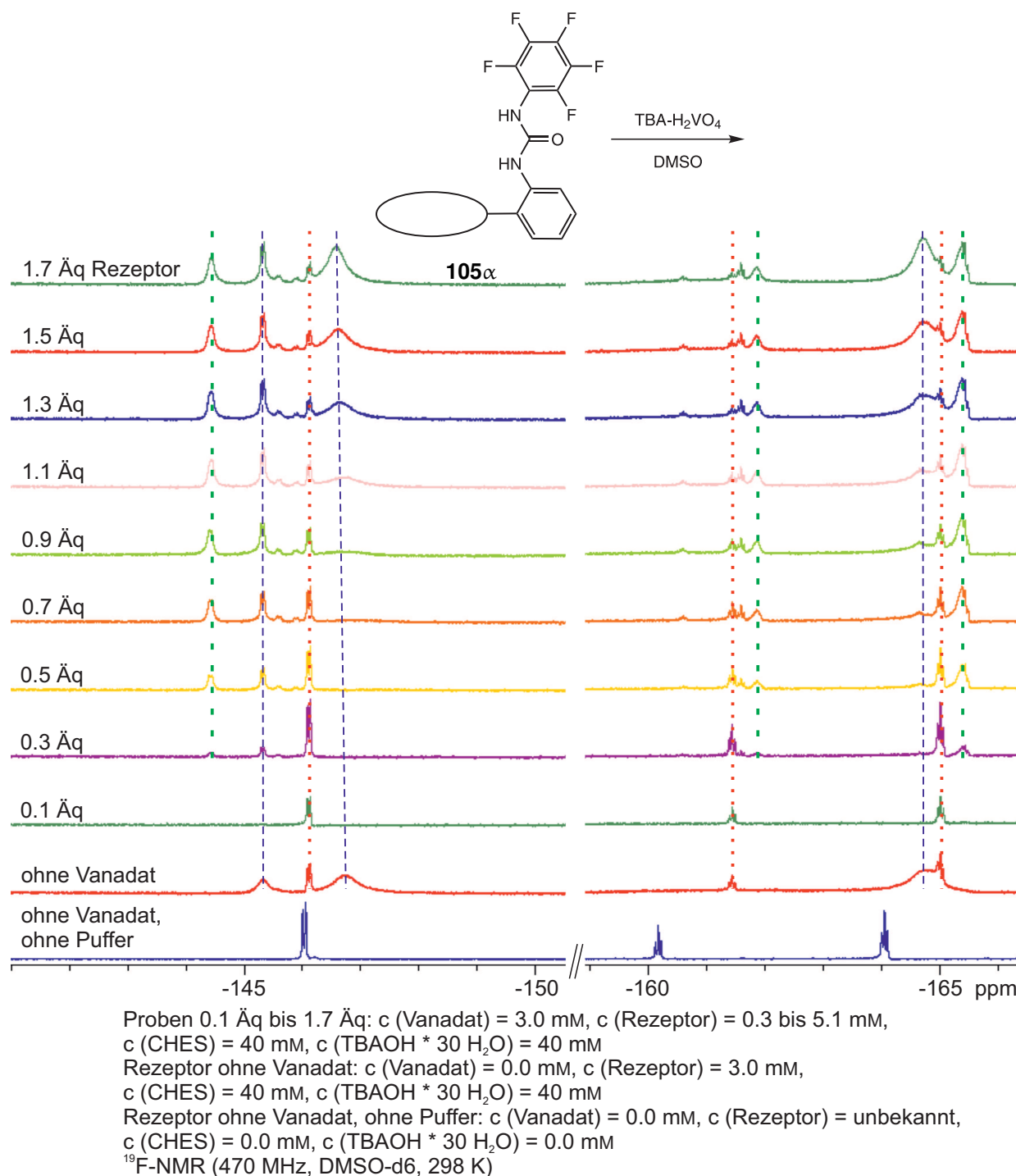


**Abb. 6.18:** Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rezeptors **105 $\alpha$**  in DMSO-d<sub>6</sub> unter Zugabe des Puffers CHES ohne Vanadat zeigt eine Signalaufspaltung im Vergleich zum Spektrum ohne Puffer. Liegt ein deutlicher Überschuss Vanadat in der Probe vor (0.1 Äquivalente Rezeptor) ist nur ein Signalsatz zu erkennen, was für eine symmetrische Spezies spricht. Mit steigendem Anteil an Rezeptor kommt es erneut zu einer Aufspaltung der Signale.

Liegt ein deutlicher Überschuss an Vanadat vor (0.1 Äquivalente Rezeptor), ist dagegen nur ein Signalsatz im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zu beobachten, in der Abbildung durch



rote gepunktete Linien markiert. Es liegt also nur eine symmetrische Porphyrinspezies vor. Mit steigendem Porphyringehalt kommt es erneut zur Ausbildung der zusätzlichen Signale. Außerdem sind weitere Signale zu erkennen, die in der Probe ohne Vanadat nicht vorliegen. Diese sind in der Abbildung grün markiert. Um welche Spezies es sich bei den zusätzlichen Signalen handelt, kann nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

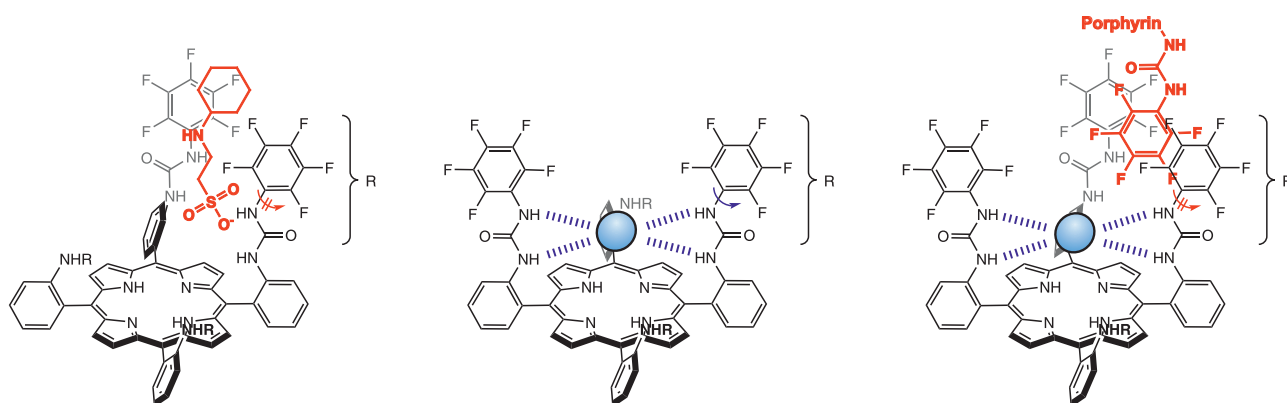


**Abb. 6.19:** Auch im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Messreihe ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Mit steigender Menge an Rezeptor **105α** kommt es zu einer Signalaufspaltung. Liegt ein Überschuss Vanadat vor, ist nur ein Signalsatz zu beobachten.

Bei den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Messreihe kommt es zu einem ähnlichen Effekt wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die Vergleichsprobe ohne Vanadat (unteres rotes Spektrum in Abbildung 6.19) zeigt mehr Signale als das Spektrum der reinen Substanz ohne Zugabe eines Puffers (unterstes Spektrum). Neben dem Dublett der *ortho*-Fluoratome bei  $-146.1$  ppm und dem Triplet der *meta*-Fluoratome bei  $-165.0$  ppm sind stark verbreiterte Signale bei  $-145.3$  ppm,  $-147.7$  ppm und  $-164.7$  ppm zu erkennen, in Abbildung 6.19 durch blaue gestrichelte Linien hervorgehoben. Das Triplet der *para*-Position bei  $-161.4$  ppm ist nicht beeinflusst. In Anwesenheit des Puffers scheint es zu einer Einschränkung der Drehbarkeit der Pentafluorphenylsubstituenten zu kommen, was zu einer Signalaufspaltung der *ortho*- und *meta*-Positionen führt. Die *para*-Position bleibt durch eine eingeschränkte Rotation des Substituenten unverändert.

Auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist die Signalaufspaltung in der Probe mit einem großen Überschuss Vanadat (0.1 Äquivalente Rezeptor) wieder aufgehoben. Es liegen drei gut aufgelöste Signale bei  $-146.1$  ppm,  $-161.4$  ppm und  $-165.0$  ppm vor, in der Abbildung durch rote gepunktete Linien markiert. Die Pentafluorphenylsubstituenten sind nicht eingeschränkt. Mit weiterer Zugabe des Rezeptors tauchen wieder die verbreiterten Signale bei  $-145.3$  ppm,  $-147.7$  ppm und  $-164.7$  ppm auf. Zusätzlich sind neue Signale bei  $-144.4$  ppm,  $-161.6$  ppm,  $-161.9$  ppm und  $-165.4$  ppm sowie weitere Signale sehr geringer Intensität rund um die ursprünglichen Signale zu beobachten. Diese zusätzlichen Signale sind in der Abbildung durch grüne gestrichelte Linien markiert.

Eine mögliche Interpretation der Veränderungen sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ist eine Einschränkung der Drehbarkeit der Pentafluorphenylsubstituenten durch Wechselwirkungen mit dem Puffer CHES oder den Tetrabutylammoniumionen. Dies liefert eine Begründung für die zusätzlich auftretenden Signale im Vergleich zu den Spektren des Rezeptors **105 $\alpha$**  ohne Puffer. Mit der Zugabe von Vanadat kommt es zu einer Auflösung dieser Wechselwirkungen. Es ist anzunehmen, dass das Vanadat gebunden wird. Hierbei wird die Drehbarkeit der Pentafluorphenylsubstituenten nicht eingeschränkt. Es liegt nur ein Signalsatz vor. Mit weiterer Zugabe an Rezeptor reicht die Vanadatmenge nicht mehr aus, um alle Bindestellen zu besetzen. Die überschüssigen Porphyrine treten erneut in Wechselwirkung mit dem Puffer oder Tetrabutylammonium, woraus eine erneute Aufspaltung und Verbreiterung der Signale resultiert. Zusätzlich liegt ab einer Rezeptormenge von 0.3 Äquivalenten eine weitere neue Spezies vor. Hierbei könnte es sich um eine Porphyrinspezies handeln, die sowohl Wechselwirkungen mit dem Puffer eingeht als auch Vanadat bindet. Eine weitere mögliche Ursache für die Signalaufspaltung stellen intermolekulare Wechselwirkungen aufgrund der erhöhten Porphyrinkonzentration dar. Die möglichen Spezies sind in Abbildung 6.20 schematisch dargestellt. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen allein kann dies jedoch nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Außerdem ist unklar, welche Vanadatspezies durch den Rezeptor **105 $\alpha$**  gebunden werden.



**Abb. 6.20:** Die hier dargestellten Spezies geben eine mögliche Erklärung für die beobachteten Veränderungen während der Messreihe. Liegt der Rezeptor **105 $\alpha$**  in einer Pufferlösung vor, ist die Rotation der Pentafluorphenylgruppen aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Puffer eingeschränkt (links). Durch einen Überschuss Vanadat wird der Puffer verdrängt. Die Substituenten sind frei drehbar (Mitte). Wird weiterer Rezeptor **105 $\alpha$**  zugegeben, kommt es erneut zu Einschränkungen der Drehbarkeit, die auf intermolekulare Wechselwirkungen bei der erhöhten Konzentration zurückgeführt werden können (rechts).

Mittels IR-Spektroskopie sollten die neu gebildeten Bindungen zwischen Oxoanion und Rezeptor nachgewiesen werden. Auch eine durch Kondensation zu Oligomeren erhaltene V...O...V Bindung sollte so beobachtet werden können. Eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigte jedoch keinen Unterschied zwischen den einzelnen Proben. Als Hintergrundspektrum wurde die Pufferstammmlösung in DMSO verwendet. Infrarot-Spektroskopie scheint für die Aufklärung der vorliegenden Spezies ungeeignet zu sein.

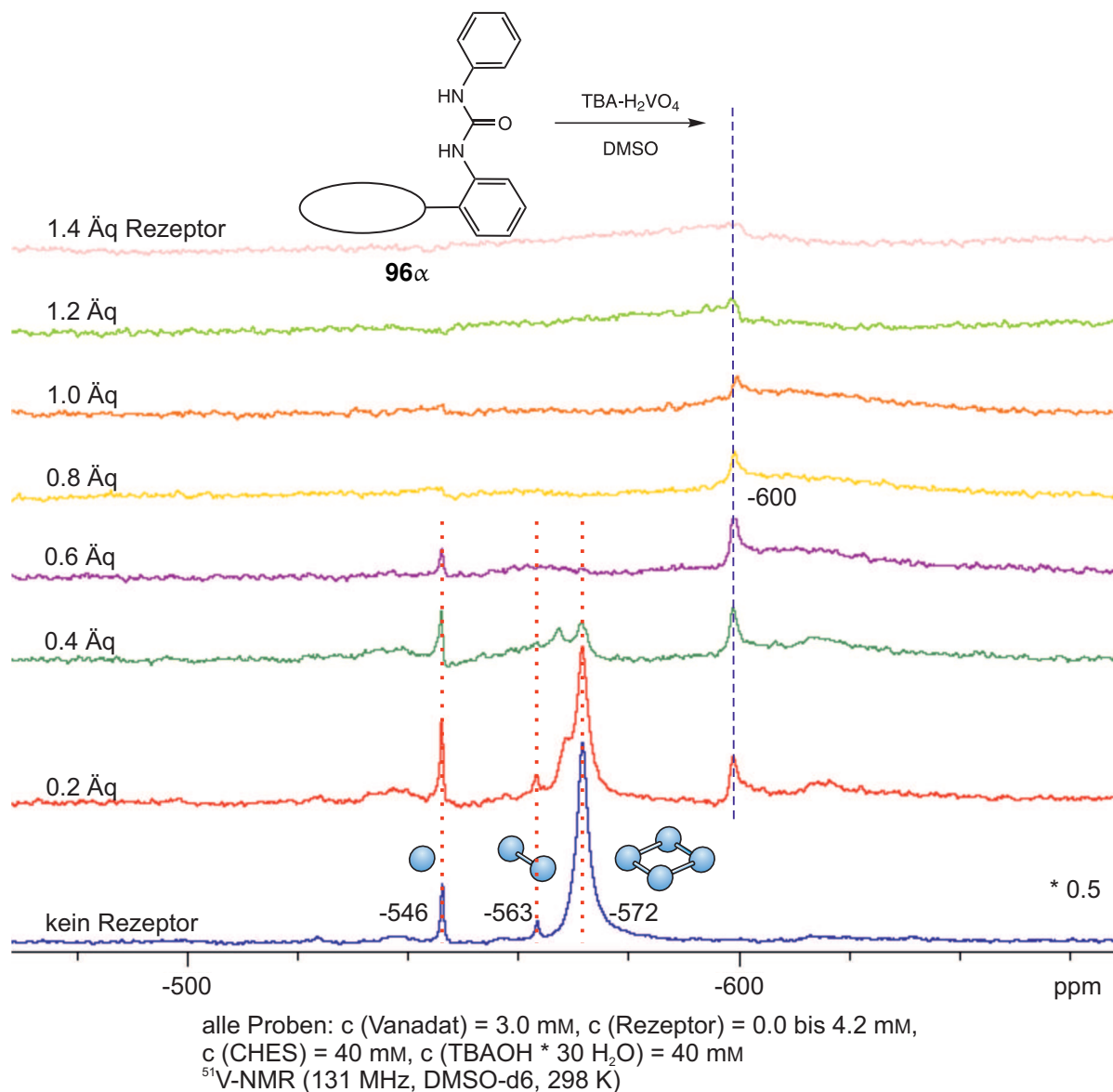
Eine Einkristallstrukturanalyse könnte einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der vorliegenden Strukturen liefern. Hierfür wurden Porphyrin **105 $\alpha$**  und Tetrabutylammoniumvanadat in verschiedenen Mischungsverhältnissen in DMSO gelöst. Durch das Ausfällen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln sollten Kristalle erhalten werden. Diese Kristallisationsversuche waren jedoch nicht erfolgreich.

#### 6.4.4 Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler **96 $\alpha$** in DMSO

Auch die Messreihe mit dem nicht-fluorierten Rezeptor-Stammsystem **96 $\alpha$**  wurde mit dem organisch löslichen Vanadat TBA-H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> ohne die Zugabe von Wasser wiederholt. Die Zusammensetzung aller Messpunkte ist in Kapitel 9.9 angegeben. Durch die Löslichkeit aller Komponenten in DMSO konnte die Titration nun in homogener Lösung durchgeführt werden. Den Ausgangspunkt der Messreihe bildet die Probe ohne Rezeptor **96 $\alpha$**  (unterstes Spektrum in Abbildung 6.21). Hier liegen im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum drei Vanadatspezies vor, Monovanadat bei –546 ppm, Divanadat bei –563 ppm und Tetravanadat bei –572 ppm. Mit der Zugabe von Assembler **96 $\alpha$**  nimmt die Intensität dieser drei Signale deutlich ab. Ab einer Zugabe von 0.8 Äquivalenten Rezeptor ist keines dieser Signale mehr im Spektrum zu erkennen.

Mit der Abnahme der ursprünglich vorhandenen Spezies geht die Bildung eines neuen Signals bei –600 ppm einher. Eine chemische Verschiebung von –600 ppm ist deutlich weiter in Richtung Hoch-

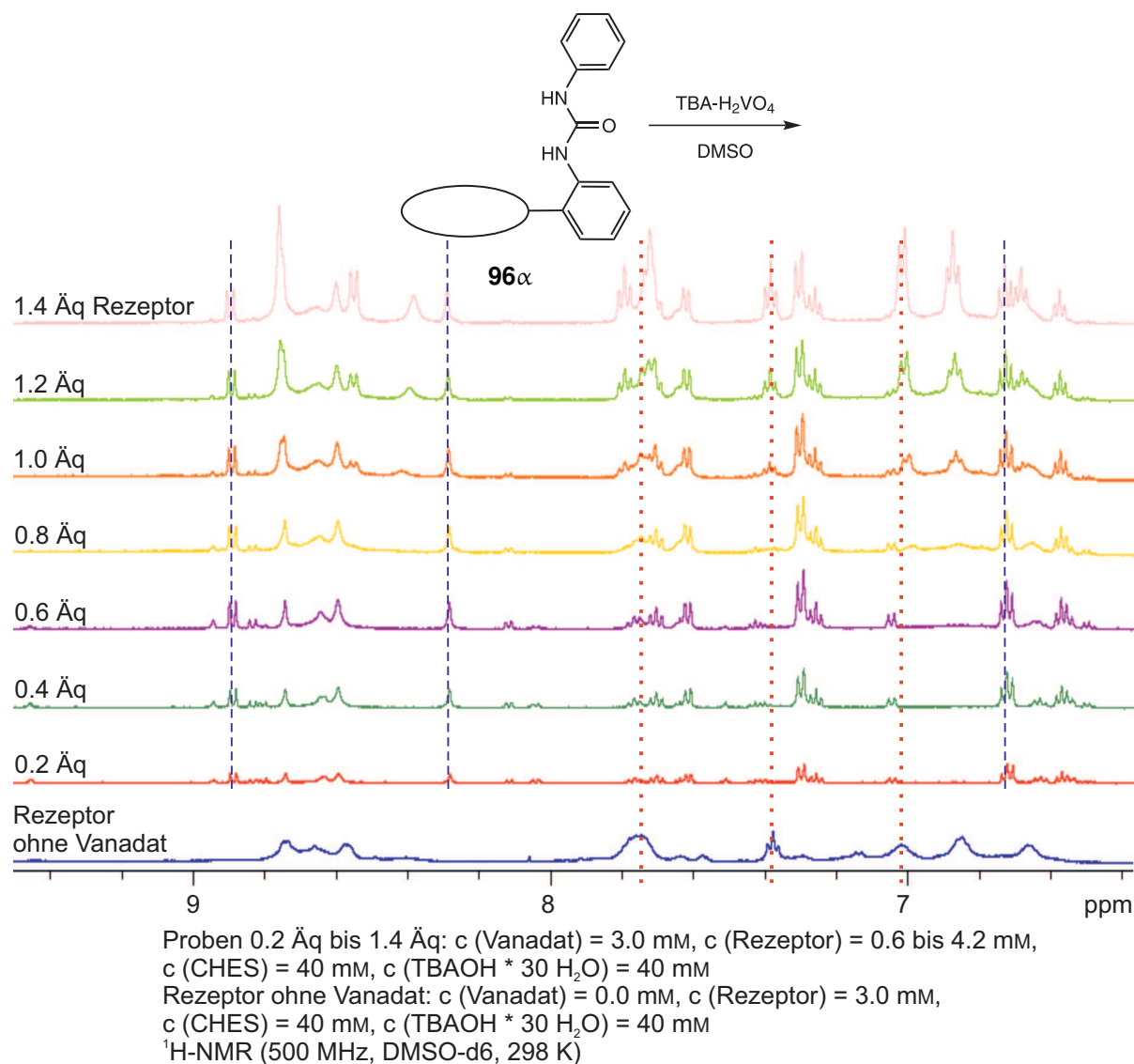
feld verschoben als die meisten literaturbekannten Vanadatspezies. Eine Hochfeldverschiebung kann durch Protonierung oder Abschirmung der Vanadate hervorgerufen werden.<sup>[187,197]</sup> Beides kann durch eine Bindung an die Harnstoffbindestellen erklärt werden.



**Abb. 6.21:** Wird zu einer Lösung von Tetrabutylammoniumvanadat in DMSO-d<sub>6</sub> das Porphyrin **96 $\alpha$**  zugegeben, entsteht eine neue Vanadatspezies. Es ist anzunehmen, dass es sich um ein gebundenes Vanadat handelt. Das unterste Spektrum wurde mit dem Faktor 0.5 skaliert dargestellt.

Auch ein Blick in die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren deutet auf eine Interaktion zwischen Vanadat und Rezeptor **96 $\alpha$**  hin. Im Vergleichsspektrum ohne die Zugabe von Vanadat (unterstes Spektrum in Abbildung 6.22) sind alle Signale stark verbreitert. Dies deutet, wie bereits bei der Messreihe mit dem fluorinierten Rezeptor **105 $\alpha$** , auf eine Wechselwirkung zwischen Porphyrin und Puffer CHES hin. In allen Proben mit Vanadat sind die Signale des Porphyrins deutlich schärfer. Es fällt weiterhin auf, dass in den Spektren mit Vanadat zusätzliche Signale zu sehen sind, in der Abbildung durch blaue ge-

strichelte Linien markiert. Einige Signale des Rezeptors ohne Vanadat tauchen mit vermehrter Zugabe des Porphyrins wieder auf (rote gepunktete Linien). Daraus kann auf einen langsamen Austausch zwischen Vanadat und Porphyrin geschlossen werden. Ab der Zugabe von 1.0 Äquivalenten Rezeptor **96 $\alpha$**  reicht die Vanadatmenge nicht mehr aus, um alle Porphyrine zu besetzen, im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können Rezeptoren ohne Vanadat nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung eines 1 : 1 Komplexes zwischen Rezeptor **96 $\alpha$**  und Monovanadat. Auch die vorangegangene Messung in einem DMSO-Wasser-Gemisch (vgl. S. 73) deutet darauf hin.



**Abb. 6.22:** Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Messreihe zwischen Porphyrin **96 $\alpha$**  und Tetrabutylammoniumvanadat in DMSO zeigt die Bildung eines zusätzlichen Signalsatzes im Vergleich zum Spektrum des Porphyrins ohne Vanadat (blaue gestrichelte Linien). Ab der Zugabe von 1.0 Äquivalenten Rezeptor **96 $\alpha$**  sind die ursprünglichen Signale wieder zu erkennen (rote gepunktete Linien). Dies ist ein Hinweis für die Bildung eines 1 : 1 Komplexes von Porphyrin **96 $\alpha$**  und Monovanadat.

Wie bereits in der Messreihe in einem DMSO-Wasser-Gemisch (vgl. S. 71) ist auch in reinem DMSO eine Wechselwirkung zwischen Assembler **96 $\alpha$**  und Vanadat zu erkennen. Die Signale für Mono-, Di- und Tetravanadat verlieren deutlich an Intensität, je mehr Porphyrin zugesetzt ist. Gleichzeitig ist ein neues Signal bei  $-612$  ppm bzw.  $-600$  ppm zu erkennen. Die Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutet auf die Bildung eines 1 : 1 Komplexes zwischen Porphyrin **96 $\alpha$**  und Monovanadat hin. Da Di- und Tetravanadat mit dem gebundenen Monovanadat im Gleichgewicht stehen, nehmen auch die Signale dieser Spezies mit zunehmendem Porphyrinanteil ab.

Um weitere Erkenntnisse über die vorliegenden Spezies zu gewinnen, können massenspektrometrische Untersuchungen herangezogen werden. Mittels Maldi-MS konnten keine negativ geladenen Spezies detektiert werden. Im *positive mode* war lediglich der leere Rezeptor zu erkennen. Eine Messung mittels ESI-MS könnte auch die negativ geladenen Komplexe nachweisen. Dafür muss jedoch zunächst das Lösungsmittel gewechselt werden, da eine Probenpräparation aus DMSO hierfür nicht vorgesehen ist.

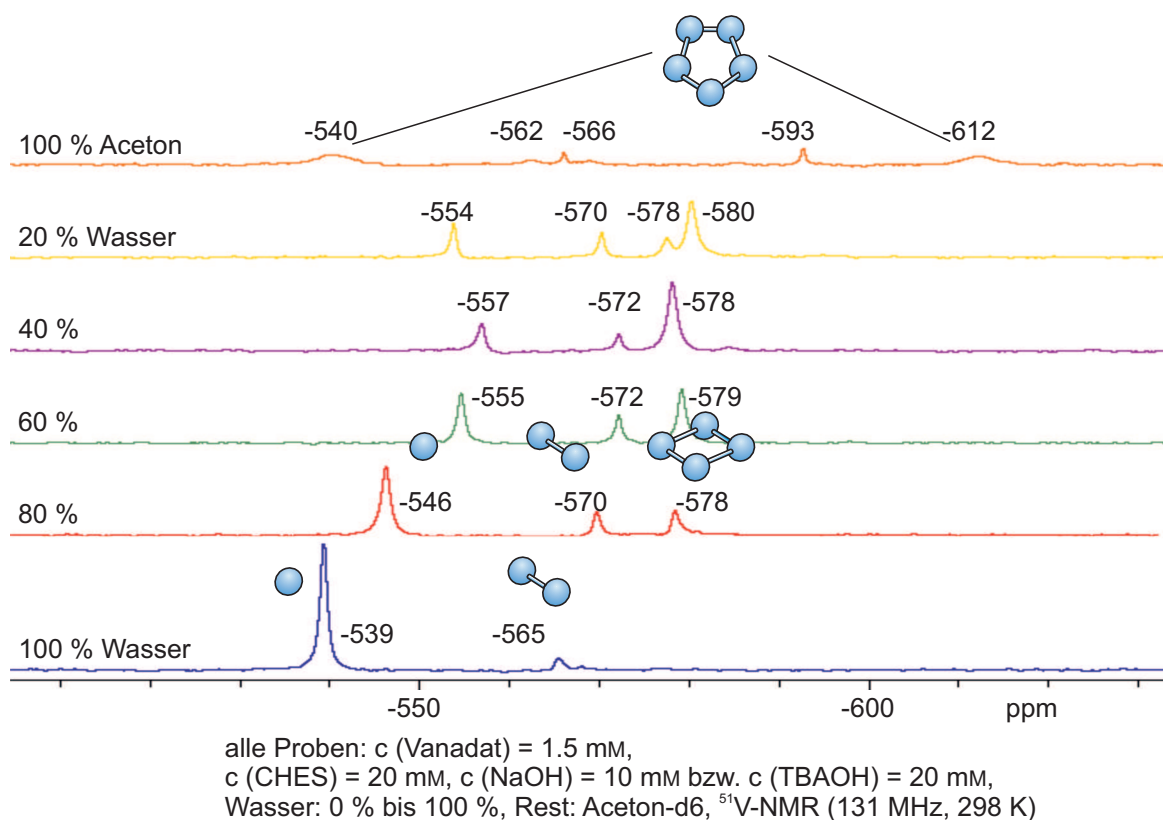
Aufgrund der erhöhten Löslichkeit des fluorierten Assemblers **105 $\alpha$**  in Aceton im Vergleich zum nicht-fluorierten Stammsystem **96 $\alpha$**  sollte daher auch eine Titrationsreihe mit TBA-Vanadat in Aceton durchgeführt werden. Diese Proben können daraufhin auch mittels ESI-MS untersucht werden. Da zur Signallage der einzelnen Vanadatspezies in Aceton wenige Informationen vorliegen, sollte zunächst eine Messreihe von Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton bei unterschiedlichem Wassergehalt durchgeführt werden. Wie bei den Messungen zuvor wurde jeder Probe der Puffer CHES (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt, um einen Einfluss der Protonenkonzentration auszuschließen.

#### 6.4.5 Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton-Wasser-Gemischen

Wie zu erwarten liegen auch bei dieser Messreihe in reinem Wasser Mono- und Divanadat bei  $-539$  ppm und  $-565$  ppm vor. Aufgrund der geringen Konzentration ist das Signal des Tetravanadats nicht zu erkennen. Mit steigender Acetonmenge kommt es zu einer Hochfeldverschiebung von Mono- und Divanadat bis  $-557$  ppm und  $-572$  ppm bei einer Mischung aus 60 % Aceton und 40 % Wasser. Außerdem ist mit der Zugabe von Aceton auch ein Signal bei  $-578$  ppm zu beobachten. Dieses kann dem Tetramer zugeordnet werden und unterliegt nur einer sehr geringen Verschiebung mit steigendem Acetongehalt. Insgesamt kommt es zu einer Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Tetravanadat, je weniger Wasser in der Probe enthalten ist. Bei einem Wassergehalt von 20 % liegt ein zusätzliches viertes Signal bei  $-580$  ppm vor. Um welche Spezies es sich hierbei handelt, ist nicht bekannt.

In reinem Aceton liegen fünf Signale vor. Die beiden breiten Signale bei  $-540$  ppm und  $-612$  ppm können im Vergleich zu Literaturwerten dem Pentavanadat zugeordnet werden. In Acetonitril ist für Pentavanadat eine Signallage von  $-538$  ppm und  $-613$  ppm bekannt.<sup>[197]</sup> Auch das Verhältnis der Integrale dieser beiden Signale von 3 : 2 spricht für das Pentamer. Diese Spezies hat den größten Anteil

am Gleichgewicht in reinem Aceton. Daneben liegen drei Signale geringer Intensität bei  $-562$  ppm,  $-566$  ppm und  $-593$  ppm vor. Um welche Vanadatspezies es sich hierbei handelt, ist unklar.



**Abb. 6.23:** Mit steigendem Acetongehalt kommt es im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von Tetrabutylammoniumvanadat zunächst zu einer Hochfeldverschiebung der Signale für Mono- und Divanadat. Das Signal des Tetravanadats unterliegt nur einer sehr geringen Verschiebung. In reinem Aceton liegt überwiegend Pentavanadat vor.

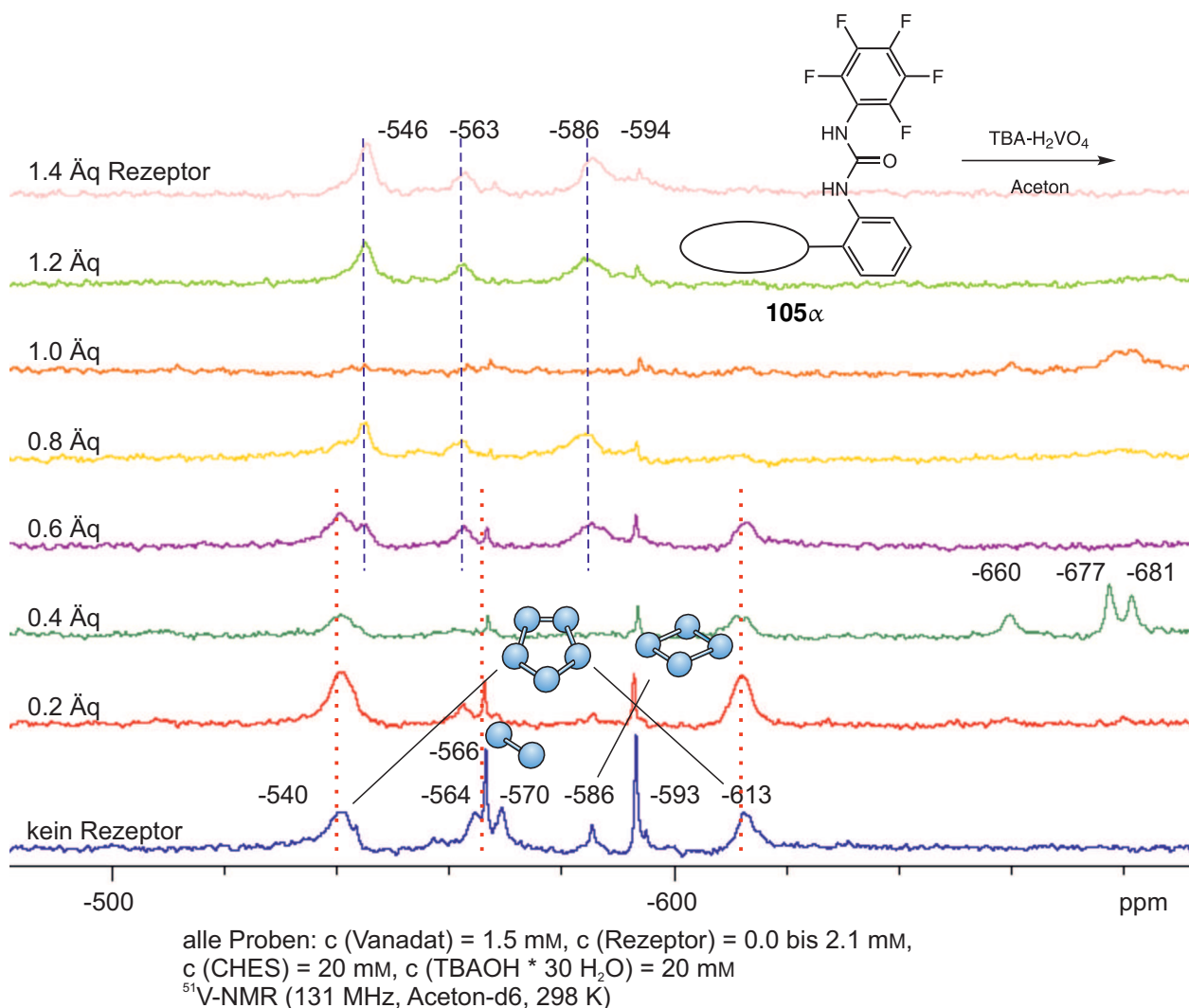
Analog zu den Messungen in DMSO ist mit sinkendem Wasseranteil zunächst eine Hochfeldverschiebung und eine anschließende Tieffeldverschiebung zu beobachten. Aufgrund des insgesamt sehr ähnlichen Verhaltens der Vanadatspezies in diesen beiden Lösungsmitteln wird angenommen, dass die Signallage von Mono-, Di- und Tetravanadat auch in Aceton nur gering von der Signallage in Wasser abweicht.

#### 6.4.6 Tetrabutylammoniumvanadat und Assembler 105 $\alpha$ in Aceton

Bei der Messreihe von Rezeptor **105 $\alpha$**  und Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton ist nur ein geringer Effekt auf das Vanadatgleichgewicht zu beobachten. Zunächst liegen in der Probe ohne Rezeptor (unterstes Spektrum in Abbildung 6.24) verschiedene Spezies vor, die Divanadat in unterschiedlicher Protonierung ( $-564$  ppm,  $-566$  ppm und  $-570$  ppm), Tetravanadat ( $-586$  ppm) und Pentavanadat ( $-540$  ppm und  $-613$  ppm) zugeordnet werden können. Außerdem liegt eine unbekannte Spezies bei  $-593$  ppm vor.



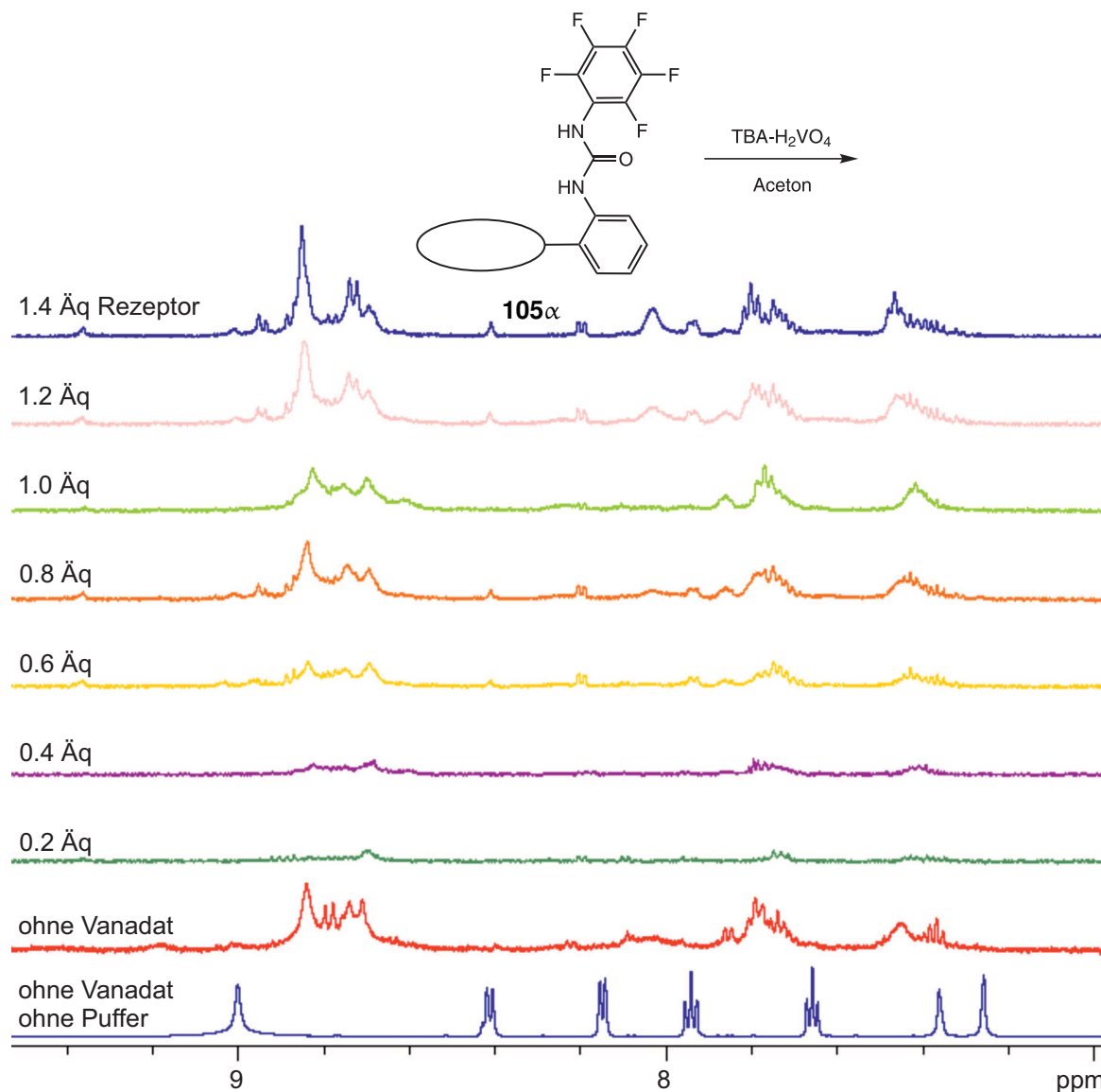
Mit steigendem Anteil an Rezeptor **105** $\alpha$  kommt es nur zu geringen Veränderungen in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren. Die Signale für Di- und Tetravanadat verlieren zunächst an Intensität. Ab der Zugabe von 0.6 Äquivalenten Porphyrin nimmt die Signalintensität wieder zu, die Signale sind jedoch verbreitert und leicht verschoben. Bis zu einer Menge von 1.4 Äquivalenten Rezeptor **105** $\alpha$  kann keine weitere Veränderung dieser Signale bei  $-563$  ppm und  $-586$  ppm beobachtet werden. In Abbildung 6.24 sind diese Signale durch blaue gestrichelte Linien markiert. Außerdem ist ab 0.6 Äquivalenten Rezeptor ein zusätzliches Signal bei  $-546$  ppm zu erkennen. Dabei handelt es sich nicht um Pentavanadat, obwohl die Signallage nur leicht abweicht, da das zweite Signal bei  $-613$  ppm ab einer Rezeptormenge von 0.8 Äquivalenten nicht mehr nachzuweisen ist. Gleichzeitig verschwindet auch das breite Signal bei  $-540$  ppm. Die mit steigendem Rezeptoranteil verschwindenden Signale sind durch rote gepunktete Linien hervorgehoben.



**Abb. 6.24:** Mit der Zugabe von Rezeptor **105** $\alpha$  zu Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton kommt es im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu geringen Veränderungen. Bei zwei Messpunkten (0.4 und 1.0 Äquivalente Rezeptor) sind weit hochfeldverschobene Signale zu erkennen, die nicht zugeordnet werden können.



Zuletzt fällt auf, dass in der Probe mit 0.4 Äquivalenten Rezeptor deutliche Signale bei  $-660$  ppm,  $-677$  ppm und  $-681$  ppm auftreten. Auch in der Probe mit 1.0 Äquivalenten Rezeptor sind bei ähnlicher chemischer Verschiebung breite Signale zu erkennen. Durch welche Vanadiumspezies diese Signale hervorgerufen werden, kann nicht bestimmt werden. Die Hochfeldverschiebung ist deutlich größer als bei sämtlichen Vanadaten, die aus der Literatur bekannt sind.

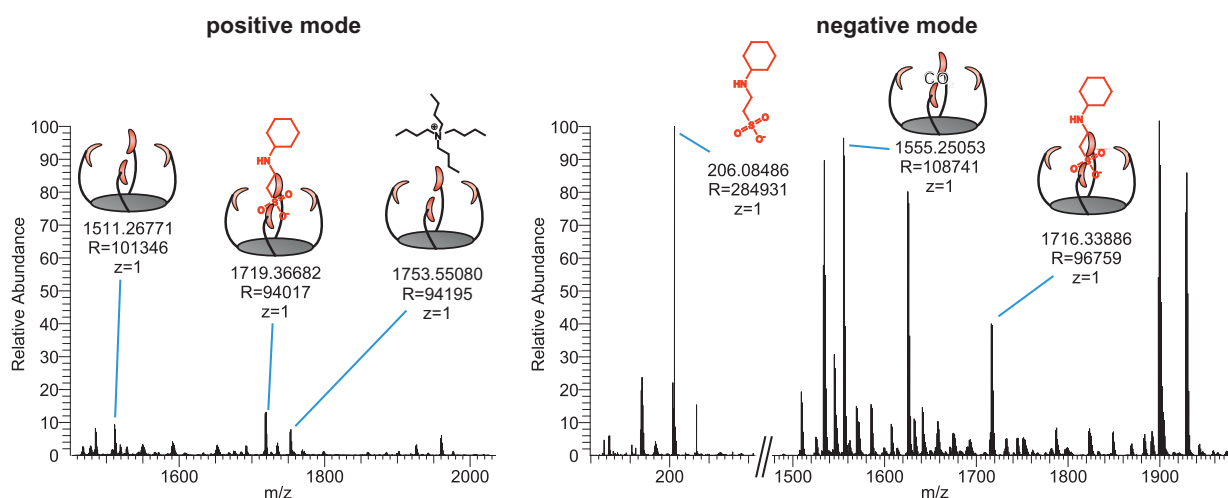


Proben 0.2 Äq bis 1.4 Äq: c (Vanadat) = 1.5 mM, c (Rezeptor) = 0.3 bis 2.1 mM,  
 c (CHES) = 20 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 20 mM  
 Rezeptor ohne Vanadat: c (Vanadat) = 0.0 mM, c (Rezeptor) = 1.5 mM,  
 c (CHES) = 20 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 20 mM  
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K)

**Abb. 6.25:** In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Messreihe in Aceton sind nur geringe Unterschiede auszumachen. Die Signale sind jedoch wesentlich unschärfer als im Spektrum von Rezeptor **105α** ohne die Zugabe von Vanadat und Puffer CHES (unterstes Spektrum).

Auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Messreihe sind nur geringe Veränderungen zu erkennen. Das rote Spektrum in Abbildung 6.25 zeigt das Vergleichsspektrum des Rezeptors **105α** ohne Vanadat. Liegen

Porphyrin **105** $\alpha$  und Vanadat gemeinsam vor, sind kaum Unterschiede im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auszumachen. Die insgesamt nur geringen Veränderungen deuten darauf hin, dass es in Aceton nur zu schwachen Wechselwirkungen zwischen Rezeptor **105** $\alpha$  und Vanadat kommt. Auch hier fällt jedoch auf, dass es zu einer Signalaufspaltung im Vergleich zu Rezeptor **105** $\alpha$  in Aceton ohne Puffer (unterstes Spektrum) kommt. Eine Interaktion zwischen Puffer CHES und Rezeptor **105** $\alpha$  ist naheliegend. Um einen weiteren Einblick in die vorliegenden Spezies zu erlangen, wurde die Probe mit 0.8 Äquivalenten Rezeptor massenspektrometrisch (ESI-MS) untersucht. Durch die Messung im *positive mode* und *negative mode* können der leere Rezeptor **105** $\alpha$  (*positive*:  $m/z = 1511.26771$ , berechnet:  $[\text{M} + \text{H}^+] = 1511.25794$ ,  $\text{diff} = 6.5$  ppm) und der Rezeptor **105** $\alpha$  mit einem gebundenen Puffer CHES (*positive*:  $m/z = 1719.36682$ , berechnet:  $[\text{M} + \text{CHES} + \text{H}^+] = 1719.35421$ ,  $\text{diff} = 7.3$  ppm, *negative*:  $m/z = 1716.33886$ , berechnet:  $[\text{M} + \text{CHES}^-] = 1716.33630$ ,  $\text{diff} = 1.5$  ppm) nachgewiesen werden. Auch ein an den Rezeptor gebundenes Tetrabutylammoniumion (*positive*:  $m/z = 1753.55080$ , berechnet:  $[\text{M} + \text{TBA}^+] = 1753.53824$ ,  $\text{diff} = 7.1$  ppm) und der Puffer CHES (*negative*:  $m/z = 206.08486$ , berechnet:  $[\text{CHES}^-] = 206.08564$ ,  $\text{diff} = -3.8$  ppm) können zugeordnet werden. Außerdem scheint der Rezeptor **105** $\alpha$  Kohlenstoffdioxid aus der Luft zu binden. Ein entsprechender Komplex kann im *negative mode* nachgewiesen werden ( $m/z = 1555.25053$ , berechnet:  $[\text{M} + \text{CO}_2 + \text{e}^-] = 1555.24385$ ,  $\text{diff} = 4.3$  ppm).



**Abb. 6.26:** Im ESI-Massenspektrum des Messpunktes mit 0.8 Äquivalenten Rezeptor **105** $\alpha$  können nicht alle Massen zugeordnet werden. Die bekannten Massen werden durch das Porphyrin und daran gebundenen Puffer verursacht. An das Porphyrin gebundenes Vanadat kann nicht beobachtet werden.

In keinem Spektrum kann eine an den Rezeptor **105** $\alpha$  gebundene Vanadatspezies detektiert werden. Es ist nicht klar, ob das Vanadat nicht gebunden wird oder ob der Komplex lediglich nicht stabil genug ist, um gemeinsam ionisiert zu werden.

Um auszuschließen, dass die Interaktion mit dem Puffer CHES die Einlagerung von Vanadat stört, wurde eine weitere Probe mittels ESI-MS untersucht. Hierbei wurde Rezeptor **105** $\alpha$  ohne die Zugabe eines Puffers mit TBA-Vanadat gemischt und in Aceton gelöst. Auch hierbei konnte keine an den

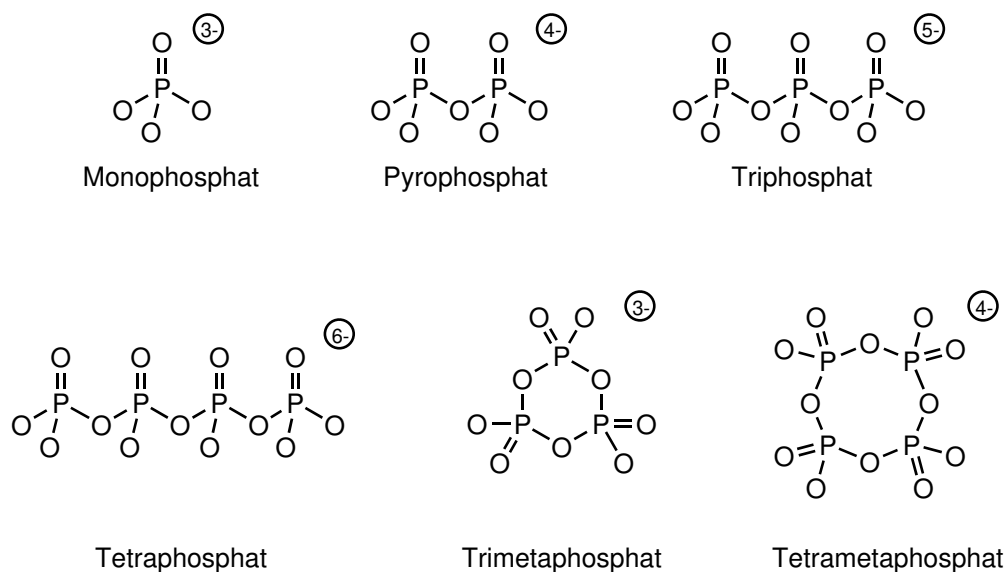
Rezeptor gebundene Vanadatspezies nachgewiesen werden. Lediglich der leere Rezeptor (*positive*:  $m/z = 1511.25487$ , berechnet:  $[M + H^+] = 1511.25794$ ,  $\text{diff} = -2.0 \text{ ppm}$ ), das Tetrabutylammoniumion (*positive*:  $m/z = 242.28427$ , berechnet:  $[TBA^+] = 242.28423$ ,  $\text{diff} = 0.1 \text{ ppm}$ ) sowie Rezeptor **105 $\alpha$**  mit einem Molekül Kohlenstoffdioxid ( $m/z = 1555.25053$ , berechnet:  $[M + CO_2 + e^-] = 1555.25078$ ,  $\text{diff} = 4.5 \text{ ppm}$ ) konnten detektiert werden. Auch über eine Untersuchung mittels APCI-MS (*atmospheric pressure chemical ionization*, chemische Ionisation bei Atmosphärendruck) konnte in den Proben keine an den Rezeptor gebundene Vanadatspezies nachgewiesen werden.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen beider Rezeptoren **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  mit Vanadat deuten auf eine Interaktion zwischen den harnstoffsubstituierten Porphyrinen und den Oxoanionen hin. Es ist anzunehmen, dass es zur Ausbildung eines 1 : 1 Komplexes mit Monovanadat kommt. Bisher konnte diese These jedoch nicht durch weitere spektroskopische Methoden belegt werden. Eine Kondensation zu Oligovanadat innerhalb der Bindetasche ist unwahrscheinlich, jedoch aufgrund der bisherigen Datenlage auch nicht vollständig auszuschließen.

Da Phosphate im Vergleich zu den Vanadaten nicht miteinander im Gleichgewicht stehen, ist für eine Kondensation eine höhere Energiebarriere zu überwinden. Allerdings sollten sich aus dem gleichen Grund die langlebigen Kondensationsprodukte eindeutig nachweisen lassen. Nachdem eine Oxoanionen-kondensation durch die Titrationsexperimente mit Vanadat nicht ausgeschlossen werden kann, sollte daher untersucht werden, ob die Rezeptoren **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  in der Lage sind, Phosphat zu binden und gegebenenfalls auch zu kondensieren. Dazu sollen im Folgenden zunächst die unterschiedlichen Phosphatspezies betrachtet werden.

## 6.5 Das Phosphatsystem

Neben Monophosphat ( $PO_4^{3-}$ ) sind unterschiedliche Oligophosphate bekannt. Pyrophosphat (Diphosphat,  $P_2O_7^{4-}$ ) ist strukturanalog zu Divanadat ( $V_2O_7^{4-}$ ). Liegen im Vanadatgleichgewicht bevorzugt cyclische Oligomere vor, so sind bei den Phosphaten sowohl lineare als auch cyclische Oligomere bekannt. Cyclische Phosphate werden auch Metaphosphate genannt, während lineare Phosphate als Polyphosphate bezeichnet werden. Auch verzweigte Phosphate sind bekannt. Im Gegensatz zu Vanadat liegt Phosphat mit seinen Oligomeren nicht im Gleichgewicht vor.<sup>[52,205,206]</sup> Abbildung 6.27 zeigt die Phosphatspezies, deren Eigenschaften am besten untersucht sind.



**Abb. 6.27:** Die bestuntersuchten Phosphate sind Monophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Pyrophosphat ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), lineares Tri- und Tetraphosphat ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ) sowie cyclisches Tri- und Tetraphosphat ( $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ).

Aufgrund seines Kernspins von  $I = 1/2$  ist der Phosphorkern für die NMR-Spektroskopie geeignet. Seit den 1950er Jahren werden Phosphorverbindungen NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>[207,208]</sup> Mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 % und einem gyromagnetischen Verhältnis von  $\gamma = 10.841 \times 10^7$  rad/Ts zeigt der  $^{31}\text{P}$ -Kern eine moderate Empfindlichkeit. Die Signallage phosphorhaltiger Verbindungen deckt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einen Bereich von mehreren hundert ppm ab. Markiert weißer Phosphor mit einer chemischen Verschiebung von  $-488$  ppm das Ende der Skala in Richtung Hochfeld, liegen Phosphorhalogenide und Phosphane dagegen bei einer Verschiebung von mehr als 200 ppm ( $\delta = 218$  ppm für  $\text{PCl}_3$ ,  $\delta = 249$  ppm für  $\text{PH}_3$ ). Phosphinliganden in Metallkomplexen können noch weiter in Richtung Tieffeld verschoben liegen. Als externer Standard wird üblicherweise 85 %ige wässrige Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\delta = 0.0$  ppm verwendet.<sup>[56,209]</sup>

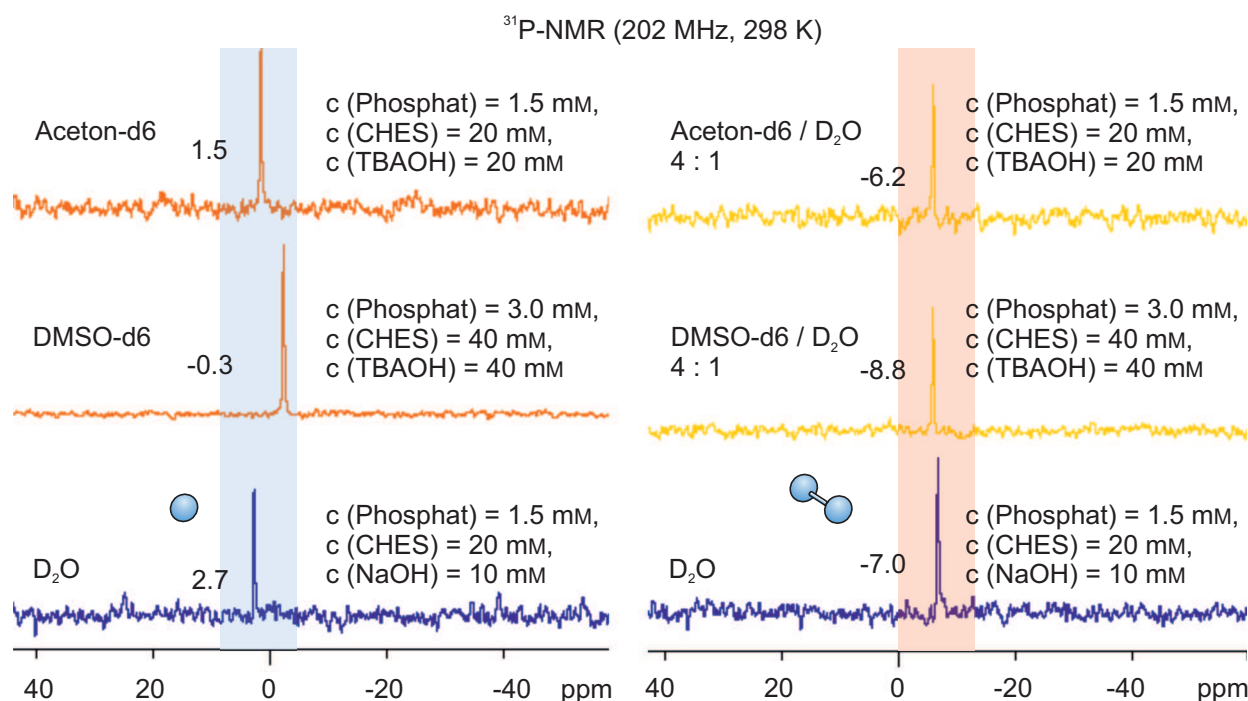
Die in Abbildung 6.27 dargestellten Phosphate liegen in einem schmalen Bereich der NMR-Skala zwischen ca. 10 ppm und  $-25$  ppm.<sup>[208,210]</sup> Monophosphat zeigt eine pH-Wert-abhängige chemische Verschiebung je nach Protonierungsgrad zwischen 0 ppm für  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im sauren Milieu und 6 ppm für  $\text{PO}_4^{3-}$  im basischen Milieu. Lineare Phosphate zeigen unterschiedliche Signale für die End- und Mittelgruppen. Die Signallage endständiger Phosphoratome zeigt eine pH-Wert-Abhängigkeit zwischen  $-11$  ppm bei niedrigen pH-Werten und  $-4$  ppm bei hohen pH-Werten. Die mittleren Phosphoratome in Polyphosphaten zeigen eine geringere pH-Wert-Abhängigkeit und liegen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwischen  $-22$  ppm und  $-19$  ppm. Metaphosphate zeigen im NMR-Spektrum keine pH-Wert-Abhängigkeit. Cyclotetraphosphat liegt bei  $-23$  ppm, Cyclotriphosphat bei  $-21$  ppm. Alle diese Angaben beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel.

Da über die Signallage der einzelnen Phosphatspezies in organischen Lösungsmitteln nur wenige Informationen vorliegen, sollte diese zunächst überprüft werden, bevor NMR-Titrations mit den beiden Rezeptoren **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  an Phosphat durchgeführt wurden. Neben Monophosphat wurden auch Py-

rophosphat und Tetrametaphosphat in verschiedenen Lösungsmittelgemischen NMR-spektroskopisch untersucht, da diese Phosphatspezies an einer potentiellen Kondensation durch Zugabe der Assembler **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  beteiligt sind.

Abbildung 6.28 (links) zeigt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Tetrabutylammoniumphosphat ( $\text{TBA-H}_2\text{PO}_4$ ) in Wasser, DMSO und Aceton. Das Lösungsmittel hat keinen großen Einfluss auf die Signallage des Monophosphats. In 100 % Wasser liegt das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.7 ppm. Dies stimmt mit Literaturwerten überein.<sup>[210]</sup> In DMSO kommt es zu einer Verschiebung des Signals auf  $-0.3$  ppm, in Aceton liegt Monophosphat bei 1.5 ppm.

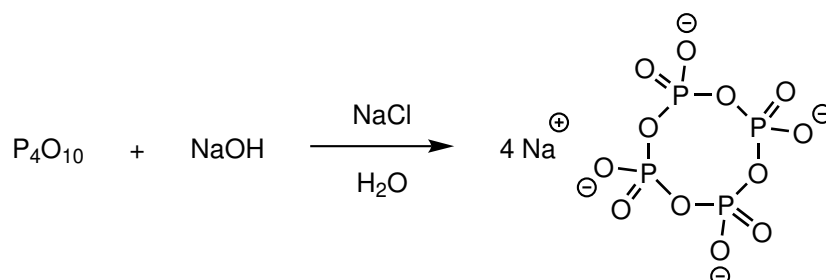
Auch die Messung von Dinatriumpyrophosphat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) in DMSO und Aceton zeigt nur einen geringen Einfluss des Lösungsmittels auf die Signallage im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, Abbildung 6.28 (rechts). Aufgrund der geringen Löslichkeit des Natriumsalzes in organischen Lösungsmitteln konnte keine Messung in reinem DMSO bzw. Aceton durchgeführt werden.



**Abb. 6.28:** Die Signallage von Monophosphat ( $\text{TBA-H}_2\text{PO}_4$ , links, blau hinterlegt) und Diphosphat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , rechts, rot hinterlegt) verändert sich nur geringfügig mit der Zugabe von DMSO und Aceton. Die farbige Hinterlegung der unterschiedlichen Phosphatspezies wird im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten.

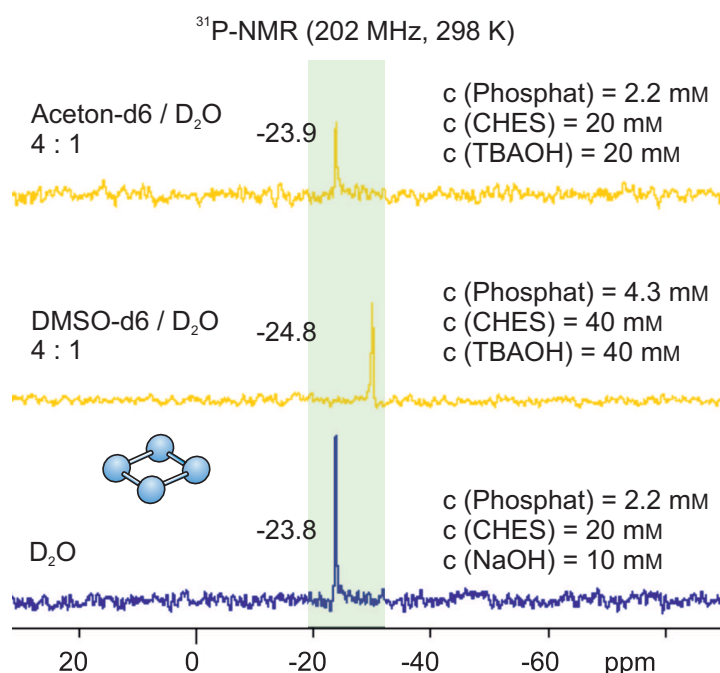
Da Cyclotetraphosphat nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es nach BELL *et al.* aus Phosphor-pentaoxid und Natriumhydroxid unter Zugabe von Natriumchlorid synthetisiert.<sup>[211]</sup> Als Lösungsmittel wurde Wasser verwendet. Dabei wurde eine Rohausbeute von ca. 50 % erzielt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnten neben dem Hauptprodukt Tetrametaphosphat auch Mono- und Diphosphat sowie weitere lineare Phosphate nachgewiesen werden. Um die letzten Verunreinigungen zu entfernen, wurde ein Teil des Rohproduktes weiter gereinigt. Dafür wurde eine gesättigte wässrige Lösung über

Natriumhydroxid im Exsikkator gelagert und unter vermindertem Druck auf das halbe Volumen eingengt. Der daraufhin abfiltrierte Feststoff zeigte keine Verunreinigungen mehr im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.



**Abb. 6.29:** Natriumcyclotetraphosphat wurde nach einer Vorschrift von BELL *et al.* aus Phosphorpen-taoxid und Natriumhydroxid erhalten.<sup>[211]</sup>

Auch Cyclotetraphosphat wurde in DMSO und Aceton untersucht, um die Signallage in diesen Lösungsmitteln zu bestimmen. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels hat kaum Einfluss auf die Signallage im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.



**Abb. 6.30:** Durch Zugabe von DMSO bzw. Aceton ändert sich die Signallage von Cyclotetraphosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , grün hinterlegt) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kaum.

Nachdem die Signallage von Mono-, Di- und Tetrametaphosphat in DMSO und Aceton bekannt waren, sollte mit Hilfe von NMR-Titrationen der beiden Rezeptoren  $96\alpha$  und  $105\alpha$  das Komplexierungsverhalten der Harnstoffbindestellen gegenüber Phosphat untersucht werden. Durch die Verwendung des organisch löslichen Tetrabutylammoniumphosphats ( $\text{TBA-H}_2\text{PO}_4$ ) kann dabei auf die Zugabe von Wasser verzichtet werden. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte ist in Kapitel 9.9 angegeben.

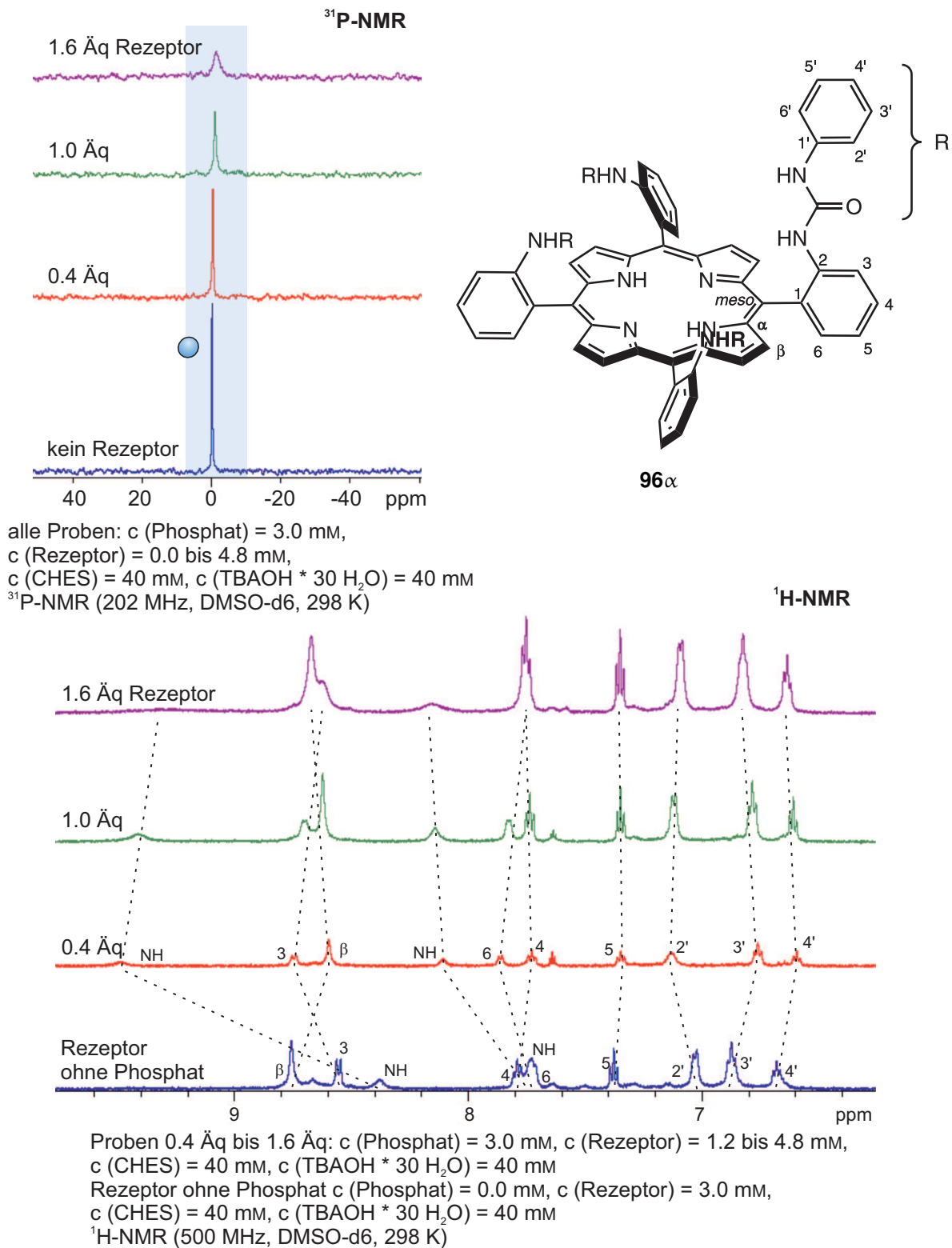
## 6.6 $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Phenylharnstoff-Rezeptors $96\alpha$

Es ist bereits bekannt, dass der Phenylharnstoff-Rezeptor  $96\alpha$  in der Lage ist, Monophosphat zu binden.<sup>[183]</sup> Ob es auch zu einer Kondensation innerhalb der Bindetasche kommt, sollte anhand einer NMR-Titration untersucht werden. Alle Proben enthielten weiterhin die gleiche Konzentration an Puffer (CHES) und Base (TBAOH), um einen Einfluss der Protonenkonzentration auszuschließen und eine Vergleichbarkeit mit den Messreihen mit Vanadat zu gewährleisten.

### 6.6.1 Tetrabutylammoniumphosphat und Assembler $96\alpha$ in DMSO

Für die Untersuchung der Interaktion zwischen Rezeptor  $96\alpha$  und Monophosphat wurden unterschiedliche Mengen an Porphyrin  $96\alpha$  zu einer Lösung von Tetrabutylammoniumphosphat ( $\text{TBA-H}_2\text{PO}_4$ ) in  $\text{DMSO-d}_6$  gegeben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist mit zunehmender Menge an Porphyrin  $96\alpha$  nur eine geringe Veränderung zu erkennen (Abbildung 6.31). Ohne Rezeptor liegt das Signal des Monophosphats bei einer chemischen Verschiebung von  $-0.2$  ppm. Dies stimmt mit der erwarteten Signallage für Monophosphat in DMSO überein. Mit steigender Menge an Porphyrin  $96\alpha$  kommt es zu einer Verbreiterung des Signals und einer leichten Hochfeldverschiebung auf  $-1.4$  ppm. Wie die Vanadate unterliegen auch die Phosphate einer Hochfeldverschiebung, je höher ihr Protonierungsgrad ist, sodass die leichte Hochfeldverschiebung als eine Protonierung bzw. die Ausbildung von Wasserstoffbrücken interpretiert werden kann.<sup>[210]</sup> Im Vergleich zur Messung mit Vanadat (S. 90) ist die Hochfeldverschiebung jedoch wesentlich geringer. Auch die Verbreiterung des Signals gibt einen Hinweis auf eine mögliche Bindung an den Rezeptor. Da jedoch keine zusätzlichen Signale zu erkennen sind, kann eine Phosphatkondensation innerhalb der Bindetasche des Rezeptors  $96\alpha$  ausgeschlossen werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist im Gegensatz zur Messreihe mit Vanadat kein zusätzlicher Signalsatz zu erkennen, jedoch unterliegen alle Signale einer Verschiebung. Dies spricht für ein schnelles Gleichgewicht zwischen Phosphat und Rezeptor im Vergleich zur NMR-Zeitskala. Die größte Verschiebung kann bei den Protonen der Harnstoffgruppe beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Harnstoffgruppen entscheidend an der Bindung beteiligt sind.



**Abb. 6.31:** Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kommt es durch Zugabe des Rezeptors **96α** zu einer leichten Hochfeldverschiebung und Verbreiterung des Signals des Monophosphats. Auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kommt es zu einer Verschiebung aller Signale des Rezeptors **96α**. Die Harnstoffprotonen sind am stärksten beeinflusst.



Die Verschiebung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie die leichte Veränderung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum deuten auf eine Bindung zwischen Monophosphat und Rezeptor **96 $\alpha$**  hin. Die vorangegangenen Untersuchungen von JAGESSAR *et al.* legen die Bildung eines 1 : 1 Komplexes nahe.<sup>[183]</sup> Eine Kondensation zu Oligophosphaten wird nicht beobachtet.

## 6.7 $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Pentafluorphenylharnstoff-Rezeptors **105 $\alpha$**

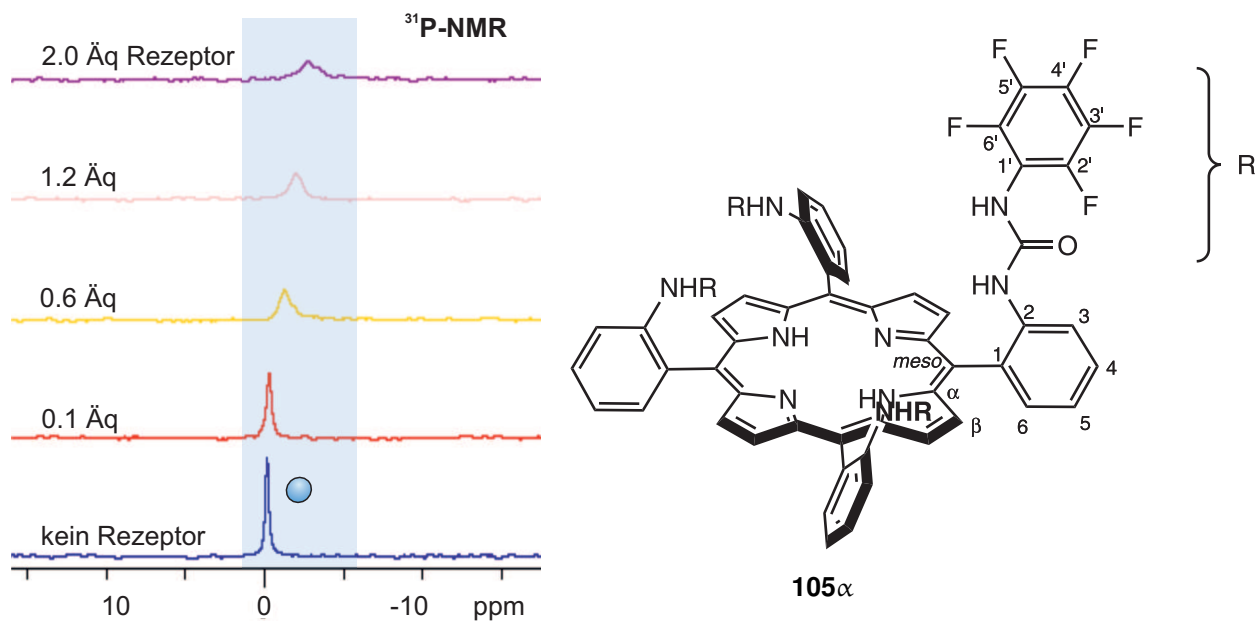
Durch die elektronenziehenden Pentafluorphenylsubstituenten sollten sich zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Monophosphat stärkere Wasserstoffbrücken ausbilden. Dies könnte bereits für eine ausreichende Aktivierung für die Kondensation zu Oligophosphat sorgen. Daher sollte die Titration mit Tetrabutylammoniumphosphat mit dem pentafluorphenylsubstituierten Rezeptor wiederholt werden. Zum Vergleich mit dem Stammsystem **96 $\alpha$**  sollte der fluoridierte Rezeptor **105 $\alpha$**  zunächst in DMSO untersucht werden. Aufgrund der besseren Löslichkeit sollte die Messreihe anschließend auch in Aceton durchgeführt werden.

### 6.7.1 Tetrabutylammoniummonophosphat und Assembler **105 $\alpha$** in DMSO

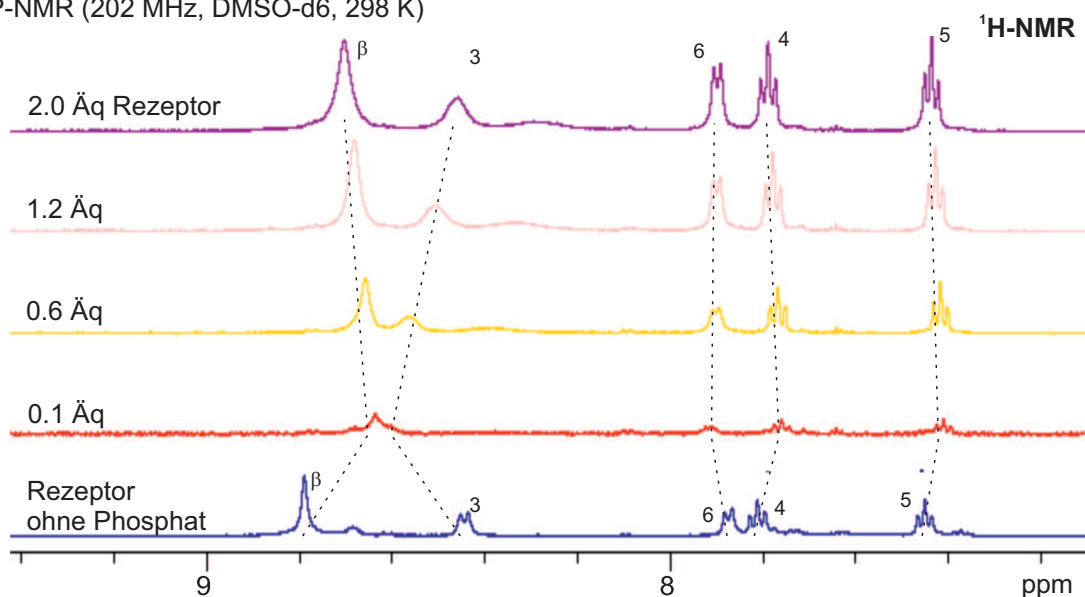
Auch bei der Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu einer Lösung von Monophosphat in DMSO kann eine Veränderung in den NMR-Spektren beobachtet werden. Das Signal für Monophosphat unterliegt einer Verbreiterung und einer Verschiebung von  $-0.2$  ppm nach  $-2.8$  ppm mit steigender Menge Porphyrin **105 $\alpha$**  (Abbildung 6.32). Wie beim nicht-fluorierten Stammsystem **96 $\alpha$**  ist dieses Verhalten ein Hinweis auf eine Interaktion zwischen Oxoanion und Porphyrin. Diese leichte Hochfeldverschiebung kann als eine Protonierung oder die Ausbildung von Wasserstoffbrücken interpretiert werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann auch hier eine Verschiebung aller Signale detektiert werden. Es findet ein schneller Austausch zwischen Porphyrin und Phosphat statt. Die Harnstoffprotonen sind nicht zu erkennen. Das Signal für das Proton in *ortho*-Position zur Bindestelle (*H*-3 in Abbildung 6.32) unterliegt der stärksten Verschiebung. Auch die Lage der Pyrrolprotonen (*H*- $\beta$ ) wird durch die Zugabe von Monophosphat stark beeinflusst. Eine Bindung an die Harnstoffgruppen kann daher auch in diesem System angenommen werden.

6 | Spektroskopische Untersuchung der Oxoanionenkondensation



alle Proben: c (Phosphat) = 3.0 mM,  
c (Rezeptor) = 0.0 bis 6.0 mM,  
c (CHES) = 40 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM  
<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K)

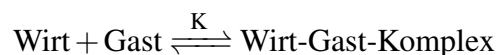


Proben 0.1 bis 2.0 Äq: c (Phosphat) = 3.0 mM, c (Rezeptor) = 0.3 bis 6.0 mM,  
c (CHES) = 40 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM  
Rezeptor ohne Phosphat: c (Phosphat) = 0.0 mM, c (Rezeptor) = 3.0 mM,  
c (CHES) = 40 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM  
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K)

**Abb. 6.32:** Mit der Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu Monophosphat kann im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur eine geringe Veränderung beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kommt es mit der Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu einer Monophosphatlösung zu einer Verschiebung aller Signale.

Durch einen Job-Plot konnte die Stöchiometrie von etwa 1 : 1 bestätigt werden, siehe Kapitel 9.9, Abbildung 9.5. Die maximale Änderung der chemischen Verschiebung kann bei einem Verhältnis von 4 : 6 (Phosphat : Porphyrin) beobachtet werden. Die leichte Abweichung des Maximums vom erwarteten

teten 1 : 1 Komplex kann durch die Einwaage- und Pipettierfehler bei der Probenpräparation sowie Ablesefehler im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklärt werden. Ausgehend von den erhaltenen Titrationsdaten wurde die Assoziationskonstante  $K$  zwischen Rezeptor **105** $\alpha$  (Wirt) und Monophosphat (Gast) bestimmt. Dafür wurden folgende Gleichungen für 1 : 1 Komplexe zu Grunde gelegt:



und

$$K = \frac{[\text{WG}]}{[\text{W}] \cdot [\text{G}]}$$

mit  $[\text{WG}]$  = Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes im Gleichgewicht,  $[\text{W}]$  = Konzentration des Wirts im Gleichgewicht und  $[\text{G}]$  = Konzentration des Gastes im Gleichgewicht.

Um die Assoziationskonstante zu bestimmen, muss demnach eine Gleichung mit mehreren Unbekannten, den vorliegenden Konzentrationen im Gleichgewicht, gelöst werden. Dafür können die Veränderungen der chemischen Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum herangezogen werden, da auch diese von der Konzentration der einzelnen Spezies im Gleichgewicht abhängt.

Findet zwischen Wirt und Gast ein schneller Austausch (relativ zur NMR-Zeitskala) statt, können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Wirt und Wirt-Gast-Komplex nicht unterschieden werden. Nur ein Signalsatz wird beobachtet, dessen chemische Verschiebung durch die gewichtet gemittelten chemischen Verschiebungen dieser beiden Spezies hervorgerufen wird:

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{\delta_{\text{W}} \cdot [\text{W}] + \delta_{\text{WG}} \cdot [\text{WG}]}{[\text{W}]_{\text{total}}}$$

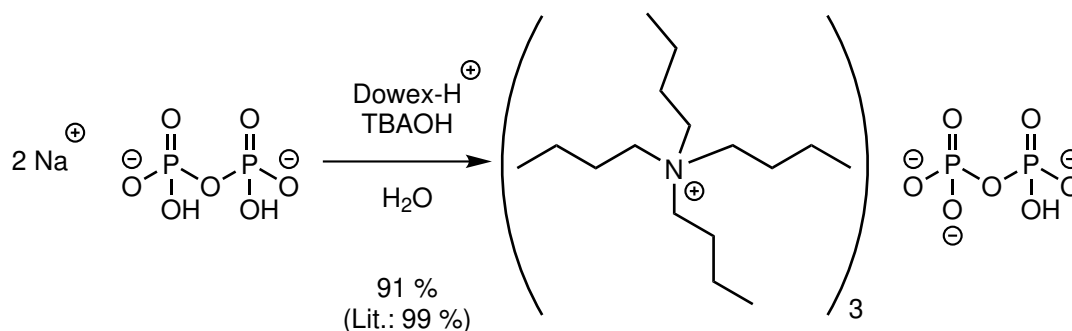
mit  $\delta_{\text{obs}}$  = beobachtete chemische Verschiebung,  $\delta_{\text{W}}$  = chemische Verschiebung des Wirts (Porphyrin **105** $\alpha$ ),  $\delta_{\text{WG}}$  = chemische Verschiebung des Wirt-Gast-Komplexes (Porphyrin **105** $\alpha$  mit einem gebundenen Monophosphat),  $[\text{W}]$  = Konzentration des Wirts im Gleichgewicht,  $[\text{WG}]$  = Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes im Gleichgewicht,  $[\text{W}]_{\text{total}}$  = Gesamtkonzentration des Wirts.

Die numerische Lösung des so aufgestellten Gleichungssystems erfolgte über das von DEL PIERO *et al.* entwickelte *Equilibrium Speciation Tool* (EST), ein Add-In für *Microsoft Excel*.<sup>[212]</sup> Für die Berechnung wurde die chemische Verschiebung vier verschiedener Porphyrinsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verwendet. Anhand der oben angegebenen Gleichung für die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  und geschätzten Startwerten für die Assoziationskonstante  $K$  und die chemische Verschiebung des Wirt-Gast-Komplexes  $\delta_{\text{WG}}$  wurde ein Ausgangspunkt für die Berechnung ermittelt. Durch das EST wurde auf diesem Weg die Gleichgewichtsverteilung bestimmt. Mithilfe des *Solver* Add-Ins für *Microsoft Excel* wurde daraufhin das Gleichungssystem gelöst, sodass die Summe der Fehlerquadrate zwischen den theoretisch berechneten chemischen Verschiebungen und den beobachteten chemischen Verschiebungen möglichst gering ist. Die zugrunde liegenden Messdaten sind in Kapitel 9.9 auf den Seiten 206 bis 209 hinterlegt. Die ermittelte Assoziationskonstante in DMSO beträgt  $2.2 \pm 0.8 \times 10^3 \text{ L/mol}$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten

für die von JAGESAR *et al.* untersuchten Systeme. Der phenylsubstituierte Rezeptor **96α** hat eine Assoziationskonstante zu Monophosphat von 400 L/mol, das *p*-fluorphenylsubstituierte Derivat von  $1.4 \times 10^3$  L/mol.<sup>[183]</sup> Diese Werte beziehen sich auf ein DMSO-Wasser-Gemisch (88 : 12). Durch die Einführung von elektronenziehenden Fluorsubstituenten wird die Assoziation zu Phosphat vergrößert.

### 6.7.2 Tetrabutylammoniumdiphosphat und Assembler **105α** in DMSO

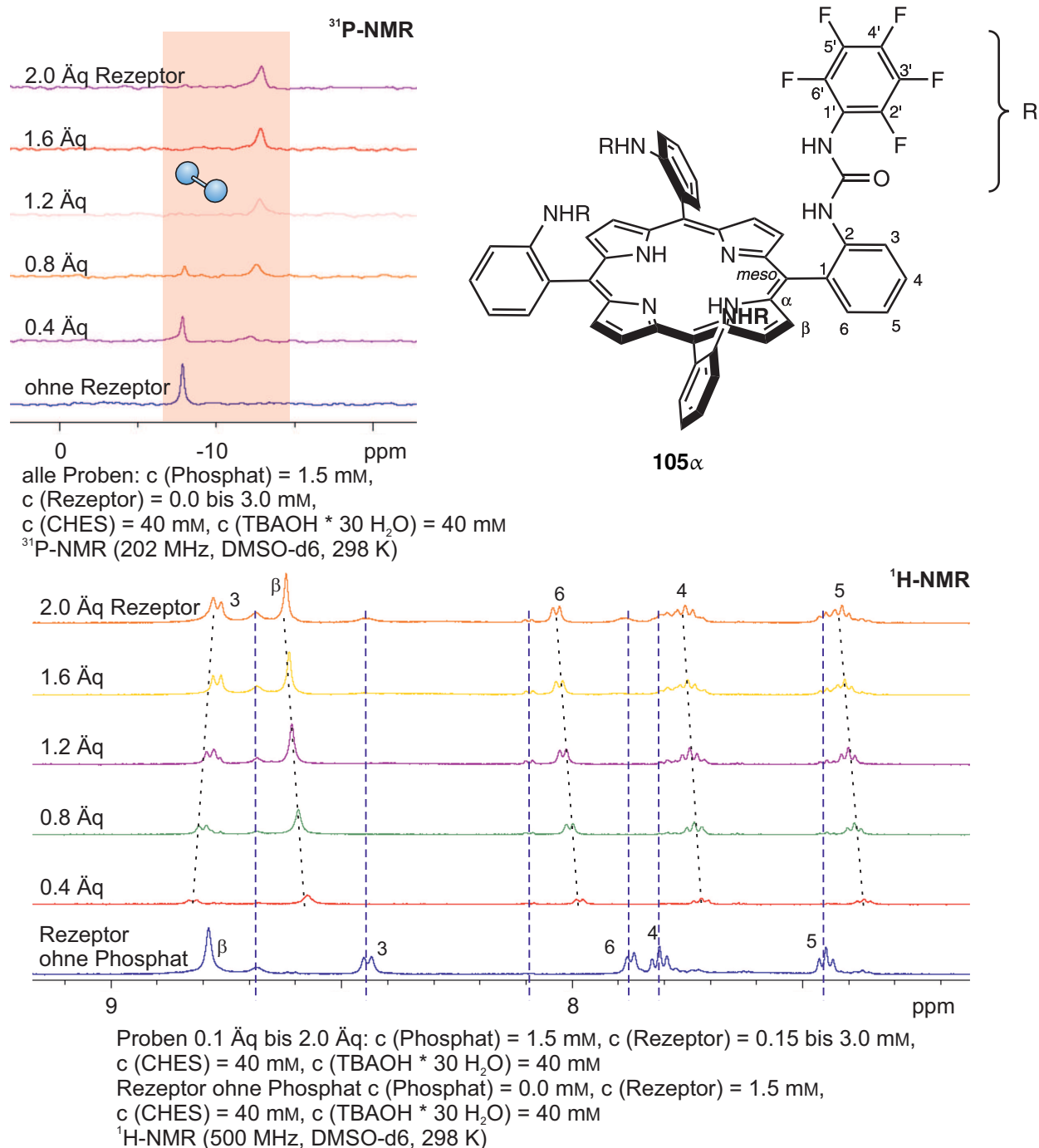
Um herauszufinden, ob auch Oligophosphate durch den Rezeptor **105α** gebunden werden können, Voraussetzung für eine Kondensation innerhalb der Bindetasche, sollten die oben genannten Titrationsexperimente mit Tetrabutylammoniumdiphosphat wiederholt werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des kommerziell erhältlichen TBA-Diphosphats zeigt jedoch eine Verunreinigung durch ca. 10 % Monophosphat. Um die Titrationsreihe ohne diese Verunreinigung durchführen zu können, wurde TBA-Diphosphat nach einer Vorschrift von OBERHAUSER *et al.* aus Natriumpyrophosphat und Tetrabutylammoniumhydroxid dargestellt.<sup>[213]</sup> Der Austausch der Natriumionen erfolgte zunächst an dem Ionentauscher Dowex 50X8 (H<sup>+</sup>-Form). Anschließend wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid das TBA-Salz erhalten. Die Ausbeute betrug hierbei 91 %.



**Abb. 6.33:** Mithilfe eines Ionentauschers wurde Tetrabutylammoniumpyrophosphat aus dem Natriumsalz nach einer Vorschrift von OBERHAUSER *et al.* erhalten.<sup>[213]</sup>

Die Titrationsreihe wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Messreihe mit Monophosphat, jedoch bei halber Konzentration an Rezeptor **105α** und Diphosphat. Auch hier wurde der Puffer CHES zugesetzt, um die Ergebnisse aller Messreihen vergleichen zu können. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte ist in Kapitel 9.9 angegeben. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen im Verlauf der Titration zwei Signale im Bereich des Diphosphats (Abbildung 6.34). Ohne Zugabe des Rezeptors **105α** ist ein Singulett bei  $-7.8$  ppm zu beobachten. Ab der Zugabe von 0.2 Äquivalenten Porphyrin ist ein zweites Singulett bei  $-12.3$  ppm zu erkennen, das im Verlauf der Titration bis zu  $-12.9$  ppm verschoben wird. Sobald mehr als ein Äquivalent Porphyrin vorliegt, ist das ursprüngliche Signal bei  $-7.8$  ppm nicht mehr zu erkennen. Die beiden Signale können durch zwei verschiedene Diphosphatspezies unterschiedlicher chemischer Umgebung erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass es sich bei dem zu höherem Feld verschobenen Signal um ein an den Rezeptor gebundenes Diphosphat handelt. Die Hochfeldverschiebung kann durch eine Abschirmung durch die

Bindestellen erklärt werden. Da zwei separate Signale beobachtet werden, scheint es sich um ein langsames Gleichgewicht zu handeln.



**Abb. 6.34:** Bei der Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu einer Diphosphatlösung kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines zweiten Signals beobachtet werden. Damit gehen Verschiebungen der Porphyrinsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einher. Mit steigender Porphyrinkonzentration tauchen auch die Signale des Rezeptors ohne Diphosphat wieder auf. Es scheinen mehrere Prozesse parallel abzulaufen.

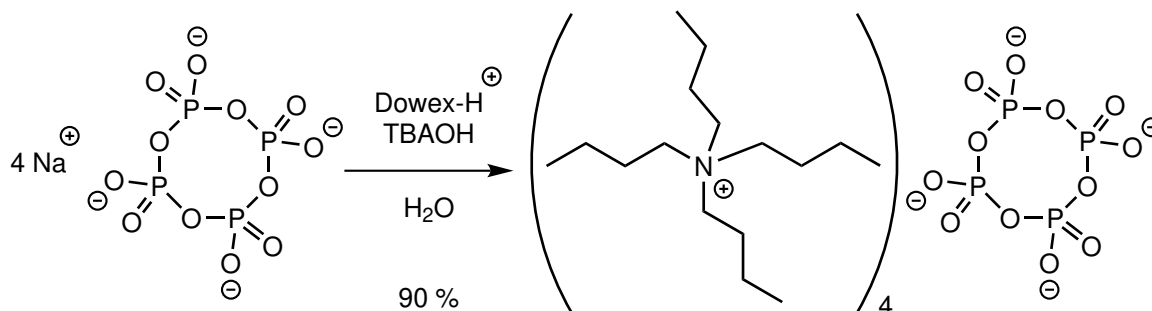
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird eine deutliche Verschiebung der Signale beobachtet, in Abbildung 6.34 durch schwarze gepunktete Linien markiert. Auch dies kann als eine Wechselwirkung zwischen Re-

zeptor **105 $\alpha$**  und Diphosphat gedeutet werden. Neben der Verschiebung der Signale sind außerdem mit zunehmender Porphyrinkonzentration auch die Signale des Porphyrins ohne Zugabe von Diphosphat wieder zu erkennen, in der Abbildung durch blaue gestrichelte Linien dargestellt. Neben dem schnellen Prozess, der zur kontinuierlichen Verschiebung der Signale führt, scheint demnach auch ein langsamer Prozess stattzufinden. Im Gleichgewicht liegen folglich mindestens drei verschiedene Porphyrinspezies vor.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Interaktion mit dem Puffer CHES. Bereits bei den vorangegangenen Messungen mit Monophosphat und Monovanadat konnte eine Wechselwirkung zwischen Porphyrin und Puffer nachgewiesen werden. Bei der Titration mit Monophosphat traten die ursprünglichen Signale jedoch nicht wieder auf, wenn mehr Rezeptor zugesetzt wurde. Dies kann durch eine größere Assoziationskonstante zu Monophosphat erklärt werden. Ist die Wechselwirkung des Rezeptors **105 $\alpha$**  zu Monophosphat sehr viel stärker als zu Diphosphat, wird in Anwesenheit von Monophosphat die Wechselwirkung mit dem Puffer so weit unterdrückt, dass die Signale für den mit Puffer besetzten Rezeptor nicht mehr nachgewiesen werden können. Der Puffer hat keinen relevanten Einfluss auf das Gleichgewicht und kann daher vernachlässigt werden. Ist die Assoziation zu Diphosphat geringer, wird die Wechselwirkung mit dem Puffer in Anwesenheit des Dimers nicht so stark unterdrückt und die Signale des Porphyrins mit gebundenem Puffer treten in der Messreihe wieder auf. Bei dem hier untersuchten Gleichgewicht kann der Puffer daher nicht vernachlässigt werden. Es liegen mehr als nur zwei Porphyrinspezies im Gleichgewicht vor. Daher kann auch die Komplexstöchiometrie nicht über einen Job-Plot bestimmt werden, da diese Methode nur für Systeme angewendet werden kann, in denen nur zwei Spezies miteinander wechselwirken. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch mit Diphosphat ein 1 : 1 Komplex gebildet wird.

### 6.7.3 Tetrabutylammoniumtetraphosphat und Assembler **105 $\alpha$** in DMSO

Zuletzt sollte auch untersucht werden, ob es in DMSO zu einer Interaktion zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Cyclotetraphosphat kommt. Hierfür wurden analog zur Vorschrift von OBERHAUSER *et al.* die Gegenionen des zuvor dargestellten Natriumsalzes (siehe S. 100) durch Tetrabutylammoniumionen ausgetauscht.<sup>[213]</sup> Erneut wurden hierbei der Ionentauscher Dowex 50X8 und wässrige Tetrabutylammoniumhydroxidlösung verwendet. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.



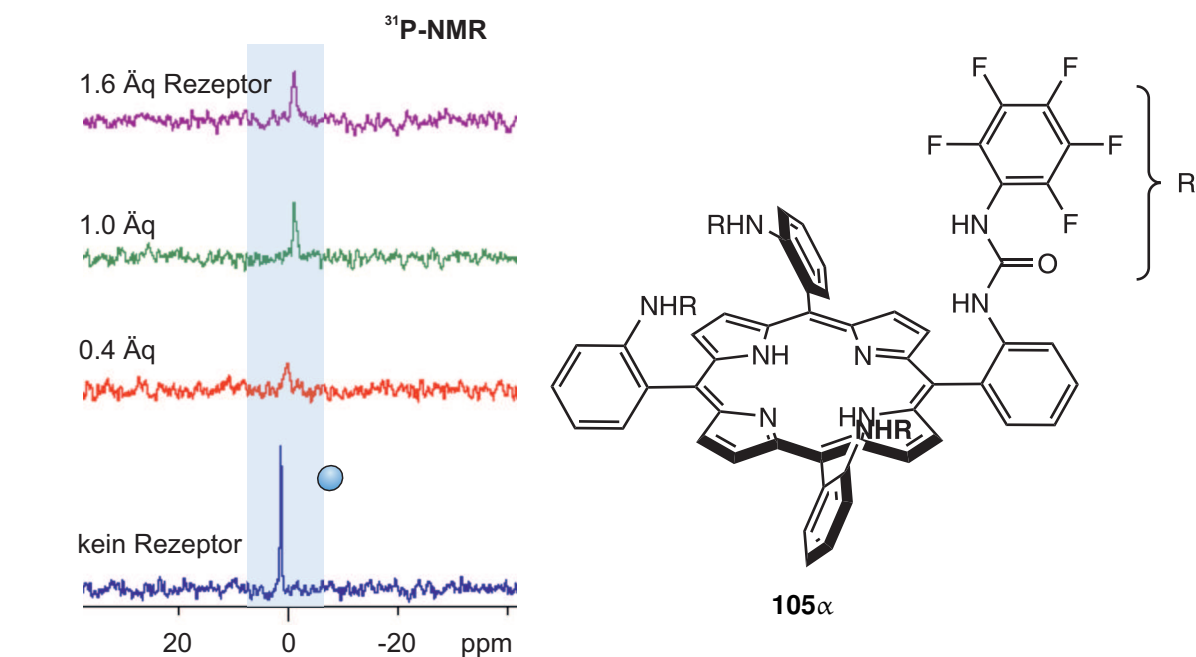
**Abb. 6.35:** Analog zur Synthese des TBA-Pyrophosphats wurde auch das Gegenion des Cyclotetraphosphats ausgetauscht.

Auch die Messreihe mit Cyclotetraphosphat und Rezeptor **105 $\alpha$**  wurde analog zu den bisherigen Titrations durchgeföhrt, die Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte kann in Kapitel 9.9 eingesehen werden. Wie bei der Messreihe mit Diphosphat sind auch hier im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrere Prozesse zu erkennen. Es kommt zu einer leichten Verschiebung der Signallage mit steigender Porphyrinkonzentration und ein zusätzlicher Signalsatz ist zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass auch in dieser Messreihe mehr als zwei Porphyrinspezies im Gleichgewicht vorliegen. Die sehr geringe Verschiebung der Signallage im Verlauf der Titration weist darauf hin, dass die Assoziation des Porphyrins **105 $\alpha$**  zu Cyclotetraphosphat noch geringer ist als zu Diphosphat. Dies kann durch den steigenden sterischen Anspruch der Oligomere erklärt werden. Monophosphat scheint von den drei untersuchten Phosphaten am Besten in die Bindetasche zu passen.

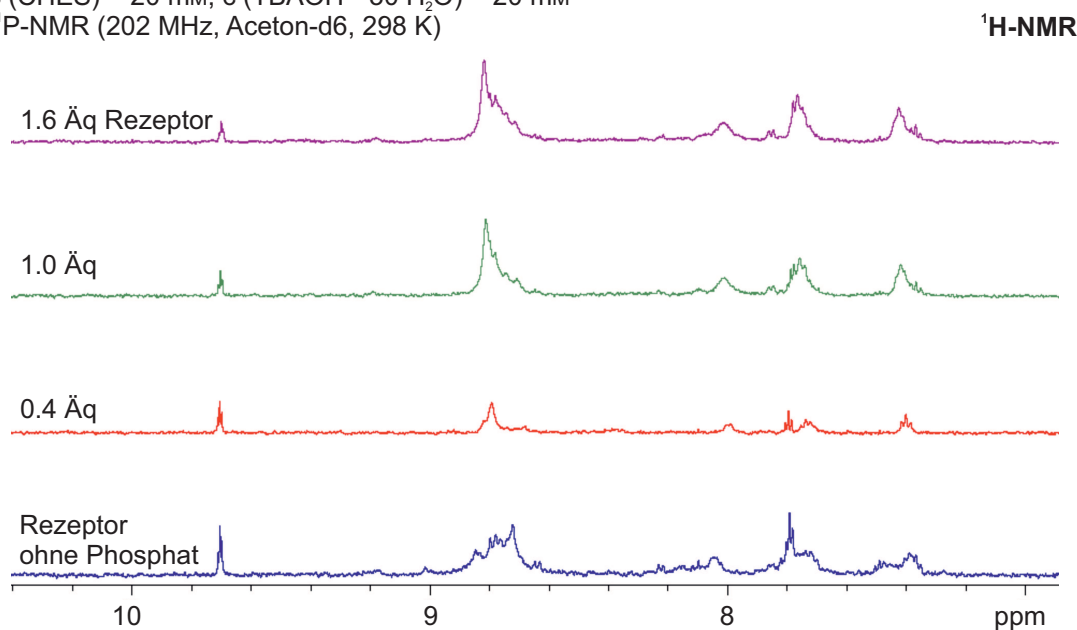
Die drei NMR-Messreihen mit Mono-, Di- und Tetraphosphat zeigen, dass der Rezeptor **105 $\alpha$**  Wechselwirkungen mit allen drei Spezies eingeht. Die Bindetasche scheint folglich groß genug zu sein, um auch Oligomere zu binden. Die Assoziation zum Monomer scheint jedoch deutlich größer zu sein als zu den beiden Oligomeren. Damit eine spontane Kondensation innerhalb der Bindetasche stattfinden kann, muss jedoch das Kondensationsprodukt stärker gebunden werden als die Monomere. Unter den untersuchten Bedingungen scheint diese Voraussetzung für eine rezeptorgesteuerte Kondensation für Rezeptor **105 $\alpha$**  nicht erfüllt zu sein.

#### 6.7.4 Tetrabutylammoniumphosphat und Assembler **105 $\alpha$** in Aceton

Aufgrund der erhöhten Löslichkeit des pentafluorphenylsubstituierten Rezeptors **105 $\alpha$**  im Gegensatz zum Stammsystem **96 $\alpha$**  wurde die NMR-Titration mit Monophosphat auch in Aceton durchgeföhrt. Die Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte ist in Kapitel 9.9 angegeben. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum wird mit steigender Zugabe an Rezeptor **105 $\alpha$**  eine leichte Verschiebung beobachtet. Das Signal für Monophosphat wandert von 1.3 ppm zu einer chemischen Verschiebung von  $-1.1$  ppm. Außerdem unterliegt es mit zunehmender Rezeptormenge einer Verbreiterung. Beides spricht für die Ausbildung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Monophosphat. Es kann keine Bildung anderer Phosphatspezies beobachtet werden.



alle Proben: c (Phosphat) = 1.5 mM,  
 c (Rezeptor) = 0.0 bis 2.4 mM,  
 c (CHES) = 20 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 20 mM  
<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K)



Proben 0.4 Äq bis 1.6 Äq: c (Phosphat) = 1.5 mM, c (Rezeptor) = 1.2 bis 4.8 mM,  
 c (CHES) = 20 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 20 mM  
 Rezeptor ohne Phosphat c (Phosphat) = 0.0 mM, c (Rezeptor) = 1.5 mM,  
 c (CHES) = 20 mM, c (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 20 mM  
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K)

**Abb. 6.36:** In Aceton kann durch die Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu einer Lösung von TBA-Monophosphat im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine geringe Verschiebung und Verbreiterung beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können leichte Veränderungen mit der Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  zu Tetrabutylammoniumphosphat beobachtet werden. Ein deutlicher Trend ist jedoch nicht zu erkennen.

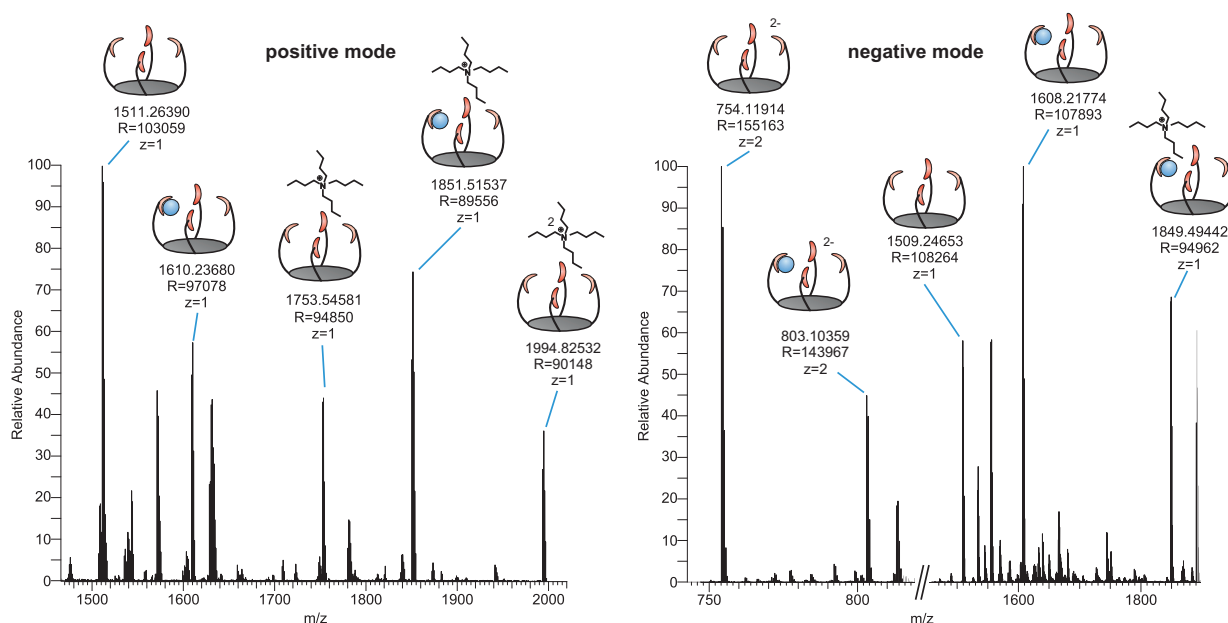


Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann eine Veränderung beobachtet werden. Es ist jedoch weder die deutliche Bildung eines zweiten Signalsatzes noch eine starke Verschiebung der Signale zu erkennen. Die Veränderungen legen jedoch nahe, dass es auch in Aceton zu einer Wechselwirkung zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Monophosphat kommt.

Da die Titrationsreihe von Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Monophosphat in Aceton keine eindeutige Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zuließ, wurden keine weiteren NMR-Titrationsen mit Diphosphat oder Tetraphosphat in Aceton durchgeführt. Durch die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ist jedoch eine massenspektrometrische Untersuchung möglich. Hierfür wurden die drei Tetrabutylammoniumsalze verwendet.

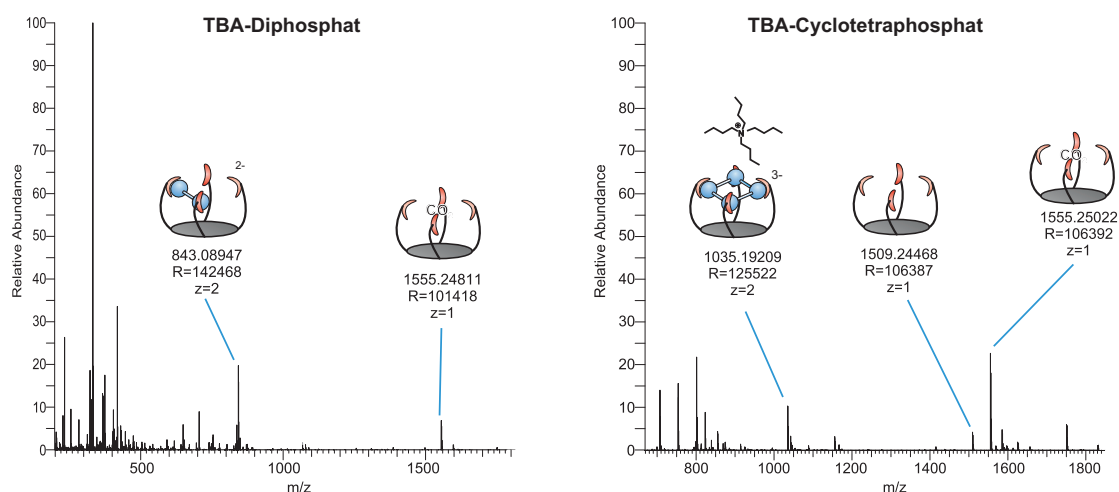
### 6.7.5 Massenspektrometrische Untersuchungen in Aceton

Eine Untersuchung der NMR-Probe mit 1.0 Äquivalenten Rezeptor **105 $\alpha$**  und TBA-Monophosphat mittels ESI-MS liefert Hinweise auf die Bildung eines 1 : 1 Komplexes. Sowohl im *positive mode* als auch im *negative mode* können Signale für den leeren Rezeptor und für den Rezeptor mit einem gebundenen Monophosphat zugeordnet werden (Abbildung 6.37). Auch Addukte aus Porphyrin **105 $\alpha$**  und dem Tetrabutylammoniumgegenion können nachgewiesen werden. Auch bei der Untersuchung einer Probe mit einem Überschuss Phosphat (0.4 Äquivalente Porphyrin) konnten keine Hinweise auf die Bildung eines Komplexes mit mehr als einem gebundenen Phosphat detektiert werden. Es ist naheliegend, dass es auch in Aceton zur Bildung eines 1 : 1 Komplexes kommt. Wie die NMR-Spektren der Messreihe liefert auch die massenspektrometrische Untersuchung keine Hinweise auf eine Kondensation zu Oligophosphaten.



**Abb. 6.37:** In den ESI-Massenspektren der Messreihe in Aceton können Signale des leeren Rezeptors **105 $\alpha$**  sowie eines 1 : 1 Komplexes detektiert werden.

Über ESI-Massenspektren konnten auch die Wechselwirkungen zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Diphosphat sowie Cyclotetraphosphat bestätigt werden. In Gemischen aus Porphyrin **105 $\alpha$**  und dem jeweiligen TBA-Salz konnten im *negative mode* entsprechende Signale für einen 1 : 1 Komplex nachgewiesen werden. Auch Hinweise auf eine Bindung von Kohlenstoffdioxid sind zu erkennen. Die Auswertung der ESI-Massenspektren von Rezeptor **105 $\alpha$**  mit den drei untersuchten TBA-Phosphaten ist in Kapitel 9.9 detailliert.

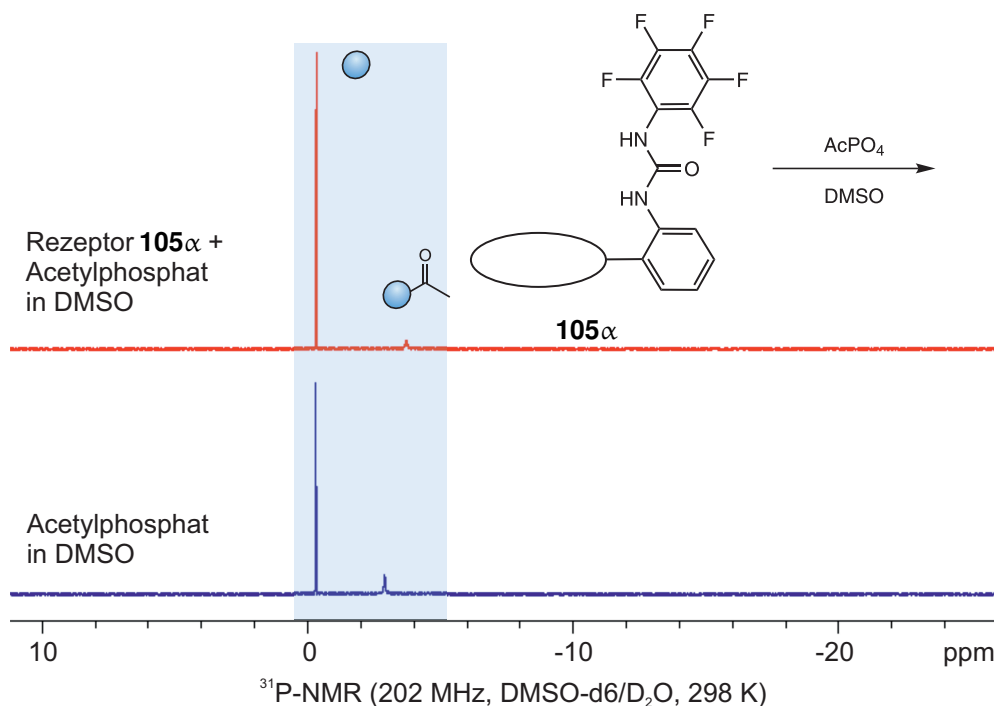


**Abb. 6.38:** In den ESI-Massenspektren (*negative mode*) konnten 1 : 1 Addukte zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Diphosphat sowie Cyclotetraphosphat beobachtet werden.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Rezeptor in der Lage ist, unterschiedliche Oxoanionen zu binden, jedoch keine Kondensation von Phosphaten durch den Rezeptor **105 $\alpha$**  möglich ist. Um die Aktivierungsbarriere zu senken, sollte im Folgenden eine aktivierte Phosphatespezies für die Kondensationsexperimente verwendet werden. Als Substrat hierfür wurde Acetylphosphat gewählt.

### 6.7.6 Acetylphosphat und Assembler **105 $\alpha$** in DMSO

Nachdem die endergone Kondensation von Monophosphat zu Oligophosphaten mit Rezeptor **105 $\alpha$**  nicht erfolgreich verlief, sollte überprüft werden, ob analog zu den Experimenten von HOSSEINI und LEHN die exergone Kondensation von Acetylphosphat katalysiert werden kann.<sup>[37]</sup> Dazu wurde Porphyrin **105 $\alpha$**  mit vier Äquivalenten Lithium-Kalium-Acetylphosphat in DMSO gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Stunden wurde mit D<sub>2</sub>O extrahiert und die Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Parallel dazu wurde eine Vergleichsprobe mit Acetylphosphat ohne Rezeptor **105 $\alpha$**  zwei Stunden in DMSO gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der guten Mischbarkeit des Lösungsmittels mit Wasser enthalten beide Proben DMSO. Der genaue DMSO-Gehalt ist nicht bekannt. Bei HOSSEINI und LEHN war Pyrophosphat nach zwei Stunden bereits deutlich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu erkennen.



**Abb. 6.39:** Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Experimente nach HOSSEINI und LEHN zeigen sowohl Monophosphat bei  $-0.3$  ppm als auch Acetylphosphat bei  $-2.9$  ppm bzw.  $3.7$  ppm. Eine Kondensation kann nicht beobachtet werden.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden Proben zeigen eine Hydrolyse des Acetylphosphats. Die Singulets bei  $-0.3$  ppm können jeweils Monophosphat zugeordnet werden. In der Probe mit Rezeptor **105α** liegt außerdem ein Signal bei  $-3.7$  ppm vor, in der Vergleichsprobe bei  $-2.9$  ppm. Sämtliche möglichen Kondensationsprodukte werden weiter in Richtung Hochfeld erwartet. Pyrophosphat liegt zwischen  $-6$  ppm und  $-11$  ppm. Längere lineare sowie cyclische Phosphate weisen Signale um  $-22$  ppm auf.<sup>[210]</sup> Im Vergleich mit den in der Publikation von HOSSEINI und LEHN abgebildeten NMR-Spektren können die Singulets bei  $-2.9$  ppm bzw.  $-3.7$  ppm dem Ausgangsmaterial Acetylphosphat zugeordnet werden. Der leichte Unterschied in der chemischen Verschiebung kann durch die unterschiedliche Menge DMSO in den beiden Proben erklärt werden. Aus dem Experiment kann geschlossen werden, dass Rezeptor **105α** nicht dazu in der Lage ist, Acetylphosphat zu Oligophosphat zu kondensieren. Lediglich die Hydrolyse zu Monophosphat kann beobachtet werden.

## 6.8 Phosphatkondensation bei erhöhter Temperatur

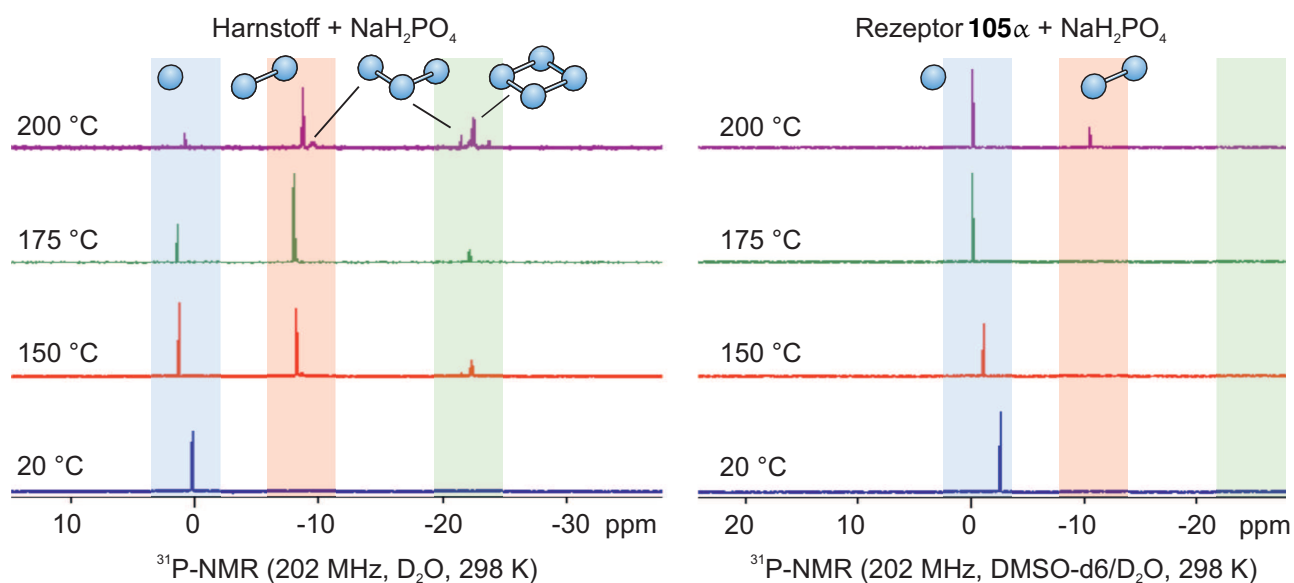
Zwar ist Rezeptor **105α** nicht dazu in der Lage, Monophosphat bei Raumtemperatur zu kondensieren, jedoch sollte angelehnt an eine Veröffentlichung von TAKENAKA *et al.* im Folgenden untersucht werden, ob eine Kondensation bei erhöhter Temperatur stattfindet.<sup>[214]</sup> Die Autoren beschreiben die Kondensation von Dihydrogenmonophosphat in Anwesenheit von Harnstoff. Hierbei werden beim Erhitzen unterschiedlich zusammengesetzter Mischungen der beiden Feststoffe verschiedene Phos-

phatoligomere erhalten. Die Zugabe von Harnstoff führt im Allgemeinen zur Bildung längerer Phosphatketten. Auch cyclische Phosphate können nachgewiesen werden.

Analog zu den Ergebnissen von TAKENAKA *et al.* sollte der pentafluorphenylsubstituierte Assembler **105 $\alpha$**  mit Monophosphat gemischt und zusammen erhitzt werden. Die Präorganisation der Harnstoffgruppen könnte dabei zu einer bevorzugten Bildung des cyclischen Tetraphosphats führen. Da bei den Experimenten nicht in Lösung sondern in fester Phase gearbeitet wird, ist es möglich, dass das tetra- $\alpha$ -Isomer auch bei erhöhter Temperatur erhalten bleibt.

### 6.8.1 Natriumdihydrogenmonophosphat und Assembler **105 $\alpha$** im Feststoff

Für die Versuchsreihe wurde der pentafluorphenylsubstituierte Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Natriumdihydrogenmonophosphat in einem Verhältnis von 1 : 4 gemischt (ein Phosphat pro Bindestelle) und in einem Mörser verrieben. Zum Vergleich wurden auch Harnstoff und Natriumdihydrogenmonophosphat in einem Verhältnis von 1 : 1 homogen gemischt und im Mörser verrieben. Jeweils 20 mg dieser Mischungen wurden in einem offenen Kolben ohne Lösungsmittel auf 150 °C, 175 °C und 200 °C erhitzt und eine Stunde bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben NMR-spektroskopisch untersucht.



**Abb. 6.40:** Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit Harnstoff (links) zeigen, dass das Erhitzen eines Gemisches aus Harnstoff und Natriumdihydrogenphosphat zur Kondensation zu höheren Oligomeren führt. Im Vergleich dazu findet in der Versuchsreihe mit Rezeptor **105 $\alpha$**  (rechts) erst bei höheren Temperaturen eine Kondensation statt. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat, grün = cyclische und lineare Oligophosphate.

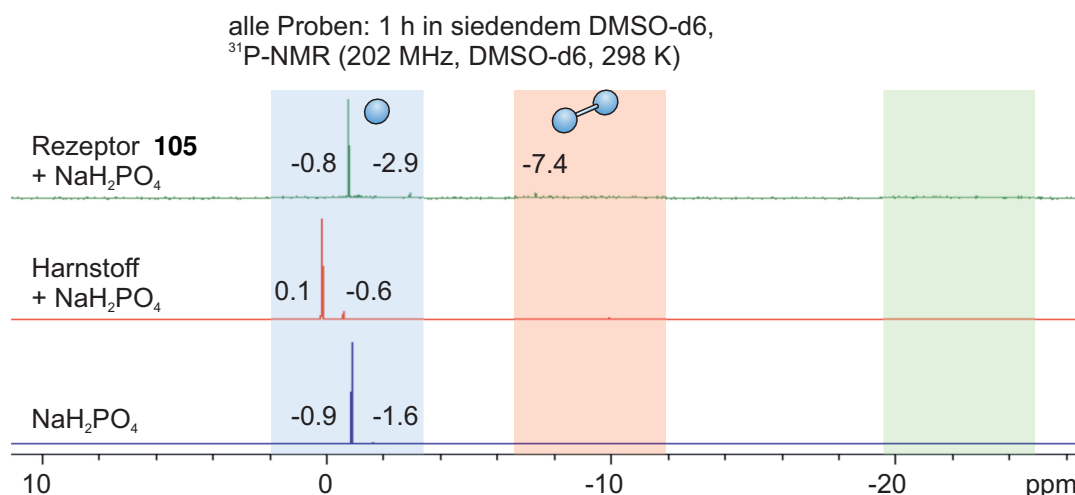
Bei der Versuchsreihe mit Harnstoff konnte das Ergebnis von TAKENAKA *et al.* bestätigt werden. Wird eine homogene Mischung von Harnstoff und Natriumdihydrogenmonophosphat erhitzt, kommt es zur Kondensation zu Diphosphat und Cyclotetraphosphat. Mit steigender Temperatur können auch lineare Phosphate nachgewiesen werden. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Messreihe ist zunächst nur ein Sin-

gulett bei 0.2 ppm für das Monophosphat zu erkennen. Bereits das Erhitzen auf 150 °C führt zu einer Kondensation. Es können Diphosphat (−8.2 ppm) und Cyclotetraphosphat (−22.3 ppm) nachgewiesen werden. Wird die Mischung auf 200 °C erhitzt, erscheinen weitere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei −9.5 ppm und −22.4 ppm. Diese können den endständigen und mittleren Phosphoratomen linearer Oligophosphate zugeordnet werden.<sup>[210]</sup>

Die Versuchsreihe unter Verwendung des Rezeptors **105** $\alpha$  zeigt hingegen keine Kondensation bei den ersten beiden Messpunkten bei 150 °C und 175 °C. Es kann weiterhin nur Monophosphat nachgewiesen werden. Erst bei einer Temperatur von 200 °C kommt es zu einer Kondensation. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann Diphosphat bei −10.7 ppm nachgewiesen werden. Allerdings findet die Kondensation zu Pyrophosphat bei 200 °C auch ohne Zugabe eines Rezeptors statt.<sup>[52]</sup> Auch eine Vergleichsprobe von Natriumdihydrogenmonophosphat ohne Zugabe einer Bindestelle, die auf 200 °C erhitzt wurde, zeigt die Entstehung von Diphosphat bei dieser Temperatur. Höhere Oligomere werden in der Probe mit Rezeptor **105** $\alpha$  nicht beobachtet. Zusätzliche Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren deuten jedoch auf eine Atropisomerisierung während der Versuchsreihe hin. Eine Erhöhung der Temperatur auf 150 °C scheint auch im Feststoff zu einer Rotation der *meso*-Substituenten zu führen. Ein Teil der Bindestellen war demnach nicht während der gesamten Dauer des Experiments vororientiert. Für eine temperaturunabhängige Ausrichtung der Harnstoffbindestellen müsste die Rotation der *meso*-Substituenten stark eingeschränkt werden.

### 6.8.2 Natriumdihydrogenmonophosphat und Assembler **105** in Lösung

Möglicherweise findet im Feststoff keine Einlagerung der Oxoanionen in die Bindestasche statt, sodass keine Kondensation beobachtet werden kann. Um zu untersuchen, ob in Lösung bei erhöhter Temperatur eine Kondensation stattfindet, wurden die Versuche in DMSO wiederholt. Hierfür wurden je 12 mg der oben genannten Substanzgemische in 1 mL DMSO- $d_6$  für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Als Vergleichsprobe wurde zusätzlich Natriumdihydrogenphosphat ohne die Zugabe einer Bindestelle für eine Stunde in DMSO- $d_6$  zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei ist zu beachten, dass die Präorganisation der Bindestellen in Rezeptor **105** nicht mehr erhalten ist. Bereits ab 60 °C kommt es in Lösung innerhalb einer Stunde beim nicht-fluorierten Stammsystem **96** $\alpha$  zur Isomerisierung (vgl. S. 65). Es ist anzunehmen, dass die Rotationsbarriere für den fluorierten Rezeptor **105** ähnlich hoch ist und auch hier die Atropisomere ineinander überführt werden.



**Abb. 6.41:** Beim Sieden von Natriumdihydrogenmonophosphat in DMSO wird keine Kondensation beobachtet. Auch die Zugabe von Harnstoff liefert kein Oligophosphat. In einer Mischung aus Assembler **105** und Natriumdihydrogenmonophosphat kann nach dem Sieden in DMSO Diphosphat bei  $-7.4$  ppm nachgewiesen werden. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat, grün = cyclische und lineare Oligophosphate.

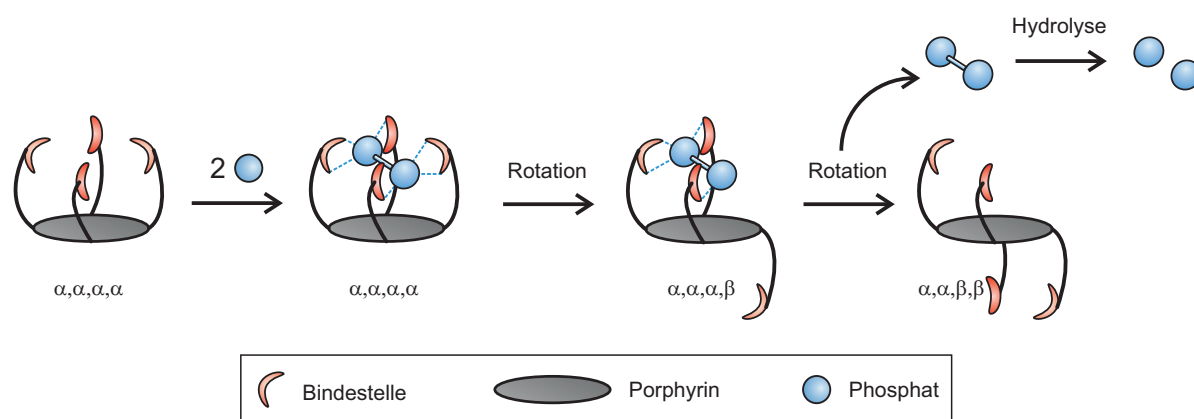
Bei der Vergleichsprobe ohne Zugabe einer Bindestelle ist keine Bildung höherer Oligomere zu beobachten. Nur Monophosphat liegt bei  $-0.9$  ppm vor. Ein weiteres Signal sehr geringer Intensität wird bei  $-1.6$  ppm detektiert. Hierbei handelt es sich jedoch um kein Kondensationsprodukt, da diese weiter hochfeldverschoben erwartet werden.

Auch das Gemisch aus Monophosphat und Harnstoff weist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nach einer Stunde in siedendem DMSO-d<sub>6</sub> zwei Signale auf. Beide liegen im Bereich des Monophosphats ( $0.1$  ppm und  $-0.6$  ppm). Möglicherweise handelt es sich um zwei Spezies unterschiedlichen Protonierungsgrads (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Auch hier kann keine Kondensation beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu kann in den Proben mit Rezeptor **105** die Ausbildung eines zusätzlichen Signals bei  $-7.4$  ppm festgestellt werden. Dies spricht für die Bildung von Diphosphat in Anwesenheit des Assemblers **105**. Daneben liegen weiterhin Signale im Bereich des Monophosphats bei  $-0.8$  ppm und  $-2.9$  ppm vor. Obwohl die Bindetasche in Geometrie und räumlicher Ausdehnung auch die Bindung von Cyclotetraphosphat erlauben sollte, wird nur die Bildung von Diphosphat beobachtet.

Da es unter diesen harschen Bedingungen auch zur Hydrolyse des gebildeten Diphosphats kommen kann, sollte dieser Aspekt untersucht werden. Um die Stabilität von Pyrophosphat bei den gegebenen Bedingungen zu überprüfen, wurde in einem weiteren Experiment eine Probe Natriumdihydrogenpyrophosphat in DMSO-d<sub>6</sub> für eine Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die deutliche Ausbildung des Signals für Monophosphat bei  $-1.0$  ppm. In siedendem DMSO kommt es zur Hydrolyse des Diphosphats. Es ist daher möglich, dass es auch in den Proben ohne zugesetzten Rezeptor **105** zur Kondensation kommt, das Dimer jedoch schnell hydrolysiert und daher nicht detektiert werden kann. Der Rezeptor **105** scheint das gebildete Diphosphat zu stabilisieren.

Unter den vorliegenden Bedingungen ist die Rotation der *meso*-Substituenten nicht eingeschränkt, ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Atropisomeren stellt sich ein. Der Rückschluss liegt nahe, dass nicht alle Atropisomere zu der Kondensation der Oxoanionen in der Lage sind. Im dynamischen Gleichgewicht wird das all- $\alpha$ -Isomer zu 12.5 % erwartet. Das  $\alpha, \alpha, \alpha, \beta$ -Isomer, bei dem drei der vier *meso*-Substituenten auf der gleichen Seite der Porphyrinebene stehen, macht einen Anteil von 50 % im Gleichgewicht aus. Hier bilden drei Harnstoffgruppen eine Bindetasche aus. Es kann angenommen werden, dass nur diese beiden Atropisomere mit einer präorganisierten Bindetasche zur Kondensation der Monomere befähigt sind. Durch eine anschließende Rotation eines oder mehrerer *meso*-Substituenten kommt es zur Freisetzung und anschließenden Hydrolyse des Kondensationsproduktes. Dadurch kommt es nur zur Bildung einer geringen Menge Diphosphat. Lediglich das Pyrophosphat, das durch die Bindetasche stabilisiert wird, kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.



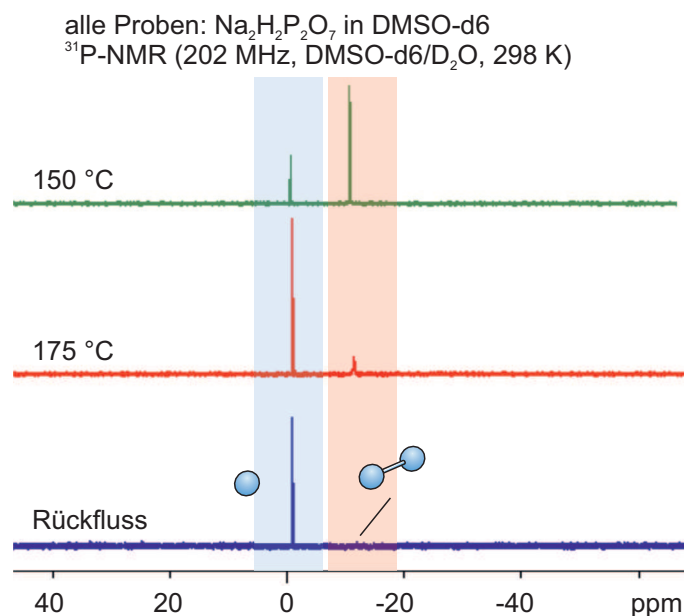
**Abb. 6.42:** Eine mögliche Erklärung für die Bildung von Diphosphat ist hier schematisch dargestellt. Es ist anzunehmen, dass nur die Atropisomere mit mindestens drei vororientierten Bindestellen das Diphosphat stabilisieren können. Durch Rotation der *meso*-Substituenten kommt es zur Freisetzung des Produktes. Anschließend erfolgt die Hydrolyse des Diphosphats.

Um das Kondensationsprodukt anzureichern, sollte daraufhin untersucht werden, ab welcher Temperatur die Hydrolyse stattfindet. Dafür wurde Natriumdihydrogendiphosphat in DMSO- $d_6$  für jeweils eine Stunde auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt und im Anschluss NMR-spektroskopisch untersucht. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde für alle weiteren Proben ein Gemisch aus  $\text{D}_2\text{O}$  und DMSO- $d_6$  verwendet, da die Phosphatspezies eine geringe Löslichkeit in reinem DMSO zeigen, wenn dieses nicht zum Sieden erhitzt wurde. Auch die ursprüngliche Probe (Rezeptor **105** und Monophosphat in DMSO- $d_6$  unter Rückfluss) wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den folgenden Proben erneut in einem DMSO-Wasser-Gemisch untersucht. Hierbei konnte ein weiteres Signal bei  $-11.5$  ppm beobachtet werden. Beide zusätzlichen Signale ( $-7.4$  ppm und  $-11.5$  ppm) liegen im Bereich des Diphosphats. Auch hier kann es sich um zwei Spezies unterschiedlicher Protonierung handeln ( $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  und  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

Bei den temperaturabhängigen Experimenten zur Hydrolyse des Dimers konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  noch überwiegend Diphosphat vorliegt. Jedoch kann in allen



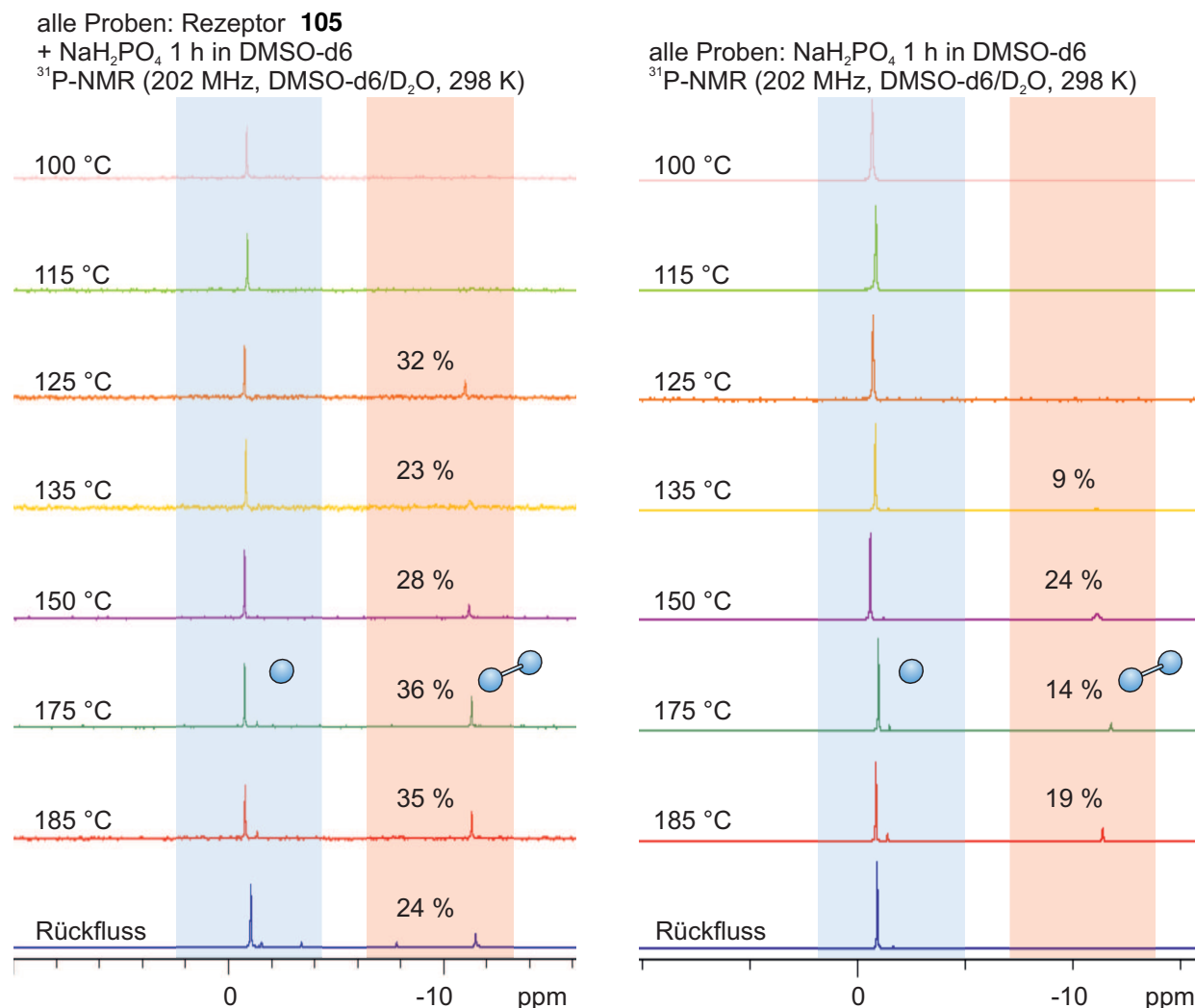
Proben eine geringe Menge Monophosphat nachgewiesen werden. Auch in einer Probe, die nur auf 35 °C erwärmt wurde, liegen 3 % des Phosphors in Form des Monomers vor. Nach dem Erhitzen auf 175 °C liegt bereits ein deutlicher Anteil Monophosphat vor, das Singulett bei –11.4 ppm, das dem Dimer zugeordnet werden kann, ist jedoch auch noch nachweisbar. Die Hydrolyse scheint demnach in diesem Temperaturbereich einzusetzen jedoch noch nicht vollständig abzulaufen.



**Abb. 6.43:** In siedendem DMSO hydrolysiert Pyrophosphat. Auch bei 175 °C wird die Bildung eines deutlichen Anteils Monophosphat beobachtet. Bei 150 °C und niedrigeren Temperaturen liegt nur eine geringe Menge (bis zu 6 %) Monophosphat in den Spektren vor. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat.

Daraufhin wurde das oben beschriebene Experiment bei niedrigeren Temperaturen wiederholt, um herauszufinden, ab welcher Temperatur in Anwesenheit des Porphyrins **105** eine Kondensation zu Diphosphat stattfindet. Parallel dazu wurde als Vergleichsmessung auch jeweils eine Probe Monophosphat ohne Rezeptor bei gleicher Temperatur in DMSO-d6 gerührt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.44 dargestellt. Bei 100 °C und 115 °C kann in beiden Proben nur Monophosphat bei –0.9 ppm bzw. –0.7 ppm nachgewiesen werden. Ab einer Temperatur von 125 °C wird bei der Rezeptor-Phosphat-Mischung eine Kondensation zu Diphosphat beobachtet. In den Proben dieser Messreihe zwischen 125 °C und Rückfluss (189 °C) wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett zwischen –11.1 ppm und –11.5 ppm beobachtet. Die Vergleichsproben ohne Zugabe des Rezeptors **105** zeigen erst ab 135 °C eine Kondensation zu Diphosphat. Zwischen 135 °C und 185 °C wird jeweils ein Singulett zwischen –11.2 ppm und –11.8 ppm detektiert.

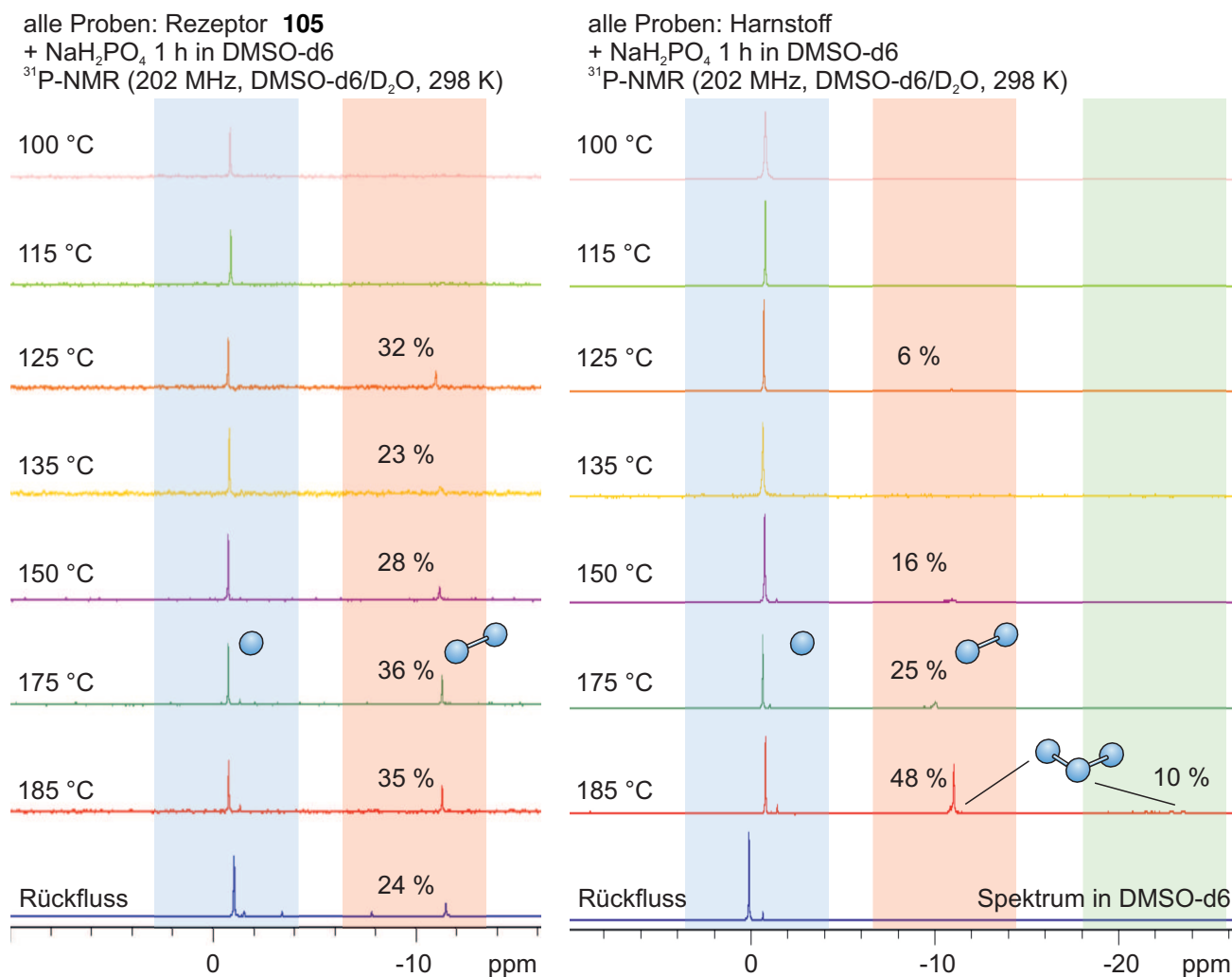




**Abb. 6.44:** Wird eine Mischung aus Rezeptor **105** und Natriumdihydrogenmonophosphat in DMSO erhitzt, wird Diphosphat gebildet. Bei Temperaturen ab 125 °C kann das Dimer nachgewiesen werden. Bei den Vergleichsproben ohne Rezeptor **105** findet die Kondensation nur zwischen 135 °C und 185 °C statt. Die Zahl in Klammern gibt jeweils den prozentualen Anteil an Diphosphat an, bestimmt über das Integral im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat.

Zwar findet auch ohne die Zugabe des Porphyrins **105** beim Erhitzen in DMSO eine Kondensation von Monophosphat zu Diphosphat statt. Jedoch zeigt ein Vergleich der Integrale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, dass in allen Proben mit Rezeptor **105** eine größere Menge an Diphosphat gebildet wird als in der jeweiligen Vergleichsprobe. Außerdem ist der Temperaturbereich, in dem eine Kondensation beobachtet wird, in Anwesenheit des Rezeptors **105** größer. Bereits bei niedrigeren Temperaturen kann eine Anreicherung des Dimers beobachtet werden.

Um den Einfluss der Präorganisation der Bindestellen zu untersuchen wurden weitere Vergleichsmessungen mit Harnstoff als nicht vororientierte Bindestelle durchgeführt. Eine Mischung aus Monophosphat und Harnstoff wurde in DMSO-d<sub>6</sub> jeweils für eine Stunde auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



**Abb. 6.45:** Wird Harnstoff als nicht präorganisierte Bindestelle mit Monophosphat in DMSO erhitzt, kommt es ab 125 °C zur Bildung von Diphosphat. Bei 185 °C können auch höhere Oligomere nachgewiesen werden. Zum Vergleich ist auch die Messreihe mit Rezeptor **105** abgebildet. Die Zahl in Klammern gibt jeweils den prozentualen Anteil an Diphosphat an, bestimmt über das Integral im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat, grün = cyclische und lineare Oligophosphate.

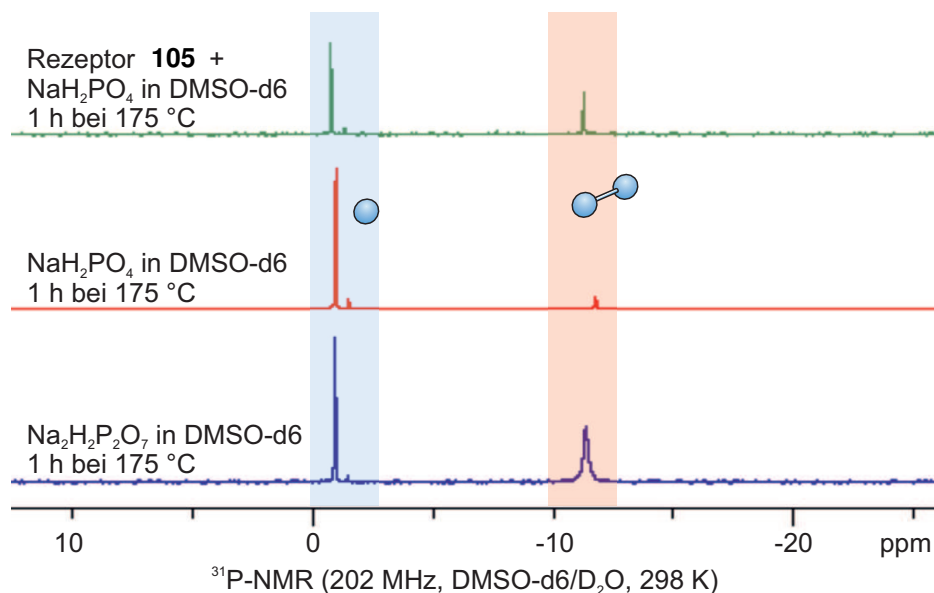
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 6.45 mit der Messreihe mit dem Rezeptor **105** verglichen. Auch ohne Vororientierung der Bindestellen kommt es bereits bei 125 °C zur Bildung von Diphosphat. Jedoch wird deutlich weniger Dimer gebildet als mit Rezeptor **105**. Bei 185 °C kann auch die Bildung höherer Oligomere beobachtet werden. Die Signale bei  $-22.9$  ppm und  $-23.5$  ppm können cyclischen Phosphaten und den mittleren Phosphoratomen von linearen Oligophosphaten zugeordnet werden. Insgesamt liegt nur noch etwa 40 % des Phosphors als Monophosphat vor. Unter Rückfluss (189 °C) scheint die Hydrolyse wieder zu überwiegen. Nur Monophosphat wird detektiert.

Die Harnstoffbindestellen sind demnach auch ohne Porphyringrundgerüst zur Kondensation zu Oligophosphat befähigt. Im Bereich von 125 °C bis 175 °C wird mit den vororientierten Bindestellen in Rezeptor **105** allerdings eine größeren Menge Diphosphat nachgewiesen. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, sind die nicht vororientierten Bindestellen auch zur Bildung von linearen und cyclischen

Oligophosphaten in der Lage. Im Gegensatz dazu bildet Rezeptor **105** unter gleichen Bedingungen nur Diphosphat. Durch die Präorganisation der Bindestellen verläuft die Kondensationsreaktion demnach kontrollierter ab. Nur ein Produkt wird gebildet.

Da bei der Phosphatkondensation innerhalb der ATP-Synthase Magnesium(II)ionen eine entscheidende Rolle spielen, wurde in weiteren Experimenten Magnesiumperchlorat zugesetzt.<sup>[19,26,32]</sup> Durch Zugabe der Kationen sollte die Coulomb-Abstoßung der Phosphate leichter überwunden werden, sodass eine niedrigere Temperatur für die Kondensation zu Diphosphat ausreicht. Dafür wurde eine Mischung aus Assembler **105**, Natriumdihydrogenphosphat und Magnesiumperchlorat (1 : 4 : 8) im Mörser verrieben und in DMSO-d6 für je eine Stunde auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Für Vergleichsmessungen wurde eine Mischung aus Monophosphat und Magnesiumperchlorat (1 : 2) ohne die Zugabe des Rezeptors **105** gleichermaßen behandelt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch in allen Proben eine geringere Ausbeute an Diphosphat als ohne die Zugabe von Magnesium(II)ionen. Die Zugabe von Magnesium(II) führt demnach nicht zur verbesserten Kondensation durch den Rezeptor **105**.

Ein Vergleich mit den Untersuchungen zur Hydrolyse von Diphosphat zeigt, dass in allen Messreihen die gleichen Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vorhanden sind. Unabhängig vom Ausgangsmaterial (Mono- oder Diphosphat) werden die gleichen Spezies beobachtet. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6.46 dargestellt. Diese Beobachtung liefert einen deutlichen Hinweis darauf, dass es sich bei dem zusätzlichen Signal bei  $-11.4$  ppm tatsächlich um Diphosphat handelt.



**Abb. 6.46:** Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigt, dass nach Erhitzen von Monophosphat und Diphosphat in DMSO in allen Proben die gleichen Spezies vorliegen. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat.

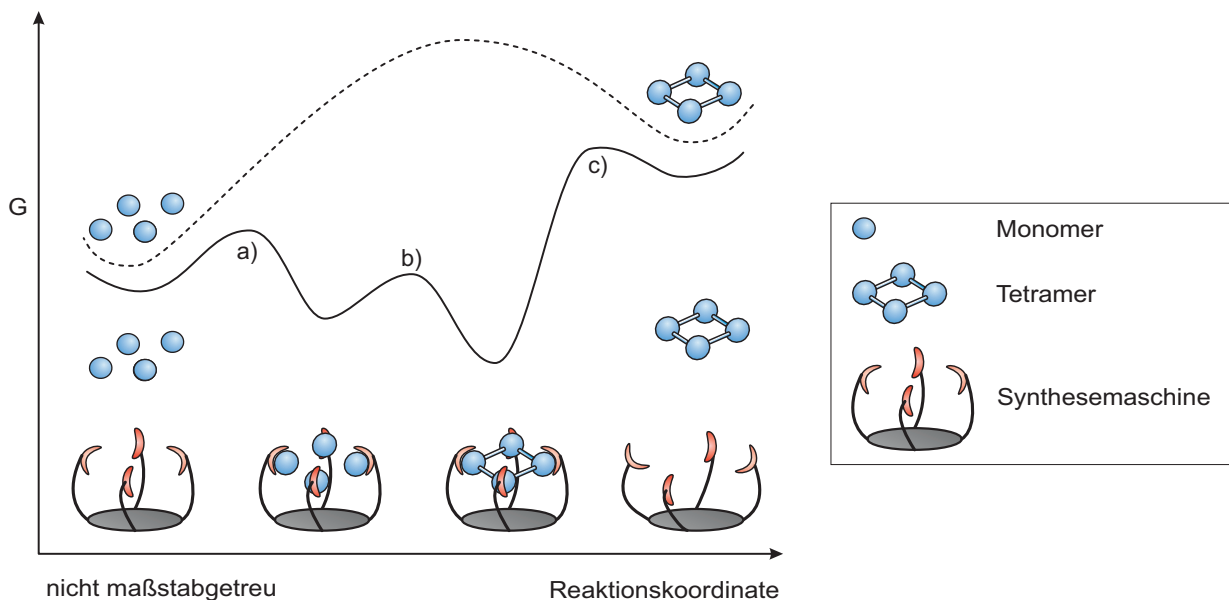
Die Beobachtungen können wie folgt erklärt werden: Bei einer ausreichend hohen Temperatur ist der Rezeptor **105** in der Lage, Monophosphat innerhalb der Bindetasche zu Diphosphat zu kondensieren. Bei derart hohen Temperaturen liegt jedoch ein Atropisomerenmisch vor und nicht alle Porphyr-

rinmoleküle haben eine präorganisierte Bindetasche. Daher ist nur ein Teil der Porphyrinmoleküle zur Kondensation befähigt. Sobald es zur Rotation eines oder mehrerer *meso*-Substituenten kommt, wird das Kondensationsprodukt Diphosphat freigesetzt. In siedendem DMSO erfolgt eine schnelle Hydrolyse. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf 185 °C reicht bereits aus, um die Hydrolyse so weit zu verlangsamen, dass eine deutliche Anreicherung des Dimers beobachtet werden kann. Auch bei 125 °C reicht die zugeführte Energie für eine Kondensation aus, in der Vergleichsprobe ohne Rezeptor **105** wird bei diesen Bedingungen noch keine Kondensation beobachtet.

Das Porphyrin **105** ist dem Anschein nach unter geeigneten Bedingungen dazu in der Lage, Monophosphat zu Diphosphat zu kondensieren. Durch Rotation der *meso*-Substituenten ist die Freisetzung des Produktes bereits realisiert. Es handelt sich demnach um einen künstlichen molekularen Assembler zur Phosphatkondensation.

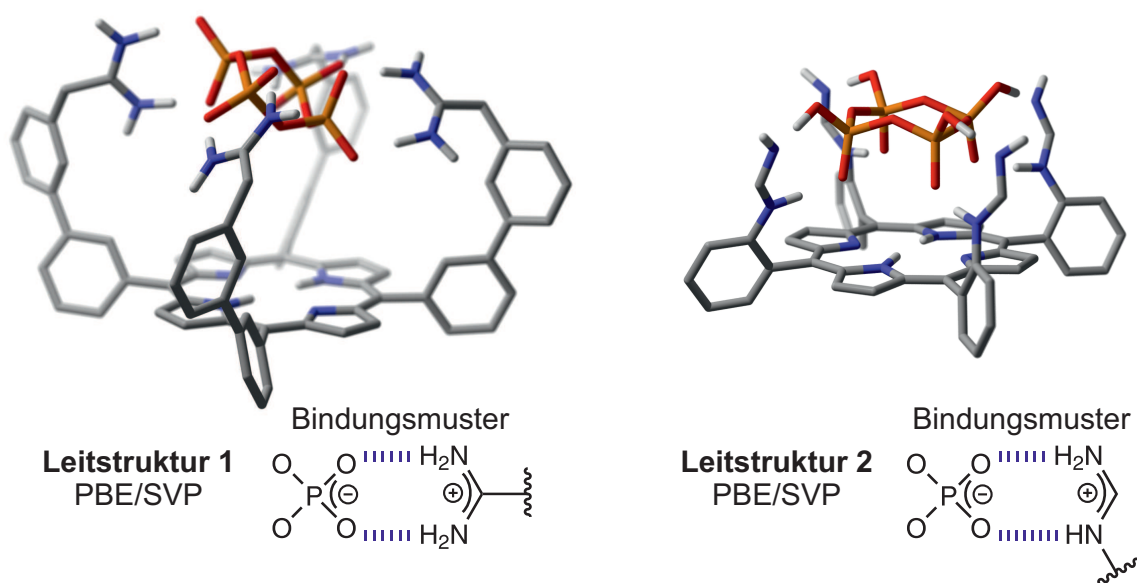
# 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines molekularen Assemblers zur Bindung und Kondensation von Oxoanionen. Wird das Kondensationsprodukt innerhalb der Bindetasche der Synthesemaschine stärker stabilisiert als die Ausgangsstoffe, erfolgt auf die Bindung der monomeren Einheiten eine spontane Kondensation zum Oligomer. Der Energieverlauf einer derartigen assemblervermittelten Kondensationsreaktion ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.



**Abb. 7.1:** Durch einen molekularen Assembler sollte der Verlauf einer Kondensationsreaktion gesteuert werden. Wird durch das Binden der Monomere a) und die anschließende Kondensation innerhalb des Assemblers b) ein stabilerer Zustand erreicht, verläuft die Kondensation innerhalb des Rezeptors (durchgezogene Linie) exergon. Der energieverbrauchende Schritt ist die Freisetzung des Produktes c).

Durch quantenchemische Rechnungen auf dichtefunktionalem Niveau wurden zwei potentielle Assembler entworfen.<sup>[83]</sup> Basierend auf einem Porphyringrundgerüst wurden Bindestellen so angeordnet, dass auf einer Seite der Porphyrinebene eine Bindetasche für Cyclotetraphosphat ausgebildet wird.

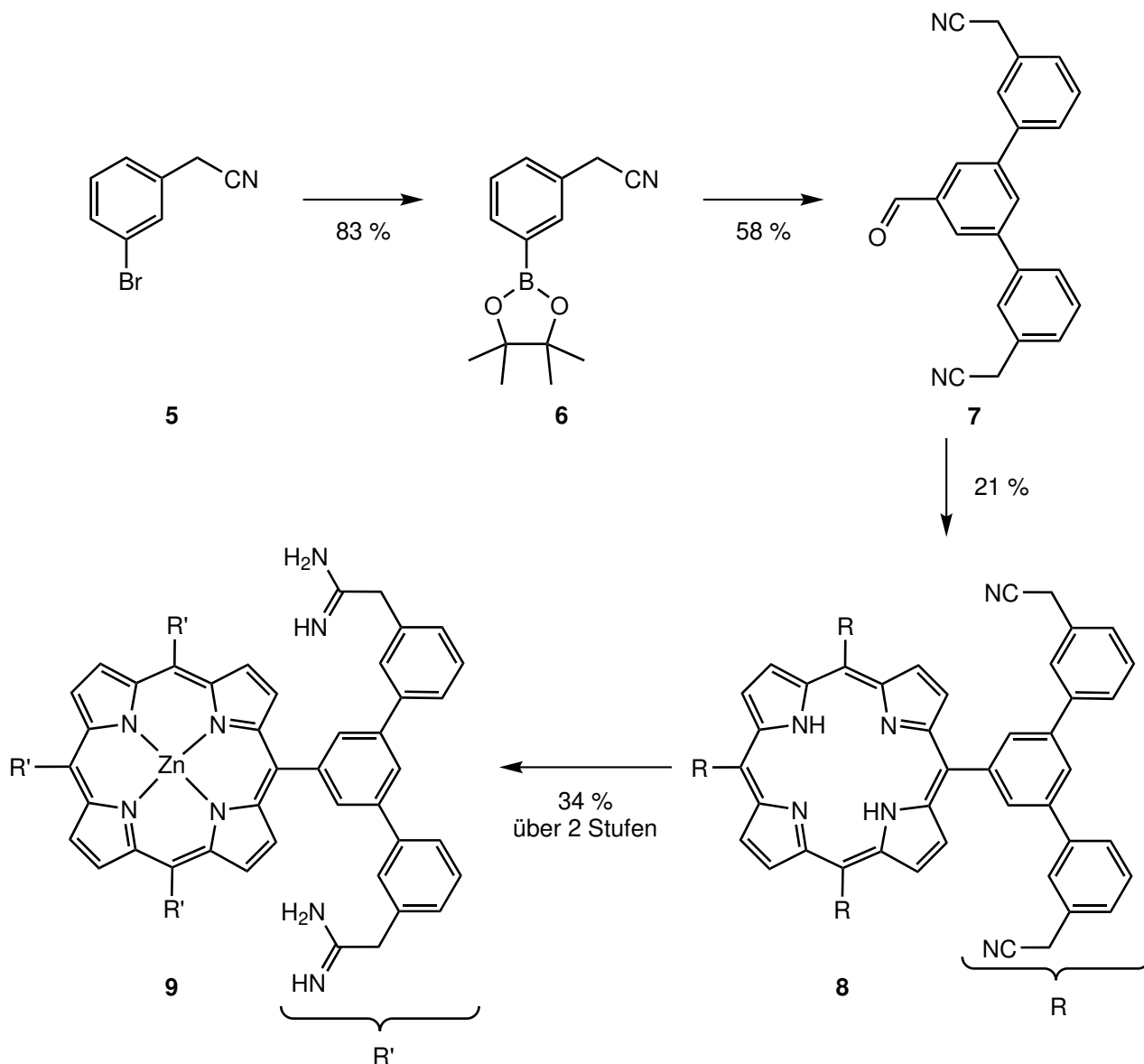


**Abb. 7.2:** Die 3D Modelle stellen die Leitstrukturen der vorliegenden Arbeit dar. Die Präorganisation der Bindestellen erfolgt über ein Porphyringrundgerüst, so dass eine Bindetasche für Cyclo-tetraphosphat gebildet wird. Die Geometrieoptimierungen wurden auf dichtefunktionalem Niveau (PBE/SVP) durchgeführt.<sup>[83]</sup> Kohlenstoff = grau, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Wasserstoff = weiß, Phosphor = orange. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *CH*-Atome nicht abgebildet. Für die Darstellung der Strukturen wurde das Programm *CYLview 1.0b* verwendet.<sup>[91]</sup>

In Leitstruktur 1 sind Amidiniumbindestellen über Methylengruppen und Biphenyleinheiten mit dem Porphyrinsystem verknüpft. Bei Leitstruktur 2 können unterschiedliche Bindestellen wie Amidinium, Guanidinium oder Harnstoff verwendet werden, die direkt in den *ortho*-Positionen der *meso*-Phenylsubstituenten positioniert sind. Alle Bindestellen sollen parallele Wasserstoffbrücken zu den Oxoanionen ausbilden. Für beide Leitstrukturen wurden Synthesepäne entwickelt.

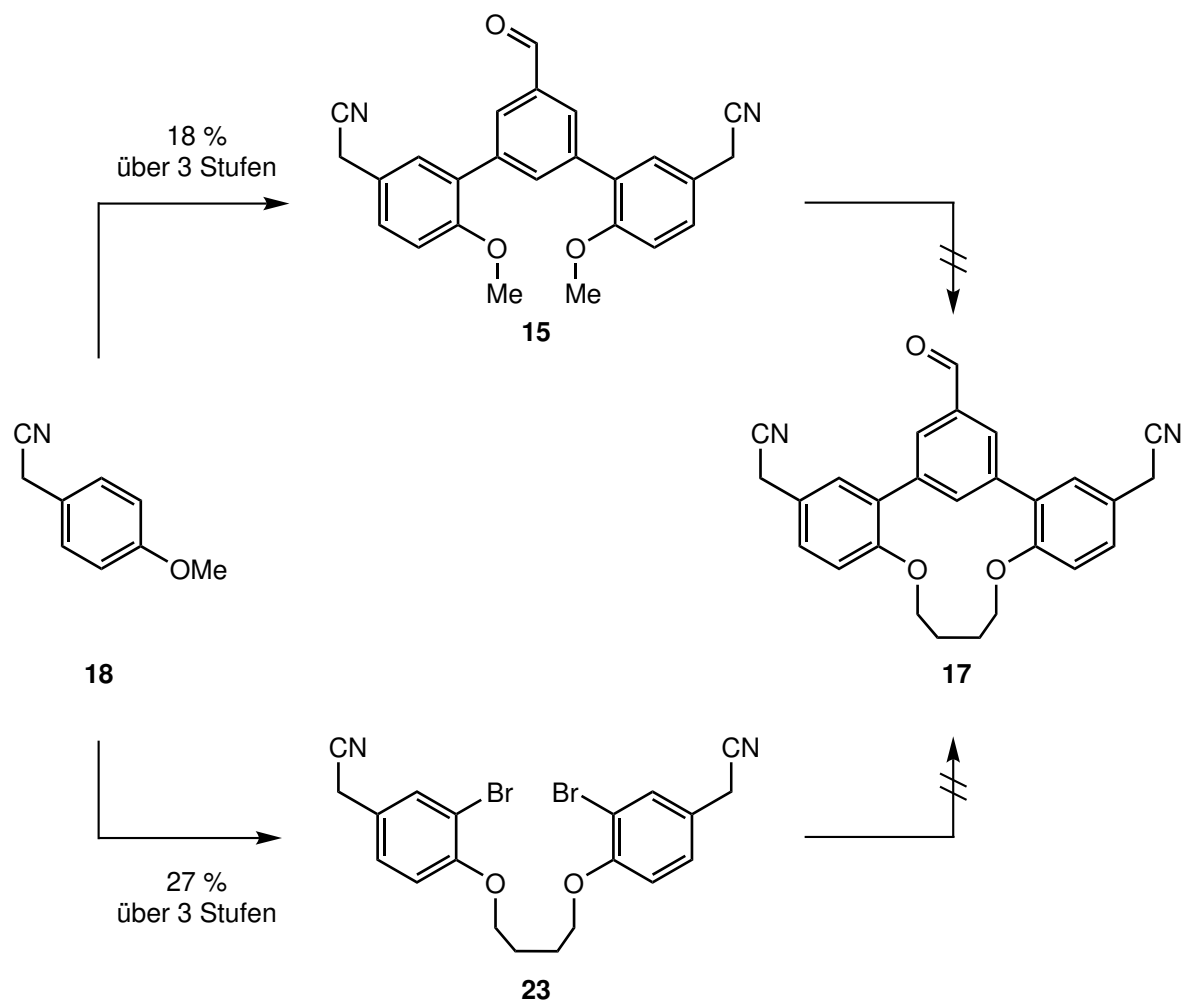
## 7.1 Synthese von Assembler 9, abgeleitet aus Leitstruktur 1

Der über Biphenyleinheiten verknüpfte Assembler wurde durch einen symmetrischen Aufbau der *meso*-Substituenten erweitert. Auf diese Weise bleibt die Präorganisation der Bindestellen auch nach einer Rotation der *meso*-Substituenten erhalten. Über einen fünfstufigen Syntheseweg konnte Rezeptor **9** mit Amidinbindestellen in einer Gesamtausbeute von 3.4 % erhalten werden. Dabei stellte die Einführung der Amidinbindungen im letzten Schritt eine besondere Herausforderung dar. Die Synthese war wenig reproduzierbar und das Produkt konnte nicht isoliert werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Größenausschlussverfahren konnten wenige Milligramm des Rezeptors **9** erhalten werden. Die erhaltene Menge reichte jedoch nicht für die Durchführung von Titrationsexperimenten aus.



**Abb. 7.3:** In einer fünfstufigen Synthese wurde Rezeptor **9** mit einer Gesamtausbeute von 3.4% erhalten.

Eine Rotation der Biphenyleinheiten würde die Präorganisation der Bindestellen stören. Um dies zu verhindern, sollte eine Verknüpfungseinheit zwischen den Phenylringen ober- und unterhalb der Porphyrinebene eingeführt werden. Für die Synthese des benötigten Aldehydbausteins **17** wurden zwei verschiedene Synthesewege verfolgt.



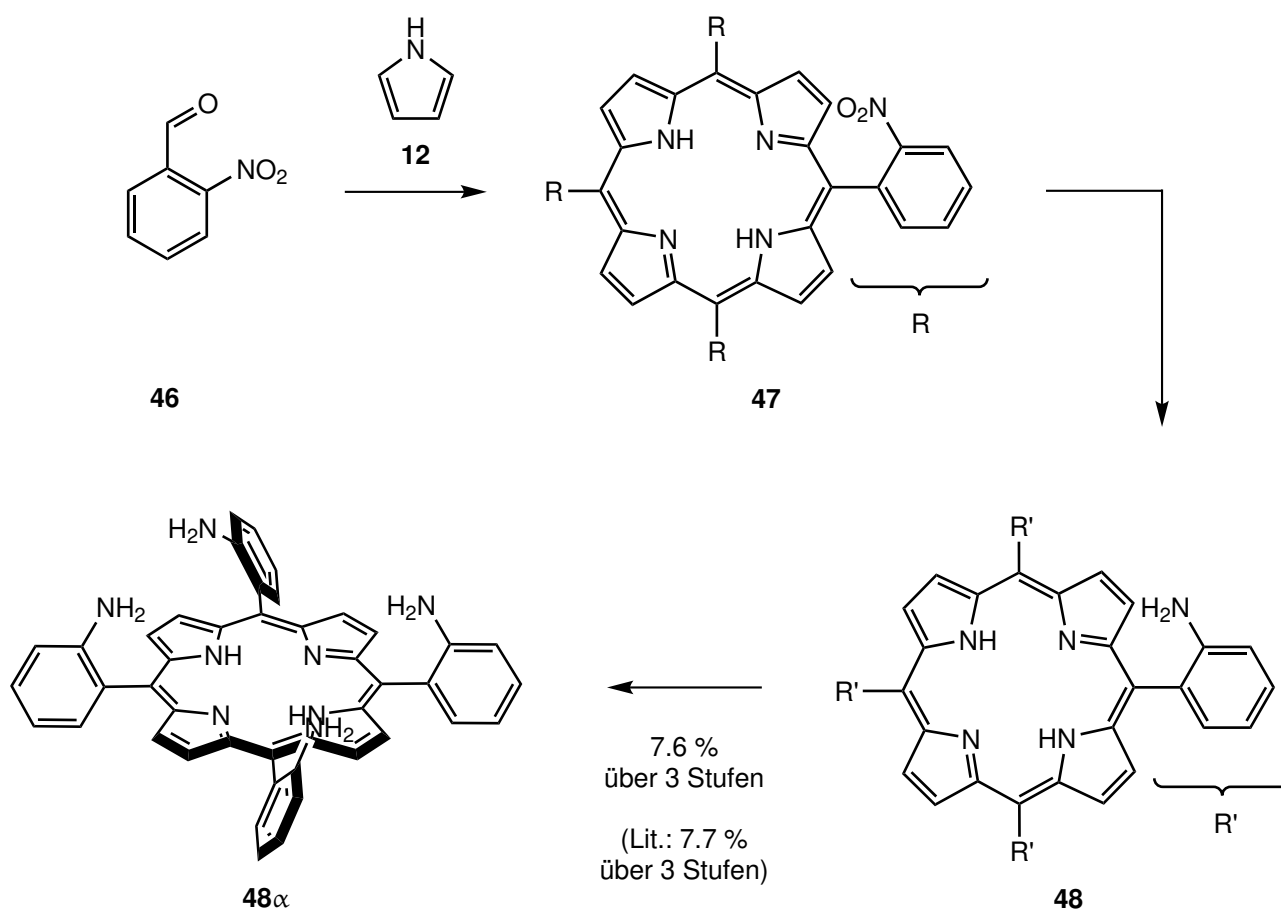
**Abb. 7.4:** Über zwei unterschiedliche Syntheserouten wurde jeweils eine Vorstufe des verbrückten Aldehyds **17** erhalten.

Beide Synthesewege führten zu einer Vorstufe des verbrückten Aldehydbausteins **17**. Für die Terphenylvorstufe **15** konnte über drei Stufen eine Gesamtausbeute von 18 % erzielt werden. Ebenfalls über drei Syntheseschritte wurde die Butylenvorstufe **23** in einer Gesamtausbeute von 27 % erhalten. Die Synthese des verbrückten Bausteins **17** konnte auf diesen Wegen nicht realisiert werden. Da auch die Einführung der Amidgruppen im letzten Schritt nicht reproduzierbar abläuft und weiterer Optimierung bedarf, wurden die Synthesen zu Leitstruktur 1 nicht weiter verfolgt.



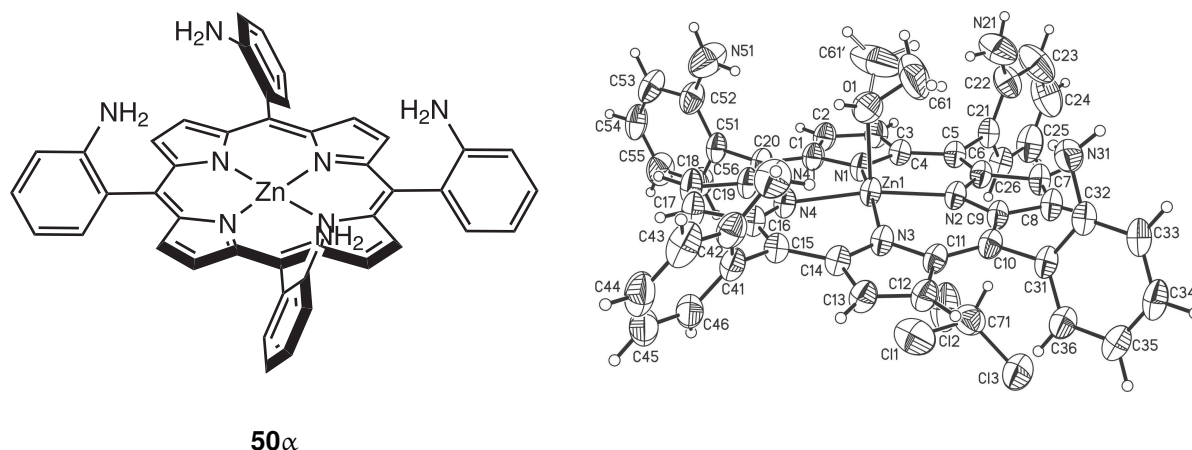
## 7.2 Synthesen zur Realisierung von Leitstruktur 2

Für Leitstruktur 2 können unterschiedliche Bindestellen verwendet werden, die parallele Wasserstoffbrücken zu Oxoanionen ausbilden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Guanidinium, Amidinium, Thioharnstoff und Harnstoff als Bindestelle implementiert werden. Alle diese funktionellen Gruppen können auf eine Aminogruppe zurückgeführt werden. Nach bekannten Synthesen wurde  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) erhalten.<sup>[128,133]</sup> Die erzielten Ausbeuten stehen dabei in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Dieses Porphyrin kann als Ausgangsmaterial für die Einführung unterschiedlicher Bindestellen verwendet werden.



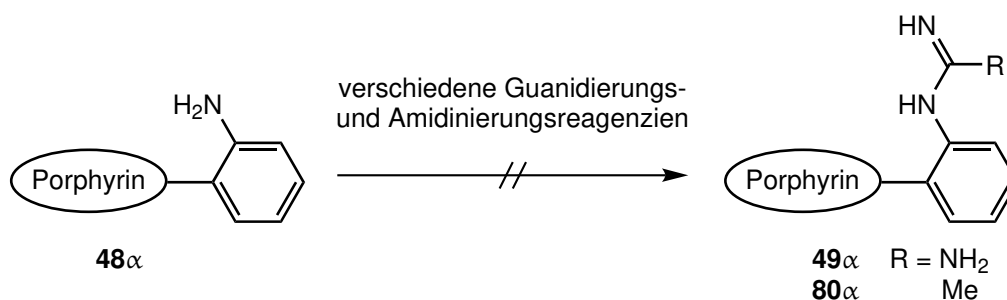
**Abb. 7.5:** Über eine dreistufige Synthese konnte  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) isoliert werden.<sup>[128,133]</sup>

Um die all- $\alpha$ -Orientierung der *meso*-Substituenten während der weiteren Funktionalisierung zu erhalten, wurde Zink(II) als Metallzentrum eingeführt. Von dem erhaltenen Zink(II)porphyrin **50 $\alpha$**  konnte eine Kristallstruktur gelöst werden. Hierbei handelt es sich um den Strukturbeweis für das all- $\alpha$ -Atropisomer und die erste Kristallstruktur eines Aminophenyl-*picket-fence*-Porphyrins. Synthese und Kristallstruktur wurden publiziert.<sup>[136]</sup>



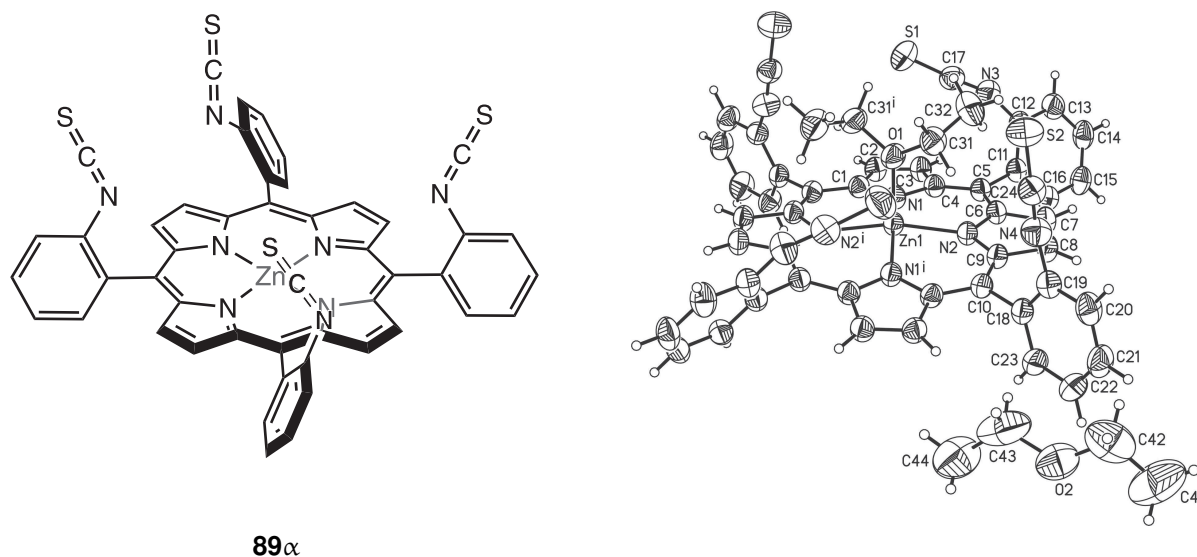
**Abb. 7.6:** Die Synthese und Kristallstruktur von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)-zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) wurden veröffentlicht.<sup>[136]</sup>

Die Einführung von Guanidiniumbindstellen wurde eingehend untersucht. Neben den häufig in der Literatur verwendeten Guanidierungsreagenzien Cyanamid (**52**) und *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-thioharnstoff (**58**) konnten auch weniger verbreitete Reagenzien für die Guanidierung der Aminogruppen der Porphyrine **48 $\alpha$**  und **50 $\alpha$**  ausgeschlossen werden. Die Reaktionen verliefen nicht vollständig, in einigen Fällen konnte lediglich das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Zusätzlich deuten NMR-spektroskopische Untersuchungen darauf hin, dass es während der Reaktion zu einer Rotation der *meso*-Substituenten kommt, obwohl bei Raumtemperatur gearbeitet wurde. Nach der Aufarbeitung wurde eine Mischung der Atropisomere erhalten, die nicht vollständig umgesetzt waren und nicht isoliert werden konnten. Die Einführung von Amidiniumbindstellen wurde ebenfalls untersucht. Hierbei konnte selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur keinerlei Umsetzung beobachtet werden.



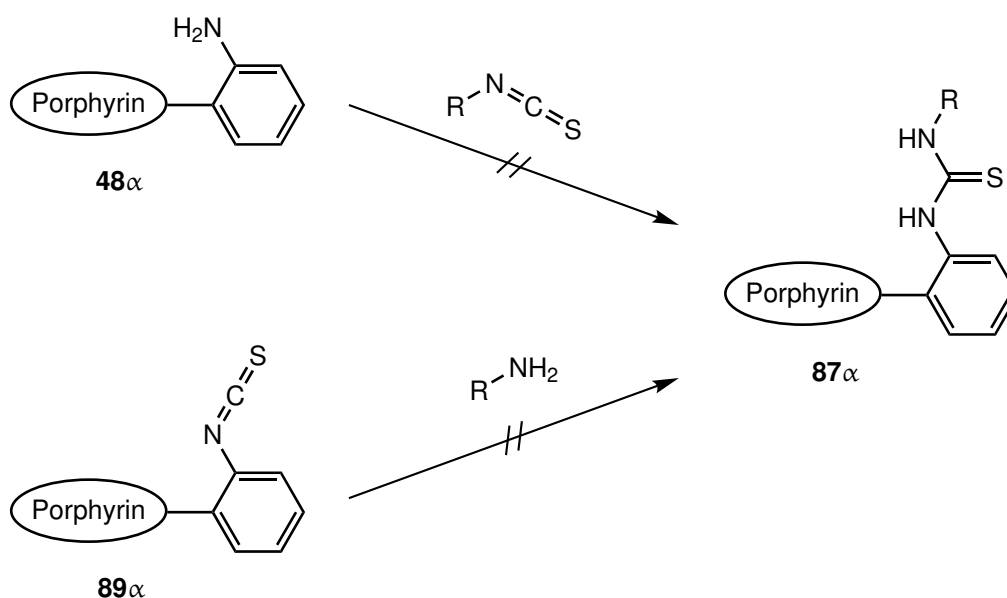
**Abb. 7.7:** Durch die Verwendung verschiedener Reagenzien unter unterschiedlichen Bedingungen war es nicht möglich, den guanidinfunktionalisierten Assembler **49 $\alpha$**  sowie den amidiniumfunktionalisierten Assembler **80 $\alpha$**  darzustellen.

Die in der Masterarbeit von SCHAUB entwickelte Synthese zum  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrin (**89 $\alpha$** ) konnte optimiert und Kristallstrukturen von Porphyrin **89 $\alpha$**  konnten erhalten werden. Synthese und Kristallstruktur wurden publiziert.<sup>[182]</sup>



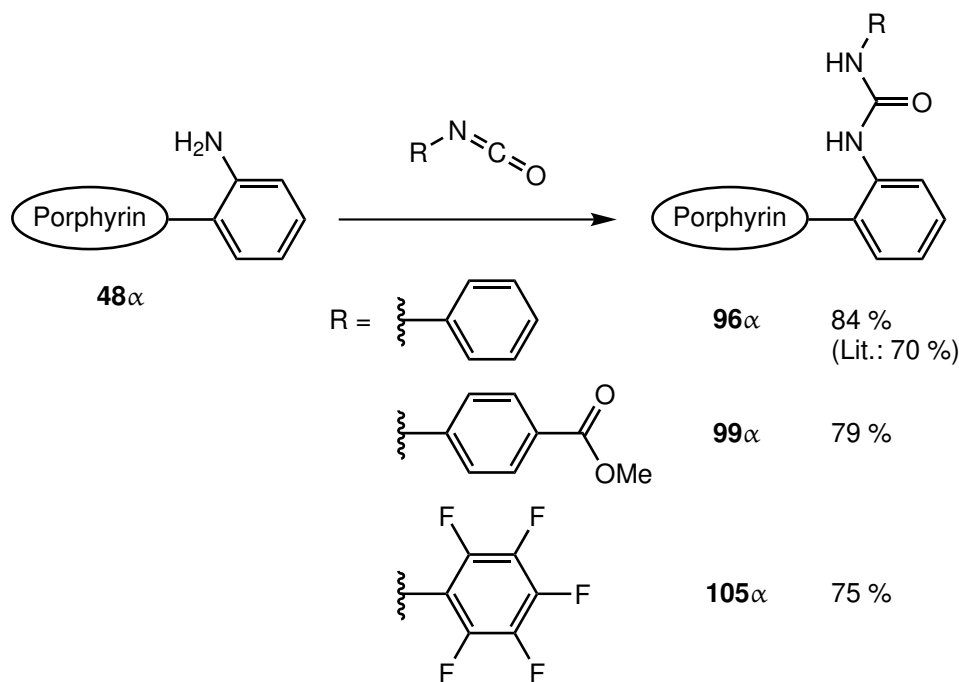
**Abb. 7.8:** Die Kristallstruktur des  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrins (**89 $\alpha$** ) wurde zusammen mit der Synthese veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

Sowohl Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  als auch Isothiocyanatoporphyrin **89 $\alpha$**  wurden als Ausgangsmaterial für die Einführung von Thioharnstoffbindestellen verwendet. Die Umsetzung mit unterschiedlichen Isothiocyanaten bzw. Aminen führte ähnlich wie bei den Guanidierungsversuchen zu Produktgemischen. Während der Reaktionen kam es zur Atropisomerisierung. Die Umsetzung zum tetra-Thioharnstoffporphyrin **87** war nicht vollständig.



**Abb. 7.9:** Um den thioharnstoffsubstituierten Assembler **87 $\alpha$**  zu erhalten wurden zwei verschiedene Synthesestrategien untersucht. Sowohl die Umsetzung von Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  mit unterschiedlichen Isothiocyanaten als auch die umgekehrte Funktionalisierung durch die Verwendung von Isothiocyanatoporphyrin **89 $\alpha$**  können als Synthesewege ausgeschlossen werden.

Das tetra-Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  wurde schließlich als Ausgangsmaterial für die Einführung von Harnstoffbindestellen verwendet. Durch die Reaktion mit Phenylisocyanat (**95**) konnte das bereits bekannte  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**96 $\alpha$** ) dargestellt werden.<sup>[183]</sup> Durch die Umsetzung mit weiteren Isocyanaten konnten zwei weitere tetra-Harnstoffporphyrine **99 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  isoliert werden.



**Abb. 7.10:** Über die Umsetzung mit unterschiedlichen Isocyanaten konnten die Assembler **96 $\alpha$** , **99 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  aus Aminoporphyrin **48 $\alpha$**  erhalten werden.

Die beiden Harnstoffporphyrine **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  wurden in NMR-Titrationsexperimenten auf ihre Komplexbildungseigenschaften untersucht. Als Modellsystem wurden zunächst Titrationen mit Vanadat durchgeführt, da für eine Kondensation von Vanadat zu Oligovanadat eine wesentlich geringere Energiebarriere überwunden werden muss. Im Anschluss erfolgten die Untersuchungen an Phosphat.

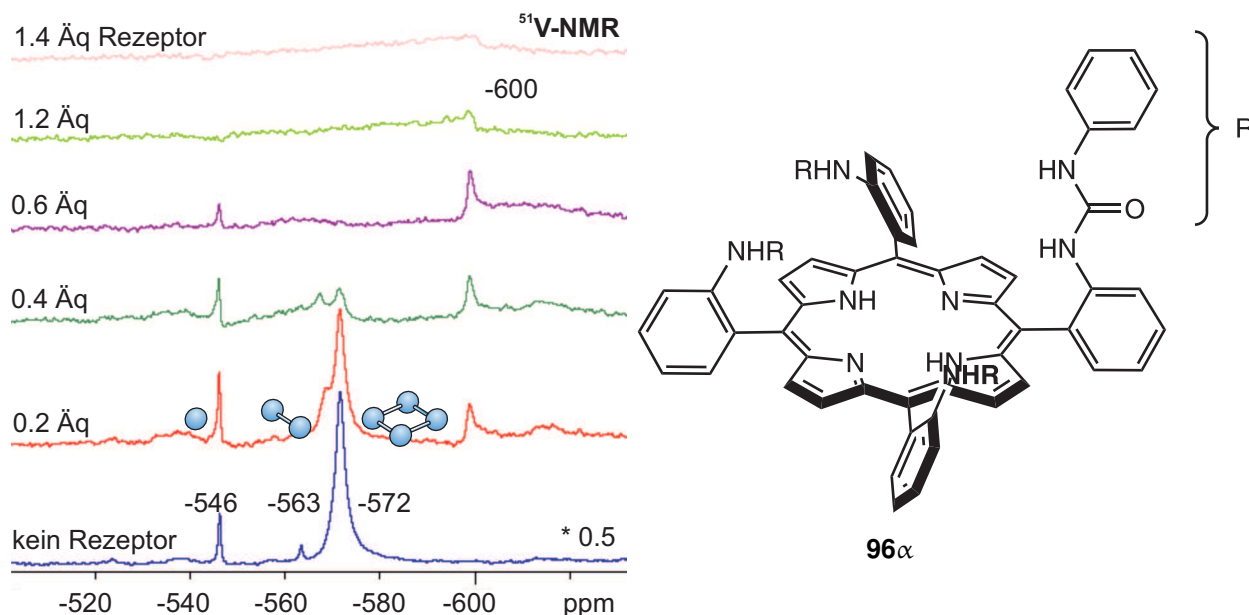
### 7.3 Titrationsexperimente mit Vanadat

Da Vanadat in Lösung in einem pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht mit seinen Oligomeren steht, wurde bei allen Titrationsexperimenten ein Puffer (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt. Erste Titrationsexperimente mit Rezeptor **96 $\alpha$**  und Natriumorthovanadat in einem DMSO-Wasser-Gemisch zeigten bereits Veränderungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren mit steigender Porphyrinkonzentration. Allerdings bildete sich ein Niederschlag in den Proben, da die Löslichkeit des Porphyrins durch das zugegebene Wasser verringert wurde. Dadurch war die genaue Zusammensetzung der Lösung nicht bekannt und eine Auswertung der Ergebnisse erschwert. Nachdem der fluorierte Rezeptor **105 $\alpha$**  unter gleichen Bedingungen eine noch geringere Löslichkeit zeigte, wurde für weitere Experimente das organisch lösliche Tetrabutylammoniumvanadat (TBA-Vanadat)

verwendet. Auch ohne die Zugabe von Wasser wurde in den folgenden Messreihen weiterhin der Puffer CHES eingesetzt, um einen Einfluss der Protonenkonzentration auf das Vanadatgleichgewicht auszuschließen.

### 7.3.1 Rezeptor $96\alpha$ in DMSO

Die Untersuchung des Rezeptor-Stammsystems  $96\alpha$  mit TBA-Vanadat in DMSO zeigt eine deutliche Änderung der Signallage und -intensität im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum mit steigender Porphyrinkonzentration. In der Vergleichsprobe ohne Rezeptor  $96\alpha$  liegen Mono-, Di- und Tetravanadat bei  $-546$  ppm,  $-563$  ppm und  $-572$  ppm vor. Bei den Messpunkten mit steigendem Anteil an Porphyrin verlieren diese drei Signale stetig an Intensität. Gleichzeitig entsteht ein zusätzliches Signal bei  $-600$  ppm. Es ist unklar, durch welche Vanadatspezies dieses Signal hervorgerufen wird. Aufgrund der Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den ursprünglich vorliegenden Vanadaten ist anzunehmen, dass es sich um ein abgeschirmtes, gebundenes Vanadat handelt. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können mit steigender Menge an Porphyrin Veränderungen beobachtet werden. Im Vergleichsspektrum ohne Vanadat sind die Signale des Rezeptors stark verbreitert. Liegt ein Unterschuss an Rezeptor vor (0.2 bis 0.8 Äquivalente), ist ein anderer Signalsatz zu erkennen als im Spektrum ohne die Zugabe von Vanadat. Ab einem 1 : 1 Verhältnis liegt wieder der ursprüngliche Signalsatz vor. Die Signale sind nun nicht verbreitert.



alle Proben:  $c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (Rezeptor) = 0.0 bis 4.2 mM,  
 $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (TBAOH \* 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM,  $^{51}\text{V}$ -NMR (131 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K)

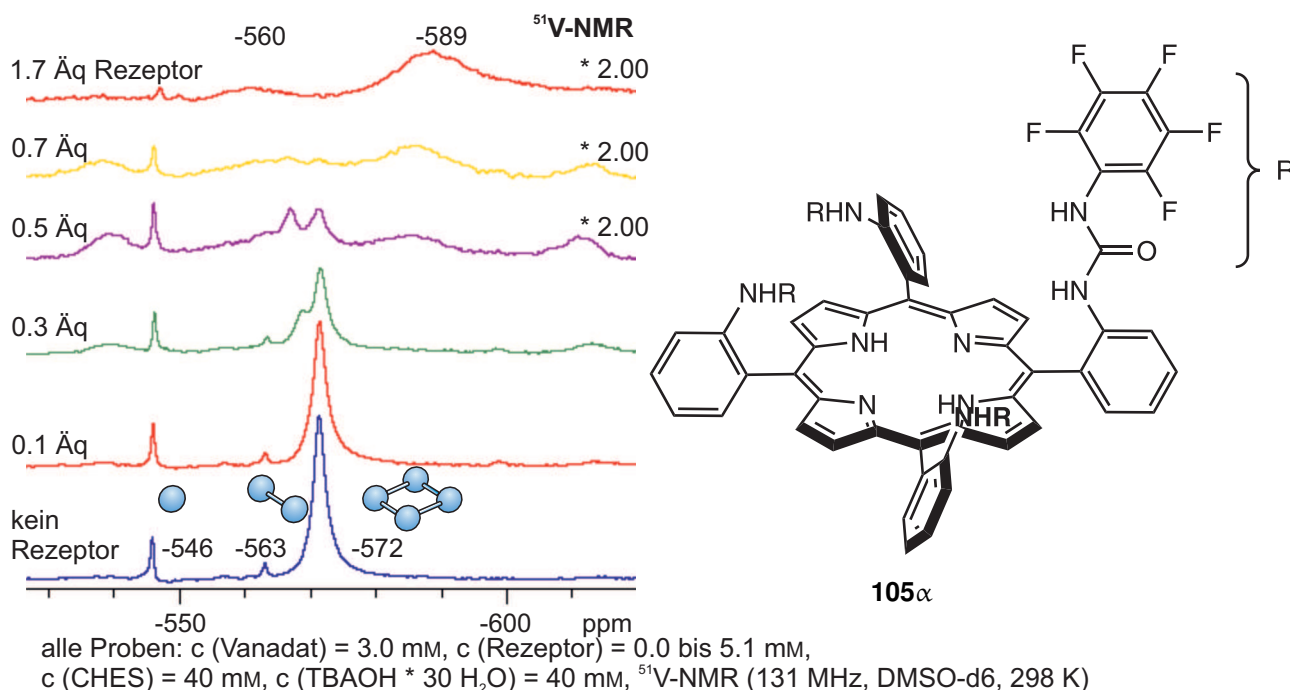
**Abb. 7.11:** Mit der Zugabe von Rezeptor  $96\alpha$  zu einer Lösung von TBA-Vanadat in DMSO kann die Bildung einer unbekanntes Spezies bei  $-600$  ppm im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum verfolgt werden. Damit gehen auch Veränderungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einher.

Es scheint zunächst zu einer Bindung des Puffers CHES an den Rezeptor  $96\alpha$  zu kommen. Dadurch wird die Symmetrie des Porphyrins gebrochen und die Signale sind verbreitert. Liegt ein Überschuss

Vanadat vor, wird der Puffer verdrängt. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind scharf aufgelöst. Liegt ausreichend Rezeptor in der Lösung vor (ab 1.0 Äquivalenten), liegt auch Rezeptor ohne gebundenes Vanadat vor. Die Signale des leeren Rezeptors **96 $\alpha$**  sind zusätzlich im NMR-Spektrum zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass es in einem langsamen Gleichgewicht zur Bildung eines 1 : 1 Komplexes zwischen Porphyrin und Monovanadat kommt.

### 7.3.2 Rezeptor **105 $\alpha$** in DMSO

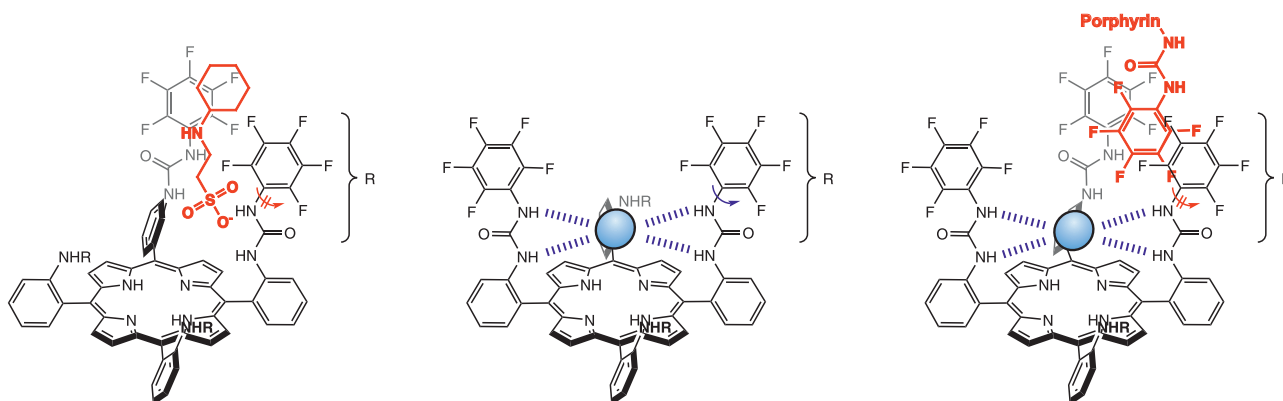
Die Messreihe wurde analog mit dem fluorierten Rezeptor **105 $\alpha$**  durchgeführt. Die Auswertung der NMR-Spektren führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum sind zunächst Mono-, Di- und Tetravanadat zu erkennen. Mit zunehmender Rezeptorkonzentration verschwinden diese Signale bei  $-546$  ppm,  $-563$  ppm und  $-572$  ppm, was mit der Ausbildung zusätzlicher Signale einhergeht. Ab der Zugabe von 0.3 Äquivalenten Rezeptor **105 $\alpha$**  ist ein Signal bei  $-567$  ppm zu beobachten. Es unterliegt einer Verbreiterung und einer Tieffeldverschiebung auf  $-560$  ppm bei 1.7 Äquivalenten Rezeptor **105 $\alpha$** . Ein weiteres breites Signal ist ab 0.5 Äquivalenten Porphyrin bei  $-586$  ppm zu erkennen. Dieses wird mit steigender Rezeptormenge bis  $-589$  ppm verschoben. Aus den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren kann nicht bestimmt werden, um welche Vanadatspezies es sich hierbei handelt. Es wird angenommen, dass es sich bei dem hochfeldverschobenen Signal ähnlich wie bei der Messreihe mit dem nicht-fluorierten Rezeptor **96 $\alpha$**  um ein gebundenes Vanadat handelt.



**Abb. 7.12:** Bei der Messreihe mit dem fluorierten Rezeptor **105 $\alpha$**  ist im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines Signals bei  $-589$  ppm zu erkennen. Zusätzliche Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deuten auf eine Interaktion zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und Vanadat hin.

Auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist ein ähnliches Verhalten wie bei der Titration mit dem nicht-fluorierten Rezeptor **96 $\alpha$**  zu beobachten. Die Signale im Vergleichsspektrum sind verbreitert und leicht verschoben im Vergleich zum Spektrum ohne Vanadat und ohne Puffer. Es ist naheliegend, dass es zu Wechselwirkungen zwischen Puffer und Porphyrin kommt. Sobald Vanadat und Porphyrin gemeinsam vorliegen, sind schärfere Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Mit einem Überschuss Vanadat liegt ein anderer Satz an Signalen vor als im leeren Rezeptor. Wird mehr Porphyrin **105 $\alpha$**  zugegeben, tauchen auch die ursprünglichen Signale wieder auf. In den  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren der Messreihe kann ein vergleichbares Verhalten beobachtet werden. Die Signalverbreiterung wirkt sich jedoch nur auf die *ortho*- und *meta*-Fluoratome aus. Da das Fluoratom in *para*-Position von der Verbreiterung nicht beeinflusst wird, ist eine eingeschränkte Rotation der Pentafluorphenylsubstituenten naheliegend. Liegt ein Überschuss Rezeptor **105 $\alpha$**  vor, tauchen auch die verbreiterten Signale wieder auf.

Eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen in den NMR-Spektren ist in Abbildung 7.13 schematisch dargestellt. Durch eine Wechselwirkung des Puffers mit dem Porphyrin kommt es zu einer eingeschränkten Drehbarkeit der Pentafluorphenylsubstituenten. Wenn ein Überschuss Vanadat vorliegt, ist die Rotation nicht eingeschränkt. Der Puffer wird verdrängt und es kommt zu einer Bindung des Vanadats. Wird mehr Rezeptor zugegeben, kommt es wieder zu einer Einschränkung der Rotation. Dies kann durch intermolekulare Wechselwirkungen durch die erhöhte Porphyrinkonzentration erklärt werden.



**Abb. 7.13:** Die Titrationsreihen der Rezeptoren **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  deuten auf das hier dargestellte Verhalten hin. Zunächst kommt es zu einer Interaktion zwischen Porphyrin und Puffer, die zu einer eingeschränkten Drehbarkeit der Phenylreste führt (links). Mit einem Überschuss Vanadat wird der Puffer verdrängt (Mitte). Die freie Rotation ist möglich. Wird weiterer Rezeptor zugegeben, kommt es zu einer erneuten Einschränkung der Rotation durch intermolekulare Wechselwirkungen (rechts).

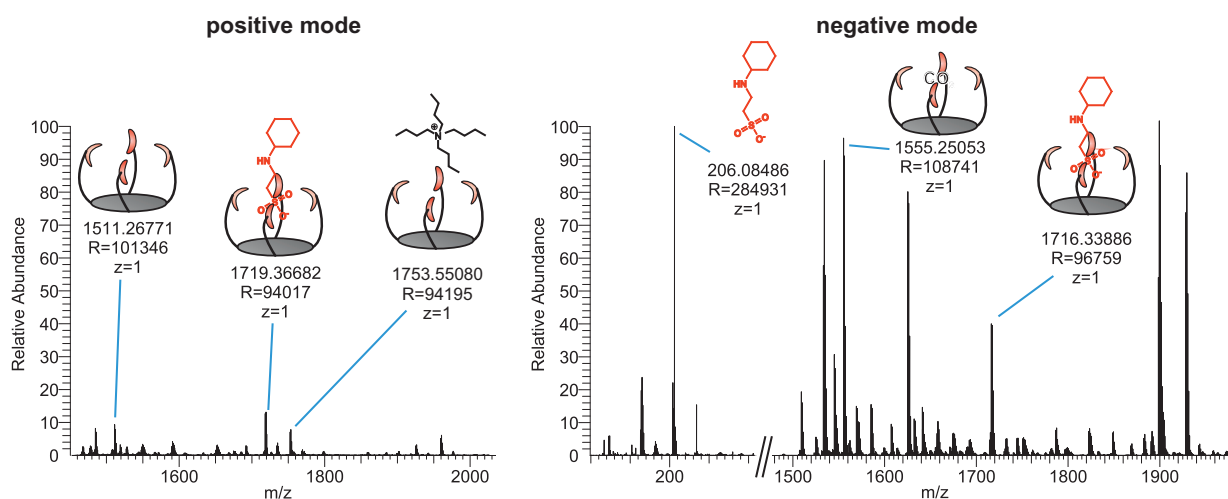
Um weitere Einsicht in die Vorgänge während der Titrationsen zu bekommen, wurde eine zweite spektroskopische Methode herangezogen. Über massenspektrometrische Untersuchungen sollten die im Gleichgewicht vorliegenden Spezies nachgewiesen werden.



### 7.3.3 Massenspektrometrische Untersuchungen

Aufgrund der erhöhten Löslichkeit von Rezeptor **105** $\alpha$  konnte auch eine Messreihe mit Tetrabutylammoniumvanadat in Aceton durchgeführt werden. Die Auswertung der entsprechenden NMR-Spektren führte zu keinem weiteren Erkenntnisgewinn. Jedoch war es möglich, diese Proben massenspektrometrisch zu untersuchen. In den ESI-Massenspektren im *positive mode* konnten der leere Rezeptor **105** $\alpha$  sowie ein Addukt aus Rezeptor **105** $\alpha$  und Puffer CHES nachgewiesen werden. Auch ein an den Rezeptor gebundenes Tetrabutylammoniumion konnte beobachtet werden. Die im *negative mode* gemessenen ESI-Massenspektren zeigten keine Hinweise auf ein gebundenes Vanadat. Hier konnte der Puffer CHES in isolierter Form und an ein Rezeptormolekül gebunden nachgewiesen werden. Außerdem sind Hinweise zu erkennen, dass der Rezeptor **105** $\alpha$  in der Lage ist, Kohlenstoffdioxid aus der Luft zu binden.

Die Untersuchung mittels ESI-MS lieferte zwar keine Hinweise auf eine mögliche Komplextöchiometrie, bestätigt jedoch die Interaktion zwischen Rezeptor **105** $\alpha$  und Puffer CHES.



**Abb. 7.14:** In den ESI-Massenspektren von Rezeptor **105** $\alpha$  mit TBA-Vanadat und Puffer CHES konnten unterschiedliche Spezies nachgewiesen werden. Ein Porphyrin mit gebundenem Vanadat konnte nicht beobachtet werden.

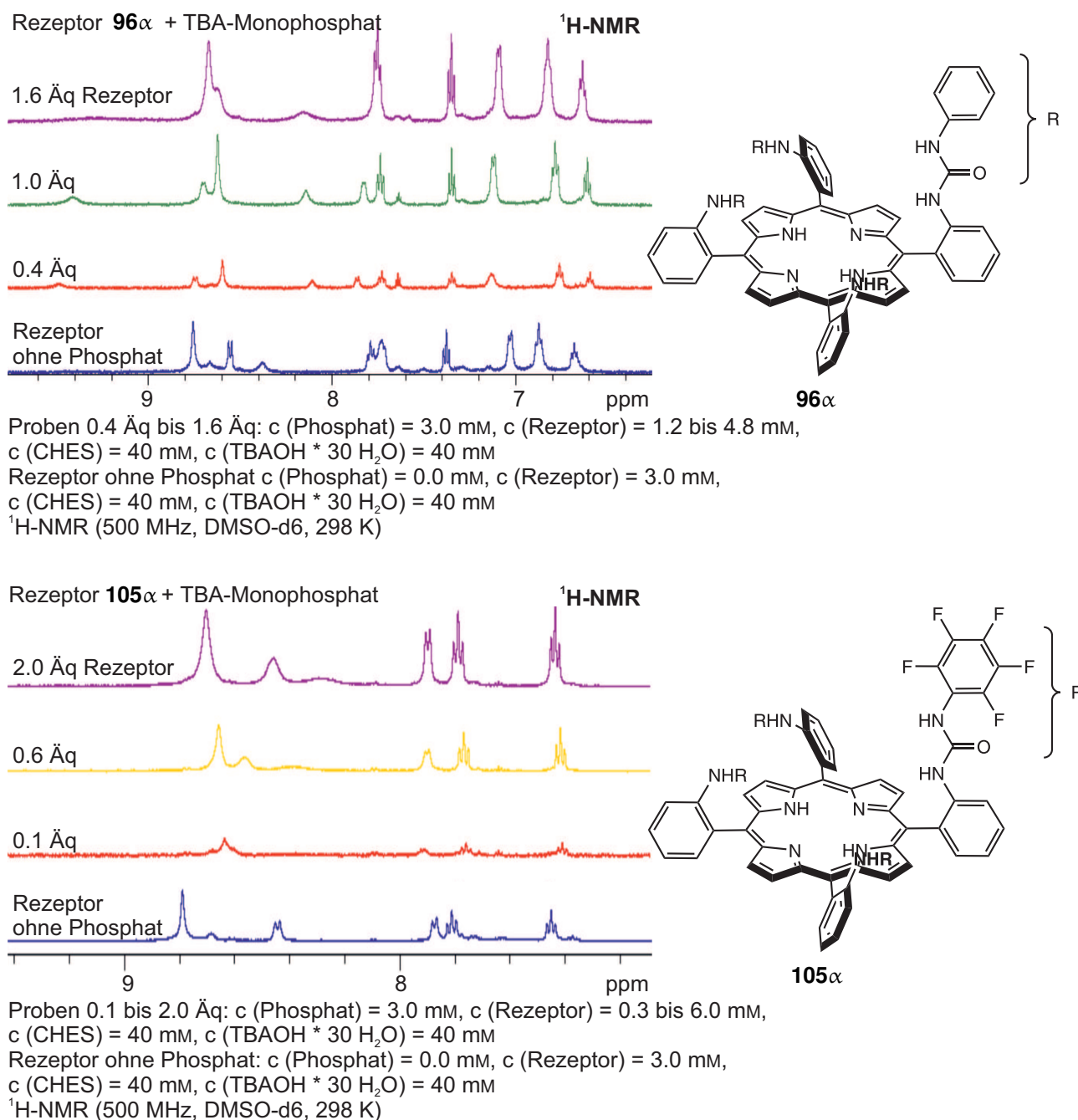
## 7.4 Untersuchung der Phosphatkondensation

Neben den Untersuchungen an Vanadat wurde auch überprüft, ob die Rezeptoren **96** $\alpha$  und **105** $\alpha$  in der Lage sind, Phosphate zu kondensieren. Um alle Messreihen miteinander vergleichen zu können, wurde weiterhin der Puffer CHES verwendet. Analog zu den Titrationen mit TBA-Vanadat wurden Messreihen mit TBA-Monophosphat durchgeführt. Außerdem wurden die organisch löslichen TBA-Salze von Diphosphat und Cyclotetraphosphat nach einer Vorschrift von OBERHAUSER *et al.* aus den entsprechenden Natriumsalzen synthetisiert.<sup>[213]</sup> Rezeptor **105** $\alpha$  wurde auch auf seine Assoziation bezüglich dieser beiden Oxoanionen untersucht.



### 7.4.1 Rezeptoren $96\alpha$ und $105\alpha$ in DMSO

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass es zu einer Bindung aller untersuchten Oxoanionen kommt, jedoch keine Kondensation stattfindet. Durch Titrationsexperimente konnten eine 1 : 1 Komplexstöchiometrie und eine Assoziationskonstante von  $K = 2.2 \pm 0.8 \times 10^3 \text{ L/mol}$  zwischen Rezeptor  $105\alpha$  und Monophosphat in DMSO ermittelt werden.



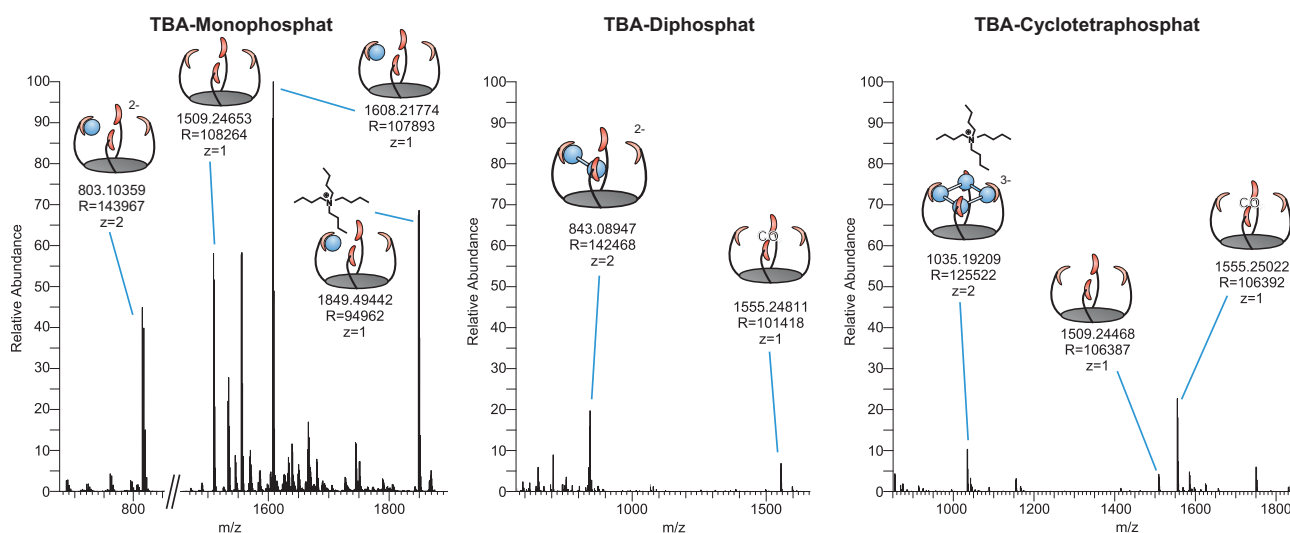
**Abb. 7.15:** Über Verschiebungen der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte eine Wechselwirkung beider Rezeptoren  $96\alpha$  und  $105\alpha$  mit Monophosphat nachgewiesen werden.

Die Messreihen mit Diphosphat und Cyclotetraphosphat deuten auf schwächere Wechselwirkungen zu den Oligomeren hin im Vergleich zu Monophosphat. Da in diesen Messreihen mehr als ein Prozess

beobachtet wird, ist die Auswertung der Daten erschwert. Mindestens drei verschiedene Porphyrin-spezies liegen im Gleichgewicht vor. Die Komplexstöchiometrie kann daher nicht über einen Job-Plot bestimmt werden. Die Assoziationskonstante zu Diphosphat und Tetrakisphosphat scheint in DMSO geringer zu sein als zum Monomer. Dadurch ist eine spontane Kondensation innerhalb der Bindetasche nicht möglich.

## 7.4.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Eine Wechselwirkung zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und allen drei Tetrabutylammoniumphosphaten konnte auch massenspektrometrisch belegt werden. In ESI-Massenspektren im *negative mode* konnten Hinweise auf die Bildung der entsprechenden 1 : 1 Addukte beobachtet werden.

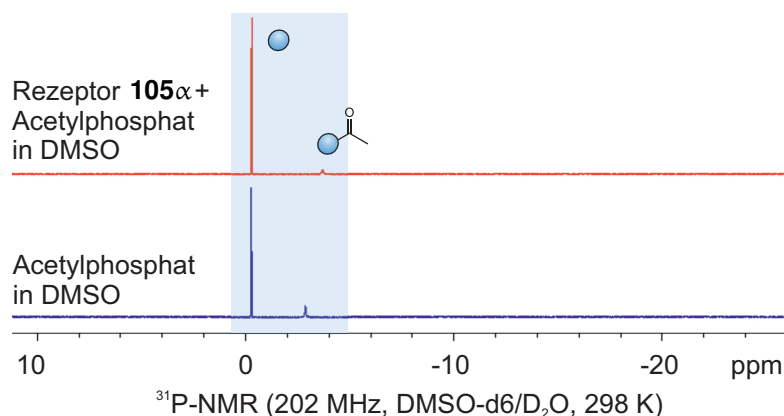


**Abb. 7.16:** Die ESI-Massenspektren belegen eine Wechselwirkung zwischen Rezeptor **105 $\alpha$**  und allen drei untersuchten Phosphatspezies.

Um eine assemblervermittelte Kondensationsreaktion dennoch zu ermöglichen, wurde in weiteren Untersuchungen durch Verwendung eines aktivierten Ausgangsmaterials die Aktivierungsbarriere verringert.

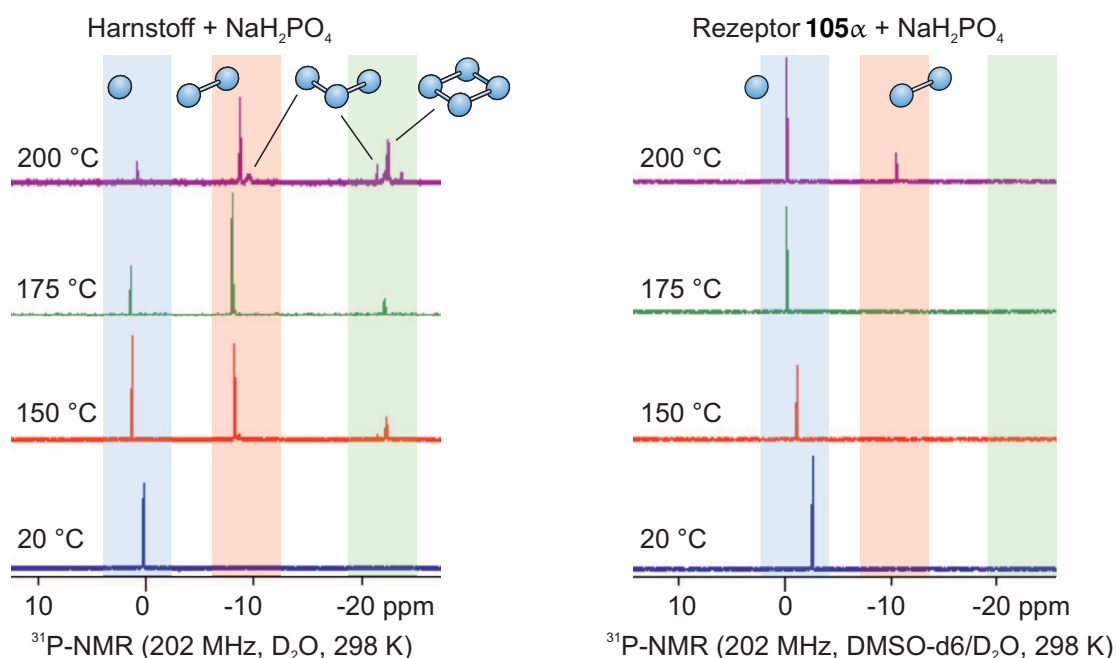
## 7.4.3 Untersuchungen zur Verringerung der Aktivierungsbarriere

Der Wechsel zu Acetylphosphat als aktiviertes Ausgangsmaterial für die Phosphatkondensation angelehnt an ein Experiment nach HOSSEINI und LEHN<sup>[37]</sup> zeigte ebenfalls keine Bildung von Oligophosphaten. In Anwesenheit des Rezeptors **105 $\alpha$**  wurde lediglich die Hydrolyse des Substrats zu Monophosphat beobachtet. Die Bildung von Kondensationsprodukten konnte nicht detektiert werden.



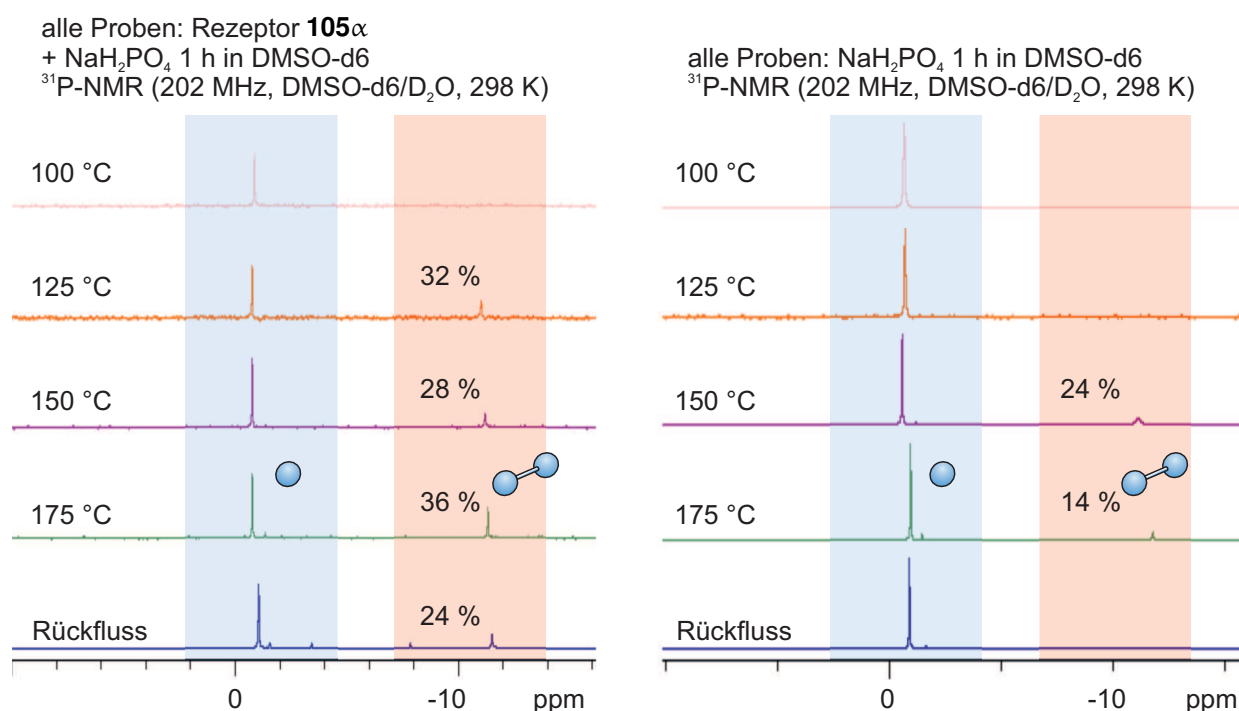
**Abb. 7.17:** Bei der Umsetzung von Acetylphosphat mit Rezeptor **105 $\alpha$**  angelehnt an eine Publikation von HOSSEINI und LEHN<sup>[37]</sup> konnte lediglich die Hydrolyse zu Monophosphat beobachtet werden.

Zuletzt wurde eine Phosphatkondensation bei erhöhter Temperatur untersucht. In einem Experiment angelehnt an eine Veröffentlichung von TAKENAKA *et al.*<sup>[214]</sup> wurde Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Natriumdihydrogenphosphat gemischt und ohne Zugabe eines Lösungsmittels je eine Stunde auf 150 °C, 175 °C und 200 °C erhitzt. Hierbei kann zwar eine Kondensation zu Diphosphat beobachtet werden. Jedoch findet bei dieser Temperatur bereits ohne Zugabe eines Rezeptors eine Kondensation zu Diphosphat statt. In einer Vergleichsprobe mit Harnstoff und Dihydrogenphosphat kann bereits bei niedrigerer Temperatur eine Kondensation zu linearen und cyclischen Oligomeren nachgewiesen werden.



**Abb. 7.18:** Im Gegensatz zur Vergleichsmessung mit Harnstoff (links) ist bei der Umsetzung von Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Monophosphat (rechts) erst bei 200 °C eine Kondensation zu beobachten. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat, grün = cyclische und lineare Oligophosphate.

Zusätzlich wurde die Kondensation von Monophosphat bei erhöhter Temperatur in Lösung untersucht. Hierfür wurde Rezeptor **105** $\alpha$  mit Natriumdihydrogenmonophosphat gemischt und in DMSO-d<sub>6</sub> erhitzt. Zum Vergleich wurde jeweils eine Probe Monophosphat ohne die Zugabe eines Rezeptors in DMSO-d<sub>6</sub> erhitzt. Die Auswertung der anschließenden <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung zeigt, dass es bei erhöhter Reaktionstemperatur in den Proben ohne Rezeptor zur Kondensation des Monophosphats zu Diphosphat kommt. In Anwesenheit des Rezeptors **105** setzt diese Kondensation bereits bei niedrigeren Temperaturen ein. Der Assembler **105** $\alpha$  scheint demnach durch Erhitzen in DMSO in der Lage zu sein, Monophosphat zu Diphosphat zu kondensieren. Hierbei ist zu bedenken, dass die Präorganisation der Bindestellen bei derart hohen Temperaturen nicht mehr gegeben ist und ein Atropisomerengemisch vorliegt.



**Abb. 7.19:** Nach dem Erhitzen von Porphyrin **105** $\alpha$  und Dihydrogenmonophosphat in DMSO kann Diphosphat im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Vergleichsproben zeigen die Kondensation in einem schmaleren Temperaturbereich. Blau hinterlegt = Monophosphat, rot = Diphosphat.

## 7.5 Fazit

Alle erhaltenen Ergebnisse deuten auf eine Bindung von Oxoanionen (sowohl Vanadat als auch Phosphat) durch die porphyrinbasierten Rezeptoren **96** $\alpha$  und **105** $\alpha$  hin. Die Titrationsexperimente mit Vanadat zeigen einen deutlichen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Vanadatoligomeren. Mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, welche Vanadatspezies in Anwesenheit der Rezeptoren vorliegen. Eine

Kondensation zu Oligovanadat ist nicht ausgeschlossen, kann jedoch nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

Weitere Titrationsexperimente zeigen die Bildung eines 1 : 1 Komplexes zwischen Rezeptor **105** $\alpha$  und Monophosphat in DMSO. Die Assoziationskonstante wurde auf  $K = 2.2 \pm 0.8 \times 10^3 \text{ L/mol}$  bestimmt. Eine Kondensation zu Oligophosphat konnte hingegen in keinem der Experimente bei Raumtemperatur beobachtet werden. Über massenspektrometrische Untersuchungen konnte allerdings gezeigt werden, dass eine Bindung von Diphosphat und Cyclotetraphosphat möglich ist. NMR-Titrationsexperimente legen jedoch deutlich schwächere Wechselwirkungen zu den Oligomeren nahe. Unter diesen Bedingungen kann keine spontane Kondensation in der Bindetasche stattfinden.

Die Experimente in DMSO bei erhöhter Temperatur zeigen, dass die Kondensation von Monophosphat zu Diphosphat in Anwesenheit des Rezeptors **105** $\alpha$  in einem weiteren Temperaturbereich stattfindet als ohne Rezeptor. Porphyrin **105** dient unter diesen Bedingungen als Assembler zur Phosphatkondensation und ist in der Lage, das Gleichgewicht zwischen Monophosphat und Diphosphat zu verschieben.



# 8 Ausblick

Um die Vorgänge während der Titrations mit den beiden Porphyrinen **96 $\alpha$**  bzw. **105 $\alpha$**  und Vanadat aufzuklären, sollten weitere Untersuchungen zur Strukturaufklärung der vorliegenden Spezies durchgeführt werden. Über Variation der Messparameter während der ESI-Massenspektrometrie könnten beispielsweise die Vanadat-Porphyrin-Komplexe geringer Stabilität nachgewiesen werden.

Durch weiteres Testen unterschiedlicher Lösungsmittelkombinationen könnte auch die Kristallisation eines solchen Komplexes gelingen. Eine Einkristallstrukturanalyse könnte einen eindeutigen Strukturbeleg liefern.

## 8.1 Stärkere Bindung und Ladungsausgleich

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass beide Rezeptoren **96 $\alpha$**  und **105 $\alpha$**  sowohl mit Vanadat als auch mit Phosphat bei Raumtemperatur einen 1 : 1 Komplex bilden. Für eine Kondensation ist jedoch die Bindung von mindestens zwei Monomeren notwendig. Da die Oxoanionen negativ geladen sind, kommt es zu Coulomb-Abstoßungen untereinander. Bei erhöhter Temperatur wird diese Abstoßung überwunden und die Kondensation zu Diphosphat findet statt. Um die Coulomb-Abstoßung auch bei niedrigeren Temperaturen zu überwinden, sollte auf die ursprünglich vorgesehenen Zielmoleküle mit Guanidinium- oder Amidiniumbindstellen zurückgegriffen werden. Die Entwicklung alternativer Synthesewege ist hierfür unumgänglich, da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass die gewünschten Strukturen über bisher bekannte Guanidierungs- oder Amidinierungsreagenzien nicht zugänglich sind.

Eine Möglichkeit liegt außerdem darin, ein Isomerengemisch der gewünschten Porphyrine darzustellen. Dabei können höhere Temperaturen während der Synthese verwendet werden. Dies könnte zu einer erfolgreichen Einführung der Bindstellen führen. Wird für die Kondensation weiterhin eine erhöhte Temperatur benötigt, kommt es während des Prozesses ohnehin zur Rotation der *meso*-Substituenten. Daher ist eine Isomerentrennung oder Anreicherung des all- $\alpha$ -Isomers nicht notwendig. Als Ausgangsmaterial sollte dennoch weiterhin das all- $\alpha$ -Isomer des Aminoporphyrins **48 $\alpha$**  verwendet werden, da die Anreicherung des gewünschten Isomers an dieser Stelle die Aufarbeitung erleichtert, da auf diese Weise nur eine Fraktion bei der säulenchromatographischen Reinigung isoliert werden muss.

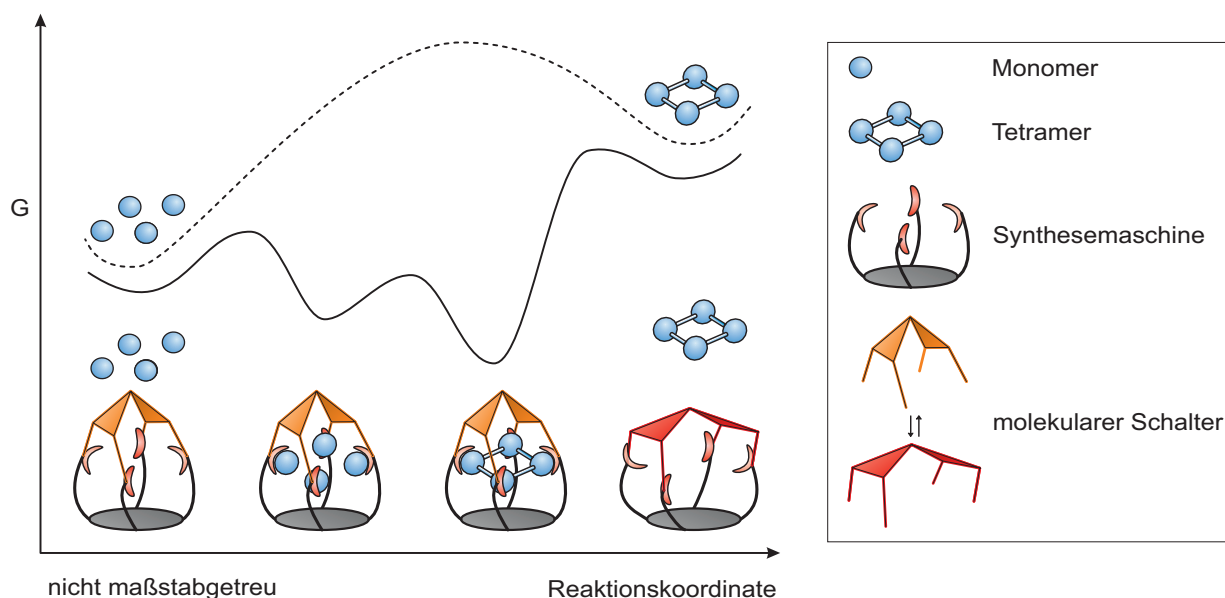


**Abb. 8.1:** Durch veränderte Reaktionsbedingungen könnte die Einführung von Guanidiniumgruppen ermöglicht werden.

Die positiv geladenen Bindestellen wären daraufhin in der Lage, die Oxoanionen stärker zu binden als die Harnstoffgruppen, da neben den parallelen Wasserstoffbrücken auch eine Coulomb-Anziehung zur Bindung beiträgt. Zusätzlich wäre durch den Ladungsausgleich die Coulomb-Abstoßung zwischen den monomeren Untereinheiten überwunden, was eine Kondensation wesentlich vereinfachen würde.

## 8.2 Schaltbarkeit für mehrere Kondensationszyklen

Findet die Kondensation weiterhin bei erhöhter Temperatur statt, ist durch Rotation der *meso*-Substituenten eine Freisetzung des Kondensationsproduktes bereits in die molekularen Assembler integriert. Wenn jedoch die Kondensationstemperatur auf Raumtemperatur gesenkt werden kann, ist ein zusätzlicher Mechanismus für die Freisetzung notwendig. Hierfür kann ein molekularer Schalter in das Porphyrin implementiert werden.

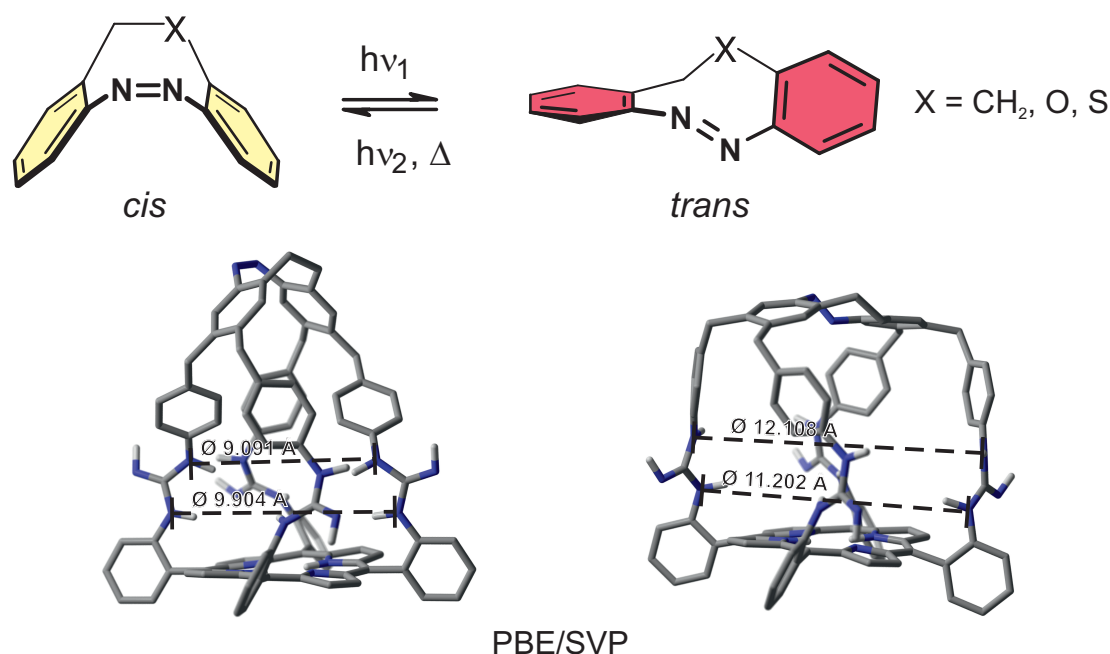


**Abb. 8.2:** Durch Implementierung eines molekularen Schalters kann die Konformation der Bindeta-sche kontrolliert werden. So kann das Produkt gezielt freigesetzt werden.



Infolge einer durch externe Stimuli angeregten Konformationsänderung der Bindetasche könnte das gebildete Produkt freigesetzt werden. Dadurch wird eine Produktinhibition verhindert. Nachdem das Oligomer freigesetzt wurde, kann durch erneute Konformationsänderung wieder der Ausgangspunkt erreicht werden. Neue monomere Einheiten können gebunden und kondensiert werden, der Zyklus beginnt von vorn. Auf diese Weise könnten mit einem Assemblermolekül viele Zyklen durchlaufen und mehr als ein Oligomer erhalten werden.

Einen vielversprechenden und ausführlich charakterisierten molekularen Schalter, der in den Assembler integriert werden kann, stellt das Diazocin dar. Diazocine sind in den *ortho*-Positionen überbrückte Azobenzole. Die Ethylenbrücke sorgt dafür, dass der Photoschalter in der *cis*-Konfiguration thermodynamisch stabil vorliegt. Die *trans*-Konfiguration ist die metastabile Form, die durch Belichtung angereichert werden kann. Der Schaltvorgang ist reversibel. Neben den ethylenverbrückten Diazocinstammsystemen sind auch über Ether oder Thioether verbrückte Diazocine bekannt.<sup>[215,216]</sup>



**Abb. 8.3:** Diazocine sind Photoschalter, die zwischen der thermodynamisch stabilen *cis*- und der metastabilen *trans*-Konfiguration geschaltet werden können. Mit der Isomerisierung geht eine Geometrieänderung des Moleküls einher. Werden die Phenylsubstituenten der Guanidinbindstellen mit einem Diazocin überbrückt, kann der intramolekulare Abstand der Guanidindgruppen variiert werden. Die Geometrieoptimierungen wurden auf dichtefunktionalem Niveau (PBE/SVP) durchgeführt.<sup>[217]</sup> Kohlenstoff = grau, Stickstoff = blau, Wasserstoff = weiß. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *CH*-Atome nicht abgebildet. Für die 3D Darstellung der Strukturen wurde das Programm *CYLview 1.0b* verwendet.<sup>[91]</sup>

Werden die Bindestellen über ein entsprechend substituiertes Diazocin überbrückt, kann durch Belichtung die Form der Bindetasche kontrolliert werden. Auf diese Weise kann der Assembler gezielt geöffnet und geschlossen werden. Durch die Isomerisierung des Photoschalters wird eine Konformationsänderung der Bindetasche induziert, was zur Freisetzung des Produktes führt. In Abbildung 8.3 ist ein diazocin-überbrücktes Porphyrin mit Guanidinbindstellen dargestellt.<sup>[217]</sup> Die Isomerisierung

des Photoschalters induziert eine Veränderung der Abstände der gegenüberliegenden Guanidinbindstellen. Durch diese Vergrößerung der Bindetasche kann die Freisetzung des gebildeten Kondensationsproduktes realisiert werden.

# 9 Experimenteller Teil

## 9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

### NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero, Fa. Merck oder Fa. VWR Chemicals gemessen. Zur Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, HMBC). Die folgende Tabelle gibt den Deuterierungsgrad des jeweiligen Lösungsmittels und das Lösungsmittelsignal an. Den deuterierten Lösungsmitteln wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard und Referenz zugesetzt. Spektren in deuteriertem Wasser wurden auf das Lösungsmittelsignal referenziert.

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Deuterierungsgrad</u>	<u><sup>1</sup>H-Signal / ppm</u>	<u><sup>13</sup>C-Signal / ppm</u>
Aceton-d6	99.8 %	2.05 (Quintett)	29.84 (Septett)
Chloroform-d1	99.8 %	7.26 (Singulett)	77.16 (Triplett)
Deuteriumoxid	99.9 %	4.79 (Singulett)	
DMSO-d6	99.8 %	2.50 (Quintett)	39.52 (Septett)
Methanol-d4	99.8 %	3.31 (Quintett)	49.00 (Septett)

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

<u>Gerätebezeichnung</u>	<u>Frequenz / MHz</u>				
	<u><sup>1</sup>H-NMR</u>	<u><sup>13</sup>C-NMR</u>	<u><sup>19</sup>F-NMR</u>	<u><sup>31</sup>P-NMR</u>	<u><sup>51</sup>V-NMR</u>
Bruker Avance 200	200				
Bruker AvanceNeo 500	500	125	470	202	131
Bruker Avance 600	600	150			

## Massenspektrometrie

Die Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden bei 70 eV Ionisierungsenergie mit einem AccuTOF 4G Massenspektrometer der Fa. Jeol gemessen.

Die MALDI-Massenspektren wurden mit einem MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III der Fa. Bruker-Daltonics mit einer Beschleunigungsspannung von 19 kV und einer Laserwellenlänge von 337 nm gemessen. Als Matrix wurde 4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

Für die Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI-MS) und die Massenspektren mittels chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI-MS) wurde das Q Exactive Plus MS mit Hybrid Quadrupol Orbitrap der Fa. Thermo Fischer verwendet.

## Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit dem Melting Point M 560 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

## IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR Spektrometer mit A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit gemessen. Die Signale werden mit den Abkürzungen w, m und s für schwache (*weak*), mittlere (*medium*) und starke (*strong*) Intensität beschrieben.

## Elementaranalysen

Der Anteil der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurde mit dem Vario Micro Cube der Fa. Elementar bestimmt.

## Lyophylle

Zum Entfernen von Wasser wurde eine Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 der Fa. Christ verwendet.

## Größenausschlussverfahren

Zur Trennung wasserlöslicher Substanzen von Salzen wurden Dialyseschläuche Float-A-Lyzer<sup>®</sup>G2 der Fa. Spectrum Laboratories und eine Ultrafiltrationszelle der Fa. Merck Millipore verwendet. Für eine Größenausschlusschromatographie wurde Sephadex<sup>™</sup> LH-20 der Fa. GE Healthcare verwendet.

## Belichtung

Für radikalische Reaktionen unter Belichtung wurde eine 150 W Glühbirne der Fa. Osram verwendet.

## Chromatographie

Für die säulenchromatographische Reinigung der Produkte wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.040 – 0.063mm) verwendet.  $R_f$ -Werte wurden mittels Dünnschichtchromatographie an Polygram<sup>®</sup> Sil G/UV254 (0.2 mm Kieselgel) der Fa. Macherey-Nagel bestimmt. Für die Flash-Säulenchromatographie wurde das Gerät Isolera One der Fa. Biotage verwendet. Dazu wurden SNAP Ultra Säulen der Fa. Biotage (Partikelgröße 25  $\mu$ mol) in den Größen 25 g, 50 g und 100 g verwendet.

## 9.2 Verwendete Chemikalien

### Chemikalien und Lösungsmittel

Die Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Zur Synthese eingesetzte Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt, Diethylether wurde über Kaliumhydroxid gelagert. Bei Synthesen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Intermediaten wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Chemikalie	Hersteller (Reinheit)
Aceton	Laborbestand
Acetonitril	Laborbestand
Aluminium(III)chlorid	Merck (>98 %)
Aluminiumoxid (basisch)	Laborbestand
Aluminiumoxid (neutral)	Laborbestand
Ammoniak	VWR (25 %)
Ammoniak	Acros (0.5 M in Tetrahydrofuran)
Ammoniumchlorid	Grüssing (99.5 %)
Anilin	Merck (99 %)
Azobis(isobutyronitril) (AIBN)	Sigma-Aldrich (98 %)
Benzotriazol	Alfa Aesar (99 %)
Bis(pinakolato)diboron	Matrix Scientific (98 %)
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid	ABCR (99 %)
Bortrifluorid	Acros (48 % in Diethylether)
Brom	Merck (99 %)
3-Bromphenylacetonitril	Sigma-Aldrich (98 %)
<i>N</i> -Bromsuccinimid (NBS)	Merck (>95 %)
Celite <sup>®</sup> 545	Alfa Aesar (k.A.)

Chemikalie	Hersteller (Reinheit)
2-Chlor- <i>N</i> -methylpyridiniumiodid	Sigma-Aldrich (97 %)
Chloroform	Laborbestand
Chrom(VI)oxid	Alfa Aesar (99 %)
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat	Alfa Aesar (98 %)
Cyanamid	Sigma-Aldrich (99 %)
Cyclohexan	Laborbestand
<i>N</i> -Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure (CHES)	Acros (98 %)
3,5-Dibrombenzaldehyd	Acros 98 %
1,4-Dibrombutan	Alfa Aesar (>98 %)
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	Alfa Aesar (98 %)
2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ)	Matrix Scientific (98 %)
Dichlormethan	Laborbestand
Diethylether	Laborbestand
Diisopropylethylamin (DIPEA)	Acros (99 %)
Dimethylformamid (DMF)	Fisher Scientific (99.8 %)
2,6-Dinitrobenzaldehyd	Sigma-Aldrich (98 %)
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat (Boc <sub>2</sub> O)	Fluka (98 %)
1,4-Dioxan	Grüssing (99.5 %)
Dowex 50X8, H <sup>+</sup> -Form	Fluka (k.A.)
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	ABCR (98 %)
Essigsäure	Grüssing (99 %)
Ethanol	Laborbestand
Ethylacetat	Laborbestand
Fluoren-9-ylmethoxycarbonylchlorid (Fmoc-Cl)	ABCR (98 %)
Harnstoff	ABCR (98 %)
Hexylamin	Sigma-Aldrich (99 %)
<i>N</i> -Iodsuccinimid (NIS)	Moleklua (k.A.)
3-Isocyanatopyridin	ABCR (95 %)
4-Isocyanatopyridin	Sigma-Aldrich (k.A.)
Kaliumacetat	Laborbestand
Kaliumcarbonat	Grüssing (99 %)
Kaliumdichromat	Laborbestand
Kaliumhydroxid	Grüssing (85 %)
Kaliumpermanganat	Laborbestand
Lithium-Kalium-Acetylphosphat	Sigma-Aldrich (97 %)
Magnesium(II)perchlorat	Acros (k.A.)
Methanol	Laborbestand

Chemikalie	Hersteller (Reinheit)
Methylamin	Acros (2 M in Tetrahydrofuran)
Methyl-4-isocyanatobenzoat	Sigma-Aldrich (98 %)
Magnesiumsulfat	Grüssing (99 %)
4-Methoxyphenylacetonitril	Alfa Aesar (98 %)
S-Methylisothioharnstoff-Hemisulfat	Fluka (98 %)
Natriumcarbonat	Merck (reinst)
Natriumchlorid	Grüssing (99 %)
Natriumdihydrogenmonophosphat	Marck (99 %)
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
Natriumhydrid	Acros (60 % Suspension in Mineralöl)
Natriumhydroxid	Laborbestand
Natriumorthovanadat	Acros (99 %)
Natriumsulfat	Grüssing (98 %)
Natriumthiosulfat	Grüssing (97 %)
2-Nitrobenzaldehyd	Maybridge (97 %)
Pentafluorphenylisocyanat	Sigma-Aldrich (98 %)
Phenylharnstoff	Sigma-Aldrich (97 %)
Phenylisocyanat	Alfa Aesar (98 %)
Phosphorpentaoxid	VWR (98 %)
Pyridin	Grüssing (99.5 %)
Pyrrol	Alfa Aesar (98 %)
Quecksilber(II)chlorid	Acros (99.5 %)
Salpetersäure	Merck (100 %)
Salzsäure	VWR (37 %)
Schwefelsäure	Grüssing (95-97 %)
Silbermetavanadat	Alfa Aesar (k.A.)
4- <i>tert</i> -Butyltoluol	Alfa Aesar (95 %)
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydroxid-30-Hydrat	Sigma-Aldrich (98 %)
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydroxid	Sigma-Aldrich (40 % in Wasser)
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid	Merck (>98 %)
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumphosphat	Alfa Aesar (99 %)
Tetrachlorkohlenstoff	Laborbestand
Tetrahydrofuran (THF)	Laborbestand
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	ABCR (99 %)
1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon	Alfa Aesar (95 %)
Thioharnstoff	Sigma-Aldrich (99 %)
Toluol	Laborbestand

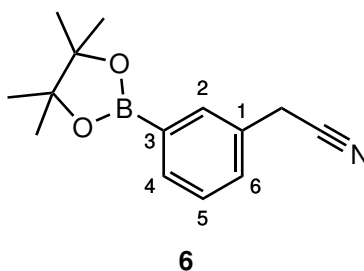
Chemikalie	Hersteller (Reinheit)
Toluol, trocken	Acros (99.85 %)
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Acros (97.5 %)
Triethylamin	Grüssing (99 %)
Trifluoressigsäure	Alfa Aesar (99 %)
Trimethylaluminium	Sigma-Aldrich (2 M in Toluol)
Tris(tetra- <i>n</i> -butylammonium)hydrogenpyrophosphat	Sigma-Aldrich (97 %)
Zink(II)acetat-Dihydrat	Alfa Aesar (98 %)
Zinn(II)chlorid-Dihydrat	ABCR (98 %)

## Bestimmung der Ausbeuten

Wurde eine Synthese mehrmals durchgeführt, so wurde eine gemittelte Ausbeute bestimmt. Zur Bestimmung des Mittelwertes wurden starke Abweichungen der üblicherweise erzielten Werte nicht berücksichtigt. Konnte die Ausbeute einer Synthese durch Syntheseoptimierung signifikant gesteigert werden, so wurde die durchschnittliche Ausbeute der optimierten Synthesebedingungen berechnet. Alle im Hauptteil dieser Arbeit angegebenen Ausbeuten sind Durchschnittswerte. Im folgenden Abschnitt sind jeweils die Versuchsvorschriften mit den höchsten erreichten Ausbeuten beschrieben.

## 9.3 Synthese des Amidin-Rezeptors **9**

### 9.3.1 3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril (**6**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (10.2 mmol) 3-Bromphenylacetonitril (**5**), 2.85 g (11.2 mmol) Bispinakolatodiboron (**10**), 225 mg (0.32 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 3.00 g (30.6 mmol) Kaliumacetat in 70 mL 1,4-Dioxan gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.39$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.30 g (9.46 mmol, 93 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.76 (dt, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 7.74 (t, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H-2), 7.43 (dt, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H-6), 7.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H-5), 3.74 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 134.4 (C-4), 134.2 (C-2), 130.6 (C-6), 129.3 (C-1), 128.5 (C-5), 117.8 (CN), 84.0 (CCH<sub>3</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>) ppm.

Aufgrund der Kopplung mit dem benachbarten Bor-Kern ist C-3 nicht zu erkennen.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 117.1 (45) [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>, 144.1 (60) [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BNO]<sup>+</sup>, 157.1 (100) [M - C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>, 200.1 (10) [M - C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 228.1 (80) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 243.1 (20) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>BNO<sub>2</sub> calcd 243.14306, found 243.14246, diff -2.46 ppm.

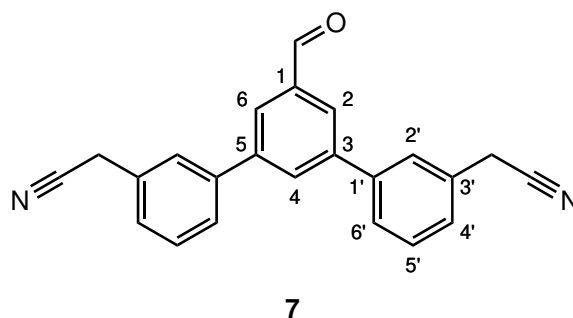
**Smp.:** 62 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2966.5 (w), 2254.1 (w), 1605.7 (w), 1581.0 (w), 1488.7 (w), 1430.2 (m), 1355.9 (s), 1327.0 (s), 1300.1 (m), 1256.0 (m), 1150.0 (s), 1100.4 (w), 1079.1 (m), 967.0 (m), 947.8 (w), 852.7 (m), 796.0 (m), 707.2 (s), 678.2 (m), 488.3 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BNO <sub>2</sub> )	69.17	7.46	5.76
gemessen	68.58	7.42	5.45

### 9.3.2 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (7)



2.04 g (8.41 mmol) 3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril (**6**), 1.06 g (4.00 mmol) 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**), 186 mg (0.16 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1.10 g (10.4 mmol) Natriumcarbonat wurden in einem Gemisch aus 60 mL Tetrahydrofuran, 75 mL Toluol und 9 mL Wasser gelöst und 23 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50 mL Ethylacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei mal mit je 40 mL Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f$  = 0.28) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.12 g (3.34 mmol, 88 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 10.17 (s, 1 H, CHO), 8.08 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, H-2, H-6), 8.01 (t, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1 H, H-4), 7.66-7.62 (m, 4 H, H-2', H-4'), 7.53 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, H-5'), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, H-6'), 3.86 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 191.9 (CHO), 142.1 (C-2, C-6), 140.7 (C-3, C-5), 137.6 (C-1), 131.7 (C-4), 130.9 (C-1'), 130.0 (C-5'), 127.7 (C-6'), 127.5 (C-3'), 127.1 (C-4'), 126.8 (C-2'), 117.5 (CN), 23.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 226.1 (10) [M-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 239.1 (15) [M-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 276.1 (30) [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO]<sup>+</sup>, 284.1 (20) [M-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 309.1 (25) [M-CHO]<sup>+</sup>, 336.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O calcd 336.12626, found 336.12626, diff -0.02 ppm.

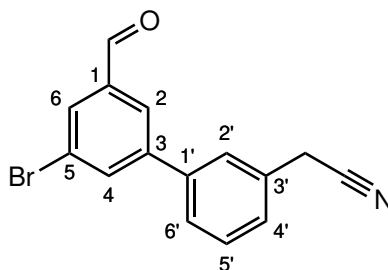
**Smp.:** 136 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3035.4 (w), 2942.3 (w), 2866.1 (w), 2248.5 (w), 1944.1 (w), 1685.8 (s), 1598.1 (m), 1589.8 (m), 1497.7 (w), 1452.4 (w), 1430.4 (w), 1408.5 (m), 1388.9 (m), 1328.9 (m), 1261.5 (w), 188.4 (m), 1159.7 (m), 1094.4 (w), 1009.4 (w), 968.3 (w), 923.9 (m), 898.2 (w), 876.2 (m), 862.8 (w), 818.5 (w), 773.5 (s), 765.5 (s), 710.5 (m), 688.5 (s), 647.1 (m), 621.1 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O)	82.12	4.79	8.33
gemessen	82.02	4.75	8.33

Als Nebenprodukt wurde 3-Brom-5-(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**106**) als farbloser Feststoff erhalten.



**106**

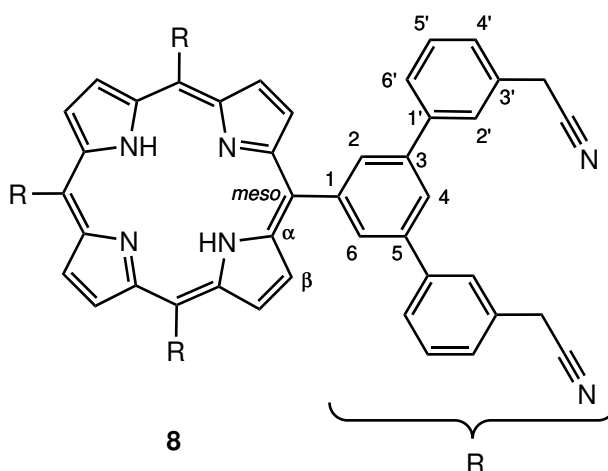
**R<sub>f</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1) = 0.61.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 10.03 (s, 1 H, CHO), 8.02-7.99 (m, 2 H, H-2, H-6), 7.97 (t, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 7.58-7.54 (m, 2 H, H-2', H-6'), 7.51 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H, H-5'), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H-4'), 3.85 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 190.5 (CHO), 143.2 (C-3'), 139.5 (C-1'), 138.4 (C-1), 135.7 (C-4), 131.6 (C-6), 131.0 (C-3), 130.0 (C-5'), 128.1 (C-4'), 127.0 (C-6'), 126.8 (C-2), 126.7 (C-2'), 123.9 (C-5), 117.5 (CN), 23.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 52.1 (20) [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NOBr]<sup>+</sup>, 165.1 (25) [M-C<sub>2</sub>HNOBr]<sup>+</sup>, 191.1 (60) [M-CHOBr]<sup>+</sup>, 230.0 (20) [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO]<sup>+</sup>, 301.0 (100) [M]<sup>+</sup>.

### 9.3.3 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)-porphyrin (8)



2.32 g (6.91 mmol) 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) und 0.48 mL (6.91 mmol) Pyrrol (**12**) wurden in 500 mL Chloroform gelöst und 0.80 mL (10.4 mmol) Trifluoressigsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 22 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 1.57 g (6.91 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) zugegeben und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 1.44 mL (10.4 mmol) Triethylamin zugegeben, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform) filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f = 0.15$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten. Ein Teil des erhaltenen Feststoffs wurde in wenig Aceton gelöst und mit der fünffachen Menge Methanol überschichtet. Dabei wurden lila Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 603 mg (393  $\mu$ mol, 23 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 9.05$  (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 8.50 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 8 H,  $H-2$ ,  $H-6$ ), 8.22 (t,  $^4J = 1.7$  Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.87 (dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 8 H,  $H-6'$ ), 7.84 (t,  $^4J = 1.5$  Hz, 8 H,  $H-2'$ ), 7.54 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 8 H,  $H-5'$ ), 7.39 (dt,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 8 H,  $H-4'$ ), 3.85 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 143.4$  ( $C-\alpha$ ), 141.7 ( $C-3$ ,  $C-5$ ), 141.0 ( $C\text{-meso}$ ), 139.5 ( $C-1'$ ), 132.9 ( $C-2$ ,  $C-6$ ), 131.5 ( $C-\alpha$ ), 130.8 ( $C-3'$ ), 130.0 ( $C-5'$ ), 127.5 ( $C-6'$ ), 127.4 ( $C-4'$ ), 127.2 ( $C-2'$ ), 125.5 ( $C-4$ ), 119.9 ( $C-1$ ), 117.7 (CN), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

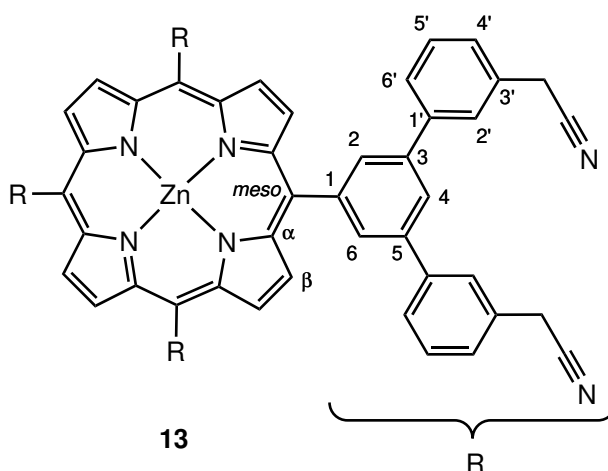
**MS** (Maldi, C1CCA):  $m/z$  (%) = 1536.9 (100) [ $\text{M}]^+$ .

**Smp.:** 176 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2920.7$  (w), 2248.8 (w), 1713.1 (w), 1583.1 (m), 1488.9 (w), 1408.6 (m), 1244.8 (w), 1091.7 (w), 978.8 (w), 908.2 (w), 881.8 (w), 785.2 (m), 730.0 (m), 698.5 (s), 648.3 (m), 622.7 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Von den erhaltenen Einkristallen konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

### 9.3.4 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)zink(II)-porphyrin (13)



480 mg (313  $\mu\text{mol}$ ) 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin (**8**) und 550 mg (2.50 mmol) Zink(II)acetat-Dihydrat wurden in 40 mL Chloroform gelöst und 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform) filtriert. Das Rohprodukt wurde in 70 mL Chloroform gelöst und mit 40 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten. Ein Teil des erhaltenen Feststoffs wurde in wenig Aceton gelöst und mit der fünffachen Menge Methanol überschichtet. Dabei wurden lila Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 465 mg (291  $\mu\text{mol}$ , 93 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.15 (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 8.50 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 8 H,  $H-2$ ,  $H-6$ ), 8.20 (t,  $^4J = 1.7$  Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.86 (dt,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 8 H,  $H-6'$ ), 7.83 (t,  $^4J = 1.4$  Hz, 8 H,  $H-2'$ ), 7.52 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 8 H,  $H-5'$ ), 7.36 (dt,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 8 H,  $H-4'$ ), 3.82 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 150.4 ( $C-\alpha$ ), 144.1 ( $C-\text{meso}$ ), 141.8 ( $C-3$ ,  $C-5$ ), 139.3 ( $C-1'$ ), 132.7 ( $C-2$ ,  $C-6$ ), 132.4 ( $C-\beta$ ), 130.8 ( $C-3'$ ), 129.9 ( $C-5'$ ), 127.5 ( $C-6'$ ), 127.3 ( $C-4'$ ), 127.2 ( $C-2'$ ), 125.2 ( $C-4$ ), 120.7 ( $C-1$ ), 117.7 (CN), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

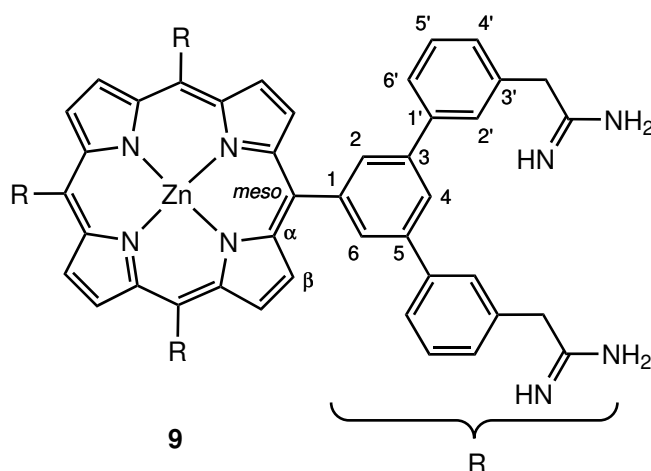
**MS** (Maldi, C1CCA):  $m/z$  (%) = 1599.2 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**Smp.:** 176  $^\circ\text{C}$ .

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2918.4 (w), 2251.9 (w), 1696.8 (w), 1582.6 (m), 1488.6 (w), 1409.3 (w), 1261.7 (w), 1067.8 (w), 1000.1 (m), 934.0 (w), 882.0 (w), 822.3 (w), 785.7 (m), 698.5 (s), 648.8 (m), 622.0 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Von den erhaltenen Einkristallen konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

### 9.3.5 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-amidinomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (9)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 333 mg (6.25 mmol) Ammoniumchlorid in 40 mL Toluol suspendiert. Bei 0 °C wurden 3.1 mL (6.25 mmol) Trimethylaluminium (2 M in Toluol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wurde eine Lösung von 25 mg (15.6  $\mu$ mol) 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)zinkporphyrin (**13**) in 3 mL Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in einem Wasser-Methanol-Gemisch (10/1) aufgenommen und der Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wurde durch Ultrafiltration getrennt (Cut-Off 1000 Da, 3.5 bar). Anschließend wurde das Rohprodukt über Sephadex<sup>TM</sup> LH-20 (Methanol) gereinigt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 13 mg (ca. 40 %).

Da das Produkt viel Wasser enthält, kann keine exakte Ausbeute angegeben werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.06 (s, 8 H, *H*- $\beta$ ), 8.54 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 8 H, *H*-2, *H*-6), 8.43 (t, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 4 H, *H*-4), 8.12 (t, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 8 H, *H*-2'), 7.96 (dt, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 8 H, *H*-6'), 7.57 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 8 H, *H*-5'), 7.46 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 8 H, *H*-4'), 3.93 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

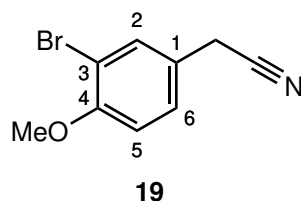
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 171.5 (CN), 151.6 (*C*- $\alpha$ ), 146.1 (*C*-1), 143.1 (*C*-1'), 140.7 (*C*-3, *C*-5), 135.5 (*C*-3'), 133.5 (*C*-2, *C*-6), 132.9 (*C*- $\beta$ ), 131.0 (*C*-5'), 129.5 (*C*-2'), 129.3 (*C*-4'), 128.3 (*C*-6'), 126.1 (*C*-4), 121.5 (*C*-*meso*), 39.4 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (Maldi, C1CCA): *m/z* (%) = 432.2 (40) [M + 4H]<sup>4+</sup>, 470.3 (100) [M + 4K]<sup>4+</sup>, 1735.9 (10) [M + H]<sup>+</sup>.

Aufgrund der geringen erhaltenen Menge und des hohen Wassergehalts wurde auf weitere Analytik verzichtet.

## 9.4 Auf dem Weg zu einem verbrückten Amidin-Rezeptor

### 9.4.1 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**)



Bei 0 °C wurden 1.00 g (6.79 mmol) 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**) in 7.0 mL Trifluoressigsäure gelöst und 1.21 g (6.79 mmol) *N*-Bromsuccinimid zugegeben, sodass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde bei Raumtemp. in 40 mL Wasser gerührt. Nach 1.5 h wurde ein farbloser Feststoff abfiltriert und im Luftstrom getrocknet.

**Ausbeute:** 1.48 g (6.54 mmol, 96 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.60 (dt, <sup>4</sup>*J* = 2.2, 0.6 Hz, 1 H, *H*-2), 7.38 (ddt, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.2, 0.7 Hz, 1 H, *H*-6), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, 1 H, *H*-5), 3.91 (t, <sup>4</sup>*J* = 0.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.5 (*C*-4), 133.6 (*C*-2), 129.5 (*C*-6), 125.8 (*C*-3) 119.1 (CN), 113.6 (*C*-5), 112.2 (*C*-1), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 103.0 (60) [M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NBr]<sup>+</sup>, 146.0 (100) [M – Br]<sup>+</sup>, 209.9 (10) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 225.0 (70) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NOBr calcd 224.97893, found 224.97908, diff 0.68 ppm.

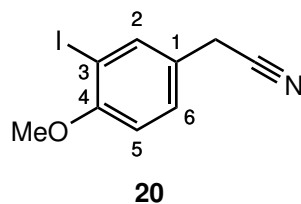
**Smp.:** 54 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3004.8 (w), 2973.3 (w), 2933.4 (w), 2910.3 (w), 2839.0 (w), 2244.1 (w), 1902.4 (w), 1772.2 (w), 1717.9 (w), 1604.3 (m), 1493.7 (s), 1465.6 (w), 1454.3 (w), 1438.8 (m), 1408.9 (s), 1284.9 (s), 1258.7 (m), 1151.1 (m), 1056.0 (s), 1018.9 (s), 952.9 (w), 864.6 (w), 851.3 (w), 803.1 (s), 747.4 (m), 700.0 (w), 670.1 (m), 599.8 (m), 547.4 (m), 519.8 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NOBr)	47.82	3.57	6.20
gemessen	47.96	3.45	6.15

### 9.4.2 3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril (20)



5.00 g (34.0 mmol) 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**), 8.43 g (37.5 mmol) *N*-Iodsuccinimid und 5.62 g (20.8 mmol) Eisen(III)chlorid-Hexahydrat wurden in 30 mL Acetonitril bei 40 °C gerührt. Nach 20 h wurden 100 mL ges. Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben und die wässr. Phase drei mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f = 0.50$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 8.76 g (32.1 mmol, 94 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.82$  (dt,  $^4J = 2.3, 0.6$  Hz, 1 H, *H*-2), 7.41 (ddt,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 2.3, 0.6$  Hz, 1 H, *H*-6), 7.02 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, *H*-5), 3.90-3.88 (m, 5 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 158.9$  (*C*-4), 139.8 (*C*-2), 130.4 (*C*-6), 126.3 (*C*-1), 119.1 (CN), 112.4 (*C*-5), 86.4 (*C*-3), 56.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 103.0 (25)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{NI}]^+$ , 131.0 (15)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{I}]^+$ , 146.1 (35)  $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 257.9 (15)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 273.0 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS** (EI): for  $\text{C}_9\text{H}_8\text{NOI}$  calcd 272.96506, found 272.96480, diff -0.94 ppm.

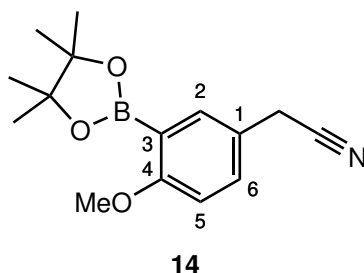
**Smp.:** 68 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3015.2$  (w), 2939.5 (w), 2909.4 (w), 2836.8 (w), 2246.7 (w), 1772.1 (w), 1692.7 (m), 1600.9 (w), 1567.0 (w), 1485.9 (s), 1456.7 (m), 1436.3 (m), 1400.5 (m), 1375.3 (w), 1310.4 (w), 1278.4 (s), 1246.4 (s), 1178.9 (m), 1157.2 (m), 1045.8 (s), 1015.6 (s), 949.6 (w), 935.7 (w), 923.7 (m), 862.8 (w), 847.1 (w), 821.8 (w), 808.0 (s), 765.6 (w), 750.2 (m), 706.0 (w), 664.0 (m), 640.7 (m), 595.7 (w), 556.9 (w), 545.5 (m), 426.5 (m), 413.5 (w), 403.2 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{NOI}$ )	39.59	2.95	5.13
gemessen	40.56	2.53	5.84

### 9.4.3 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**)



#### Syntheseweg A:

500 mg (2.21 mmol) 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**), 620 mg (2.47 mmol) Bispinakolatodiboron (**10**), 650 mg (6.63 mmol) Kaliumacetat und 50 mg (70  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)dichlorid wurden in 40 mL 1,4-Dioxan für 18 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Rohprodukt über Celite<sup>®</sup> 545 filtriert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 62 mg (225  $\mu$ mol, 10 %).

#### Syntheseweg B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 7.47 g (27.4 mmol) 3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril (**20**), 9.03 g (35.6 mmol) Bispinakolatodiboron (**10**), 8.05 g (82.1 mmol) Kaliumacetat und 1.58 g (1.37 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 200 mL 1,4-Dioxan unter Rückfluss gerührt. Nach 19 h wurden weitere 600 mg (519  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und weitere 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Rohprodukt über Celite<sup>®</sup> 545 filtriert und mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat; Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus einem Gemisch aus *n*-Pentan und Dichlormethan (4 : 1) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 3.10 g (11.4 mmol, 42 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.60 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz, 1 H, *H*-2), 7.44 (ddt, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.5, 0.7 Hz, 1 H, *H*-6), 6.99 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, 1 H, *H*-5), 3.88 (t, <sup>4</sup>*J* = 0.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 164.8 (*C*-4), 137.0 (*C*-2), 133.0 (*C*-6), 123.4 (*C*-1), 119.5 (CN), 112.1 (*C*-5), 84.1 (CCH<sub>3</sub>), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 25.2 (CCH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>) ppm.

Aufgrund der Kopplung mit dem benachbarten Bor-Kern ist *C*-3 nicht zu erkennen.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 130.1 (45) [M-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 173.1 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>, 242.1 (10) [M-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 258.1 (30) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 273.1 (40) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>3</sub> calcd 273.15362, found 273.15331, diff -1.13 ppm.

**Smp.:** 112 °C.

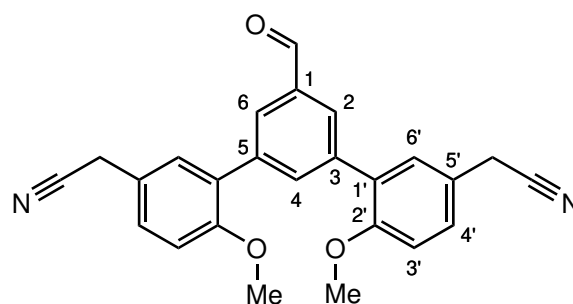


**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2980.9 (w), 1607.5 (w), 1585.8 (w), 1490.3 (m), 1462.9 (w), 1445.9 (w), 1421.4 (s), 1393.4 (w), 1371.1 (m), 1345.9 (s), 1324.4 (s), 1302.9 (m), 1269.9 (s), 1243.7 (s), 1212.7 (w), 1183.0 (m), 1139.9 (s), 1073.0 (s), 1026.9 (m), 965.5 (m), 927.2 (w), 886.7 (w), 849.4 (s), 805.1 (s), 749.5 (w), 673.9 (m), 594.8 (w), 577.8 (w), 529.4 (m), 492.7 (w), 464.7 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BNO}_3$ )	65.96	7.38	5.13
gemessen	66.89	7.28	5.17

#### 9.4.4 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**)



**15**

2.57 g (9.42 mmol) 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**), 1.18 g (4.49 mmol) 3,5-Dibrombenzaldehyd (**11**), 1.24 g (11.7 g) Natriumcarbonat und 363 mg (310  $\mu\text{mol}$ ) Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden in einem Gemisch aus 60 mL Tetrahydrofuran, 75 mL Toluol und 9 mL Wasser bei 100 °C gerührt. Nach 17 h wurden weitere 100 mg (86  $\mu\text{mol}$ ) Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 70 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50 mL Ethylacetat zugegeben und die org. Phase zwei mal mit je 40 mL Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit 70 mL Ethylacetat extrahiert, die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 811 mg (2.5 mmol, 46 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 10.15 (s, 1 H, CHO), 8.05 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2 H, H-2, H-6), 8.02 (t,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 7.48 (d,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2 H, H-6'), 7.44 (ddt,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 2.4, 0.6 Hz, 2 H, H-4'), 7.20 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, H-3'), 3.97 (t,  $^4J$  = 0.6 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 193.0 (CHO), 157.1 (C-2'), 139.7 (C-3, C-5), 137.6 (C-1), 137.1 (C-4), 131.4 (C-6'), 130.4 (C-1'), 130.0 (C-2, C-6), 130.0 (C-4'), 124.7 (C-5'), 119.4 (CN), 113.1 (C-3'), 56.2 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 234.9 (10)  $[M-C_{10}H_{11}NO]^+$ , 251.9 (10)  $[M-C_9H_7NO]^+$ , 312.1 (20)  $[M-C_4H_6NO]^+$ , 340.1 (20)  $[M-C_3H_6N]^+$ , 396.1 (10)  $[M-CHN]^+$ , 396.1 (100)  $[M]^+$ .

**HRMS** (EI): for  $C_{25}H_{20}N_2O_3$  calcd 396.14739, found 396.14627, diff -2.84 ppm.

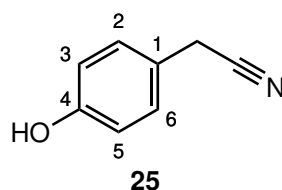
**Smp.:** 164 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2949.4 (w), 1694.8 (s), 1596.1 (m), 1504.5 (s), 1466.6 (m), 1453.9 (m), 1437.0 (m), 1412.4 (m), 1386.1 (m), 1336.7 (w), 1279.8 (m), 1250.0 (s), 1227.7 (m), 1193.0 (m), 1173.4 (m), 1163.3 (m), 1144.4 (s), 1067.1 (m), 1022.0 (s), 965.0 (w), 922.5 (w), 911.0 (w), 891.7 (m), 881.8 (m), 869.6 (m), 843.0 (w), 808.4 (s), 773.2 (w), 739.1 (w), 706.7 (m), 693.9 (m), 657.4 (m), 632.7 (m), 608.9 (m), 567.4 (w), 512.8 (m), 481.8 (w)  $cm^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $C_{25}H_{20}N_2O_3$ )	75.74	5.09	7.07
gemessen	75.01	6.18	7.24

#### 9.4.5 4-Hydroxyphenylacetonitril (25)



19.9 g (150 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden in 75 mL Toluol suspendiert und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. 5.00 g (34.0 mmol) 4-Methoxyphenylacetonitril (**18**) wurden in 38 mL Toluol gelöst und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf 125 g Eis gegossen und 75 mL konz. Salzsäure zugegeben. Die wässr. Phase wurde vier mal mit je 75 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 100 mL Natronlauge (1 M) extrahiert und mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 gebracht. Die wässr. Phase wurde drei mal mit je 75 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.26 g (32.0 mmol, 94 %) (Lit.<sup>[112]</sup>: 84 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.48 (s, 1 H, OH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, H-2), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, H-3), 3.83 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 157.9 (C-4), 130.1 (C-2, C-6), 122.8 (C-1), 119.6 (CN), 116.6 (C-3, C-5), 22.6 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 106.0 (35)  $[M-CHN]^+$ , 133.1 (100)  $[M]^+$ .

**HRMS** (EI): for  $C_8H_7NO$  calcd 133.05276, found 133.05332, diff 4.18 ppm.

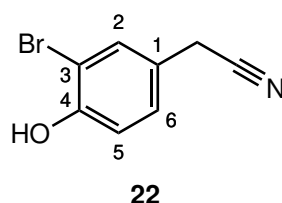
**Smp.:** 70 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3339.0 (s, br), 2939.9 (w), 2257.8 (w), 1910.1 (w), 1615.7 (s), 1598.3 (m), 1514.8 (s), 1468.2 (w), 1445.3 (s), 1407.4 (s), 1360.0 (m), 1235.7 (m), 1216.4 (s), 1184.5 (s), 1105.8 (m), 1019.7 (w), 966.2 (w), 943.5 (w), 914.1 (s), 846.0 (w), 832.6 (w), 815.9 (s), 758.9 (m), 706.5 (s), 665.4 (s), 577.9 (m), 507.6 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ )	72.17	5.30	10.52
gemessen	72.13	5.34	10.36

### 9.4.6 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**)



Bei 0 °C wurden 4.26 g (32.0 mmol) 4-Hydroxyphenylacetonitril (**25**) in 35 mL Trifluoressigsäure gelöst und unter Rühren 5.70 g (32.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid zugegeben, sodass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde bei Raumtemp. in 300 mL Wasser gerührt und nach 2 h ein beiger Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch aus Cyclohexan und Chloroform (1 : 1) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 5.52 g (26.0 mmol, 81 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.04 (s, 1 H, OH), 7.55 (d,  $^4J$  = 2.3 Hz, 1 H, H-2), 7.24 (ddt,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 2.2, 0.6 Hz, 1 H, H-6), 7.03 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H-5), 3.88 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 154.6 (C-4), 133.6 (C-2), 129.4 (C-6), 124.9 (C-1), 119.2 (CN), 117.7 (C-5), 110.6 (C-3), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 104.0 (8)  $[\text{M}-\text{CHNBr}]^+$ , 132.0 (100)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 211.0 (25)  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS** (EI): for  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOBr}$  calcd 210.96328, found 210.96310, diff -0.82 ppm.

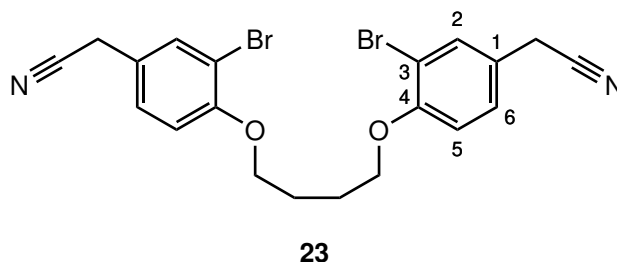
**Smp.:** 126 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3236.5 (m, br), 2937.7 (m), 2276.5 (m), 1873.1 (w), 1613.0 (w), 1584.5 (w), 1511.7 (s), 1424.8 (s), 1409.4 (s), 1366.9 (m), 1314.9 (m), 1280.9 (s), 1223.9 (s), 1144.2 (m), 1044.3 (m), 949.1 (m), 926.7 (m), 884.0 (w), 803.9 (s), 784.9 (m), 705.8 (m), 669.9 (s), 589.0 (m), 547.2 (m), 483.3 (s), 465.5 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NOBr)	45.31	2.85	6.61
gemessen	44.67	2.50	6.01

### 9.4.7 *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether (**23**)



200 mg (948  $\mu$ mol) 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) und 350 mg (2.53 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 25 mL Ethanol vorgelegt und unter Rühren 100 mg (463  $\mu$ mol) 1,4-Dibrombutan (**26**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 30 mL Ethylacetat zugegeben und die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde drei mal mit je 30 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 150 mg (314  $\mu$ mol, 68 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.60 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2 H, *H*-2), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2 H, *H*-6), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-5), 4.25-4.21 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 4 H, CNCH<sub>2</sub>), 2.11-2.07 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 155.9 (*C*-4), 133.6 (*C*-2), 129.4 (*C*-6), 125.7 (*C*-1), 119.1 (CN), 114.6 (*C*-5), 112.6 (*C*-3), 69.6 (OCH<sub>2</sub>), 25.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.2 (CNCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 132.0 (85) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup>, 187.1 (95) [C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO]<sup>+</sup>, 223.9 (80) [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NOBr]<sup>+</sup>, 266.0 (100) [M - C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NOBr]<sup>+</sup>, 477.9 (20) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> calcd 479.96941, found 479.96901, diff -0.83 ppm.

**Smp.:** 118 °C.

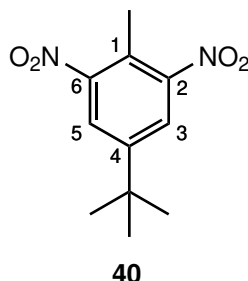
**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2932.5 (w, br), 2249.8 (w), 1689.4 (w), 1597.2 (w), 1496.9 (m), 1463.4 (m), 1447.6 (m), 1414.0 (s), 1388.0 (m), 1286.4 (m), 1256.5 (s), 1204.6 (m), 1157.4 (m), 1052.9 (s), 978.2 (s), 924.6 (m), 874.6 (w), 837.1 (w), 799.2 (s), 763.8 (m), 704.3 (m), 665.4 (m), 619.6 (m), 547.9 (m), 467.8 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> )	50.24	3.79	5.86
gemessen	50.11	3.78	5.79

## 9.5 Auf dem Weg zu einem Rezeptor mit acht Bindestellen

### 9.5.1 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (40)



Bei 0 °C wurden 130 mL Salpetersäure (100 %) vorgelegt und 180 mL Schwefelsäure (100 %) zutropft. Die Nitriersäure wurde bei 0 °C zu 50.0 g (337 mmol) 4-*tert*-Butyltoluol (**39**) getropft und anschließend bei Raumtemp. gerührt. Nach 20 h wurde die Reaktionsmischung auf 300 mL Eiswasser gegossen und so lange gerührt, bis keine braunen Dämpfe mehr beobachtet wurden. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 750 mL Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 62.4 g (262 mmol, 78 %) (Lit.<sup>[123]</sup>: 55 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.98 (s, 2 H, *H*-3, *H*-5), 2.53 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 9 H, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 152.1 (C-4), 151.5 (C-2, C-6), 124.7 (C-3, C-5), 124.1 (C-1), 35.3 (CCH<sub>3</sub>), 30.8 (CCH<sub>3</sub>), 14.5 (Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 131.1 (15) [M-CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 177.1 (7) [M-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 195.0 (12) [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 223.1 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 238.1 (10) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcd 238.09536, found 238.09561, diff 1.06 ppm.

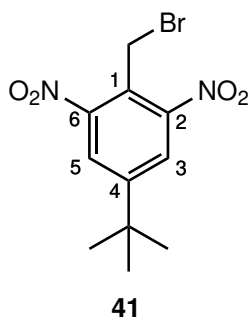
**Smp.:** 94 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2967.9 (w), 1525.5 (s), 1481.6 (w), 1368.2 (m), 1341.7 (s), 1293.5 (m), 1213.5 (w), 1154.7 (w), 1100.5 (w), 924.4 (w), 899.3 (m), 824.4 (m), 757.7 (m), 725.0 (s), 606.8 (w) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	55.46	5.92	11.76
gemessen	55.66	5.95	11.50

### 9.5.2 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (41)



#### Syntheseweg A:

2.00 g (8.40 mmol) 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (**40**), 1.50 g (8.43 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg (61  $\mu$ mol) Azobis(isobutyronitril) wurden in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluss und Belichtung (150 W Glühbirne) gerührt. Nach 14 h, 20 h und 37 h wurden jeweils 200 mg (1.12 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg (61  $\mu$ mol) Azobis(isobutyronitril) zugegeben. Nach 4 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 100, *n*-Pentan / Dichlormethan, 19 : 1  $\rightarrow$  2 : 1,  $R_f(5 : 1) = 0.12$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.33 g (7.34 mmol, 87 %) (Lit.<sup>[114]</sup>: 90 %).

#### Syntheseweg B:

10.0 g (42.0 mmol) 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (**40**), 30.0 g (169 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 1.00 g (6.09 mmol) Azobis(isobutyronitril) wurden in 250 mL Acetonitril unter Rückfluss und Belichtung (150 W Glühbirne) gerührt. Nach 5 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das Rohprodukt 1 h in 1 L Cyclohexan unter Rückfluss gerührt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und anschließend aus Cyclohexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 11.8 g (37.1 mmol, 88 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.06 (s, 2 H, *H*-3, *H*-5), 4.90 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 155.2 (*C*-4), 150.2 (*C*-1), 125.8 (*C*-3, *C*-5), 123.7 (*C*-2, *C*-6), 35.7 (CCH<sub>3</sub>), 30.7 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 176.1 (40) [C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 178.1 (30) [C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 237.1 (100) [M-Br]<sup>+</sup>, 301.1 (25) [M-O]<sup>+</sup>, 316.0 (1) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcd 316.00587, found 316.00587, diff 0.02 ppm.

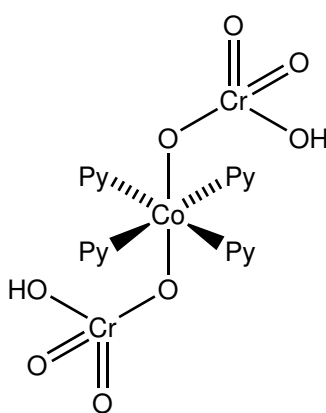
**Smp.:** 92 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3093.6$  (w), 2976.3 (w), 1530.3 (s), 1477.3 (m), 1434.9 (m), 1344.5 (s), 1303.1 (m), 1270.0 (m), 1223.4 (m), 1156.4 (m), 921.8 (m), 900.1 (m), 860.6 (m), 810.2 (w), 823.8 (w), 774.2 (w), 729.0 (m), 654.2 (m), 618.1 (m), 419.5 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$ )	41.66	4.13	8.83
gemessen	41.74	4.15	8.38

### 9.5.3 Tetrakispyridinocobalt(II)chromat (42)



42

37.4 g (150 mmol) Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat wurden in 170 mL Wasser gelöst, 30.0 g (300 mmol) Chrom(VI)oxid wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C Innentemperatur gerührt. Nach 1 h wurden 48.5 mL (600 mmol) Pyridin so zugetropft, dass die Innentemperatur 65 °C nicht überstieg und anschließend 10 min bei 60 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 71.7 g (118 mmol, 78 %) (Lit.<sup>[124]</sup>: 84 %).

**Smp.:** >400 °C (Lit.<sup>[124]</sup>: 307 °C Zersetzung).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 79.0 (100) [ $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ]<sup>+</sup>.

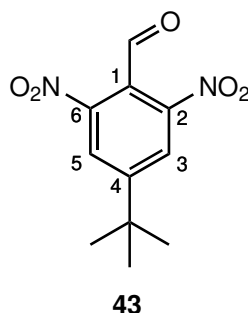
**IR:**  $\tilde{\nu} = 2251.8$  (m), 1598.3 (w), 1444.4 (m), 1213.9 (w), 1039.9 (w), 954.5 (m), 929.2 (s), 750.2 (s), 692.7 (s), 630.7 (m), 457.1 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CoCr}_2\text{N}_4\text{O}_8$ )	39.42	3.64	9.19
gemessen	40.71	3.36	9.25

Aufgrund des Paramagnetismus von Cobalt(II) sind die NMR-Signale sehr stark verbreitert.

### 9.5.4 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (43)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (3.15 mmol) 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (**41**) und 1.92 g (3.15 mmol) Tetrakispyridinocobalt(II)chromat (**42**) in 12 mL Dimethylformamid gelöst, 1 h bei 100 °C und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Dichlormethan), das Filtrat zwei mal mit je 40 mL Wasser und zwei mal mit je 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 50, *n*-Pentan / Dichlormethan, 22 : 3 → 0 : 1,  $R_f(1 : 1) = 0.43$ ; Biotage, Snap Ultra 25, Cyclohexan / Ethylacetat, 19 : 1 → 2 : 1,  $R_f(5 : 1) = 0.26$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 417 mg (1.65 mmol, 52 %) (Lit.<sup>[114]</sup>: 60 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 10.59$  (s, 1 H, CHO), 8.49 (s, 2 H, *H*-3, *H*-5), 1.45 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 186.1$  (CHO), 157.0 (*C*-4), 147.7 (*C*-1), 129.0 (*C*-2, *C*-6), 126.7 (*C*-3, *C*-5), 36.0 (CCH<sub>3</sub>), 30.8 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 133.1 (100) [M-CHON<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 192.1 (35) [M-CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 237.1 (95) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 252.1 (25) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcd 252.07462, found 252.07397, diff -2.59 ppm.

**Smp.:** 106 °C.

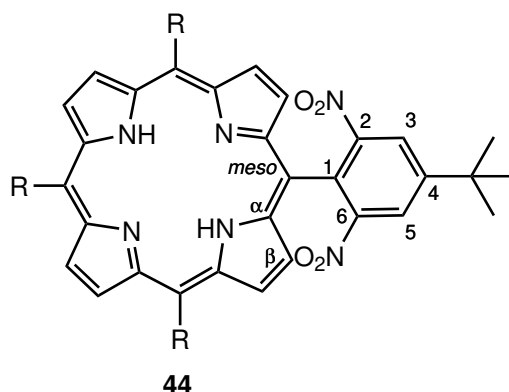
**IR:**  $\tilde{\nu} = 2969.4$  (w), 1716.8 (s), 1533.9 (s), 1468.3 (m), 1366.0 (m), 1342.8 (s), 1270.2 (w), 1194.7 (m), 1159.3 (w), 975.5 (w), 919.5 (w), 901.6 (m), 731.7 (s), 634.1 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	52.38	4.80	11.11
gemessen	52.94	4.94	10.31



### 9.5.5 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (7.93 mmol) 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) und 1.60 g Molsieb (3 Å) in 85 mL Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren wurden 1.00 mL (7.93 mmol) Bortrifluorid (48 % in Diethylether) und anschließend 0.55 mL (7.93 mmol) Pyrrol (**12**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt, 1.95 g (7.93 mmol) *p*-Chloranil zugegeben und 2 h an Luft unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Rohprodukt über Kieselgel (*n*-Pentan / Dichlormethan, 1 : 1 → 0 : 1) filtriert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 25, *n*-Pentan / Dichlormethan, 1 : 1 → 0 : 1,  $R_f(0 : 1) = 0.44$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 86 mg (71.7 μmol, 3.6 %) (Lit.<sup>[114]</sup>: 11 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CF<sub>3</sub>COOH, 298 K, TMS): δ = 8.74 (s, 8 H, *H*-β), 8.61 (s, 8 H, *H*-3, *H*-5), 1.70 (s, 36 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CF<sub>3</sub>COOH, 298 K, TMS): δ = 159.8 (*C*-4), 144.5 (*C*-1), 129.0 (*C*-3, *C*-5), 126.5 (*C*-β), 122.5 (*C*-α), 36.8 (CCH<sub>3</sub>), 30.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

Aufgrund der geringen Löslichkeit sind die Signale von *C*-2, *C*-6 und *C*-*meso* nicht zu erkennen.

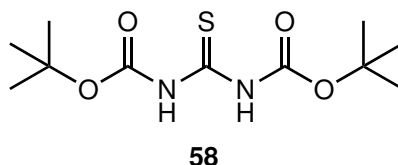
**MS** (Maldi, C1CCA):  $m/z$  (%) = 1184.0 (25) [M - O]<sup>+</sup>, 1200.1 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 1222.1 (25) [M + Na]<sup>+</sup>, 1238.1 (20) [M + K]<sup>+</sup>.

**Smp.:** >400 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3415.4 (w), 2967.5 (w), 1712.5 (w), 1532.2 (s), 1347.5 (s), 1269.4 (w), 1159.2 (w), 966.5 (w), 921.2 (w), 894.8 (w), 795.0 (m), 761.1 (m), 723.6 (s), 439.3 (w), 407.8 (m) cm<sup>-1</sup>.

## 9.6 Guanidierungsreagenzien und Testreaktionen

### 9.6.1 *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (6.57 mmol) Thioharnstoff (**56**) in 90 mL Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C 1.18 g (29.6 mmol) Natriumhydrid (Suspension 60 % in Mineralöl) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach 1 h wurden bei 0 °C 3.16 g (14.5 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat (**57**) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. gerührt. Nach 21 h wurden 20 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. 200 mL Wasser wurden zugegeben und die wässr. Phase drei mal mit je 70 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.33 g (4.81 mmol, 73 %) (Lit.<sup>[151]</sup>: 90 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 9.74$  (s, 2 H, NH), 1.53 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 177.7$  (CS), 150.3 (CO), 84.1 (CCH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 120.0 (55) [M-C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 164.0 (100) [M-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 176.1 (10) [M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 220.1 (25) [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 276.1 (5) [M]<sup>+</sup>.

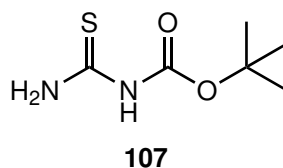
**Smp.:** 133 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3171.1$  (w), 2990.0 (w), 1768.1 (m), 1719.6 (m), 1555.7 (m), 1504.7 (m), 1393.2 (m), 1366.2 (m), 1333.1 (m), 1281.4 (m), 1257.3 (m), 1226.2 (s), 1128.0 (s), 1073.9 (s), 1049.4 (m), 1016.3 (m), 867.7 (m), 767.9 (s), 750.0 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet (C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S)	47.81	7.30	10.14	11.60
gemessen	47.96	7.44	10.05	11.31

Als Nebenprodukt wurde *N-tert*-Butoxycarbonylthioharnstoff (**107**) als farbloser Feststoff erhalten.



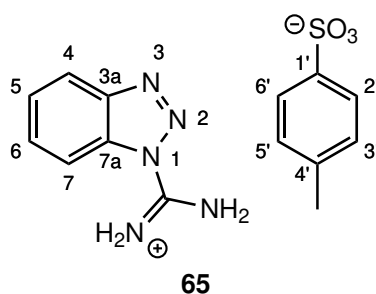
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.20 (s, 1 H, NH), 8.05 (s, 1 H, NH), 6.95 (s, 1 H, NH), 1.49 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Zuordnung der Aminprotonen ist nicht eindeutig.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 182.1 (CS), 151.3 (CO), 84.2 (CCH<sub>3</sub>), 27.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 120.0 (100) [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 176.1 (50) [M]<sup>+</sup>.

## 9.6.2 Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (23.8 mmol) Cyanamid (**52**), 2.84 g (23.8 mmol) Benzotriazol (**63**) und 4.11 g (23.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure (**64**) in 50 mL 1,4-Dioxan gelöst und 26 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit 40 mL Diethylether versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 3.97 g (11.9 mmol, 50 %) (Lit.<sup>[148]</sup>: 77 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.95 (s, 4 H, NH<sub>2</sub>), 8.32 (dt, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-7), 8.02 (dt, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-4), 7.86 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H-5), 7.67 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-6), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, H-2', H-6'), 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3', H-5') 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

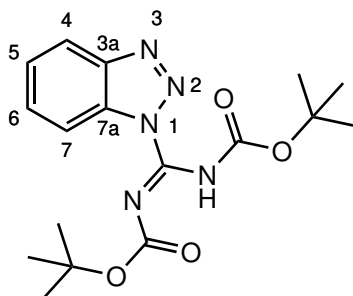
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 152.3 (C=N), 146.2 (C-7a), 145.9 (C-1'), 138.2 (C-4'), 131.2 (C-5), 131.0 (C-3a), 128.6 (C-3', C-5'), 127.1 (C-6), 125.9 (C-2', C-6'), 120.8 (C-7), 113.3 (C-4), 21.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 134.1 (60) [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 161.9 (100) [M]<sup>+</sup>.

**Smp.:** 195 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3035.9 (w, br), 2053.0 (w), 1718.8 (m), 1545.0 (m), 1322.4 (w), 1232.0 (m), 1163.0 (m), 1120.7 (m), 1032.9 (s), 1008.6 (s), 922.0 (w), 874.6 (w), 813.9 (m), 784.8 (m), 770.2 (m), 746.9 (m), 668.9 (s), 564.6 (s), 426.4 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 9.6.3 *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-benzotriazol-1-carboxamidin (67)



67

1.66 g (6.00 mmol) *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**), 2.7 mL (19.8 mmol) Triethylamin und 715 mg (6.00 mmol) Benzotriazol (**63**) wurden in 100 mL Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C wurden 1.79 g (6.60 mmol) Quecksilber(II)chlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 70 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Ethylacetat aufgenommen und über Celite® 545 filtriert. Das Filtrat wurde mit 20 mL Wasser, 20 mL ges. Kaliumcarbonatlösung und 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der farblose Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 700 mg (1.94 mmol, 32 %) (Lit.<sup>[158]</sup>: 67 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS): δ = 9.05 (s, 1 H, NH), 8.39 (dt, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-7), 8.11 (dt, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-4), 7.65 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1, 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1 H, H-6), 7.51 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H-5), 1.61 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>') ppm.

Die Zuordnung der CH<sub>3</sub>-Gruppen ist nicht eindeutig.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS): δ = 146.9 (C-3a), 139.2 (C-Carbonyl), 131.0 (C-7a), 130.2 (C-6), 126.1 (C-5), 120.2 (C-4), 115.3 (C-7), 83.9 (CCH<sub>3</sub>'), 82.0 (CCH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>3</sub>') ppm.

Die Zuordnung der *tert*-Butylgruppen ist nicht eindeutig. Von den drei Carbonyl-Kohlenstoffen ist aufgrund geringer Intensität nur ein Signal bei 139.2 ppm zu erkennen, welches nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

**MS** (Maldi, C1CCA): *m/z* (%) = 362.1 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

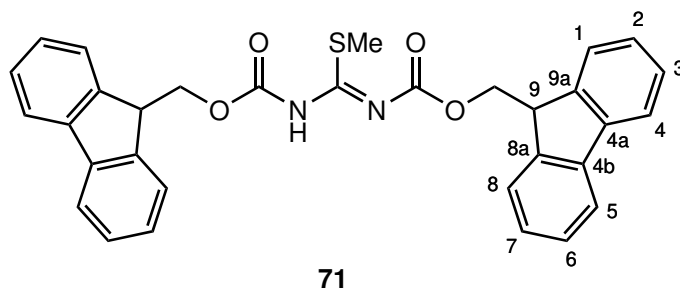
**Smp.:** 150 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3167.1 (m, br), 2354.5 (w), 2322.8 (w), 1674.3 (s), 1615.3 (s), 1599.2 (m), 1583.9 (m), 1566.6 (m), 1500.2 (w), 1173.7 (s), 1120.6 (s), 1031.2 (s), 1009.0 (s), 926.8 (w), 815.5 (m), 766.2 (m), 679.3 (s), 559.3 (s), 489.6 (m), 471.6 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> )	56.50	6.42	19.38
gemessen	56.08	6.78	19.72

### 9.6.4 *N,N'*-Bis(fluoren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (71)



200 mg (1.44 mmol) *S*-Methylisothioharnstoff-Hemisulfat (**69**) und 818 mg (3.16 mmol) Fluoren-9-ylmethoxycarbonylchlorid (**70**) wurden in einer Mischung aus 7 mL Dichlormethan und 3 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Nach 22 h wurden 10 mL Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zwei mal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 50, Cyclohexan / Ethylacetat, 19 : 1 → 3 : 2,  $R_f(4 : 1) = 0.35$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 564 mg (1.05 mmol, 73 %) (Lit.<sup>[159]</sup>: 95 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 12.00 (s, 1 H, NH), 7.78 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, *H*-4, *H*-5), 7.77 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, *H*-4', *H*-5'), 6.68 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, *H*-1, *H*-8), 7.58 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, *H*-1', *H*-8'), 7.42 (m<sub>c</sub>, 4 H, *H*-3, *H*-3', *H*-6, *H*-6'), 7.33 (m<sub>c</sub>, 4 H, *H*-2, *H*-2', *H*-7, *H*-7'), 4.48 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>'), 4.37 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, *H*-9'), 4.27 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, *H*-9), 2.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Zuordnung der Fmoc-Gruppen ist nicht eindeutig.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 173.2 (C=N), 161.2 (CO), 151.7 (CO'), 143.7 (C-8a, C-9a), 143.1 (C-8a', C-9a'), 141.3 (C-4a, C-4b), 141.3 (C-4a', C-4b'), 128.0 (C-3, C-6), 127.8 (C-3', C-6'), 127.3 (C-2, C-7), 127.2 (C-2', C-7'), 125.3 (C-1, C-8), 125.0 (C-1', C-8'), 120.1 (C-4, C-5), 120.0 (C-4', C-5'), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 68.6 (CH<sub>2</sub>'), 46.7 (C-9), 46.6 (C-9'), 14.8 (CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Zuordnung der Fmoc-Gruppen ist nicht eindeutig.

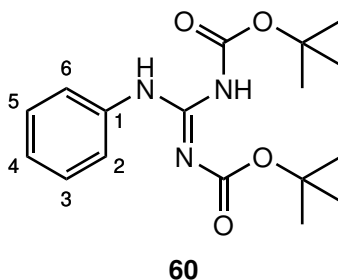
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 165.1 (95) [C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 178.7 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 196.1 (20) [C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>.

**MS** (Maldi, C1CCA):  $m/z$  (%) = 313.5 (95) [M-Fmoc]<sup>+</sup>, 535.7 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 557.7 (85) [M+Na]<sup>+</sup>, 573.7 (45) [M+K]<sup>+</sup>.

**Smp.:** 115 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3064.3 (w), 2251.6 (w), 1979.6 (w), 1751.1 (m), 1646.7 (w), 1560.3 (m), 1448.8 (m), 1420.1 (w), 1366.0 (w), 1231.0 (s), 1177.6 (s), 1104.6 (w), 1032.2 (m), 976.8 (w), 803.7 (w), 757.0 (s), 736.2 (s), 620.9 (m), 538.3 (m), 425.2 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 9.6.5 *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-*N''*-phenylguanidin (**60**)



356 mg (1.29 mmol) *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**), 100 mg (1.07 mmol) frisch destilliertes Anilin (**54**) und 330  $\mu$ L (2.36 mmol) Triethylamin wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemp. wurden 329 mg (1.29 mmol) 2-Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid (**59**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach 45 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Diethylether gelöst und mit 60 mL Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde zwei mal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 50, Cyclohexan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f = 0.44$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 354 mg (1.06 mmol, 98 %) (Lit.<sup>[152]</sup>: 92 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 11.64$  (s, 1 H, NH), 10.32 (s, 1 H, NH), 7.60 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz, 2 H, *H*-2, *H*-6), 8.32 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.3$ , 7.5 Hz, 2 H, *H*-3, *H*-5), 7.11 (tt, <sup>3</sup> $J = 7.4$  Hz, <sup>4</sup> $J = 1.1$  Hz, 1 H, *H*-4), 1.54 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>)' ppm.

Die Zuordnung der Boc-Gruppen ist nicht eindeutig.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 163.6$  (C=N), 153.5 (CO), 153.3 (CO'), 136.8 (C-1), 128.9 (C-3, C-5), 124.7 (C-4), 122.1 (C-2, C-6), 83.7 (CCH<sub>3</sub>), 79.6 (CCH<sub>3</sub>'), 28.2 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>') ppm.

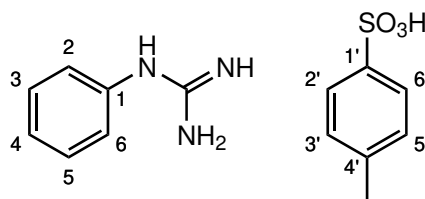
Die Zuordnung der Boc-Gruppen ist nicht eindeutig.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 93.1 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>, 118.0 (50) [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 135.1 (40) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 178.1 (25) [M-C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 223.0 (7) [M-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 279.1 (4) [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 335.2 (3) [M]<sup>+</sup>.

**Smp.:** 137 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3259.1$  (w), 2981.9 (w), 1725.6 (m), 1629.4 (s), 1560.2 (m), 1498.6 (w), 1476.1 (w), 1390.9 (m), 1365.5 (m), 1338.9 (m), 1311.5 (m), 1291.3 (m), 1226.8 (m), 1152.5 (s), 1108.8 (s), 1055.7 (m), 1026.8 (m), 848.5 (w), 806.9 (m), 752.9 (s), 688.2 (s), 658.8 (m), 640.2 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 9.6.6 Phenylguanidinium-Tosylat (66)



66

403 mg (1.21 mmol) Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (**65**) und 113 mg (1.21 mmol) frisch destilliertes Anilin (**54**) wurden in 28 mL Acetonitril gelöst und 5 d bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und anschließend aus einem Gemisch aus Ethanol und Diethylether (1 : 1) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 90 mg (293  $\mu$ mol, 24 %) (Lit.<sup>[148]</sup>: 68 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 9.63 (s, 1 H, SO<sub>3</sub>H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, H-2', H-6'), 7.44 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2, 7.5 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.39 (s, 3 H, NH), 7.30 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H-4), 7.24 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3', H-5'), 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.1 (C=N), 145.7 (C-1'), 138.4 (C-4'), 135.8 (C-1), 130.2 (C-3, C-5), 128.6 (C-3', C-5'), 126.9 (C-4), 125.9 (C-2', C-6'), 124.9 (C-2, C-6), 21.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 136.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

**Smp.:** 158 °C.

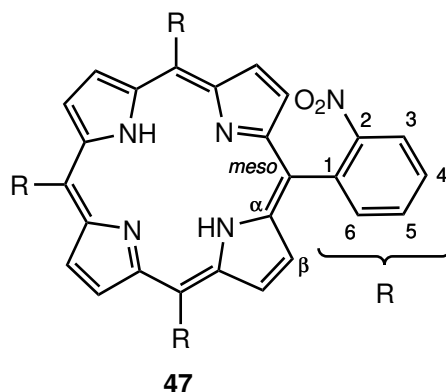
**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3169.8 (m, br), 2323.2 (w), 1674.4 (m), 1615.1 (m), 1600.1 (m), 1584.6 (m), 1567.1 (m), 1496.1 (w), 1474.6 (w), 1452.2 (w), 1430.1 (w), 1253.7 (w), 1174.8 (s), 1121.5 (s), 1032.1 (s), 1009.7 (s), 927.1 (w), 815.1 (m), 767.0 (m), 681.7 (s), 646.0 (m), 560.4 (s), 546.4 (s), 493.8 (s) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S)	54.71	5.58	13.67	10.43
gemessen	54.58	5.63	13.55	10.18

## 9.7 Synthese der Harnstoff-Rezeptoren

### 9.7.1 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin (**47**)



10.1 g (67.0 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**46**) wurden in 200 mL Essigsäure gelöst. Unter Rückfluss wurden 4.50 g (67.0 mmol) Pyrrol (**12**) zugegeben und das Gemisch 30 min unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde filtriert und der Rückstand mit Chloroform und Methanol gewaschen. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.17 g (Rohprodukt) (Lit.<sup>[128]</sup>: 13 %).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurde das Rohprodukt nach COLLMANN *et al.* ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.<sup>[128]</sup> Zur Analyse wurde ein Teil der Substanz säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan,  $R_f=0.46$ ) gereinigt. Dabei konnte eines der Atropisomere isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.62 (s, 8 H, *H*- $\beta$ ), 8.44 (m<sub>c</sub>, 4 H, *H*-6), 8.31 (m<sub>c</sub>, 4 H, *H*-4), 8.97 (m<sub>c</sub>, 8 H, *H*-3, *H*-5) -2.57 (s, 2 H, NH) ppm.

Aufgrund der geringen Signalintensität konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gemessen werden.

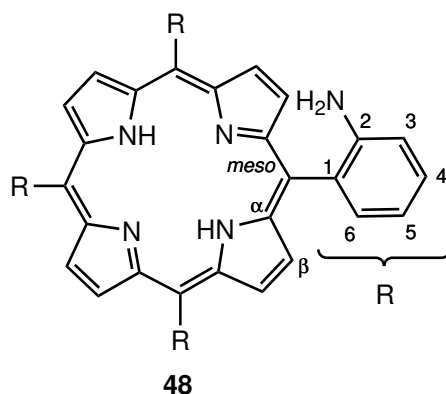
**MS** (Maldi, CICC):  $m/z$  (%) = 795.8 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 818.8 (75) [M + Na]<sup>+</sup>, 834.8 (40) [M + K]<sup>+</sup>.

**Smp.:** >400 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3318.4 (w), 3057.6 (w), 1705.2 (w), 1606.7 (w), 1518.8 (s), 1438.2 (w), 1342.2 (s), 1220.3 (w), 1188.0 (w), 1162.0 (w), 1084.8 (w), 1053.4 (w), 981.7 (m), 966.1 (m), 883.7 (w), 845.7 (m), 785.5 (s), 718-7 (s), 638.6 (m), 528.9 (w) cm<sup>-1</sup>.



### 9.7.2 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**)



2.17 g (Rohprodukt) 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin (**47**) wurden in 120 mL konz. Salzsäure vorgelegt und 9.24 g (41.0 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 140 mL konz. Ammoniak und 180 mL Chloroform zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase fünf mal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.81 g (Rohprodukt) (Lit.<sup>[128]</sup>: 90 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.90 (s, 8 H, *H*- $\beta$ ), 7.89-7.81 (m, 4 H, *H*-6), 7.60 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4 H, *H*-4), 7.19-7.14 (m, 4 H, *H*-5), 7.12-7.09 (m, 4 H, *H*-3), 3.54 (s, 8 H, NH<sub>2</sub>) -2.74 (s, 2 H, NH) ppm.

Da es sich um ein Atropisomerengemisch handelt, sind die Multiplizitäten der Signale für *H*-3, *H*-4 und *H*-6 nicht aufgelöst.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 146.8 (*C*-2), 134.8 (*C*-6), 131.5 (*C*- $\beta$ ), 129.7 (*C*-4), 126.9 (*C*-1), 117.5 (*C*-5), 115.8 (*C*-*meso*), 115.3 (*C*-3) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität ist das Signal für *C*- $\alpha$  nicht zu erkennen.

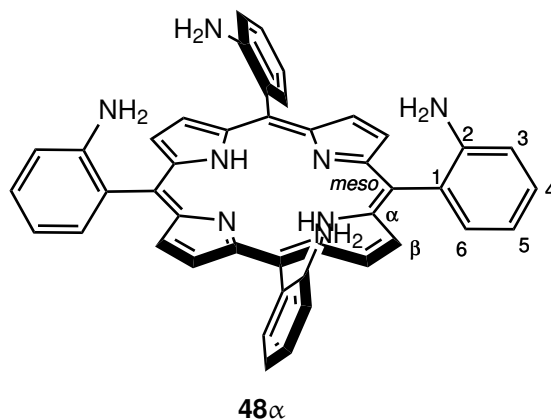
**MS** (Maldi, CICC):  $m/z$  (%) = 675.6 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 169.0 (100) [M]<sup>4+</sup>, 674.3 (50) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): for C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup> calcd 674.29064, found 674.29012, diff -0.78 ppm.

Da es sich um ein Atropisomerengemisch handelt und in den NMR-Spektren Verunreinigungen zu erkennen sind, wurde vor der Isomerisierung und Reinigung des gewünschten Isomers auf weitere Analytik verzichtet.

### 9.7.3 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin ( $48\alpha$ )



1.81 g (Rohprodukt) 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**) und 100 g Kieselgel wurden in 250 mL Toluol aufgeschlämmt und 15 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde filtriert und das Rohprodukt mit Ethylacetat vom Kieselgel gewaschen. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Cyclohexan/Ethylacetat, 3 : 1). Dabei wurden die ersten beiden Fraktionen ( $R_f(1 : 1)=0.70$  und  $R_f(1 : 1)=0.44$ ) vereinigt. Die dritte Fraktion ( $R_f(1 : 1)=0.07$ ) enthielt das gewünschte Atropisomer. Die vereinigten ersten Fraktionen (331 mg) wurden mit 15 g Kieselgel in 40 mL Toluol für 15 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Produktfraktion der ersten säulenchromatographischen Reinigung zugegeben und das vereinte Rohprodukt erneut an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 1 : 1  $\rightarrow$  1 : 2,  $R_f(1 : 2)=0.21$ ). Das Produkt wurde in so wenig Dichlormethan wie möglich gelöst und mit der doppelten Menge Methanol überschichtet. Die erhaltenen Kristalle wurden erneut säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 50, Cyclohexan / Ethylacetat, 1 : 1  $\rightarrow$  0 : 1,  $R_f(1 : 2)=0.21$ ). Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 854 mg (Rohprodukt, entspricht 1.27 mmol, 7.6 % über drei Stufen) (Lit.<sup>[133]</sup>: 66 %).

Es verbleibt eine nicht identifizierbare Verunreinigung, die auf dieser Stufe nicht abgetrennt werden kann.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 8.90$  (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 7.86 (dd,  $^3J=7.4$  Hz,  $^4J=1.5$  Hz, 4 H,  $H-6$ ), 7.59 (ddd,  $^3J=8.1$ , 7.6 Hz,  $^4J=1.5$  Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.17 (td,  $^3J=7.4$  Hz,  $^4J=1.2$  Hz, 4 H,  $H-5$ ), 7.08 (dd,  $^3J=8.1$  Hz,  $^4J=0.9$  Hz, 4 H,  $H-3$ ), 3.51 (s, 8 H,  $\text{NH}_2$ ) -2.70 (s, 2 H,  $\text{NH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 146.8$  ( $C-2$ ), 134.8 ( $C-6$ ), 131.0 ( $C-\beta$ ), 129.7 ( $C-4$ ), 126.9 ( $C-1$ ), 117.6 ( $C-5$ ), 115.8 ( $C\text{-meso}$ ), 115.3 ( $C-3$ ) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität ist das Signal für  $C-\alpha$  nicht zu erkennen.

**MS** (Maldi, CICC):  $m/z$  (%) = 675.6 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 715.6 (65)  $[\text{M} + \text{Aceton}]^+$ , 755.7 (20)  $[\text{M} + 2 \text{Aceton}]^+$ , 795.7 (10)  $[\text{M} + 3 \text{Aceton}]^+$ , 835.7 (20)  $[\text{M} + 4 \text{Aceton}]^+$ .

Durch die Probenpräparation in Aceton kommt es bis zu vier mal zur Iminbildung zwischen der Carbonylgruppe des Lösungsmittels und den Aminogruppen von **48 $\alpha$** .

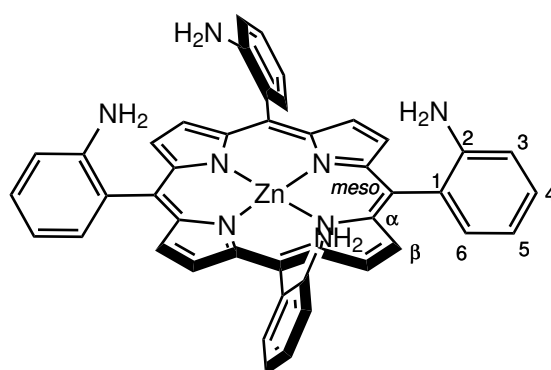
**Smp.:**  $>400$  °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3354.0 (w), 1699.0 (w), 1610.8 (m), 1490.0 (m), 1450.1 (m), 1347.9 (w), 1299.3 (m), 1207.9 (w), 1157.2 (w), 964.9 (s), 856.6 (w), 799.5 (s), 741.5 (s), 649.9 (m), 418.7 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_8$ )	78.32	5.08	16.61
berechnet ( $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_8 + \text{H}_2\text{O}$ )	76.28	5.24	16.17
gemessen	76.12	5.17	16.03

#### 9.7.4 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin ( $50\alpha$ )



$50\alpha$

1.13 g (Rohprodukt)  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin ( $48\alpha$ ) und 18.4 g (84.0 mmol) Zink(II)acetat-Dihydrat wurden in 200 mL Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Nach 16 h wurden 300 mL Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde drei mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden drei mal mit je 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 100, Cyclohexan / Ethylacetat, 4 : 1  $\rightarrow$  0 : 1,  $R_f$ (0 : 1) = 0.43; Biotage, Snap Ultra 100, Cyclohexan / Ethylacetat, 9 : 1  $\rightarrow$  0 : 1,  $R_f$ (0 : 1) = 0.43) gereinigt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten. Ein Teil des erhaltenen Feststoffs wurde in wenig Dichlormethan gelöst und mit der fünffachen Menge Methanol überschichtet. Dabei wurden lila Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 714 mg (967  $\mu\text{mol}$ , 6 % über 4 Stufen).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.74 (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 7.68 (dd,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 4 H,  $H-6$ ), 7.50 (ddd,  $^3J$  = 8.1, 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.13 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 4 H,  $H-3$ ), 7.00 (dt,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 4 H,  $H-5$ ), 4.43 (s, 8 H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 149.5 ( $C-\alpha$ ), 147.9 ( $C-2$ ), 134.3 ( $C-6$ ), 131.2 ( $C-\beta$ ), 128.8 ( $C-4$ ), 126.8 ( $C-1$ ), 116.1 ( $C\text{-meso}$ ), 115.4 ( $C-5$ ), 114.5 ( $C-3$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 736.2 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**MS** (Maldi, CICCA):  $m/z$  (%) = 736.3 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**Smp.:**  $>400^\circ\text{C}$ .

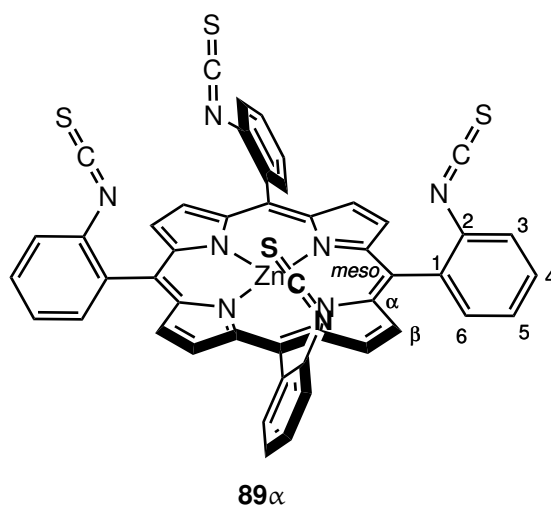
**IR:**  $\tilde{\nu} = 3451.3$  (w), 3363.8 (w), 3018.6 (w), 1698.9 (w), 1608.8 (m), 1574.5 (m), 1488.7 (m), 1450.9 (m), 1336.0 (w), 1295.0 (m), 1261.8 (w), 1200.2 (m), 1155.8 (w), 1061.8 (w), 992.0 (s), 793.3 (s), 751.2 (s), 717.0 (s), 651.4 (m), 487.8 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Zn}$ )	71.59	4.37	15.18
berechnet ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Zn} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	66.17	4.73	13.13
gemessen	66.34	4.48	13.87

Von den erhaltenen Einkristallen konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Synthese und kristallographischen Daten wurden publiziert.<sup>[136]</sup>

### 9.7.5 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrin (**89 $\alpha$** )



Bei 0 °C wurden 500 mg (677  $\mu\text{mol}$ )  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin (**50 $\alpha$** ) in 100 mL Dichlormethan gelöst und 1.26 g (5.42 mmol) 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridon (**88**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f = 0.59$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten. Ein Teil des erhaltenen Feststoffs wurde in wenig Dichlormethan gelöst und mit der fünffachen Menge Diethylether überschichtet. Dabei wurden rote Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 614 mg (677  $\mu\text{mol}$ , quant.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K, TMS):  $\delta = 8.80$  (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 8.21 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 4 H,  $H-6$ ), 7.78 (dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.68 (dt,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4 H,  $H-5$ ), 7.61 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 4 H,  $H-3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K, TMS):  $\delta = 149.9$  ( $C-\alpha$ ), 141.0 ( $C-1$ ), 134.8 ( $C-6$ ), 134.5 ( $C-2$ ), 131.6 ( $C-\beta$ ), 129.3 ( $C-4$ ), 125.7 ( $C-5$ ), 124.4 ( $C-3$ ), 115.7 ( $C-\text{meso}$ ) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität ist das Signal der Isothiocyanat-Kohlenstoffe nicht zu erkennen.

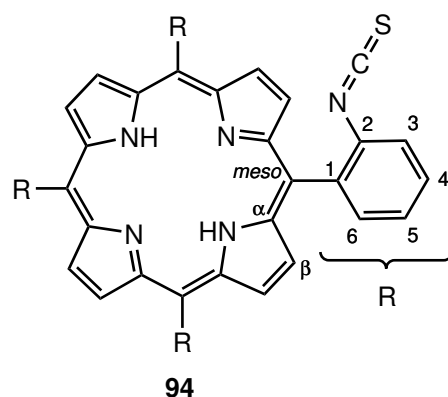
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 904.1 (100)  $[M]^+$ .

**Smp.:** 346 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3569.8 (w), 2050.4 (s, br), 1591.9 (w), 1524.3 (w), 1446.8 (m), 1338.1 (m), 1278.9 (w), 1202.5 (m), 1103.3 (w), 1068.8 (m), 994.5 (s), 931.0 (m), 867.2 (w), 791.7 (s), 749.0 (s), 715.2 (s), 686.2 (s), 648.1 (m), 581.3 (w), 488.4 (m), 446.9 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Von den erhaltenen Einkristallen konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Synthese und kristallographischen Daten wurden publiziert.<sup>[182]</sup>

### 9.7.6 5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)porphyrin (94)



176 mg (194  $\mu\text{mol}$ )  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)porphyrin (**89 $\alpha$** ) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und 2.0 mL Trifluoressigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 50 mL Dichlormethan hinzugegeben und das Gemisch mit 30 mL 1 M Natriumhydroxyd-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 150 mg (178  $\mu\text{mol}$ , 92 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.77-8.73 (m, 8 H,  $H$ - $\beta$ ), 8.22-8.09 (m, 4 H,  $H$ -6), 7.83-7.77 (m, 4 H,  $H$ -4), 7.72-7.63 (m, 8 H,  $H$ -3,  $H$ -5), -2.64 - -2.71 (m, 2 H,  $\text{NH}$ ) ppm.

**MS** (Maldi, C1CCA):  $m/z$  (%) = 842.7 (100)  $[M + H]^+$ , 865.7 (5)  $[M + \text{Na}]^+$ , 881.7 (10)  $[M + \text{K}]^+$ .

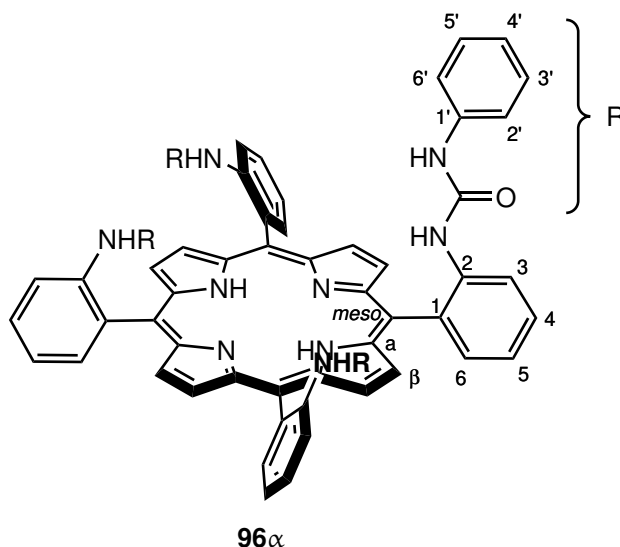
**Smp.:** 375 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2010.7 (s, br), 1557.1 (w), 1471.3 (m), 1441.6 (m), 1348.0 (m), 1184.9 (m), 1053.9 (w), 980.4 (m), 966.8 (s), 932.8 (m), 874.7 (w), 798.8 (s), 756.1 (s), 729.4 (s), 687.6 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet ( $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{S}_4$ )	68.39	3.11	13.29	15.21
gemessen	67.62	3.23	12.91	15.11

### 9.7.7 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**96 $\alpha$** )



200 mg (296  $\mu$ mol)  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) wurden in 50 mL Chloroform gelöst, 1.41 g (11.9 mmol) Phenylisocyanat (**95**) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h wurde die Mischung zwei mal mit je 40 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 25, Dichlormethan / Ethylacetat, 9 : 1  $\rightarrow$  3 : 1,  $R_f$ (1 : 1) = 0.08) gereinigt. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 300 mg (261  $\mu$ mol, 88 %) (Lit. <sup>[183]</sup>: 70 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.79 (s, 8 H, *H*- $\beta$ ), 8.37 (s, 4 H, CONH), 8.36 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 4 H, *H*-3), 7.79 (dt, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 4 H, *H*-4), 7.68 (s, 4 H, CONH), 7.67 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4 H, *H*-6), 7.39 (dt, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 4 H, *H*-5), 6.93-6.90 (m, 8 H, *H*-2', *H*-3', *H*-5', *H*-6'), 6.73-6.68 (m, 4 H, *H*-4'), -2.64 (s, 2 H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 152.4 (CO), 139.0 (*C*-1'), 138.7 (*C*-2), 135.4 (*C*-6), 131.9 (*C*-1), 129.1 (*C*-4), 128.4 (*C*-3', *C*-5'), 122.2 (*C*-3), 121.7 (*C*-5), 121.5 (*C*-4'), 117.5 (*C*-2', *C*-6'), 115.7 (*C*-*meso*) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale für *C*- $\alpha$  und *C*- $\beta$  nicht zu erkennen.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 288.25 (100) [*M* + 4H]<sup>4+</sup>, 1151.45 (5) [*M* + H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): for C<sub>72</sub>H<sub>54</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub> calcd 1151.44637, found 1151.44522, diff -0.13 ppm.

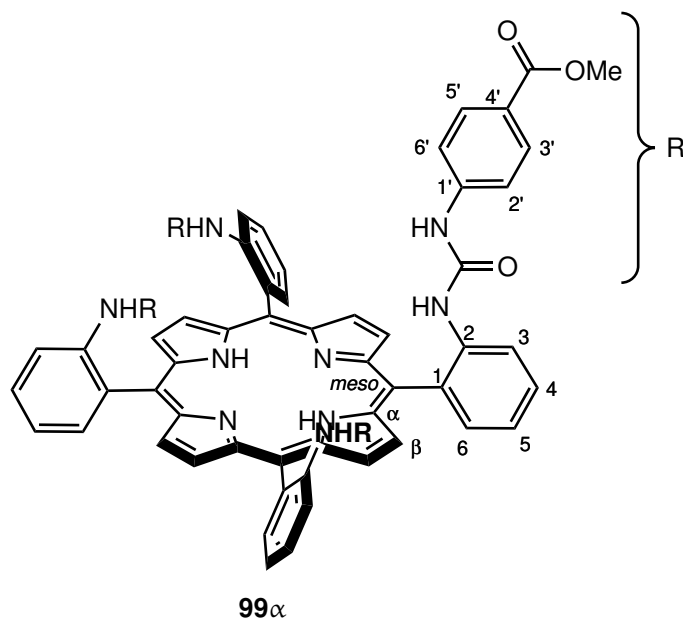
**Smp.:** 232 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3314.3 (w), 1695.7 (w), 1599.6 (w), 1581.4 (w), 1523.2 (m), 1498.1 (m), 1441.0 (m), 1347.1 (w), 1293.4 (m), 1198.1 (m), 1160.8 (w), 1111.2 (w), 965.9 (m), 896.0 (w), 803.1 (m), 750.2 (s), 691.1 (m), 660.8 (w), 633.4 (w), 523.8 (m), 500.3 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>72</sub> H <sub>54</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> )	75.11	4.73	14.60
berechnet (C <sub>72</sub> H <sub>54</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> + 3 H <sub>2</sub> O)	71.75	5.02	13.94
gemessen	71.78	5.06	13.78

### 9.7.8 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(4''-methoxycarbonylphenyl)harnstoff)phenyl)porphyrin (**99 $\alpha$** )



50 mg (74.1  $\mu$ mol)  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) wurden in 30 mL Chloroform gelöst, 394 mg (2.22 mmol) Methyl-4-isocyanatobenzoat (**98**) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h wurde die Mischung mit 30 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Snap Ultra 25, Dichlormethan / Ethylacetat, 9 : 1  $\rightarrow$  1 : 1,  $R_f$  (1 : 1) = 0.08) gereinigt. Das Produkt wurde in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet. Nach 1 d wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 86 mg (62.2  $\mu$ mol, 84 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.79 (s, 8 H, *H*- $\beta$ ), 8.64 (s, 4 H, CONH), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 4 H, *H*-4), 7.82 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4 H, *H*-3), 7.74 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 4 H, *H*-5), 7.72 (s, 4 H, CONH), 7.50 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8 H, *H*-3', *H*-5'), 7.45 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 4 H, *H*-6), 6.96 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8 H, *H*-2', *H*-6'), 3.69 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), -2.67 (s, 2 H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 165.7 (COOMe), 152.3 (CONH), 143.7 (C-1'), 138.4 (C-1), 135.5 (C-5), 132.7 (C-2), 130.1 (C-3', C-5'), 129.3 (C-3), 123.0 (C-4), 122.5 (C-6), 122.2 (C-4'), 116.7 (C-2', C-6'), 115.7 (C-meso), 51.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale für  $C-\alpha$  und  $C-\beta$  nicht zu erkennen.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1383.5 (45)  $[M + H]^+$ , 1405.4 (100)  $[M + Na]^+$ , 1421.4 (10)  $[M + K]^+$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): for  $C_{80}H_{63}O_{12}N_{12}$  calcd 1383.46829, found 1383.46769, diff -0.44 ppm.

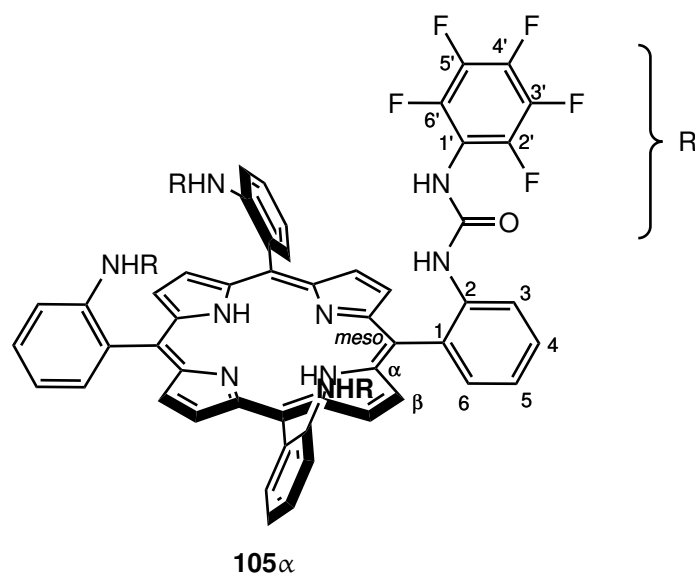
**Smp.:** 232 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3345.4 (w), 1969.4 (m), 1602.5 (m), 1526.6 (s), 1434.7 (m), 1409.5 (w), 1285.3 (s), 1245.6 (m), 1176.5 (s), 1112.4 (m), 965.6 (m), 850.3 (w), 803.9 (m), 765.4 (s), 694.2 (m)  $cm^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $C_{80}H_{62}N_{12}O_{12}$ )	69.46	4.52	12.15
berechnet ( $C_{80}H_{62}N_{12}O_{12} + 2H_2O + CH_2Cl_2 + CH_3OH$ )	64.10	4.72	10.94
gemessen	64.16	4.80	10.98

### 9.7.9 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorphenylharnstoff)phenyl)-porphyrin ( $105\alpha$ )



103 mg (152  $\mu$ mol)  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin ( $48\alpha$ ) wurden in 60 mL Chloroform gelöst, 775  $\mu$ L (5.93 mmol) Pentafluorphenylisocyanat ( $104$ ) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. gerührt. Nach 23 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Sublimation (40 °C, 0.01 mbar) wurde ein farbloser Feststoff entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet. Nach 1 d wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Produkt wurde als lila Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 198 mg (131  $\mu$ mol, 86 %).

**$^1H$ -NMR** (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.83 (s, 8 H,  $H-\beta$ ), 8.32 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H,  $H-3$ ), 8.19 (s, 4 H,  $C1'-NH$ ), 7.87 (s, 4 H,  $C2-NH$ ), 7.83 (dt,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 4 H,  $H-4$ ), 7.77



(dd,  $^3J=7.6$  Hz,  $^4J=1.4$  Hz, 4 H, *H-6*), 7.47 (dt,  $^3J=7.5$  Hz,  $^4J=1.0$  Hz, 4 H, *H-5*), -2.60 (s, 2 H, *NH*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 151.9$  (CO), 142.1 (d,  $^1J=248$  Hz, *C-2'*, *C-6'*), 138.3 (*C-2*), 136.8 (d,  $^1J=231$  Hz, *C-F*), 135.7 (*C-6*), 132.3 (*C-1*), 129.4 (*C-4*), 122.6 (*C-5*), 122.4 (*C-3*), 115.6 (*C-meso*), 113.3 (d,  $^2J=16$  Hz, *C-1'*) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale für *C- $\alpha$*  und *C- $\beta$*  sowie ein fluorsubstituiertes Kohlenstoffatom nicht zu erkennen.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -146.0$  (d,  $^3J=19.5$  Hz, 8 F, *F-2'*, *F-6'*), -160.1 (t,  $^3J=22.8$  Hz, 4 F, *F-4'*), -164.0 (dt,  $^3J=23.5$  Hz,  $^4J=4.2$  Hz, 8 F, *F-3'*, *F-5'*) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 8.96$  (s, 8 H, *H- $\beta$* ), 8.38 (d,  $^3J=8.0$  Hz, 4 H, *H-3*), 8.11 (d,  $^3J=7.5$  Hz, 4 H, *H-6*), 7.90 (dt,  $^3J=8.0$  Hz,  $^4J=1.3$  Hz, 4 H, *H-4*), 7.62 (t,  $^3J=7.3$  Hz, 4 H, *H-5*), 7.32 (s, 4 H, *C1'-NH*), 7.22 (s, 4 H, *C2-NH*), -2.59 (s, 2 H, *NH*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 152.7$  (CO), 143.9 (d,  $^1J=245$  Hz, *C-2'*, *C-6'*), 139.9 (*C-2*), 138.2 (d,  $^1J=243$  Hz, *C-F*), 136.1 (*C-6*), 133.8 (*C-1*), 130.7 (*C-4*), 124.1 (*C-5*), 123.8 (*C-3*), 116.6 (*C-meso*), 114.3 (d,  $^2J=16$  Hz, *C-1'*) ppm.

Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale für *C- $\alpha$*  und *C- $\beta$*  sowie ein fluorsubstituiertes Kohlenstoffatom nicht zu erkennen.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -146.7$  (d,  $^3J=19.8$  Hz, 8 F, *F-2'*, *F-6'*), -160.5 (t,  $^3J=21.0$  Hz, 4 F, *F-4'*), -165.2 (dt,  $^3J=21.0$  Hz,  $^4J=5.1$  Hz, 8 F, *F-3'*, *F-5'*) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 1511.25 (100) [*M* + *H*]<sup>+</sup>.

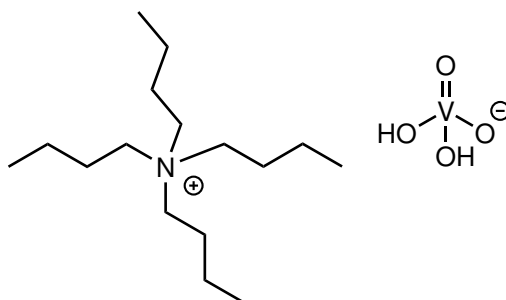
**HRMS** (ESI, pos. mode): for  $\text{C}_{72}\text{H}_{35}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{F}_{20}$  calcd 1511.25794, found 1511.25448, diff -2.29 ppm.

**Smp.:** >400 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3330.2$  (w), 1678.9 (m), 1654.7 (w), 1585.9 (w), 1553.0 (m), 1519.8 (s), 1505.0 (s), 1469.3 (m), 1451.0 (m), 1330.7 (w), 1299.0 (m), 1218.0 (m), 1162.6 (w), 1053.2 (m), 1008.3 (m), 968.5 (s), 886.1 (w), 848.3 (w), 797.4 (m), 759.3 (s), 725.5 (m), 682.2 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9.8 Synthese der Oxoanionen

### 9.8.1 Tetra-*n*-butylammoniumorthovanadat



1.85 g (5.00 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst, 2.5 mL Wasser und 1.04 g (5.00 mmol) Silbermetavanadat hinzugefügt und das Reaktionsgemisch im Dunkeln bei Raumtemp. gerührt. Nach 4 d wurde ein hell gelber Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt bis ein roter Niederschlag zu erkennen war. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat bei 0.07 mbar lyophilisiert. Das Produkt wurde als hell gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.13 g (3.15 mmol, 63 %) (Lit.<sup>[204]</sup>: 52 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K, TMS):  $\delta$  = 3.18 (m<sub>c</sub>, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35 (sext, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (131 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = -558.7 (H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>), -571.8 (H<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), -577.1 (V<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>), -585.7 (V<sub>5</sub>O<sub>15</sub><sup>5-</sup>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 242.28382 (100) [C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N]<sup>+</sup>.

**MS** (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 98.92783 (65) [VO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 116.93849 (100) [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

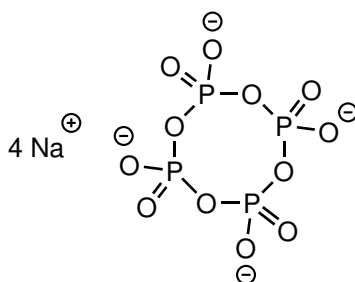
**Smp.:** 250 °C Zersetzung.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3392.7 (w), 2958.4 (m), 2873.7 (w), 1667.4 (w), 1485.9 (m), 1382.2 (w), 1151.3 (w), 1026.7 (w), 910.3 (m), 779.0 (s) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> NO <sub>4</sub> V)	53.47	10.66	3.90
gemessen	54.47	9.81	3.99

## 9.8.2 Natriumcyclotetraphosphat



50.0 g (167.1 mmol) Phosphorpentaoxid wurden in 300 mL Wasser gelöst, sodass die Innentemperatur zwischen 10 °C und 15 °C blieb. Anschließend wurden 100 g wässr. Natriumhydroxidlösung (30 %) so zugegeben, dass die Innentemperatur 15 °C nicht überstieg und der pH-Wert zwischen 7 und 8 lag. Im Anschluss wurden 30 g Natriumchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch so lange bei Raumtemp. gerührt, bis der gesamte Feststoff gelöst war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck auf 300 mL eingengt und ohne Rühren bei 45 °C gelagert. Nach 18 h wurde der farblose Feststoff abfiltriert, das Filtrat auf 150 mL eingengt und bei 45 °C gelagert. Nach 16 h wurde erneut filtriert. Die beiden Fraktionen wurden vereint, mit wenig Wasser gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

**Ausbeute:** 37.3 g (Rohprodukt) (Lit.<sup>[211]</sup>: 60 %).

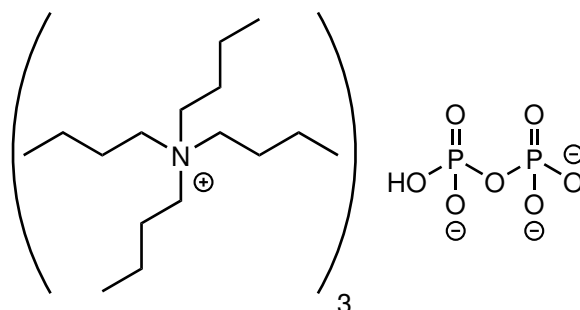
Da der erhaltene farblose Feststoff noch Verunreinigungen (Monophosphat, Diphosphat, lineare Phosphate) enthielt, wurde ein Teil weiter aufgereinigt. Dafür wurde eine gesättigte wässr. Lösung im Exsikkator bei 20 mbar über Natriumhydroxid auf das halbe Volumen eingengt. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta = -23.6$  ppm.

**Smp.:** >400 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3458.4$  (w), 3332.3 (w), 1650.8 (w), 1258.5 (m), 1107.8 (m), 989.7 (s), 741.0 (m), 697.6 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.8.3 Tris(tetra-*n*-butylammonium)hydrogendiphosphat



Der Ionentauscher Dowex 50W8 (H<sup>+</sup>-Form) wurde mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. 2.22 g (10.0 mmol) Dinatriumdihydrogenpyrophosphat und 0.71 mL Ammoniak (konz.) wurden in 35 mL Wasser gelöst, über den Ionentauscher filtriert und der Ionentauscher mit 60 mL Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit wässr. Tetra-*n*-butylammoniumhydroxidlösung (40 %) auf einen pH-Wert von 7 gebracht und bei 0.11 mbar lyophilisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 8.18 g (9.06 mmol, 91 %) (Lit.<sup>[213]</sup>: 99 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta = 3.18$  (m<sub>c</sub>, 24 H, NCH<sub>2</sub>), 1.57 (m<sub>c</sub>, 24 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.31 (sext, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 24 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 36 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = -5.4$  ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 242.28 (100) [NC<sub>16</sub>H<sub>36</sub>]<sup>+</sup>.

**MS** (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 176.93 (100) [H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>.

**Smp.:** 104 °C.

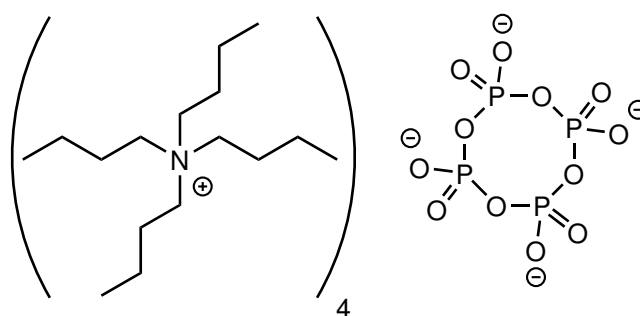
**IR:**  $\tilde{\nu} = 2958.2$  (s), 2873.8 (m), 1488.0 (m), 1379.3 (w), 1149.8 (m), 1093.2 (s), 1027.7 (w), 883.2 (s), 749.8 (m), 734.8 (m), 516.1 (s), 473.0 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>48</sub> H <sub>109</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> )	63.89	12.18	4.66
berechnet (C <sub>48</sub> H <sub>109</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> + 8H <sub>2</sub> O)	55.09	11.28	4.02
gemessen	55.07	11.16	4.16

Das Produkt ist sehr hygroskopisch. Der hohe Wassergehalt in der Elementaranalyse kann dadurch erklärt werden. Das Produkt wurde im Exsikkator über Calciumchlorid gelagert.

### 9.8.4 Tetrakis(tetra-*n*-butylammonium)cyclotetraphosphat



Der Ionentauscher Dowex 50W8 (H<sup>+</sup>-Form) wurde mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. 1.47 g (3.60 mmol) Natriumcyclotetraphosphat und 0.36 mL Ammoniak (konz.) wurden in 30 mL Wasser gelöst, über den Ionentauscher filtriert und der Ionentauscher mit 80 mL Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit wässr. Tetra-*n*-butylammoniumhydroxidlösung (40 %) auf einen pH-Wert von 7 gebracht und bei 0.11 mbar lyophilisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.17 g (3.24 mmol, 90 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 3.18 (m<sub>c</sub>, 32 H, NCH<sub>2</sub>), 1.57 (m<sub>c</sub>, 32 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (sext, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 32 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 48 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 24.8 ppm.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kann eine leichte Verunreinigung bei -25.6 ppm beobachtet werden.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 242.28 (100) [NC<sub>16</sub>H<sub>36</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): for NC<sub>16</sub>H<sub>36</sub> calcd 242.28423, found 242.28429, diff 0.25 ppm.

**Smp.:** 143 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3331.9 (w), 2957.1 (m), 2873.3 (w), 1706.1 (w), 1493.1 (m), 1463.9 (w), 1379.8 (w), 1256.4 (s), 1237.2 (s), 1094.1 (m), 1060.6 (m), 973.2 (s), 883.5 (w), 797.8 (m), 735.1 (w), 705.2 (m), 576.9 (w), 546.0 (m), 512.9 (s) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet ( $C_{64}H_{144}N_4O_{12}P_4$ )	59.79	11.29	4.36
berechnet ( $C_{64}H_{144}N_4O_{12}P_4 + 8.5H_2O$ )	53.42	11.28	3.89
gemessen	53.37	10.99	3.96

Das Produkt ist sehr hygroskopisch. Der hohe Wassergehalt in der Elementaranalyse kann dadurch erklärt werden. Das Produkt wurde im Exsikkator über Calciumchlorid gelagert.

## 9.9 NMR-Titrationsexperimente

Die Stammlösungen für die durchgeführten Titrationsen wurden in Maßkolben (für Lösungen ab 10 mL), Schraubdeckelgläsern (für Lösungen zwischen 2 mL und 5 mL) oder Eppendorf-Tubes (für Lösungen bis 1.2 mL) vorbereitet. Die Zusammensetzung der einzelnen Stammlösungen ist im Folgenden angegeben. Für die Titrationsen wurden Eppendorf-Pipetten in den Größen 1000  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$  und 10  $\mu\text{L}$  verwendet. Um einen Einfluss der Protonenkonzentration auszuschließen, wurde jeder Probe ein Puffer (2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, CHES, pH in Wasser = 9.5) zugesetzt. Die gewünschten Mengen der jeweiligen Stammlösungen wurden in die NMR-Röhrchen pipettiert. Anschließend wurde jeder Probe, wenn nötig, Wasser zugegeben, damit alle Proben einer Messreihe den gleichen Wasseranteil enthalten. Zuletzt wurden alle Proben mit DMSO-d<sub>6</sub> bzw. Aceton-d<sub>6</sub> auf ein Gesamtvolumen von 600  $\mu\text{L}$  aufgefüllt.

### 9.9.1 Verwendete Stammlösungen

#### Puffer-Stammlösungen

$M(\text{CHES}) = 207.3 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{NaOH}) = 40.0 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{NBu}_4\text{OH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 799.9 \text{ g/mol}$

400 mM CHES und 200 mM NaOH in Wasser: 1.658 g CHES und 160 mg NaOH wurden in 2 mL D<sub>2</sub>O gelöst und mit H<sub>2</sub>O auf 20 mL aufgefüllt.

400 mM CHES und 200 mM NaOH in Wasser / DMSO: 829 mg CHES und 80.0 mg NaOH wurden in 5 mL D<sub>2</sub>O gelöst und mit DMSO-d<sub>6</sub> auf 10 mL aufgefüllt.

100 mM CHES und 100 mM NBu<sub>4</sub>OH in DMSO: 207 mg CHES und 800 mg NBu<sub>4</sub>OH · 30H<sub>2</sub>O wurden in 1 mL DMSO-d<sub>6</sub> gelöst und mit DMSO auf 10 mL aufgefüllt.

50 mM CHES und 50 mM NBu<sub>4</sub>OH in Aceton: 104 mg CHES und 400 mg NBu<sub>4</sub>OH · 30H<sub>2</sub>O wurden in 1 mL Aceton-d<sub>6</sub> gelöst und mit Aceton auf 10 mL aufgefüllt.

#### Rezeptor-Stammlösungen

Phenylharnstoff (**97**), nicht präorganisierte Bindestelle:  $M(\mathbf{97}) = 136.2 \text{ g/mol}$

100 mM in DMSO: 13.6 mg Phenylharnstoff (**97**) wurden in 1 mL DMSO-d<sub>6</sub> gelöst.

Aminoporphyrin **50 $\alpha$** , Porphyrin ohne Bindestelle:  $M(\mathbf{50\alpha}) = 738.2 \text{ g/mol}$

10 mM in DMSO: 7.4 mg **50 $\alpha$**  wurden in 1 mL DMSO-d<sub>6</sub> gelöst.

Phenylharnstoff-Porphyrin **96 $\alpha$** :  $M(\mathbf{96\alpha}) = 1151.3 \text{ g/mol}$

20 mM in DMSO: 115 mg **96 $\alpha$**  wurden in 5 mL DMSO-d<sub>6</sub> gelöst.

Die Löslichkeit in Aceton reicht nicht aus, um eine Titration mit ausreichend hoher Konzentration durchzuführen.

Methylester-Derivat **99 $\alpha$** : Die Löslichkeit des Rezeptors **99 $\alpha$**  in DMSO oder Aceton reicht nicht aus, um eine Titration mit ausreichend hoher Konzentration durchzuführen.

Pentafluorphenyl-Derivat **105 $\alpha$** :  $M(105\alpha) = 1511.1 \text{ g/mol}$

20 mM in DMSO: 36.3 mg **105 $\alpha$**  wurden in 1.2 mL DMSO-d6 gelöst.

10 mM in DMSO: 60.5 mg **105 $\alpha$**  wurden in 4 mL DMSO-d6 gelöst.

10 mM in Aceton: 18.1 mg **105 $\alpha$**  wurden in 1.2 mL Aceton-d6 gelöst.

### Vanadat-Stammlösungen

Natriumvanadat:  $M(\text{Na}_3\text{VO}_4) = 183.9 \text{ g/mol}$

50 mM in Wasser: 460 mg  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  wurden in 5 mL  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 50 mL aufgefüllt.

100 mM in Wasser: 184 mg  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  wurden in 1 mL  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 10 mL aufgefüllt.

Tetrabutylammoniumvanadat:  $M(\text{NBu}_4\text{H}_2\text{VO}_4) = 359.4 \text{ g/mol}$

50 mM in DMSO: 35.9 mg  $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{VO}_4$  wurden in 2 mL DMSO-d6 gelöst.

5 mM in Aceton: 9.0 mg  $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{VO}_4$  wurden in 500  $\mu\text{L}$  Aceton-d6 gelöst und mit 4.5 mL Aceton aufgefüllt.

### Phosphat-Stammlösungen

Tetrabutylammoniumphosphat:  $M(\text{NBu}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 339.5 \text{ g/mol}$

50 mM in Wasser: 17.0 mg  $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  wurden in 1 mL  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst.

50 mM in DMSO: 33.9 mg  $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  wurden in 2 mL DMSO-d6 gelöst.

5 mM in Aceton: 42.4 mg  $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  wurden in 2.5 mL Aceton-d6 gelöst und mit Aceton auf 25 mL aufgefüllt.

Natriumpyrophosphat:  $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 221.9 \text{ g/mol}$

25 mM in Wasser: 27.7 mg  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wurden in 500  $\mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und mit 4.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt.

Tetrabutylammoniumhydrogenpyrophosphat:  $M((\text{NBu}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7) = 902.34 \text{ g/mol}$

25 mM in DMSO: 22.6 mg  $(\text{NBu}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$  wurden in 1 mL DMSO-d6 gelöst.

Natriumcyclotetraphosphat:  $M(\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}) = 407.8 \text{ g/mol}$

18.0 mM in Wasser: 36.8 mg  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  wurden in 500  $\mu\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und mit 4.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt.

Tetrabutylammoniumcyclotetraphosphat:  $M((\text{NBu}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}) = 1285.8 \text{ g/mol}$

25 mM in DMSO: 32.1 mg  $(\text{NBu}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  wurden in 1 mL DMSO-d6 gelöst.

## 9.9.2 Vanadat in DMSO-Wasser-Gemischen und Aceton-Wasser-Gemischen

### Natriumvanadat

$c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (NaOH) = 20 mM, Wassergehalt: 8 % bis 100 %, Rest: DMSO-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.2:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Natriumvanadat in unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

$V$ (Vanadat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 100 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (CHES in DMSO + Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (DMSO-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$
18	0	60	522	0	8	600
18	0	60	507	15	11	600
18	0	60	492	30	13	600
18	0	60	477	45	16	600
18	0	60	462	60	18	600
18	0	60	447	75	21	600
18	0	60	432	90	23	600
18	0	60	417	105	26	600
18	0	60	402	120	28	600
18	0	60	387	135	31	600
18	0	60	372	150	33	600
18	60	0	360	162	40	600
18	60	0	300	222	50	600
18	60	0	240	282	60	600
18	60	0	180	342	70	600
18	60	0	120	402	80	600
18	60	0	60	462	90	600
18	60	0	0	522	100	600



**Tetrabutylammoniumvanadat**

$c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (NaOH) = 20 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 40 mM, Wassergehalt: 0 % bis 100 %, Rest: DMSO-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.3:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Tetrabutylammoniumvanadat in unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

$V$ (Vanadat in DMSO) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (Vanadat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in DMSO) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 100 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (DMSO-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$
36	0	240	0	324	0	0	600
36	0	240	0	204	120	20	600
36	0	240	0	84	240	40	600
0	36	0	60	240	264	60	600
0	36	0	60	120	384	80	600
0	36	0	60	0	504	100	600

Aufgrund der geringen Löslichkeit von CHES in Aceton im Vergleich zu DMSO wurden die Messungen in Aceton-Wasser-Gemischen mit halber Konzentration durchgeführt.

$c$  (Vanadat) = 1.5 mM,  $c$  (CHES) = 20 mM,  $c$  (NaOH) = 10 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 20 mM, Wassergehalt: 0 % bis 100 %, Rest: Aceton-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.4:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Tetrabutylammoniumvanadat in unterschiedlichen Aceton-Wasser-Gemischen.

$V$ (Vanadat in Aceton) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 5 mM	$V$ (Vanadat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in Aceton) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (Aceton-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$
180	0	240	0	180	0	0	600
180	0	240	0	60	120	20	600
0	18	240	0	360	192	40	600
0	18	0	30	240	312	60	600
0	18	0	30	120	432	80	600
0	18	0	30	0	552	100	600

### 9.9.3 Phosphat in DMSO-Wasser-Gemischen und Aceton-Wasser-Gemischen

#### Tetrabutylammonium-Monophosphat

$c$  (Phosphat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (NaOH) = 20 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 40 mM, Wassergehalt: 0 % bis 100 %, Rest: DMSO-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.5:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Monophosphat und Signallage im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

$V$ (Monophosphat in DMSO) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (Monophosphat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in DMSO) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 100 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (DMSO-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$	$\delta$ / ppm
36	0	240	0	324	0	0	600	-0.3
36	0	240	0	204	120	20	600	-1.2
36	0	240	0	84	240	40	600	0.7
0	36	0	60	240	264	60	600	1.6
0	36	0	60	120	384	80	600	2.6
0	36	0	60	0	504	100	600	2.7

$c(\text{Phosphat}) = 1.5 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 20 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mM}$  bzw.  $c(\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mM}$ ,  
 Wassergehalt: 0 % bis 100 %, Rest: Aceton-d6.

**Tab. 9.6:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Monophosphat und Signallage im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in unterschiedlichen Aceton-Wasser-Gemischen.

$V(\text{Monophosphat in Aceton}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 5 \text{ mM}$	$V(\text{Monophosphat in Wasser}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 50 \text{ mM}$	$V(\text{CHES in Aceton}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 50 \text{ mM}$	$V(\text{CHES in Wasser}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 400 \text{ mM}$	$V(\text{Aceton-d6}) / \mu\text{L}$	$V(\text{D}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$	$\delta / \text{ppm}$
180	0	240	0	180	0	0	600	1.5
180	0	240	0	60	120	20	600	2.4
0	18	0	30	360	192	40	600	2.3
0	18	0	30	240	312	60	600	2.8
0	18	0	30	120	432	80	600	2.7
0	18	0	30	0	552	100	600	2.7

### Dinatriumpyrophosphat

$c(\text{Phosphor}) = 3.0 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ mM}$  bzw.  $c(\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mM}$ ,  
 Wassergehalt: 20 % bis 100 %, Rest: DMSO-d6.

**Tab. 9.7:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Pyrophosphat und Signallage im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

$V(\text{Diphosphat in Wasser}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 25 \text{ mM}$	$V(\text{CHES in DMSO}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 100 \text{ mM}$	$V(\text{CHES in Wasser}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 400 \text{ mM}$	$V(\text{DMSO-d6}) / \mu\text{L}$	$V(\text{D}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$	$\delta / \text{ppm}$
36	240	0	240	84	20	600	-8.8
36	240	0	120	204	40	600	-6.8
36	0	60	240	264	60	600	-6.4
36	0	60	120	384	80	600	-6.6
36	0	60	0	504	100	600	-6.9

$c$  (Phosphor) = 1.5 mM,  $c$  (CHES) = 20 mM,  $c$  (NaOH) = 10 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 20 mM, Wassergehalt: 20 % bis 100 %, Rest: Aceton-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.8:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Pyrophosphat und Signallage im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in unterschiedlichen Aceton-Wasser-Gemischen.

$V$ (Diphosphat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 25 mM	$V$ (CHES in Aceton) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (Aceton-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$	$\delta$ / ppm
18	240	0	240	102	20	600	-6.2
18	0	30	360	192	40	600	-6.2
18	0	30	240	312	60	600	-6.3
18	0	30	120	432	80	600	-6.7
18	0	30	0	552	100	600	-7.0

### Natriumtetrametaphosphat

$c$  (Phosphor) = 4.3 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (NaOH) = 20 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 40 mM, Wassergehalt: 20 % bis 100 %, Rest: DMSO-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.9:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Tetrametaphosphat und Signallage im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

$V$ (Tetraphosphat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 18.0 mM	$V$ (CHES in DMSO) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 100 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (DMSO-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$	$\delta$ / ppm
36	240	0	240	84	20	600	-24.8
36	240	0	120	204	40	600	-24.8
36	0	60	240	264	60	600	-24.1
36	0	60	120	384	80	600	-24.0
36	0	60	0	504	100	600	-23.7

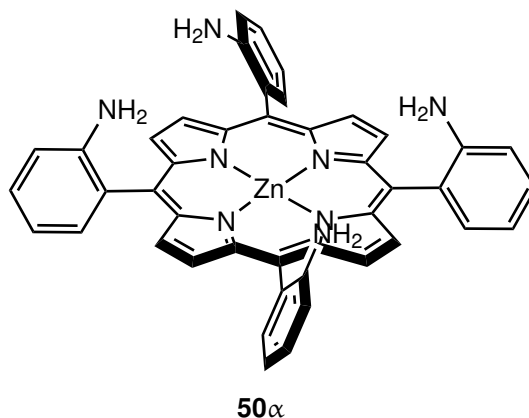
$c$  (Phosphor) = 2.2 mM,  $c$  (CHES) = 20 mM,  $c$  (NaOH) = 10 mM bzw.  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 20 mM, Wassergehalt: 20 % bis 100 %, Rest: Aceton-d<sub>6</sub>.

**Tab. 9.10:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titration von Tetrametaphosphat und Signallage im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in unterschiedlichen Aceton-Wasser-Gemischen.

	$V$ (Tetraphosphat in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 18.0 mM	$V$ (CHES in Aceton) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$V$ (CHES in Wasser) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 400 mM	$V$ (Aceton-d <sub>6</sub> ) / $\mu\text{L}$	$V$ (D <sub>2</sub> O) / $\mu\text{L}$	Wassergehalt / %	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$	$\delta$ / ppm
18	240	0	240	102	20	600	-23.9	
18	0	30	360	192	40	600	-23.6	
18	0	30	240	312	60	600	-23.7	
18	0	30	120	432	80	600	-23.8	
18	0	30	0	552	100	600	-23.8	

### 9.9.4 Kontrollmessungen in DMSO + Wasser

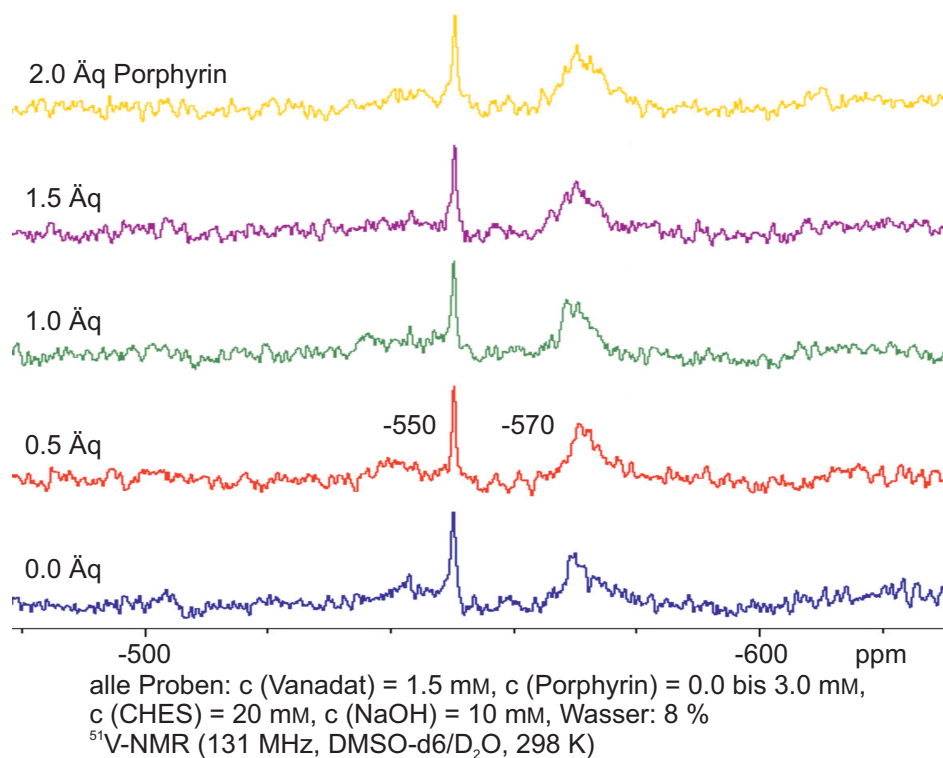
#### Aminoporphyrin $50\alpha$ - Rezeptor ohne Bindestellen mit Natriumvanadat



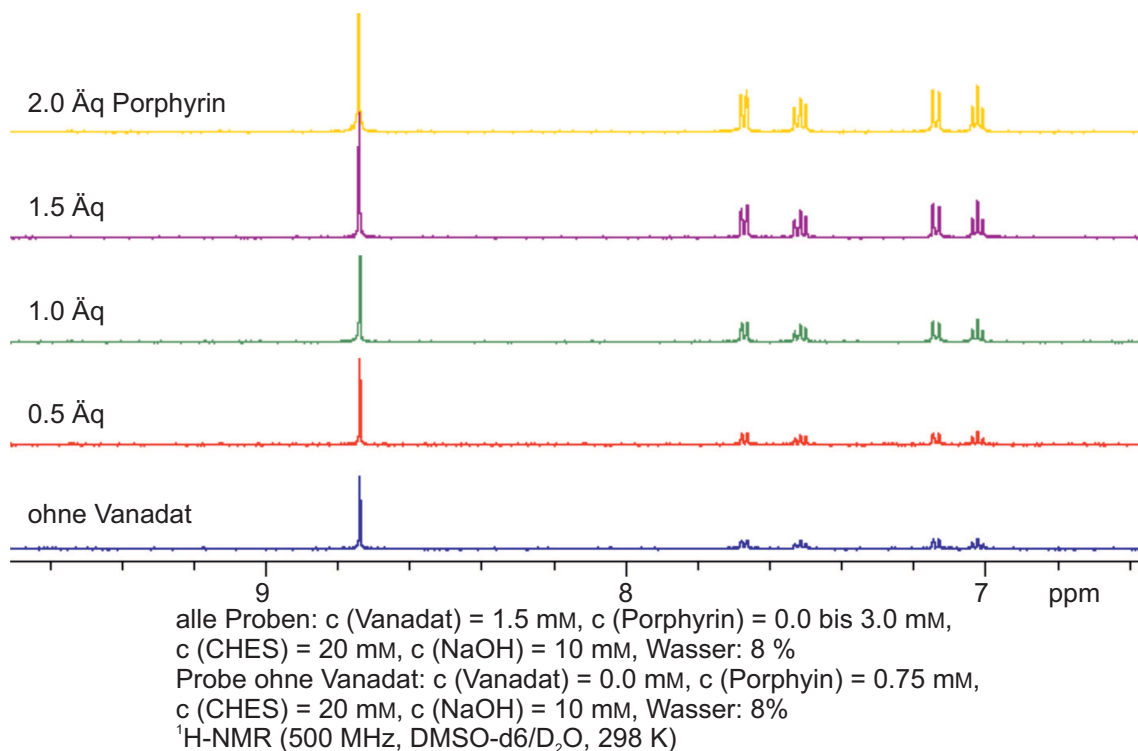
$c(\text{Vanadat}) = 1.5 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 20 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{50}\alpha) = 0.0 \text{ mM}$  bis  $3.0 \text{ mM}$ , Wassergehalt: 8 %, Rest: DMSO-d6.

**Tab. 9.11:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Kontrollmessung mit Aminoporphyrin  $50\alpha$  mit Natriumvanadat. Jeder Probe wurden  $30 \mu\text{L}$  PufferstammLösung (in Wasser) zugesetzt.

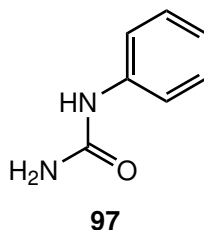
$V(\text{Vanadat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 50 \text{ mM}$	$c(\text{Vanadat}) / \text{mM}$	Äq $50\alpha$	$V(\mathbf{50}\alpha) / \mu\text{L}$	$c(\mathbf{50}\alpha) / \text{mM}$	$V(\text{D}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	$V(\text{DMSO-d}_6) / \mu\text{L}$	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$
0	0.0		45	0.75	18	507	600
18	1.5	0.0	0	0	0	552	600
18	1.5	0.5	45	0.75	0	507	600
18	1.5	1.0	90	1.5	0	462	600
18	1.5	1.5	135	2.25	0	417	600
18	1.5	2.0	180	3.0	0	372	600



**Abb. 9.1:** Porphyrin ohne Bindestellen: Die Zugabe von Aminoporphyrin **50α** hat keinen Einfluss auf das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum.



**Abb. 9.2:** Porphyrin ohne Bindestellen: Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist durch die Zugabe von Aminoporphyrin **50α** keine Veränderung zu erkennen.

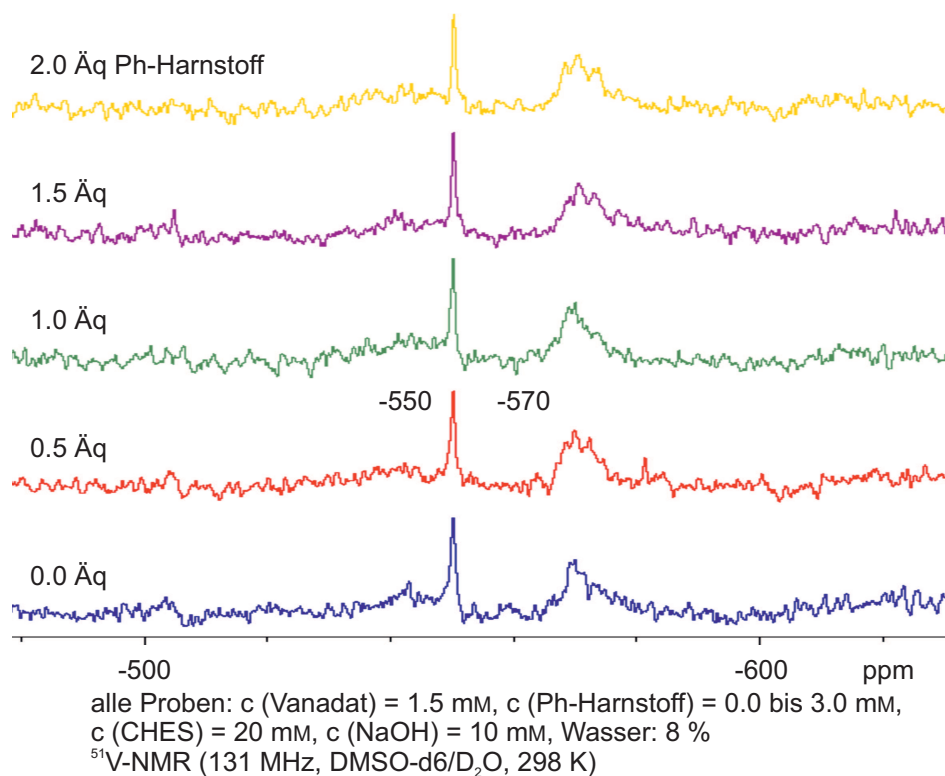
**Phenylharnstoff (97) - nicht präorganisierte Bindestellen mit Natriumvanadat**

$c(\text{Vanadat}) = 1.5 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 20 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{97}) = 0.0 \text{ mM}$  bis  $3.0 \text{ mM}$ , Wassergehalt: 8 %, Rest: DMSO-d6.

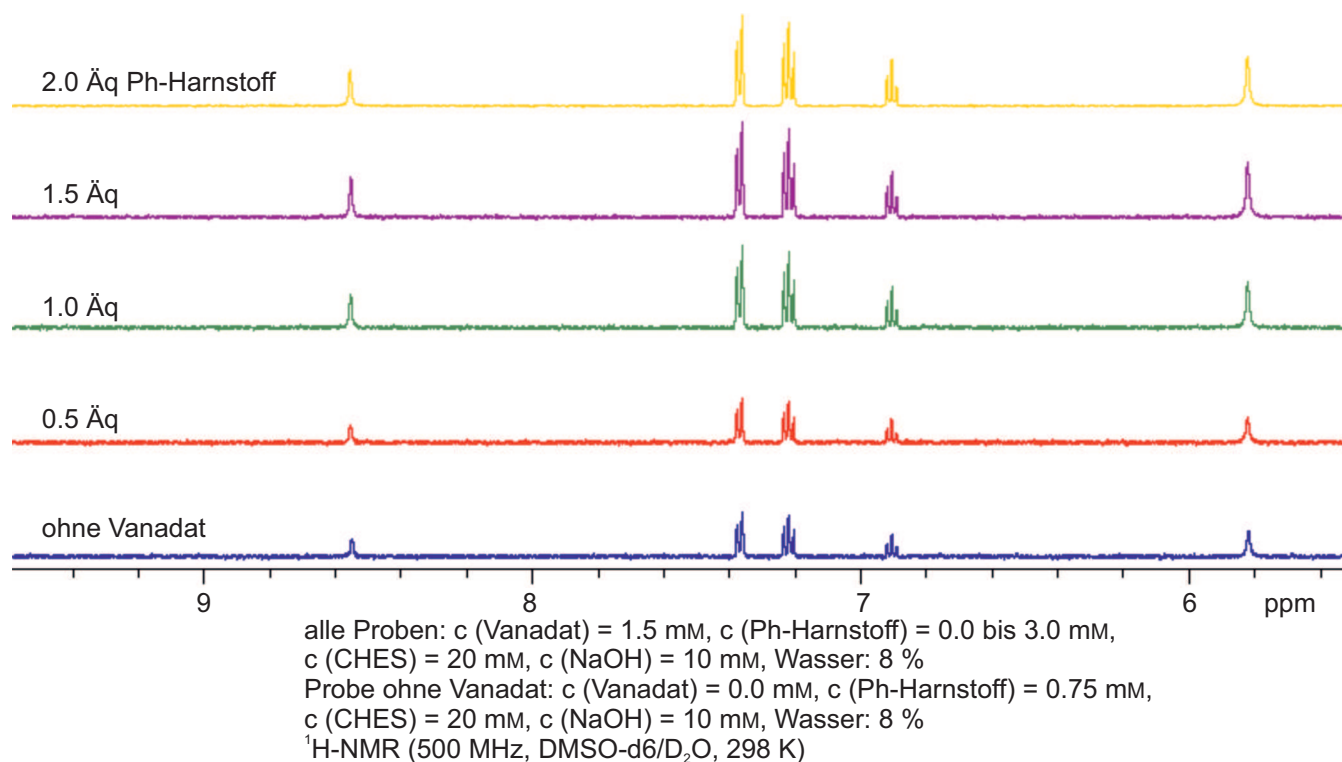
**Tab. 9.12:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Kontrollmessung mit Phenylharnstoff (**97**) mit Natriumvanadat. Jeder Probe wurden  $30 \mu\text{L}$  Pufferstammlösung (in Wasser) zugesetzt.

$V(\text{Vanadat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) / 50 \text{ mM}$	$c(\text{Vanadat}) / \text{mM}$	Äq <b>97</b>	$V(\mathbf{97}) / \mu\text{L}$	$c(\mathbf{97}) / \text{mM}$	$V(\text{D}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	$V(\text{DMSO-d6}) / \mu\text{L}$	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$
0	0.0		4.5	0.75	18	547.5	600
18	1.5	0.0	0.0	0.0	0	552	600
18	1.5	0.5	4.5	0.75	0	547.5	600
18	1.5	1.0	9.0	1.5	0	543	600
18	1.5	1.5	13.5	2.25	0	538.5	600
18	1.5	2.0	18.0	3.0	0	534	600

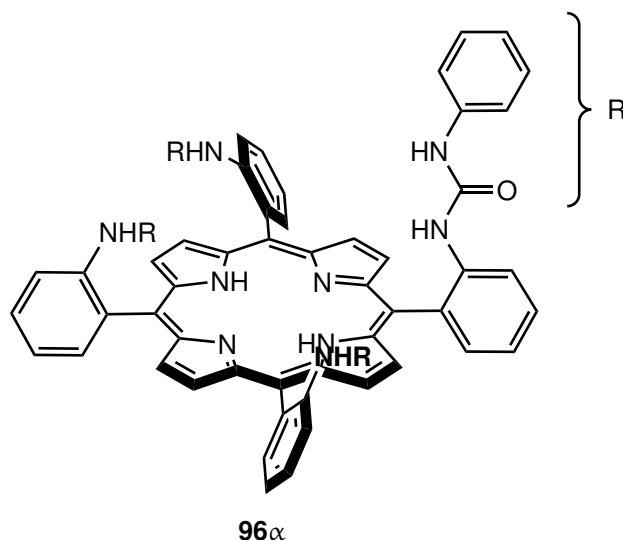




**Abb. 9.3:** Bindestellen ohne Porphyrin: Die Zugabe von Phenylharnstoff (**97**) hat keinen Einfluss auf das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum.



**Abb. 9.4:** Bindestellen ohne Porphyrin: Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist durch die Zugabe von Phenylharnstoff (**97**) keine Veränderung zu erkennen.

9.9.5 Phenylharnstoff-Porphyrin  $96\alpha$  in DMSO + Wasser

## Natriumvanadat

$c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (NaOH) = 20 mM,  $c$  ( $96\alpha$ ) = 0.0 mM bis 7.8 mM, Wassergehalt: 11 %, Rest: DMSO- $d_6$ .

**Tab. 9.13:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $96\alpha$  mit Natriumvanadat. Jeder Probe wurden 60  $\mu$ L Pufferstammlösung (in einem DMSO-Wasser-Gemisch) zugesetzt. Alle Proben enthalten 66  $\mu$ L (11 %) Wasser.

$V$ (Vanadat) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 50 mM	$c$ (Vanadat) / mM	Äq $96\alpha$	$V$ ( $96\alpha$ ) / $\mu$ L	$c$ ( $96\alpha$ ) / mM	$V$ (Wasser) / $\mu$ L	$V$ (DMSO) / $\mu$ L	$V$ (gesamt) / $\mu$ L
0	0.0		90	3.0	36	414	600
36	3.0	0.0	0	0.0	0	504	600
36	3.0	0.2	18	0.6	0	486	600
36	3.0	0.4	36	1.2	0	468	600
36	3.0	0.6	54	1.8	0	450	600
36	3.0	0.8	72	2.4	0	432	600
36	3.0	1.0	90	3.0	0	414	600
36	3.0	1.2	99	3.3	0	405	600
36	3.0	1.4	126	4.2	0	378	600
36	3.0	1.6	144	4.8	0	360	600
36	3.0	1.8	162	5.4	0	342	600
36	3.0	2.0	180	6.0	0	324	600

### 9.9.6 Phenylharnstoff-Porphyrin $96\alpha$ in DMSO

#### Tetrabutylammoniumvanadat

$c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 40 mM,  $c$  ( $96\alpha$ ) = 0.0 mM bis 4.8 mM.

**Tab. 9.14:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $96\alpha$  mit Tetrabutylammoniumvanadat. Jeder Probe wurden 240  $\mu$ L Pufferstammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V$ (Vanadat) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 50 mM	$c$ (Vanadat) / mM	Äq $96\alpha$	$V$ ( $96\alpha$ ) / $\mu$ L	$c$ ( $96\alpha$ ) / mM	$V$ (DMSO) / $\mu$ L	$V$ (gesamt) / $\mu$ L
0	0.0		90	3.0	270	600
36	3.0	0.0	0	0.0	324	600
36	3.0	0.2	18	0.6	306	600
36	3.0	1.4	36	1.2	288	600
36	3.0	0.6	54	1.8	270	600
36	3.0	0.8	72	2.4	252	600
36	3.0	1.0	90	3.0	224	600
36	3.0	1.2	108	3.6	216	600
36	3.0	1.4	126	4.2	198	600

#### Tetrabutylammoniumphosphat

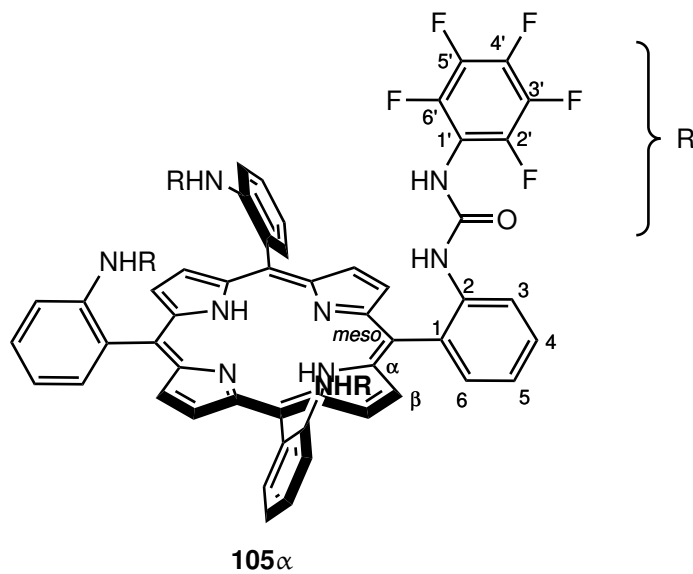
$c$  (Phosphat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 40 mM,  $c$  ( $96\alpha$ ) = 0.0 mM bis 4.8 mM.

**Tab. 9.15:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $96\alpha$  mit Tetrabutylammoniumphosphat. Jeder Probe wurden 240  $\mu$ L Pufferstammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V$ (Phosphat) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 50 mM	$c$ (Phosphat) / mM	Äq $96\alpha$	$V$ ( $96\alpha$ ) / $\mu$ L	$c$ ( $96\alpha$ ) / mM	$V$ (DMSO) / $\mu$ L	$V$ (gesamt) / $\mu$ L
0	0.0		90	3.0	270	600
36	3.0	0.0	0	0.0	324	600
36	3.0	0.4	36	1.2	288	600
36	3.0	1.0	90	3.0	234	600
36	3.0	1.6	144	4.8	180	600

Die Auswertung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser fünf Messpunkte zeigt, dass keine Kondensation zu Oligophosphaten stattfindet. Da die Bindung von Tetrabutylammoniumphosphat an Rezeptor **96** $\alpha$  bereits von JAGESSAR *et al.* untersucht wurde, wurde auf die Messung weiterer Titrationspunkte verzichtet. Mit  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  bildet sich in einem DMSO-Wasser-Gemisch (88 : 12) ein 1 : 1 Komplex.<sup>[183]</sup>

### 9.9.7 Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin **105** $\alpha$ in DMSO + Wasser



#### Natriumvanadat

$c(\text{Vanadat}) = 3.0 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{105}\alpha) = 0.0 \text{ mM bis } 6.0 \text{ mM}$ , Wassergehalt: 11 %, Rest: DMSO- $d_6$ .

**Tab. 9.16:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Natriumvanadat. Jeder Probe wurden 60  $\mu\text{L}$  Pufferstammlösung (in einem DMSO-Wasser-Gemisch) zugesetzt. Alle Proben enthalten 66  $\mu\text{L}$  (11 %) Wasser.

$V$ (Vanadat) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 50 mM	$c$ (Vanadat) / mM	Äq <b>105<math>\alpha</math></b>	$V$ ( <b>105<math>\alpha</math></b> ) / $\mu\text{L}$ , $c$ (Stamm) = 20 mM	$c$ ( <b>105<math>\alpha</math></b> ) / mM	$V$ (Wasser) / $\mu\text{L}$	$V$ (DMSO) / $\mu\text{L}$	$V$ (gesamt) / $\mu\text{L}$
0	0.0		90	3.0	36	414	600
18	3.0	0.0	0	0.0	18	504	600
18	3.0	0.2	18	0.6	18	486	600
18	3.0	0.4	36	1.2	18	468	600
18	3.0	0.6	54	1.8	18	450	600
18	3.0	0.8	72	2.4	18	432	600
18	3.0	1.0	90	3.0	18	414	600
18	3.0	1.2	108	3.6	18	396	600
18	3.0	1.4	126	4.2	18	378	600
18	3.0	1.6	144	4.8	18	360	600
18	3.0	1.8	162	5.4	18	342	600
18	3.0	2.0	180	6.0	18	324	600

In den Proben mit 0.4 oder mehr Äquivalenten Porphyrin sowie der Probe ohne Vanadat kam es zu einer deutlichen Niederschlagsbildung. Die Löslichkeit des Porphyrins scheint durch Zugabe von Vanadat erhöht zu sein. Die Probe mit 1.0 Äquivalenten Rezeptor **105 $\alpha$**  ist deutlich intensiver rot gefärbt als die Probe ohne Zugabe von Vanadat, obwohl sie die gleiche Menge Porphyrin enthalten. In beiden Proben ist ein Niederschlag zu erkennen.

### 9.9.8 Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin $105\alpha$ in DMSO

#### Tetrabutylammoniumvanadat

$c$  (Vanadat) = 3.0 mM,  $c$  (CHES) = 40 mM,  $c$  (TBAOH · 30 H<sub>2</sub>O) = 40 mM,  $c$  ( $105\alpha$ ) = 0.0 mM bis 4.8 mM.

**Tab. 9.17:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $105\alpha$  mit Tetrabutylammoniumvanadat. Jeder Probe wurden 240  $\mu$ L Pufferstammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V$ (Vanadat) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 50 mM	$c$ (Vanadat) / mM	$\Delta q$ $105\alpha$	$V$ ( $105\alpha$ ) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 20 mM	$c$ ( $105\alpha$ ) / mM	$V$ (DMSO-d <sub>6</sub> ) / $\mu$ L	$V$ (gesamt) / $\mu$ L
0	0.0		90	3.0	270	600
36	3.0	0.0	0	0.0	324	600
36	3.0	0.2	18	0.6	306	600
36	3.0	0.4	36	1.2	288	600
36	3.0	0.6	54	1.8	270	600
36	3.0	0.8	72	2.4	252	600
36	3.0	1.0	90	3.0	234	600
36	3.0	1.2	108	3.6	216	600
36	3.0	1.4	126	4.2	198	600
36	3.0	1.6	144	4.8	180	600
36	3.0	1.8	162	5.4	162	600
36	3.0	2.0	180	6.0	144	600

Im Gegensatz zu den Proben mit einem Wassergehalt von 11 % ist in den Proben dieser Messreihe bei gleicher Konzentration keine Niederschlagsbildung zu erkennen.

**Tetrabutylammonium-Monophosphat**

$c(\text{Phosphat}) = 3.0 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{105}\alpha) = 0.0 \text{ mM}$  bis  $6.0 \text{ mM}$ .

**Tab. 9.18:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor **105 $\alpha$**  mit Tetrabutylammoniumphosphat. Jeder Probe wurden  $240 \mu\text{L}$  PufferstammLösung (in DMSO) zugesetzt.

$V(\text{Phosphat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 50 \text{ mM}$	$c(\text{Phosphat}) / \text{mM}$	$\text{Äq } \mathbf{105}\alpha$	$V(\mathbf{105}\alpha) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 20 \text{ mM}$	$c(\mathbf{105}\alpha) / \text{mM}$	$V(\text{DMSO-d}_6) / \mu\text{L}$	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$
0	0.0		90	3.0	270	600
36	3.0	0.0	0	0.0	324	600
36	3.0	0.1	9	0.3	315	600
36	3.0	0.2	18	0.6	306	600
36	3.0	0.4	36	1.2	288	600
36	3.0	0.6	54	1.8	270	600
36	3.0	0.8	72	2.4	252	600
36	3.0	1.0	90	3.0	234	600
36	3.0	1.2	108	3.6	216	600
36	3.0	1.4	126	4.2	198	600
36	3.0	1.6	144	4.8	180	600
36	3.0	1.8	162	5.4	162	600
36	3.0	2.0	180	6.0	144	600

## Bestimmung der Komplexstöchiometrie durch einen Job-Plot

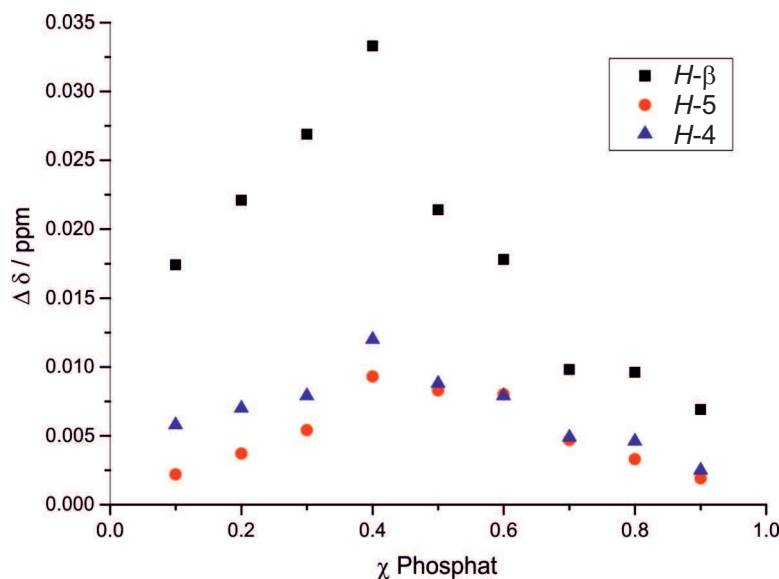
**Tab. 9.19:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte zur Bestimmung der Stöchiometrie. Jeder Probe wurden 240  $\mu\text{L}$  Puffer-Stammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V(\text{Phosphat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 50 \text{ mM}$	$c(\text{Phosphat}) / \text{mM}$	$V(105\alpha) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 20 \text{ mM}$	$c(105\alpha) / \text{mM}$	$V(\text{DMSO-d6}) / \mu\text{L}$	$\chi$ Phosphat
0.0	0.0	90	3.0	270	0.0
3.6	0.3	81	2.7	275	0.1
7.2	0.6	72	2.4	281	0.2
10.8	0.9	63	2.1	286	0.3
14.4	1.2	54	1.8	292	0.4
18.0	1.5	45	1.5	297	0.5
21.6	1.8	36	1.2	302	0.6
25.2	2.1	27	0.9	308	0.7
28.8	2.4	18	0.6	313	0.8
32.4	2.7	9	0.3	319	0.9
36.0	3.0	0	0.0	324	1.0

**Tab. 9.20:** Signallage und deren Veränderung mit der Variation der Probenzusammensetzung. Alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben.

$\chi$ Phosphat	$\delta H-\beta$	$\Delta\delta H-\beta$	$\delta H-4$	$\Delta\delta H-4$	$\delta H-5$	$\Delta\delta H-5$
0.0	8.7878		7.8102		7.4485	
0.1	8.7704	0.0174	7.8044	0.0058	7.4463	0.0022
0.2	8.7483	0.0221	7.7974	0.0070	7.4426	0.0037
0.3	8.7214	0.0269	7.7895	0.0079	7.4372	0.0054
0.4	8.6881	0.0333	7.7775	0.0120	7.4279	0.0093
0.5	8.6667	0.0214	7.7687	0.0088	7.4196	0.0083
0.6	8.6489	0.0178	7.7608	0.0079	7.4116	0.0080
0.7	8.6391	0.0098	7.7559	0.0049	7.4069	0.0047
0.8	8.6295	0.0096	7.7513	0.0046	7.4036	0.0033
0.9	8.6226	0.0069	7.7488	0.0025	7.4017	0.0019





**Abb. 9.5:** Das Maximum der Auftragung in der Mitte des Plots legt die Bildung eines 1 : 1 Komplexes nahe.

### Bestimmung der Assoziationskonstante

Aufgrund des Job-Plots kann eine 1 : 1 Stöchiometrie angenommen werden. Für die Bestimmung der Assoziationskonstante wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$K = \frac{[WG]}{[W] \cdot [G]}$$

und

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{\delta_W \cdot [W] + \delta_{WG} \cdot [WG]}{[W]_{\text{total}}}$$

mit  $\delta_{\text{obs}}$  = beobachtete chemische Verschiebung,  $\delta_W$  = chemische Verschiebung des Wirts (Porphyrin **105α**),  $\delta_{WG}$  = chemische Verschiebung des Wirt-Gast-Komplexes (Porphyrin **105α** mit einem gebundenen Monophosphat),  $[W]$  = Konzentration des Wirts im Gleichgewicht,  $[G]$  = Konzentration des Gastes im Gleichgewicht,  $[WG]$  = Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes im Gleichgewicht,  $[W]_{\text{total}}$  = Gesamtkonzentration des Wirts. Die Werte für  $\delta_{\text{obs}}$ ,  $\delta_W$  und  $[W]_{\text{total}}$  sind aus den Experimenten bekannt.

Mit dem von DEL PIERO *et al.* entwickelten EST (Equilibrium Speciation Tool) für *Microsoft Excel* wurden anhand der chemischen Verschiebung einzelner Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei unterschiedlichen Porphyrinkonzentrationen die Gleichgewichtsverteilung und die Assoziationskonstante bestimmt.<sup>[212]</sup> Durch Variation der Variablen  $K$  und  $\delta_{WG}$  wurde die Gleichung durch das *Solver* Add-In so lange numerisch gelöst, bis die berechnete chemische Verschiebung möglichst wenig von den gemessenen Werten abwich. Dieser Vorgang wurde für die vier in Tabelle 9.21 angegebenen Protonensignale einzeln durchgeführt. Zusätzlich wurde die Berechnung unter Berücksichtigung aller vier

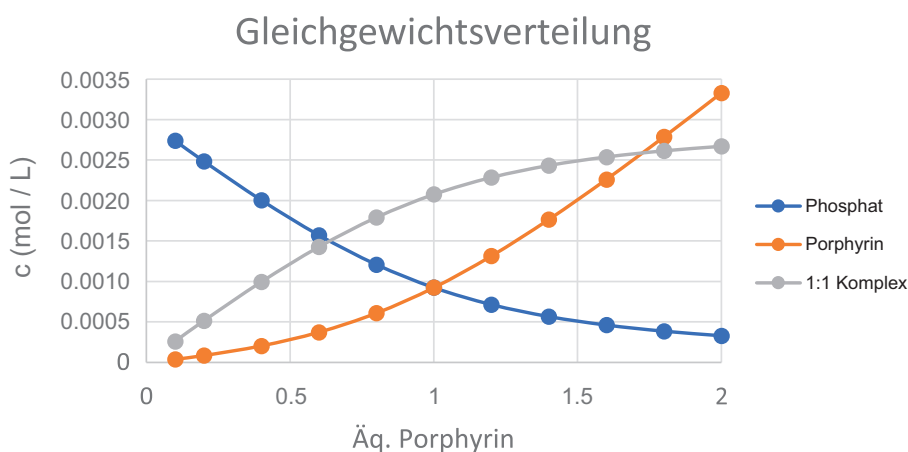
Signale durchgeführt. Auf diese Weise wurden fünf Werte für die Assoziationskonstante  $K$  bestimmt und gemittelt. Die berechnete Assoziationskonstante  $K$  beträgt  $2.2 \pm 0.8 \times 10^3 \text{ L/mol}$ .

Für die Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte siehe Tabelle 9.18. Die Bestimmung der Assoziationskonstante erfolgte anhand der Verschiebung von  $H-\beta$ ,  $H-3$ ,  $H-4$  und  $H-5$  des Porphyrins  $105\alpha$ .

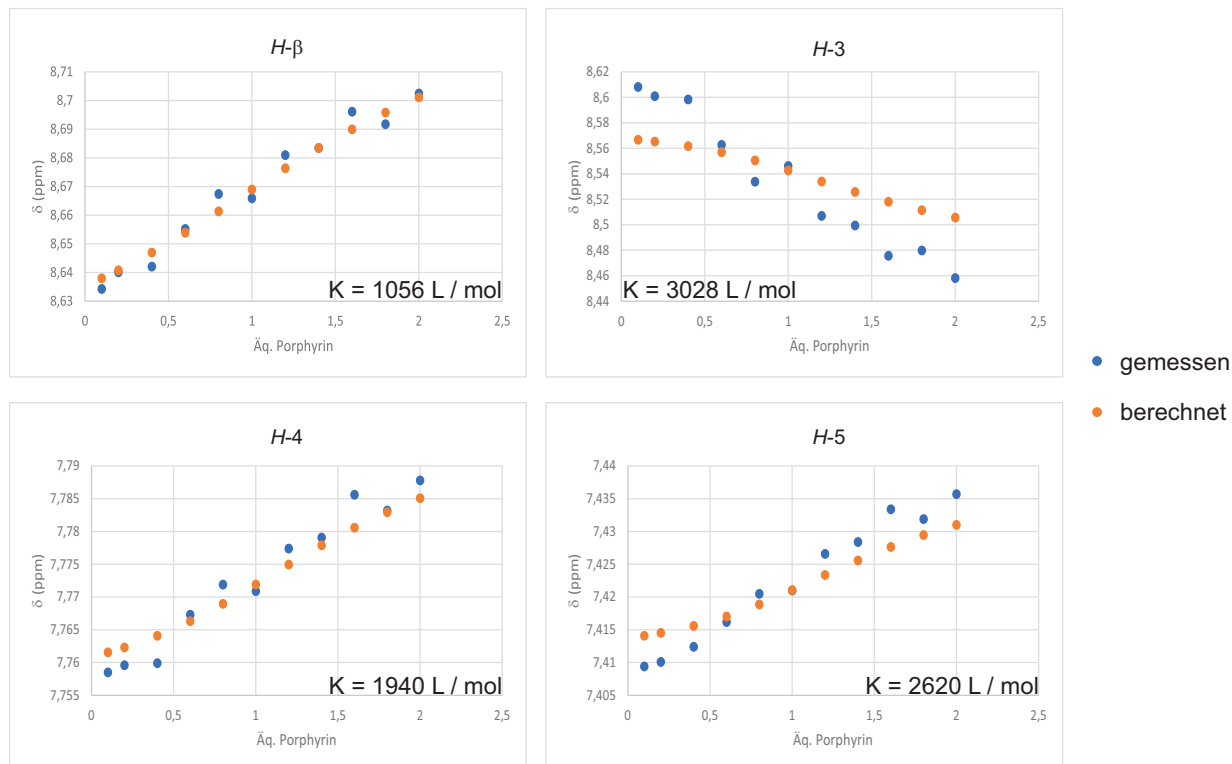
**Tab. 9.21:** Für die Bestimmung der Assoziationskonstante wurden die hier angegebenen Werte verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben.

$c(105\alpha) / \text{M}$	$\delta_{\text{obs}} H-\beta$	$\delta_{\text{obs}} H-3$	$\delta_{\text{obs}} H-4$	$\delta_{\text{obs}} H-5$
0.0003	8.6343	8.6082	7.7585	7.4094
0.0006	8.6401	8.6009	7.7596	7.4101
0.0012	8.6421	8.5984	7.7599	7.4124
0.0018	8.6552	8.5627	7.7673	7.4162
0.0024	8.6674	8.5338	7.7719	7.4205
0.0030	8.6659	8.5462	7.7709	7.4210
0.0036	8.6810	8.5071	7.7774	7.4266
0.0042	8.6835	8.4994	7.7791	7.4284
0.0048	8.6961	8.4757	7.7856	7.4334
0.0054	8.6918	8.4799	7.7832	7.4319
0.0060	8.7025	8.4582	7.7878	7.4357

Ohne Zugabe von Phosphat ergibt sich die Signallage  $\delta_{\text{W}}$  für den leeren Rezeptor:  $H-\beta$ :  $\delta_{\text{W}} = 8.7728$ ,  $H-3$ :  $\delta_{\text{W}} = 8.4189$ ,  $H-4$ :  $\delta_{\text{W}} = 7.8888$ ,  $H-5$ :  $\delta_{\text{W}} = 7.4563$ .



**Abb. 9.6:** Über das EST von DEL PIERO *et al.* wurde die Gleichgewichtsverteilung von Wirt, Gast und Wirt-Gast-Komplex berechnet.<sup>[212]</sup>



**Abb. 9.7:** Die berechneten chemischen Verschiebungen für vier verschiedene Porphyrinprotonen weichen nur in geringem Maße von den gemessenen Werten ab. Für  $H-\beta$ ,  $H-4$  und  $H-5$  konnte eine größere Übereinstimmung erreicht werden als für  $H-3$ . Dies kann auf die starke Verbreiterung von  $H-3$  im Verlauf der Messreihe und den damit einher gehenden größeren Ablesefehler im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zurückgeführt werden.

**Tetrabutylammonium-Diphosphat**

$c(\text{Phosphat}) = 1.5 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{105}\alpha) = 0.0 \text{ mM}$  bis  $3.0 \text{ mM}$ .

**Tab. 9.22:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $\mathbf{105}\alpha$  mit Tetrabutylammonium-Diphosphat. Jeder Probe wurden  $240 \mu\text{L}$  Pufferstammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V(\text{Phosphat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 25 \text{ mM}$	$c(\text{Phosphat}) / \text{mM}$	$\text{Äq } \mathbf{105}\alpha$	$V(\mathbf{105}\alpha) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 10 \text{ mM}$	$c(\mathbf{105}\alpha) / \text{mM}$	$V(\text{DMSO-d}_6) / \mu\text{L}$	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$
0	0.0		90	1.5	270	600
36	1.5	0.0	0	0.0	324	600
36	1.5	0.1	9	0.15	315	600
36	1.5	0.2	18	0.3	306	600
36	1.5	0.4	36	0.6	288	600
36	1.5	0.6	54	0.9	270	600
36	1.5	0.8	72	1.2	252	600
36	1.5	1.0	90	1.5	234	600
36	1.5	1.2	108	1.8	216	600
36	1.5	1.4	126	2.1	198	600
36	1.5	1.6	144	2.4	180	600
36	1.5	1.8	162	2.7	162	600
36	1.5	2.0	180	3.0	144	600

**Tetrabutylammonium-Tetraphosphat**

$c(\text{Phosphat}) = 1.5 \text{ mM}$ ,  $c(\text{CHES}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mM}$ ,  $c(\mathbf{105}\alpha) = 0.0 \text{ mM}$  bis  $3.0 \text{ mM}$ .

**Tab. 9.23:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $\mathbf{105}\alpha$  mit Tetrabutylammonium-Tetraphosphat. Jeder Probe wurden  $240 \mu\text{L}$  Pufferstammlösung (in DMSO) zugesetzt.

$V(\text{Phosphat}) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 25 \text{ mM}$	$c(\text{Phosphat}) / \text{mM}$	$\Delta q \mathbf{105}\alpha$	$V(\mathbf{105}\alpha) / \mu\text{L}$ , $c(\text{Stamm}) = 10 \text{ mM}$	$c(\mathbf{105}\alpha) / \text{mM}$	$V(\text{DMSO-d}_6) / \mu\text{L}$	$V(\text{gesamt}) / \mu\text{L}$
0	0.0		90	1.5	270	600
36	1.5	0.0	0	0.0	324	600
36	1.5	0.1	9	0.15	315	600
36	1.5	0.2	18	0.3	306	600
36	1.5	0.4	36	0.6	288	600
36	1.5	0.6	54	0.9	270	600
36	1.5	0.8	72	1.2	252	600
36	1.5	1.0	90	1.5	234	600
36	1.5	1.2	108	1.8	216	600
36	1.5	1.4	126	2.1	198	600
36	1.5	1.6	144	2.4	180	600
36	1.5	1.8	162	2.7	162	600
36	1.5	2.0	180	3.0	144	600

### 9.9.9 Pentafluorphenylharnstoff-Porphyrin $105\alpha$ in Aceton

#### Tetrabutylammoniumvanadat

$c$  (Vanadat) = 1.5 mM,  $c$  (CHES) = 20 mM,  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 20 mM,  $c$  ( $105\alpha$ ) = 0.0 mM bis 2.4 mM.

**Tab. 9.24:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor  $105\alpha$  mit Tetrabutylammoniumvanadat. Jeder Probe wurden 240  $\mu$ L Pufferstammlösung (in Aceton) zugesetzt.

$V$ (Vanadat) / $\mu$ L, $c$ (Stamm) = 5 mM	$c$ (Vanadat) / mM	$\Delta q$ $105\alpha$	$V$ ( $105\alpha$ ) / $\mu$ L	$c$ ( $105\alpha$ ) / mM	$V$ (Aceton-d <sub>6</sub> ) / $\mu$ L	$V$ (gesamt) / $\mu$ L
0	0.0		90	1.5	270	600
180	1.5	0.0	0	0.0	180	600
180	1.5	0.2	18	0.3	162	600
180	1.5	0.4	36	0.6	144	600
180	1.5	0.6	54	0.9	126	600
180	1.5	0.8	72	1.2	108	600
180	1.5	1.0	90	1.5	90	600
180	1.5	1.2	108	1.8	72	600
180	1.5	1.4	126	2.1	54	600
180	1.5	1.6	144	2.4	36	600
180	1.5	1.8	162	2.7	18	600
180	1.5	2.0	180	3.0	0	600

### Tetrabutylammoniumphosphat

$c$  (Phosphat) = 1.5 mM,  $c$  (CHES) = 20 mM,  $c$  (TBAOH · 30H<sub>2</sub>O) = 20 mM,  $c$  (**105**α) = 0.0 mM bis 2.4 mM.

**Tab. 9.25:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte für die Titration von Rezeptor **105**α mit Tetrabutylammoniumphosphat. Jeder Probe wurden 240 μL PufferstammLösung (in Aceton) zugesetzt.

$V$ (Phosphat) / μL, $c$ (Stamm) = 5 mM	$c$ (Phosphat) / mM	Äq <b>105</b> α	$V$ ( <b>105</b> α) / μL	$c$ ( <b>105</b> α) / mM	$V$ (Aceton-d <sub>6</sub> ) / μL	$V$ (gesamt) / μL
0	0.0		90	1.5	270	600
180	1.5	0.0	0	0.0	324	600
180	1.5	0.4	36	0.6	288	600
180	1.5	1.0	90	1.5	234	600
180	1.5	1.6	144	2.4	180	600

Da bereits die Auswertung dieser fünf Messpunkte darauf hindeutet, dass es zu einer Bindung zwischen Phosphat und Rezeptor kommt, jedoch keine Kondensation stattfindet, wurde auf die Messung weiterer Titrationspunkte verzichtet.

### ESI-MS

Rezeptor **105**α + TBA-Vanadat:

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1511.26771 [**105**α + H<sup>+</sup>] diff: 6.5 ppm, 1719.36682 [**105**α + CHES + H<sup>+</sup>] diff: 7.3 ppm, 1735.55080 [**105**α + NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>] diff: 7.1 ppm.

**MS** (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 206.08486 [CHES<sup>-</sup>] diff: -3.8 ppm, 1555.25053 [**105**α + CO<sub>2</sub> + e<sup>-</sup>] diff: 3.9 ppm, 1716.33886 [**105**α + CHES<sup>-</sup>] diff: 1.5 ppm.

Rezeptor **105**α + TBA-Monophosphat:

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1511.26390 [**105**α + H<sup>+</sup>] diff: 3.9 ppm, 1610.23680 [**105**α + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup>] diff: -0.8 ppm, 1753.54581 [**105**α + NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>] diff: 4.3 ppm, 1851.51537 [**105**α + NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] diff: 0.1 ppm, 1994.82532 [**105**α + 2NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> - H<sup>+</sup>] diff: 3.4 ppm.

**MS** (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 754.11914 [**105**α - 2H<sup>+</sup>] diff: 1.4 ppm, 803.10359 [**105**α + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] diff: -2.3 ppm, 1509.24653 [**105**α - H<sup>+</sup>] diff: 2.1 ppm, 1608.21774 [**105**α + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] diff: -3.7 ppm, 1849.49442 [**105**α + NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] diff: -3.3 ppm.

Rezeptor **105 $\alpha$**  + TBA-Diphosphat:

**MS** (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 843.08947 [**105 $\alpha$**  + H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>] diff: -0.2 ppm, 1555.24811 [**105 $\alpha$**  + CO<sub>2</sub> + e<sup>-</sup>] diff: 2.7 ppm.

Rezeptor **105 $\alpha$**  + TBA-Tetraphosphat:

**MS** (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 1035.19209 [**105 $\alpha$**  + TBA<sup>+</sup> + HP<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>3-</sup>] diff: 1.2 ppm, 1509.24468 [**105 $\alpha$**  - H<sup>+</sup>] diff: 0.9 ppm, 1555.25022 [**105 $\alpha$**  + CO<sub>2</sub> + e<sup>-</sup>] diff: 4.1 ppm.

### 9.9.10 Rezeptor **105 $\alpha$** + Acetylphosphat in DMSO

10 mg (54.3  $\mu$ mol) Lithium-Kalium-Acetylphosphat wurden in 5 mL DMSO gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wurden 3 mL Deuteriumoxid und 7 mL Ethylacetat zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zwei mal mit je 7 mL Ethylacetat gewaschen.

Parallel dazu wurden 20 mg (13.2  $\mu$ mol) Rezeptor **105 $\alpha$**  und 9.7 mg (52.9  $\mu$ mol) Lithium-Kalium-Acetylphosphat in 5 mL DMSO bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wurden 3 mL Deuteriumoxid und 7 mL Ethylacetat zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zwei mal mit je 7 mL Ethylacetat gewaschen. Beide wässr. Phasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Beide Proben enthalten restliches DMSO.

### 9.9.11 Rezeptor **105 $\alpha$** + Phosphat bei erhöhter Temperatur

Erhitzen im Feststoff: Porphyrinproben: 100 mg (66.2  $\mu$ mol) Rezeptor **105 $\alpha$**  und 36.5 mg (265  $\mu$ mol) Natriumdihydrogenphosphat wurden gemischt und im Mörser verrieben. Je 20 mg der Mischung wurden in einem offenen Gefäß auf 150 °C, 175 °C und 200 °C erhitzt und jeweils 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Rückstand in einer Mischung aus Deuteriumoxid und DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Vergleichsproben: 320 mg (5.33 mmol) Harnstoff und 730 mg (5.29 mmol) Natriumdihydrogenphosphat wurden gemischt und im Mörser verrieben. Je 20 mg der Mischung wurden in einem offenen Gefäß auf 150 °C, 175 °C und 200 °C erhitzt und jeweils 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Rückstand in Deuteriumoxid gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

Erhitzen in Lösung: Je 12 mg der oben genannten Mischungen wurden in je 1 mL DMSO-d<sub>6</sub> für eine Stunde auf 200 °C erhitzt. Zusätzlich wurden analog dazu 12 mg Natriumdihydrogenmonophosphat in 1 mL DMSO-d<sub>6</sub> für eine Stunde auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden alle Proben NMR-spektroskopisch in DMSO-d<sub>6</sub> untersucht.

Für die weiteren Proben bei Temperaturen zwischen 100 °C und 185 °C wurden jeweils 1 bis 2 mg der Porphyrin-Monophosphat-Mischung bzw. 1 bis 2 mg Natriumdihydrogenmonophosphat sowie 1 bis 2 mg der Harnstoff-Monophosphat-Mischung (1 : 1) in 500  $\mu$ L DMSO-d<sub>6</sub> suspendiert und eine Stunde



unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden alle Proben NMR-spektroskopisch in DMSO-d<sub>6</sub>-D<sub>2</sub>O (1 : 1) untersucht.

Für die Messungen unter Zugabe von Magnesium(II)ionen wurde eine Mischung aus 20 mg (13.2  $\mu$ mol) Rezeptor **105 $\alpha$** , 7.3 mg (52.9  $\mu$ mol) Natriumdihydrogenmonophosphat und 24 mg (106  $\mu$ mol) Magnesiumperchlorat im Mörser verrieben. Für Vergleichsproben wurde außerdem eine Mischung aus 7.3 mg (52.9  $\mu$ mol) Natriumdihydrogenmonophosphat und 24 mg (106  $\mu$ mol) Magnesiumperchlorat ohne die Zugabe von Rezeptor **105 $\alpha$**  im Mörser verrieben. Je 1 bis 2 mg dieser Mischungen wurden in 500  $\mu$ L DMSO-d<sub>6</sub> suspendiert und eine Stunde unter Rühren auf 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C und zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden alle Proben NMR-spektroskopisch in DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O (1 : 1) untersucht. In jeder Probe dieser Messreihe wurde weniger Diphosphat nachgewiesen als in den entsprechenden Proben ohne die Zugabe von Magnesium(II)ionen.



## 10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ADP	Adenosindiphosphat
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Äq.	Äquivalente
ATP	Adenosintriphosphat
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
calcd	calculated, berechnet
CHES	Cyclohexylaminoethansulfonsäure
Cl-CCA	4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimtsäure
COSY	correlated spectroscopy
DBH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
diff	difference, Abweichung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
EST	Equilibrium Speciation Tool
Fa.	Firma
Fmoc	Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl
G	Gast
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	high resolution, Hochauflösung

HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
Lit.	Literaturstelle
Maldi	Matrix-assistierte Laser Desorption Ionisation
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
neg.	negative
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernresonanz
obs	observed, beobachtet
org.	organisch(e)
$P_i$	Monophosphat
pos.	positive
Raumtemp.	Raumtemperatur
$R_f$	Retentionsfaktor
Smp.	Schmelzpunkt
TBA	Tetrabutylammonium
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	time of flight
W	Wirt
WG	Wirt-Gast-Komplex
wässr.	wässrig(e)

## 10.2 Publikationen

### 10.2.1 Crystal structure of (methanol- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-amino-phenyl)porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc(II)-chloroform-methanol (1/1/1)



ISSN 2056-9890

CRYSTALLOGRAPHIC  
COMMUNICATIONS

research communications

#### Crystal structure of (methanol- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-amino-phenyl)porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc(II)-chloroform-methanol (1/1/1)

Lisa Leben,<sup>a</sup> Christian Näther<sup>b</sup> and Rainer Herges<sup>a\*</sup>Received 26 July 2018  
Accepted 1 August 2018<sup>a</sup>Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24118, Kiel, Germany, and <sup>b</sup>Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118, Kiel, Germany. \*Correspondence e-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

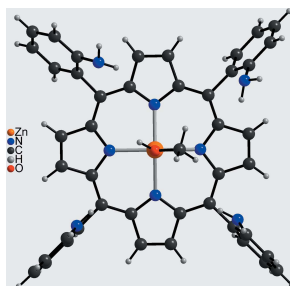
Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

**Keywords:** crystal structure; picket fence porphyrin; atropisomers; zinc(II) porphyrin.**CCDC reference:** 1859612**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the crystal structure of the title compound,  $[\text{Zn}(\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8)(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , the  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation is coordinated by four porphyrin N and one methanol O atom within a slightly distorted square-pyramidal environment and is shifted out of the porphyrin plane towards the direction of the methanol molecule. The methyl group of the coordinating methanol molecule is disordered over two sets of sites. The porphyrin backbone is nearly planar and the phenyl rings are almost perpendicular to the porphyrin plane. As is typical for picket-fence porphyrins, all four *ortho* substituents of the *meso*-phenyl groups (here the amino groups) are facing to the same side of the porphyrin molecule. In the crystal structure, two neighbouring porphyrin complexes form centrosymmetric dimers that are connected *via*  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  hydrogen bonding. With the aid of additional  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  and  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  hydrogen bonding, these dimers are stacked into columns parallel to [010] that are finally arranged into layers parallel to (001). Between these layers channels are formed where chloroform solvent molecules are located that are connected to the porphyrin complexes by weak  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$  hydrogen bonding. There are additional cavities in the structure where some small residual electron density is found, indicating the presence of disordered methanol molecules, but a reasonable model could not be refined. Therefore the contribution of the electron density associated with the methanol solvent molecule was removed with the SQUEEZE procedure [Spek (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9–18] in PLATON. Nevertheless, the given chemical formula and other crystal data take into account the methanol solvent molecule.

#### 1. Chemical context

Picket-fence porphyrins have been widely used as model compounds for the investigation of oxygen binding to hemo-proteins (Collman *et al.*, 1975, 1976; Tabushi *et al.*, 1985; Schappacher *et al.*, 1989). With bulky substituents in the *ortho*-positions of the *meso*-substituents, their rotation is hindered, leading to only one side of the porphyrin being accessible for axial coordination in the all- $\alpha$  isomer. In 1973, Collman *et al.* for the first time reported this behaviour on the prototype picket-fence porphyrin 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-pivalamidophenyl porphyrin (Collman *et al.*, 1973). Afterwards, the first crystal structure of a picket-fence porphyrin was published (Collman *et al.*, 1975). Since that time, several different substituted picket-fence porphyrins have been reported (Collman *et al.*, 1983, 1998; Lee *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2015). In general, there is a risk of isomerization to the other atropisomers, but with the incorporation of zinc(II) the rotational barrier for the *meso*-substituents is increased, as



OPEN ACCESS

Acta Cryst. (2018). E74, 1285–1289

<https://doi.org/10.1107/S205698901801099X> 1285

## research communications

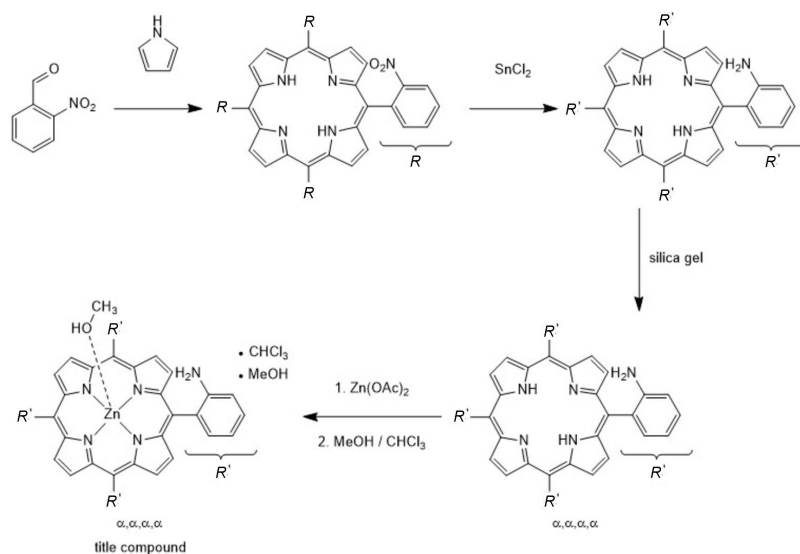


Figure 1  
Reaction scheme for the synthesis of the title compound 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -2-aminophenyl zinc(II) porphyrin.

reported by Freitag & Whitten (1983). Therefore, harsher reaction conditions could be used to introduce substituents in the *ortho*-positions without atropisomerization. We became interested in this class of compounds as receptors for oxo anions. We synthesized the title compound in a four-step synthesis using 2-nitrobenzaldehyde and pyrrole as starting material (Fig. 1) as the key precursor for further functionalizations. Surprisingly, no crystal structure of this compound has been reported. We inserted  $Zn^{II}$  into the porphyrin to stabilize its planar geometry and thus to prevent atropisomerization. Single crystals could be obtained from a methanol/chloroform solution of the zinc(II) porphyrin complex, and were characterized by single-crystal X-ray diffraction.

## 2. Structural commentary

The asymmetric unit of the solvated title compound,  $[Zn(C_{44}H_{32}N_8)(CH_3OH)] \cdot CHCl_3 \cdot CH_3OH$ , consists of one  $Zn^{II}$  cation, one substituted porphyrin, one methanol, as well as one chloroform solvent molecule, all of them located in general positions (Fig. 2). The contribution of an additional methanol solvent molecule to the electron density was removed with the SQUEEZE procedure in PLATON (Spek, 2015). The methyl group of the methanol molecule is disordered over two positions and was refined using a split model. All four amino groups are located on the same side of the porphyrin moiety, which shows that the  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  isomer was

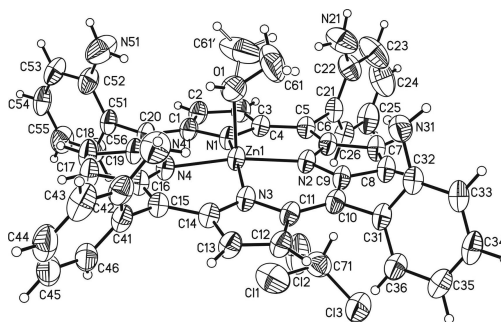
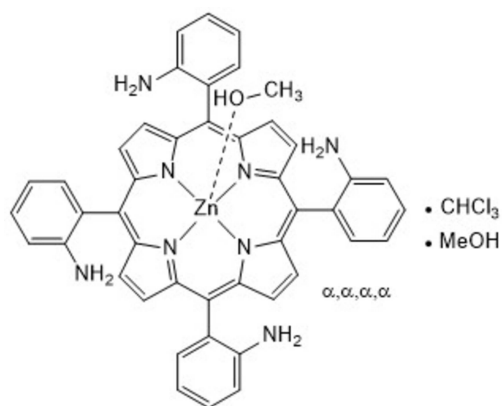


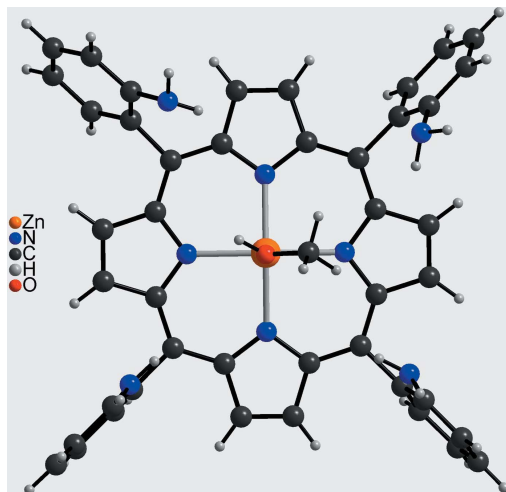
Figure 2  
The structure of the molecular entities in the title compound with labelling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. The disorder of the methyl group is shown as full and open bonds.

**Table 1**  
Selected geometric parameters (Å, °).

Zn1—N4	2.050 (2)	Zn1—N2	2.0596 (19)
Zn1—N3	2.051 (2)	Zn1—O1	2.143 (2)
Zn1—N1	2.060 (2)		
N4—Zn1—N3	89.73 (8)	N1—Zn1—N2	88.96 (8)
N4—Zn1—N1	89.39 (8)	N4—Zn1—O1	92.93 (8)
N3—Zn1—N1	164.63 (8)	N3—Zn1—O1	98.66 (9)
N4—Zn1—N2	169.14 (8)	N1—Zn1—O1	96.70 (9)
N3—Zn1—N2	89.03 (8)	N2—Zn1—O1	97.93 (8)

obtained. The porphyrin backbone is nearly planar, the largest deviation from the mean least-squares plane amounts to 0.189 (3) Å. All phenyl rings are nearly perpendicular to the porphyrin plane, with dihedral angles of 85.86 (9), 74.90 (7), 67.75 (6) and 85.17 (7)°.

The zinc(II) cation is coordinated by four porphyrin N atoms that are located in the basal plane, and the metal coordination is completed by the O atom of a methanol molecule in apical position leading to an overall square-pyramidal environment (Fig. 3). The Zn—N distances range from 2.050 (2) to 2.060 (2) Å and correspond to literature values (Table 1). As expected, the apical Zn—O distance of 2.143 (2) Å is slightly longer (Table 1). All angles around the Zn<sup>II</sup> cation scatter between 88.96 (8) and 89.73 (8)° for basal groups and between 92.93 (8) and 98.66 (9)° involving the apical group, which shows that the coordination polyhedron is slightly distorted (Table 1). The Zn<sup>II</sup> cation is located 0.1876 (9) Å above the mean plane formed by Zn1, N1, N2, N3 and N4 and is shifted towards the direction of the methanol O atom.



**Figure 3**  
Molecular structure of a discrete complex in a view into the porphyrin plane. The disordered methyl group is shown with the major component.

**Table 2**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C18—H18...Cl3 <sup>i</sup>	0.95	2.97	3.858 (3)	157
N31—H31A...N41 <sup>ii</sup>	0.88	2.63	3.318 (4)	136
N41—H41B...N21 <sup>ii</sup>	0.88	2.61	3.437 (4)	156
O1—H1O1...N31 <sup>ii</sup>	0.84	2.01	2.818 (3)	162
C61—H61C...N2	0.98	2.68	3.256 (8)	118
C61 <sup>i</sup> —H61F...N1	0.98	2.59	3.292 (12)	129
C71—H71...N2	1.00	2.62	3.408 (4)	135

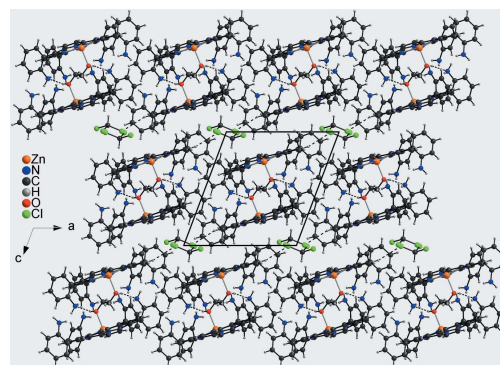
Symmetry codes: (i)  $x + 1, y, z$ ; (ii)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

### 3. Supramolecular features

In the crystal structure of the title compound, each two neighbouring porphyrin complexes form dimers that are located on centers of inversion. The methanol molecules are directed into the cavity of the dimer and are linked to the symmetry-related complex by intermolecular O—H...N hydrogen bonding (Fig. 4, Table 2). These dimers are stacked into columns extending parallel to [001] (Fig. 4). The columns are connected by weak N—H...N and additional C—H...N interactions into layers parallel to (001). Between the layers channels are formed, in which the chloroform solvate molecules are embedded. The solvent molecules are linked to the porphyrine complexes by intermolecular C—H...Cl hydrogen bonding (Fig. 4, Table 2).

### 4. Database survey

In 1975, Collman *et al.* determined the first crystal structure of a picket-fence porphyrin (Collman *et al.*, 1975). In the past decades, numerous other crystal structures of picket-fence porphyrins have been published (Nasri *et al.*, 1987; Collman *et al.*, 1988; Michaudet *et al.*, 2000; Zimmer *et al.*, 2002; Ruzié *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2013). For the  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$  isomer of tetrakis



**Figure 4**  
Crystal structure of the title compound in a view along [010]. Intermolecular O—H...N and C—H...Cl hydrogen bonds are shown as dashed lines.

## research communications

2-aminophenyl porphyrin, a crystal structure was published by Zimmer *et al.* (2002). A crystal structure for the tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-aminophenyl porphyrin has not been reported so far.

## 5. Synthesis and crystallization

The metal-free 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-aminophenyl porphyrin was synthesized according to procedures reported by Collman *et al.* (1975) and Lindsey (1980). For the insertion of zinc(II), standard metallation conditions were used (Strohmeier *et al.*, 1997): 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-aminophenyl porphyrin (30 mg, 44  $\mu\text{mol}$ ), zinc(II) acetate dihydrate (195 mg, 889  $\mu\text{mol}$ ) and 0.5 ml triethylamine were stirred in 10 ml of dichloromethane for 24 h at room temperature. The reaction mixture was washed with water ( $2 \times 30$  ml) and dried over magnesium sulfate. After flash column chromatography (cyclohexane / ethyl acetate, 20 to 100% ethyl acetate) 30 mg (41  $\mu\text{mol}$ ; 92% yield) of 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-aminophenyl zinc(II) porphyrin were obtained. For crystallization, the compound was dissolved in chloroform and precipitated with methanol.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 8.74 (s, 8H, H- $\beta$ ), 7.68 (dd,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 4H, H-6), 7.50 (ddd,  $^3J$  = 8.1, 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 4H, H-4), 7.13 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 4H, H-5), 7.00 (dt,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 4H, H-3), 4.43 (s, 8H, NH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 149.5 (C- $\alpha$ ), 147.9 (C2), 134.3 (C6), 131.2 (C- $\beta$ ), 128.8 (C4), 126.8 (C1), 116.1 (C-*meso*), 115.4 (C5), 114.5 (C3) ppm. EI-MS:  $m/z$  (%) = 736.2 (100) [ $M$ ] $^+$ .

## 6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3. The C–H hydrogen atoms were treated with calculated positions (methyl H atoms were allowed to rotate but not to tip) and were refined with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model with C–H = 0.95 Å for aromatic and 0.98 Å for methyl H atoms. The N–H and O–H hydrogen atoms were located in a difference map. Their bond lengths were set to ideal values, and finally they were refined with fixed bond lengths of N–H = 0.88 Å and O–H = 0.84 Å with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O,N})$  using a riding model. The methyl group of the methanol molecule is disordered over two sets of sites and was refined using a split model with restraints for the bond lengths (SADI). After initial refinement of the s.o.f. it was fixed at 60:40 in the final refinement cycles. There were two weak residual electron density peaks that are located near centres of inversion, indicating for a disordered methanol solvent molecule. However, a reasonable structural model could not be refined and therefore the contribution of this molecule to the electronic density data was removed with the SQUEEZE procedure in PLATON (Spek, 2015). The volume of the solvent-accessible voids amounts to 68.7 Å $^3$ , and the number of electrons within the voids to 16.2, indicating that one methanol molecule per formula unit is present. The given chemical

Table 3  
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Zn(C $_{44}$ H $_{32}$ N $_8$ )(CH $_4$ O)]·CHCl $_3$ ·CH $_4$ O
$M_r$	921.60
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	200
$a, b, c$ (Å)	12.3880 (4), 13.2971 (4), 13.3656 (5)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90.159 (3), 110.550 (2), 90.800 (2)
$V$ (Å $^3$ )	2061.27 (12)
$Z$	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm $^{-1}$ )	0.84
Crystal size (mm)	0.20 $\times$ 0.10 $\times$ 0.08
Data collection	
Diffractometer	Stoe IPDS2
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	20461, 8071, 7001
$R_{\text{int}}$	0.061
( $\sin \theta/\lambda$ ) $_{\text{max}}$ (Å $^{-1}$ )	0.617
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.049, 0.138, 1.06
No. of reflections	8071
No. of parameters	543
No. of restraints	1
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å $^{-3}$ )	0.65, -0.72

Computer programs: X-AREA (Stoe & Cie, 2008), SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014 (Sheldrick, 2015), XP (Sheldrick, 2008), DIAMOND (Brandenburg, 2014) and publCIF (Westrip, 2010).

formula and other crystal data take into account this methanol solvent molecule.

## Acknowledgements

We thank Professor Dr. Wolfgang Bensch for access to his experimental facilities.

## Funding information

The authors gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Sonderforschungsbereich 677.

## References

- Brandenburg, K. (2014). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Collman, J. P., Brauman, J. I., Doxide, K. M., Sessler, J. L., Morris, R. M. & Gibson, Q. H. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 1427–1432.
- Collman, J. P., Brauman, J. I., Fitzgerald, J. P., Hampton, P. D., Naruta, Y., Sparapan, J. W. & Ibers, J. A. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3477–3486.
- Collman, J. P., Brauman, J. I., Halbert, T. R. & Suslick, K. S. (1976). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **73**, 3333–3337.
- Collman, J. P., Gagne, R. R., Halbert, T. R., Marchon, J. C. & Reed, C. A. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7868–7870.
- Collman, J. P., Gagne, R. R., Reed, C., Halbert, T. R., Lang, G. & Robinson, W. T. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1427–1439.
- Collman, J. P., Wang, Z. & Straumanis, A. (1998). *J. Org. Chem.* **63**, 2424–2425.
- Freitag, R. A. & Whitten, D. G. (1983). *J. Phys. Chem.* **87**, 3918–3925.
- Lee, J.-D., Kim, Y.-H. & Hong, J.-I. (2010). *J. Org. Chem.* **75**, 7588–7595.



## research communications

- Li, J., Noll, B. C., Oliver, A. G., Schulz, C. E. & Scheidt, W. R. (2013). *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15627–15641.
- Lindsey, J. (1980). *J. Org. Chem.* **45**, 5215.
- Michaudet, L., Richard, P. & Boitrel, B. (2000). *Chem. Commun.* pp. 1589–1590.
- Nasri, H., Fischer, J., Weiss, R., Bill, E. & Trautwein, A. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2549–2550.
- Ruzié, C., Even, P., Ricard, D., Roisnel, T. & Boitrel, B. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 1338–1348.
- Schappacher, M., Ricard, L., Fischer, J., Weiss, R., Montiel-Montoya, R., Bill, E. & Trautwein, A. X. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 4639–4645.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9–18.
- Stoe & Cie (2008). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Strohmeier, M., Orendt, A. M., Facelli, J. C., Solum, M. S., Pugmire, R. J., Parry, R. W. & Grant, D. M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7114–7120.
- Tabushi, I., Kodera, M. & Yokoyama, M. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4466–4473.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Yu, Q., Li, X., Liu, D. & Li, J. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 545–548.
- Zimmer, B., Bulach, V., Drexler, C., Erhardt, S., Hosseini, M. W. & De Cian, A. (2002). *New J. Chem.* **26**, 43–57.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2018). E74, 1285-1289 [https://doi.org/10.1107/S205698901801099X]

### Crystal structure of (methanol- $\kappa$ O)[5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrinato- $\kappa^4$ N]zinc(II)-chloroform-methanol (1/1/1)

Lisa Leben, Christian Näther and Rainer Herges

#### Computing details

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2008); cell refinement: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2008); data reduction: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2008); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *XP* (Sheldrick, 2008) and *DIAMOND* (Brandenburg, 2014); software used to prepare material for publication: *pubCIF* (Westrip, 2010).

(Methanol- $\kappa$ O)[5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)porphyrinato- $\kappa^4$ N]zinc(II)-chloroform-methanol (1/1/1)

#### Crystal data

[Zn(C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>)(CH<sub>4</sub>O)]·CHCl<sub>3</sub>·CH<sub>4</sub>O

$M_r = 921.60$

Triclinic,  $P\bar{1}$

$a = 12.3880$  (4) Å

$b = 13.2971$  (4) Å

$c = 13.3656$  (5) Å

$\alpha = 90.159$  (3)°

$\beta = 110.550$  (2)°

$\gamma = 90.800$  (2)°

$V = 2061.27$  (12) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F(000) = 916$

$D_x = 1.485$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 20461 reflections

$\theta = 1.5$ – $26.0$ °

$\mu = 0.84$  mm<sup>-1</sup>

$T = 200$  K

Block, red

$0.20 \times 0.10 \times 0.08$  mm

#### Data collection

Stoe IPDS-2

diffractometer

$\omega$  scans

20461 measured reflections

8071 independent reflections

7001 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.061$

$\theta_{max} = 26.0$ °,  $\theta_{min} = 1.5$ °

$h = -14$ → $15$

$k = -16$ → $16$

$l = -16$ → $13$

#### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$

$wR(F^2) = 0.138$

$S = 1.06$

8071 reflections

543 parameters

1 restraint

Hydrogen site location: mixed

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0778P)^2 + 0.8654P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.018$

$\Delta\rho_{max} = 0.65$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0.71$  e Å<sup>-3</sup>

## supporting information

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Zn1	0.43236 (2)	0.35668 (2)	0.26068 (2)	0.03716 (11)	
N1	0.45369 (17)	0.20660 (15)	0.23529 (17)	0.0392 (4)	
N2	0.29092 (16)	0.31816 (15)	0.30033 (16)	0.0374 (4)	
N3	0.37962 (17)	0.50321 (15)	0.24521 (17)	0.0385 (4)	
N4	0.55193 (17)	0.39265 (16)	0.19196 (17)	0.0401 (4)	
C1	0.5373 (2)	0.16696 (18)	0.2019 (2)	0.0398 (5)	
C2	0.5314 (2)	0.05862 (19)	0.2046 (2)	0.0439 (6)	
H2	0.5786	0.0131	0.1843	0.053*	
C3	0.4461 (2)	0.03407 (19)	0.2416 (2)	0.0430 (5)	
H3	0.4225	-0.0320	0.2526	0.052*	
C4	0.3976 (2)	0.12672 (18)	0.26130 (19)	0.0375 (5)	
C5	0.3088 (2)	0.13389 (18)	0.3032 (2)	0.0387 (5)	
C6	0.2598 (2)	0.22319 (18)	0.32034 (19)	0.0383 (5)	
C7	0.1638 (2)	0.2292 (2)	0.3573 (2)	0.0441 (6)	
H7	0.1263	0.1743	0.3776	0.053*	
C8	0.1370 (2)	0.3273 (2)	0.3576 (2)	0.0436 (6)	
H8	0.0764	0.3541	0.3772	0.052*	
C9	0.2173 (2)	0.38384 (19)	0.3227 (2)	0.0385 (5)	
C10	0.2165 (2)	0.48791 (19)	0.3095 (2)	0.0391 (5)	
C11	0.2886 (2)	0.54284 (18)	0.2684 (2)	0.0385 (5)	
C12	0.2830 (2)	0.64903 (19)	0.2469 (2)	0.0438 (6)	
H12	0.2270	0.6938	0.2541	0.053*	
C13	0.3717 (2)	0.6735 (2)	0.2145 (2)	0.0446 (6)	
H13	0.3901	0.7385	0.1953	0.053*	
C14	0.4331 (2)	0.58211 (18)	0.2149 (2)	0.0389 (5)	
C15	0.5354 (2)	0.57684 (19)	0.1915 (2)	0.0398 (5)	
C16	0.5888 (2)	0.48839 (19)	0.1807 (2)	0.0409 (5)	
C17	0.6925 (2)	0.4819 (2)	0.1543 (3)	0.0505 (6)	
H17	0.7369	0.5369	0.1435	0.061*	
C18	0.7142 (2)	0.3837 (2)	0.1477 (3)	0.0535 (7)	
H18	0.7762	0.3566	0.1306	0.064*	
C19	0.6263 (2)	0.32731 (19)	0.1714 (2)	0.0423 (5)	
C20	0.6187 (2)	0.22237 (19)	0.1735 (2)	0.0417 (5)	
C21	0.2652 (2)	0.03777 (19)	0.3352 (2)	0.0433 (6)	
C22	0.3084 (3)	0.0086 (2)	0.4418 (3)	0.0590 (7)	
N21	0.3864 (3)	0.0707 (2)	0.5193 (2)	0.0769 (9)	
H21A	0.4285	0.1145	0.4991	0.115*	
H21B	0.4184	0.0328	0.5755	0.115*	
C23	0.2686 (5)	-0.0817 (3)	0.4704 (3)	0.0911 (14)	

## supporting information

H23	0.2979	-0.1031	0.5426	0.109*
C24	0.1869 (4)	-0.1403 (3)	0.3946 (4)	0.0908 (14)
H24	0.1611	-0.2018	0.4153	0.109*
C25	0.1428 (3)	-0.1111 (2)	0.2904 (3)	0.0672 (9)
H25	0.0855	-0.1511	0.2391	0.081*
C26	0.1828 (2)	-0.0221 (2)	0.2602 (3)	0.0515 (6)
H26	0.1536	-0.0020	0.1875	0.062*
C31	0.1304 (2)	0.54603 (18)	0.3423 (2)	0.0402 (5)
C32	0.1437 (2)	0.55734 (18)	0.4504 (2)	0.0410 (5)
N31	0.2392 (2)	0.51753 (18)	0.53272 (18)	0.0490 (5)
H31A	0.2580	0.4572	0.5179	0.074*
H31B	0.2298	0.5134	0.5949	0.074*
C33	0.0628 (2)	0.6129 (2)	0.4776 (2)	0.0478 (6)
H33	0.0716	0.6213	0.5507	0.057*
C34	-0.0293 (2)	0.6555 (2)	0.4001 (3)	0.0533 (7)
H34	-0.0836	0.6927	0.4200	0.064*
C35	-0.0434 (2)	0.6447 (2)	0.2934 (3)	0.0536 (7)
H35	-0.1067	0.6747	0.2398	0.064*
C36	0.0363 (2)	0.5893 (2)	0.2655 (2)	0.0478 (6)
H36	0.0262	0.5810	0.1922	0.057*
C41	0.5929 (2)	0.67416 (19)	0.1812 (2)	0.0443 (6)
C42	0.6476 (2)	0.7341 (2)	0.2715 (2)	0.0486 (6)
N41	0.6512 (2)	0.7034 (2)	0.3725 (2)	0.0605 (6)
H41A	0.5894	0.6694	0.3714	0.091*
H41B	0.6646	0.7584	0.4120	0.091*
C43	0.7059 (3)	0.8215 (2)	0.2602 (3)	0.0645 (9)
H43	0.7443	0.8622	0.3212	0.077*
C44	0.7086 (3)	0.8498 (2)	0.1621 (4)	0.0687 (10)
H44	0.7487	0.9096	0.1562	0.082*
C45	0.6540 (3)	0.7924 (3)	0.0732 (3)	0.0661 (9)
H45	0.6552	0.8126	0.0054	0.079*
C46	0.5969 (2)	0.7043 (2)	0.0828 (3)	0.0539 (7)
H46	0.5598	0.6639	0.0211	0.065*
C51	0.7054 (2)	0.16490 (19)	0.1419 (2)	0.0426 (5)
C52	0.8152 (2)	0.1493 (2)	0.2161 (2)	0.0533 (7)
N51	0.8467 (3)	0.1884 (3)	0.3194 (3)	0.0885 (11)
H51A	0.7907	0.2197	0.3322	0.133*
H51B	0.9128	0.1683	0.3654	0.133*
C53	0.8949 (2)	0.0959 (2)	0.1844 (3)	0.0591 (8)
H53	0.9696	0.0841	0.2348	0.071*
C54	0.8665 (3)	0.0608 (2)	0.0824 (3)	0.0559 (7)
H54	0.9222	0.0266	0.0617	0.067*
C55	0.7573 (3)	0.0747 (3)	0.0091 (3)	0.0645 (8)
H55	0.7368	0.0487	-0.0615	0.077*
C56	0.6776 (3)	0.1271 (3)	0.0397 (2)	0.0569 (7)
H56	0.6024	0.1370	-0.0108	0.068*
O1	0.55695 (18)	0.36589 (17)	0.41938 (17)	0.0589 (5)
H1O1	0.6091	0.4078	0.4214	0.088*

## supporting information

C61	0.5284 (8)	0.3528 (12)	0.5039 (5)	0.148 (6)	0.6
H61A	0.5033	0.4168	0.5242	0.222*	0.6
H61B	0.5952	0.3288	0.5629	0.222*	0.6
H61C	0.4654	0.3030	0.4877	0.222*	0.6
C61'	0.5955 (13)	0.2855 (9)	0.4808 (9)	0.113 (5)	0.4
H61D	0.5594	0.2819	0.5352	0.169*	0.4
H61E	0.6794	0.2912	0.5157	0.169*	0.4
H61F	0.5761	0.2245	0.4364	0.169*	0.4
C71	0.0752 (3)	0.2987 (3)	0.0578 (3)	0.0622 (8)	
H71	0.0983	0.2929	0.1371	0.075*	
C11	0.16172 (10)	0.39208 (8)	0.02947 (8)	0.0849 (3)	
C12	0.09745 (11)	0.18359 (8)	0.00662 (12)	0.0989 (4)	
C13	-0.07064 (10)	0.32776 (12)	0.00537 (12)	0.1104 (5)	

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.03244 (16)	0.03754 (17)	0.04684 (18)	-0.00091 (11)	0.02067 (12)	-0.00504 (11)
N1	0.0354 (10)	0.0391 (10)	0.0492 (11)	-0.0002 (8)	0.0225 (9)	-0.0044 (8)
N2	0.0314 (9)	0.0389 (10)	0.0462 (11)	0.0003 (8)	0.0191 (8)	-0.0057 (8)
N3	0.0334 (10)	0.0386 (10)	0.0485 (11)	-0.0012 (8)	0.0206 (9)	-0.0061 (8)
N4	0.0362 (10)	0.0392 (10)	0.0516 (12)	-0.0008 (8)	0.0239 (9)	-0.0050 (9)
C1	0.0373 (12)	0.0396 (12)	0.0479 (13)	0.0041 (9)	0.0216 (10)	-0.0033 (10)
C2	0.0410 (13)	0.0415 (13)	0.0552 (15)	0.0041 (10)	0.0242 (11)	-0.0044 (11)
C3	0.0420 (13)	0.0378 (12)	0.0529 (14)	-0.0003 (10)	0.0212 (11)	-0.0046 (10)
C4	0.0347 (11)	0.0371 (12)	0.0431 (12)	-0.0009 (9)	0.0166 (10)	-0.0033 (9)
C5	0.0363 (12)	0.0402 (12)	0.0429 (12)	-0.0033 (9)	0.0181 (10)	-0.0046 (10)
C6	0.0331 (11)	0.0413 (12)	0.0433 (12)	-0.0048 (9)	0.0174 (10)	-0.0067 (10)
C7	0.0397 (13)	0.0463 (13)	0.0540 (14)	-0.0060 (10)	0.0264 (11)	-0.0067 (11)
C8	0.0383 (13)	0.0455 (13)	0.0549 (15)	-0.0025 (10)	0.0262 (11)	-0.0087 (11)
C9	0.0320 (11)	0.0447 (13)	0.0439 (12)	-0.0009 (9)	0.0198 (10)	-0.0071 (10)
C10	0.0328 (11)	0.0430 (13)	0.0437 (13)	-0.0001 (9)	0.0163 (10)	-0.0082 (10)
C11	0.0318 (11)	0.0405 (12)	0.0456 (13)	0.0015 (9)	0.0167 (10)	-0.0079 (10)
C12	0.0379 (13)	0.0410 (13)	0.0556 (15)	0.0036 (10)	0.0202 (11)	-0.0022 (11)
C13	0.0384 (13)	0.0400 (13)	0.0576 (15)	0.0016 (10)	0.0196 (11)	-0.0013 (11)
C14	0.0358 (12)	0.0372 (12)	0.0463 (13)	-0.0015 (9)	0.0176 (10)	-0.0042 (10)
C15	0.0367 (12)	0.0410 (12)	0.0453 (13)	-0.0019 (10)	0.0188 (10)	-0.0021 (10)
C16	0.0362 (12)	0.0416 (12)	0.0506 (14)	-0.0028 (10)	0.0223 (11)	-0.0023 (10)
C17	0.0440 (14)	0.0462 (14)	0.0739 (18)	-0.0022 (11)	0.0365 (14)	-0.0016 (13)
C18	0.0468 (15)	0.0487 (15)	0.081 (2)	0.0004 (12)	0.0420 (15)	-0.0026 (13)
C19	0.0371 (12)	0.0433 (13)	0.0563 (14)	0.0015 (10)	0.0286 (11)	-0.0045 (11)
C20	0.0365 (12)	0.0450 (13)	0.0504 (14)	0.0031 (10)	0.0239 (11)	-0.0059 (10)
C21	0.0423 (13)	0.0392 (12)	0.0569 (15)	-0.0039 (10)	0.0281 (12)	-0.0062 (11)
C22	0.076 (2)	0.0516 (16)	0.0580 (17)	-0.0103 (14)	0.0345 (16)	-0.0018 (13)
N21	0.104 (2)	0.0721 (19)	0.0483 (14)	-0.0158 (17)	0.0192 (15)	-0.0013 (13)
C23	0.141 (4)	0.071 (2)	0.075 (2)	-0.028 (3)	0.056 (3)	0.0063 (19)
C24	0.128 (4)	0.058 (2)	0.112 (3)	-0.031 (2)	0.075 (3)	-0.005 (2)
C25	0.0640 (19)	0.0487 (16)	0.099 (3)	-0.0172 (14)	0.0425 (19)	-0.0192 (17)

## supporting information

C26	0.0451 (14)	0.0445 (14)	0.0709 (18)	-0.0032 (11)	0.0281 (13)	-0.0087 (13)
C31	0.0334 (12)	0.0415 (12)	0.0510 (14)	-0.0007 (9)	0.0218 (10)	-0.0084 (10)
C32	0.0386 (12)	0.0382 (12)	0.0527 (14)	-0.0041 (10)	0.0242 (11)	-0.0068 (10)
N31	0.0502 (13)	0.0534 (13)	0.0479 (12)	-0.0004 (10)	0.0228 (10)	-0.0025 (10)
C33	0.0481 (15)	0.0474 (14)	0.0598 (16)	-0.0040 (11)	0.0341 (13)	-0.0086 (12)
C34	0.0466 (15)	0.0466 (14)	0.080 (2)	0.0024 (11)	0.0388 (15)	-0.0082 (13)
C35	0.0370 (13)	0.0549 (16)	0.0708 (19)	0.0050 (11)	0.0213 (13)	-0.0020 (14)
C36	0.0387 (13)	0.0532 (15)	0.0533 (15)	0.0029 (11)	0.0183 (11)	-0.0050 (12)
C41	0.0344 (12)	0.0395 (13)	0.0637 (16)	0.0017 (10)	0.0232 (11)	0.0013 (11)
C42	0.0410 (13)	0.0389 (13)	0.0684 (17)	0.0023 (10)	0.0224 (12)	-0.0038 (12)
N41	0.0587 (15)	0.0572 (15)	0.0633 (16)	-0.0062 (12)	0.0191 (12)	-0.0145 (12)
C43	0.0491 (16)	0.0405 (14)	0.107 (3)	-0.0032 (12)	0.0312 (17)	-0.0127 (16)
C44	0.0558 (18)	0.0471 (16)	0.118 (3)	0.0042 (13)	0.048 (2)	0.0154 (18)
C45	0.0544 (17)	0.0641 (19)	0.093 (2)	0.0103 (15)	0.0413 (18)	0.0259 (18)
C46	0.0452 (15)	0.0586 (16)	0.0649 (17)	0.0034 (12)	0.0279 (13)	0.0112 (14)
C51	0.0384 (12)	0.0404 (12)	0.0587 (15)	0.0009 (10)	0.0293 (12)	-0.0051 (11)
C52	0.0422 (14)	0.0596 (17)	0.0639 (17)	0.0020 (12)	0.0259 (13)	-0.0129 (13)
N51	0.0580 (17)	0.133 (3)	0.0669 (18)	0.0229 (18)	0.0125 (14)	-0.0369 (19)
C53	0.0357 (14)	0.0639 (18)	0.079 (2)	0.0021 (12)	0.0223 (14)	-0.0158 (15)
C54	0.0490 (15)	0.0497 (15)	0.084 (2)	-0.0022 (12)	0.0419 (15)	-0.0143 (14)
C55	0.0613 (19)	0.079 (2)	0.0621 (18)	0.0080 (16)	0.0331 (16)	-0.0169 (16)
C56	0.0487 (15)	0.0716 (19)	0.0554 (16)	0.0109 (14)	0.0245 (13)	-0.0073 (14)
O1	0.0474 (11)	0.0686 (13)	0.0561 (12)	-0.0119 (10)	0.0130 (9)	-0.0004 (10)
C61	0.082 (6)	0.316 (17)	0.046 (4)	-0.090 (8)	0.027 (4)	-0.023 (6)
C61'	0.133 (12)	0.112 (10)	0.057 (6)	-0.060 (9)	-0.011 (7)	0.025 (6)
C71	0.069 (2)	0.0665 (19)	0.0525 (17)	0.0045 (15)	0.0230 (15)	0.0008 (14)
C11	0.0959 (7)	0.0763 (6)	0.0706 (5)	-0.0257 (5)	0.0152 (5)	-0.0023 (4)
C12	0.1039 (8)	0.0724 (6)	0.1507 (11)	-0.0125 (5)	0.0832 (8)	-0.0244 (6)
C13	0.0809 (7)	0.1427 (11)	0.1283 (10)	0.0452 (7)	0.0606 (7)	0.0528 (9)

*Geometric parameters (Å, °)*

Zn1—N4	2.050 (2)	C25—C26	1.391 (4)
Zn1—N3	2.051 (2)	C25—H25	0.9500
Zn1—N1	2.060 (2)	C26—H26	0.9500
Zn1—N2	2.0596 (19)	C31—C36	1.387 (4)
Zn1—O1	2.143 (2)	C31—C32	1.403 (4)
N1—C4	1.372 (3)	C32—C33	1.399 (3)
N1—C1	1.374 (3)	C32—N31	1.413 (4)
N2—C6	1.370 (3)	N31—H31A	0.8801
N2—C9	1.378 (3)	N31—H31B	0.8799
N3—C14	1.370 (3)	C33—C34	1.374 (4)
N3—C11	1.381 (3)	C33—H33	0.9500
N4—C19	1.371 (3)	C34—C35	1.381 (4)
N4—C16	1.373 (3)	C34—H34	0.9500
C1—C20	1.397 (3)	C35—C36	1.391 (4)
C1—C2	1.443 (4)	C35—H35	0.9500
C2—C3	1.351 (4)	C36—H36	0.9500

## supporting information

C2—H2	0.9500	C41—C46	1.394 (4)
C3—C4	1.441 (3)	C41—C42	1.399 (4)
C3—H3	0.9500	C42—C43	1.396 (4)
C4—C5	1.403 (3)	C42—N41	1.397 (4)
C5—C6	1.396 (3)	N41—H41A	0.8800
C5—C21	1.501 (3)	N41—H41B	0.8800
C6—C7	1.442 (3)	C43—C44	1.376 (5)
C7—C8	1.351 (4)	C43—H43	0.9500
C7—H7	0.9500	C44—C45	1.367 (6)
C8—C9	1.442 (3)	C44—H44	0.9500
C8—H8	0.9500	C45—C46	1.390 (4)
C9—C10	1.395 (4)	C45—H45	0.9500
C10—C11	1.401 (3)	C46—H46	0.9500
C10—C31	1.509 (3)	C51—C56	1.377 (4)
C11—C12	1.439 (4)	C51—C52	1.393 (4)
C12—C13	1.351 (4)	C52—N51	1.393 (4)
C12—H12	0.9500	C52—C53	1.403 (4)
C13—C14	1.442 (3)	N51—H51A	0.8801
C13—H13	0.9500	N51—H51B	0.8800
C14—C15	1.410 (3)	C53—C54	1.362 (5)
C15—C16	1.389 (4)	C53—H53	0.9500
C15—C41	1.498 (3)	C54—C55	1.379 (5)
C16—C17	1.451 (3)	C54—H54	0.9500
C17—C18	1.346 (4)	C55—C56	1.389 (4)
C17—H17	0.9500	C55—H55	0.9500
C18—C19	1.438 (3)	C56—H56	0.9500
C18—H18	0.9500	O1—C61	1.307 (6)
C19—C20	1.398 (4)	O1—C61'	1.337 (10)
C20—C51	1.502 (3)	O1—H1O1	0.8400
C21—C26	1.391 (4)	C61—H61A	0.9800
C21—C22	1.393 (4)	C61—H61B	0.9800
C22—C23	1.396 (5)	C61—H61C	0.9800
C22—N21	1.399 (4)	C61'—H61D	0.9800
N21—H21A	0.8800	C61'—H61E	0.9800
N21—H21B	0.8800	C61'—H61F	0.9800
C23—C24	1.382 (6)	C71—Cl2	1.739 (4)
C23—H23	0.9500	C71—Cl3	1.742 (4)
C24—C25	1.365 (6)	C71—Cl1	1.757 (4)
C24—H24	0.9500	C71—H71	1.0000
N4—Zn1—N3	89.73 (8)	C25—C24—H24	119.5
N4—Zn1—N1	89.39 (8)	C23—C24—H24	119.5
N3—Zn1—N1	164.63 (8)	C24—C25—C26	119.2 (3)
N4—Zn1—N2	169.14 (8)	C24—C25—H25	120.4
N3—Zn1—N2	89.03 (8)	C26—C25—H25	120.4
N1—Zn1—N2	88.96 (8)	C25—C26—C21	120.7 (3)
N4—Zn1—O1	92.93 (8)	C25—C26—H26	119.6
N3—Zn1—O1	98.66 (9)	C21—C26—H26	119.6

## supporting information

N1—Zn1—O1	96.70 (9)	C36—C31—C32	118.8 (2)
N2—Zn1—O1	97.93 (8)	C36—C31—C10	120.3 (2)
C4—N1—C1	106.7 (2)	C32—C31—C10	120.9 (2)
C4—N1—Zn1	126.70 (16)	C33—C32—C31	119.1 (2)
C1—N1—Zn1	126.15 (16)	C33—C32—N31	119.1 (2)
C6—N2—C9	107.12 (19)	C31—C32—N31	121.7 (2)
C6—N2—Zn1	126.29 (16)	C32—N31—H31A	113.3
C9—N2—Zn1	126.26 (16)	C32—N31—H31B	114.1
C14—N3—C11	106.6 (2)	H31A—N31—H31B	106.7
C14—N3—Zn1	125.82 (16)	C34—C33—C32	120.9 (3)
C11—N3—Zn1	127.46 (16)	C34—C33—H33	119.5
C19—N4—C16	107.4 (2)	C32—C33—H33	119.5
C19—N4—Zn1	126.01 (17)	C33—C34—C35	120.5 (2)
C16—N4—Zn1	125.19 (16)	C33—C34—H34	119.8
N1—C1—C20	125.6 (2)	C35—C34—H34	119.8
N1—C1—C2	109.5 (2)	C34—C35—C36	119.0 (3)
C20—C1—C2	124.9 (2)	C34—C35—H35	120.5
C3—C2—C1	107.1 (2)	C36—C35—H35	120.5
C3—C2—H2	126.5	C31—C36—C35	121.6 (3)
C1—C2—H2	126.5	C31—C36—H36	119.2
C2—C3—C4	107.3 (2)	C35—C36—H36	119.2
C2—C3—H3	126.4	C46—C41—C42	119.0 (3)
C4—C3—H3	126.4	C46—C41—C15	120.7 (3)
N1—C4—C5	125.4 (2)	C42—C41—C15	120.2 (2)
N1—C4—C3	109.5 (2)	C43—C42—N41	120.4 (3)
C5—C4—C3	125.1 (2)	C43—C42—C41	118.8 (3)
C6—C5—C4	125.4 (2)	N41—C42—C41	120.6 (2)
C6—C5—C21	117.3 (2)	C42—N41—H41A	113.6
C4—C5—C21	117.3 (2)	C42—N41—H41B	105.8
N2—C6—C5	125.9 (2)	H41A—N41—H41B	113.8
N2—C6—C7	109.2 (2)	C44—C43—C42	121.2 (3)
C5—C6—C7	124.8 (2)	C44—C43—H43	119.4
C8—C7—C6	107.4 (2)	C42—C43—H43	119.4
C8—C7—H7	126.3	C45—C44—C43	120.5 (3)
C6—C7—H7	126.3	C45—C44—H44	119.8
C7—C8—C9	107.3 (2)	C43—C44—H44	119.8
C7—C8—H8	126.3	C44—C45—C46	119.4 (3)
C9—C8—H8	126.3	C44—C45—H45	120.3
N2—C9—C10	125.9 (2)	C46—C45—H45	120.3
N2—C9—C8	109.0 (2)	C45—C46—C41	121.1 (3)
C10—C9—C8	125.1 (2)	C45—C46—H46	119.4
C9—C10—C11	125.6 (2)	C41—C46—H46	119.4
C9—C10—C31	117.0 (2)	C56—C51—C52	119.3 (2)
C11—C10—C31	117.3 (2)	C56—C51—C20	120.7 (2)
N3—C11—C10	124.7 (2)	C52—C51—C20	120.0 (2)
N3—C11—C12	109.1 (2)	C51—C52—N51	120.6 (3)
C10—C11—C12	126.2 (2)	C51—C52—C53	118.9 (3)
C13—C12—C11	107.6 (2)	N51—C52—C53	120.4 (3)



## supporting information

C13—C12—H12	126.2	C52—N51—H51A	113.9
C11—C12—H12	126.2	C52—N51—H51B	116.3
C12—C13—C14	106.9 (2)	H51A—N51—H51B	128.5
C12—C13—H13	126.5	C54—C53—C52	120.9 (3)
C14—C13—H13	126.5	C54—C53—H53	119.5
N3—C14—C15	125.8 (2)	C52—C53—H53	119.5
N3—C14—C13	109.7 (2)	C53—C54—C55	120.3 (3)
C15—C14—C13	124.5 (2)	C53—C54—H54	119.8
C16—C15—C14	125.0 (2)	C55—C54—H54	119.8
C16—C15—C41	117.6 (2)	C54—C55—C56	119.2 (3)
C14—C15—C41	117.4 (2)	C54—C55—H55	120.4
N4—C16—C15	126.0 (2)	C56—C55—H55	120.4
N4—C16—C17	108.6 (2)	C51—C56—C55	121.3 (3)
C15—C16—C17	125.5 (2)	C51—C56—H56	119.4
C18—C17—C16	107.4 (2)	C55—C56—H56	119.4
C18—C17—H17	126.3	C61—O1—Zn1	122.0 (4)
C16—C17—H17	126.3	C61'—O1—Zn1	123.3 (5)
C17—C18—C19	107.4 (2)	C61—O1—H1O1	119.7
C17—C18—H18	126.3	C61'—O1—H1O1	113.6
C19—C18—H18	126.3	Zn1—O1—H1O1	109.9
N4—C19—C20	125.6 (2)	O1—C61—H61A	109.5
N4—C19—C18	109.2 (2)	O1—C61—H61B	109.5
C20—C19—C18	125.2 (2)	H61A—C61—H61B	109.5
C1—C20—C19	125.6 (2)	O1—C61—H61C	109.5
C1—C20—C51	117.6 (2)	H61A—C61—H61C	109.5
C19—C20—C51	116.8 (2)	H61B—C61—H61C	109.5
C26—C21—C22	119.9 (3)	O1—C61'—H61D	109.5
C26—C21—C5	121.0 (3)	O1—C61'—H61E	109.5
C22—C21—C5	119.1 (2)	H61D—C61'—H61E	109.5
C21—C22—C23	118.6 (3)	O1—C61'—H61F	109.5
C21—C22—N21	120.6 (3)	H61D—C61'—H61F	109.5
C23—C22—N21	120.8 (3)	H61E—C61'—H61F	109.5
C22—N21—H21A	118.7	C12—C71—C13	109.7 (2)
C22—N21—H21B	106.3	C12—C71—Cl1	109.77 (19)
H21A—N21—H21B	120.3	C13—C71—Cl1	111.85 (19)
C24—C23—C22	120.6 (4)	C12—C71—H71	108.5
C24—C23—H23	119.7	C13—C71—H71	108.5
C22—C23—H23	119.7	Cl1—C71—H71	108.5
C25—C24—C23	120.9 (3)		

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C18—H18 $\cdots$ Cl3 <sup>i</sup>	0.95	2.97	3.858 (3)	157
N31—H31A $\cdots$ N41 <sup>ii</sup>	0.88	2.63	3.318 (4)	136
N41—H41B $\cdots$ N21 <sup>ii</sup>	0.88	2.61	3.437 (4)	156
O1—H1O1 $\cdots$ N31 <sup>ii</sup>	0.84	2.01	2.818 (3)	162
C61—H61C $\cdots$ N2	0.98	2.68	3.256 (8)	118

**supporting information**

---

C61'—H61F'··N1	0.98	2.59	3.292 (12)	129
C71—H71··N2	1.00	2.62	3.408 (4)	135

---

Symmetry codes: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

## 10.2.2 Crystal structure of (diethyl ether- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-isothiocyanatophenyl)porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc diethyl ether solvate



research communications

CRYSTALLOGRAPHIC  
COMMUNICATIONS

ISSN 2056-9890

### Crystal structure of (diethyl ether- $\kappa O$ )[5,10,15,20-tetrakis(2-isothiocyanatophenyl)porphyrinato- $\kappa^4 N$ ]zinc diethyl ether solvate

Lisa Leben,<sup>a</sup> Eike Schaub,<sup>a</sup> Christian Näther<sup>b</sup> and Rainer Herges<sup>a\*</sup>Received 1 October 2018  
Accepted 8 October 2018<sup>a</sup>Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24118, Kiel, Germany, and <sup>b</sup>Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118, Kiel, Germany. \*Correspondence e-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

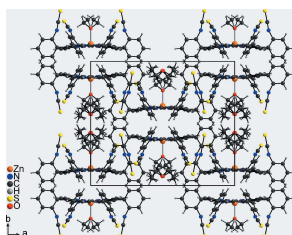
Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

**Keywords:** crystal structure; picket fence porphyrin; zinc(II) porphyrin; atropisomer; isothiocyanate.**CCDC reference:** 1872076**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The crystal structure of the title compound,  $[\text{Zn}(\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{S}_4)(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})]\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , consists of discrete porphyrin complexes that are located on a twofold rotation axis. The  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation is fivefold coordinated by four N atoms of the porphyrin moiety and one O atom of a diethyl ether molecule in a slightly distorted square-pyramidal environment with the diethyl ether molecule in the apical position. The porphyrin backbone is nearly planar with the metal cation slightly shifted out of the plane towards the coordinating diethyl ether molecule. All four isothiocyanato groups of the phenyl substituents at the *meso*-positions face the same side of the porphyrin, as is characteristic for picket fence porphyrins. In the crystal structure, the discrete porphyrin complexes are arranged in such a way that cavities are formed in which additional diethyl ether solvate molecules are located around a twofold rotation axis. The O atom of the solvent molecule is not positioned exactly on the twofold rotation axis, thus making the whole molecule equally disordered over two symmetry-related positions.

#### 1. Chemical context

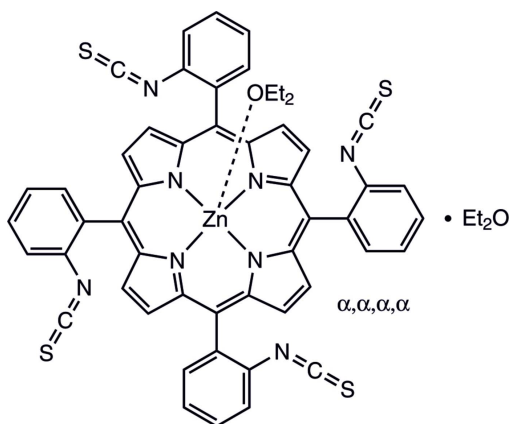
Isothiocyanates serve as versatile starting materials for a variety of functional groups (Batey & Powell, 2000; Ding *et al.*, 2011; Serra *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 2010; Shin *et al.*, 2000; Kosurkar *et al.*, 2014; Alizadeh *et al.*, 2016; Rao *et al.*, 2015). Included in porphyrin scaffolds, isothiocyanates may serve as precursors for the synthesis of tetrapodal ligands with fourfold symmetry. In the case where all four *ortho*-substituents of the *meso*-phenyl groups face the same side of the porphyrin plane, these porphyrins are denominated picket fence porphyrins. These compounds are widely used as model compounds for hemoproteins (Collman *et al.*, 1975; Tabushi *et al.*, 1985; Schappacher *et al.*, 1989). With a bulky *ortho*-substituent and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  as the central metal cation, the rotational barriers are sufficiently high to isolate the different atropisomers (Freitag & Whitten, 1983). A variety of picket fence porphyrins has been reported (Collman *et al.*, 1975; Mansour *et al.*, 2017; Cormode *et al.*, 2006; Le Maux *et al.*, 1993; Wuenschell *et al.*, 1992). In most cases, amides are used as functional groups in the *ortho*-positions of the *meso*-phenyl groups, which hampers further functionalization. The title compound now opens new avenues for the synthesis of functionalized picket fence porphyrins and is a promising starting material for the design of anion binding ligands. The title compound can be obtained in one step using a method reported by Jha *et al.* (Fig. 1), starting from the all- $\alpha$  isomer of the amino derivative we have



OPEN ACCESS

## research communications

published previously (Jha *et al.*, 2007; Leben *et al.*, 2018). It is important to note that the reaction has to be carried out at 273 K, because at room temperature a mixture of the atropisomers is obtained. After dissolving the tetrakis(isothiocyanatophenyl) porphyrin in acetone and precipitating with diethyl ether, single crystals were obtained, which were characterized by single crystal X-ray diffraction.



## 2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title compound,  $\text{Zn}(\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{S}_4)(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , comprises one  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation, one half of the porphyrin molecule and one half of a coordinating diethyl ether molecule as well as one half of a diethyl ether solvate molecule. The complex porphyrin molecule and the coordinating diethyl ether molecule are located on a twofold rotation axis whereas the solvent diethyl ether molecule is in a general position and is equally disordered around a twofold rotation axis (Fig. 2). The four isothiocyanate substituents of the phenyl groups at the *meso*-positions point to the same side of the porphyrin moiety, which proves that the tetra- $\alpha$  isomer has formed. The porphyrin plane is close to planar with a maximum deviation from the mean plane of 0.276 (3) Å. The phenyl rings are rotated out of the porphyrin plane by 63.16 (5) and 82.06 (6)°. The  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation is fivefold coordinated by the four N atoms of the porphyrin molecule in the basal positions and by one O atom of a diethyl ether

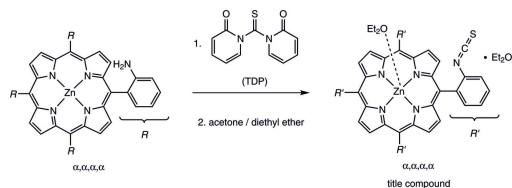


Figure 1  
Reaction scheme for the synthesis of the title compound.

Table 1  
Selected geometric parameters (Å, °).

Zn1–N2	2.0622 (13)	Zn1–N1	2.0685 (14)
Zn1–N2 <sup>i</sup>	2.0622 (13)	Zn1–O1	2.1352 (19)
Zn1–N1 <sup>i</sup>	2.0684 (14)		
N2–Zn1–N2 <sup>i</sup>	164.44 (8)	N1 <sup>i</sup> –Zn1–N1	160.61 (8)
N2–Zn1–N1 <sup>i</sup>	88.85 (6)	N2 <sup>i</sup> –Zn1–O1	97.78 (4)
N2 <sup>i</sup> –Zn1–N1 <sup>i</sup>	88.54 (6)	N1 <sup>i</sup> –Zn1–O1	99.69 (4)
N2–Zn1–N1	88.54 (6)	N1–Zn1–O1	99.69 (4)
N2 <sup>i</sup> –Zn1–N1	88.85 (6)		

Symmetry code: (i)  $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$

molecule in the apical position, leading to a distorted square-pyramidal coordination environment (Table 1, Fig. 3). The Zn–N distances of 2.0622 (13) and 2.0684 (14) Å and the Zn–O distance of 2.1352 (19) Å are in characteristic ranges. The angles around the  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation range from 88.54 (6) to 99.69 (4)° for the basal  $\text{N}_4$  plane and from 160.61 (8) to 164.44 (8)° involving the apical O atom, demonstrating that the square pyramid is slightly distorted (Table 1). The  $\text{Zn}^{\text{II}}$  cation is located 0.4052 (9) Å out of the mean porphyrin plane and is shifted towards the coordinating diethyl ether molecule (Fig. 4).

## 3. Supramolecular features

In the crystal structure of the title compound, each two discrete complexes form centrosymmetric pairs with the coordinating diethyl ether molecules pointing in opposite directions (Fig. 5). The complexes are arranged into columns along [001]. This arrangement leads to the formation of cavities between two neighbouring coordinating diethyl ether

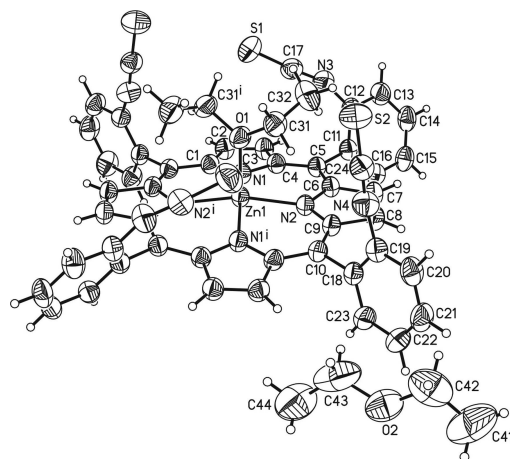


Figure 2  
The molecular entities of the title compound with the atom labelling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Only one orientation of the disordered diethyl ether solvent is given. [Symmetry code: (i)  $-x + 2, y, -z + \frac{3}{2}$ ]

## research communications

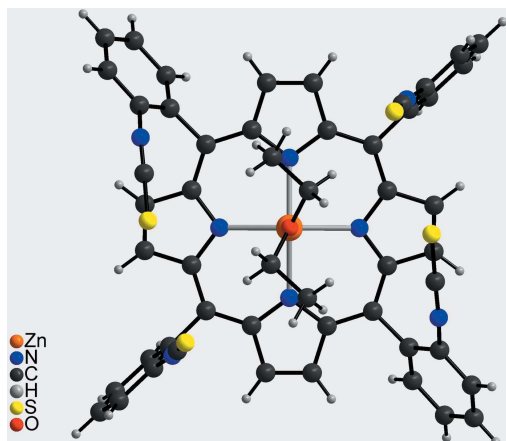


Figure 3  
Molecular structure of the discrete complex in a view onto the porphyrin plane.

molecules, in which the disordered diethyl ether solvate molecules are embedded (Fig. 5). There are no notable intermolecular interactions between the molecular moieties in the crystal structure.

#### 4. Database survey

The synthesis of the metal-free oxygen derivative 5,10,15,20-tetrakis  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-isocyanatophenyl porphyrin has been known for several years (Collman *et al.*, 1998). However, the crystal structure of this compound has not yet been reported. A CSD database search (Version 5.39; Groom *et al.*, 2016) revealed the crystal structures of several metal porphyrins with isothiocyanate entities as axial ligands (Dhifet *et al.*, 2010; Scheidt *et al.*, 1982; Ezzayani *et al.*, 2014; Denden *et al.*, 2015). In addition, the crystal structure of a *para*-isothiocyanato-

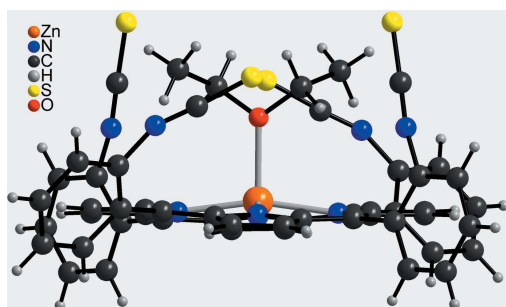


Figure 4  
Molecular structure of the discrete complex in a view parallel to the porphyrin plane.

phenyl porphyrin has been reported (Sibrian-Vazquez *et al.*, 2005).

#### 5. Synthesis and crystallization

The metal-free all- $\alpha$  isomer of 2-aminophenyl porphyrin was synthesized according to reported procedures (Collman *et al.*, 1975; Lindsey, 1980). Metallation followed standard metallation conditions as reported previously (Strohmeier *et al.*, 1997; Leben *et al.*, 2018). For the introduction of the isothiocyanato groups, a modified synthesis was used (Jha *et al.*, 2007). 5,10,15,20-Tetrakis( $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  2-aminophenyl)zinc(II) porphyrin (150 mg, 203  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in 30 ml of dichloromethane and cooled to 273 K. 1,1'-Thiocarbonyldi-2,2'-pyridone (TDP, 377 mg, 1.62 mmol) was added and the mixture stirred for 50 minutes at 273 K. Removing the solvent and filtration over silica gel (cyclohexane/ethyl acetate,  $v:v = 1:1$ ) gave the title compound in quantitative yield. For crystallization, a small amount was dissolved in acetone and crystallized by adding diethyl ether.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.80$  (s, 8H, H- $\beta$ ), 8.21 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 4H, H-6), 7.78 (dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 4H, H-4), 7.68 (dt,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4H, H-5), 7.61 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 149.9$  (C- $\alpha$ ), 141.0 (C1), 134.8 (C6), 134.5 (C2), 131.6 (C- $\beta$ ), 129.3 (C4), 125.7 (C5), 124.4 (C3), 115.7 (C-*meso*) ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 904.1 (100)  $[M]^+$ .

#### 6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. The C—H hydrogen atoms were positioned with idealized geometries (C—H = 0.95–0.99 Å; methyl H atoms of the coordinating diethyl ether molecule were allowed to rotate but not to tip) and were refined with

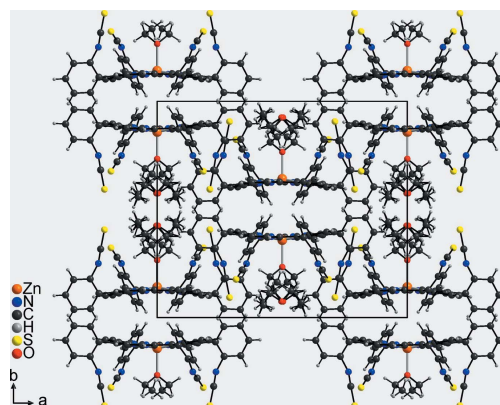


Figure 5  
Crystal structure of the title compound viewed along [001].

## research communications

$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The O atom of the diethyl ether solvate molecule is not located exactly on the twofold rotation axis and thus the complete molecule is equally disordered over two sets of sites because of symmetry. Therefore for each atom the occupancy was set to 0.5, and atoms were treated with SADI and SIMU commands (Sheldrick, 2015b) to achieve similar displacement ellipsoids.

## Acknowledgements

We thank Professor Dr Wolfgang Bensch for access to his experimental facility.

## Funding information

The authors gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Sonderforschungsbereich 677.

## References

- Alizadeh, A., Bagherinejad, A., Bayat, F. & Zhu, L.-G. (2016). *Tetrahedron*, **72**, 7070–7075.
- Batey, R. A. & Powell, D. A. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* **2**, 3237–3240.
- Brandenburg, K. (2014). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Collman, J. P., Gagne, R. R., Reed, C., Halbert, T. R., Lang, G. & Robinson, W. T. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1427–1439.
- Collman, J. P., Wang, Z. & Straumanis, A. (1998). *J. Org. Chem.* **63**, 2424–2425.
- Cormode, D. P., Murray, S. S., Cowley, A. R. & Beer, P. D. (2006). *Dalton Trans.* pp. 5135–5140.
- Denden, Z., Ezzayani, K., Saint-Aman, E., Loiseau, F., Najmudin, S., Bonifácio, C., Daran, J.-C. & Nasri, H. (2015). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2596–2610.
- Dhifet, M., Belkhiria, M. S., Daran, J.-C., Schulz, C. E. & Nasri, H. (2010). *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 3208–3213.
- Ding, Q., Liu, X., Cao, B., Zong, Z. & Peng, Y. (2011). *Tetrahedron Lett.* **52**, 1964–1967.
- Ezzayani, K., Denden, Z., Najmudin, S., Bonifácio, C., Saint-Aman, E., Loiseau, F. & Nasri, H. (2014). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5348–5361.
- Freitag, R. A. & Whitten, D. G. (1983). *J. Phys. Chem.* **87**, 3918–3925.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Guo, Y.-J., Tang, R.-Y., Zhong, P. & Li, J.-H. (2010). *Tetrahedron Lett.* **51**, 649–652.
- Jha, S. C., Lorch, M., Lewis, R. A., Archibald, S. J. & Boyle, R. W. (2007). *Org. Biomol. Chem.* **5**, 1970–1974.
- Kosurkar, U. B., Dadmal, T. L., Appalanaidu, K., Khageswara Rao, Y., Nanubolu, J. B. & Kumbhare, R. M. (2014). *Tetrahedron Lett.* **55**, 1296–1298.
- Leben, L., Näther, C. & Herges, R. (2018). *Acta Cryst.* **E74**, 1285–1289.
- Le Maux, P., Bahri, H. & Simonneaux, G. (1993). *Tetrahedron*, **49**, 1401–1408.
- Lindsey, J. (1980). *J. Org. Chem.* **45**, 5215.
- Mansour, A., Zaied, M., Ali, I., Soliman, S. & Othmani, M. (2017). *Polyhedron*, **127**, 496–504.

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Zn(C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> S <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)]·C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
$M_r$	1054.60
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Temperature (K)	200
$a, b, c$ (Å)	19.8830 (4), 17.1781 (3), 14.8684 (3)
$\beta$ (°)	91.667 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5076.18 (17)
$Z$	4
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.70
Crystal size (mm)	0.14 × 0.11 × 0.07
Data collection	
Diffractometer	Stoe IPDS2
Absorption correction	Numerical ( <i>X-RED</i> and <i>X-SHAPE</i> ; Stoe, 2008)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.807, 0.951
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	39705, 5530, 5042
$R_{\text{int}}$	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.639
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.036, 0.103, 1.05
No. of reflections	5530
No. of parameters	346
No. of restraints	26
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.39, -0.35

Computer programs: *X-AREA* (Stoe, 2008), *SHELXT* (Sheldrick, 2015a), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b), *XP* (Sheldrick, 2008), *DIAMOND* (Brandenburg, 2014) and *publCIF* (Westrip, 2010).

- Rao, D. S., Madhava, G., Rasheed, S., Thahir Basha, S., Lakshmi Devamma, M. N. & Naga Raju, C. (2015). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **190**, 574–584.
- Schappacher, M., Ricard, L., Fischer, J., Weiss, R., Montiel-Montoya, R., Bill, E. & Trautwein, A. X. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 4639–4645.
- Scheidt, W. R., Lee, Y. J., Geiger, D. K., Taylor, K. & Hatano, K. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3367–3374.
- Serra, S., Moineaux, L., Vancraeynest, C., Masereel, B., Wouters, J., Pochet, L. & Frédérick, R. (2014). *Eur. J. Med. Chem.* **82**, 96–105.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Shin, K. J., Koo, K. D., Yoo, K. H., Kim, D. C., Kim, D. J. & Park, S. W. (2000). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **10**, 1421–1425.
- Sibrian-Vazquez, M., Jensen, T. J., Fronczek, F. R., Hammer, R. P. & Vicente, M. G. H. (2005). *Bioconjugate Chem.* **16**, 852–863.
- Stoe (2008). *X-AREA, X-RED and X-SHAPE*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Strohmeier, M., Orendt, A. M., Facelli, J. C., Solum, M. S., Pugmire, R. J., Parry, R. W. & Grant, D. M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7114–7120.
- Tabushi, I., Kodera, M. & Yokoyama, M. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4466–4473.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Wuenschell, G. E., Tetreau, C., Lavalette, D. & Reed, C. A. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3346–3355.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2018). E74, 1609-1612 [https://doi.org/10.1107/S2056989018014238]

### Crystal structure of (diethyl ether- $\kappa$ O)[5,10,15,20-tetrakis(2-isothiocyanatophenyl)porphyrinato- $\kappa^4$ N]zinc diethyl ether solvate

Lisa Leben, Eike Schaub, Christian Näther and Rainer Herges

#### Computing details

Data collection: *X-AREA* (Stoe, 2008); cell refinement: *X-AREA* (Stoe, 2008); data reduction: *X-AREA* (Stoe, 2008); program(s) used to solve structure: SHELXT (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *XP* (Sheldrick, 2008) and *DIAMOND* (Brandenburg, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

(Diethyl ether- $\kappa$ O)[5,10,15,20-tetrakis(2-isothiocyanatophenyl)porphyrinato- $\kappa^4$ N]zinc diethyl ether solvate

#### Crystal data

[Zn(C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)]·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O  
*M<sub>r</sub>* = 1054.60  
 Monoclinic, *C2/c*  
*a* = 19.8830 (4) Å  
*b* = 17.1781 (3) Å  
*c* = 14.8684 (3) Å  
 $\beta$  = 91.667 (1)°  
*V* = 5076.18 (17) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 4

*F*(000) = 2184  
*D<sub>x</sub>* = 1.380 Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo *K* $\alpha$  radiation,  $\lambda$  = 0.71073 Å  
 Cell parameters from 39705 reflections  
 $\theta$  = 1.6–27.0°  
 $\mu$  = 0.70 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 200 K  
 Block, red  
 0.14 × 0.11 × 0.07 mm

#### Data collection

Stoe IPDS-2  
 diffractometer  
 $\omega$  scans  
 Absorption correction: numerical  
 (X-Red and X-Shape; Stoe, 2008)  
*T<sub>min</sub>* = 0.807, *T<sub>max</sub>* = 0.951  
 39705 measured reflections

5530 independent reflections  
 5042 reflections with *I* > 2 $\sigma$ (*I*)  
*R<sub>int</sub>* = 0.039  
 $\theta_{\max}$  = 27.0°,  $\theta_{\min}$  = 1.6°  
*h* = -25→25  
*k* = -21→21  
*l* = -18→18

#### Refinement

Refinement on *F*<sup>2</sup>  
 Least-squares matrix: full  
*R*[*F*<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (*F*<sup>2</sup>)] = 0.036  
*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0.103  
*S* = 1.05  
 5530 reflections  
 346 parameters  
 26 restraints  
 Hydrogen site location: mixed

H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0603P)^2 + 2.7141P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.39$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -0.35$  e Å<sup>-3</sup>  
 Extinction correction: SHELXL,  
 $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$   
 Extinction coefficient: 0.0011 (2)

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Zn1	0.5000	0.64166 (2)	0.7500	0.03835 (10)	
N1	0.40708 (7)	0.62138 (9)	0.68826 (9)	0.0400 (3)	
N2	0.54332 (7)	0.62541 (9)	0.62706 (9)	0.0392 (3)	
C1	0.34674 (8)	0.61377 (10)	0.72962 (11)	0.0405 (3)	
C2	0.29355 (9)	0.60302 (11)	0.66268 (12)	0.0460 (4)	
H2	0.2471	0.5962	0.6736	0.055*	
C3	0.32240 (9)	0.60449 (12)	0.58175 (12)	0.0464 (4)	
H3	0.3001	0.5983	0.5248	0.056*	
C4	0.39333 (8)	0.61718 (10)	0.59772 (11)	0.0407 (3)	
C5	0.44062 (9)	0.62460 (10)	0.53022 (11)	0.0408 (3)	
C6	0.51067 (9)	0.62744 (10)	0.54465 (11)	0.0405 (3)	
C7	0.55953 (9)	0.62818 (12)	0.47508 (12)	0.0472 (4)	
H7	0.5503	0.6310	0.4121	0.057*	
C8	0.62118 (9)	0.62418 (12)	0.51605 (12)	0.0473 (4)	
H8	0.6632	0.6226	0.4873	0.057*	
C9	0.61077 (8)	0.62273 (10)	0.61146 (11)	0.0407 (3)	
C10	0.66219 (8)	0.61682 (10)	0.67757 (11)	0.0406 (3)	
C11	0.41493 (9)	0.62820 (11)	0.43487 (11)	0.0423 (4)	
C12	0.37604 (9)	0.69080 (12)	0.40320 (12)	0.0479 (4)	
C13	0.35525 (11)	0.69580 (14)	0.31334 (13)	0.0578 (5)	
H13	0.3294	0.7392	0.2928	0.069*	
C14	0.37198 (10)	0.63815 (14)	0.25443 (13)	0.0578 (5)	
H14	0.3579	0.6417	0.1929	0.069*	
C15	0.40929 (10)	0.57473 (13)	0.28425 (13)	0.0539 (5)	
H15	0.4204	0.5345	0.2435	0.065*	
C16	0.43038 (9)	0.57010 (12)	0.37372 (12)	0.0474 (4)	
H16	0.4559	0.5263	0.3937	0.057*	
N3	0.35733 (9)	0.75046 (11)	0.46079 (11)	0.0581 (4)	
C17	0.33979 (10)	0.77941 (12)	0.52739 (14)	0.0531 (4)	
S1	0.31534 (3)	0.82304 (4)	0.61376 (4)	0.07149 (18)	
C18	0.73280 (8)	0.61190 (11)	0.64634 (11)	0.0422 (4)	
C19	0.76769 (9)	0.67895 (11)	0.62281 (12)	0.0456 (4)	
C20	0.83405 (10)	0.67559 (14)	0.59531 (14)	0.0564 (5)	
H20	0.8569	0.7217	0.5787	0.068*	
C21	0.86599 (10)	0.60474 (15)	0.59256 (15)	0.0617 (5)	
H21	0.9114	0.6020	0.5748	0.074*	
C22	0.83267 (11)	0.53773 (14)	0.61539 (16)	0.0629 (5)	
H22	0.8551	0.4890	0.6131	0.075*	
C23	0.76637 (10)	0.54120 (12)	0.64176 (14)	0.0529 (4)	



## supporting information

H23	0.7436	0.4946	0.6569	0.063*	
N4	0.73517 (9)	0.75053 (11)	0.62762 (13)	0.0587 (4)	
C24	0.72587 (9)	0.81716 (12)	0.63222 (14)	0.0510 (4)	
S2	0.71060 (3)	0.90666 (3)	0.63860 (5)	0.07015 (18)	
O1	0.5000	0.76596 (11)	0.7500	0.0511 (4)	
C31	0.54792 (10)	0.81107 (12)	0.70173 (15)	0.0555 (5)	
H31A	0.5892	0.7798	0.6939	0.067*	
H31B	0.5604	0.8578	0.7374	0.067*	
C32	0.52032 (14)	0.83590 (17)	0.61075 (17)	0.0761 (7)	
H32A	0.5068	0.7898	0.5759	0.114*	
H32B	0.5550	0.8644	0.5788	0.114*	
H32C	0.4812	0.8697	0.6184	0.114*	
O2	0.9968 (9)	0.5749 (3)	0.7693 (6)	0.092 (3)	0.5
C41	1.0756 (8)	0.5710 (9)	0.6491 (11)	0.155 (6)	0.5
H41A	1.0997	0.6007	0.6059	0.233*	0.5
H41B	1.1070	0.5431	0.6873	0.233*	0.5
H41C	1.0464	0.5346	0.6182	0.233*	0.5
C42	1.0345 (7)	0.6237 (9)	0.7061 (9)	0.114 (4)	0.5
H42A	1.0636	0.6605	0.7364	0.136*	0.5
H42B	1.0035	0.6521	0.6679	0.136*	0.5
C43	0.9492 (8)	0.6115 (8)	0.8328 (10)	0.124 (5)	0.5
H43A	0.9091	0.6246	0.7988	0.148*	0.5
H43B	0.9660	0.6586	0.8600	0.148*	0.5
C44	0.9249 (6)	0.5580 (6)	0.8994 (8)	0.117 (3)	0.5
H44A	0.8920	0.5822	0.9363	0.176*	0.5
H44B	0.9064	0.5111	0.8736	0.176*	0.5
H44C	0.9642	0.5455	0.9356	0.176*	0.5

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.03477 (15)	0.04689 (17)	0.03351 (15)	0.000	0.00291 (10)	0.000
N1	0.0356 (7)	0.0494 (8)	0.0350 (7)	-0.0013 (6)	0.0024 (5)	0.0005 (6)
N2	0.0361 (7)	0.0477 (8)	0.0339 (7)	0.0002 (6)	0.0028 (5)	0.0001 (5)
C1	0.0360 (8)	0.0453 (9)	0.0404 (8)	-0.0008 (6)	0.0033 (6)	0.0012 (7)
C2	0.0384 (8)	0.0556 (10)	0.0440 (9)	-0.0045 (7)	0.0012 (7)	-0.0001 (8)
C3	0.0407 (9)	0.0590 (11)	0.0394 (8)	-0.0046 (7)	-0.0009 (7)	-0.0013 (7)
C4	0.0387 (8)	0.0468 (9)	0.0364 (8)	-0.0011 (7)	-0.0008 (6)	-0.0003 (7)
C5	0.0408 (8)	0.0458 (9)	0.0359 (8)	-0.0009 (7)	0.0016 (6)	-0.0009 (6)
C6	0.0419 (8)	0.0465 (9)	0.0332 (8)	-0.0009 (7)	0.0032 (6)	0.0005 (6)
C7	0.0429 (9)	0.0639 (11)	0.0350 (8)	-0.0039 (8)	0.0049 (7)	0.0007 (7)
C8	0.0408 (9)	0.0634 (11)	0.0382 (9)	-0.0031 (8)	0.0074 (7)	-0.0001 (8)
C9	0.0384 (8)	0.0464 (9)	0.0377 (8)	-0.0012 (7)	0.0066 (6)	-0.0003 (7)
C10	0.0380 (8)	0.0440 (8)	0.0401 (8)	-0.0010 (6)	0.0052 (6)	-0.0005 (7)
C11	0.0395 (8)	0.0507 (10)	0.0365 (8)	-0.0032 (7)	0.0013 (6)	-0.0006 (7)
C12	0.0472 (9)	0.0573 (11)	0.0393 (8)	0.0030 (8)	0.0031 (7)	-0.0016 (7)
C13	0.0524 (11)	0.0778 (14)	0.0431 (10)	0.0109 (10)	-0.0023 (8)	0.0054 (9)
C14	0.0482 (10)	0.0903 (16)	0.0346 (9)	0.0001 (10)	-0.0016 (7)	-0.0027 (9)

## supporting information

C15	0.0495 (10)	0.0705 (13)	0.0418 (9)	-0.0087 (9)	0.0040 (7)	-0.0132 (9)
C16	0.0465 (9)	0.0516 (10)	0.0443 (9)	-0.0033 (7)	0.0032 (7)	-0.0037 (7)
N3	0.0655 (10)	0.0604 (10)	0.0485 (9)	0.0124 (8)	0.0023 (7)	-0.0006 (8)
C17	0.0506 (10)	0.0545 (11)	0.0540 (11)	0.0066 (8)	-0.0021 (8)	0.0003 (9)
S1	0.0758 (4)	0.0729 (4)	0.0663 (4)	0.0059 (3)	0.0115 (3)	-0.0197 (3)
C18	0.0377 (8)	0.0522 (9)	0.0368 (8)	-0.0008 (7)	0.0036 (6)	-0.0005 (7)
C19	0.0423 (9)	0.0526 (10)	0.0417 (8)	-0.0045 (7)	-0.0004 (7)	-0.0002 (7)
C20	0.0430 (9)	0.0734 (13)	0.0529 (10)	-0.0128 (9)	0.0049 (8)	0.0062 (9)
C21	0.0389 (9)	0.0876 (16)	0.0592 (12)	0.0013 (10)	0.0104 (8)	0.0032 (11)
C22	0.0483 (10)	0.0702 (14)	0.0707 (13)	0.0137 (10)	0.0129 (9)	0.0031 (11)
C23	0.0463 (10)	0.0548 (11)	0.0579 (11)	0.0035 (8)	0.0105 (8)	0.0038 (8)
N4	0.0569 (10)	0.0526 (10)	0.0665 (11)	-0.0068 (8)	0.0004 (8)	0.0012 (8)
C24	0.0418 (9)	0.0569 (12)	0.0543 (10)	-0.0058 (8)	0.0004 (7)	0.0018 (8)
S2	0.0700 (4)	0.0529 (3)	0.0870 (4)	0.0033 (2)	-0.0071 (3)	-0.0033 (3)
O1	0.0499 (10)	0.0455 (10)	0.0586 (11)	0.000	0.0160 (8)	0.000
C31	0.0510 (10)	0.0541 (11)	0.0620 (12)	-0.0087 (8)	0.0112 (9)	0.0022 (9)
C32	0.0862 (18)	0.0802 (16)	0.0623 (14)	-0.0162 (14)	0.0082 (12)	0.0123 (12)
O2	0.073 (3)	0.087 (2)	0.116 (8)	0.005 (3)	-0.004 (7)	-0.006 (3)
C41	0.152 (10)	0.135 (10)	0.179 (13)	0.050 (8)	-0.008 (10)	-0.063 (9)
C42	0.091 (7)	0.125 (8)	0.122 (9)	-0.016 (5)	-0.039 (6)	0.025 (7)
C43	0.125 (11)	0.099 (8)	0.145 (13)	0.046 (7)	-0.036 (9)	-0.035 (8)
C44	0.108 (6)	0.071 (5)	0.175 (11)	-0.013 (4)	0.030 (7)	-0.002 (6)

## Geometric parameters (Å, °)

Zn1—N2	2.0622 (13)	C20—C21	1.374 (3)
Zn1—N2 <sup>i</sup>	2.0622 (13)	C20—H20	0.9500
Zn1—N1 <sup>i</sup>	2.0684 (14)	C21—C22	1.376 (3)
Zn1—N1	2.0685 (14)	C21—H21	0.9500
Zn1—O1	2.1352 (19)	C22—C23	1.387 (3)
N1—C4	1.368 (2)	C22—H22	0.9500
N1—C1	1.370 (2)	C23—H23	0.9500
N2—C9	1.368 (2)	N4—C24	1.162 (3)
N2—C6	1.370 (2)	C24—S2	1.571 (2)
C1—C10 <sup>i</sup>	1.397 (2)	O1—C31	1.436 (2)
C1—C2	1.443 (2)	O1—C31 <sup>i</sup>	1.436 (2)
C2—C3	1.348 (2)	C31—C32	1.507 (3)
C2—H2	0.9500	C31—H31A	0.9900
C3—C4	1.440 (2)	C31—H31B	0.9900
C3—H3	0.9500	C32—H32A	0.9800
C4—C5	1.401 (2)	C32—H32B	0.9800
C5—C6	1.404 (2)	C32—H32C	0.9800
C5—C11	1.494 (2)	O2—C42 <sup>ii</sup>	1.11 (2)
C6—C7	1.440 (2)	O2—C42	1.479 (12)
C7—C8	1.355 (3)	O2—C43	1.495 (11)
C7—H7	0.9500	O2—C41 <sup>ii</sup>	1.912 (18)
C8—C9	1.440 (2)	C41—C44 <sup>ii</sup>	0.755 (17)
C8—H8	0.9500	C41—C43 <sup>ii</sup>	0.900 (18)

## supporting information

C9—C10	1.401 (2)	C41—C42	1.499 (14)
C10—C1 <sup>i</sup>	1.397 (2)	C41—O2 <sup>ii</sup>	1.912 (18)
C10—C18	1.494 (2)	C41—H41A	0.9600
C11—C16	1.391 (3)	C41—H41B	0.9599
C11—C12	1.398 (3)	C41—H41C	0.9600
C12—C13	1.390 (3)	C42—C43 <sup>ii</sup>	0.703 (16)
C12—N3	1.393 (2)	C42—O2 <sup>ii</sup>	1.11 (2)
C13—C14	1.370 (3)	C42—C42 <sup>ii</sup>	1.92 (3)
C13—H13	0.9500	C42—H42A	0.9601
C14—C15	1.384 (3)	C42—H42B	0.9599
C14—H14	0.9500	C43—C42 <sup>ii</sup>	0.703 (16)
C15—C16	1.385 (3)	C43—C41 <sup>ii</sup>	0.900 (18)
C15—H15	0.9500	C43—C44	1.446 (14)
C16—H16	0.9500	C43—H43A	0.9599
N3—C17	1.170 (3)	C43—H43B	0.9600
C17—S1	1.576 (2)	C44—C41 <sup>ii</sup>	0.755 (17)
C18—C23	1.389 (3)	C44—H44A	0.9600
C18—C19	1.394 (3)	C44—H44B	0.9600
C19—N4	1.392 (3)	C44—H44C	0.9599
C19—C20	1.394 (3)		
N2—Zn1—N2 <sup>i</sup>	164.44 (8)	C31—O1—Zn1	122.65 (11)
N2—Zn1—N1 <sup>i</sup>	88.85 (6)	C31 <sup>i</sup> —O1—Zn1	122.65 (11)
N2 <sup>i</sup> —Zn1—N1 <sup>i</sup>	88.54 (6)	O1—C31—C32	111.82 (17)
N2—Zn1—N1	88.54 (6)	O1—C31—H31A	109.3
N2 <sup>i</sup> —Zn1—N1	88.85 (6)	C32—C31—H31A	109.3
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N1	160.61 (8)	O1—C31—H31B	109.3
N2—Zn1—O1	97.78 (4)	C32—C31—H31B	109.3
N2 <sup>i</sup> —Zn1—O1	97.78 (4)	H31A—C31—H31B	107.9
N1 <sup>i</sup> —Zn1—O1	99.69 (4)	C31—C32—H32A	109.5
N1—Zn1—O1	99.69 (4)	C31—C32—H32B	109.5
C4—N1—C1	106.50 (14)	H32A—C32—H32B	109.5
C4—N1—Zn1	126.59 (11)	C31—C32—H32C	109.5
C1—N1—Zn1	126.82 (11)	H32A—C32—H32C	109.5
C9—N2—C6	106.88 (13)	H32B—C32—H32C	109.5
C9—N2—Zn1	126.26 (11)	C42 <sup>ii</sup> —O2—C42	94.7 (13)
C6—N2—Zn1	126.16 (11)	C42 <sup>ii</sup> —O2—C43	26.4 (9)
N1—C1—C10 <sup>i</sup>	125.29 (15)	C42—O2—C43	120.3 (9)
N1—C1—C2	109.66 (14)	C42 <sup>ii</sup> —O2—C41 <sup>ii</sup>	51.6 (8)
C10 <sup>i</sup> —C1—C2	125.05 (16)	C42—O2—C41 <sup>ii</sup>	146.0 (10)
C3—C2—C1	106.91 (15)	C43—O2—C41 <sup>ii</sup>	27.3 (8)
C3—C2—H2	126.5	C44 <sup>ii</sup> —C41—C43 <sup>ii</sup>	122 (3)
C1—C2—H2	126.5	C44 <sup>ii</sup> —C41—C42	137 (3)
C2—C3—C4	107.20 (15)	C43 <sup>ii</sup> —C41—C42	18.1 (13)
C2—C3—H3	126.4	C44 <sup>ii</sup> —C41—O2 <sup>ii</sup>	129 (2)
C4—C3—H3	126.4	C43 <sup>ii</sup> —C41—O2 <sup>ii</sup>	49.6 (12)
N1—C4—C5	125.53 (15)	C42—C41—O2 <sup>ii</sup>	35.6 (7)
N1—C4—C3	109.70 (14)	C44 <sup>ii</sup> —C41—H41A	60.7

## supporting information

C5—C4—C3	124.76 (16)	C43 <sup>ii</sup> —C41—H41A	94.4
C4—C5—C6	125.25 (16)	C42—C41—H41A	110.3
C4—C5—C11	117.74 (15)	O2 <sup>ii</sup> —C41—H41A	143.7
C6—C5—C11	116.99 (15)	C44 <sup>ii</sup> —C41—H41B	114.2
N2—C6—C5	125.30 (15)	C43 <sup>ii</sup> —C41—H41B	124.1
N2—C6—C7	109.32 (15)	C42—C41—H41B	108.7
C5—C6—C7	125.28 (16)	O2 <sup>ii</sup> —C41—H41B	97.5
C8—C7—C6	107.28 (16)	H41A—C41—H41B	109.5
C8—C7—H7	126.4	C44 <sup>ii</sup> —C41—H41C	50.2
C6—C7—H7	126.4	C43 <sup>ii</sup> —C41—H41C	108.5
C7—C8—C9	106.85 (15)	C42—C41—H41C	109.4
C7—C8—H8	126.6	O2 <sup>ii</sup> —C41—H41C	82.6
C9—C8—H8	126.6	H41A—C41—H41C	109.5
N2—C9—C10	125.61 (15)	H41B—C41—H41C	109.5
N2—C9—C8	109.64 (15)	C43 <sup>ii</sup> —C42—O2 <sup>ii</sup>	109 (2)
C10—C9—C8	124.73 (16)	C43 <sup>ii</sup> —C42—O2	127 (2)
C1 <sup>i</sup> —C10—C9	125.76 (16)	O2 <sup>ii</sup> —C42—O2	20.8 (8)
C1 <sup>i</sup> —C10—C18	116.90 (15)	C43 <sup>ii</sup> —C42—C41	23 (2)
C9—C10—C18	117.33 (15)	O2 <sup>ii</sup> —C42—C41	92.9 (12)
C16—C11—C12	117.55 (16)	O2—C42—C41	108.1 (13)
C16—C11—C5	120.98 (17)	C43 <sup>ii</sup> —C42—C42 <sup>ii</sup>	156 (3)
C12—C11—C5	121.45 (16)	O2 <sup>ii</sup> —C42—C42 <sup>ii</sup>	50.1 (8)
C13—C12—N3	117.92 (18)	O2—C42—C42 <sup>ii</sup>	35.3 (7)
C13—C12—C11	121.16 (18)	C41—C42—C42 <sup>ii</sup>	142.7 (10)
N3—C12—C11	120.92 (16)	C43 <sup>ii</sup> —C42—H42A	107.4
C14—C13—C12	119.9 (2)	O2 <sup>ii</sup> —C42—H42A	132.6
C14—C13—H13	120.0	O2—C42—H42A	112.6
C12—C13—H13	120.0	C41—C42—H42A	109.5
C13—C14—C15	120.15 (18)	C42 <sup>ii</sup> —C42—H42A	96.5
C13—C14—H14	119.9	C43 <sup>ii</sup> —C42—H42B	88.1
C15—C14—H14	119.9	O2 <sup>ii</sup> —C42—H42B	102.7
C14—C15—C16	119.83 (18)	O2—C42—H42B	109.6
C14—C15—H15	120.1	C41—C42—H42B	108.8
C16—C15—H15	120.1	C42 <sup>ii</sup> —C42—H42B	86.7
C15—C16—C11	121.34 (19)	H42A—C42—H42B	108.1
C15—C16—H16	119.3	C42 <sup>ii</sup> —C43—C41 <sup>ii</sup>	138 (3)
C11—C16—H16	119.3	C42 <sup>ii</sup> —C43—C44	158 (2)
C17—N3—C12	157.6 (2)	C41 <sup>ii</sup> —C43—C44	26.4 (16)
N3—C17—S1	176.6 (2)	C42 <sup>ii</sup> —C43—O2	44.9 (18)
C23—C18—C19	117.82 (16)	C41 <sup>ii</sup> —C43—O2	103.2 (17)
C23—C18—C10	121.48 (16)	C44—C43—O2	113.4 (10)
C19—C18—C10	120.68 (17)	C42 <sup>ii</sup> —C43—H43A	83.7
N4—C19—C20	119.79 (18)	C41 <sup>ii</sup> —C43—H43A	83.3
N4—C19—C18	118.78 (16)	C44—C43—H43A	102.7
C20—C19—C18	121.44 (19)	O2—C43—H43A	107.3
C21—C20—C19	119.2 (2)	C42 <sup>ii</sup> —C43—H43B	86.1
C21—C20—H20	120.4	C41 <sup>ii</sup> —C43—H43B	135.5
C19—C20—H20	120.4	C44—C43—H43B	111.5

## supporting information

C20—C21—C22	120.49 (18)	O2—C43—H43B	113.6
C20—C21—H21	119.8	H43A—C43—H43B	107.3
C22—C21—H21	119.8	C41 <sup>ii</sup> —C44—C43	32.0 (18)
C21—C22—C23	120.1 (2)	C41 <sup>ii</sup> —C44—H44A	115.3
C21—C22—H22	119.9	C43—C44—H44A	111.3
C23—C22—H22	119.9	C41 <sup>ii</sup> —C44—H44B	82.6
C22—C23—C18	120.90 (19)	C43—C44—H44B	113.0
C22—C23—H23	119.5	H44A—C44—H44B	109.5
C18—C23—H23	119.5	C41 <sup>ii</sup> —C44—H44C	126.1
C24—N4—C19	161.5 (2)	C43—C44—H44C	104.0
N4—C24—S2	178.01 (19)	H44A—C44—H44C	109.5
C31—O1—C31 <sup>i</sup>	114.7 (2)	H44B—C44—H44C	109.5

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+2, y, -z+3/2$ .

## 10.3 Kristallographische Daten

### 10.3.1 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)-porphyrin (8)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges114.

Identification code	herges114	
Empirical formula	C <sub>108</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub>	
Formula weight	1533.74	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 20.4945(5) Å	α = 90°.
	b = 20.4415(5) Å	β = 96.439(2)°.
	c = 22.2578(6) Å	γ = 90°.
Volume	9265.8(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.099 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.066 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3200	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.411 to 25.198°.	
Index ranges	-24<=h<=24, -24<=k<=24, -20<=l<=26	
Reflections collected	43642	
Independent reflections	8333 [R(int) = 0.0683]	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8333 / 0 / 541	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0819, wR2 = 0.2352	
R indices (all data)	R1 = 0.1022, wR2 = 0.2545	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.702 and -0.443 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  using a riding model. The asymmetric contains two and a half acetone molecules, of which one is located on a 2-fold rotation axis. Both solvent molecules are disordered and because no reasonable split model was found the data were corrected for disordered solvent using the Squeeze option in Platon.

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3846(1)	6211(1)	4598(1)	59(1)
C(2)	3752(1)	5806(1)	5093(1)	59(1)
C(3)	3208(2)	5862(1)	5453(1)	64(1)
C(4)	3288(2)	5394(2)	5876(1)	65(1)
C(5)	3874(1)	5044(1)	5796(1)	59(1)
N(1)	4148(1)	5304(1)	5312(1)	58(1)
C(6)	4126(1)	4518(1)	6157(1)	59(1)
C(7)	4696(1)	4167(1)	6085(1)	58(1)
C(8)	4983(2)	3675(1)	6492(1)	61(1)
C(9)	5542(2)	3479(1)	6291(1)	62(1)
C(10)	5615(1)	3837(1)	5743(1)	59(1)
N(2)	5094(1)	4253(1)	5633(1)	59(1)
C(11)	3352(1)	6726(1)	4410(1)	60(1)
C(12)	3548(2)	7371(1)	4368(1)	62(1)
C(13)	3106(2)	7854(1)	4153(1)	62(1)
C(14)	2450(2)	7683(1)	3991(1)	64(1)
C(15)	2228(1)	7043(1)	4064(1)	61(1)
C(16)	2693(1)	6568(1)	4266(1)	60(1)
C(17)	3328(2)	8544(1)	4104(1)	63(1)
C(18)	3730(2)	8827(2)	4566(2)	81(1)
C(19)	3927(2)	9476(2)	4536(2)	94(1)
C(20)	3716(2)	9840(2)	4031(2)	87(1)
C(21)	3328(2)	9558(2)	3555(2)	79(1)
C(22)	3128(2)	8913(2)	3591(2)	70(1)
C(23)	3098(2)	9947(2)	2987(3)	112(2)
C(24)	3579(2)	10425(2)	2841(2)	84(1)
N(3)	3960(2)	10800(2)	2734(2)	95(1)
C(25)	1521(1)	6876(1)	3956(1)	62(1)
C(26)	1044(2)	7339(2)	4064(1)	69(1)
C(27)	384(2)	7177(2)	3984(2)	81(1)
C(28)	193(2)	6555(2)	3813(2)	82(1)
C(29)	655(2)	6084(2)	3708(2)	76(1)
C(30)	1315(2)	6253(2)	3777(1)	68(1)
C(31)	419(2)	5403(2)	3521(2)	88(1)
C(32)	934(2)	4919(2)	3501(2)	97(1)
N(4)	1347(2)	4538(2)	3491(3)	130(2)
C(33)	3775(1)	4335(1)	6690(1)	59(1)
C(34)	3433(1)	3751(1)	6697(1)	61(1)
C(35)	3125(2)	3577(1)	7201(1)	62(1)
C(36)	3172(2)	3998(1)	7698(1)	65(1)
C(37)	3521(2)	4587(1)	7698(1)	64(1)
C(38)	3812(2)	4748(1)	7188(1)	62(1)
C(39)	3010(2)	2378(2)	6971(2)	78(1)
C(40)	2645(2)	1804(2)	6939(2)	87(1)
C(41)	2019(2)	1794(2)	7105(2)	78(1)
C(42)	1751(2)	2353(2)	7326(1)	68(1)
C(43)	2126(2)	2925(2)	7380(1)	67(1)
C(44)	2751(2)	2949(1)	7193(1)	66(1)
C(45)	1043(2)	2377(2)	7471(2)	78(1)
C(46)	852(2)	1804(2)	7803(2)	79(1)
N(5)	698(2)	1358(2)	8065(2)	101(1)

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(47)	3617(2)	5029(2)	8241(2)	77(1)
C(48)	4204(2)	5375(2)	8367(2)	86(1)
C(49)	4331(3)	5797(2)	8855(2)	105(1)
C(50)	3857(3)	5856(2)	9206(2)	102(1)
C(51)	3261(3)	5554(2)	9134(2)	95(1)
C(52)	3122(2)	5110(2)	8608(2)	90(1)
C(53)	2726(3)	5593(2)	9532(2)	114(2)
C(54)	2799(3)	6155(3)	9917(2)	126(2)
N(6)	2858(3)	6618(3)	10225(3)	169(2)

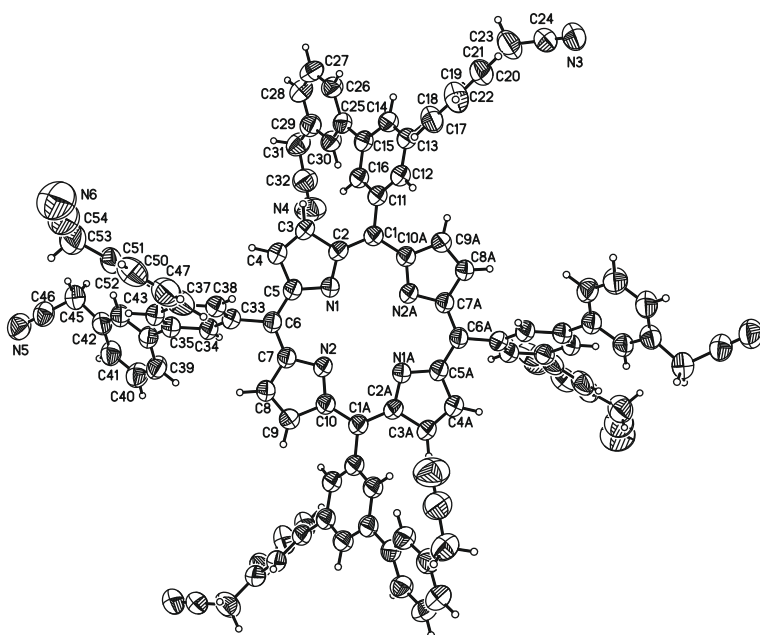




Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

C(1)-C(2)	1.409(4)	C(25)-C(26)	1.400(4)
C(1)-C(10)#1	1.411(4)	C(26)-C(27)	1.386(5)
C(1)-C(11)	1.487(4)	C(27)-C(28)	1.371(5)
C(2)-N(1)	1.366(4)	C(28)-C(29)	1.389(5)
C(2)-C(3)	1.447(4)	C(29)-C(30)	1.387(5)
C(3)-C(4)	1.340(4)	C(29)-C(31)	1.516(5)
C(4)-C(5)	1.426(4)	C(31)-C(32)	1.450(6)
C(5)-N(1)	1.377(4)	C(32)-N(4)	1.153(5)
C(5)-C(6)	1.404(4)	C(33)-C(34)	1.385(4)
C(6)-C(7)	1.395(4)	C(33)-C(38)	1.389(4)
C(6)-C(33)	1.502(4)	C(34)-C(35)	1.394(4)
C(7)-N(2)	1.375(3)	C(35)-C(36)	1.396(4)
C(7)-C(8)	1.435(4)	C(35)-C(44)	1.494(4)
C(8)-C(9)	1.338(4)	C(36)-C(37)	1.400(4)
C(9)-C(10)	1.442(4)	C(37)-C(38)	1.381(4)
C(10)-N(2)	1.367(4)	C(37)-C(47)	1.503(5)
C(10)-C(1)#1	1.411(4)	C(39)-C(40)	1.388(5)
C(11)-C(12)	1.385(4)	C(39)-C(44)	1.396(4)
C(11)-C(16)	1.392(4)	C(40)-C(41)	1.376(5)
C(12)-C(13)	1.387(4)	C(41)-C(42)	1.381(5)
C(13)-C(14)	1.397(4)	C(42)-C(43)	1.397(4)
C(13)-C(17)	1.490(4)	C(42)-C(45)	1.521(5)
C(14)-C(15)	1.400(4)	C(43)-C(44)	1.391(4)
C(15)-C(16)	1.397(4)	C(45)-C(46)	1.462(5)
C(15)-C(25)	1.483(4)	C(46)-N(5)	1.146(5)
C(17)-C(18)	1.372(5)	C(47)-C(52)	1.383(5)
C(17)-C(22)	1.391(4)	C(47)-C(48)	1.397(6)
C(18)-C(19)	1.390(5)	C(48)-C(49)	1.388(6)
C(19)-C(20)	1.377(6)	C(49)-C(50)	1.317(7)
C(20)-C(21)	1.377(6)	C(50)-C(51)	1.363(7)
C(21)-C(22)	1.385(5)	C(51)-C(52)	1.482(6)
C(21)-C(23)	1.522(5)	C(51)-C(53)	1.488(6)
C(23)-C(24)	1.452(5)	C(53)-C(54)	1.432(7)
C(24)-N(3)	1.138(5)	C(54)-N(6)	1.167(7)
C(25)-C(30)	1.388(4)		

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

C(2)-C(1)-C(10)#1	124.4(3)	C(30)-C(25)-C(26)	118.3(3)
C(2)-C(1)-C(11)	119.1(2)	C(30)-C(25)-C(15)	121.2(3)
C(10)#1-C(1)-C(11)	116.5(2)	C(26)-C(25)-C(15)	120.4(3)
N(1)-C(2)-C(1)	126.3(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)
N(1)-C(2)-C(3)	109.0(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	124.6(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	107.0(3)	C(30)-C(29)-C(28)	119.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.0(3)	C(30)-C(29)-C(31)	122.3(3)
N(1)-C(5)-C(6)	125.8(2)	C(28)-C(29)-C(31)	118.7(3)
N(1)-C(5)-C(4)	109.1(2)	C(29)-C(30)-C(25)	121.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	125.1(3)	C(32)-C(31)-C(29)	115.1(3)
C(2)-N(1)-C(5)	106.9(2)	N(4)-C(32)-C(31)	179.2(6)
C(7)-C(6)-C(5)	126.0(2)	C(34)-C(33)-C(38)	119.7(3)
C(7)-C(6)-C(33)	116.3(2)	C(34)-C(33)-C(6)	120.9(3)
C(5)-C(6)-C(33)	117.6(2)	C(38)-C(33)-C(6)	119.4(3)
N(2)-C(7)-C(6)	126.1(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.4(3)
N(2)-C(7)-C(8)	108.5(2)	C(34)-C(35)-C(36)	118.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	125.3(2)	C(34)-C(35)-C(44)	119.1(3)
C(9)-C(8)-C(7)	107.7(2)	C(36)-C(35)-C(44)	121.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)	107.8(3)	C(35)-C(36)-C(37)	121.3(3)
N(2)-C(10)-C(1)#1	126.1(3)	C(38)-C(37)-C(36)	118.2(3)
N(2)-C(10)-C(9)	108.3(2)	C(38)-C(37)-C(47)	119.2(3)
C(1)#1-C(10)-C(9)	125.5(3)	C(36)-C(37)-C(47)	122.5(3)
C(10)-N(2)-C(7)	107.7(2)	C(37)-C(38)-C(33)	121.5(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119.0(3)	C(40)-C(39)-C(44)	120.1(3)
C(12)-C(11)-C(1)	120.0(3)	C(41)-C(40)-C(39)	120.8(3)
C(16)-C(11)-C(1)	121.0(3)	C(40)-C(41)-C(42)	120.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.2(3)	C(41)-C(42)-C(43)	119.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(3)	C(41)-C(42)-C(45)	121.9(3)
C(12)-C(13)-C(17)	120.4(3)	C(43)-C(42)-C(45)	118.9(3)
C(14)-C(13)-C(17)	120.7(3)	C(44)-C(43)-C(42)	121.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)	121.3(3)	C(43)-C(44)-C(39)	118.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	117.9(3)	C(43)-C(44)-C(35)	121.0(3)
C(16)-C(15)-C(25)	120.7(3)	C(39)-C(44)-C(35)	120.6(3)
C(14)-C(15)-C(25)	121.3(3)	C(46)-C(45)-C(42)	113.3(3)
C(11)-C(16)-C(15)	121.5(3)	N(5)-C(46)-C(45)	179.3(4)
C(18)-C(17)-C(22)	118.9(3)	C(52)-C(47)-C(48)	119.4(4)
C(18)-C(17)-C(13)	120.5(3)	C(52)-C(47)-C(37)	120.6(4)
C(22)-C(17)-C(13)	120.6(3)	C(48)-C(47)-C(37)	119.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	121.3(3)	C(49)-C(48)-C(47)	123.7(4)
C(20)-C(19)-C(18)	119.3(4)	C(50)-C(49)-C(48)	115.6(5)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)	C(49)-C(50)-C(51)	126.9(5)
C(20)-C(21)-C(22)	120.2(3)	C(50)-C(51)-C(52)	117.4(4)
C(20)-C(21)-C(23)	121.1(3)	C(50)-C(51)-C(53)	128.1(5)
C(22)-C(21)-C(23)	118.6(4)	C(52)-C(51)-C(53)	114.5(5)
C(21)-C(22)-C(17)	120.1(3)	C(47)-C(52)-C(51)	116.9(4)
C(24)-C(23)-C(21)	112.5(4)	C(54)-C(53)-C(51)	111.4(5)
N(3)-C(24)-C(23)	179.1(5)	N(6)-C(54)-C(53)	179.2(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

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

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	63(2)	54(1)	62(2)	2(1)	18(1)	4(1)
C(2)	59(2)	59(1)	62(2)	0(1)	19(1)	7(1)
C(3)	63(2)	66(2)	67(2)	4(1)	27(1)	11(1)
C(4)	64(2)	71(2)	64(2)	6(1)	22(1)	7(1)
C(5)	60(2)	62(2)	59(2)	2(1)	19(1)	2(1)
N(1)	62(1)	56(1)	59(1)	7(1)	19(1)	4(1)
C(6)	64(2)	58(1)	57(2)	3(1)	19(1)	0(1)
C(7)	63(2)	55(1)	58(2)	2(1)	19(1)	2(1)
C(8)	68(2)	61(2)	59(2)	7(1)	20(1)	5(1)
C(9)	66(2)	60(2)	60(2)	4(1)	14(1)	7(1)
C(10)	64(2)	53(1)	61(2)	2(1)	18(1)	3(1)
N(2)	61(1)	58(1)	60(1)	3(1)	22(1)	6(1)
C(11)	66(2)	60(2)	58(2)	1(1)	20(1)	7(1)
C(12)	64(2)	64(2)	59(2)	2(1)	18(1)	6(1)
C(13)	71(2)	62(2)	58(2)	2(1)	21(1)	8(1)
C(14)	74(2)	63(2)	58(2)	4(1)	19(1)	12(1)
C(15)	69(2)	66(2)	51(2)	0(1)	18(1)	6(1)
C(16)	68(2)	58(1)	56(2)	2(1)	18(1)	6(1)
C(17)	68(2)	61(2)	66(2)	3(1)	23(1)	8(1)
C(18)	108(3)	67(2)	70(2)	7(2)	22(2)	-6(2)
C(19)	123(3)	82(2)	78(2)	4(2)	20(2)	-20(2)
C(20)	100(3)	66(2)	98(3)	12(2)	27(2)	-5(2)
C(21)	69(2)	77(2)	96(3)	24(2)	26(2)	9(2)
C(22)	66(2)	69(2)	78(2)	13(2)	23(2)	4(1)
C(23)	86(3)	108(3)	138(4)	58(3)	1(2)	-11(2)
C(24)	82(2)	80(2)	92(3)	23(2)	16(2)	7(2)
N(3)	99(2)	94(2)	94(2)	24(2)	18(2)	-3(2)
C(25)	65(2)	70(2)	52(2)	3(1)	15(1)	7(1)
C(26)	72(2)	72(2)	63(2)	-2(1)	12(1)	10(1)
C(27)	68(2)	89(2)	89(2)	-8(2)	18(2)	16(2)
C(28)	65(2)	94(2)	90(2)	-7(2)	17(2)	4(2)
C(29)	74(2)	85(2)	71(2)	-1(2)	14(2)	2(2)
C(30)	68(2)	74(2)	66(2)	-1(1)	16(1)	7(1)
C(31)	73(2)	89(2)	105(3)	-13(2)	17(2)	-4(2)
C(32)	89(3)	79(2)	123(4)	-4(2)	19(2)	-3(2)
N(4)	123(3)	85(2)	182(5)	-12(3)	19(3)	12(2)
C(33)	61(2)	63(2)	56(2)	7(1)	20(1)	10(1)
C(34)	67(2)	62(2)	58(2)	2(1)	21(1)	4(1)
C(35)	68(2)	60(2)	62(2)	7(1)	20(1)	6(1)
C(36)	72(2)	67(2)	59(2)	9(1)	25(1)	9(1)
C(37)	74(2)	63(2)	57(2)	4(1)	16(1)	10(1)
C(38)	67(2)	60(2)	60(2)	4(1)	16(1)	6(1)
C(39)	87(2)	69(2)	86(2)	-2(2)	38(2)	2(2)
C(40)	107(3)	67(2)	94(3)	-9(2)	38(2)	0(2)
C(41)	88(2)	70(2)	77(2)	-3(2)	25(2)	-12(2)
C(42)	78(2)	66(2)	63(2)	4(1)	15(2)	-4(1)
C(43)	76(2)	65(2)	62(2)	4(1)	20(1)	1(1)
C(44)	72(2)	64(2)	65(2)	4(1)	22(1)	0(1)
C(45)	81(2)	81(2)	75(2)	7(2)	17(2)	-8(2)
C(46)	81(2)	76(2)	83(2)	-4(2)	22(2)	-12(2)
N(5)	108(2)	79(2)	122(3)	1(2)	43(2)	-10(2)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(47)	112(3)	65(2)	56(2)	9(1)	20(2)	19(2)
C(48)	116(3)	66(2)	72(2)	-4(2)	-10(2)	6(2)
C(49)	134(4)	94(3)	88(3)	8(2)	10(3)	16(3)
C(50)	124(4)	74(2)	104(3)	9(2)	-4(3)	-7(2)
C(51)	141(4)	92(2)	60(2)	19(2)	41(2)	34(3)
C(52)	143(3)	69(2)	64(2)	9(2)	36(2)	19(2)
C(53)	157(4)	103(3)	90(3)	-1(2)	46(3)	16(3)
C(54)	164(5)	127(4)	89(3)	-23(3)	27(3)	25(3)
N(6)	220(6)	167(5)	123(4)	-46(4)	25(4)	30(4)

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

	x	y	z	U(eq)
H(3)	2861	6172	5398	77
H(4)	3004	5311	6177	78
H(8)	4808	3517	6842	74
H(9)	5838	3161	6475	74
H(12)	3993	7485	4488	74
H(14)	2149	8007	3827	77
H(16)	2555	6128	4305	72
H(18)	3878	8575	4913	97
H(19)	4204	9666	4860	113
H(20)	3838	10287	4010	104
H(22)	2853	8723	3266	84
H(23A)	3005	9641	2643	134
H(23B)	2684	10175	3046	134
H(26)	1174	7767	4194	83
H(27)	63	7497	4047	98
H(28)	-260	6445	3766	99
H(30)	1633	5934	3699	82
H(31A)	115	5251	3808	106
H(31B)	167	5430	3116	106
H(34)	3408	3468	6357	73
H(36)	2963	3883	8043	78
H(38)	4043	5150	7177	74
H(39)	3436	2381	6842	94
H(40)	2831	1414	6801	105
H(41)	1769	1402	7068	93
H(43)	1951	3305	7547	80
H(45A)	983	2774	7715	94
H(45B)	749	2415	7089	94
H(48)	4534	5319	8105	104
H(49)	4734	6028	8932	126
H(50)	3940	6139	9544	122
H(52)	2712	4893	8527	108
H(53A)	2297	5615	9279	137
H(53B)	2730	5193	9783	137

Table 6. Hydrogen bonds [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ (DHA)
C(31)-H(31B)...N(3)#2	0.99	2.63	3.392(5)	133.3
C(53)-H(53A)...N(4)#3	0.99	2.49	3.458(8)	165.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #2:  $x-1/2, y-1/2, z$ ; #3:  $x, -y+1, z+1/2$

### 10.3.2 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (13)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges103.

Identification code	herges103	
Empirical formula	C <sub>116</sub> H <sub>88</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	1779.35	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0692(4) Å	α = 94.338(3)°
	b = 14.4045(5) Å	β = 98.615(3)°
	c = 16.8080(5) Å	γ = 96.639(3)°
Volume	2383.44(15) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.240 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.319 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	930	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.430 to 26.005°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	24058	
Independent reflections	9349 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9349 / 0 / 608	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1514	
R indices (all data)	R1 = 0.0760, wR2 = 0.1623	
Extinction coefficient	0.008(2)	
Largest diff. peak and hole	0.494 and -0.669 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl and hydroxyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with  $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$  (1.5 for methyl and hydroxyl H atoms) using a riding model. The asymmetric unit contains an additional methanol and acetone molecule. After the final refinement there was some small residual electron density indicating for disordered solvent molecules. Because no reasonable split model was found, the data were corrected using Squeeze in Platon. The phthalocyanaine molecule is located on a center of inversion but the Zn cation is not. Therefore, it is disordered due to symmetry above and below the N<sub>4</sub> plane. This disorder remain constant if the structure is refined in space group P1.

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	4713(1)	9938(1)	4880(1)	30(1)
N(1)	5861(2)	10582(1)	4084(1)	31(1)
N(2)	5622(2)	8757(1)	4687(1)	32(1)
C(1)	5874(2)	11494(2)	3895(1)	30(1)
C(2)	6561(2)	11626(2)	3212(2)	34(1)
C(3)	6929(3)	10784(2)	2981(2)	35(1)
C(4)	6488(2)	10133(2)	3529(1)	30(1)
C(5)	6634(2)	9171(2)	3486(1)	31(1)
C(6)	6248(2)	8549(2)	4037(1)	31(1)
C(7)	6484(3)	7582(2)	4009(2)	35(1)
C(8)	5989(3)	7211(2)	4636(2)	35(1)
C(9)	5434(2)	7944(2)	5055(1)	31(1)
C(10)	4743(2)	7819(2)	5711(1)	31(1)
C(11)	7145(2)	8743(2)	2769(1)	31(1)
C(12)	6253(2)	8101(2)	2226(1)	32(1)
C(13)	6653(2)	7655(2)	1551(1)	31(1)
C(14)	7993(2)	7869(2)	1429(1)	33(1)
C(15)	8909(2)	8511(2)	1962(1)	33(1)
C(16)	8475(2)	8946(2)	2633(1)	33(1)
C(17)	5663(2)	6986(2)	977(1)	33(1)
C(18)	4708(3)	6361(2)	1253(2)	38(1)
C(19)	3758(3)	5762(2)	715(2)	42(1)
C(20)	3741(3)	5769(2)	-108(2)	41(1)
C(21)	4686(3)	6384(2)	-397(2)	38(1)
C(22)	5639(2)	6985(2)	146(2)	36(1)
C(23)	4732(3)	6401(3)	-1292(2)	52(1)
N(3)	2375(3)	6048(3)	-2178(2)	77(1)
C(24)	3418(3)	6206(2)	-1790(2)	46(1)
C(25)	10335(2)	8725(2)	1824(1)	34(1)
C(26)	10998(3)	8034(2)	1489(2)	39(1)
C(27)	12340(3)	8234(2)	1381(2)	49(1)
C(28)	13032(3)	9126(2)	1598(2)	52(1)
C(29)	12386(3)	9822(2)	1920(2)	48(1)
C(30)	11043(3)	9620(2)	2035(2)	41(1)
C(31)	13113(3)	10816(3)	2145(3)	68(1)
C(32)	12612(4)	11453(2)	1586(3)	69(1)
N(4)	12199(4)	11949(2)	1134(3)	93(1)
C(33)	4628(2)	6853(2)	5993(1)	30(1)
C(34)	3453(2)	6231(2)	5727(1)	32(1)
C(35)	3322(2)	5321(2)	5967(1)	31(1)
C(36)	4411(2)	5046(2)	6471(1)	31(1)
C(37)	5620(2)	5637(2)	6714(1)	31(1)
C(38)	5706(2)	6556(2)	6484(1)	31(1)
C(39)	2092(2)	4644(2)	5674(1)	32(1)
C(40)	1472(2)	4110(2)	6206(2)	35(1)
C(41)	401(3)	3412(2)	5907(2)	40(1)
C(42)	-59(3)	3245(2)	5087(2)	40(1)
C(43)	517(2)	3800(2)	4552(2)	36(1)
C(44)	1580(2)	4494(2)	4849(2)	34(1)
C(45)	-23(3)	3648(2)	3651(2)	44(1)
C(46)	299(3)	2769(2)	3275(2)	49(1)

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(5)	560(4)	2088(2)	2981(2)	72(1)
C(47)	6810(2)	5288(2)	7179(1)	31(1)
C(48)	7069(3)	4366(2)	7001(2)	35(1)
C(49)	8198(3)	4046(2)	7416(2)	42(1)
C(50)	9074(3)	4625(2)	8008(2)	42(1)
C(51)	8824(2)	5538(2)	8191(2)	37(1)
C(52)	7698(2)	5863(2)	7776(1)	33(1)
C(53)	9758(3)	6174(2)	8855(2)	46(1)
C(54)	9348(3)	6072(2)	9647(2)	43(1)
N(6)	9009(3)	5979(2)	10256(2)	54(1)
O(1)	2885(4)	9488(2)	4057(2)	99(1)
C(61)	2557(6)	8526(3)	3755(4)	120(2)
O(71)	5698(4)	1144(3)	995(2)	112(1)
C(71)	6763(5)	897(3)	818(2)	78(1)
C(72)	6874(6)	-52(3)	556(4)	106(2)
C(73)	7978(6)	1599(4)	913(4)	113(2)



Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Zn(1)-N(2)#1	2.046(2)	Zn(1)-N(1)#1	2.080(2)
Zn(1)-N(2)	2.050(2)	Zn(1)-N(1)	2.095(2)
Zn(1)-O(1)	2.132(3)		
N(2)#1-Zn(1)-N(2)	161.69(3)	N(1)#1-Zn(1)-N(1)	162.05(3)
N(2)#1-Zn(1)-N(1)#1	88.73(8)	N(2)#1-Zn(1)-O(1)	101.45(11)
N(2)-Zn(1)-N(1)#1	88.86(8)	N(2)-Zn(1)-O(1)	96.85(11)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)	79.65(18)	N(1)#1-Zn(1)-O(1)	99.01(12)
N(2)#1-Zn(1)-N(1)	88.52(8)	N(1)-Zn(1)-O(1)	98.93(12)
N(2)-Zn(1)-N(1)	88.21(8)		
N(1)-C(4)	1.367(3)	C(27)-C(28)	1.383(4)
N(1)-C(1)	1.373(3)	C(28)-C(29)	1.378(4)
N(2)-C(6)	1.372(3)	C(29)-C(30)	1.394(4)
N(2)-C(9)	1.373(3)	C(29)-C(31)	1.523(4)
C(1)-C(10)#1	1.404(3)	C(31)-C(32)	1.441(6)
C(1)-C(2)	1.440(3)	C(32)-N(4)	1.146(6)
C(2)-C(3)	1.354(3)	C(33)-C(38)	1.392(3)
C(3)-C(4)	1.443(3)	C(33)-C(34)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.408(3)	C(34)-C(35)	1.398(3)
C(5)-C(6)	1.401(3)	C(35)-C(36)	1.397(3)
C(5)-C(11)	1.498(3)	C(35)-C(39)	1.481(3)
C(6)-C(7)	1.438(3)	C(36)-C(37)	1.390(3)
C(7)-C(8)	1.350(3)	C(37)-C(38)	1.404(3)
C(8)-C(9)	1.437(3)	C(37)-C(47)	1.490(3)
C(9)-C(10)	1.402(3)	C(39)-C(40)	1.392(3)
C(10)-C(1)#1	1.404(3)	C(39)-C(44)	1.396(3)
C(10)-C(33)	1.499(3)	C(40)-C(41)	1.391(4)
C(11)-C(12)	1.389(3)	C(41)-C(42)	1.379(4)
C(11)-C(16)	1.393(3)	C(42)-C(43)	1.393(4)
C(12)-C(13)	1.396(3)	C(43)-C(44)	1.382(3)
C(13)-C(14)	1.397(3)	C(43)-C(45)	1.521(4)
C(13)-C(17)	1.485(3)	C(45)-C(46)	1.464(4)
C(14)-C(15)	1.393(3)	C(46)-N(5)	1.139(4)
C(15)-C(16)	1.401(3)	C(47)-C(52)	1.388(3)
C(15)-C(25)	1.489(3)	C(47)-C(48)	1.402(3)
C(17)-C(22)	1.393(3)	C(48)-C(49)	1.386(4)
C(17)-C(18)	1.395(3)	C(49)-C(50)	1.381(4)
C(18)-C(19)	1.382(4)	C(50)-C(51)	1.388(4)
C(19)-C(20)	1.381(4)	C(51)-C(52)	1.388(3)
C(20)-C(21)	1.391(4)	C(51)-C(53)	1.516(4)
C(21)-C(22)	1.390(4)	C(53)-C(54)	1.464(4)
C(21)-C(23)	1.514(4)	C(54)-N(6)	1.138(4)
C(23)-C(24)	1.442(4)	O(1)-C(61)	1.424(5)
N(3)-C(24)	1.138(4)	O(71)-C(71)	1.238(5)
C(25)-C(26)	1.391(3)	C(71)-C(72)	1.426(7)
C(25)-C(30)	1.393(4)	C(71)-C(73)	1.475(7)
C(26)-C(27)	1.391(4)		

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

C(4)-N(1)-C(1)	106.48(18)	C(30)-C(25)-C(15)	120.8(2)
C(6)-N(2)-C(9)	106.56(18)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(3)
N(1)-C(1)-C(10)#1	124.9(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.83(19)	C(29)-C(28)-C(27)	119.8(3)
C(10)#1-C(1)-C(2)	125.2(2)	C(28)-C(29)-C(30)	119.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	106.9(2)	C(28)-C(29)-C(31)	120.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)	107.0(2)	C(30)-C(29)-C(31)	119.4(3)
N(1)-C(4)-C(5)	124.7(2)	C(25)-C(30)-C(29)	121.2(3)
N(1)-C(4)-C(3)	109.76(19)	C(32)-C(31)-C(29)	111.5(3)
C(5)-C(4)-C(3)	125.5(2)	N(4)-C(32)-C(31)	178.9(4)
C(6)-C(5)-C(4)	125.2(2)	C(38)-C(33)-C(34)	119.5(2)
C(6)-C(5)-C(11)	115.97(19)	C(38)-C(33)-C(10)	120.8(2)
C(4)-C(5)-C(11)	118.6(2)	C(34)-C(33)-C(10)	119.6(2)
N(2)-C(6)-C(5)	126.3(2)	C(33)-C(34)-C(35)	121.0(2)
N(2)-C(6)-C(7)	109.4(2)	C(36)-C(35)-C(34)	118.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	124.2(2)	C(36)-C(35)-C(39)	120.1(2)
C(8)-C(7)-C(6)	107.4(2)	C(34)-C(35)-C(39)	121.6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	107.0(2)	C(37)-C(36)-C(35)	121.9(2)
N(2)-C(9)-C(10)	126.0(2)	C(36)-C(37)-C(38)	118.5(2)
N(2)-C(9)-C(8)	109.6(2)	C(36)-C(37)-C(47)	120.5(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.3(2)	C(38)-C(37)-C(47)	121.0(2)
C(9)-C(10)-C(1)#1	125.7(2)	C(33)-C(38)-C(37)	120.7(2)
C(9)-C(10)-C(33)	116.28(19)	C(40)-C(39)-C(44)	118.9(2)
C(1)#1-C(10)-C(33)	118.0(2)	C(40)-C(39)-C(35)	120.9(2)
C(12)-C(11)-C(16)	118.9(2)	C(44)-C(39)-C(35)	120.1(2)
C(12)-C(11)-C(5)	118.1(2)	C(41)-C(40)-C(39)	119.9(2)
C(16)-C(11)-C(5)	123.0(2)	C(42)-C(41)-C(40)	120.6(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.8(2)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0(2)
C(12)-C(13)-C(14)	118.2(2)	C(44)-C(43)-C(42)	119.4(2)
C(12)-C(13)-C(17)	120.2(2)	C(44)-C(43)-C(45)	120.3(2)
C(14)-C(13)-C(17)	121.6(2)	C(42)-C(43)-C(45)	120.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.2(2)	C(43)-C(44)-C(39)	121.2(2)
C(14)-C(15)-C(16)	119.1(2)	C(46)-C(45)-C(43)	112.6(2)
C(14)-C(15)-C(25)	120.4(2)	N(5)-C(46)-C(45)	179.4(3)
C(16)-C(15)-C(25)	120.5(2)	C(52)-C(47)-C(48)	118.7(2)
C(11)-C(16)-C(15)	120.7(2)	C(52)-C(47)-C(37)	121.6(2)
C(22)-C(17)-C(18)	118.3(2)	C(48)-C(47)-C(37)	119.7(2)
C(22)-C(17)-C(13)	120.7(2)	C(49)-C(48)-C(47)	120.0(2)
C(18)-C(17)-C(13)	121.0(2)	C(50)-C(49)-C(48)	120.8(2)
C(19)-C(18)-C(17)	120.8(2)	C(49)-C(50)-C(51)	119.7(2)
C(20)-C(19)-C(18)	120.4(2)	C(52)-C(51)-C(50)	119.8(2)
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(2)	C(52)-C(51)-C(53)	119.9(2)
C(22)-C(21)-C(20)	119.6(2)	C(50)-C(51)-C(53)	120.3(2)
C(22)-C(21)-C(23)	118.6(2)	C(51)-C(52)-C(47)	121.1(2)
C(20)-C(21)-C(23)	121.8(2)	C(54)-C(53)-C(51)	111.8(2)
C(21)-C(22)-C(17)	121.1(2)	N(6)-C(54)-C(53)	178.6(3)
C(24)-C(23)-C(21)	113.6(2)	C(61)-O(1)-Zn(1)	119.9(3)
N(3)-C(24)-C(23)	179.4(4)	O(71)-C(71)-C(72)	122.4(5)
C(26)-C(25)-C(30)	118.3(2)	O(71)-C(71)-C(73)	119.0(5)
C(26)-C(25)-C(15)	120.9(2)	C(72)-C(71)-C(73)	118.6(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1

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

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Zn(1)	39(1)	22(1)	31(1)	3(1)	11(1)	4(1)
N(1)	38(1)	24(1)	31(1)	3(1)	8(1)	3(1)
N(2)	41(1)	26(1)	32(1)	4(1)	11(1)	5(1)
C(1)	33(1)	26(1)	31(1)	4(1)	5(1)	0(1)
C(2)	41(1)	29(1)	35(1)	7(1)	10(1)	1(1)
C(3)	41(1)	32(1)	33(1)	4(1)	11(1)	2(1)
C(4)	34(1)	27(1)	30(1)	2(1)	8(1)	2(1)
C(5)	34(1)	29(1)	29(1)	1(1)	6(1)	4(1)
C(6)	36(1)	28(1)	31(1)	0(1)	8(1)	5(1)
C(7)	44(1)	28(1)	35(1)	2(1)	10(1)	7(1)
C(8)	44(1)	26(1)	37(1)	4(1)	8(1)	7(1)
C(9)	37(1)	23(1)	33(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C(10)	35(1)	25(1)	32(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(11)	38(1)	28(1)	29(1)	2(1)	8(1)	4(1)
C(12)	34(1)	31(1)	32(1)	4(1)	8(1)	2(1)
C(13)	34(1)	28(1)	31(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(14)	34(1)	32(1)	32(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(15)	35(1)	31(1)	32(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(16)	36(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(17)	32(1)	34(1)	34(1)	1(1)	8(1)	3(1)
C(18)	40(1)	39(1)	33(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C(19)	40(1)	40(1)	43(1)	3(1)	9(1)	-7(1)
C(20)	38(1)	43(1)	40(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
C(21)	35(1)	45(1)	33(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(22)	33(1)	40(1)	35(1)	3(1)	7(1)	-2(1)
C(23)	42(2)	76(2)	34(1)	0(1)	5(1)	-10(1)
N(3)	51(2)	135(3)	41(1)	3(2)	0(1)	6(2)
C(24)	46(2)	59(2)	34(1)	1(1)	7(1)	3(1)
C(25)	32(1)	36(1)	32(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(26)	37(1)	36(1)	44(1)	2(1)	8(1)	4(1)
C(27)	40(1)	54(2)	57(2)	4(1)	14(1)	14(1)
C(28)	31(1)	60(2)	65(2)	9(2)	10(1)	3(1)
C(29)	36(1)	47(2)	57(2)	2(1)	4(1)	-6(1)
C(30)	35(1)	39(1)	46(2)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(31)	43(2)	59(2)	95(3)	-10(2)	13(2)	-15(2)
C(32)	73(2)	42(2)	96(3)	-6(2)	45(2)	-12(2)
N(4)	124(3)	47(2)	119(3)	10(2)	64(3)	-1(2)
C(33)	36(1)	26(1)	30(1)	4(1)	9(1)	3(1)
C(34)	35(1)	28(1)	34(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(35)	33(1)	28(1)	31(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(36)	36(1)	25(1)	31(1)	6(1)	6(1)	2(1)
C(37)	34(1)	28(1)	29(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(38)	33(1)	27(1)	33(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(39)	32(1)	26(1)	36(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(40)	35(1)	33(1)	36(1)	6(1)	4(1)	2(1)
C(41)	37(1)	38(1)	44(1)	9(1)	9(1)	-2(1)
C(42)	32(1)	36(1)	48(2)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(43)	33(1)	35(1)	39(1)	1(1)	4(1)	4(1)
C(44)	33(1)	33(1)	37(1)	6(1)	7(1)	4(1)
C(45)	40(1)	50(2)	40(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(46)	47(2)	54(2)	41(2)	-1(1)	9(1)	-8(1)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(5)	91(2)	59(2)	64(2)	-12(1)	24(2)	1(2)
C(47)	32(1)	31(1)	31(1)	7(1)	9(1)	2(1)
C(48)	39(1)	33(1)	33(1)	6(1)	4(1)	4(1)
C(49)	46(1)	39(1)	43(1)	10(1)	7(1)	12(1)
C(50)	38(1)	50(2)	42(1)	13(1)	5(1)	11(1)
C(51)	34(1)	45(1)	32(1)	9(1)	6(1)	0(1)
C(52)	34(1)	32(1)	33(1)	6(1)	8(1)	1(1)
C(53)	36(1)	53(2)	44(2)	5(1)	0(1)	-5(1)
C(54)	40(1)	43(1)	41(2)	-5(1)	-5(1)	2(1)
N(6)	60(2)	60(2)	41(1)	-4(1)	3(1)	4(1)
O(1)	104(2)	89(2)	99(2)	1(2)	3(2)	13(2)
C(61)	113(4)	65(3)	149(5)	7(3)	-56(4)	-24(3)
O(71)	93(2)	138(3)	103(3)	10(2)	13(2)	13(2)
C(71)	87(3)	88(3)	55(2)	15(2)	0(2)	4(2)
C(72)	121(4)	74(3)	113(4)	21(3)	-17(3)	10(3)
C(73)	120(4)	100(4)	111(4)	-3(3)	33(3)	-28(3)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6725	12194	2970	41
H(3)	7391	10648	2542	41
H(7)	6909	7263	3621	42
H(8)	6006	6585	4773	42
H(12)	5346	7962	2316	38
H(14)	8284	7571	973	39
H(16)	9093	9385	3000	39
H(18)	4710	6349	1817	45
H(19)	3114	5341	912	50
H(20)	3085	5356	-475	50
H(22)	6286	7404	-53	43
H(23A)	5161	7027	-1390	63
H(23B)	5308	5931	-1457	63
H(26)	10530	7420	1332	47
H(27)	12785	7755	1156	59
H(28)	13950	9257	1526	62
H(30)	10604	10102	2260	49
H(31A)	12984	11036	2697	82
H(31B)	14096	10812	2146	82
H(34)	2730	6428	5376	39
H(36)	4323	4437	6654	37
H(38)	6508	6980	6667	38
H(40)	1781	4221	6771	42
H(41)	-19	3049	6271	48
H(42)	-768	2751	4887	48
H(44)	1970	4875	4485	41
H(45A)	-1019	3642	3568	53
H(45B)	368	4179	3383	53

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

	x	y	z	U(eq)
H(48)	6472	3960	6596	42
H(49)	8370	3421	7291	50
H(50)	9844	4399	8290	51
H(52)	7533	6489	7903	40
H(53A)	10694	6020	8872	55
H(53B)	9752	6834	8732	55
H(10I)	2309	9839	4159	149
H(61A)	2480	8141	4207	180
H(61B)	3271	8335	3466	180
H(61C)	1692	8440	3385	180
H(72A)	6954	-421	1024	159
H(72B)	7679	-72	295	159
H(72C)	6066	-316	170	159
H(73A)	7710	2231	949	169
H(73B)	8445	1514	446	169
H(73C)	8588	1517	1408	169

Table 6. Hydrogen bonds [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ (DHA)
C(45)-H(45A)...N(3)#2	0.99	2.62	3.253(4)	121.8
C(53)-H(53A)...N(3)#3	0.99	2.62	3.381(4)	133.6
C(72)-H(72C)...O(71)#4	0.98	2.56	3.521(7)	168.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x,-y+1,-z #3 x+1,y,z+1 #4 -x+1,-y,-z

## 10.4 NMR-Spektren

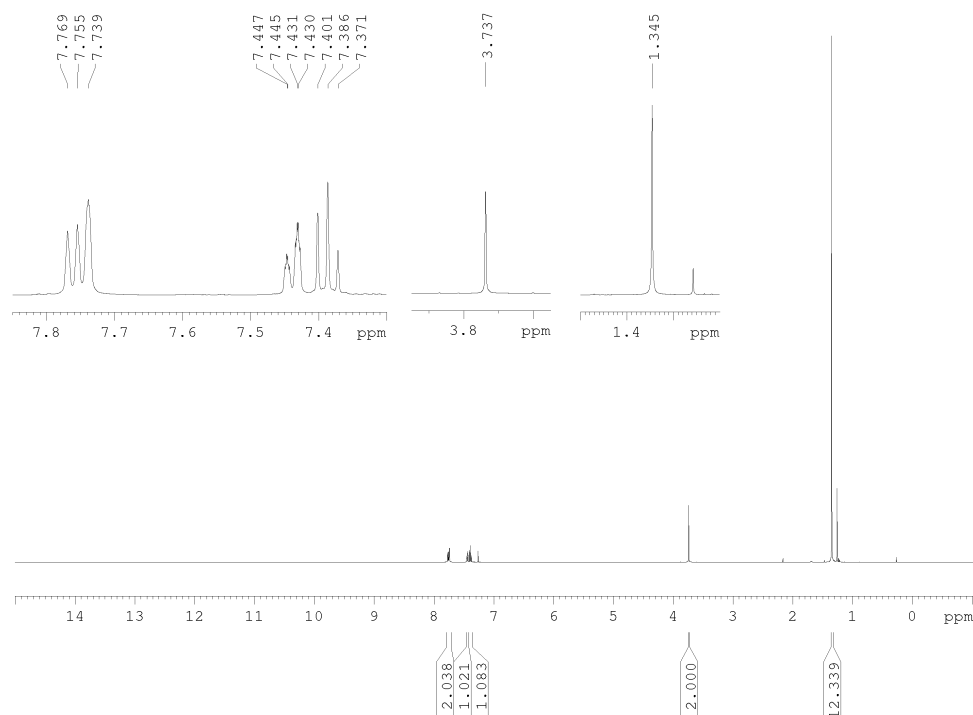


Abb. 10.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril (**6**) in Chloroform- $d_1$ .

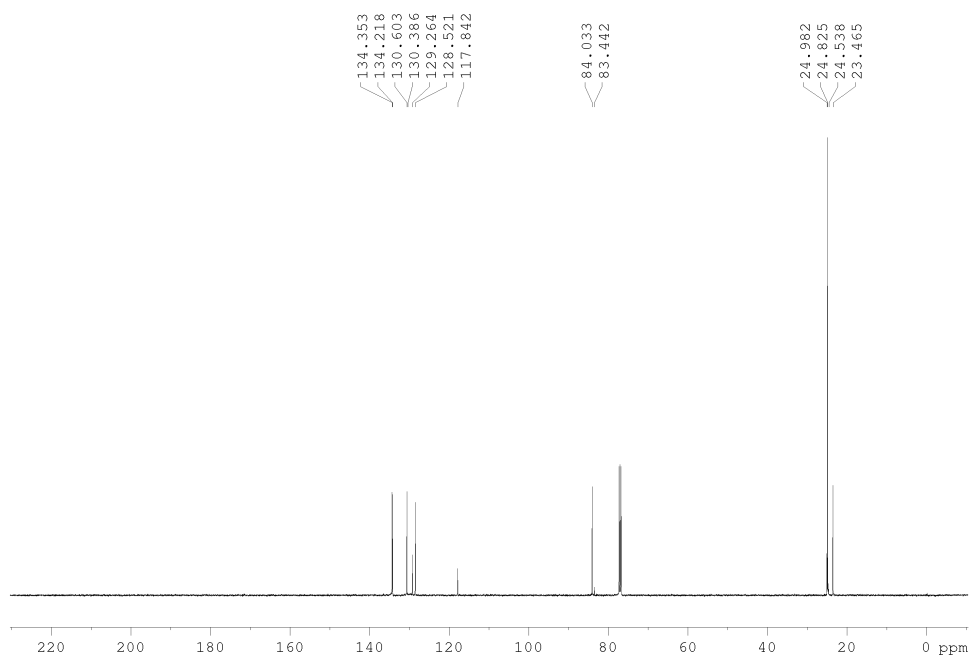
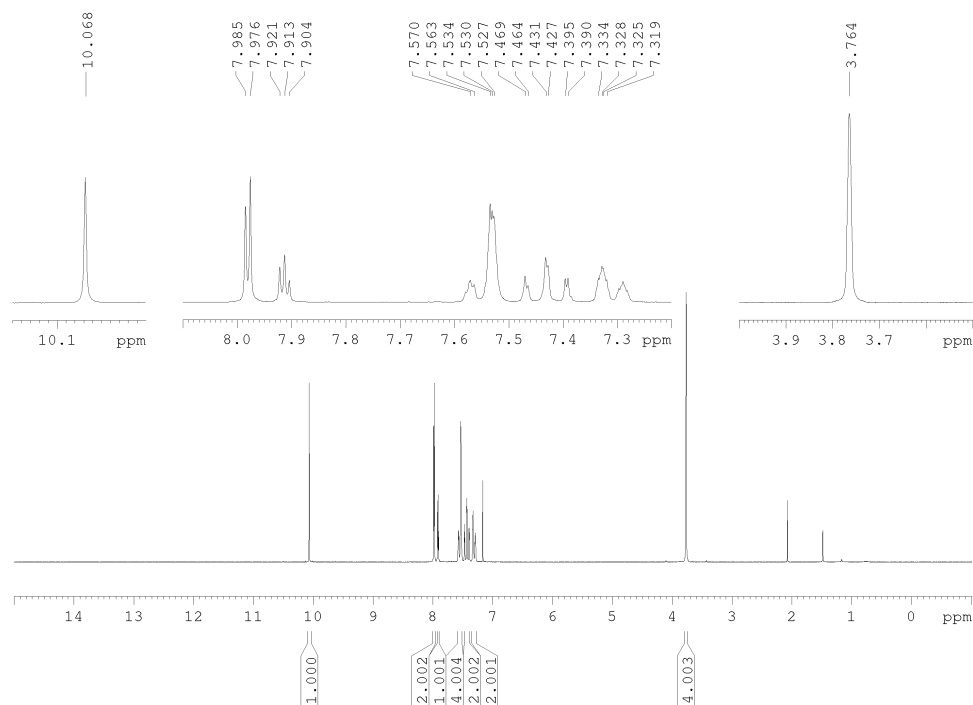
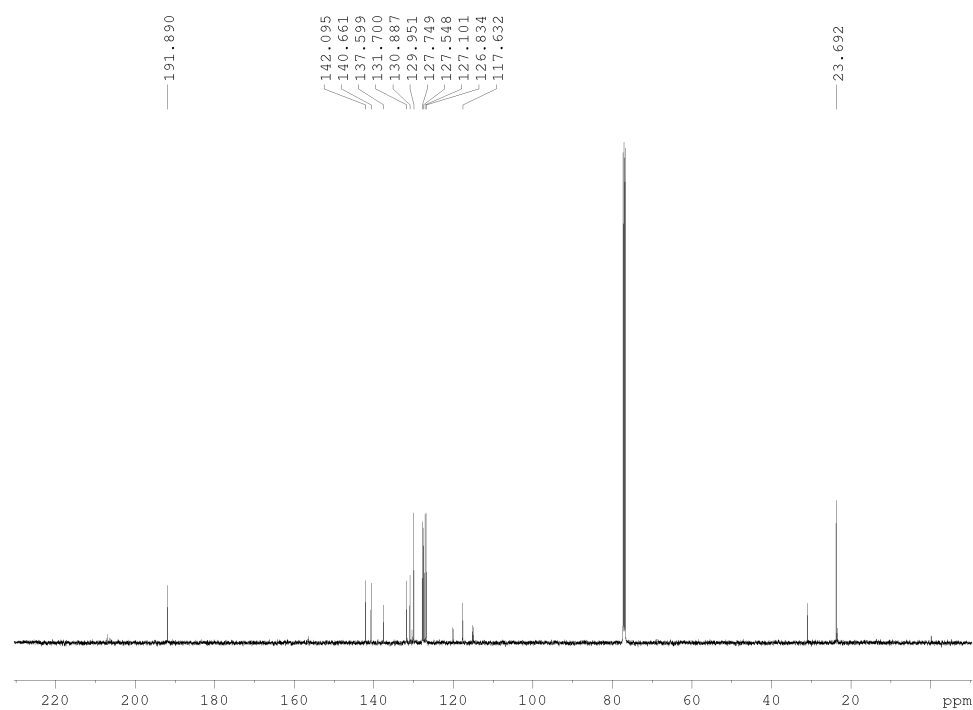


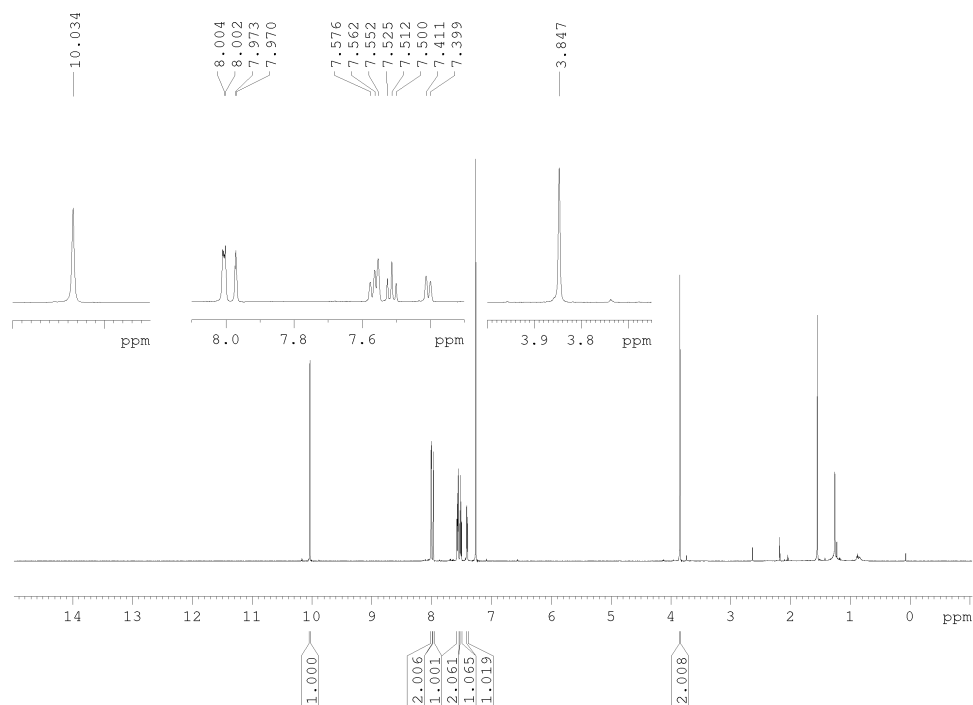
Abb. 10.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3-(Pinakolatoboryl)phenylacetonitril (**6**) in Chloroform- $d_1$ .



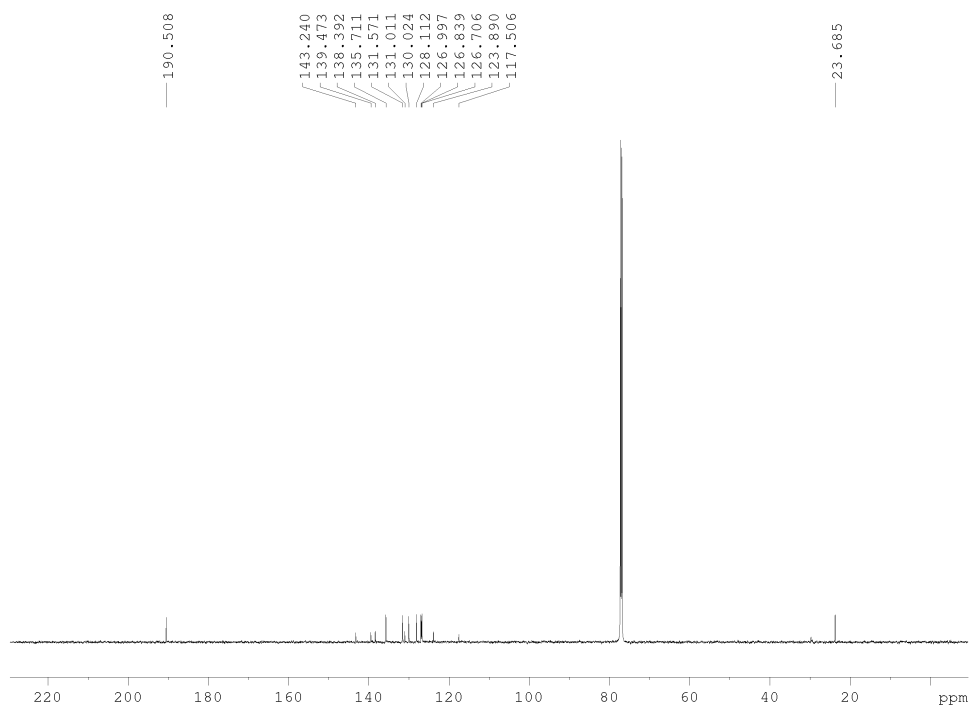
**Abb. 10.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.4:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Bis(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**7**) in Chloroform- $d_1$ .

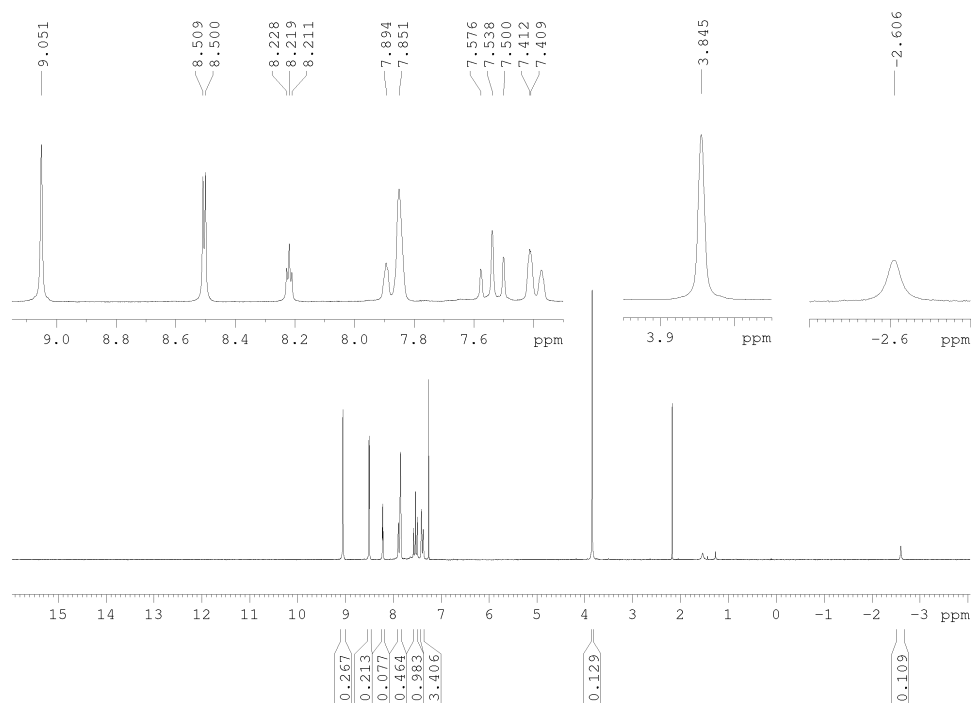


**Abb. 10.5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-Brom-5-(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**106**) in Chloroform-d<sub>1</sub>.

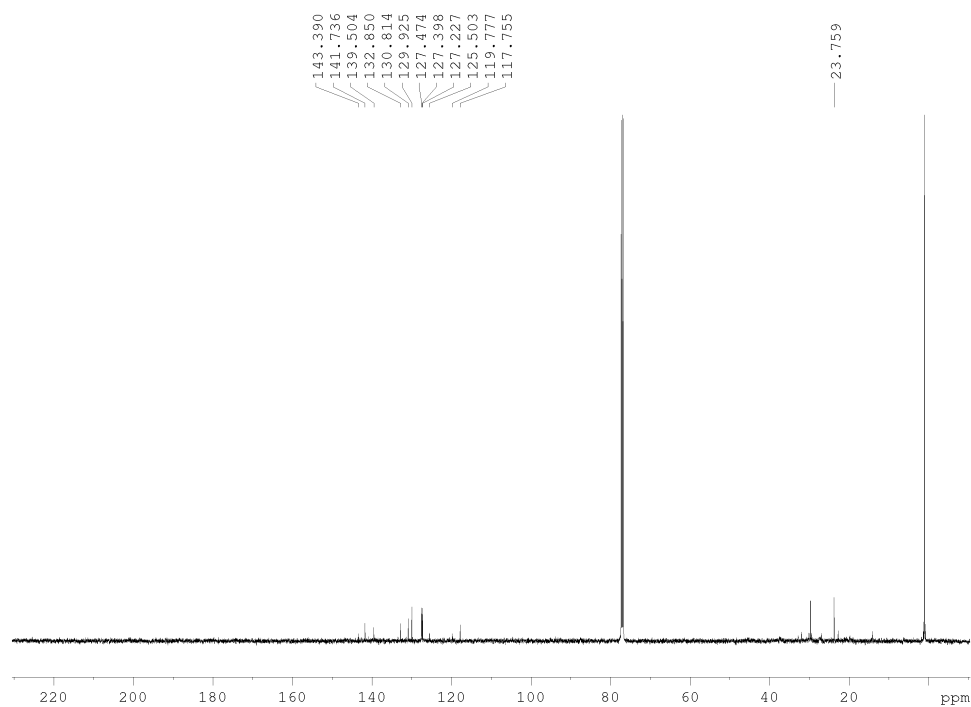


**Abb. 10.6:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3-Brom-5-(3'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**106**) in Chloroform-d<sub>1</sub>.

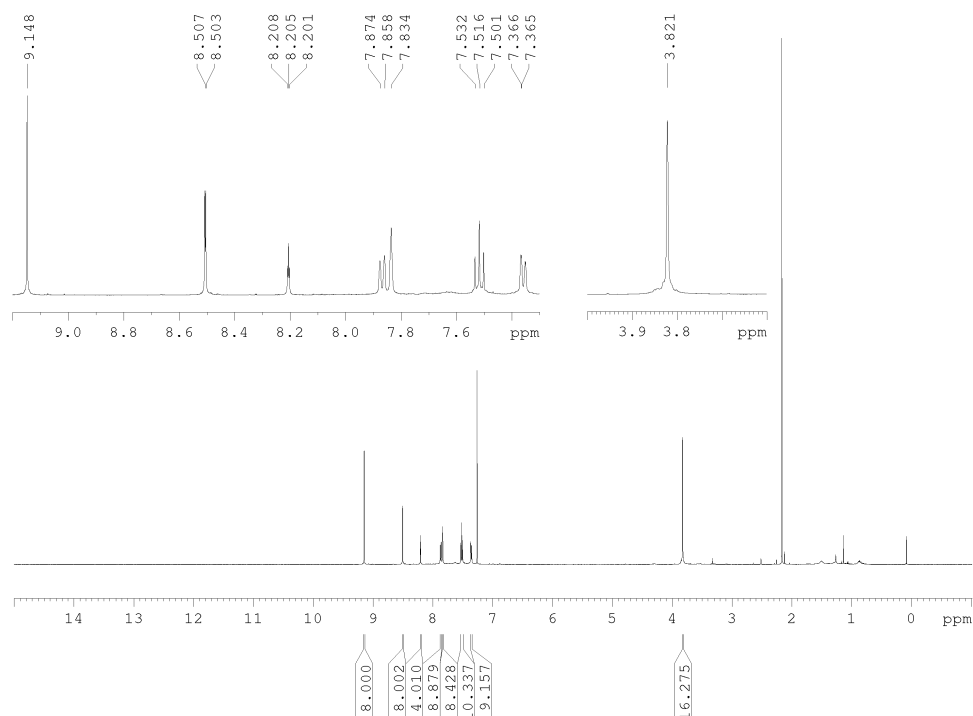




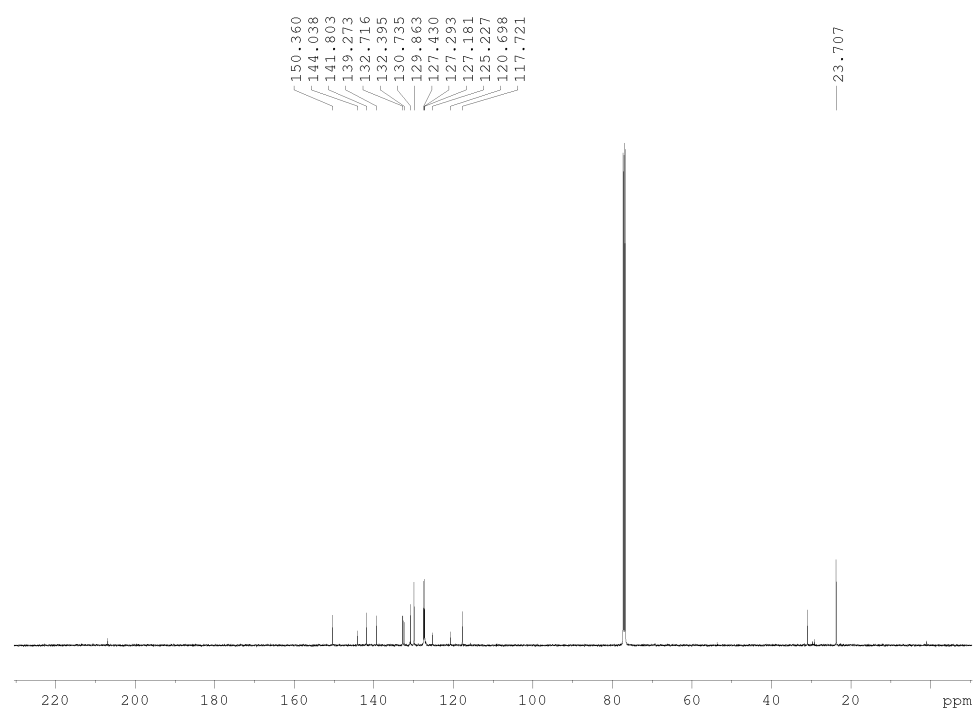
**Abb. 10.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin (**8**) in Chloroform- $d_1$ .



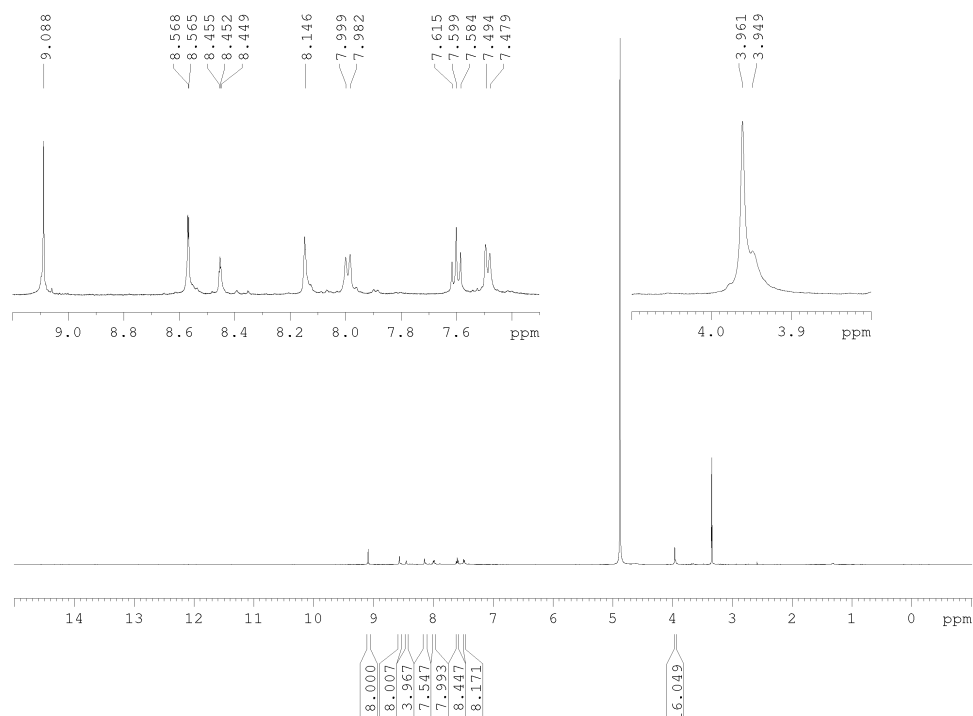
**Abb. 10.8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)porphyrin (**8**) in Chloroform- $d_1$ .



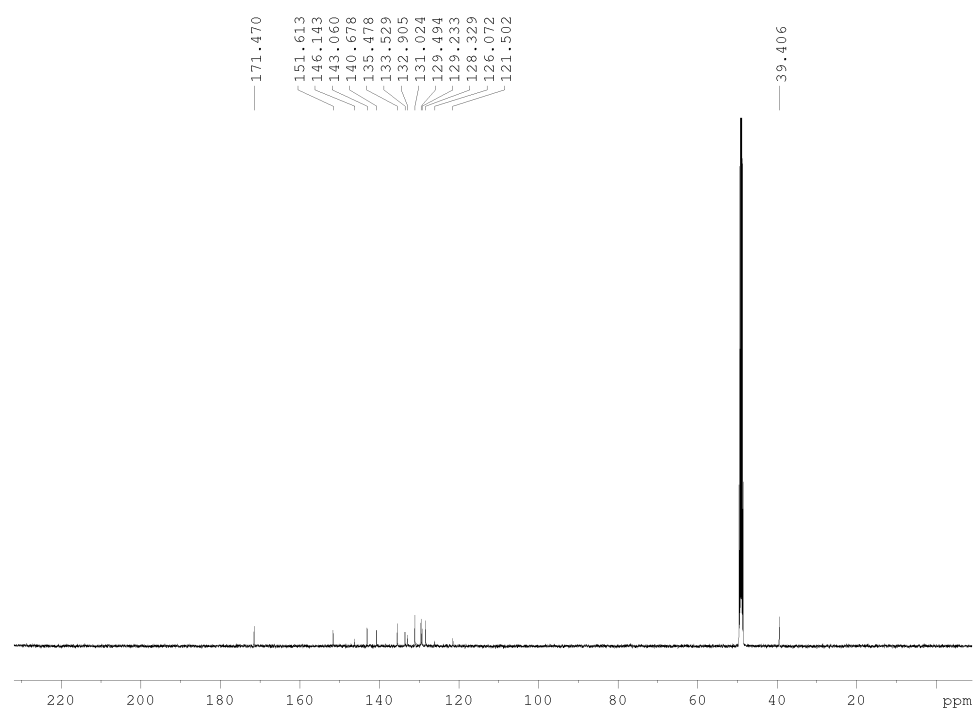
**Abb. 10.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (**13**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-cyanomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (**13**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-amidinomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (**9**) in Methanol- $\text{d}_4$ .



**Abb. 10.12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(3',5'-bis[3''-amidinomethylphenyl]phenyl)-zink(II)porphyrin (**9**) in Methanol- $\text{d}_4$ .

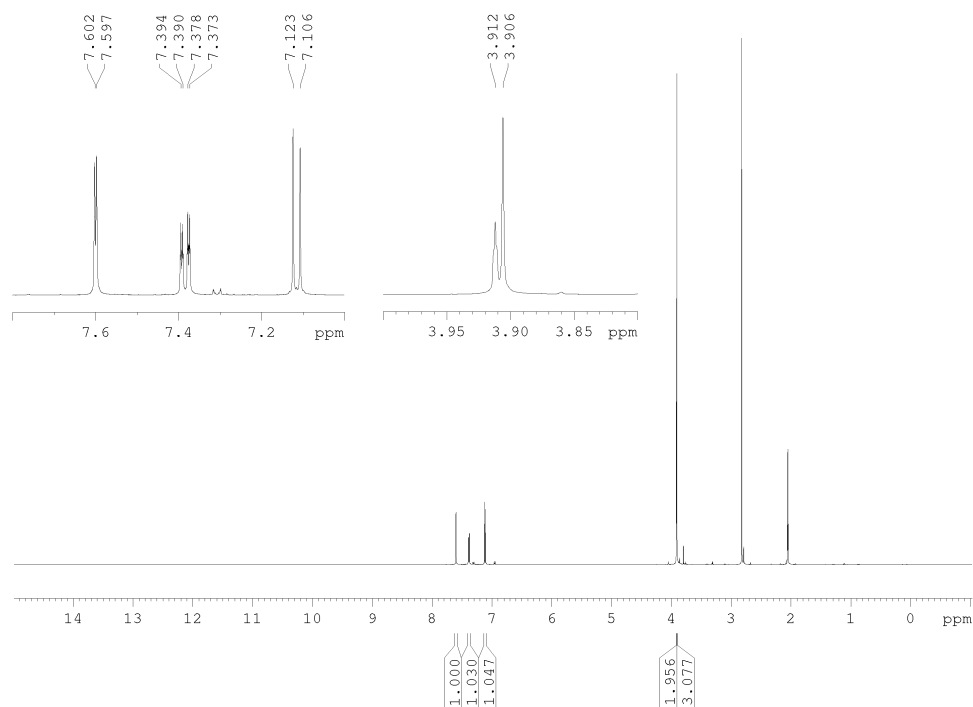


Abb. 10.13: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**) in Aceton-d<sub>6</sub>.

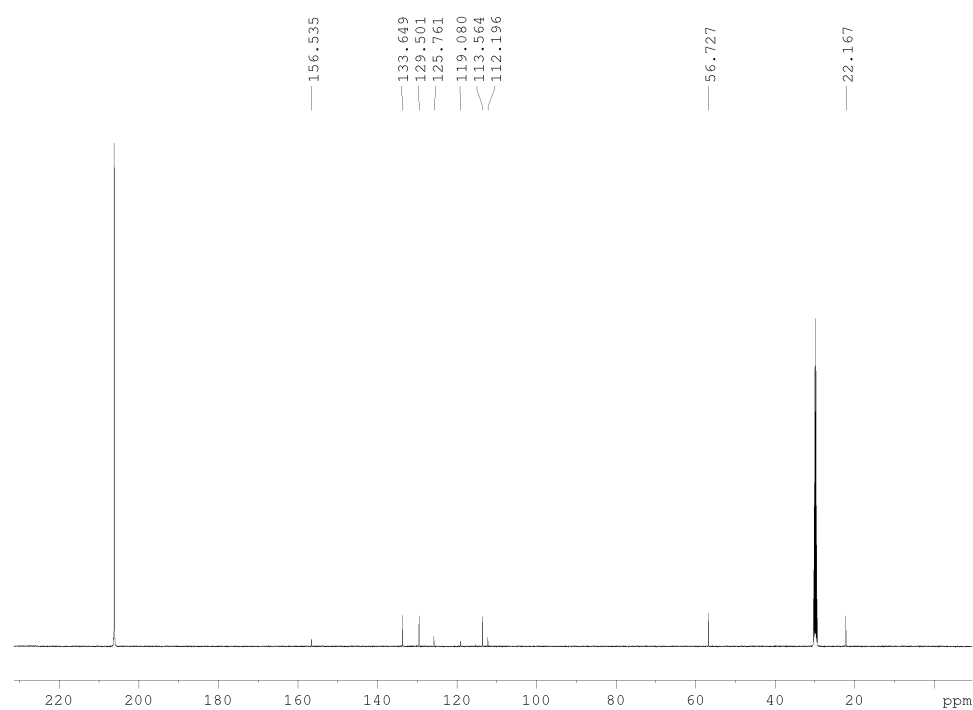
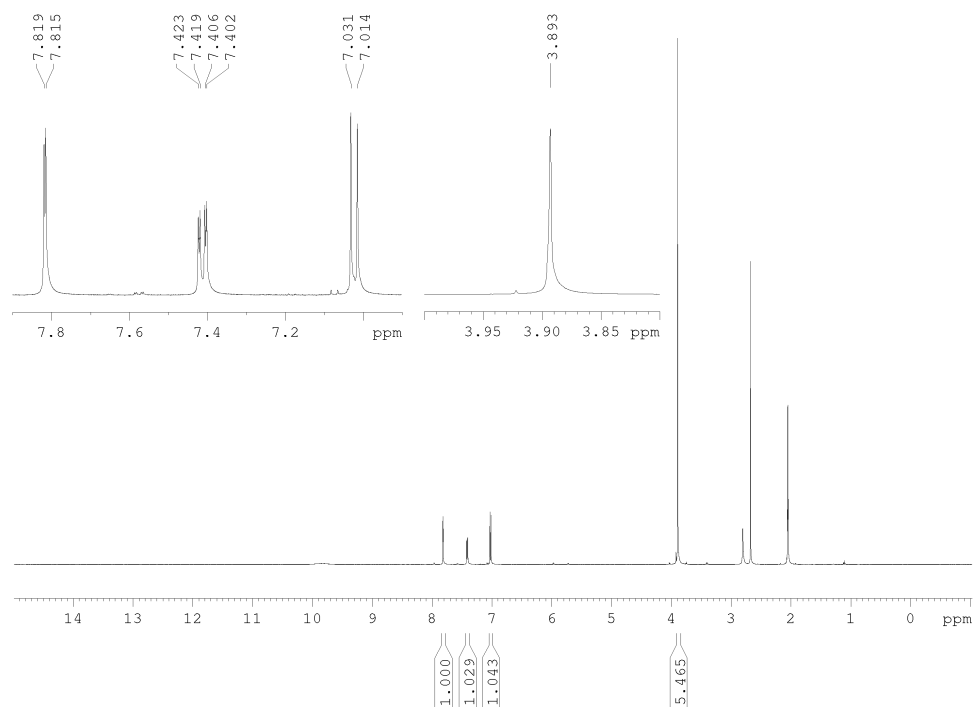
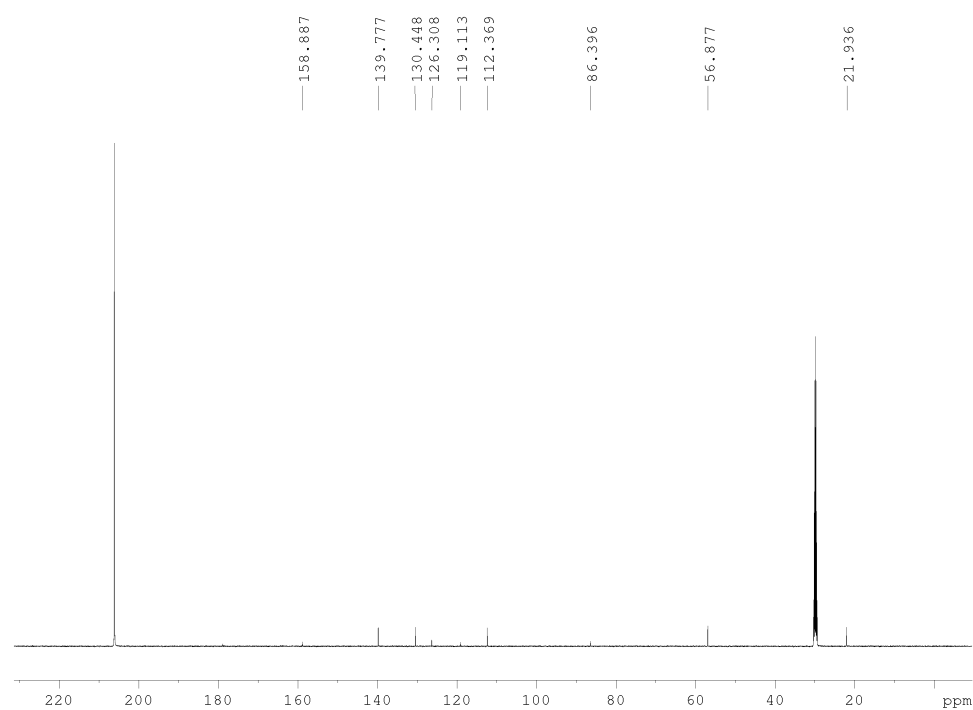


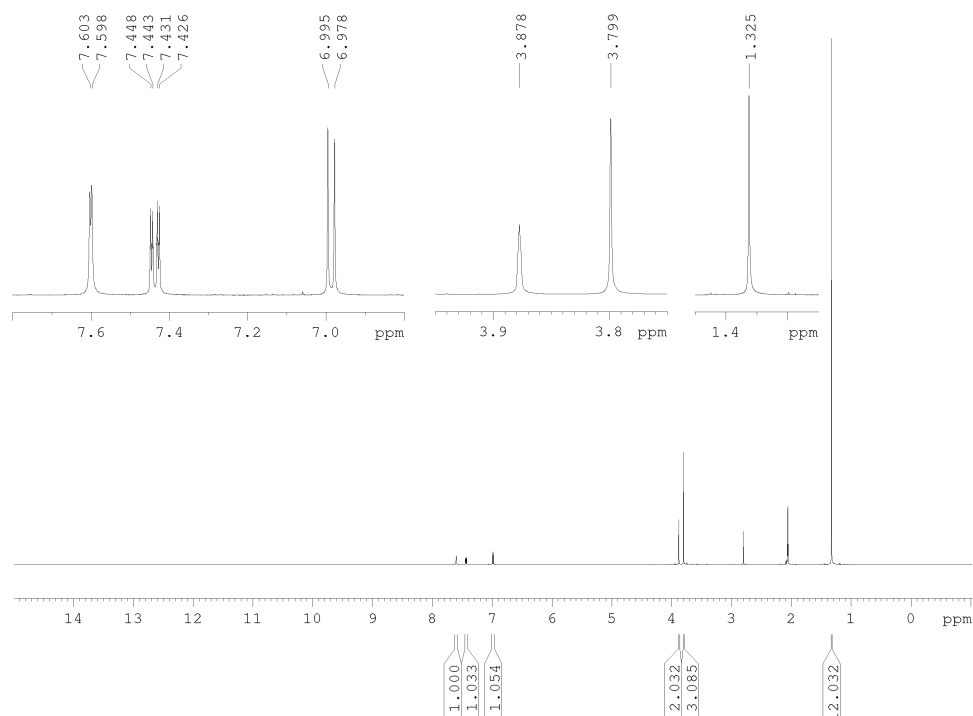
Abb. 10.14: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3-Brom-4-methoxyphenylacetonitril (**19**) in Aceton-d<sub>6</sub>.



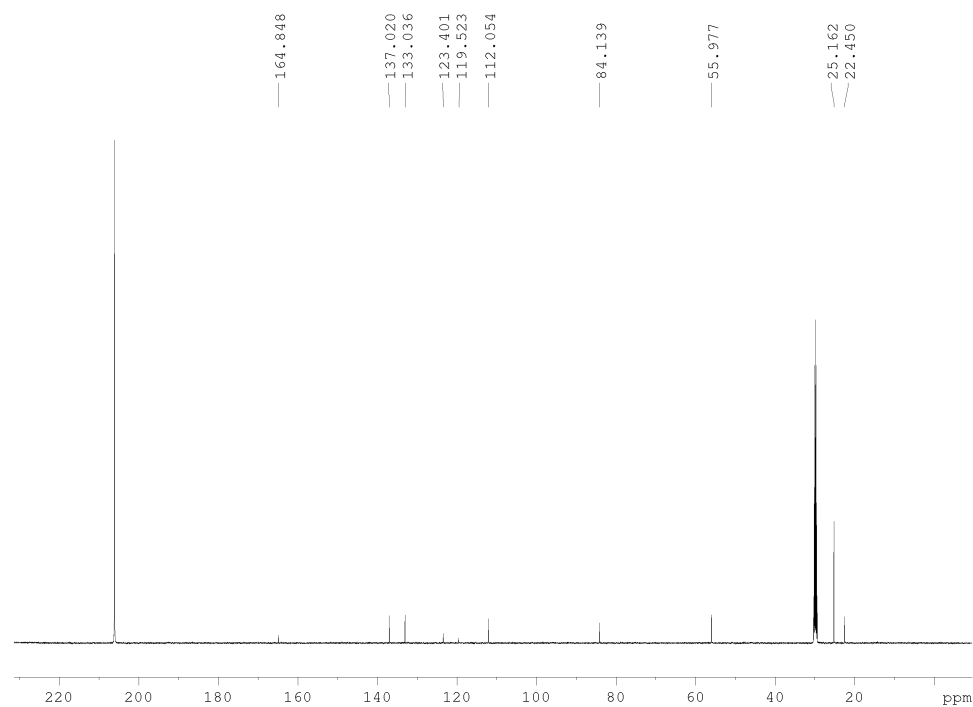
**Abb. 10.15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril (**20**) in Aceton- $d_6$ .



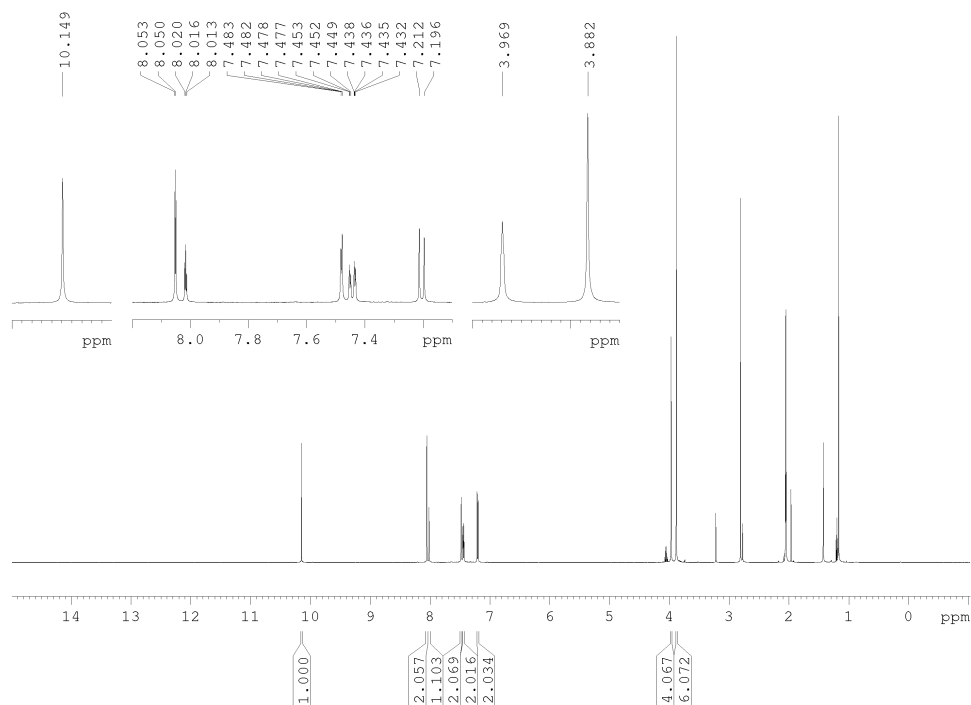
**Abb. 10.16:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 3-Iod-4-methoxyphenylacetonitril (**20**) in Aceton- $d_6$ .



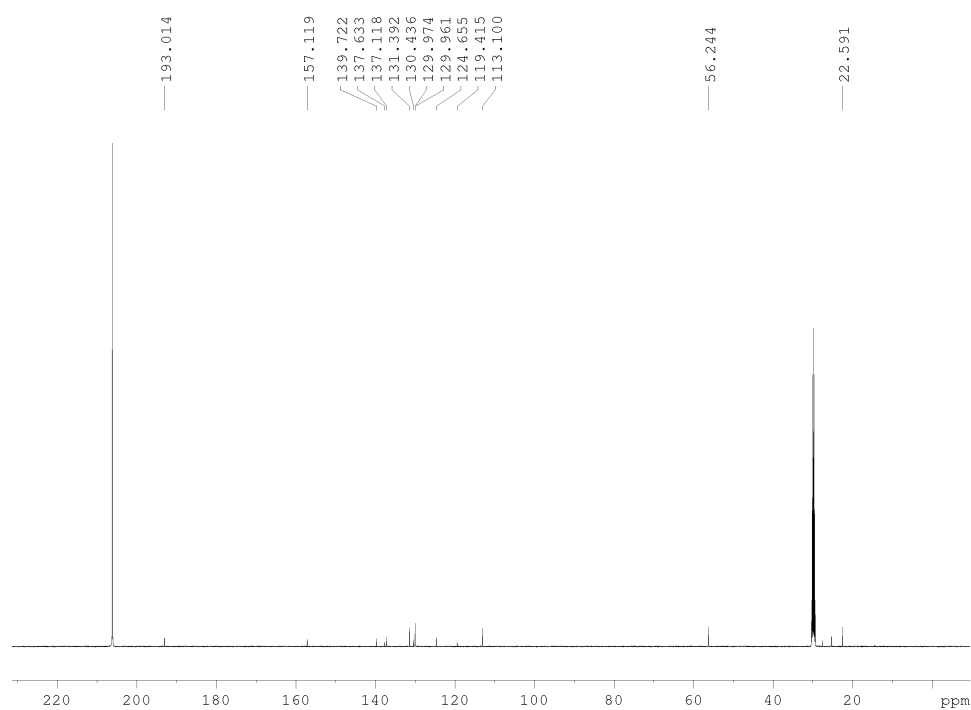
**Abb. 10.17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) in Aceton- $\text{d}_6$ .



**Abb. 10.18:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 4-Methoxy-3-pinakolatoborylphenylacetonitril (**14**) in Aceton- $\text{d}_6$ .



**Abb. 10.19:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**) in Aceton-d<sub>6</sub>.



**Abb. 10.20:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(2'-methoxy-5'-cyanomethylphenyl)benzaldehyd (**15**) in Aceton-d<sub>6</sub>.

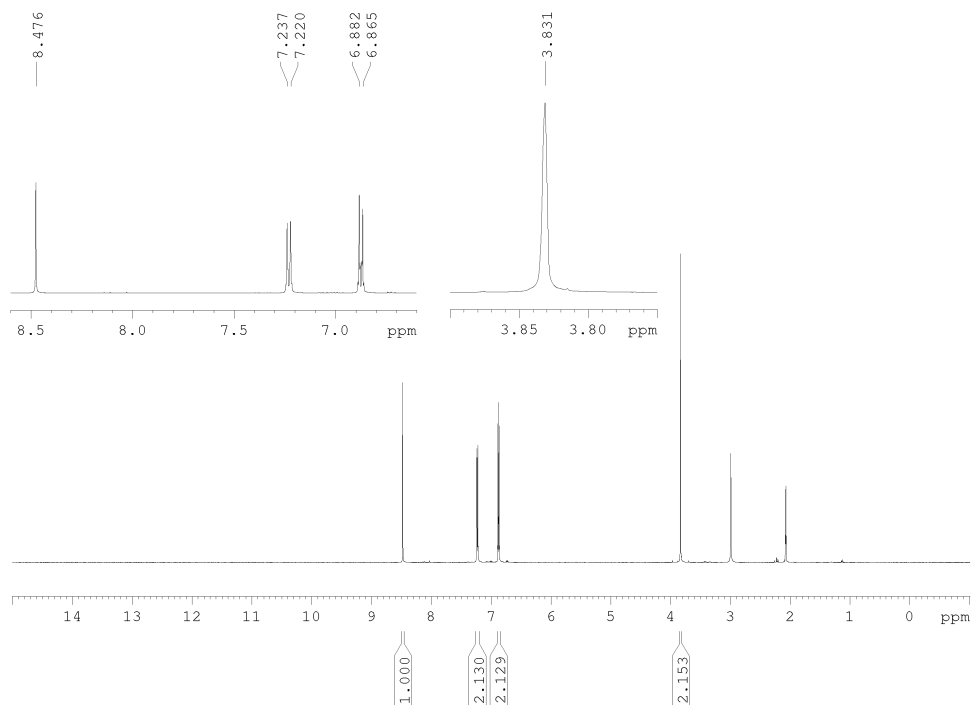


Abb. 10.21:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Hydroxyphenylacetonitril (**25**) in Aceton- $\text{d}_6$ .

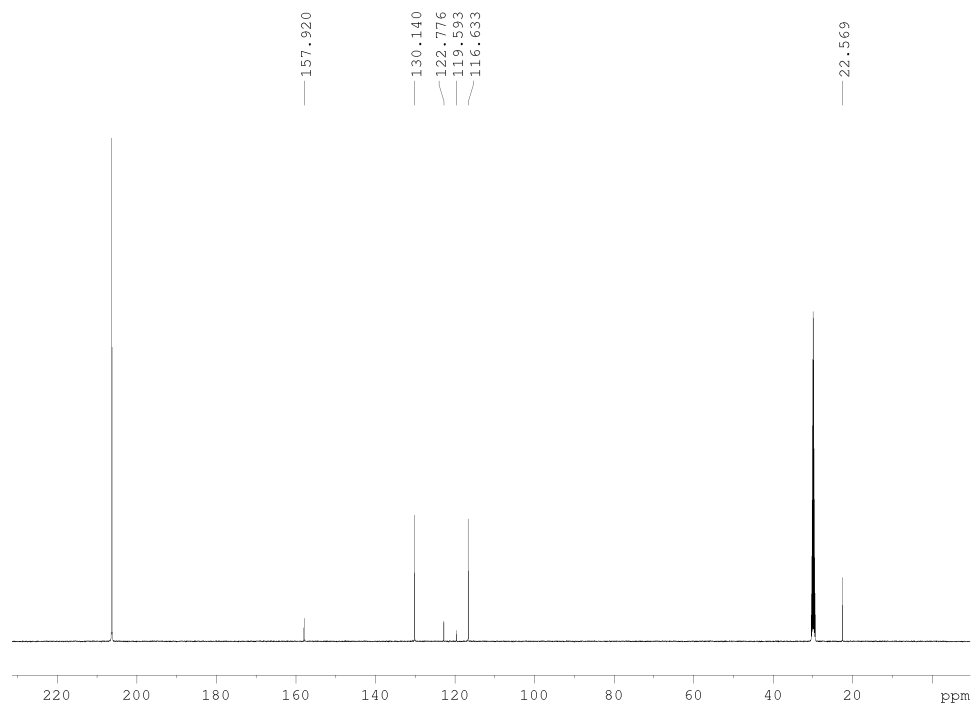


Abb. 10.22:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 4-Hydroxyphenylacetonitril (**25**) in Aceton- $\text{d}_6$ .



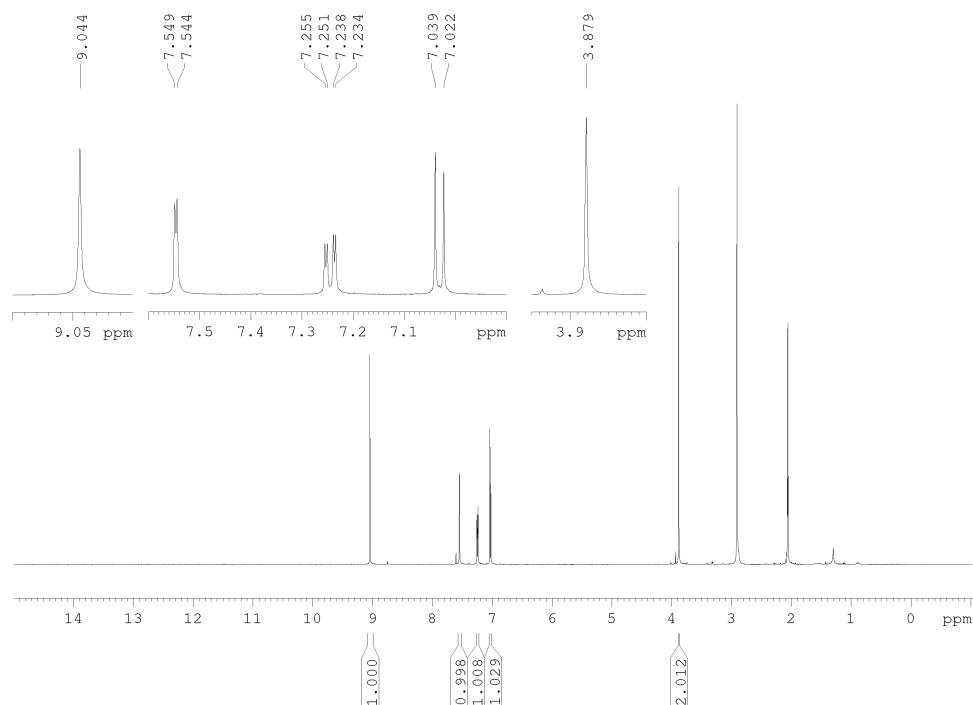


Abb. 10.23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) in Aceton- $\text{d}_6$ .

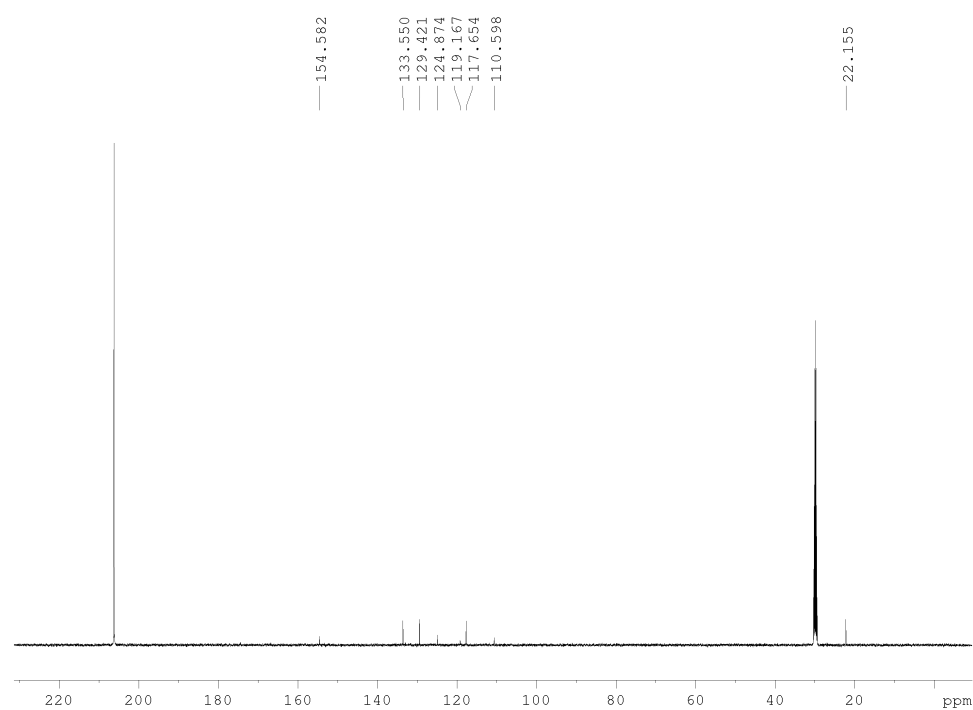
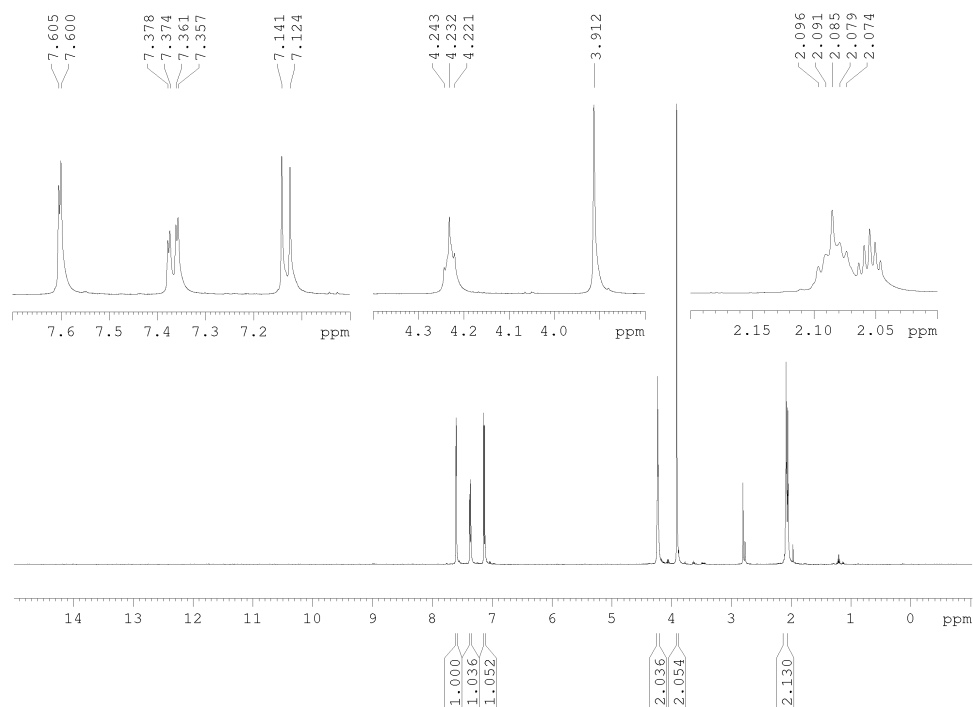
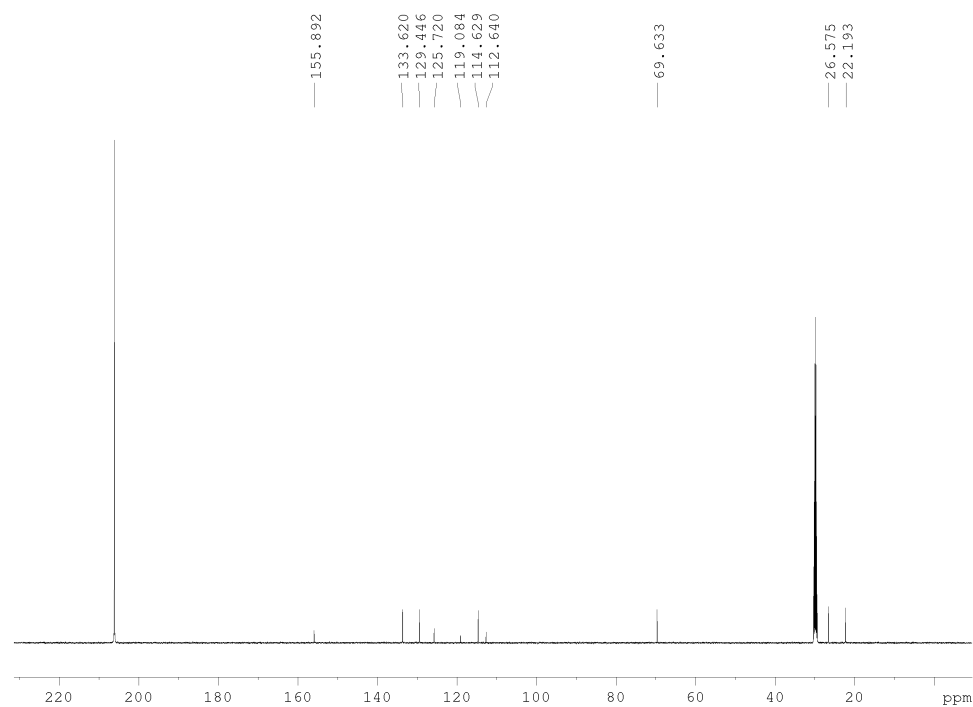


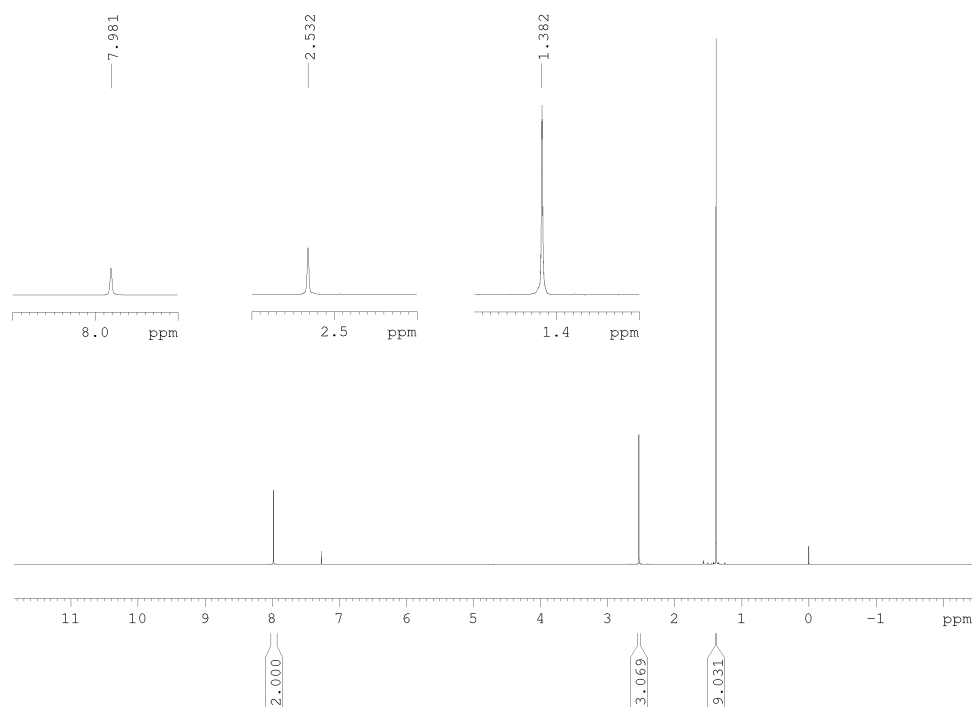
Abb. 10.24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3-Brom-4-hydroxyphenylacetonitril (**22**) in Aceton- $\text{d}_6$ .



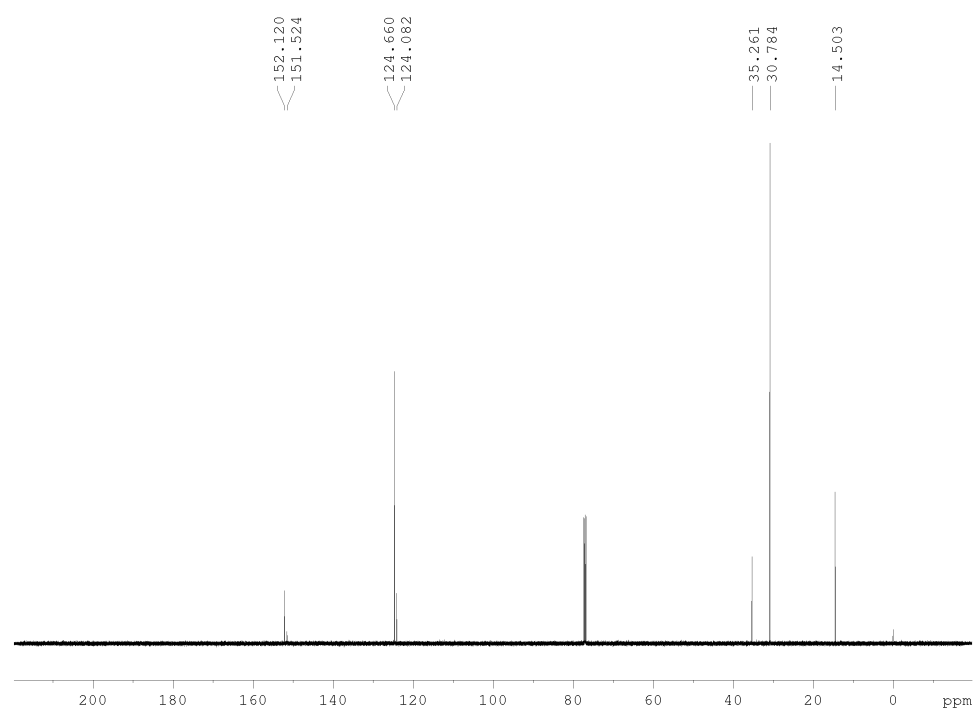
**Abb. 10.25:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether (**23**) in Aceton- $d_6$ .



**Abb. 10.26:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *n*-Butylen-1,4-bis-(2'-brom-4'-cyanomethyl)phenylether (**23**) in Aceton- $d_6$ .



**Abb. 10.27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (**40**) in Chloroform-d1.



**Abb. 10.28:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butyltoluol (**40**) in Chloroform-d1.

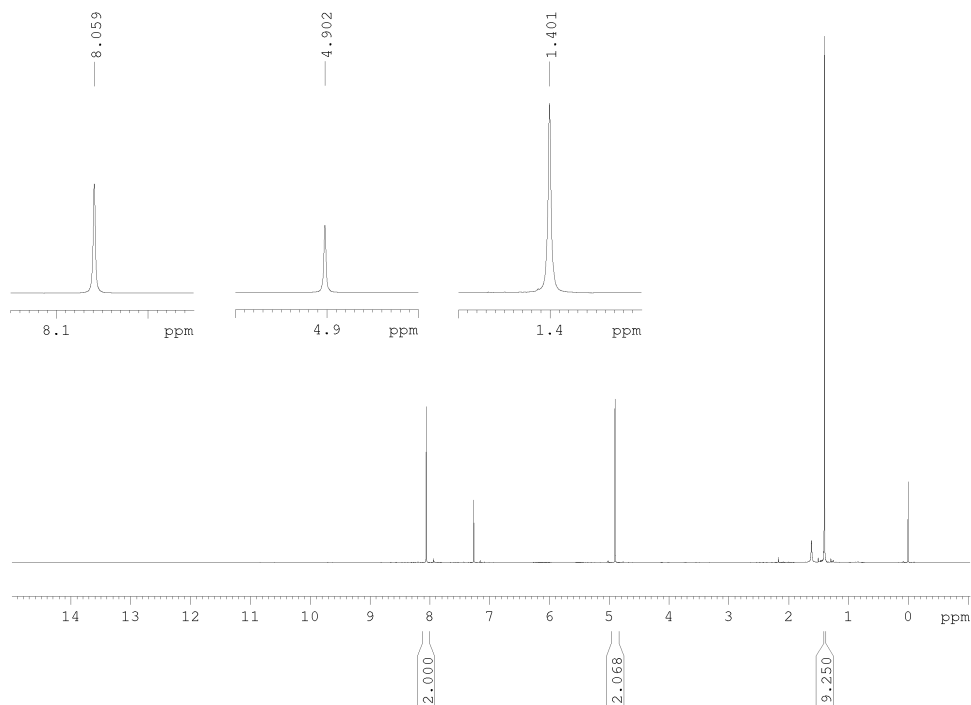


Abb. 10.29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (**41**) in Chloroform-d1.

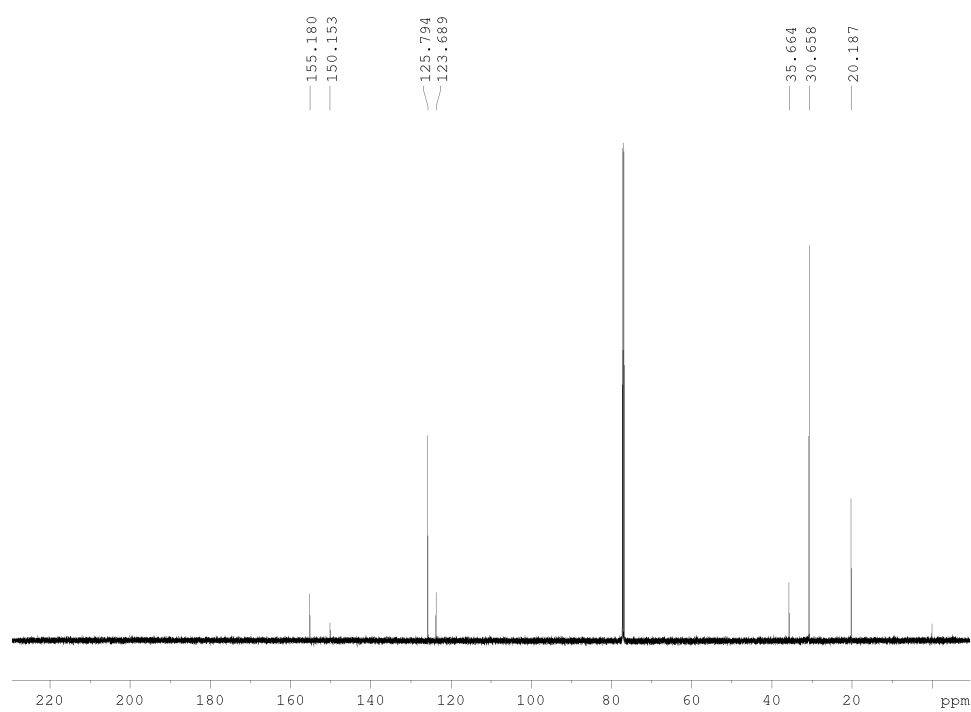


Abb. 10.30:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzylbromid (**41**) in Chloroform-d1.

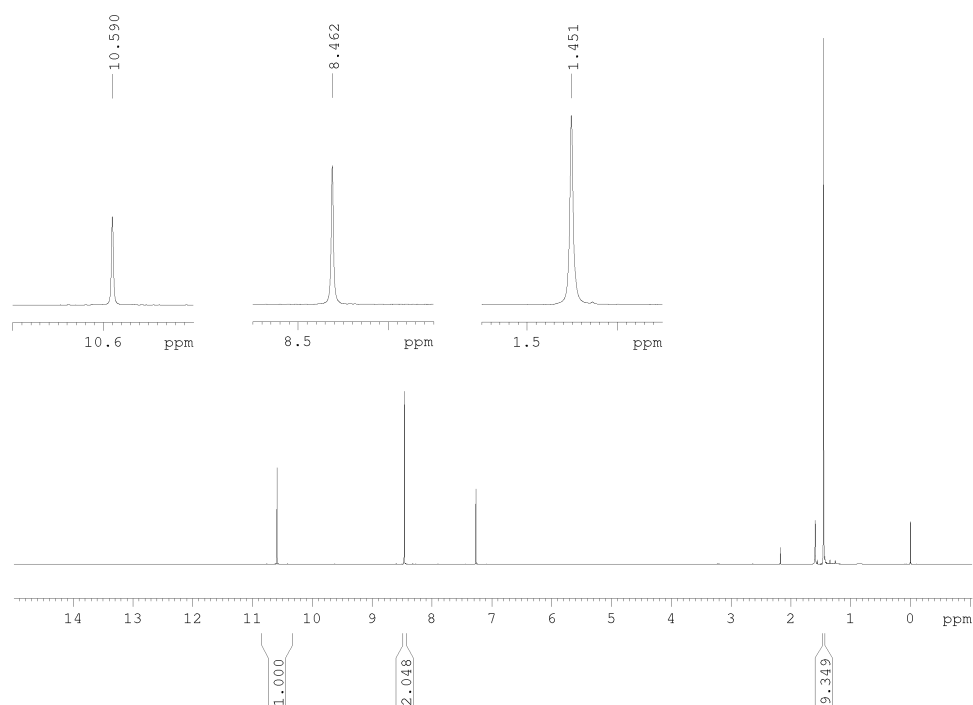


Abb. 10.31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) in Chloroform- $d_1$ .

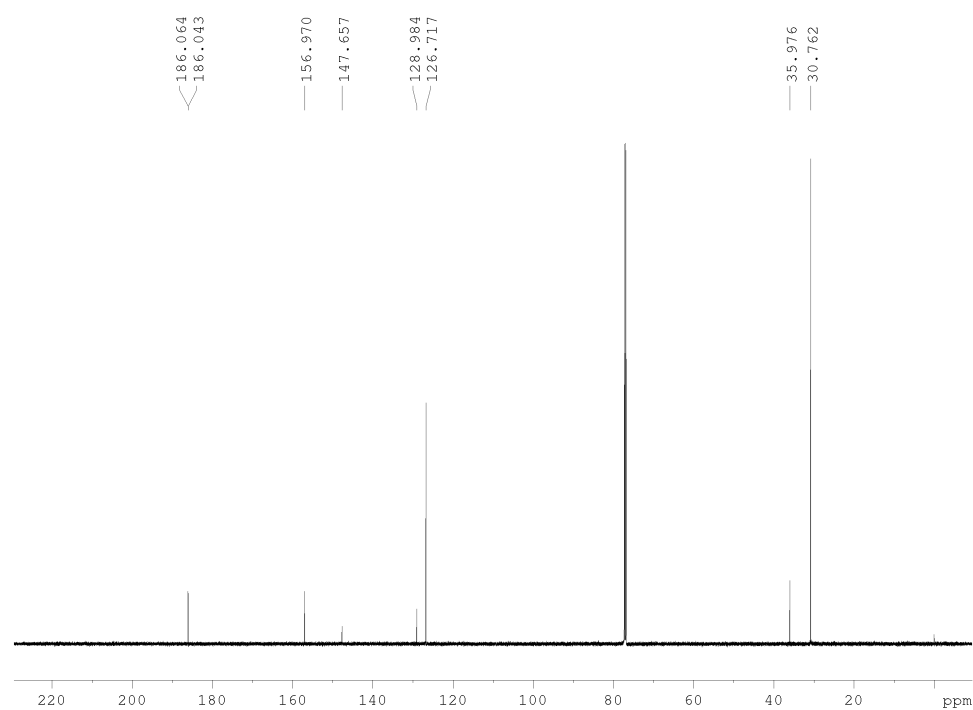
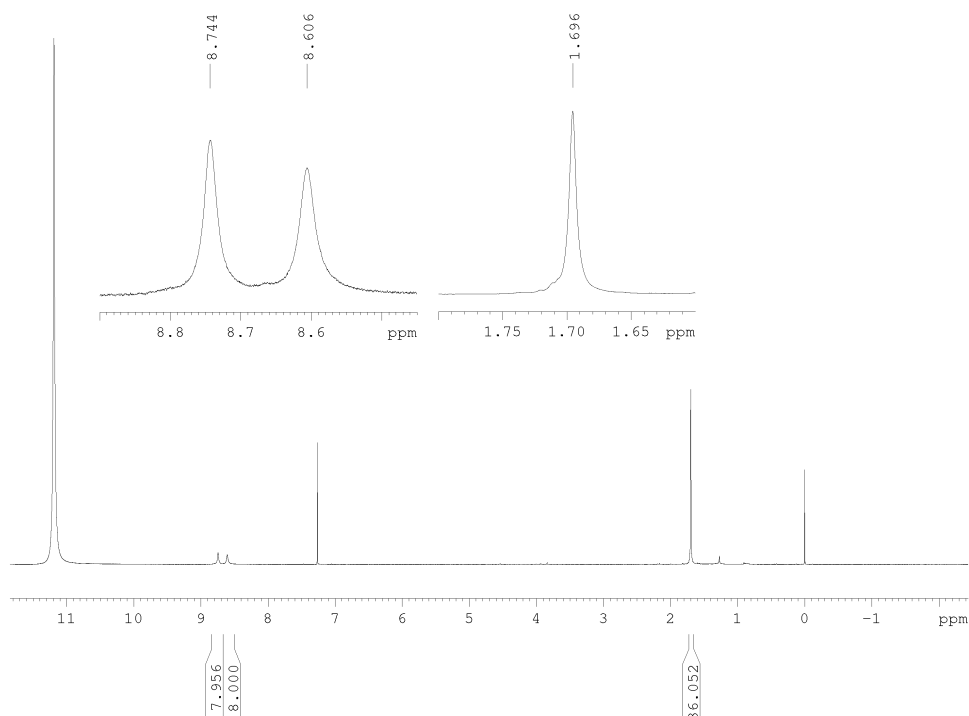
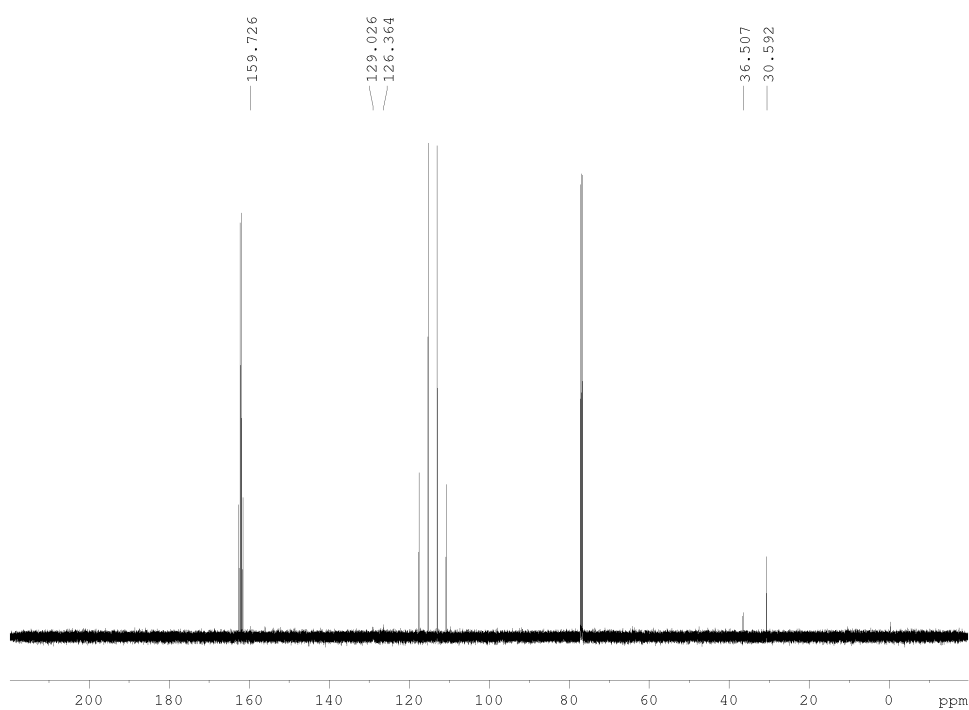


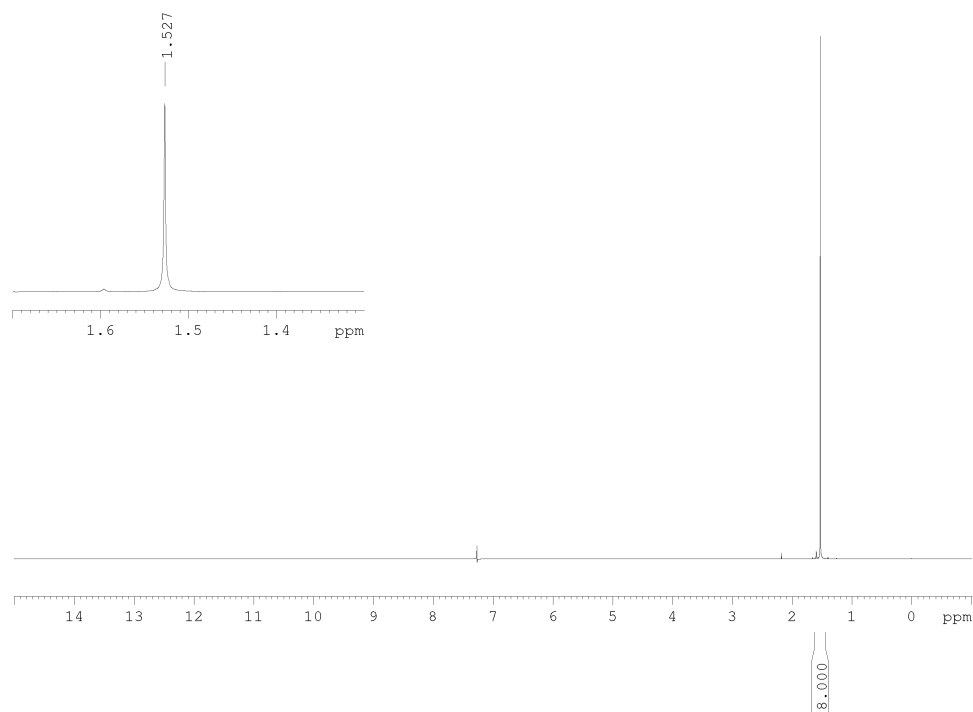
Abb. 10.32:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Dinitro-4-*tert*-butylbenzaldehyd (**43**) in Chloroform- $d_1$ .



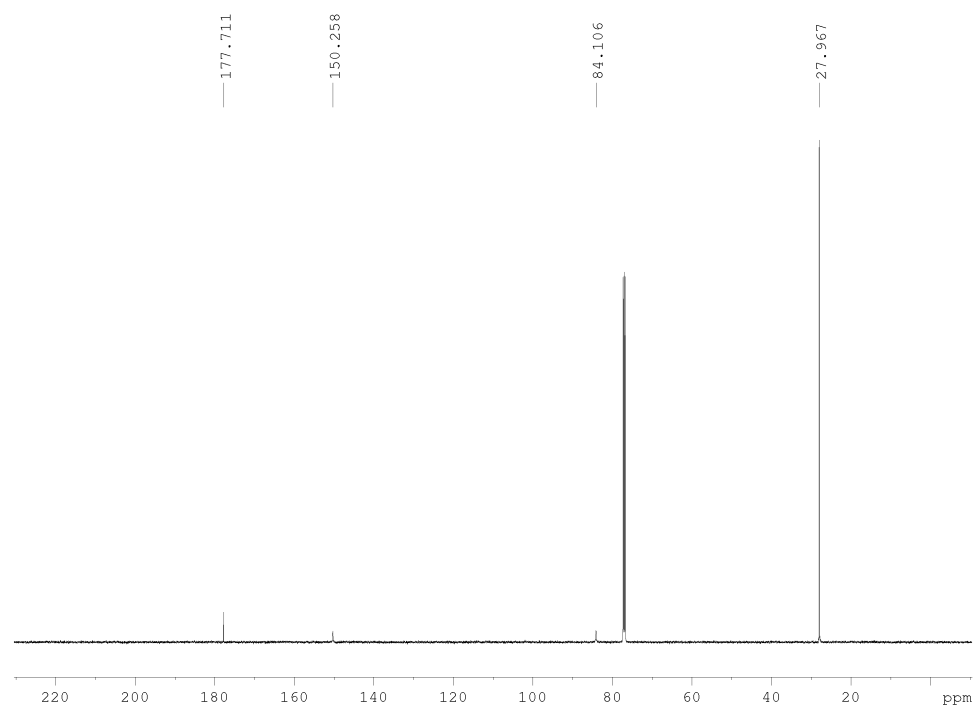
**Abb. 10.33:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) in Chloroform-d1 mit TFA.



**Abb. 10.34:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2',6'-dinitro-4'-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**44**) in Chloroform-d1 mit TFA.



**Abb. 10.35:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $N,N'$ -Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.36:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $N,N'$ -Di(*tert*-butoxycarbonyl)thioharnstoff (**58**) in Chloroform- $d_1$ .

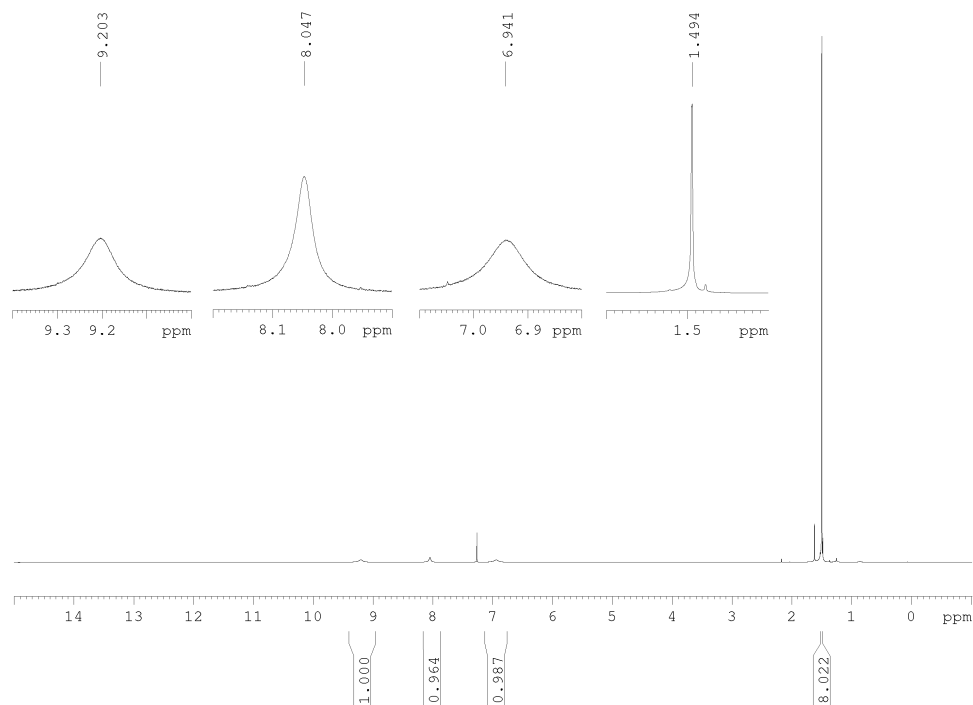


Abb. 10.37:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N-tert*-Butoxycarbonylthioharnstoff (**107**) in Chloroform- $d_1$ .

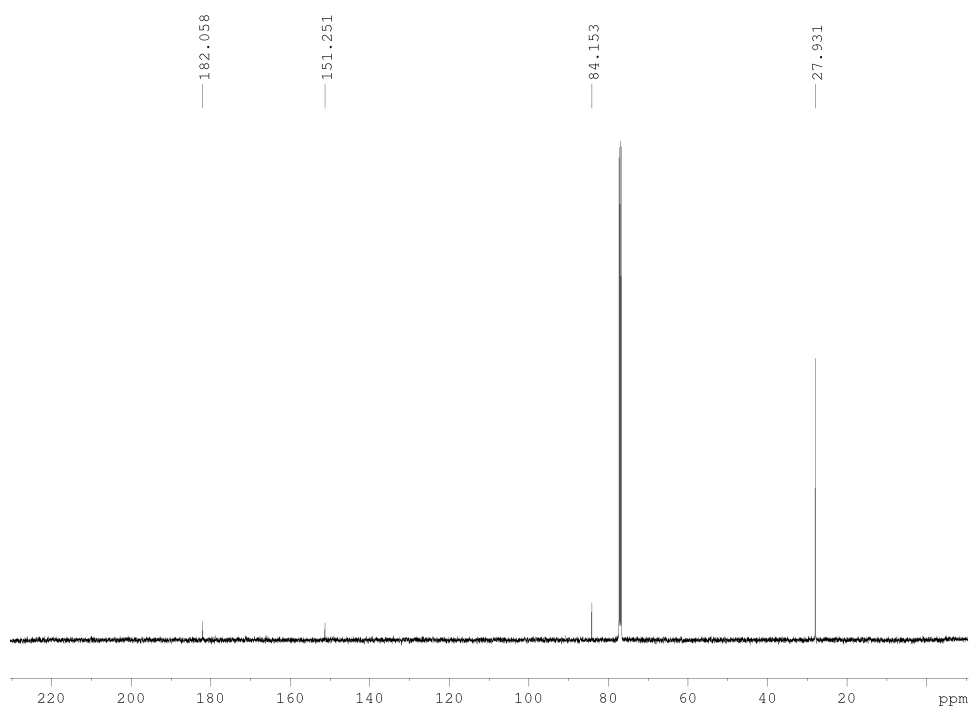


Abb. 10.38:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von *N-tert*-Butoxycarbonylthioharnstoff (**107**) in Chloroform- $d_1$ .



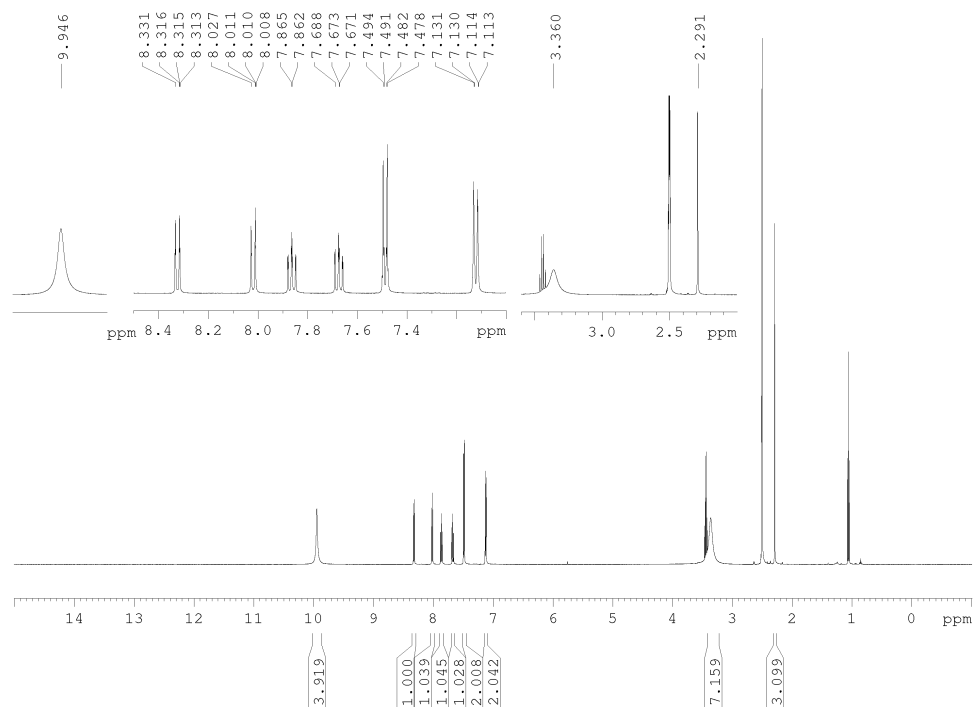


Abb. 10.39: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (65) in DMSO-d<sub>6</sub>.

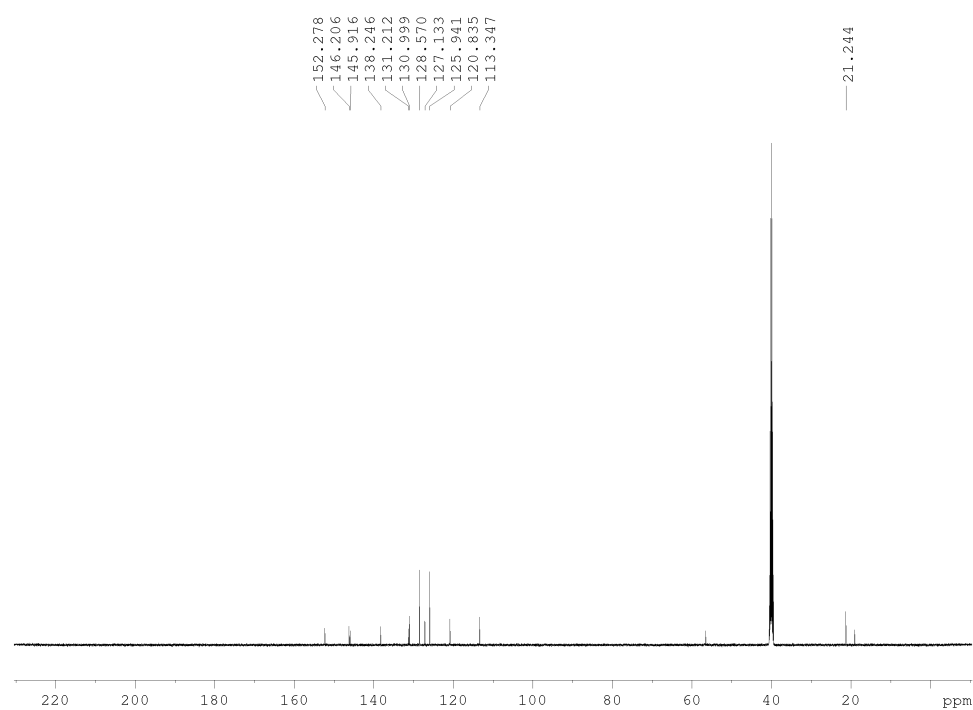
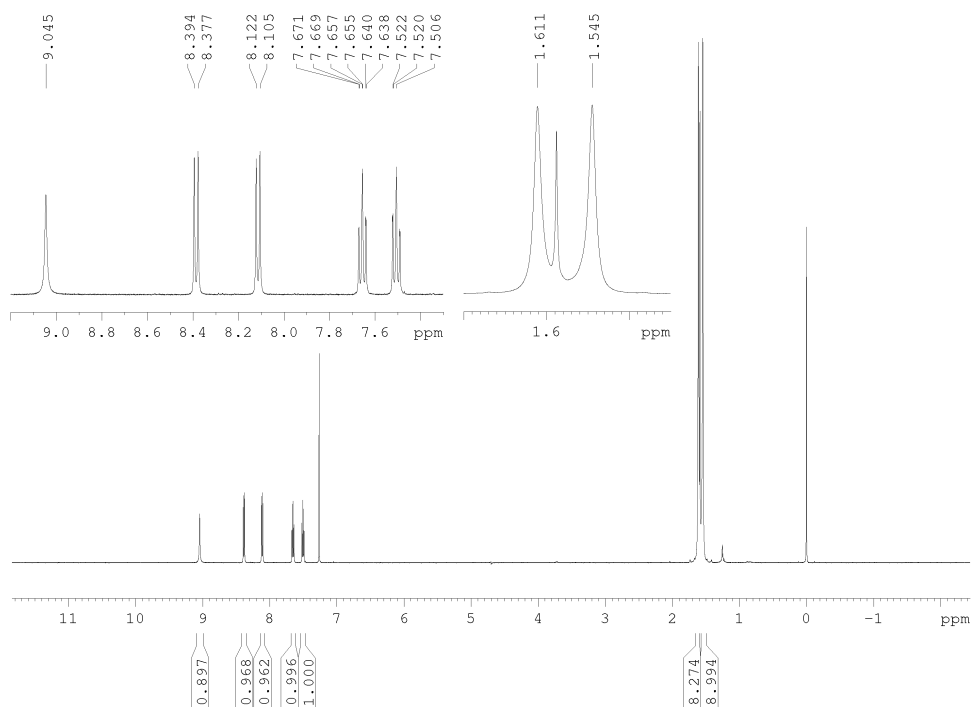
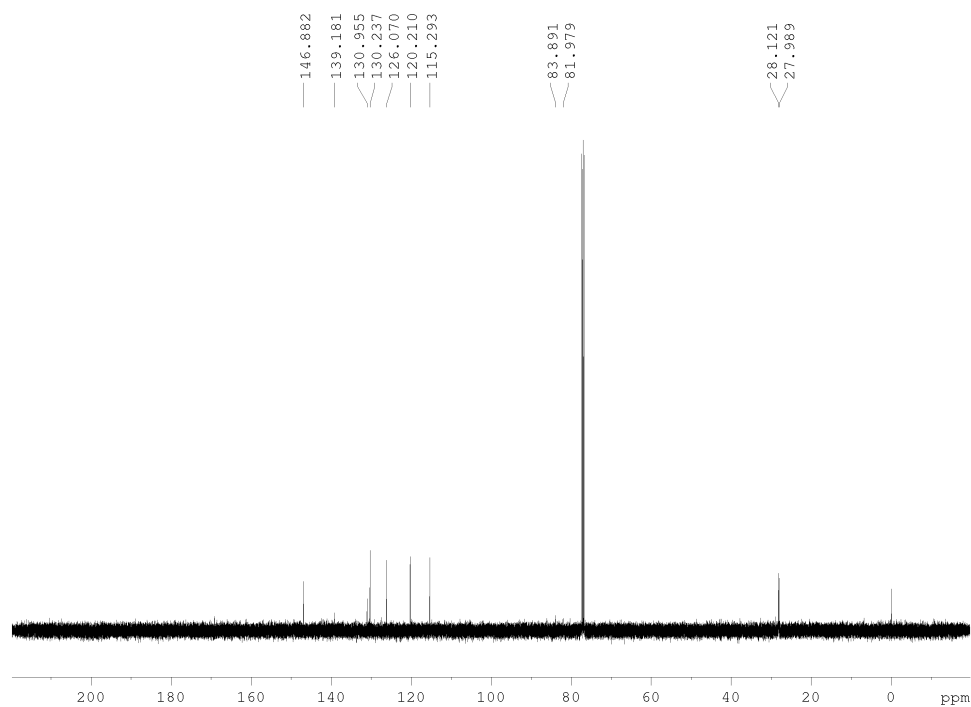


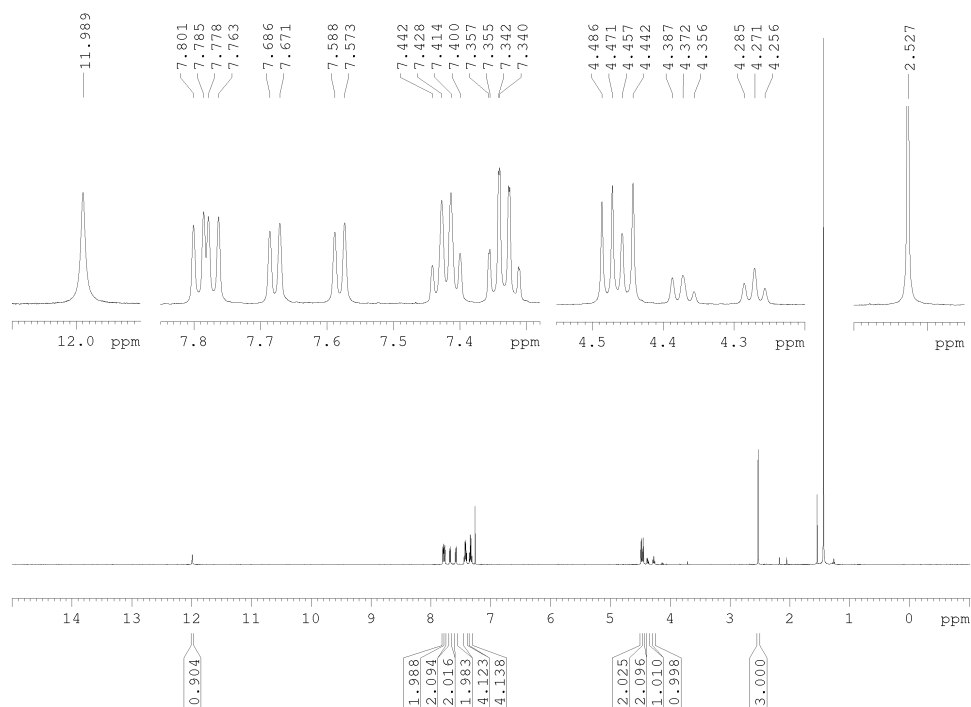
Abb. 10.40: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Benzotriazol-1-carboxamidinium-Tosylat (65) in DMSO-d<sub>6</sub>.



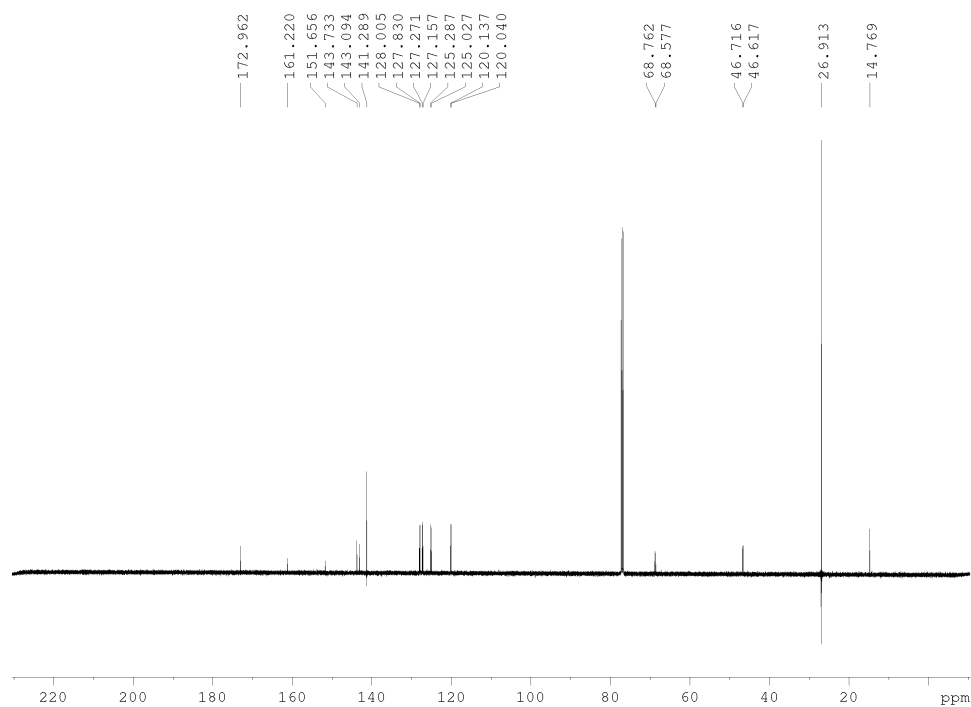
**Abb. 10.41:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-benzotriazol-1-carboxamidin (**67**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.42:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *N,N'*-Di(*tert*-butoxycarbonyl)-benzotriazol-1-carboxamidin (**67**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.43:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *N,N'*-Bis(fluoren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (**71**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.44:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *N,N'*-Bis(fluoren-9-ylmethoxycarbonyl)-*S*-methylisothioharnstoff (**71**) in Chloroform- $d_1$ .

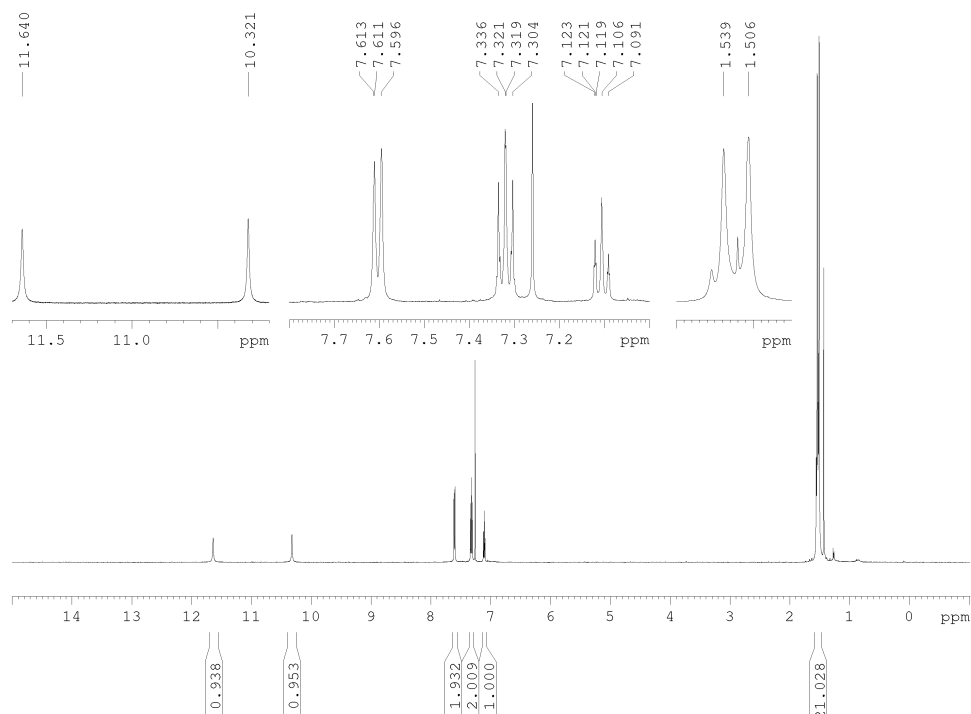


Abb. 10.45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $N,N'$ -Di(*tert*-butoxycarbonyl)- $N''$ -phenylguanidin (**60**) in Chloroform- $d_1$ .

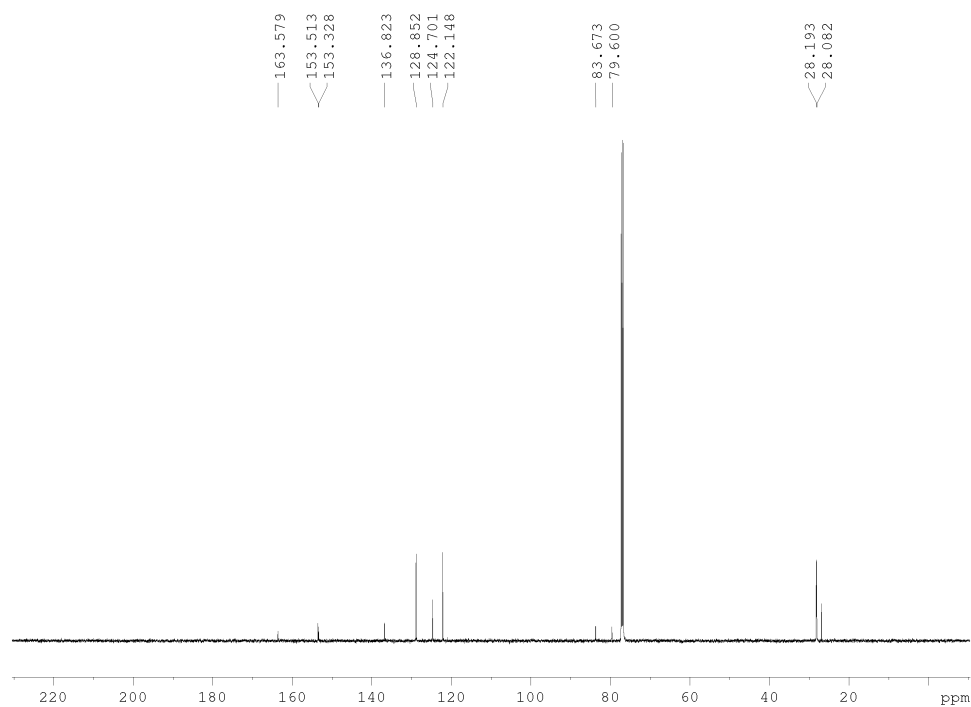


Abb. 10.46:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $N,N'$ -Di(*tert*-butoxycarbonyl)- $N''$ -phenylguanidin (**60**) in Chloroform- $d_1$ .

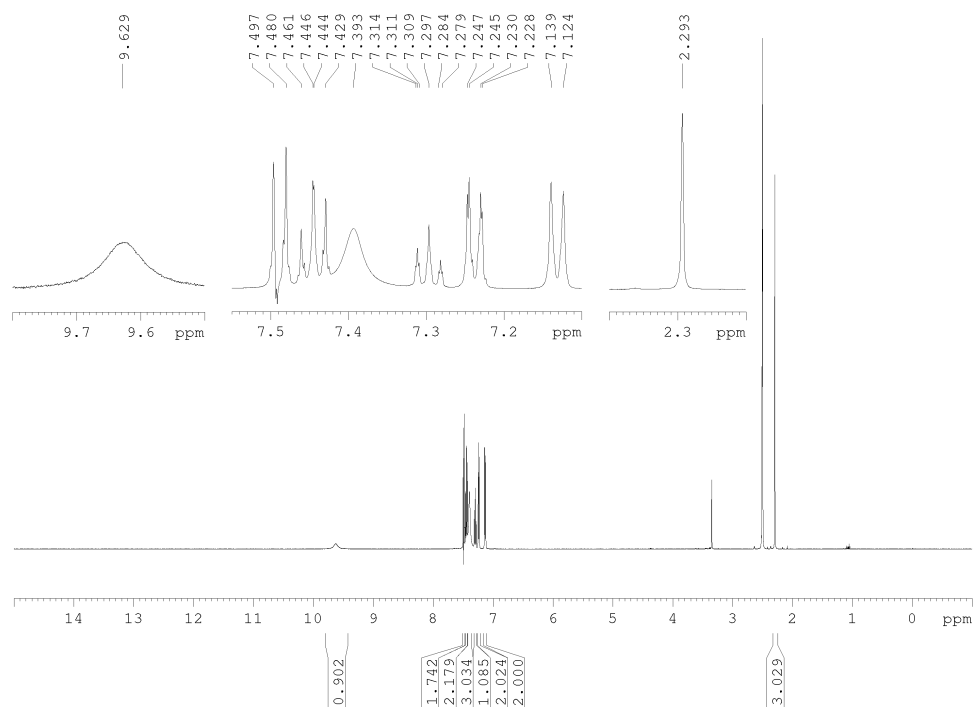


Abb. 10.47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Phenylguanidinium-Tosylat (**66**) in DMSO- $d_6$ .

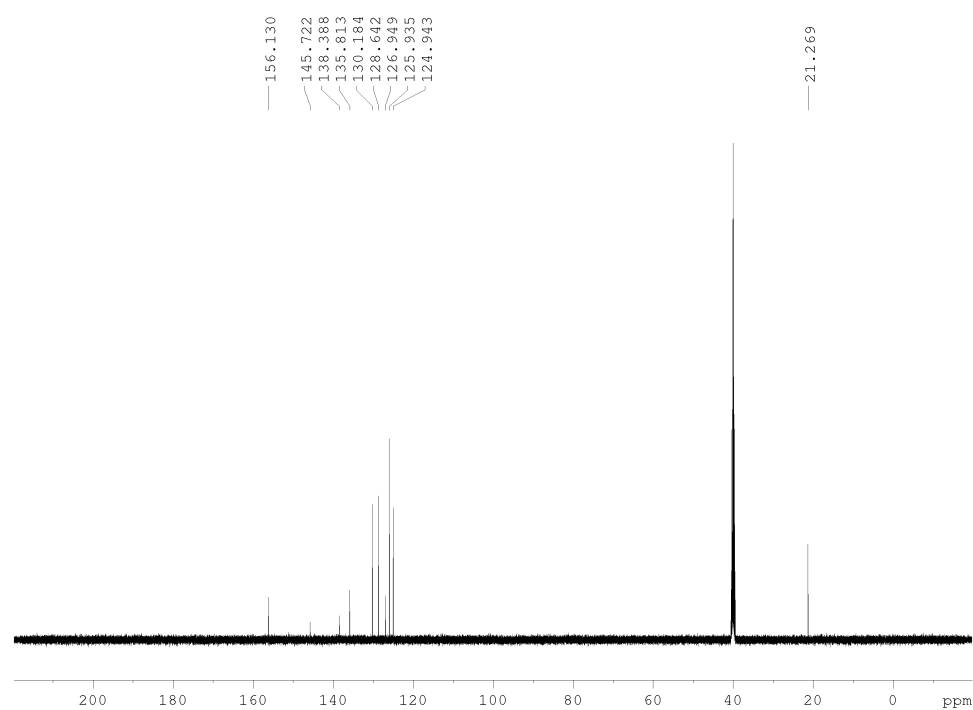
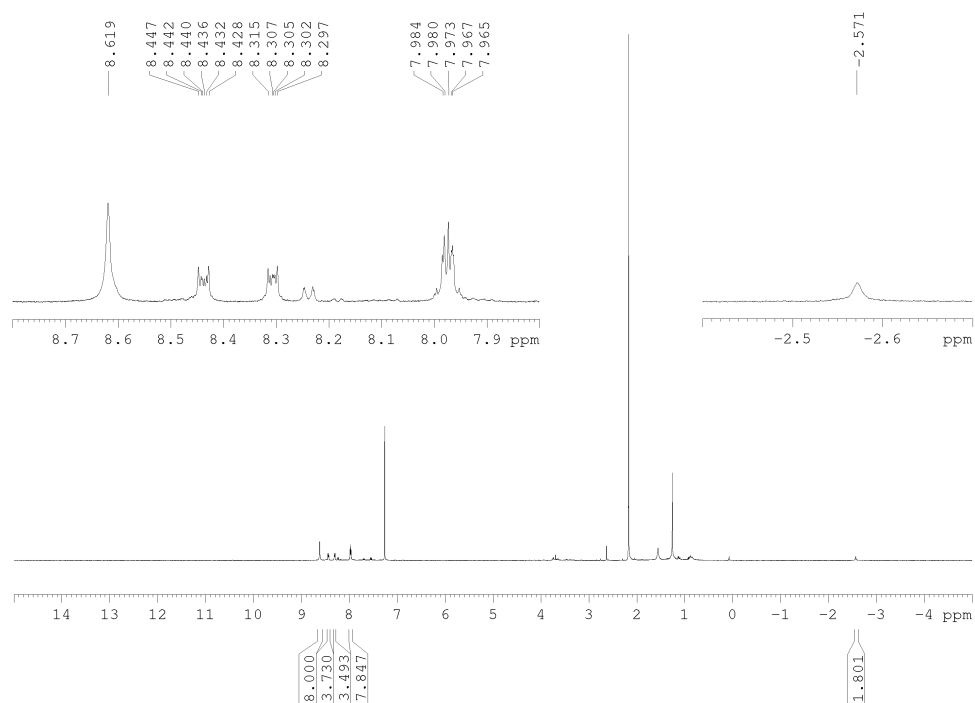
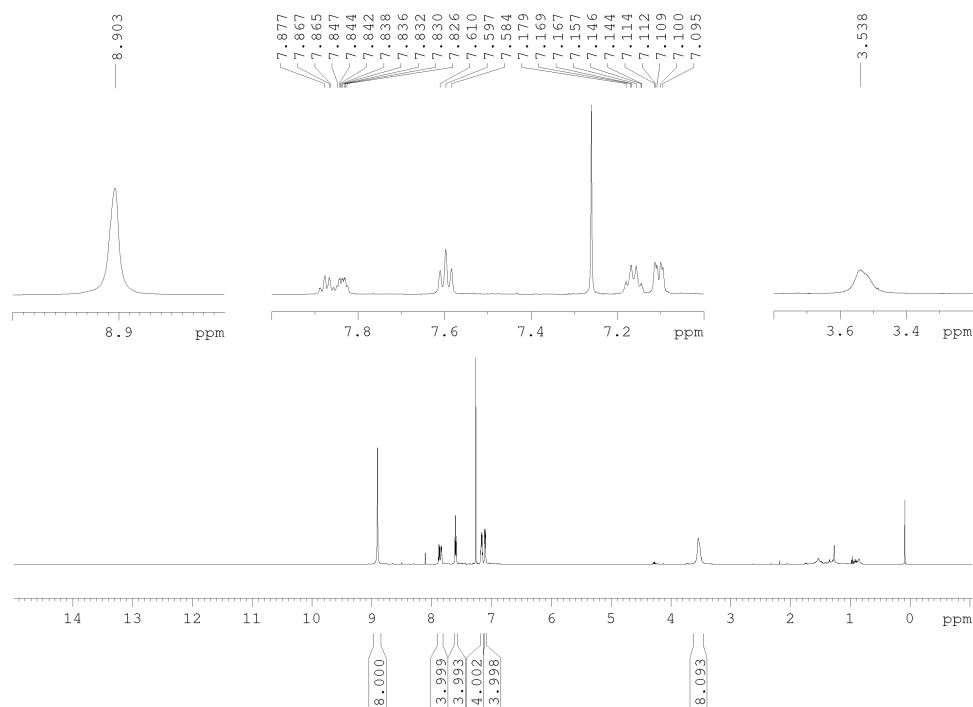


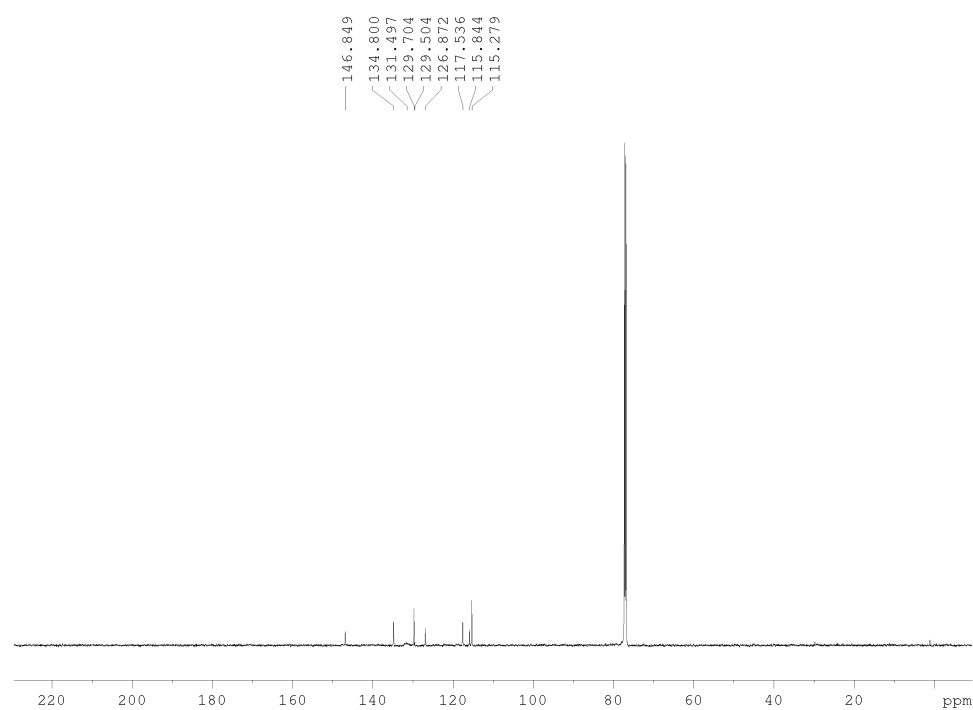
Abb. 10.48:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Phenylguanidinium-Tosylat (**66**) in DMSO- $d_6$ .



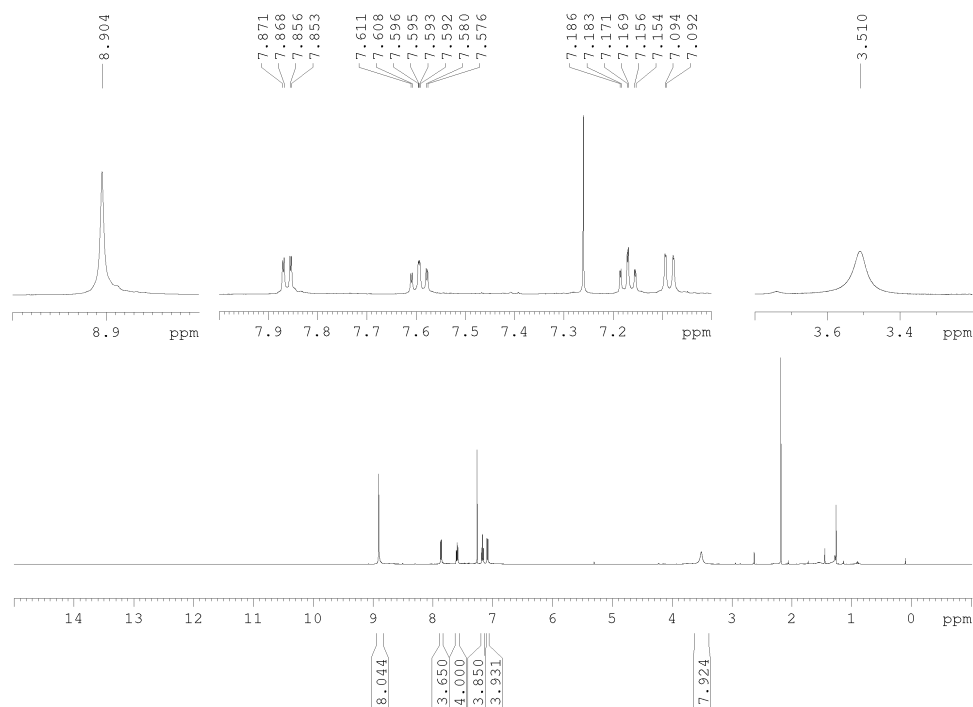
**Abb. 10.49:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-nitrophenyl)porphyrin (**47**) in Chloroform-d1.



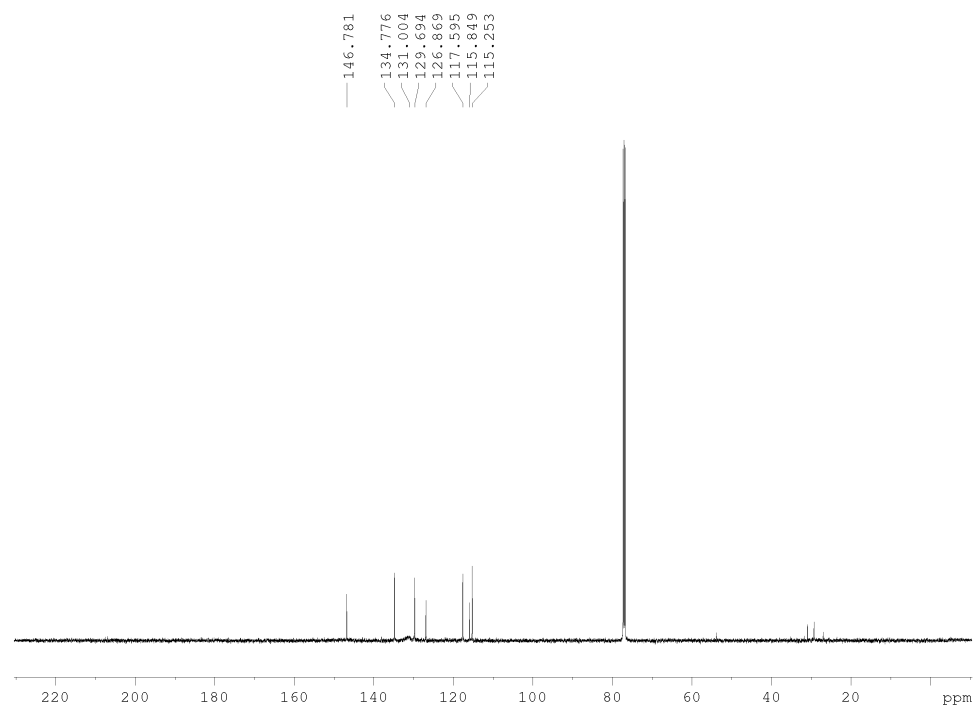
**Abb. 10.50:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**) in Chloroform- $d_1$ .



**Abb. 10.51:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48**) in Chloroform- $d_1$ .

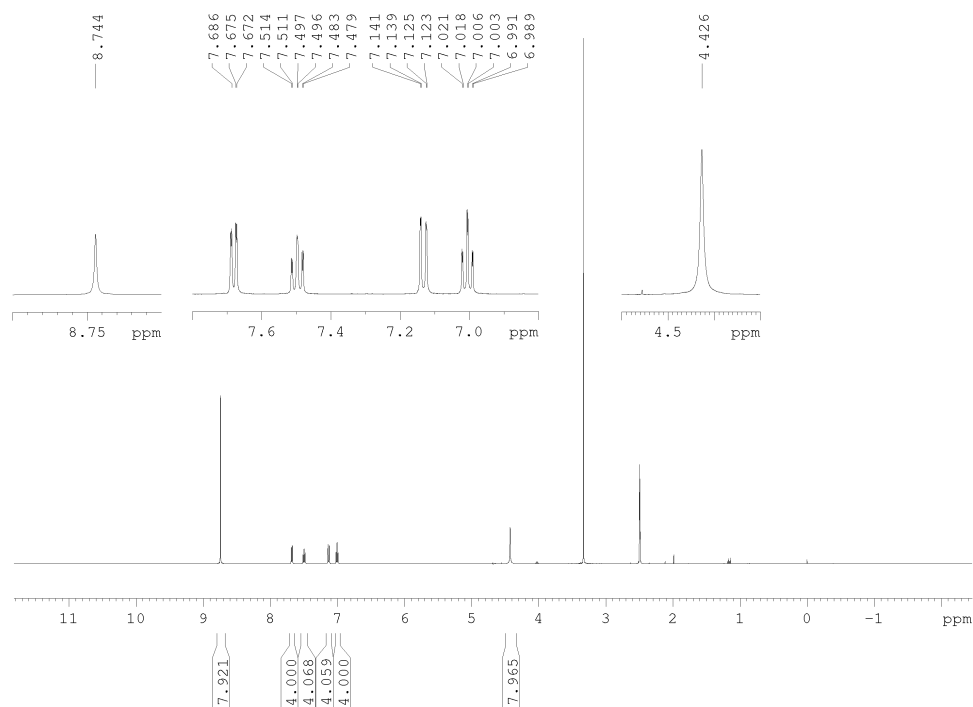


**Abb. 10.52:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) in Chloroform-d1.

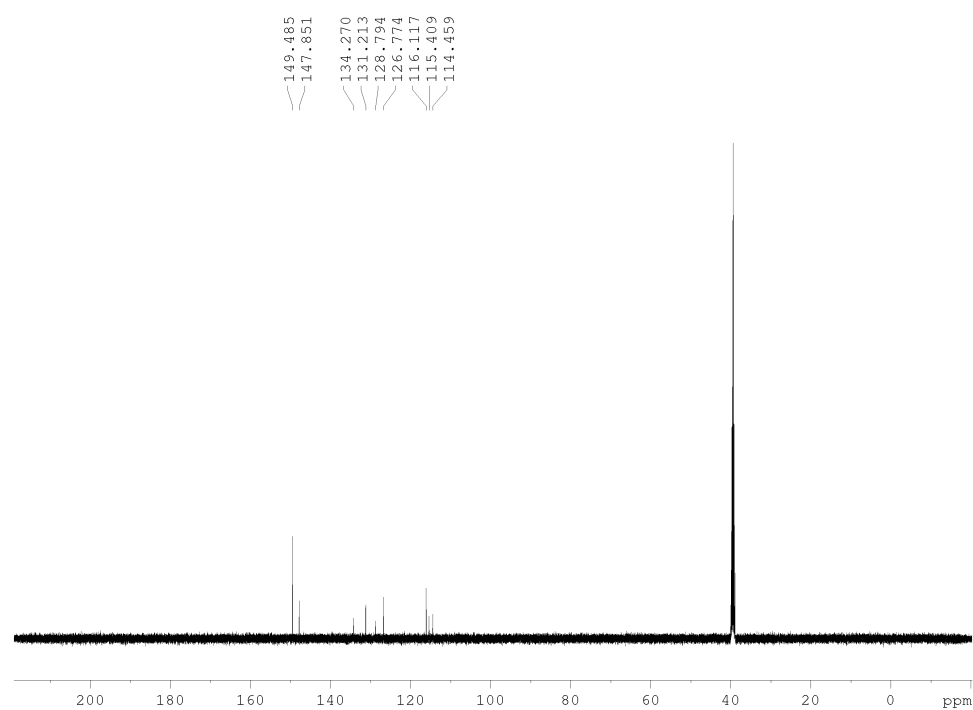


**Abb. 10.53:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)porphyrin (**48 $\alpha$** ) in Chloroform-d1.

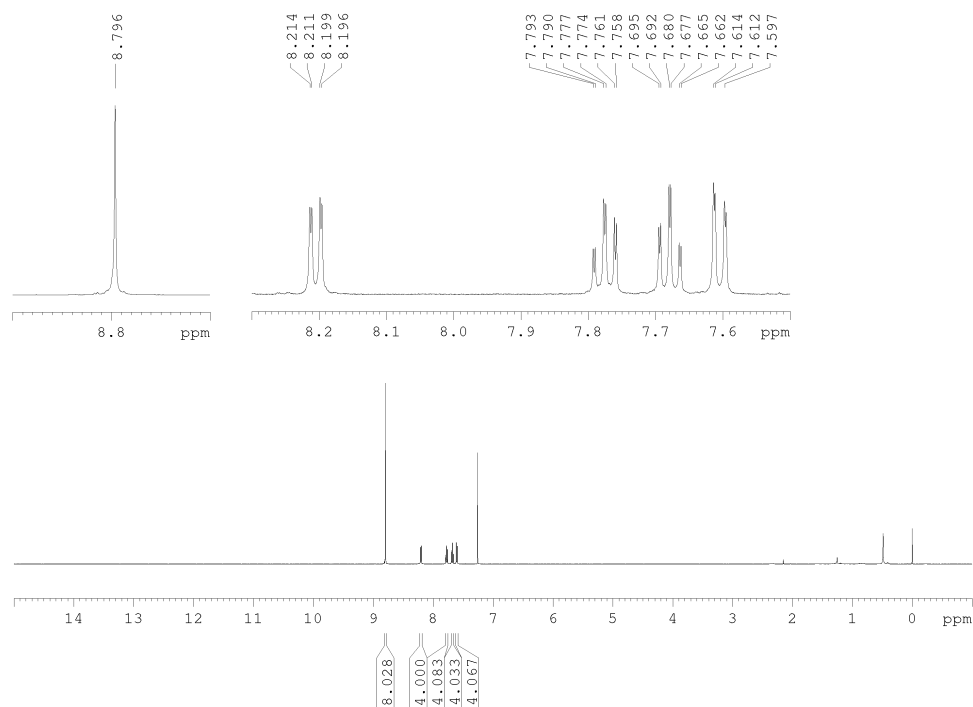




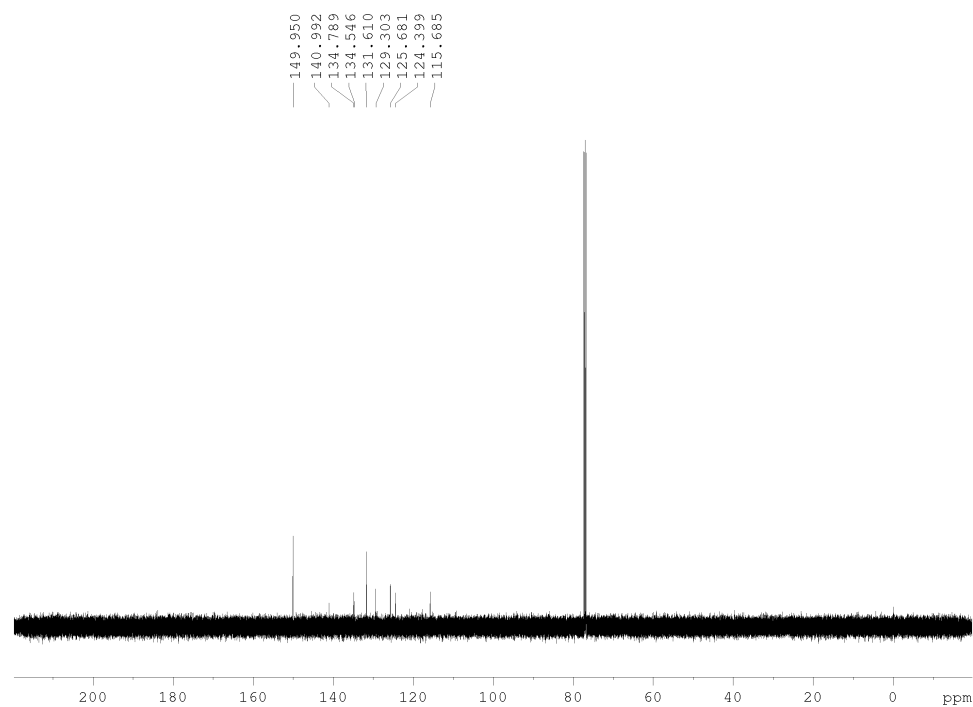
**Abb. 10.54:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin ( $50\alpha$ ) in DMSO- $d_6$ .



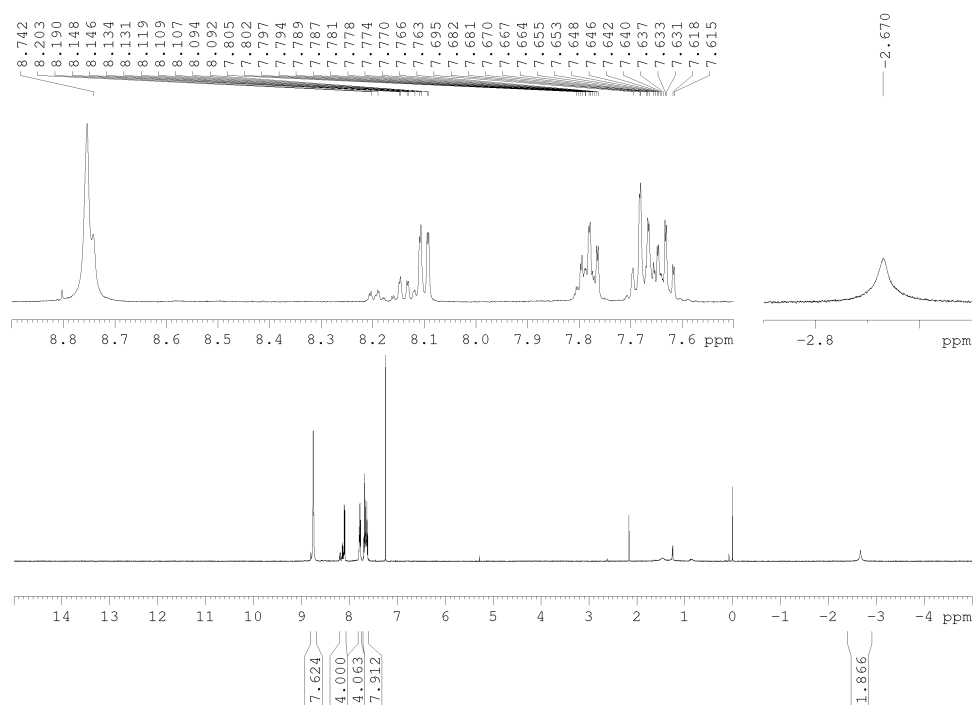
**Abb. 10.55:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-aminophenyl)zink(II)porphyrin ( $50\alpha$ ) in DMSO- $d_6$ .



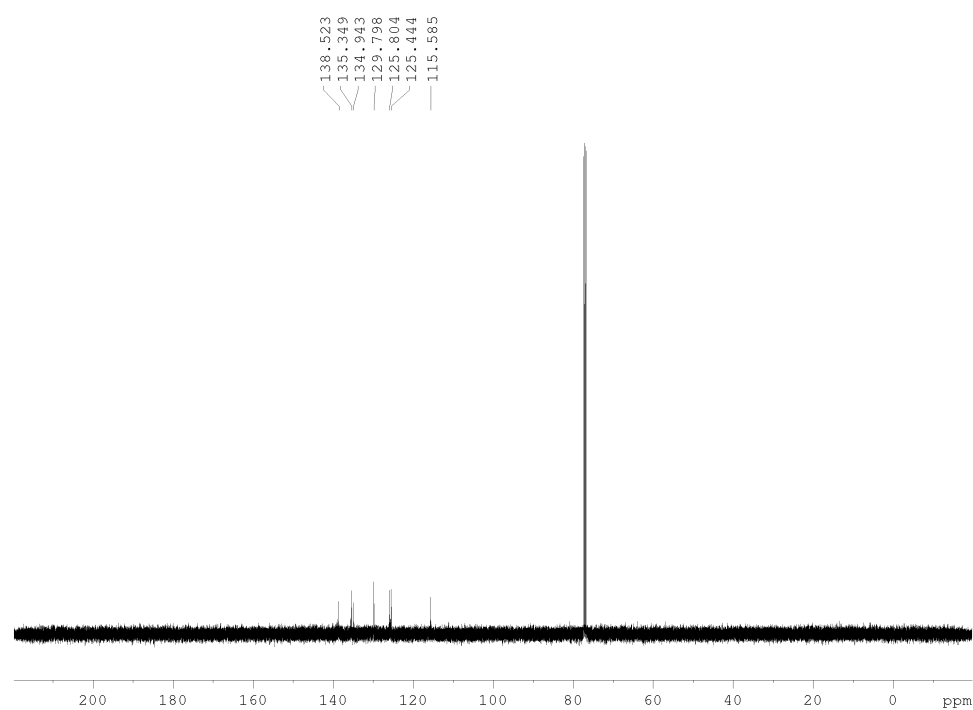
**Abb. 10.56:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)-porphyrin (**89 $\alpha$** ) in Chloroform- $d_1$ .



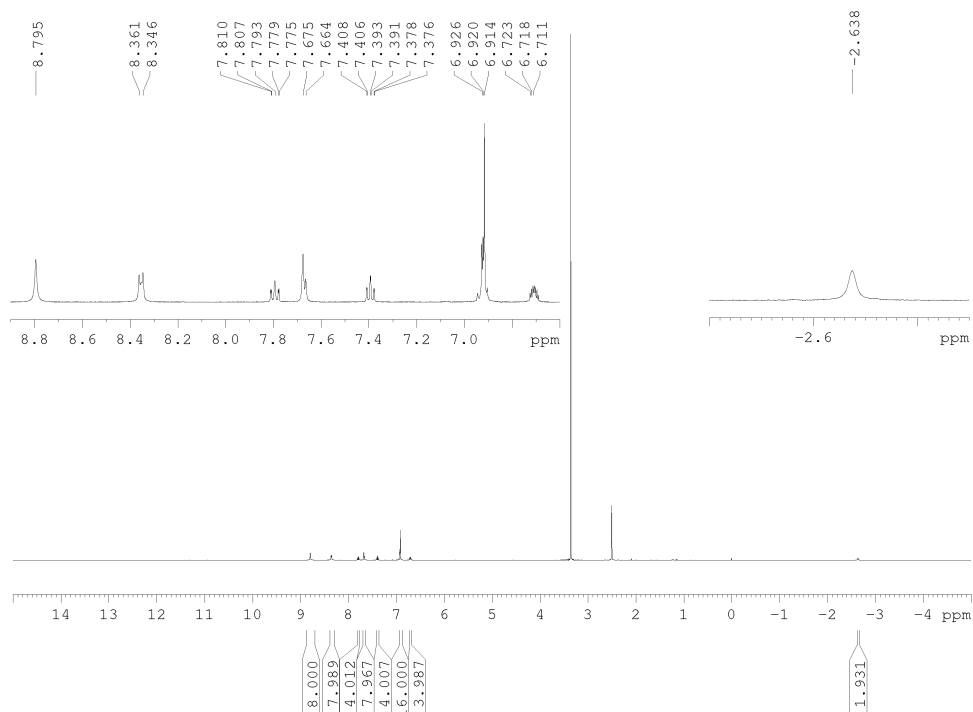
**Abb. 10.57:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)zink(II)-porphyrin (**89 $\alpha$** ) in Chloroform- $d_1$ .



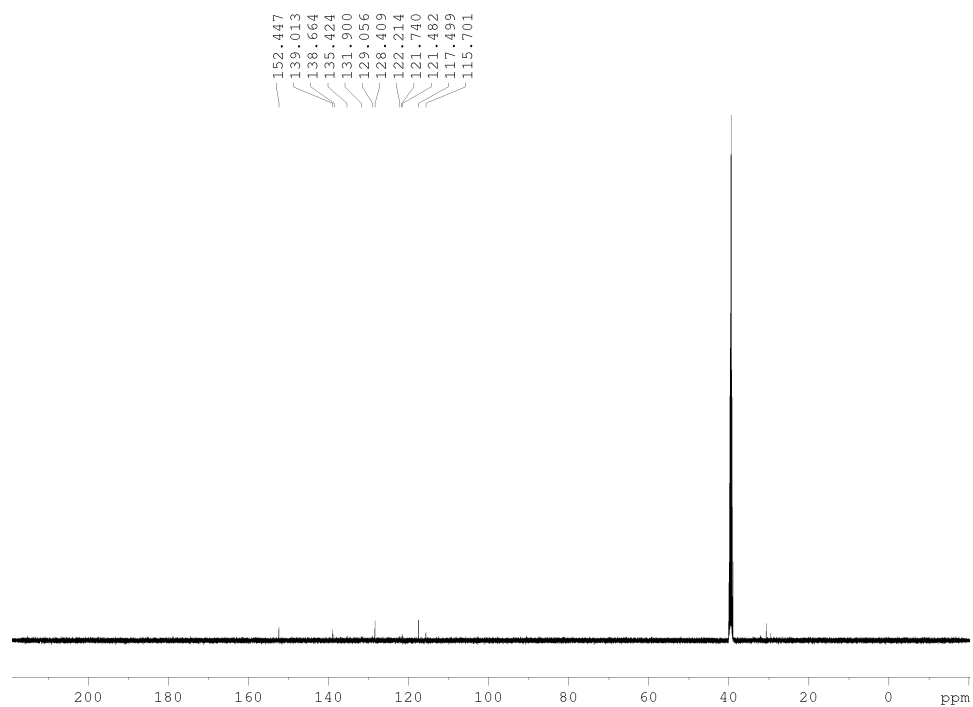
**Abb. 10.58:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)porphyrin (**94**) in Chloroform-d1.



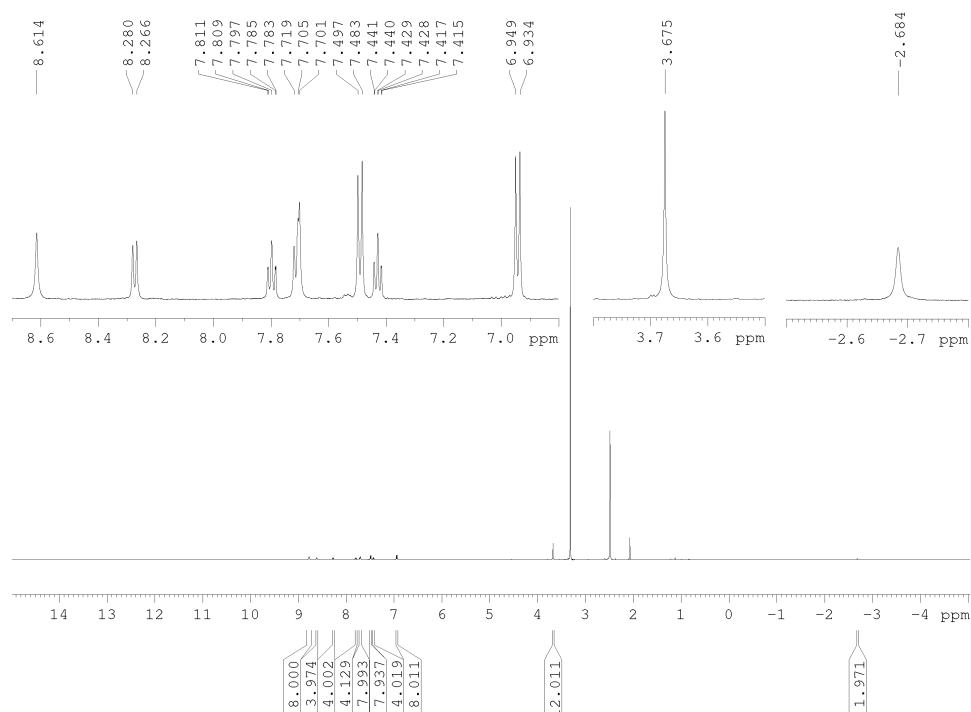
**Abb. 10.59:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(2'-isothiocyanatophenyl)porphyrin (**94**) in Chloroform-d1.



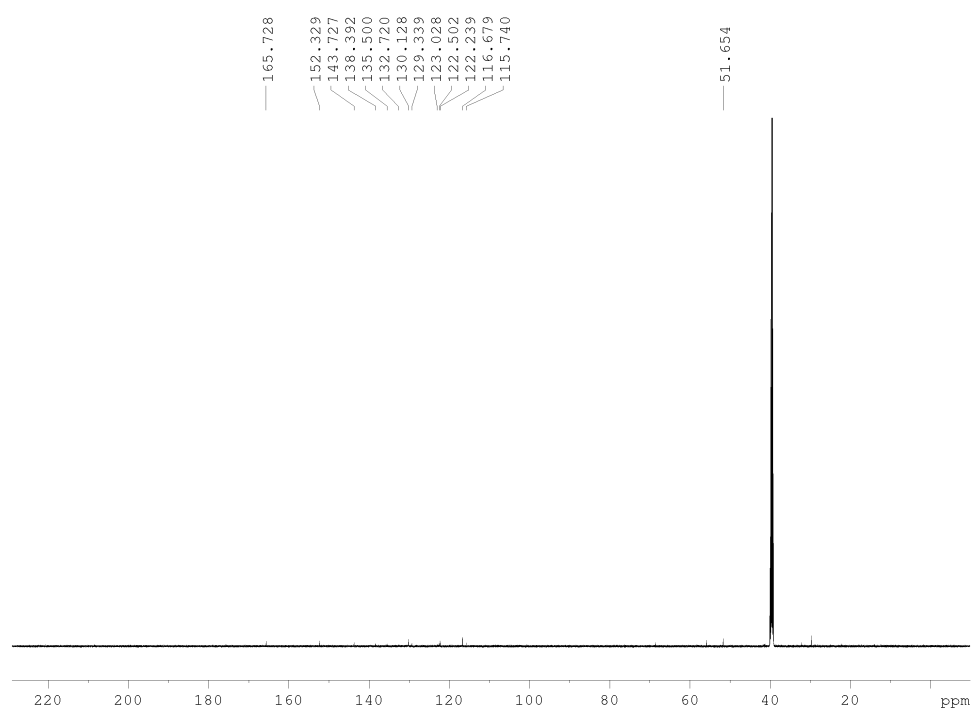
**Abb. 10.60:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**96 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



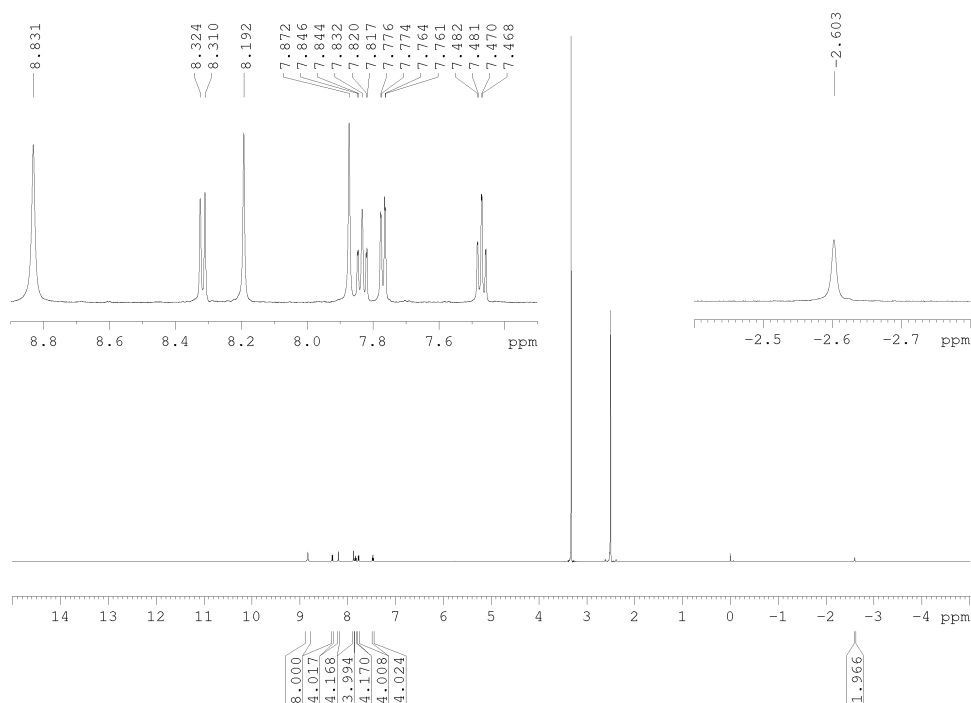
**Abb. 10.61:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(phenylharnstoff)phenyl)porphyrin (**96 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



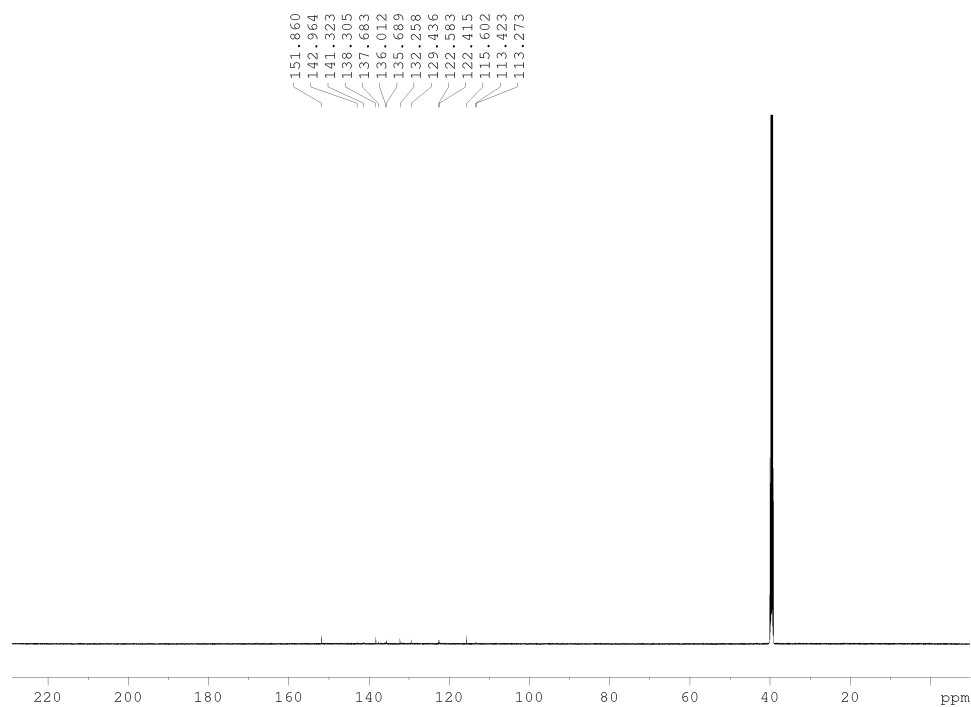
**Abb. 10.62:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(4''-methoxycarbonylphenyl)harnstoff)phenylporphyrin (**99 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



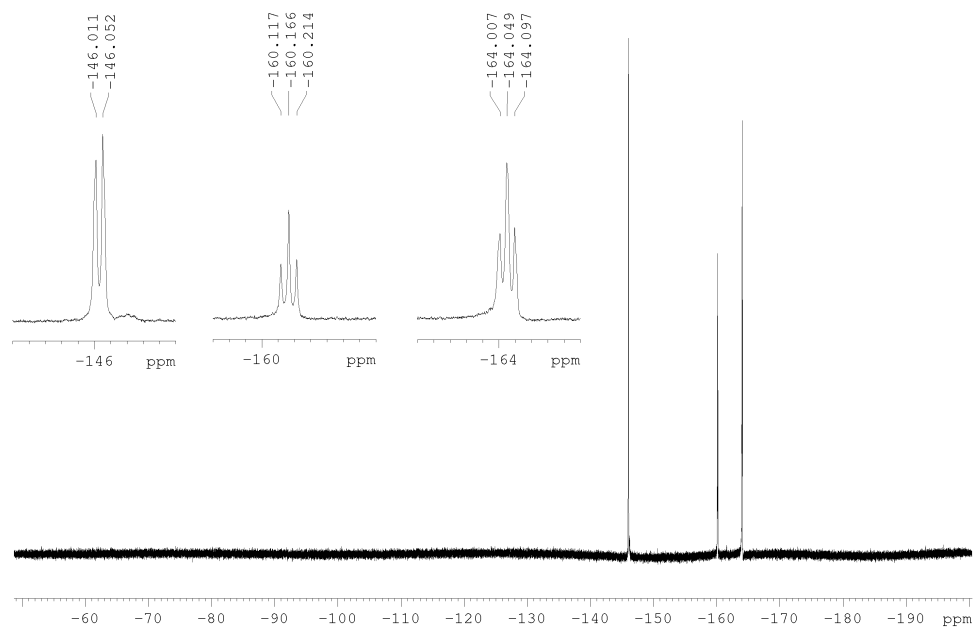
**Abb. 10.63:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(4''-methoxycarbonylphenyl)harnstoff)phenylporphyrin (**99 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



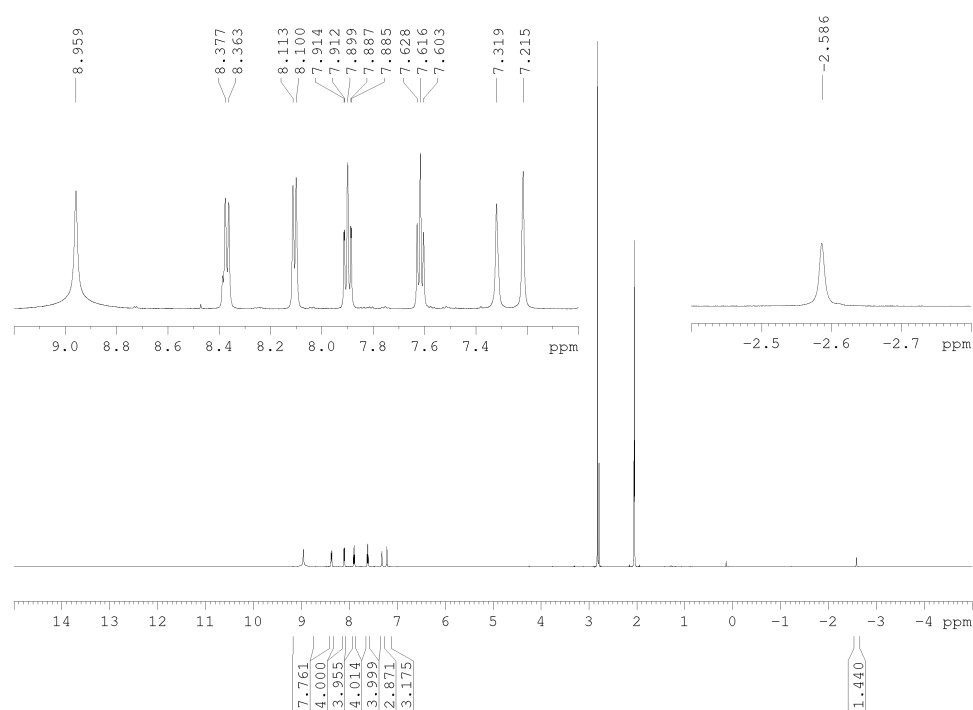
**Abb. 10.64:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenylharnstoff)-phenyl)porphyrin (**105 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



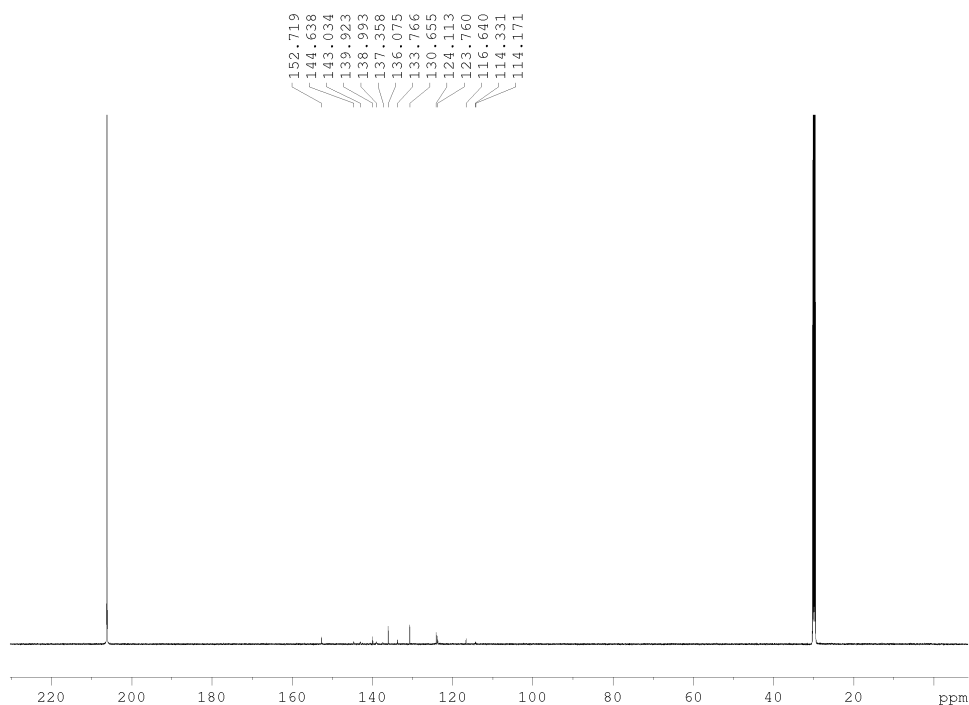
**Abb. 10.65:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenylharnstoff)-phenyl)porphyrin (**105 $\alpha$** ) in DMSO- $d_6$ .



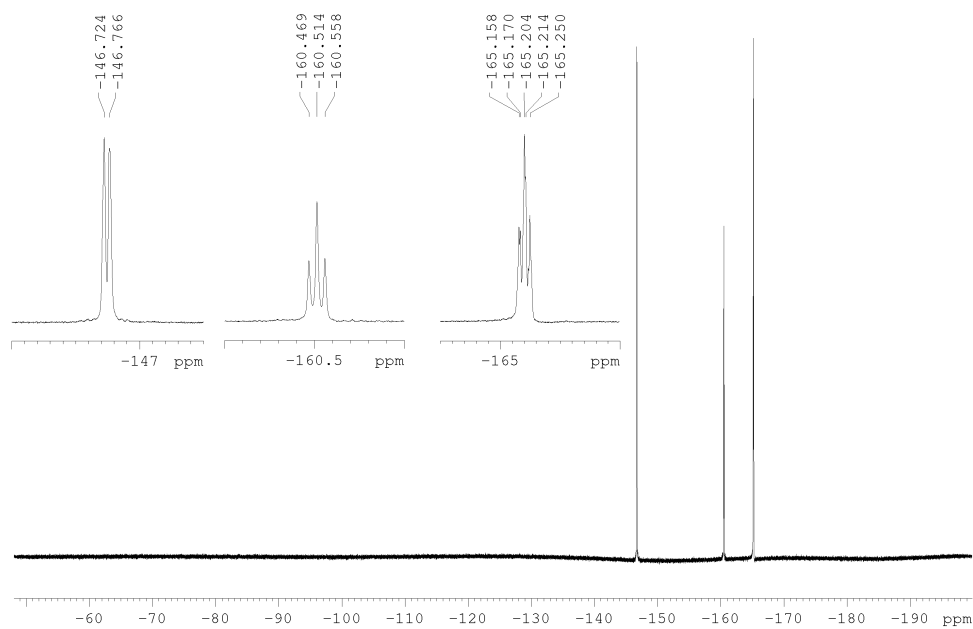
**Abb. 10.66:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenylharnstoff)-phenyl)porphyrin (**105a**) in DMSO- $d_6$ .



**Abb. 10.67:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenylharnstoff)-phenyl)porphyrin (**105a**) in Aceton- $d_6$ .

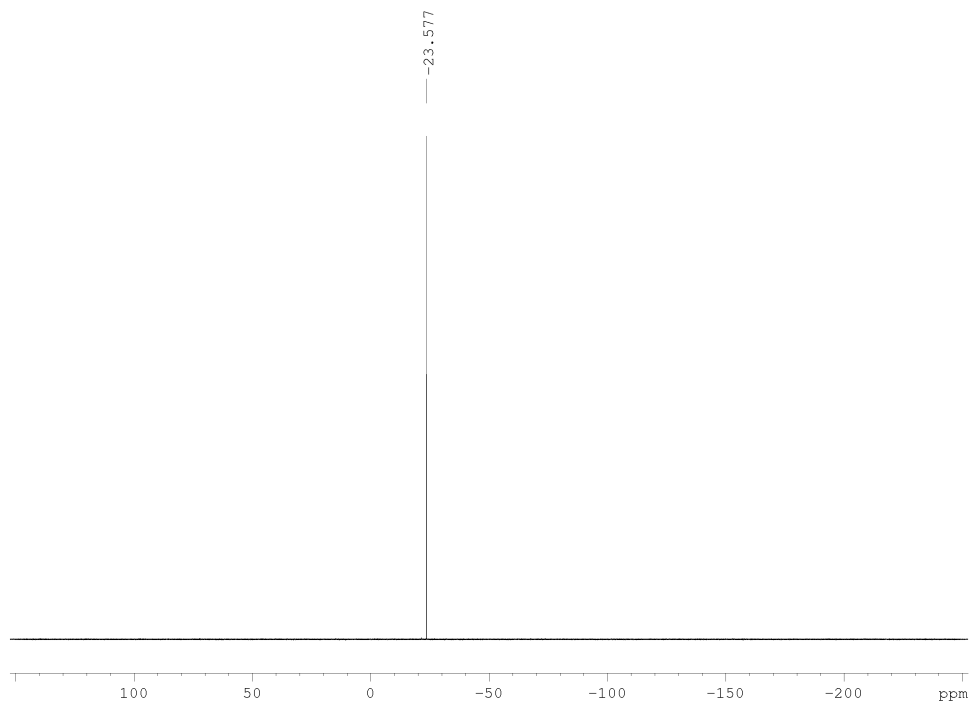


**Abb. 10.68:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenyl)harnstoff)-phenylporphyrin (**105 $\alpha$** ) in Aceton- $d_6$ .



**Abb. 10.69:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -5,10,15,20-Tetrakis(2'-(pentafluorophenyl)harnstoff)-phenylporphyrin (**105 $\alpha$** ) in Aceton- $d_6$ .





**Abb. 10.70:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Natriumtetrametaphosphat in  $\text{D}_2\text{O}$ .

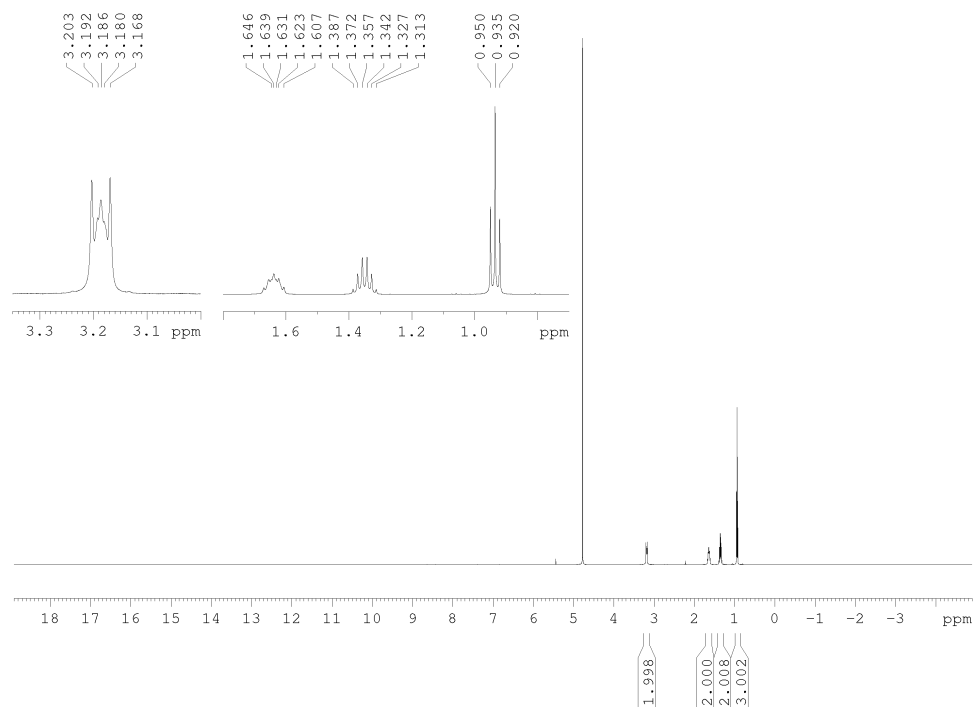


Abb. 10.71:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tetrabutylammoniumvanadat in  $\text{D}_2\text{O}$ .

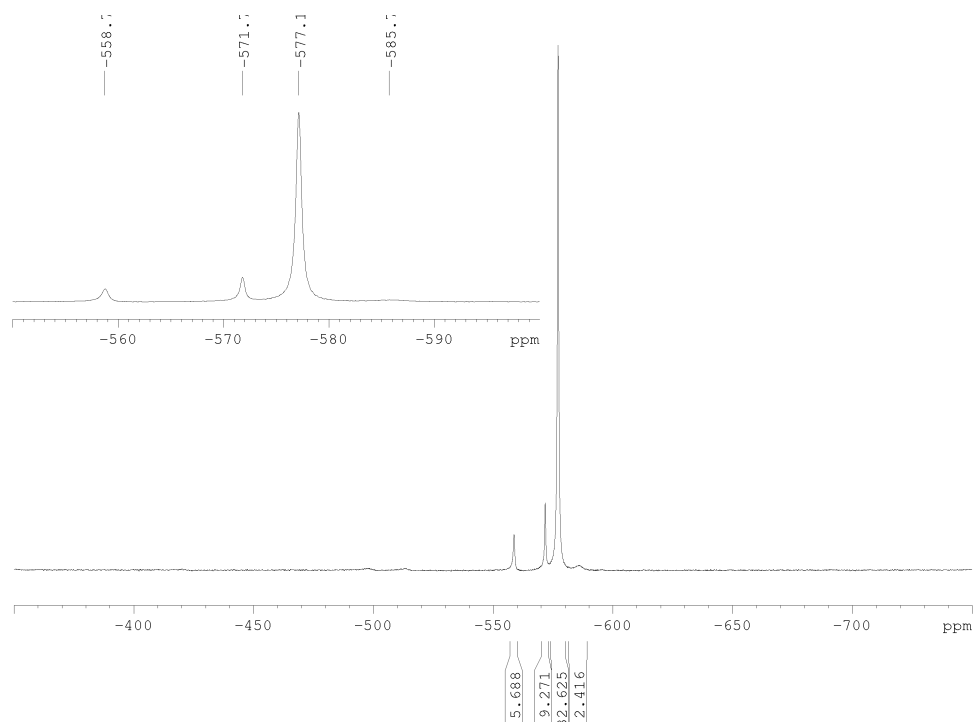
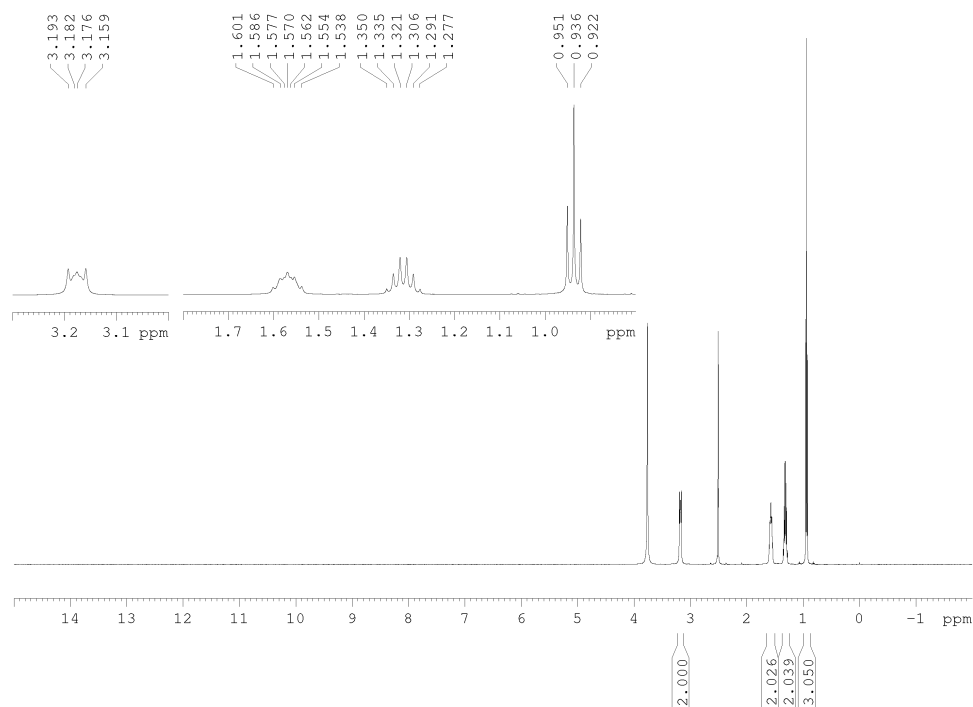
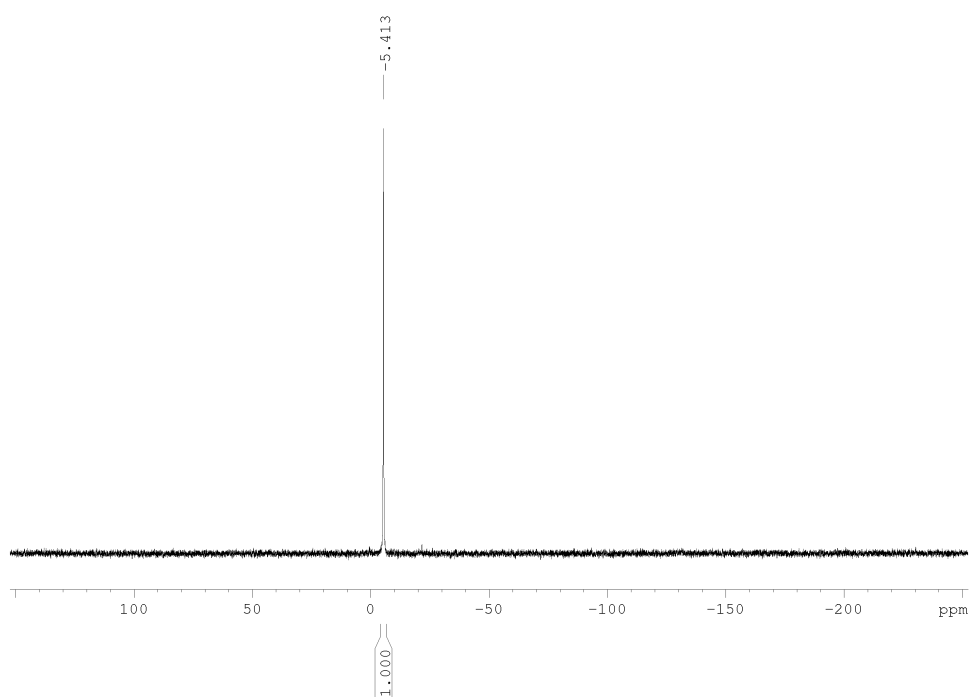


Abb. 10.72:  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von Tetrabutylammoniumvanadat in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abb. 10.73:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetrabutylammoniumdiphosphat in  $\text{DMSO-d}_6$ .



**Abb. 10.74:**  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von Tetrabutylammoniumdiphosphat in  $\text{DMSO-d}_6$ .

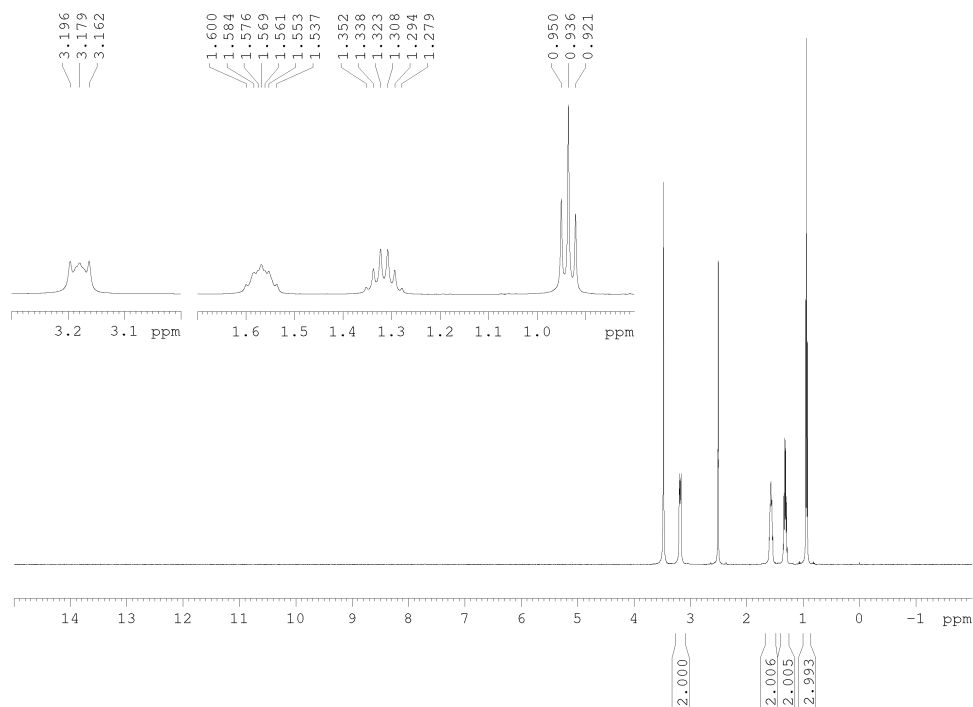


Abb. 10.75:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tetrabutylammoniumcyclotetraphosphat in DMSO-d<sub>6</sub>.

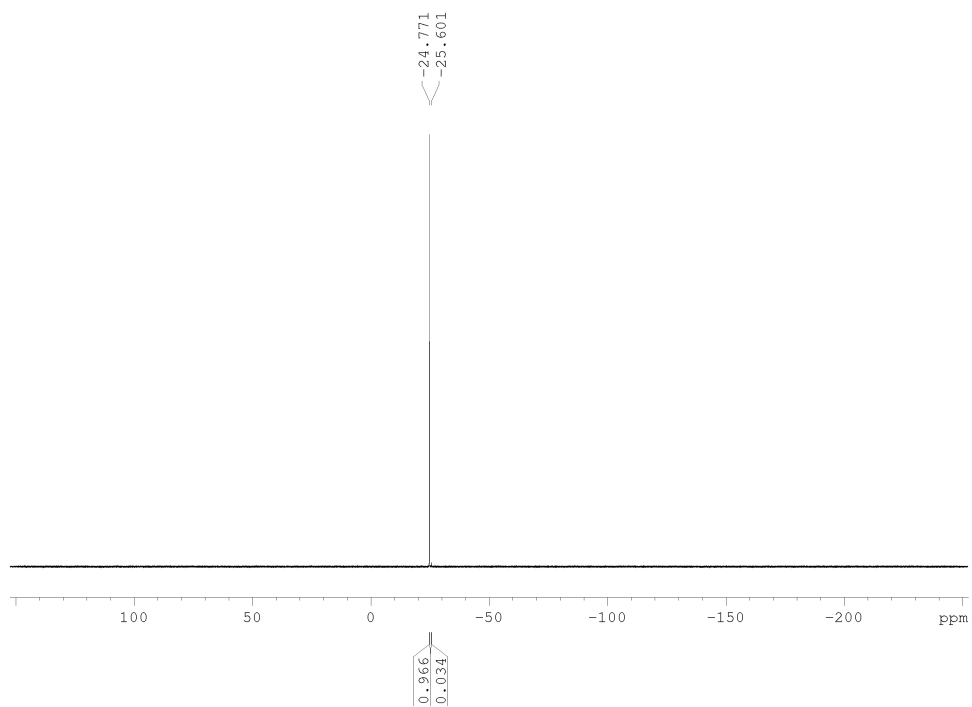


Abb. 10.76:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Tetrabutylammoniumcyclotetraphosphat in DMSO-d<sub>6</sub>.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books **1986**.
- [2] R. E. Smalley, *Sci. Amer.* **2001**, 285, 76–77.
- [3] R. Baum, *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 37–42.
- [4] R. Kurzweil, The Drexler-Smalley debate on molecular assembly **2003**, URL <http://www.kurzweilai.net/the-drexler-smalley-debate-on-molecular-assembly>.
- [5] S. A. Edwards, *The Nanotech Pioneers: Where Are They Taking Us?*, WILEY-VCH Verlag **2006**.
- [6] R. Herges, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [7] J. O. Halford, *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 395–398.
- [8] T. Miyazawa, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 74–79.
- [9] C. Rether, C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2011, 1459–1466.
- [10] S. Mirtschin, A. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14004–14005.
- [11] H. Jiang, J. Jia, A. Shkurenko, Z. Chen, K. Adil, Y. Belmabkhout, L. J. Weselinski, A. H. Assen, D.-X. Xue, M. O’Keefe, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 8858–8867.
- [12] W. Zhang, Y. Ma, I. A. Santos-López, J. M. Lownsbury, H. Yu, W.-G. Liu, D. G. Truhlar, C. T. Campbell, O. E. Vilches, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 328–338.
- [13] R. Medishetty, Z. Zhang, A. Sadlo, S. Cwik, D. Peeters, S. Henke, N. Mangayarkarasi, A. Devi, *Dalton Trans.* **2018**.
- [14] E. Mühlbauer, A. Klinkebiel, O. Beyer, F. Auras, S. Wuttke, U. Lüning, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 51–55.
- [15] E. Frieden, C. Walter, *Nature* **1963**, 198, 834–837.
- [16] A. K. Sen, A. R. Schulz, *Math. Biosci.* **1989**, 96, 255–277.

- [17] G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1925**, *11*, 179.
- [18] R. C. Tolman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1925**, *11*, 436–439.
- [19] P. D. Boyer, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 717–749.
- [20] R. Harrer, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 234–241.
- [21] J. Rosing, E. C. Slater, *Biochim. Biophys. Acta* **1972**, *267*, 275–290.
- [22] S. Steigmiller, P. Turina, P. Gräber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 3745.
- [23] O. Pänke, B. Rumberg, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1322*, 183–194.
- [24] P. Turina, J. Petersen, P. Gräber, *Biochim. Biophys. Acta* **2016**, *1857*, 653–664.
- [25] A. E. Senior, S. Nadanaciva, J. Weber, *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, *1553*, 188–211.
- [26] Y. H. Ko, S. Hong, P. L. Pedersen, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 28853–28856.
- [27] P. D. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1140*, 215–250.
- [28] C. C. O’Neal, P. D. Boyer, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 5761–5767.
- [29] D. Asthagiri, V. Dillet, T. Liu, L. Noodleman, R. L. Van Etten, D. Bashford, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10225–10235.
- [30] M. Dittrich, S. Hayashi, K. Schulten, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 2954–2967.
- [31] S. Nadanaciva, J. Weber, S. Wilke-Mounts, A. E. Senior, *Biochemistry* **1999**, *38*, 15493–15499.
- [32] D. J. Blum, Y. H. Ko, P. L. Pedersen, *Biochemistry* **2012**, *51*, 1532–1546.
- [33] J. A. Leyva, M. A. Bianchet, L. M. Amzel, *Mol. Membr. Biol.* **2003**, *20*, 27–33.
- [34] P. D. Boyer, R. L. Cross, W. Momsen, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1973**, *70*, 2837–2839.
- [35] C. Grubmeyer, R. L. Cross, H. S. Penefsky, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 12092–12100.
- [36] M. Yoshida, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *114*, 907–912.
- [37] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1155–1157.
- [38] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7047–7058.
- [39] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 397–399.
- [40] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, L. Maggiora, K. B. Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 537–544.

- [41] S. Kassem, A. T. L. Lee, D. A. Leigh, V. Marcos, L. I. Palmer, S. Pisano, *Nature* **2017**, *549*, 374.
- [42] T. R. Kelly, M. L. Snapper, *Nature* **2017**, *549*, 336.
- [43] B. Buchheim-Stehn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2008**.
- [44] H. Sell, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2013**.
- [45] A. Gehl, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [46] H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 81–89.
- [47] K. Steinborn, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [48] F. Kruse, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [49] D. Hugenschub, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [50] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [51] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- [52] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter **2007**.
- [53] D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849–902.
- [54] N. Dennis Chasteen, B. A. Averill, L. R. Briggs, N. D. Chasteen, T. R. Gilbert, K. Kustin, G. C. McLeod, K. W. Penfield, E. I. Solomon, D. E. Wilcox, *The biochemistry of vanadium*, Springer **1983**, 105–138.
- [55] O. W. Howarth, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22*, 453–485.
- [56] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Georg Thieme Verlag **2005**.
- [57] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3068–3076.
- [58] T. Koike, S. Kajitani, I. Nakamura, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1210–1219.
- [59] C. V. Esteves, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, R. Tripier, R. Delgado, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6466–6478.
- [60] X. Zhang, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5606–5614.
- [61] J. M. Adams, R. W. H. Small, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 832–835.

- [62] A. E. Hargrove, S. Nieto, T. Zhang, J. L. Sessler, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6603–6782.
- [63] X. Liu, X. Wang, X. Yin, S. Liu, W. He, L. Zhu, G. Zhang, D. Xu, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 930–938.
- [64] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [65] D. R. Lide, Hg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Bd. 89 (Internet Version 2009), CRC Press / Taylor and Francis, Boca Raton, FL **2009**.
- [66] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. Aufl., McGraw-Hill, Inc. **1999**.
- [67] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **2016**, *72*, 171–179.
- [68] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [69] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 888–890.
- [70] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 46–49.
- [71] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 1189–1191.
- [72] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 1416–1418.
- [73] S. Kamimura, S. Kuwata, M. Iwasaki, Y. Ishii, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 399–401.
- [74] E. H. Soumhi, I. Saadoune, A. Driss, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, o2827.
- [75] R. J. Butcher, G. B. Jameson, C. B. Storm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2978–2980.
- [76] A. Navaza, C. de Rango, P. Charpin, *Acta Cryst. C* **1983**, *39*, 1625–1628.
- [77] F. B. Larsen, F. G. Hansen, C. J. McKenzie, *Acta Cryst. E* **2004**, *60*, o497–o499.
- [78] S. Lipstman, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 942–952.
- [79] H.-B. Zhao, L. Chen, B.-Y. Wang, J.-X. Liao, Y.-J. Xu, *Acta Cryst. C* **2013**, *69*, 651–653.
- [80] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [81] A. M. d. R. Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 635–640.
- [82] M. Kimura, T. Shiba, M. Yamazaki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5636–5642.



- [83] C. Schütt, *Unpublizierte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.
- [84] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.
- [85] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [86] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1998**, *97*, 2571–2577.
- [87] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [88] HyperChem(TM) Professional 7.52, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [89] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127–8134.
- [90] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- [91] CYLview, 1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009 (<http://www.cylview.org>).
- [92] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [93] M. J. Schulz, S. J. Coats, D. J. Hlasta, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3265–3268.
- [94] C. A. Barker, X. Zeng, S. Bettington, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Beeby, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6710–6717.
- [95] R. S. Garigipati, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1969–1972.
- [96] J. Rosenthal, J. M. Hodgkiss, E. R. Young, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10474–10483.
- [97] C.-Y. Yeh, S. E. Miller, S. D. Carpenter, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3643–3646.
- [98] K.-Y. Tomizaki, L. Yu, L. Wei, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8199–8207.
- [99] J. Rosenthal, E. R. Young, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8668–8675.
- [100] S. A. Vail, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. Isosomppi, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Palkar, L. Echegoyen, X. Chen, J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14155–14166.
- [101] C. Näther, *Unpublizierte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2016**.
- [102] H. Y. Yang, J. Tae, Y. W. Seo, Y. J. Kim, H. Y. Im, G. D. Choi, H. Cho, W.-K. Park, O. S. Kwon, Y. S. Cho, M. Ko, H. Jang, J. Lee, K. Choi, C.-H. Kim, J. Lee, A. N. Pae, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *63*, 558–569.

- [103] GE Healthcare, Sephadex™ LH-20 Manual **2006**.
- [104] Spectrum Laboratories, Float-A-Lyzer®G2 Manual.
- [105] Millipore, Ultrafiltration Manual.
- [106] H. G. O. Becker, *Organikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2009**.
- [107] T. Moje, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [108] F. Mohwinkel, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2016**.
- [109] H. Kromann, M. Larsen, T. Boesen, K. Schønning, S. F. Nielsen, *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 993–1000.
- [110] K. Komeyama, T. Kashihara, K. Takaki, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5659–5662.
- [111] A. K. Chakraborti, L. Sharma, M. K. Nayak, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6406–6414.
- [112] M. K. J. ter Wiel, S. Odermatt, P. Schanen, P. Seiler, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3449–3462.
- [113] N. R. Chereddy, K. Suman, P. S. Korrapati, S. Thennarasu, A. B. Mandal, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 606–613.
- [114] E. Rose, A. Kossanyi, M. Quelquejeu, M. Soleilhavoup, F. Duwavran, N. Bernard, A. Lecas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1567–1568.
- [115] C. M. Drain, B. B. Corden, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4374–4376.
- [116] Sigma-Aldrich online Katalog, abgerufen am 17.10.2018, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/117501?lang=de&region=DE>.
- [117] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press **2001**.
- [118] S. Kasina, V. Somepalli, P. G. Abrams, R. R. Gokaraju, *Patent - WO2014045306A2*, Kasina Laila Innova Pharmaceuticals Private Limited **2014**.
- [119] H. Adolph, J. Dacons, M. Kamlet, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 801–807.
- [120] B. C. Söderberg, J. A. Shriver, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5838–5845.
- [121] T. Kobayashi, T. Komatsu, M. Kamiya, C. Campos, M. González-Gaitán, T. Terai, K. Hanaoka, T. Nagano, Y. Urano, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11153–11160.
- [122] M. Adib, E. Sheikhi, H. R. Bijanzadeh, *Synlett* **2012**, *2012*, 85–88.

- [123] M. V. Peters, R. S. Stoll, R. Goddard, G. Buth, S. Hecht, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7840–7845.
- [124] Y. Hu, H. Hu, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1491–1496.
- [125] R. Kuhn, *Stereochemie, Kapitel: Molekulare Assymetrie*, Franz Deutike **1933**.
- [126] E. Schaub, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2017**.
- [127] H.-P. Pfeiffer, H. Sander, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *1987*, 725–726.
- [128] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427–1439.
- [129] J. P. Collman, J. I. Brauman, E. Rose, K. S. Suslick, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1978**, *75*, 1052–1055.
- [130] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4182–4192.
- [131] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1427–1432.
- [132] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476–476.
- [133] J. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5215.
- [134] R. A. Freitag, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3918–3925.
- [135] M. Strohmeier, A. M. Orendt, J. C. Facelli, M. S. Solum, R. J. Pugmire, R. W. Parry, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7114–7120.
- [136] L. Leben, C. Näther, R. Herges, *Acta Cryst. E* **2018**, *74*, 1285–1289.
- [137] M. Brockmann, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2017**.
- [138] M. S. Bernatowicz, Y. Wu, G. R. Matsueda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3389–3392.
- [139] K. Feichtinger, H. L. Sings, T. J. Baker, K. Matthews, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8432–8439.
- [140] S. Goswami, A. Hazra, S. Jana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1175–1181.
- [141] D. A. Powell, P. D. Ramsden, R. A. Batey, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2300–2309.
- [142] G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 476–479.

- [143] R. G. S. Berlinck, M. H. Kossuga, A. M. Nascimento, *Science of Synthesis*, Bd. 18, Thieme Verlag **2005**.
- [144] K. S. Kim, L. Qian, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7677–7680.
- [145] M. A. Poss, E. Iwanowicz, J. A. Reid, J. Lin, Z. Gu, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5933–5936.
- [146] J. P. Horwitz, C. C. Rila, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 431–437.
- [147] A. Salehi, H.-Y. Mei, T. C. Bruice, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3453–3456.
- [148] A. R. Katritzky, R. L. Parris, S. M. Allin, P. J. Steel, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1173–1186.
- [149] H.-H. Ha, J. S. Kim, B. M. Kim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 653–656.
- [150] A. Stella, K. Van Belle, S. De Jonghe, T. Louat, J. Herman, J. Rozenski, M. Waer, P. Herdewijn, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 1209–1218.
- [151] B. Kelly, I. Rozas, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3982–3984.
- [152] Y. F. Yong, J. A. Kowalski, M. A. Lipton, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1540–1542.
- [153] A. Expósito, M. Fernández-Suárez, T. Iglesias, L. Muñoz, R. Riguera, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4206–4213.
- [154] D. K. Singh, M. Nath, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 256–264.
- [155] N. M. M. Moura, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, E. M. Rakib, A. Hannioui, S. Mojahidi, S. Hackbarth, B. Röder, F. A. Almeida Paz, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8181–8193.
- [156] Z.-X. Guo, A. N. Cammidge, D. C. Horwell, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2933–2943.
- [157] C.-H. Chen, C.-L. Tung, C.-M. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3959–3962.
- [158] H.-J. Musiol, L. Moroder, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3859–3861.
- [159] S.-H. Lu, R. Phang, J.-M. Fang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1724–1727.
- [160] H. Basavaprabhu, V. V. Sureshbabu, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2528–2533.
- [161] S.-H. Kim, B.-R. Park, J.-N. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 716–718.
- [162] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110–1116.
- [163] J. M. Travins, R. C. Bernotas, D. H. Kaufman, E. Quinet, P. Nambi, I. Feingold, C. Huselton, A. Wilhelmsson, A. Goos-Nilsson, J. Wrobel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 526–530.

- [164] K. Maheswari, N. D. Reddy, *Organometallics* **2012**, *31*, 197–206.
- [165] E. Vieira, A. Binggeli, V. Breu, D. Bur, W. Fischli, R. Güller, G. Hirth, H. P. Märki, M. Müller, C. Oefner, M. Scalone, H. Stadler, M. Wilhelm, W. Wostl, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 1397–1402.
- [166] T. Wang, Z. Yin, Z. Zhang, J. A. Bender, B. L. Johnson, J. F. Kadow, N. A. Meanwell, *Patent - WO2014160692A1*, Bristol-Myers Squibb Company **2014**.
- [167] M. Cortes-Salva, C. Garvin, J. C. Antilla, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1456–1459.
- [168] V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Mosca, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3889–3915.
- [169] J. Janczak, G. J. Perpetuo, *Acta Cryst. C* **2009**, *65*, o118–o120.
- [170] S. J. Wezenberg, M. Vlatković, J. C. M. Kistemaker, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16784–16787.
- [171] Y. Kubo, S. Ishihara, M. Tsukahara, S. Tokita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1455–1460.
- [172] Y. Misawa, Y. Kubo, S. Tokita, H. Ohkuma, H. Nakahara, *Chem. Lett.* **2018**, *33*, 1118–1119.
- [173] S.-I. Sasaki, A. Hashizume, S. Ozawa, D. Citterio, N. Iwasawa, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **2018**, *30*, 382–383.
- [174] R. Angamuthu, L. L. Gelauff, M. A. Siegler, A. L. Spek, E. Bouwman, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 2700–2702.
- [175] C. Blonski, M.-B. Gasc, A. Klaébé, J.-J. Périé, R. Roques, J. P. Declercq, G. Germain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 7–13.
- [176] T. Gramstad, S. Husebye, J. Sæbø, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3919–3920.
- [177] T. Houben, J. Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 9, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag **1955**.
- [178] R. A. Batey, D. A. Powell, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3237–3240.
- [179] K. H. Kong, C. K. Tan, X. Lin, Y. Lam, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1476–1486.
- [180] L. A. Lourenco, S. M. Saito, E. L. Dorneles, M. G. Viana, C. P. Sathler, C. L. Aguiar, M. de Pádua, F. T. Domingos, G. A. Fraga, R. C. Rodrigues, P. V. de Sousa, C. H. Castro, M. L. Cabral, *Molecules* **2015**, *20*, 7174–7200.
- [181] S. C. Jha, M. Lorch, R. A. Lewis, S. J. Archibald, R. W. Boyle, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1970–1974.

- [182] L. Leben, E. Schaub, C. Näther, R. Herges, *Acta Cryst. E* **2018**, *74*, 1609–1612.
- [183] R. C. Jagessar, M. Shang, W. R. Scheidt, D. H. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11684–11692.
- [184] K. Calderon-Kawasaki, S. Kularatne, Y. H. Li, B. C. Noll, W. R. Scheidt, D. H. Burns, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9081–9087.
- [185] W. P. Griffith, P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1066–1071.
- [186] L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta* **1983**, *22*, 254–264.
- [187] L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chemica Scripta* **1985**, *25*, 309–317.
- [188] F. J. C. Rosotti, H. Rosotti, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 957–984.
- [189] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2209–2223.
- [190] O. W. Howarth, R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **1965**, 864–870.
- [191] E. Heath, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1105–1110.
- [192] D. C. Crans, R. L. Bunch, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7597–7607.
- [193] C. F. G. C. Geraldes, M. M. C.A. Castro, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *37*, 213–232.
- [194] D. Rehder, T. Polenova, M. Bühl, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2007**, *62*, 49–114.
- [195] Y. Zhou, J. Y. Jung, H. R. Jeon, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2742–2745.
- [196] X.-a. Zhang, W.-D. Woggon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14138–14139.
- [197] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 78–82.
- [198] C. Näther, *Unpublizierte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2018**.
- [199] W. Lin, T.-Y. Cen, S.-P. Wang, Z. Zhang, J. Wu, J. Huang, S. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1372–1374.
- [200] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [201] J. Fuchs, S. Mahjour, R. Palm, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31*, 544–548.
- [202] M. A. Habayeb, O. E. Hileman Jr, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2255–2261.
- [203] G. Süss-Fink, S. Stanislas, G. B. Shul’pin, G. V. Nizova, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, C. Bobillier, S. Claude, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3169–3175.

- [204] B. Zhang, S. Zhang, K. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3257–3263.
- [205] D. E. Corbridge, *Phosphorus and its Compounds*, Bd. I, Interscience Publishers **1964**.
- [206] E. J. Griffith, M. Grayson, Hg., *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 7, Wiley-Interscience **1972**.
- [207] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4945–4946.
- [208] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5715–5726.
- [209] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag **2008**.
- [210] M. M. Crutchfield, C. V. Callis, R. R. Irani, G. C. Roth, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 813–817.
- [211] R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 568–572.
- [212] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim. (Rome)* **2006**, 96, 29–49.
- [213] C. Oberhauser, V. Harms, K. Seidel, B. Schröder, K. Ekramzadeh, S. Beutel, S. Winkler, L. Lauterbach, J. S. Dickschat, A. Kirschning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 57, 11802–11806.
- [214] A. Takenaka, H. Sawa, M. Hiata, A. Yamamoto, I. Motooka, H. Nariai, *Phos. Res. Bull.* **1998**, 8, 107–112.
- [215] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15594–15595.
- [216] M. Hammerich, C. Schütt, C. Stähler, P. Lentès, F. Röhricht, R. Höppner, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13111–13114.
- [217] F. Röhricht, *Unpublizierte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.