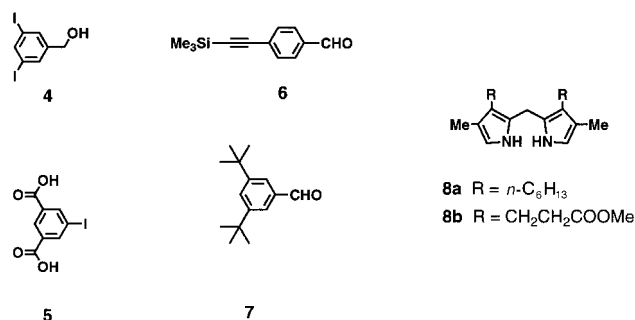


Metalloporphyrin-Dendrimere mit verschränkbaren Armen**

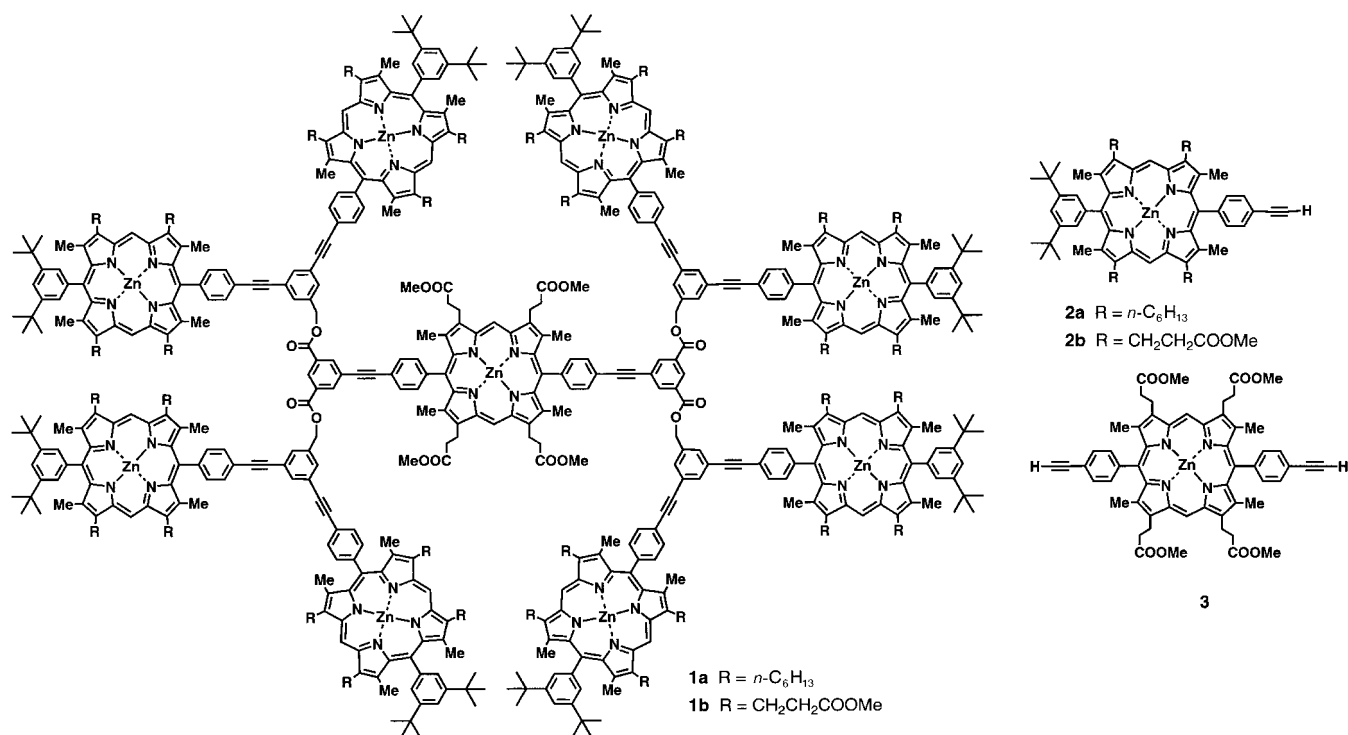
Chi Ching Mak, Nick Bampas und
Jeremy K. M. Sanders*

In memoriam Ralph Raphael

Wir stellen hier das Dendrimer **1** vor: Bei ihm besteht sowohl der Dendrimerkern als auch die Peripherie aus Metalloporphyrinen,^[1-3] und es ist aus einer Kombination von starren und flexiblen Linkern so aufgebaut, daß sich seine vier „Arme“ in kooperativer und festgelegter Weise in Abhängigkeit vom bifunktionellen Liganden DABCO verschränken können (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan). Die effiziente Synthesestrategie, die zu **1** führt, kann allgemein angewendet werden, z.B. auf lichtsammlende Photosynthese-Modellsysteme: Sie geht von den leicht zugänglichen unsymmetrischen und symmetrischen Porphyrinen **2** und **3** als chromophoren Bausteinen und 3,5-Diiodbenzylal-



Da eine gute Löslichkeit des Dendrimers in verschiedenen Lösungsmitteln eine Voraussetzung für die Synthese, Charakterisierung und spektroskopische Analyse ist, besteht der Porphyrin-Hauptbaustein aus dem unsymmetrischen Porphyrin **2** mit zwei *tert*-Butylgruppen und einer *n*-Hexyl- (**2a**) oder Methoxycarbonylethylgruppe (**2b**) in der β -Position; **2a** und **2b** wurden im Gramm-Maßstab durch eine gemischte Kondensation^[7] der Aldehyde **6**^[8] und **7**^[9] mit den Dipyrrrome-



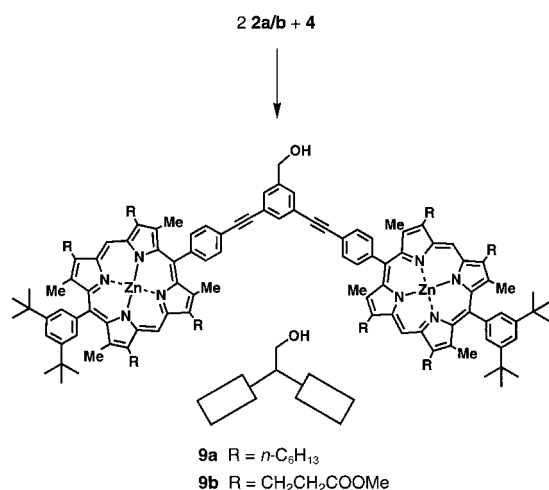
kohol **4** und 5-Iodisophtalsäure **5** als Verzweigungseinheiten aus; die Pd-vermittelte Kupplung^[4] und die Mitsunobu-Kupplung^[5] kommen ohne Aktivierungs- oder Entschützungsschritte aus.^[6]

[*] Prof. J. K. M. Sanders, Dr. C. C. Mak, Dr. N. Bampas
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB21EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336-017
E-mail: jkms@cam.ac.uk

[**] Wir danken der Croucher Foundation und dem EPSRC für finanzielle Unterstützung, dem EPSRC Mass Spectrometry Centre für FAB- und Elektrospray-Massenspektren und Tony Jackson (ICI) für MALDI-TOF-Massenspektren.

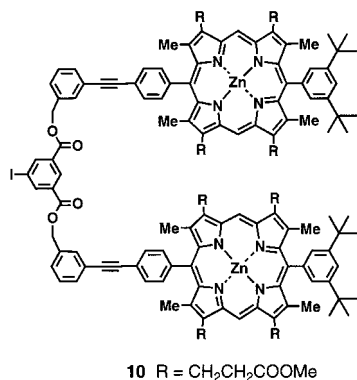
thanen **8a** bzw. **8b**^[10] und anschließende Metallierung, Desilylierung und Abtrennung der symmetrischen Analoga^[11] hergestellt. Die unten angegebenen Ausbeuten und die spektroskopischen Daten (siehe *Experimentelles*) gelten für die **a**-Reihe; für die **b**-Reihe sind sie ähnlich, sofern nicht anders vermerkt. Die Herstellung der zentralen Porphyrineinheit **3** wurde bereits beschrieben.^[8]

Der Aufbau des Dendrimers erfolgte, wie in Schema 1 und 2 gezeigt, über eine Pd-vermittelte Kupplung und eine Mitsunobu-Reaktion – unter milden und neutralen bis basischen Bedingungen, um eine Demetallierung bzw. Transmetallierung zu vermeiden. Der starre dendritische Keil **9a** wurde, wie in Schema 1 gezeigt, in 90% Ausbeute unter In-

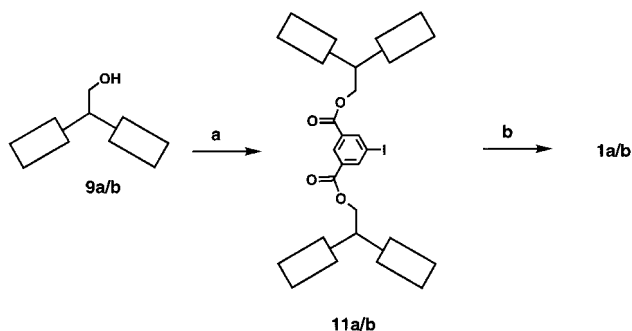


Schema 1. Synthese von **9**: kat. $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, Ph_3As , $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Raumtemperatur (RT), 90 % für **9a**; dba = Dibenzylidenacetone.

situ-Bildung des Pd^0 -Reagens und Vermeidung von Kupfer-Cokatalysatoren hergestellt, die zur oxidativen Dimerisierung der Alkinkomponenten führen könnten.^[4] Erwartungsgemäß war das UV/Vis-Spektrum von **9a** fast identisch mit dem von **2a**, da nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den Porphyrinen möglich ist, aber das Fast-atom-bombardment-(FAB)-Massenspektrum bestätigte die erfolgreiche Bildung von **9a** (m/z : 2213 $[\text{M}+\text{H}]^+$). Zum Vergleich der Bindungseigenschaften wurde auch das flexible Dimer **10** hergestellt.



Die Mitsunobu-Redoxkondensation von **9a** mit **5** lieferte den vier Porphyrine enthaltenden Baustein **11a** in 85 % Ausbeute (Schema 2); seine wesentlichen Strukturmerkmale



Schema 2. Synthese von **11** und **1**: a) **5** (0.5 Äquiv.), Ph_3P , DIAD, THF, RT, 85 % (für **11a**); b) **3** (0.5 Äquiv.), kat. $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, Ph_3As , $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$, RT, 60 % (für **1a**); DIAD = Diisopropylazodicarboxylat.

wurden durch ^1H -NMR-Spektroskopie und ein MALDI-TOF-Massenspektrum aufgeklärt (MALDI-TOF-MS = Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptions-Ionisierung). Das Dendrimer **1a** schließlich wurde durch eine Pd^0 -katalysierte Kupplung von zwei Molekülen **11a** mit dem Porphyrinkern **3** hergestellt (Schema 2); die 60 % Ausbeute an isoliertem Produkt entsprechen ca. 78 % pro Kupplungsschritt. Es muß angemerkt werden, daß das reine Esterdendrimer **1b** chromatographisch nicht von **11b** und von der Zwischenstufe getrennt werden konnte, bei der ein vier Porphyrine enthaltender Baustein an **3** gekuppelt ist. Die Verwendung von zwei unterschiedlichen peripheren Substitutionsmustern für die aufeinanderfolgenden Porphyrinschichten in **1a** hat keinen Einfluß auf die Bindungseigenschaften, hilft aber bei der spektroskopischen Charakterisierung und der Mikroanalyse. Außerdem wird so eine gute Kontrolle über die Mobilität bei der Chromatographie möglich: Die Esterporphyrine sind polarer, so daß auch **1a** deutlich polarer als **11a** ist und dadurch die Trennung erleichtert wird. Das Dendrimer **1a** ist zu groß für FAB-Massenspektrometrie, aber sein Elektrospray-Massenspektrum enthielt schwache Signale bei m/z 2523, 2018 und 1685, entsprechend den mehrfach geladenen Spezies $[\text{M}+4\text{H}]^{4+}$, $[\text{M}+5\text{H}]^{5+}$ bzw. $[\text{M}+6\text{H}]^{6+}$. Das MALDI-TOF-Spektrum wies im Einklang mit der erwarteten Struktur ein Maximum bei m/z 10087 auf; der berechnete Wert für die mittlere Molekülmasse von **1a** ($\text{C}_{660}\text{H}_{804}\text{N}_{36}\text{O}_{16}\text{Zn}_9$) beträgt 10085.

Ein wesentlicher Punkt beim Design von **1** (und seiner Komponente **11**) ist, daß jeder der „Arme“ des starren Porphyrindimers unabhängig ist, aber durch die kooperative Bindung der beiden Stickstoffatome von DABCO mit einem anderen Arm zusammengebracht werden kann, wie in Abbildung 1 veranschaulicht ist. Sowohl ^1H -NMR-Spektren als auch UV/Vis-Spektren bestätigen das: Ein fest an zwei Zn-Porphyrineinheiten gebundenes DABCO-Molekül liefert ein charakteristisches ^1H -NMR-Signal bei $\delta = -5$; bei Monomeren oder Dimeren, die DABCO nicht intramolekular binden können, ist dies nicht Fall.^[3b, 12] Wie erwartet, ergeben **10**, **11** und **1a** bei Zugabe von 0.5 Äquivalenten DABCO pro Porphyrineinheit ein scharfes Signal bei $\delta = -5$ und **9** nicht. Bei Zugabe eines DABCO-Überschusses verbreitert sich dieses Signal und verschwindet, bedingt durch Austausch, schließlich ganz.^[3b, 12]

Bei den für UV/Vis-Titrationen üblichen Porphyrinkonzentrationen (10^{-7}M) verschiebt die Bindung von DABCO an Monomere (oder an **9**) die Soret-Bande von 412 nach 426 nm. Dies ist typisch für einen 1:1-Komplex zwischen Porphyrin und DABCO;^[12] die Analyse der Titrationskurve ergibt eine Bindungskonstante (Bindung ans Monomer) von ca. 10^5M^{-1} . Im Vergleich dazu führt die Bindung von DABCO an **10**, **11** oder **1a** über einen isosbestischen Punkt zu einem Soret-Maximum bei 420 nm (Abb. 2); diese Blauverschiebung um 6 nm ist charakteristisch für einen 2:1-Porphyrin-DABCO-Komplex^[12] und beruht auf einer Excitonenkopplung zwischen den parallelen Porphyrineinheiten.^[13] Es ist schwierig, genaue Bindungskonstanten aus so komplizierten Systemen abzuleiten: Jeder Arm in **11** und **1a** bindet zwei DABCO-Moleküle, und für jedes DABCO-Molekül gibt es eine erste und eine zweite Bindungswechselwirkung. Die Tatsache aber,

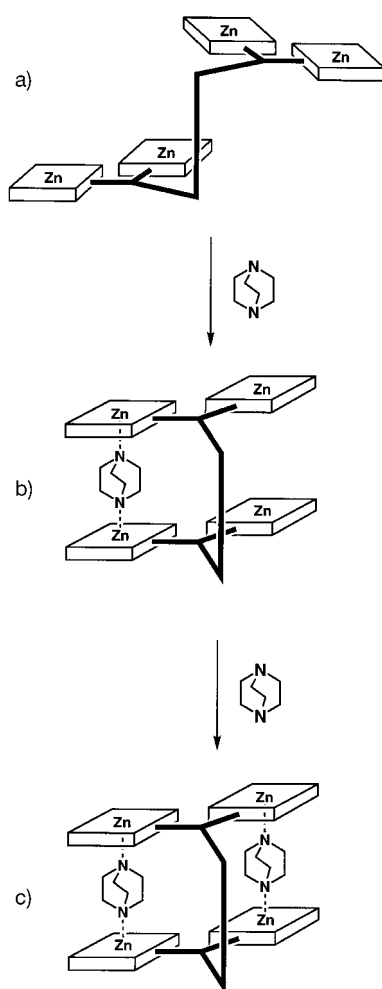


Abb. 1. Schematische Darstellung des durch DABCO induzierten Faltvorgangs von **11** und **1**.

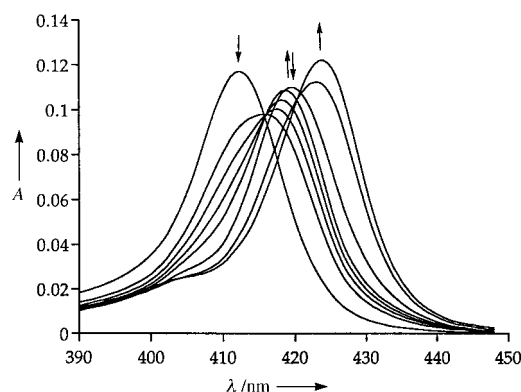


Abb. 2. UV/Vis-Titration von **11a** mit DABCO. Pro Tetramer zugegebene Äquivalente: 0, 0.6, 1.2, 3, 12, 7700, 250 000, 900 000.

daß eine Excitonenkopplung bei einer Konzentration des Porphyrins von 10^{-7} M auftritt, impliziert eine zweite Bindungskonstante für das erste DABCO-Molekül von mindestens 10^7 M $^{-1}$. Durch die Bindung des ersten DABCO-Moleküls wird die zweite Bindungsstelle präorganisiert; man erhält die Excitonenkopplung für die zweite Stelle (wie in Abb. 1 b angedeutet).

Das zweite DABCO-Molekül wird wahrscheinlich noch stärker gebunden: Die Excitonenkopplung bleibt auch in Gegenwart eines 21 000fachen Überschusses an DABCO für **11** und **1a** erhalten, und eine vollkommen scharfe Bande bei 426 nm wird erst bei Zugabe eines fast 10^6 fachen Überschusses erreicht. Im Unterschied dazu geht die Excitonenkopplung bei **10** bereits nach Zugabe eines nur 7000fachen Überschusses an DABCO verloren. Der Porphyrinkern von **1a** kann DABCO nicht auf diese kooperative Art binden (2:1-Komplex), aber seine einfache Absorption um 426 nm (in Abwesenheit eines großen Überschusses an DABCO) ist beim Auftreten von acht Banden mit $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm nicht leicht zu erkennen.

Der hier beschriebene konvergente Syntheseweg mit zwei unterschiedlichen Kupplungen^[6] eröffnet ganz allgemein einen einfachen Zugang zu Dendrimern. Da beliebige Elektronenacceptoren, Elektronendonoren oder Metalloporphyrine als Kern des vorliegenden Systems gewählt werden können, lassen sich die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des entstehenden Dendrimers genau einstellen. Schließlich kann auch die konformative Empfindlichkeit von **1** gegenüber Liganden starke Auswirkungen auf seine Viskosität, Photophysik und andere Eigenschaften haben; dies wird zur Zeit von uns untersucht.

Experimentelles

9a: Eine Lösung von **2a** (250 mg, 0.24 mmol), **4** (40 mg, 0.11 mmol), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (22 mg, 0.022 mmol) und AsPh_3 (40 mg, 0.13 mmol) in 10 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ (1:1) wurde in einem Schlenk-Rohr zweimal entgast (einfrieren/evakuieren/auftauen). Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Gemisch chromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Hexan/Chloroform/Ethylacetat 10:1:1); man erhielt **9a** (220 mg, 90 %) als violetten Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7$ Hz, 12H), 0.94 (t, $J = 7$ Hz, 12H), 1.20–1.60 (m, 70H), 1.78 (quint, $J = 7$ Hz, 16H), 2.22 (quint, $J = 7$ Hz, 16H), 2.46 (s, 12H), 2.58 (s, 12H), 3.90–4.10 (m, 16H), 4.64 (s, 2H), 7.62–7.65 (m, 2H), 7.83 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 2$ Hz, 4H), 8.00 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 8.17 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 10.22 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.7$ (s), 148.0 (s), 147.4 (s), 146.5 (s), 146.4 (s), 144.6 (s), 143.7 (s), 143.4 (s), 142.5 (s), 140.7 (s), 138.6 (s), 137.7 (s), 133.8 (d), 133.6 (d), 130.8 (d), 129.5 (d), 128.0 (d), 123.8 (s), 122.7 (s), 121.0 (d), 120.9 (s), 118.2 (s), 97.7 (d), 90.6 (s), 89.2 (s), 63.5 (t), 35.2 (t), 33.4 (t), 32.0 (t), 31.7 (q), 30.1 (t), 29.7 (t), 26.9 (s), 22.8 (t), 15.7 (q), 14.9 (q), 14.2 (q); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 412 (5.71), 538 (4.37), 574 (4.04); C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{147}\text{H}_{188}\text{N}_8\text{OZn}_2$: C 79.75, H 8.60, N 5.06; gef.: C 79.67, H 8.59, N 4.74.

11a: Eine Lösung von DIAD (42 mg, 0.21 mmol) in 2 mL THF wurde zu einer Lösung von **9a** (190 mg, 0.086 mmol), **5** (12 mg, 0.041 mmol) und PPh_3 (55 mg, 0.21 mmol) in 5 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 4 h Rühren der Mischung bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand lieferte nach Gradienten-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Chloroform/Ethylacetat 20:1:1 \rightarrow 10:1:1) **11a** (163 mg, 85 %) als violetten Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7$ Hz, 24H), 0.96 (t, $J = 7$ Hz, 24H), 1.25–1.70 (m, 136H), 1.78 (quint, $J = 7$ Hz, 32H), 2.10–2.35 (m, 32H), 2.51 (s, 24H), 2.52 (s, 24H), 3.84 (t, $J = 7$ Hz, 16H), 4.01 (t, $J = 7$ Hz, 16H), 5.61 (s, 4H), 7.89 (t, $J = 2$ Hz, 4H), 7.94 (d, $J = 2$ Hz, 4H), 8.03 (d, $J = 2$ Hz, 8H), 8.05–8.20 (m, 18H), 8.80 (d, $J = 1$ Hz, 2H), 8.98 (t, $J = 1$ Hz, 1H), 10.10 (s, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.3$ (s), 149.7 (s), 148.0 (s), 147.3 (s), 146.5 (s), 146.2 (s), 144.6 (s), 143.5 (s), 143.4 (s), 143.0 (d), 142.5 (s), 138.6 (s), 137.5 (s), 136.4 (s), 134.9 (d), 133.5 (d), 132.2 (s), 131.7 (d), 130.8 (d), 130.6 (d), 128.0 (d), 124.6 (s), 122.5 (s), 121.0 (d), 120.9 (s), 118.0 (s), 97.6 (d), 91.3 (s), 89.0 (s), 66.8 (t), 35.2 (t), 33.3 (t), 32.0 (t), 31.7 (q), 30.0 (t), 29.7 (t), 26.8 (s), 26.6 (s), 22.8 (t), 15.6 (q), 14.9 (q), 14.2 (q); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 412 (6.29), 538 (4.96), 574 (4.57); MH^+ (MALDI): m/z : 4684.4 (ber. =

4684.6), C,H,N-Analyse: ber. für $C_{302}H_{377}N_{16}O_4Zn_4$: C 77.44, H 8.11, N 4.79; gef.: C 77.27, H 8.22, N 4.71.

1a: Nach demselben Verfahren wie für **9a**, nur mit THF/Et₃N (1:1) als Lösungsmittelgemisch, wurde **1a** aus **3** und **11a** in 60 % Ausbeute als violetter Feststoff erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, *J* = 7 Hz, 48H), 0.91 (t, *J* = 7 Hz, 48H), 1.25–1.85 (m, 336H), 2.00–2.30 (m, 64H), 2.35–2.60 (m, 108H), 2.77 (t, *J* = 7 Hz, 8H), 3.37 (s, 12H), 3.60–4.04 (m, 72H), 5.75 (s, 8H), 7.86 (t, *J* = 2 Hz, 8H), 7.95–8.20 (m, 68H), 8.85 (d, *J* = 2 Hz, 4H), 9.11 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 9.56 (s, 2H), 10.00 (s, 16H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 173.2 (s), 165.2 (s), 149.8 (s), 148.0 (s), 147.4 (s), 147.2 (s), 146.4 (s), 146.2 (s), 145.7 (s), 144.7 (s), 144.4 (s), 143.5 (s), 143.4 (s), 142.5 (s), 141.5 (s), 138.7 (s), 138.6 (s), 137.5 (s), 137.3 (d), 136.7 (s), 135.0 (d), 133.6 (d), 131.5 (d), 131.3 (s), 131.2 (d), 130.9 (d), 128.0 (d), 124.9 (s), 124.7 (s), 122.6 (s), 121.0 (d), 120.9 (s), 118.7 (s), 117.9 (s), 97.5 (d), 97.2 (d), 92.2 (s), 91.3 (s), 89.1 (s), 88.5 (s), 66.8 (t), 51.4 (q), 36.7 (t), 35.2 (t), 33.3 (t), 32.0 (t), 31.7 (q), 30.0 (t), 29.8 (t), 26.8 (s), 26.6 (s), 22.8 (t), 15.6 (q), 15.0 (q), 14.2 (q); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lgε) = 412 (6.52), 540 (5.25), 574 (4.95); C,H,N-Analyse: ber. für $C_{660}H_{804}N_{36}O_{16}Zn_9$: C 78.60, H 8.03, N 5.00; gef.: C 78.47, H 8.07, N 4.74.

Eingegangen am 27. April 1998 [Z11781]

Stichwörter: Dendrimere • Kooperative Effekte • Koordinationschemie • Porphyrinoide

- [1] Dendrimere mit einer einzigen Porphyrineinheit: a) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262; b) Y. Tomoyoce, D. Jiang, R. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1996**, 29, 5236–5238; c) D.-L. Jiang, T. Aida, *Chem. Commun.* **1996**, 1523–1524; d) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; e) P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773–1801; f) J. P. Collman, L. Fu, A. Zingg, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1997**, 193–194; g) K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519–527.
- [2] Dendrimere mit Porphyrinkern und peripheren Porphyrinen: a) D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657–1658; b) W. T. S. Huck, A. Rohrer, A. T. Anilkumar, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 165–168.
- [3] Verwandte lineare und sternförmige Porphyrinologomere: a) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054–3059; b) H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981; c) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105–1111; d) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2247–2254; e) O. Wennerström, H. Ericsson, I. Raston, S. Svensson, W. Pimlott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1129–1132; f) R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11166–11180; g) P. N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 909–910.
- [4] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266–5273.
- [5] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28; b) D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335–356.
- [6] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326–5327.
- [7] a) A. Vidal-Ferran, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6117–6126; b) Z. Clyde-Watson, A. Vidal-Ferran, L. J. Twyman, C. J. Walter, D. W. J. McCallien, S. Fanni, N. Bampos, R. S. Wyllie, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **1998**, 493–502.
- [8] N. Bampos, M. R. Prinsep, H. He, A. Vidal-Ferran, A. Bashall, M. McPartlin, H. Powell, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 715–723.
- [9] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **1972**, *26*, 4468–4469.
- [10] Das hexylsubstituierte Dipyrromethan **8a** und zahlreiche davon abgeleitete Porphyrine wurden erstmals in unserem Labor von Dr. L. J. Twyman hergestellt.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur (**2b**) wurden als „supple-

mentary publication no. CCDC-101 442“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[12] C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773–5780.

[13] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone, *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 395–404.

Windmühlenartige Porphyrinaggregate als lichtsammelnde Antennenkomplexe**

Aiko Nakano, Atsuhiko Osuka,* Iwao Yamazaki, Tomoko Yamazaki und Yoshinobu Nishimura

Photosynthese betreibende Organismen nutzen lichtsammelnde Komplexe zum Auffangen schwachen Sonnenlichts. Nach der Photoanregung findet ein Energietransfer zwischen diesen Pigmenten statt, bis ein Reaktionszentrum erreicht wird, in dem eine Ladungstrennung erfolgt – ein schneller Prozeß, an dem Hunderte von Pigmenten beteiligt sein können.^[1] Mehrere Modellsysteme sind untersucht worden, um die Lichtsammelkomplexe auf molekularer Ebene besser zu verstehen.^[2] Geordnete supramolekulare Oligoporphyrine sind ferner für das Design molekularer elektronischer Funktionseinheiten von Interesse.^[3, 4] Wir berichten hier über eine Eintopfsynthese für windmühlenartige Oligoporphyrine mit einer *meso-meso*-verknüpften Diporphyrineinheit als Energiesenke, eine Erweiterung unserer Synthese *meso-meso*-verknüpfter Porphyrinologomere aus einem Zn^{II}-5,15-Diarylporphyrin in Gegenwart von Ag^I-Ionen in CHCl₃.^[5]

Schema 1 skizziert die Syntheseroute zu den Porphyrin-tetrameren **3-Zn** und **3-Ni**. Die Kondensation von **1-Zn** und 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd mit 2,2'-Dipyrrylmethan unter Lindsey-Bedingungen^[4] lieferte das gemischte Diporphyrin **2-Zn** in 31 % Ausbeute. Durch Umsetzung von **2-Zn** mit einem Äquivalent AgPF₆ bei Raumtemperatur in CHCl₃ (10 h) wurde nach präparativer Gelchromatographie das Porphyrin-tetramer **3-Zn** in 5 % Ausbeute erhalten, 40 % **2-Zn** wurden zurückerhalten. Das Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektrum von **3-Zn** enthält einen Molekülionenpeak bei *m/z* 3254 (ber. für $C_{206}H_{230}N_{16}O_4Zn_4$; *m/z* 3255), und das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) weist die Signale dreier *meso*-Protonen

[*] Prof. A. Osuka, A. Nakano
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606–8502 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Prof. I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura
Department of Chemical Process Engineering
Graduate School of Engineering
Hokkaido University, Sapporo 060-8628 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Förder-Nr. 09440217 und Nr. 08874074) sowie durch CREST der japanischen Wissenschafts- und Technologiesgesellschaft (JST) unterstützt.