

4684.6), C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{302}H_{377}IN_{16}O_4Zn_4$ : 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/Et<sub>3</sub>N (1:1) als Lösungsmittelgemisch, wurde **1a** aus **3** und **11a** in 60% Ausbeute als violetter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (t, J = 7 Hz, 48 H), 0.91 (t, J = 7 Hz, 48 H), 1.25–1.85 (m, 336 H), 2.00–2.30 (m, 64 H), 2.35–2.60 (m, 108 H), 2.77 (t, J = 7 Hz, 8 H), 3.37 (s, 12 H), 3.60–4.04 (m, 72 H), 5.75 (s, 8 H), 7.86 (t, J = 2 Hz, 8 H), 7.95–8.20 (m, 68 H), 8.85 (d, J = 2 Hz, 4 H), 9.11 (d, J = 2 Hz, 2 H), 9.56 (s, 2 H), 10.00 (s, 16 H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (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. Phyrappa, 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 Porphyinkern 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 Porphyrinoligomere: 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. I* **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. Huusonen, 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. Bampas, 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. Bampas, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **1998**, 493–502.
- [8] N. Bampas, 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 Dipyromethan **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 „supplementary publication no. CCDC-101442“ 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, Atsuhiro Osuka,\* Iwao Yamazaki, Tomoko Yamazaki und Yoshinobu Nishimura

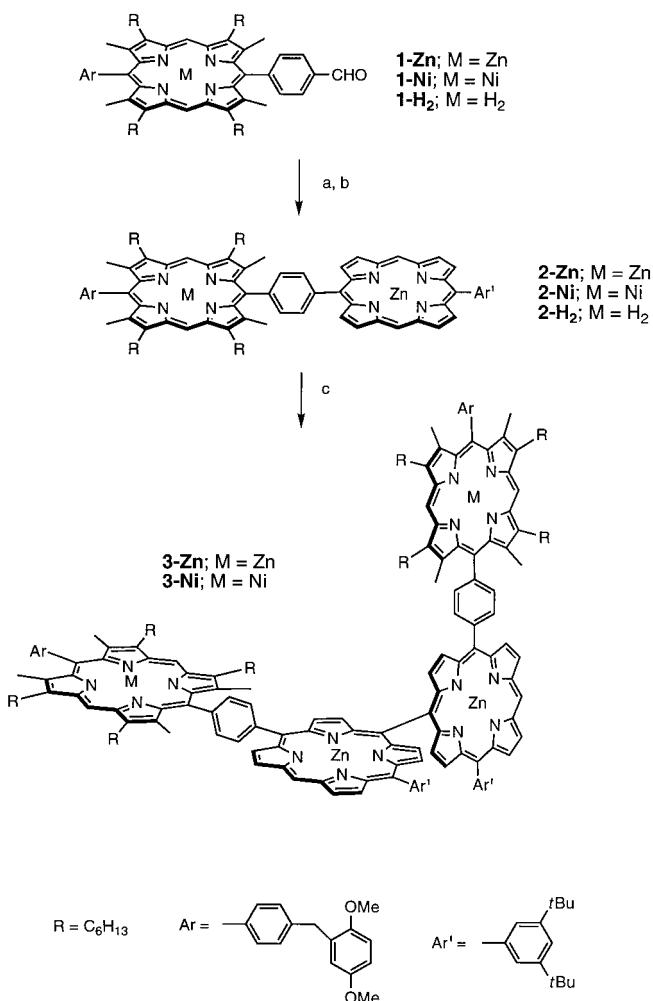
Photosynthese betreibende Organismen nutzen lichtsammelnde Komplexe zum Auffangen schwachen Sonnenlichts. Nach der Photoanregung findet ein Energietransfer zwischen diesen Pigmenten statt, bis ein Reaktionszentrum erreicht wird, in dem eine Ladungstrennung erfolgt – ein schneller Prozeß, an dem Hunderte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

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<sup>[4]</sup> lieferte das gemischte Diporphyrin **2-Zn** in 31% Ausbeute. Durch Umsetzung von **2-Zn** mit einem Äquivalent AgPF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur in CHCl<sub>3</sub> (10 h) wurde nach präparativer Gelchromatographie das Porphyrin-tetramer **3-Zn** in 5% Ausbeute erhalten, 40% **2-Zn** wurden zurückgehalten. 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 <sup>1</sup>H-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 Technologiegesellschaft (JST) unterstützt.



Schema 1. Synthese der Porphyrintetramere **3**. a) 2,2'-Dipyrrylmethan, 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd, Trifluoressigsäure (TFA), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *p*-Chloranil; b) Zn(OAc)<sub>2</sub>, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c) AgPF<sub>6</sub>/MeCN, CHCl<sub>3</sub>.

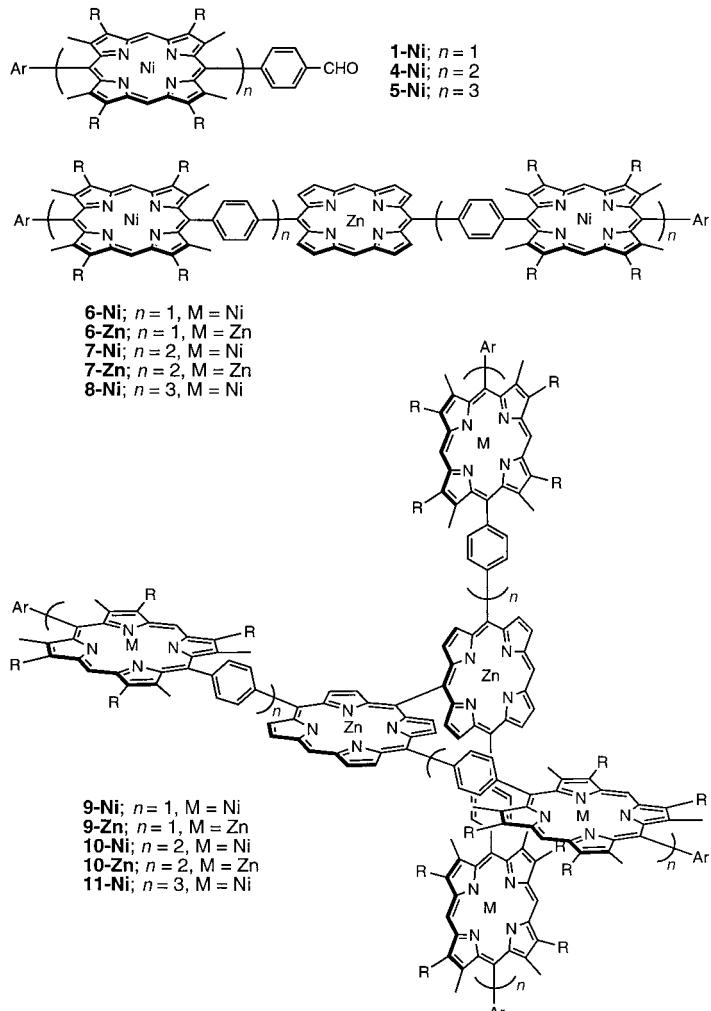
bei  $\delta = 10.58$  ( $\beta$ -unsubstituiertes Zn<sup>II</sup>-Porphyrin), 10.28 und 10.11 (Zn<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrin) auf sowie die von acht  $\beta$ -Protonen von  $\beta$ -unsubstituiertem Zn<sup>II</sup>-Porphyrin bei  $\delta = 9.78$ , 9.69, 9.61, 9.28, 9.26, 8.86, 8.48 und 8.31, die für *meso-meso*-verknüpfte Diporphyrine charakteristisch sind.<sup>[5]</sup>

Das UV/Vis-Spektrum von **3-Zn** enthält eine breite Soret-Bande bei 413.5 nm mit einer Schulter bei 447 nm (siehe Abb. 2b). Letztere wurde dem niederenergetischen Teil einer aufgespaltenen Soret-Bande zugeordnet, die ebenfalls für ein *meso-meso*-verknüpftes Diporphyrin charakteristisch ist.<sup>[5]</sup> Dieses wird durch eine Einelektronen-Oxidation des Zinkporphyrins mit Ag<sup>+</sup> im ersten Reaktionsschritt und einen anschließenden nucleophilen Angriff eines neutralen Zinkporphyrins gebildet. Der Mechanismus wird durch die Entstehung desselben Diporphyrins bei der anodischen Oxidation gestützt;<sup>[6]</sup> allerdings ist das Einelektronen-Oxidationspotential von Zn<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrinen um 0.14 V niedriger als das von  $\beta$ -unsubstituiertem Zn<sup>II</sup>-Porphyrin.<sup>[7]</sup> Daher sollte das Zn<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrin leichter oxidiert und das entsprechende Radikalkation bevorzugt gebildet werden. Dieses Radikalkation ist aber sterisch stark gehindert und unreaktiv. Statt dessen reagiert das Radikalkation des  $\beta$ -unsubstituierten Zn<sup>II</sup>-Porphyrins, das langsam entweder in

einer bimolekularen Reaktion mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen oder durch intramolekularen, endothermen Lochtransfer vom  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Octaalkylporphyrin-Radikalkation gebildet wird, mit einem neutralen,  $\beta$ -unsubstituierten  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Porphyrin.

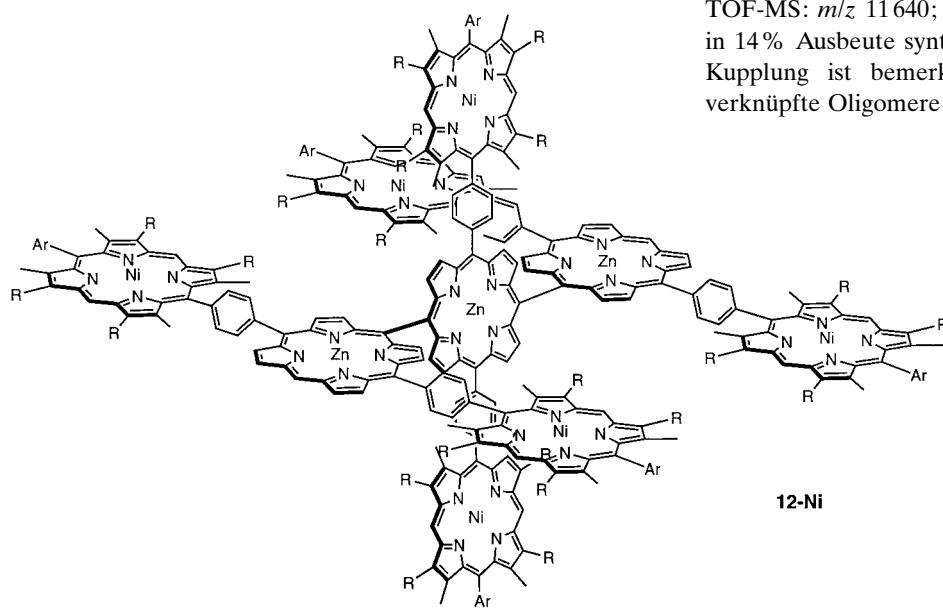
Die niedrige Ausbeute an **3-Zn** deutet auf Nebenreaktionen des Zn<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrin-Radikalkations hin. Wir erniedrigten daher das Oxidationspotential von Zn<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrin durch Transmetallierung ( $Zn^{II} \rightarrow Ni^{II}$ ) oder Demetallierung zur freien Porphyrinbase.<sup>[7]</sup> Das gemischte Porphyrindimer **2-Ni** wurde dann unter denselben Bedingungen in 21% Ausbeute aus **1-Ni** erhalten, **2-H<sub>2</sub>** wurde in 80% Ausbeute durch Umsetzung von **2-Zn** mit 1N HCl synthetisiert. Die Reaktion von **2-Ni** mit 1.7 Äquivalenten AgPF<sub>6</sub> in CHCl<sub>3</sub> lieferte das Porphyrintetramer **3-Ni** in 30% Ausbeute (26% **2-Ni** wurden zurückhalten), **2-H<sub>2</sub>** lieferte nur Spuren des Tetramers **3-H<sub>2</sub>**. Daher wählten wir Ni<sup>II</sup>-Ionen als „Schutzgruppe“ für das  $\beta$ -Octaalkylporphyrin.

Anschließend wurde, wiederum unter Lindsey-Bedingungen,<sup>[4]</sup> aus dem Formyl-substituierten Ni<sup>II</sup>-Porphyrinmonomer **1-Ni**, -dimer **4-Ni** und -trimer **5-Ni** das symmetrische, lineare, 1,4-Phenylengruppen-verknüpfte Porphyrintrimer **6-Ni** (51% Ausbeute), -pentamer **7-Ni** (68%) bzw. -heptamer **8-Ni** synthetisiert (80%; Schema 2). Die Reaktion von **6-Ni** mit



Schema 2. Synthese der höheren Porphyrinoligomere.

2 Äquivalente AgPF<sub>6</sub> lieferte der analytischen Gelchromatographie zufolge das Hexamer **9-Ni** und das Nonamer **12-Ni**



(Abb. 1), wobei die Retentionszeit für **9-Ni** 19.9 und für **12-Ni** 19.3 min betrug. Nach 22 h wurden **9-Ni** und **12-Ni** durch präparative Gelchromatographie getrennt und in 50 bzw. 3 % Ausbeute isoliert (47 % **6-Ni** wurden zurückerhalten).

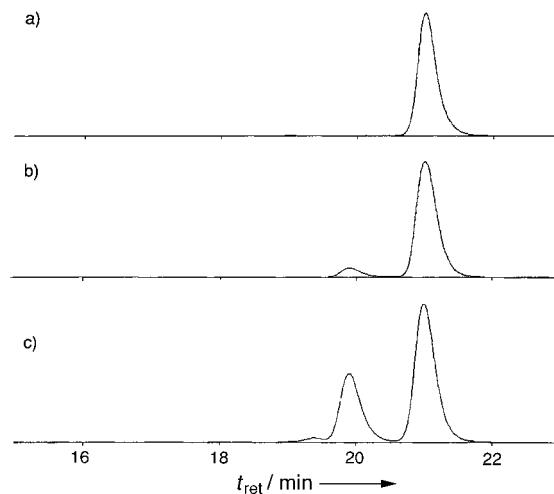


Abb. 1. Analytische Gelchromatographie für die Reaktion von **6-Ni** mit AgPF<sub>6</sub>. a) Vor Reaktionsbeginn, b) nach 4 h, c) nach 12 h.

Die Molekülmassen wurden durch MALDI-TOF-MS bestimmt (MALDI-TOF-MS = Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptions-Ionisierung): **6-Ni**: *m/z* 2494 (ber. für C<sub>158</sub>H<sub>180</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn: 2493); **9-Ni**: *m/z* 4985 (ber. für C<sub>316</sub>H<sub>358</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>: 4985); **12-Ni**: *m/z* 7476 (ber. für C<sub>474</sub>H<sub>536</sub>N<sub>36</sub>Ni<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Zn<sub>3</sub>: 7478).<sup>[8]</sup> Die Umsetzung von **7-Ni** mit 3 Äquivalenten AgPF<sub>6</sub> (25 h) lieferte das Porphyrindecamer **10-Ni** (MALDI-TOF-MS: *m/z* 8321; ber. für C<sub>532</sub>H<sub>638</sub>N<sub>40</sub>Ni<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>: 8320) in 35 % Ausbeute (15 % **7-Ni** wurden zurückerhalten). Eine weitere Fraktion (15 % Aus-

beute) enthält der analytischen Gelchromatographie zufolge wahrscheinlich das 15mer.<sup>[9]</sup> Schließlich wurde aus dem Porphyrinheptamer **8-Ni** auch das 14mer **11-Ni** (MALDI-TOF-MS: *m/z* 11640; ber. für C<sub>748</sub>H<sub>918</sub>N<sub>56</sub>Ni<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>: 11656) in 14 % Ausbeute synthetisiert. Die Regioselektivität dieser Kupplung ist bemerkenswert hoch, an anderen Stellen verknüpfte Oligomere wurden nicht nachgewiesen.

Um die photophysikalischen Eigenschaften der windmühlenartigen Porphyrine zu untersuchen, wurden das Hexamer **9-Ni** und das Decamer **10-Ni** durch Demetallierung mit Trifluoressigsäure und 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in siedendem Toluol und anschließenden Zn<sup>II</sup>-Einzubau mit Zn(OAc)<sub>2</sub> in die entsprechenden Zn<sup>II</sup>-Porphyrine **9-Zn** und **10-Zn** überführt. Die UV/Vis-Spektren von Lösungen von **2-Zn**, **6-Zn** und **7-Zn** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten aufgespaltene Soret-Banden, die für 1,4-Phenyl-verknüpfte Zn<sup>II</sup>-Porphyrinoligomere charakteristisch sind, so-

wie kaum beeinflußte Q-Banden; ihre Fluoreszenzspektren sind ebenfalls ähnlich (Abb. 2a). Die Spektren von **3-Zn**, **9-Zn** und **10-Zn** weisen dagegen breitere Soret- und Q-Banden auf (Abb. 2b). Wie beim Tetramer **3-Zn** tritt im Spektrum des

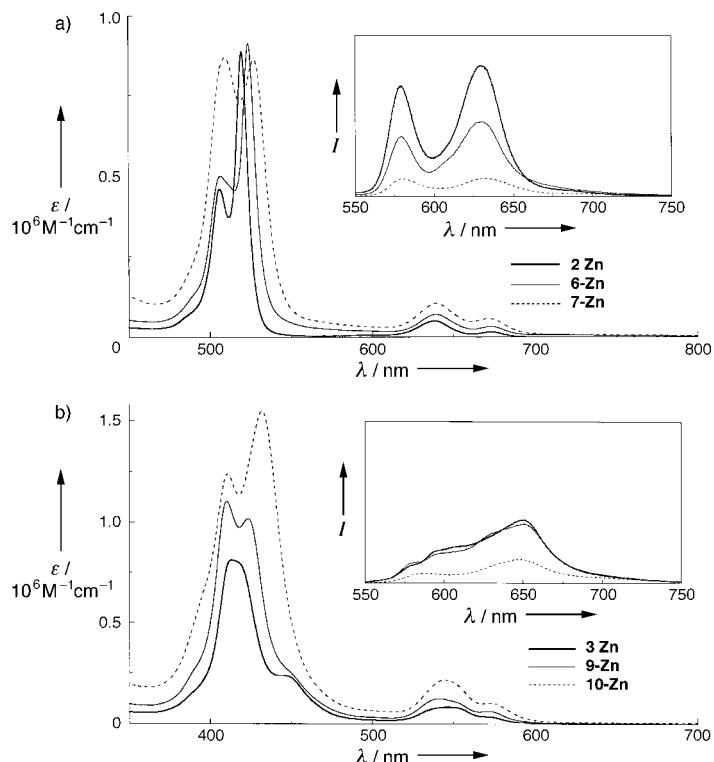


Abb. 2. a) UV/Vis-Spektren von **2-Zn**, **6-Zn** und **7-Zn** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; der Einschub zeigt die Steady-State-Fluoreszenzemissionen einer Lösung mit einer eingestellten Absorbanz von 0.10 bei 540 nm nach Anregung bei dieser Wellenlänge. b) Entsprechende Spektren von **3-Zn**, **9-Zn** und **10-Zn** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Hexamers **9-Zn** eine Schulter bei ca. 450 nm auf (siehe oben),<sup>[5]</sup> im Spektrum von **10-Zn** ist sie nicht mehr zu erkennen. Die Steady-State-Fluoreszenzspektren von **3-Zn**, **9-Zn** und **10-Zn** setzen sich alle aus zwei Emissionsbanden der äußeren Porphyrinringe ( $\lambda_{\text{max}}$ : 580 und 629 nm) und einer Bande des Diporphyrinkerns ( $\lambda_{\text{max}}$ : 651 nm) zusammen. Die verringerte Fluoreszenzintensität der peripheren Porphyrinringe spricht für einen Singulett-Singulett-Energiotransfer zum Diporphyrinkern. Dies ist im Einklang mit der etwas niedrigeren Energie des S<sub>1</sub>-Zustands des Diporphyrins (ca. 2.08 eV; für die peripheren Porphyrinringe: 2.15 eV)<sup>[5]</sup>. Die zeitaufgelösten Picosekunden-Fluoreszenzspektren von **3-Zn** (Abb. 3) lassen erkennen, daß die Emission der peripheren

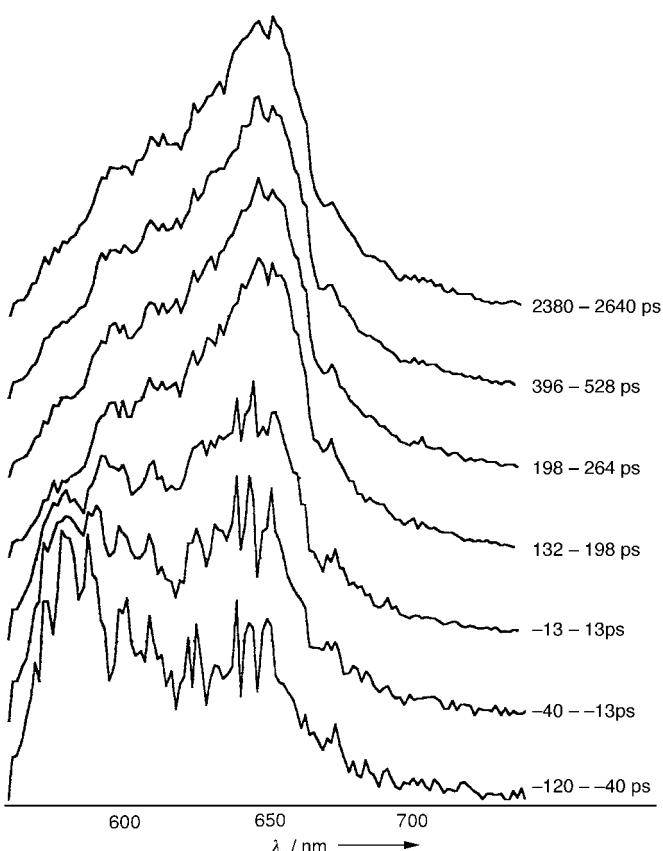


Abb. 3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzemissionspektren von **3-Zn** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach Anregung bei 532 nm. Die angegebenen Zeiten entsprechen Differenzen von der Zeit, bei der nach Anregung durch den Laserpuls das Profil die höchste Intensität aufweist.

Porphyrinringe, die zunächst dominiert, schneller abnimmt als die des Diporphyrinkerns. Der Fluoreszenzabfall bei 580 nm kann durch eine Doppexponentialfunktion mit Zeitkonstanten von 27 ps (72 %) und 1.6 ns (28 %) beschrieben werden. Wir vermuten, daß die kurzelbige Komponente vor allem den Zerfall des S<sub>1</sub>-Zustands der peripheren Porphyrinringe und die längerlebige hauptsächlich den Zerfall des S<sub>1</sub>-Zustands des Diporphyrinkerns widerspiegelt.<sup>[10]</sup>

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren von **9-Zn** und **10-Zn** ähneln ebenfalls denen von **3-Zn** und weisen auf einen effizienten Fluß der Anregungsenergie von den äußeren Porphyrinringen zum Diporphyrinkern auch in den höheren

Oligomeren hin, wobei die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands des *meso-meso*-Diporphyrins nicht unbeeinflußt bleibt.

Die beschriebene Kupplungsreaktion ermöglicht die Einschriftsynthese großer, windmühlenartiger Oligoporphyrine mit definierter Molekülarchitektur, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Der Grund für die Löslichkeit könnte der orthogonale Aufbau sein, der die Bildung von Porphyrin- $\pi$ -Stapeln verhindert. Derartige Oligoporphyrine mit einer Länge von über 90 Å sind im Hinblick auf ein Konzept von Aviram<sup>[11]</sup> für molekulare elektronische Funktionseinheiten interessant, in denen Strukturen mit Doppelminimumpotential einzelner Elektronen als Baueinheiten für solche Funktionseinheiten vorgeschlagen wurden. Die Kupplungsreaktion ist auch von mechanistischem Interesse. Die Oxidationspotentiale von Ni<sup>II</sup>-Octaalkylporphyrin und  $\beta$ -unsubstituiertem Zn<sup>II</sup>-Porphyrin sind annähernd gleich. Ferner wird das zentrale  $\beta$ -unsubstituierte Zn<sup>II</sup>-Porphyrin durch die sterisch anspruchsvollen peripheren Ni<sup>II</sup>-Porphyrine abgeschirmt. Daher ist nicht nur die direkte Oxidation des Zn<sup>II</sup>-Porphyrins mit Ag<sup>I</sup>-Ionen zum Zn<sup>II</sup>-Porphyrin-Radikalation, sondern auch ein indirekter Prozeß (Oxidation des Ni<sup>II</sup>-Porphyrins mit Ag<sup>I</sup>-Ionen und anschließender Lochtransfer) möglich. Die Bildung des *meso-meso*-verknüpften Diporphyrins könnte dadurch erleichtert werden.

### Experimentelles

Eine Lösung von  $\text{AgPF}_6$  (31 mmol) in Acetonitril wurde zu einer Lösung von **6-Ni** (39 mg, 15.7 mmol) in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  gegeben und die Mischung gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde durch analytische HPLC an Gelchromatographiesäulen verfolgt (in Reihe geschaltete JAIGEL-2.5H-, -3H-AF- und -4H-AF-Säulen). Nach 22 h wurde die Mischung mit Wasser verdünnt und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Eine gesättigte Lösung von  $\text{Zn(OAc)}_2$  in Methanol wurde zugegeben, die Lösung anschließend 1 h zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte durch präparative HPLC an Gelchromatographiesäulen (Recyclingsystem von Japan Analytical Industry mit in Reihe geschalteten JAIGEL-1H-, -2H- und -2.5H-Säulen). Nach Elution mit  $\text{CHCl}_3$  wurden drei größere Fraktionen in dieser Reihenfolge erhalten: höhermolekulare Produkte mit Spurengehalten des Nonamers **12-Ni**, das Hexamer **9-Ni** (19.4 mg, 50 %) und das Ausgangstrimer **6-Ni** (18.5 mg, 47 %). Eine Isolierung des Nonamers **12-Ni** war schwierig. Die ersten Fraktionen mehrerer Ansätze wurden vereinigt und mehrfach auf dieselbe Säule aufgetragen, schließlich wurde **12-Ni** mit einer mittleren Reinausbeute von ca. 3 % erhalten.

**12-Ni:**  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.71 (s, 2H; *meso*-H), 9.82 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 9.64 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 9.56 (br., 4H; *meso*-H), 9.41 (br., 4H; *meso*-H), 9.34 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 9.33 (s, 4H; *meso*-H), 9.26 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 8.76 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 8.69 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 8H; Ar), 8.65 (m, 8H;  $\beta$ -H u. Ar), 8.32 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 8H; Ar), 8.16 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H; Ar), 7.75 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 8H; Ar), 7.65 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H; Ar), 7.44 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 8H; Ar), 7.36 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H; Ar), 6.90–6.76 (m, 18H; Dimethoxy-Ar), 4.23 (s, 8H;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.15 (s, 4H;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.87 (s, 12H; OMe), 3.87–3.46 (m, 48H;  $\beta$ -Hexyl), 3.81 (s, 12H; OMe), 3.75 (s, 6H; OMe), 3.46 (s, 6H; OMe), 3.00, 2.68, 2.58, 2.56 (2  $\times$  br., 2  $\times$  s, 72H;  $\beta$ -Me), 2.36–0.62 (m, 264H;  $\beta$ -Hexyl); MALDI-TOF-MS: ber. mittl. Masse für  $\text{C}_{474}\text{H}_{536}\text{N}_{36}\text{Ni}_6\text{O}_{12}\text{Zn}_3$ ;  $m/z$ : 7478; gef.: 7476; UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 418.5 (Soret), 474.5, 533.0, 564.5 nm.

**10-Ni:**  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.69 (s, 2H; *meso*-H), 9.81 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 9.62 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 9.56 (br., 8H; *meso*-H), 9.42 (br., 8H; *meso*-H), 9.22 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 8.65 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 8H; Ar), 8.55 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 4H;  $\beta$ -H), 8.29 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 8H; Ar), 8.12 (s,

16 H; Ar), 7.74 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8 H; Ar), 7.45 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8 H; Ar), 6.90 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.86 (d,  $J = 3.0$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.81 (dd,  $J = 9.0, 3.0$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 4.23 (s, 8 H; ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.88 (s, 12 H; OMe), 3.81 (s, 12 H; OMe), 3.88–3.50 (m, 64 H;  $\beta$ -Hexyl), 2.96 (br., 24 H;  $\beta$ -Me), 2.74 (br., 24 H;  $\beta$ -Me), 2.60 (br., 24 H;  $\beta$ -Me), 2.25 (br., 24 H;  $\beta$ -Me), 2.20–0.65 (m, 352 H;  $\beta$ -Hexyl); MALDI-TOF-MS: ber. mittl. Masse für C<sub>532</sub>H<sub>638</sub>N<sub>40</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>; *m/z*: 8320; gef.: 8321; UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 410.0 (Soret), 430.0 (Soret), 534.0, 567.0 nm.

**11-Ni:** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.69 (s, 2 H; *meso*-H), 9.81 (d,  $J = 5.0$  Hz, 4 H;  $\beta$ -H), 9.62 (d,  $J = 4.0$  Hz, 4 H;  $\beta$ -H), 9.56, 9.46, 9.44 (br., 2 × s, 24 H; *meso*-H), 9.22 (br., 4 H;  $\beta$ -H), 8.67 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8 H; Ar), 8.54 (br., 4 H;  $\beta$ -H), 8.30 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8 H; Ar), 8.15 (s, 16 H; Ar), 8.14 (s, 16 H; Ar), 7.76 (d,  $J = 7.5$  Hz, 8 H; Ar), 7.46 (d,  $J = 7.5$  Hz, 8 H; Ar), 6.91 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.87 (d,  $J = 2.5$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.82 (dd,  $J = 8.5, 2.5$  Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 4.23 (s, 8 H; ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.88 (s, 12 H; OMe), 3.82 (s, 12 H; OMe), 3.73, 3.66 (2 × br., 96 H;  $\beta$ -Hexyl), 2.99 (br., 12 H;  $\beta$ -Me), 2.62 (br., 12 H;  $\beta$ -Me), 2.76, 2.27 (2 × s, 120 H;  $\beta$ -Me), 2.20–2.08 (br., 96 H;  $\beta$ -Hexyl), 2.00–1.26 (br., 288 H;  $\beta$ -Hexyl), 1.20–0.85 (br., 144 H;  $\beta$ -Hexyl-CH<sub>3</sub>); MALDI-TOF-MS: ber. mittl. Masse für C<sub>748</sub>H<sub>918</sub>N<sub>56</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>; *m/z*: 11656; gef.: 11640; UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 412.0 (Soret), 434.0 (Soret), 535.5, 568.5 nm.

Eingegangen am 27. April 1998 [Z11783]

**Stichwörter:** C-C-Kupplungen · Donor-Acceptor-Systeme · Photosynthese · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie

- [1] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 381.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4454; T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313; S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Serth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3996; K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1995**, 765; H. Higuchi, M. Takeuchi, J. Ojima, *Chem. Lett.* **1996**, 593; O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron* **1997**, 20, 6835.
- [4] L. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827; J. L. Sessler, V. L. Capuano, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1134.
- [5] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135; N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, 55. *meso-meso*-Verknüpfte Porphyrindimere wurden indirekt und unabhängig hier von auch anders erhalten: K. Susumu, T. Shimizu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8399; R. G. Khouri, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1057.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yosida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 337.
- [7] Die Einelektronen-Oxidationspotentiale von **1-Zn**, **1-Ni**, **1-H<sub>2</sub>** und Zink-5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin wurden durch Cyclovoltammetrie in CHCl<sub>3</sub> gegen Ferrocen/Ferrocenium zu 0.17, 0.32, 0.40 und 0.31 V bestimmt.
- [8] Alle hier beschriebenen neuen Porphyrine wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (500 MHz), FAB-MS und MALDI-TOF-MS vollständig charakterisiert.
- [9] Bei der analytischen Gelchromatographie wurden **7-Ni** und **10-Ni** nach 20.1 bzw. 18.9 min eluiert, das Porphyrin-15mer nach 18.1 min. Die Reaktion von **10-Ni** mit AgPF<sub>6</sub> im Überschub lieferte laut Gelchromatographie und MS das 20mer (Retentionszeit 17.9 min; MALDI-TOF-MS: ber. für C<sub>1064</sub>H<sub>1274</sub>N<sub>80</sub>Ni<sub>16</sub>O<sub>16</sub>Zn<sub>4</sub>; *m/z*: 16666; gef.: 16640) in ca. 20–30 % Ausbeute. Die sehr breiten <sup>1</sup>H-NMR-Signale des 15mers und 20mers verhinderten allerdings ihre vollständige Charakterisierung. Diesen Ergebnissen nach sind nicht nur die linearen, sondern auch die windmühlenartigen, orthogonalen Oligoporphyrine nützliche Funktionseinheiten.

- [10] Da die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Singulett-Zustand des *meso-meso*-Diporphyrins und den peripheren Porphyrinringen klein ist (0.07 eV), ist der Energietransfer möglicherweise reversibel und die Dynamik der photoangeregten Zustände dieser Oligoporphyrine sehr kompliziert.
- [11] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.

R. Krishna Kumar und Israel Goldberg\*

## Supramolekulare Aggregate heterogener Multiporphyrinanordnungen – die Strukturen von $\left[\left\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyp})\right\}_2(\text{tpyp})\right]$ und dem Koordinationspolymer $\left[\left\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpyp})\right\}_2(\text{tpyp})(\text{ClO}_4)_2\right]_{\infty}^{**}$

R. Krishna Kumar und Israel Goldberg\*

Multiporphyrinarchitekturen bieten viele Möglichkeiten für Anwendungen wie biomimetische Modelle oder funktionelle Materialien für den Transport von Energie, Ladung, Molekülen oder Ionen.<sup>[1, 2]</sup> Die Herstellung lichtsammelnder Porphyrinanordnungen und neuer Rezeptoren zur selektiven Katalyse beschränkte sich bisher auf die kovalente Verknüpfung oligomerer Strukturen.<sup>[3, 4]</sup> Trotz der unterschiedlichen Arten der molekularen Erkennung, die mit Porphyrinbausteinen möglich sind, ist der Aufbau stabiler Multiporphyrinanordnungen über eine supramolekulare Aggregation noch kaum erforscht. Neuere Untersuchungen ergaben aber, daß sich aus metallomakrocyclischen Bausteinen voraussagbare Strukturen von Oligomeren und Polymeren entwerfen lassen, wenn die Koordinationsgeometrie des Metallions und die Struktur der bei der supramolekularen Synthese verwendeten multitopen Liganden entsprechend gewählt werden.

Beispiele für erfolgreiche Versuche, supramolekulare Porphyrinstrukturen in fester oder flüssiger Phase zu synthetisieren, sind die Bildung von Strukturen, die durch externe Metallzentren<sup>[5]</sup> oder durch mehrzählige Brückenliganden<sup>[6]</sup> stabilisiert werden, und die Bildung von Aggregaten über direkte Selbstkoordination von geeignet funktionalisierten lateralen Substituenten einer Porphyrineinheit an das Metallzentrum einer benachbarten Einheit.<sup>[7]</sup> Unsere Arbeitsgruppe hat bereits über den Aufbau ein-, zwei- und dreidimensionaler homogener Koordinationspolymere berichtet, die aus Zn<sup>II</sup>-Tetra(4-pyridyl)porphyrin [Zn(tpyp)] oder Zn<sup>II</sup>-Tetra(4-cyanophenyl)porphyrin-Einheiten bestehen.<sup>[8]</sup> Die Selbstassoziation über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltener Anordnungen von Porphyrinmolekülen, die periphere Substituenten zur molekularen Erkennung enthalten, wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[9]</sup>

[\*] Prof. I. Goldberg, Dr. R. Krishna Kumar  
School of Chemistry, Sackler Faculty of Exact Sciences  
Tel-Aviv University, Ramat-Aviv  
69978 Tel-Aviv (Israel)  
Fax: (+972) 3-6409293  
E-mail: goldberg@post.tau.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der United States-Israel Binational Science Foundation (BSF; Förder-Nr. 94-00344) unterstützt.