

4 NMR-Spektroskopie

Die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Porphyrinen wurden von Becker und Bradley bereits 1959,¹ 13 Jahre nach Entdeckung der NMR-Spektroskopie durch die Nobelpreisträger Bloch und Purcell,² veröffentlicht. Dahingegen erschien der erste Übersichtsartikel zu diesem Thema erst im Jahr 1975, veröffentlicht von Scheer und Katz.³ Ihre Arbeit bot einen vollständigen Überblick über die zu diesem Zeitpunkt vorhandene Literatur und wurde bereits vier Jahre später durch einen zweiten Übersichtsartikel anschaulich ergänzt.⁴ Seit dieser Zeit stand die NMR-Spektroskopie der Porphyrine in vielen Veröffentlichungen im Blickpunkt des Interesses.

Als grundlegende Schwierigkeit erwies sich die Notwendigkeit von hochkonzentrierten Proben für die Messung.⁷⁹ In stark konzentrierten Lösungen neigen Porphyrine dazu, Aggregate zu bilden, dies erschwert erheblich den Erhalt verständlicher Verschiebungsdaten. Zur Vermeidung dieses Problems wurde den Proben oft Trifluoressigsäure zugesetzt, was zwar die Löslichkeit verbesserte, aber nur die Messung der Dikationen anstelle der freien Basen erlaubte. Erst moderne NMR-Spektrometer mit einer höheren Empfindlichkeit ermöglichten die Messung von Proben, deren Konzentration im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-10} M liegt; in diesem Bereich ist die Ausbildung von Aggregaten von geringer Bedeutung.

Die erhöhte Sensitivität moderner NMR-Spektrometer beruht auf dem Einsatz stärkerer Magnetfelder und der Fourier Transformation (FT). Dabei ist es ausschlaggebend, die verwandten Parameter eines FT Spektrometers zu optimieren, um die für Porphyrine typischen, kürzeren Relaxationszeiten auszunutzen. Diese Anpassung kann das Signal/Rausch-Verhältnis verbessern und verursacht meist keine Verschlechterung der Integrationsverhältnisse. Trotzdem werden chemische Shifts von Porphyrinen als weitaus weniger präzise angesehen als die Shifts anderer organischer Moleküle.

4.1 Beeinflussung der chemischen Verschiebung

Die im folgenden benutzte Benennung der einzelnen Positionen am Porphyrin bezieht sich auf die in Kapitel 1.1 erläuterte Nomenklatur. Die chemischen Shifts von Kernen in diamagnetischen Substanzen sind davon abhängig, wieweit die Kerne von dem äußeren, angelegten Magnetfeld B_0

$B_{\text{lokal}} = B_0(1 - \sigma)$ abgeschirmt werden. Das tatsächlich anliegende Feld B_{lokal} ist mit dem angelegten Feld B_0 über Gleichung 4.1 verknüpft. Dabei kann die

Gleichung 4.1

Abschirmungskonstante σ noch in mehrere Komponenten zerlegt werden (Gleichung 4.2). Die wichtigsten dieser Komponenten sind σ_{dia} , σ_{para} und σ' . Der diamagnetische Anteil σ_{dia} bezieht sich auf das in der Elektronenhülle des betreffenden Kerns durch das äußere Magnetfeld induzierte Feld. (Elektronen in kugelsymmetrischen s-Orbitalen schirmen stärker ab als kernferne Elektronen). Der paramagnetische Term σ_{para} bezieht sich auf die Anregung von p-Elektronen im Magnetfeld und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen (in der ^1H -NMR-Spektroskopie ist daher nur σ_{dia} wichtig).

Der Faktor σ' ist die Abschirmungskomponente, die von Nachbargruppen verursacht wird. Diese Komponente ist ebenfalls diamagnetisch wie σ_{dia} , hat ihren Ursprung aber in magnetischen Feldern, die von Nachbargruppen erzeugt werden. Dabei spielen delokalisierte π -Systeme (Ringstromeffekte) und Carbonylgruppen (Anisotropieeffekte) eine wichtige Rolle. Diese Nachbargruppeneffekte können eine schwächere oder stärkere Abschirmung des beobachteten Kerns in Abhängigkeit von der Orientierung der lokalen Gruppen verursachen.⁵

Die chemischen Verschiebungen von Porphyrinprotonen hängen sehr stark von der Entfernung und der Orientierung des Protons in Bezug auf die π -Elektronen des Ringes ab. Protonen oberhalb oder innerhalb des Porphyrinringes erfahren einen abschirmenden Effekt, wohingegen Protonen, die sich in der Ringebene, aber außerhalb des Ringes befinden, stark entschirmt werden. Aufgrund dieser Abhängigkeit von Entfernung und Orientierung sind die einzelnen Shifts gut geeignet, um inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zu erkennen.

4.2 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Unsymmetrische Porphyrine sind für viele Zwecke von zentraler Bedeutung (siehe Kapitel 1), ihre NMR-Spektren sind aber weitaus komplizierter als die von symmetrischen Porphyrinen. Die Struktursicherung solcher Verbindungen wurde durch die Entwicklung der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie entscheidend erleichtert.^{6,7} Diese Technik ermöglicht es, in einer zweidimensionalen Darstellung Kreuzpeaks für in Beziehung stehende Kerne zu erhalten. Dazu werden auf beiden Frequenzachsen chemische Verschiebungen aufgetragen.

4.2.1 COSY

Ein COSY-Experiment (correlated spectroscopy) liefert anhand von homonuklearen ^1H -Verschiebungskorrelationen Aussagen über die ^1H , ^1H -Kopplungen in einem Molekül.⁸ Ein solches Experiment ersetzt eine Reihe von Messungen mit selektiver Spin-Spin-Entkopplung und hat besondere Vorzüge bei der Erkennung von Fernkopplungen. Eine COSY-Messung ermöglicht es auch, einzelnen Protonen, deren Signale im ^1H -NMR Spektrum in einer Anhäufung von Multipletts nicht klar erkennbar sind, ihre korrekte chemische Verschiebung zuzuordnen. Gemessen wird der Abfall der transversalen Magnetisierung (FID). Der erste Puls verursacht ein Kippen aller Magnetisierungsvektoren in die xy -Ebene. Während der Evolutionszeit t_1 bilden sich aufgrund der skalaren Kopplung Spinzustände aus, die zu beiden Kopplungspartnern gehören. Der zweite Puls erzwingt eine Vertauschung der entsprechenden Spinzustände. Während der Detektionszeit t_2 ergibt sich aus diesen Spinzuständen wieder eine messbare Magnetisierung.

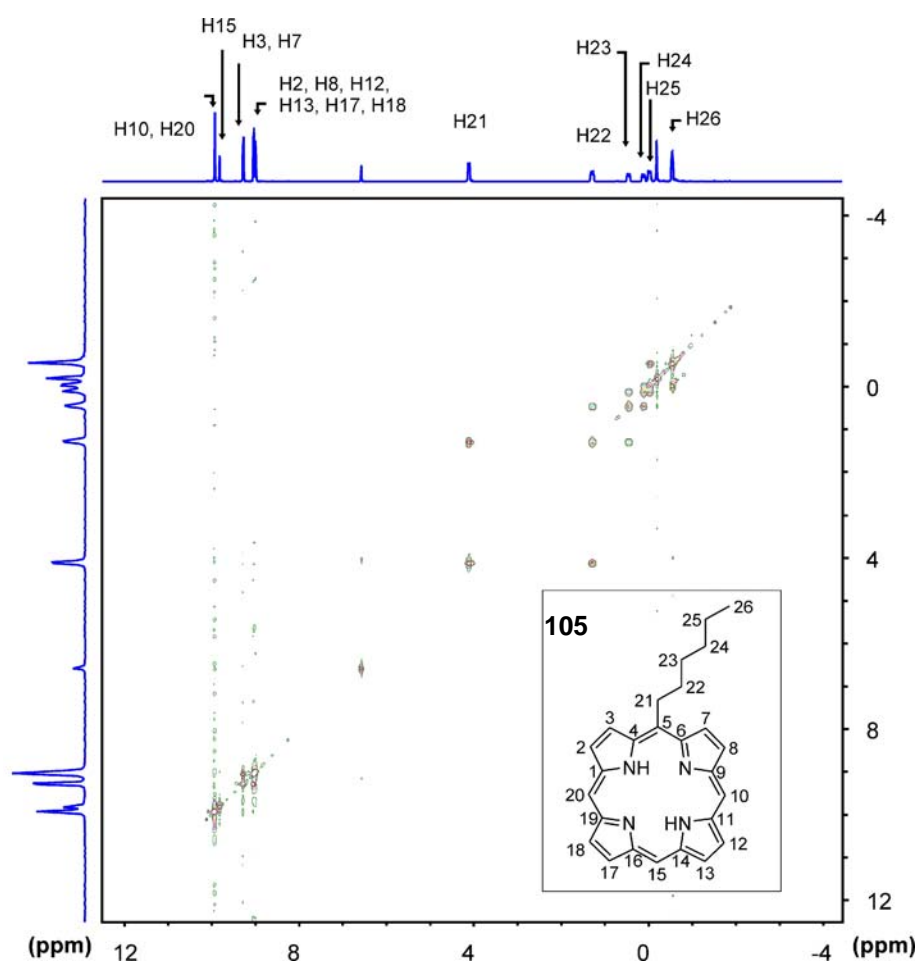


Abbildung 4.1: COSY-Spektrum des 5-Hexylporphyrins 105.

Das Empfängersignal ist eine Funktion der Detektionszeit t_2 . Wird die zwischen dem ersten Puls der gewählten Impulssequenz und der Datenaufnahme liegende Evolutionszeit t_1 systematisch variiert, ist das Empfängersignal eine Funktion von t_1 und t_2 .⁹ Der resultierende Satz von FID-Spektren ergibt nach durchgeführter Fouriertransformation das auswertbare COSY-Spektrum.

Die nötige Konzentration der zu vermessenden Proben entspricht der, die auch für ein eindimensionales ^1H -Experiment nötig wäre. Bei einigen Porphyrinen ergeben sich Löslichkeitsprobleme. Daher ist diese Methode gut geeignet, Aussagen über die vorliegende Struktur zu erlauben.⁸ Anhand des in Abbildung 4.1 gezeigten Spektrums wird der Nutzen dieser Messmethode deutlich. Zu zwei Kopplungspartnern gehören in einem COSY-Spektrum vier Signalgruppen, zwei Diagonalpeaks (kein Kohärenztransfer) und zwei Kreuzpeaks (Kohärenztransfer). Mit Hilfe der Kreuzpeaks kann sofort eine eindeutige Zuordnung der Methylen- und der Methylgruppe zu den einzelnen Protonensignalen getroffen werden. Im Falle des 5-Hexylporphyrins **105** existiert eine kontinuierliche Abfolge der einzelnen Protonensignale (von H21 bis zu H26) von tiefem zu hohem Feld.

4.2.2 Heteronuklear korrelierte Spektroskopie

Ebenso wie bei der homonuklearen Verschiebungskorrelation sind auch verschiedene Impulsfolgen zur Aufnahme von heteronuklearen Verschiebungskorrelationen skalar gekoppelter Kerne einsetzbar. In der vorliegenden Arbeit wurden die ^{13}C -Signale der Porphyrine und ihrer Vorstufen durch heteronukleare ^1H , ^{13}C -Verschiebungskorrelationen (HETCOR : heteronuklear correlated spectroscopy) zugewiesen.^{10,11} Dieses Verfahren ist gut einsetzbar, wenn für das ^1H -Spektrum schon eine gesicherte Zuweisung existiert. Das Experiment kann direkt oder indirekt durchgeführt werden, dabei bietet die indirekte Aufnahme einen Empfindlichkeitsgewinn. Die direkte Messmethode ist analog zur COSY-Messung. Der erste Impuls „kippt“ die Magnetisierungsvektoren in die xy-Ebene, dann bilden sich gemeinsame Spinzustände der korrelierenden Kerne aus. Zwei gleichzeitige Impulse auf den ^1H - und den ^{13}C -Kanal sorgen für die Vertauschung der ursprünglichen Spins, es resultiert wieder eine detektierbare ^{13}C -Magnetisierung. Während der Aufnahmezeit kann breitbandentkoppelt werden, damit die Kopplungsaufspaltung unterdrückt wird.

Die indirekte Messmethode (inverses HETCOR, HMQC: heteronuklear multiple quantum coherence^{10,11}) erlaubt nur eine geringere Auflösung als die direkte, liefert aber in kürzerer Zeit auch bei niedrigen Konzentrationen Ergebnisse. Am Beginn steht die Magnetisierung der

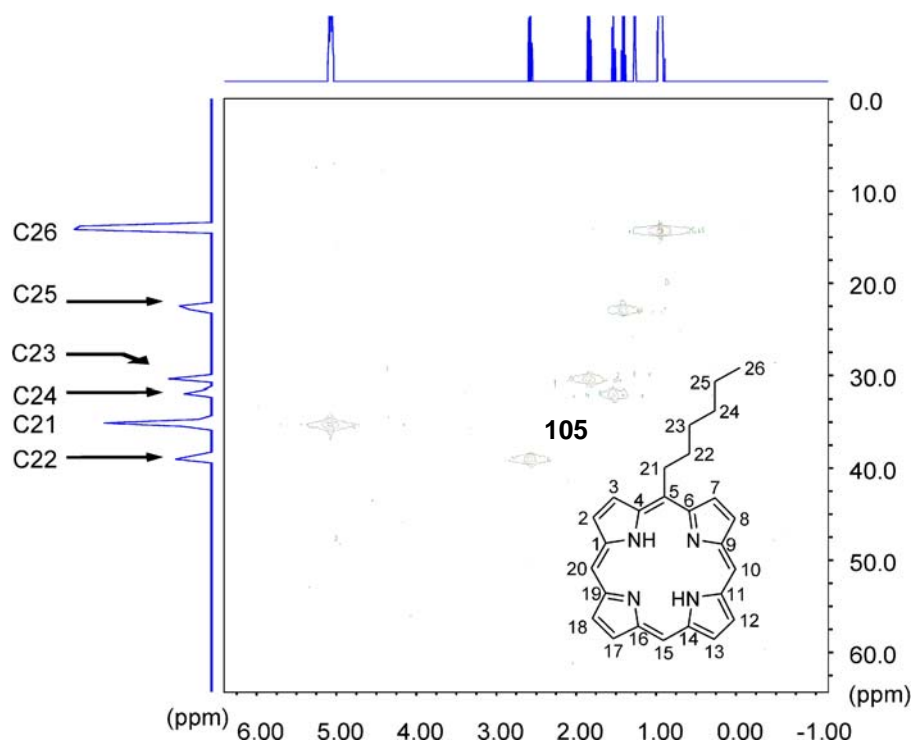


Abbildung 4.2: HMOC-Spektrum von 5-Hexylporphyrin **105**.

Protonen, da die Empfindlichkeit durch die günstigere Boltzmann-Verteilung des empfindlicheren Kernes steigt. Durch mehrere Hochfrequenzimpulse werden Doppel- und Nullkohärenzen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen erzeugt, die schließlich in messbare Protonenmagnetisierung umgewandelt werden. Da der Signalnachweis über die empfindlicheren Protonen erfolgt, kann die Empfindlichkeit gegenüber dem gekoppelter ^{13}C -NMR-Spektrum theoretisch um den Faktor $(\gamma_{^1\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}})^5 = 1024$ erhöht werden.¹² Da praktisch die ^{13}C -Satelliten der Protonen detektiert werden, muss durch entsprechende Filter das Hauptsignal des Protonenspektrums ausgeblendet werden. Dieses Hauptsignal wird von Molekülen verursacht, die ^{12}C -Kerne tragen. Die maximale Empfindlichkeit wird allerdings wegen der Anzahl der benötigten Kohärenztransferschritte nicht annähernd erreicht.

Da im ^{13}C -Spektrum nur äußerst selten Überlappungen von Signalen auftreten, wird die Auswertung vereinfacht. Bei Kenntnis der Protonensignale wird eine exakte Zuordnung der ^{13}C -Signale möglich. So erkennt man in Abbildung 4.2 sehr leicht, dass die Abfolge der Kohlenstoffatome beginnend bei tiefem Feld für 5-Hexylporphyrin **105** C22, C21, C24, C23, C25, C26 lauten muss. Da außer den $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen auch weitreichende Kopplungen (2J , 3J) zu Kreuzpeaks führen, können auch die einzelnen β -Kohlenstoffatome bei den meisten Porphyrinen genau zu den entsprechenden Signalen im ^{13}C -Spektrum zugeordnet werden. Diese

weitreichenden Kopplungen erlauben auch eine genaue Klassifizierung des Substitutionsmusters, da oftmals eine 3J -Kopplung zwischen den Protonen der freien *meso*-Positionen und den benachbarten β -Pyrrolkohlenstoffatomen ersichtlich ist. Gleiches gilt für die 3J -Kopplung zwischen den Kohlenstoffatomen von besetzten *meso*-Positionen und den benachbarten β -Pyrrolprotonen.

4.3 Spektrenhabitus und Symmetrie

Im vorangegangenen Text wurde dargestellt, dass der Ringstrom eines Porphyrins signifikante Ab- oder Abschirmungseffekte verursacht. Dies wirkt sich auf die *meso*- und β -Pyrrol-Protonen und auf die N-H Protonen in unterschiedlicher Weise aus. N-H Protonen liegen innerhalb des Ringes und sind daher stark abgeschirmt, daher zeigen sie Shifts mit negativen ppm-Werten. Pyrrol-Protonen werden stark entschirmt und liefern Signale bei Werten zwischen 8.00 und 9.00 ppm, diese Werte variieren aber von Porphyrin zu Porphyrin.¹³

Die Unterschiede zwischen ähnlichen Porphyrinen bezüglich der einzelnen Shifts sind schwer zu erklären, da viele Faktoren berücksichtigt werden müssen, z. B. Veränderungen im Ringstrom und elektronische, sterische und anisotrope Effekte der Substituenten. Ebenso spielen Verbiegungen des Makrozyklus eine wichtige Rolle; erschwerend bei den Signalen der N-H Protonen kommen noch Veränderungen in der Stärke der Wasserstoffbindung hinzu. Beispielhaft ist hierfür der Tieffeldshift der Signale der N-H Protonen im Tetra-*tert*-butylporphyrin **70** zu nennen, welches starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.¹⁴ Trotz dieser Schwierigkeiten wurde die NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren vielfach herangezogen, um Phänomene wie dynamische Prozesse aufzuklären. Dabei standen vor allem die N-H Tautomerie, Rotationsprozesse und Makrozyklusinversionen von nichtplanaren Porphyrinen im Blickpunkt.

Die N-H Tautomerie ist ein intramolekularer dynamischer Prozess, der bei allen Porphyrinen beobachtet wird. Die dafür nötige Aktivierungsenergie ist invariant und beträgt in Lösung und im Feststoff 50 kJ/mol. Viele experimentelle Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass ein

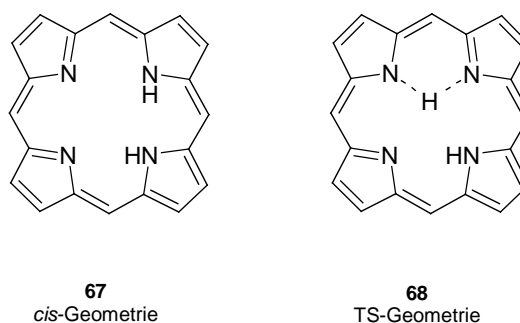


Abbildung 4.3: Intermediate des N-H-Tautomerieprozesses.

nichtsynchroner Mechanismus mit den in Abbildung 4.3 gezeigten Intermediaten **67** und **68** vorliegt.^{15,16,17} Ebenso liegen zahlreiche theoretische Untersuchungen vor,^{18,19} unter anderem wird von Reimer und Mitarbeitern eine Energie von 42 kJ/mol für die *cis*-Geometrie **67** und von 72 kJ/mol für die TS-Geometrie **68** bestimmt.¹⁸ Die Rotationsprozesse von Porphyrinen wurden schon in den Übersichtsartikeln der 70er Jahre behandelt, näheres zu diesem Thema in Bezug auf Atropisomerie wird in Kapitel 5 ausgeführt.

Die ¹H-Daten von Porphyrinen weisen einige generelle Trends und interessante Charakteristika auf, die zur Identifikation der Symmetrie des Porphyrins und damit zur genauen Zuweisung des Substitutionsmusters herangezogen werden können.²⁰ So ist das Muster, das die Signale der β -Pyrrolprotonen eines Tetraarylporphyrins ergeben, charakteristisch für die vorhandenen Symmetrieelemente.^{21,22} Die Symmetrie wurde daher auch bei der theoretischen Kalkulation von Protonenverschiebungen miteinbezogen.²³ Betrachtungen zum Signalmuster der β -Pyrrolprotonen für eine Reihe von Porphyrinen, die tetraarylsubstituiert sind und jeweils Pentafluorphenyl- und 2,6-Dimethoxyphenylgruppen tragen, wurden von Foxon veröffentlicht.²⁴ Diese bisherigen experimentellen Untersuchungen hatten alle Porphyrine mit vier *meso*-Substituenten ohne freie *meso*-Positionen zum Thema.

Eine sukzessive Modifikation des Signalmusters der β -Pyrrolprotonen durch Einführung von ein bis vier Substituenten an den *meso*-Positionen ist auf den Grundlagen, die in dieser Arbeit und in unserer Arbeitsgruppe geschaffen wurden, möglich. Im folgenden Text werden die auffälligen Merkmale der ¹H-Spektren von Alkyl- als auch Arylporphyrinen anhand einer Reihe phenylierter Porphyrine erläutert und mit der Symmetrie in Einklang gebracht. Die fünf betrachteten Porphyrine einer jeden Reihe repräsentieren unterschiedliche Symmetrietypen. Da die Phenylringe ungehindert rotieren können, werden sie wie in Abbildung 4.4 dargestellt betrachtet.

Das 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin **57** ist D_4 -symmetrisch und weist daher vier C_2 -Achsen auf. Daher sind die β -Pyrrolprotonen alle äquivalent und ergeben ein einziges Signal bei 8.83 ppm (Abbildung 4.5). Das 5,15-Diphenylporphyrin **94** gehört zur Gruppe D_2 und daher erscheinen für die nicht äquivalenten Protonen zwei AB-Systeme bei 9.09 und 9.40 ppm. Die Signale der zwei freien *meso*-Positionen ergeben ein Singulett bei 10.25 ppm. Die anderen Porphyrine (5,10,15-Triphenyl- **114**, 5,10-Diphenyl- **104** und 5-Monophenylporphyrin **107**) sind alle in der C_2 -Gruppe zu finden, dabei wirkt sich die unterschiedliche Lage der C_2 -Achse auf die Aufspaltung der β -Pyrrolprotonensignale aus. Da das Triphenylporphyrin **114** seine C_2 -Achse in der Porphyrinebene

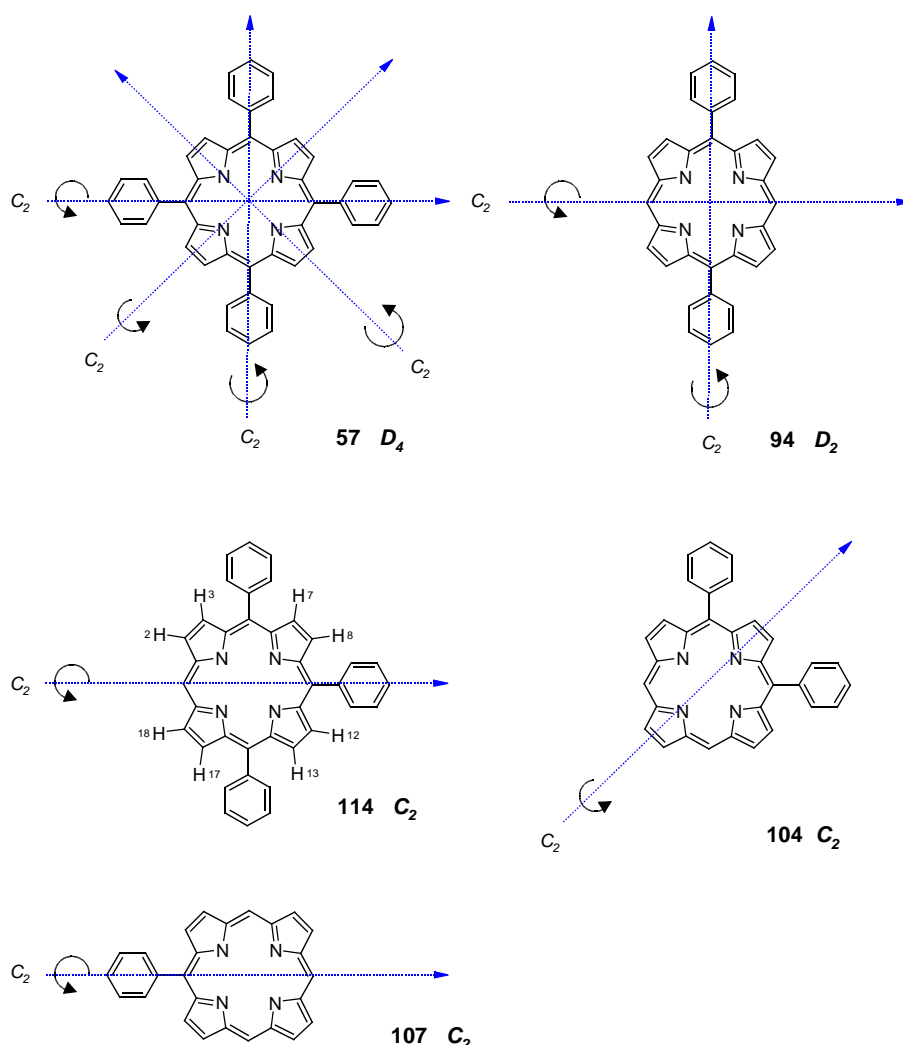


Abbildung 4.4: Symmetrie der phenylsubstituierten Porphyrine.

und entlang der Verbindungslinie von C5 und C15 trägt, erfahren die Signale die Aufspaltung in H2, H18 (9.35 ppm) und H3, H17 (9.05 ppm), welche jeweils ein AB-System mit einer Kopplungskonstante von 4.6 Hz ergeben. Da die chemische Umgebung für die Protonen H7, H8, H12 und H13 sehr ähnlich ist (auf beiden Seiten Flankierung durch Phenylringe), resultiert ein Multiplett bei 8.82 ppm. Die freie *meso*-Position ergibt ein Singulett bei 10.25 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum des 5,10-Diphenylporphyrins **104** weist zwei flankierende Singuletts bei 9.43 ppm (H17, H18) und bei 8.92 ppm (H7, H8) mit zwei eingeschlossenen AB-Systeme bei 9.34 ppm (H3, H12, $^3J = 4.55$ Hz) und bei 9.02 ppm (H2, H13, $^3J = 4.55$ Hz) auf. Das Singulett für die zwei freien *meso*-Protonen erscheint bei 10.21 ppm (H15, H20). Die Messung des 5-Phenylporphyrins **107** ergibt im β -Pyrrolbereich das „Spiegelbild“ des Triphenylporphyrins **114**: ein Multiplett für vier Protonen bei 9.47 ppm (H12, H13, H17, H18) ergänzt durch ein AB-System bei 9.40 ppm (H2, H8) und eines bei 9.07 ppm (H3, H7). Die *meso*-Protonen werden

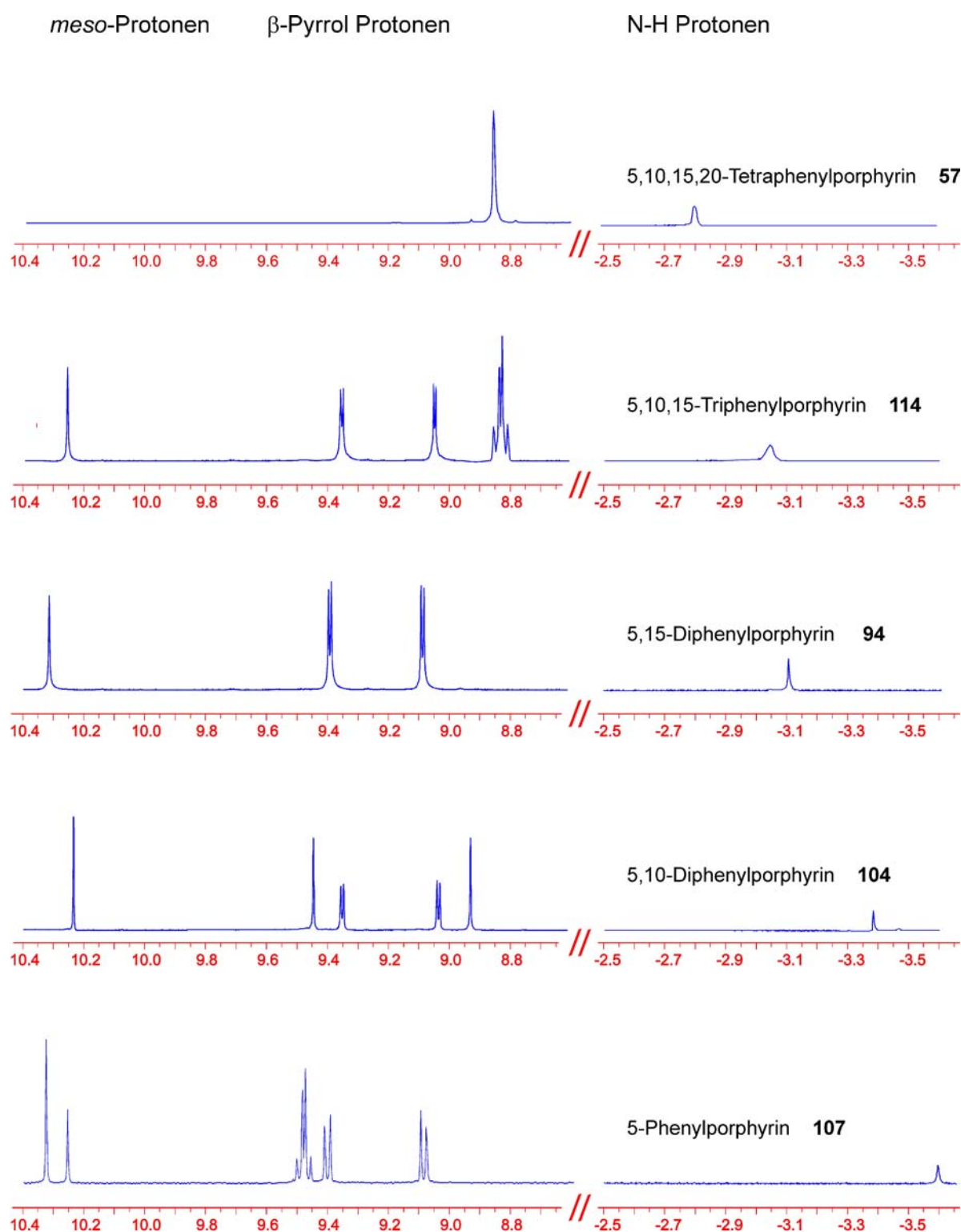


Abbildung 4.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Porphyrine **107**, **104**, **94**, **114**, **57** in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

durch zwei Singulets bei 10.33 ppm und 10.25 ppm im Verhältnis 2:1 repräsentiert. Ebenso signifikant wie das Substitutionsmuster der *meso*- und der β -Pyrrolprotonen ist die chemische

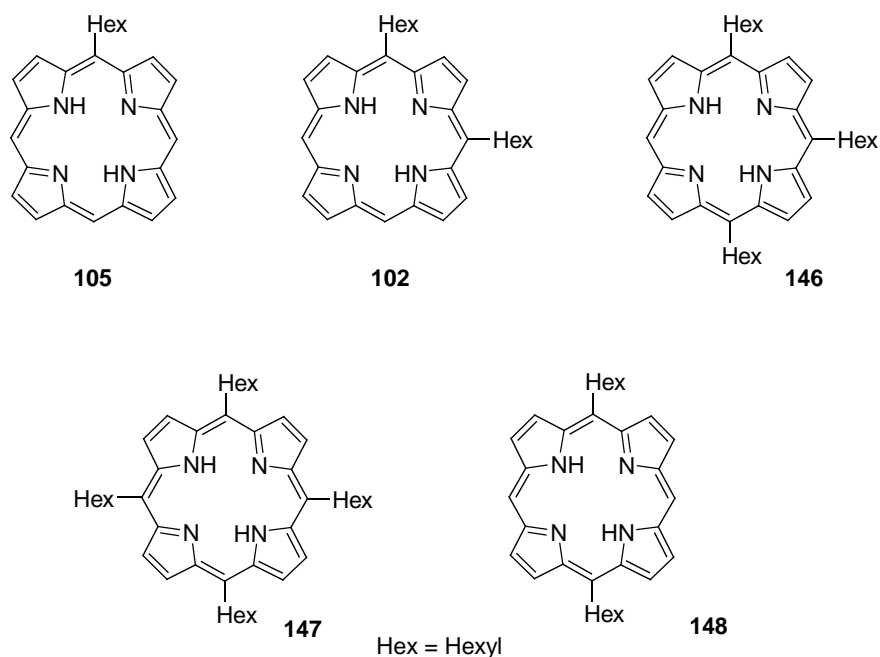
Verschiebung des Signals für die N-H Protonen, die mit abnehmender Zahl der Substituenten immer mehr zu hohem Feld geht. Das Tetraphenylporphyrin **57** hat ein Signal bei -2.80 ppm, Triphenylporphyrin **114** bei -3.05 ppm. Bei 5,15-Diphenylporphyrin **94** (D_2 -Symmetrie) erscheinen die N-H Signale bei -3.12 ppm wohingegen das 5,10-Diphenylporphyrin **104**, welches eine geringere Symmetrie aufweist, eine Signallage von 3.39 ppm hat. Im Falle des Monophenylporphyrins erscheinen die N-H Protonen erst bei -3.60 ppm. Dieser Spektrenhabitus der ^1H -NMR-Spektren in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster kann bei drei Reihen von Arylporphyrinen nachgewiesen werden (Substituenten: 2-Methoxyphenyl, Phenyl und Toly) und wird daher in Tabelle 4.1 verallgemeinert dargestellt.

Bei Alkylsubstituenten (Hexyl, Butyl, Ethylproyl, *iso*-Butyl) ist ebenfalls sehr gut die Abhängigkeit des Spektrenhabitus von der Symmetrie zu erkennen. Im folgenden Text wird der Zusammenhang am Beispiel der hexylsubstituierten Porphyrinen gezeigt. Eine Verschiebung der Signale der N-H Protonen ist vorhanden. Diese verschieben sich beginnend bei -2.61 ppm für Tetrahexylporphyrin **147** immer weiter zu hohem Feld, der maximale Wert ist -3.56 ppm für Monohexylporphyrin **105**. Im Falle des Trihexylporphyrin **146** erfahren die Signale die Aufspaltung in H2, H18 und H3, H17, welche jeweils ein AB-System ergeben.

Tabelle 4.1: Verallgemeinerte Darstellung des ^1H -Spektrenhabitus in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster.

Substitutionstyp	<i>Meso</i> -Protonen	β -Pyrrolbereich (Verhältnis der Intensitäten)	N-H Protonen [ppm]
Tetra	1 Singulett	1 Singulett	~ -2.80
Tri	1 Singulett	AB-System:AB-System:Multipllett (2:2:4)	~ -3.00
5,15-Di	1 Singulett	AB-System:AB-System (2:2)	~ -3.10
5,10-Di	1 Singulett	Singulett:AB-System:AB-System:Singulett (2:2:2:2)	~ -3.40
Mono	2 Singuletts (2:1)	Multipllett: AB-System:AB-System (4:2:2)	~ -3.60

Da die chemische Umgebung für die Protonen H7, H8, H12 und H13 sehr ähnlich ist, resultiert für diese Protonen ein Multipllett. Die Signalaufspaltung im Tieffeldbereich ist bei 5,10-Di- **102** und 5-monoalkylierten Verbindungen **105** anders als bei den Arylporphyrinen. Da Alkylgruppen nur einen induktiven, aber keinen mesomeren Effekt auf den Makrozyklus ausüben, kommt es zu einer Überlagerung von Signalen. Die chemische Verschiebung der β -Pyrrolprotonen des 5,10-Dihexylporphyrins **110** H7 und H8 unterscheidet sich nicht mehr stark genug von der der Protonen H3 und H12. Daher ergibt sich ein Multipllett bei 9.55 ppm durch Überlagerung von einem Singulett und einem AB-System. Ebenso verhält es sich mit den Werten der chemischen Verschiebung für die Protonen H2, H13, H17 und H18, sie ergeben ein Multipllett bei 9.29 ppm. Für das 5-Hexylporphyrin **105** ergibt die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ein AB-System für H3 und H7 bei 9.63 ppm, ein Multipllett für die Protonen H2, H8, H12 und H18 bei 9.42 ppm und bei höherem Feld ein weiteres AB-System bei 9.38 ppm für H13 und H17. Für das 5,15-Dihexylporphyrin **148** sind zwei AB-Systeme bei 9.58 ppm und bei 9.41 ppm mit einer Kopplungskonstante von je 5.0 Hz zu erkennen. Die Signale für die N-H-Protonen erscheinen bei -2.90 ppm.²⁵



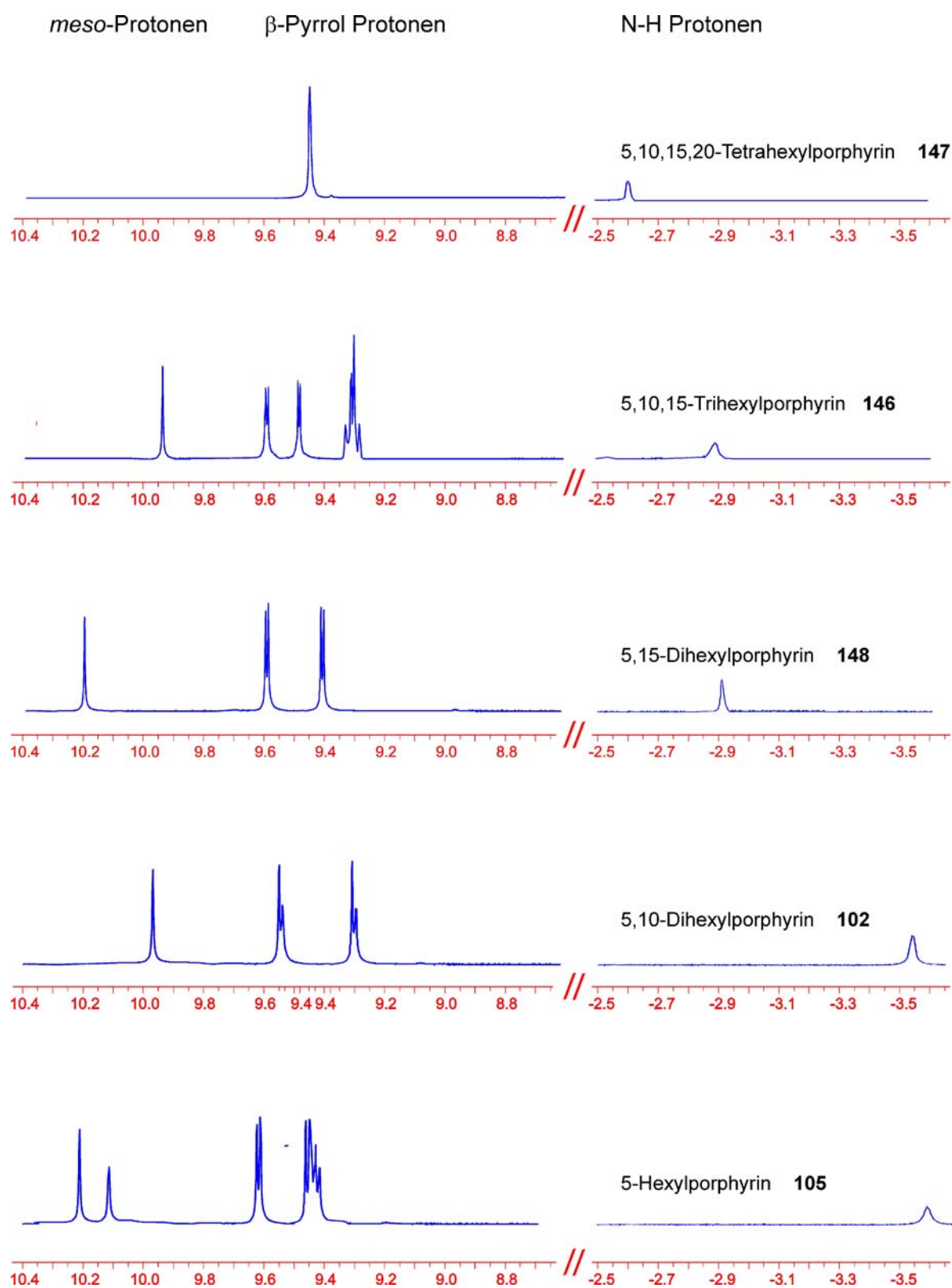


Abbildung 4.6: ^1H -Spektren der Porphyrine **105**, **102**, **148**, **146**, **147** in CDCl_3 bei Raumtemperatur .

4.4 Literatur

- ¹ E. D. Becker, R. B. Bradley, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1413-1414.
- ² Nobelpreis Physik **1952**
- ³ H. Scheer; J. J. Katz in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; K. M. Smith, Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1975, p 339.
- ⁴ T. R. Janson; J. J. Katz in *The Porphyrins*; D. Dolphin, Ed.; Academic Press: New York, 1979.
- ⁵ *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Eds.; Georg Thieme Verlag: New York 1995, 71-74.
- ⁶ *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*; A. E. Derome, Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1987.
- ⁷ *Modern NMR Spectroscopy*; J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, Eds.; Oxford University Press: Oxford, 1987.
- ⁸ J. Jeener, *Ampere Summer School*, Basko Polje, Jugoslawien, 1971.
- ⁹ *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Eds.; Georg Thieme Verlag: New York 1995, 136.
- ¹⁰ R. Freman, G. A. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 684-686.
- ¹¹ A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 501-505.
- ¹² *NMR-Spektroskopie*; H. Günther, Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1992, 430.
- ¹³ *Spectral Data for Structural Determination in Organic Compounds*; E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1989.
- ¹⁴ M. S. Somma, C. J. Medforth, N. Y. Nelson, M. M. Olmstead, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, 1221-1222.
- ¹⁵ J. Braun, H.-H. Limbach, P. G. Williams, H. Morimoto, D. E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7231-7232.
- ¹⁶ J. Braun, R. Schwesinger, P. G. Williams, H. Morimoto, D. E. Wemmer, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11101-11110.
- ¹⁷ J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Kocher, E. Vogel, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 6593-6604.
- ¹⁸ J. R. Reimers, T. X. Lu, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *115*, 2855-2861.
- ¹⁹ Z. Smedarchina, M. Z. Zgierski, W. Siebrand, P. W. Kozlowski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1014-1024.
- ²⁰ P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1401-1408.
- ²¹ G. G. Meng, B. R. James, K. A. Skov, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1894-1909.
- ²² B. Boitrel, A. Lecas, E. Rose, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 349-350.
- ²³ K. M. Smith, F. W. Bobe, O. M. Minnetian, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 3263-3272.
- ²⁴ S. F. Foxon, J. R. Lindsay Smith, P. O'Brien, G. Reginato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1145-1153.
- ²⁵ A. Wiehe, E. J. Simonenko, M. O. Senge, B. Roeder, *J. Porphyrins Phthalocynines* **2001**, *5*, 758-761.