

**Substituierte Dipyrane und Dipyrine
als Bausteine zur Synthese von
Porphyrinoiden und Dipyrinatokomplexen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Claudia Simone Gutsche

aus Berlin

2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2014 bis September 2018 unter Betreuung von Dr. Arno Wiehe und Prof. Dr. Nora Kulak am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Erstgutachten: Prof. Dr. Nora Kulak, Freie Universität Berlin

Zweitgutachten: Prof. Dr. Mathias O. Senge, Trinity College Dublin

Disputation am: 19. November 2018

Everything is going to be fine in the end.

If it's not fine it's not the end

-Oscar Wilde-

Veröffentlichte Ergebnisse

Teile der hier vorliegenden Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht und patentiert:

Publikationen:

1. C. S. Gutsche, M. Ortwerth, S. Gräfe, K. J. Flanagan, M. O. Senge, H.-U. Reissig, N. Kulak, A. Wiehe, **“Nucleophilic Aromatic Substitution on Pentafluorophenyl-Substituted Dipyrroles and Tetrapyrroles as a Route to Multifunctionalized Chromophores for Potential Application in Photodynamic Therapy”**, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13953–13964.

DOI: 10.1002/chem.201601857

2. C. S. Gutsche, B. F. Hohlfeld, K. J. Flanagan, M. O. Senge, N. Kulak, A. Wiehe, **“Sequential Nucleophilic Substitution of the α -Pyrrole and *p*-Aryl Positions of *meso*-Pentafluorophenyl-Substituted BODIPYs”**, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3187–3196.

DOI: 10.1002/ejoc.201700264

3. C. S. Gutsche, S. Gräfe, B. Gitter, K. J. Flanagan, M. O. Senge, N. Kulak, A. Wiehe, **“Pre-/Post-functionalization in Dipyrrole Metal Complexes – Antitumor and Antibacterial Activity of their Glycosylated Derivatives”**, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12373–12384.

DOI: 10.1039/c8dt03059f

Konferenzbeiträge:

C. S. Gutsche, B. F. Hohlfeld, S. Gräfe, B. Gitter, K. J. Flanagan, M. O. Senge, N. Kulak, A. Wiehe, **“Pre- and Postfunctionalisation in Dipyrrole Metal Complexes – Synthesis and Biological Evaluation”**, Oral presentation at the 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 01.–06.07.2018 in München.

Patente:

C. S. Gutsche, A. Wiehe, B. F. Hohlfeld, B. Gitter, V. Albrecht, **“Application of metal complexes in anti-tumor and anti-bacterial therapy”** US provisional application No 62/625,411.

Abkürzungen

ADME-Prinzip	Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion (Absorption, Verteilung, Stoffwechsel, Ausscheidung)
ATP	Adenosintriphosphat
bpy	2,2'-Bipyridin
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CFU	Colony-forming units (Koloniebildende Einheit)
DPM	Dipyrrromethen/Dipyrrin
IC	Internal conversion
ISC	Intersystem Crossing
LSCC	Liebeskind-Srogl-cross coupling (Kreuzkupplung)
MOF	Metal-organic framework (Metall organisches Gerüst)
MLCT	Metal-to-ligand-charge-transfer (Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer)
ONSH	Oxidative nucleophilic substitution of hydrogen (oxidative nucleophile Substitution von Wasserstoff)
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung (phosphate buffered saline)
PDT	Photodynamische Therapie
PFP	Pentafluorphenyl
PS	Photosensitizer (Photosensibilisator)
S _N Ar	Nucleophile aromatische Substitution
VNS	Vicarious nucleophilic substitution [vikariierende (stellvertretende) nucleophile Substitution]

Inhalt

Kurzzusammenfassung.....	XIV
--------------------------	-----

Abstract.....	XVIII
---------------	-------

1. Einleitung

1.1 Fluor in der Medizin.....	1
1.2 Die photodynamische Therapie.....	3
1.3 Die nucleophile aromatische Substitution (S_NAr).....	8
1.4 Dipyrrane.....	11
1.5 Metallkomplexe mit medizinischer Anwendung.....	12
1.6. Dipyrrinkomplexe in der Medizin.....	14
1.7 Zell- und Bakterientests.....	16
1.8 Zielsetzung.....	19

2.1 *Para*-Phenyl-substituierte Dipyrrane als Bausteine zur Darstellung multifunktionalisierter Porphyrinoide

2.1.1 Einleitung.....	21
2.1.1.1 Porphyrinoide in der Natur.....	21
2.1.1.2 Porphyrine.....	25
a) Eigenschaften.....	25
b) Anwendungen.....	27
c) Synthese.....	29
2.1.1.3 Corrole.....	36
a) Eigenschaften.....	36
b) Synthese.....	38
2.1.1.4 Expandierte Porphyrinoide: Hexaphyrine.....	40
a) Eigenschaften.....	40
b) Synthese.....	41
2.1.1.5 Fluorierte Porphyrinoide und deren Funktionalisierungen.....	42
a) Porphyrine.....	42
b) Corrole.....	43
c) Hexaphyrine.....	43
2.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	46
2.1.2.1 Darstellung von funktionalisierten Dipyrranen.....	46
2.1.2.2 Darstellung von Corrolen aus funktionalisierten Dipyrranen.....	46
2.1.2.3 Darstellung von Porphyrinen aus funktionalisierten Dipyrranen.....	47
2.1.2.4 Umsetzung von Porphyrinen mit Thiolen.....	55
2.1.2.5 Darstellung von Hexaphyrinen.....	58
2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	63

2.2 Darstellung von *alpha*- und *para*-Phenyl-substituierten PFP-BODIPYs

2.2.1 Einleitung	68
2.2.1.1 Eigenschaften.....	69
2.2.1.2 Synthese.....	70
2.2.1.3 Funktionalisierungen	72
a) Funktionalisierungen durch C-C-Kupplung	72
b) Funktionalisierungen durch Nucleophile.....	75
c) Substitution der <i>meso</i> -Position.....	79
2.2.1.4 Zielsetzung	84
2.2.2 Ergebnisse und Diskussion	85
2.2.2.1 Funktionalisierung durch C-C-Kreuzkupplung	85
2.2.2.2 Einführung von CH-aciden Nucleophilen.....	87
2.2.2.3 Einführung von Aminen	97
2.2.2.4 Einführung von Alkoholen	100
2.2.2.5 Substitution der BF ₂ -Einheit	105
2.2.3 Zusammenfassung und Ausblick	106

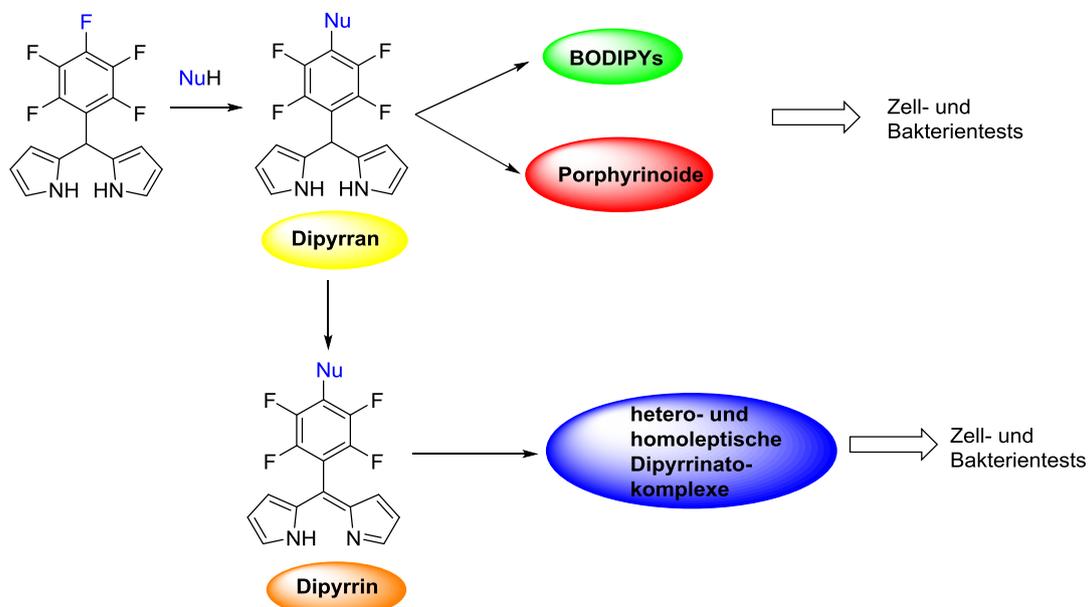
2.3 Dipyrriene als Liganden für homo- und heteroleptische Metallkomplexe

2.3.1 Einleitung	110
2.3.1.1 Die Entwicklung von Alternativen zu Cisplatin	110
2.3.1.2 Die Ruthenium(III)-Komplexe KP1019 und NAMI-A	112
2.3.1.3 Weitere potentielle Alternativen zu Cisplatin	113
2.3.1.4 Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen in der PDT	114
2.3.1.4 Metallkomplexe mit Dipyrriin-Liganden.....	114
2.3.1.4.1. Dipyrriene	114
2.3.1.4.2. Ruthenium(II)-Komplexe mit Dipyrriinen	116
2.3.1.4.3. Bis(dipyrriinato)-Komplexe	119
2.3.1.4.4. Tris(dipyrriinato)-Komplexe.....	120
2.3.1.5 Substitutionen am Dipyrriin und deren Komplexen.....	123
2.3.1.6 Substitution mit Kohlenhydraten	123
2.3.1.7 Zielsetzung	127
2.3.2 Ergebnisse und Diskussion	128
a) Darstellung heteroleptischer Komplexe.....	128
2.3.2.1 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe: [Ru(dpm)(bpy) ₂]	128
2.3.2.2 Umsetzung des [Ru(dpm)(bpy) ₂]-Komplexes mit Nucleophilen.....	132
2.3.2.3 Darstellung mehrkerniger Ruthenium(II)-Komplexe	135
2.3.2.4 Substitution mit Kohlenhydraten	139
b) Darstellung homoleptischer Komplexe	143

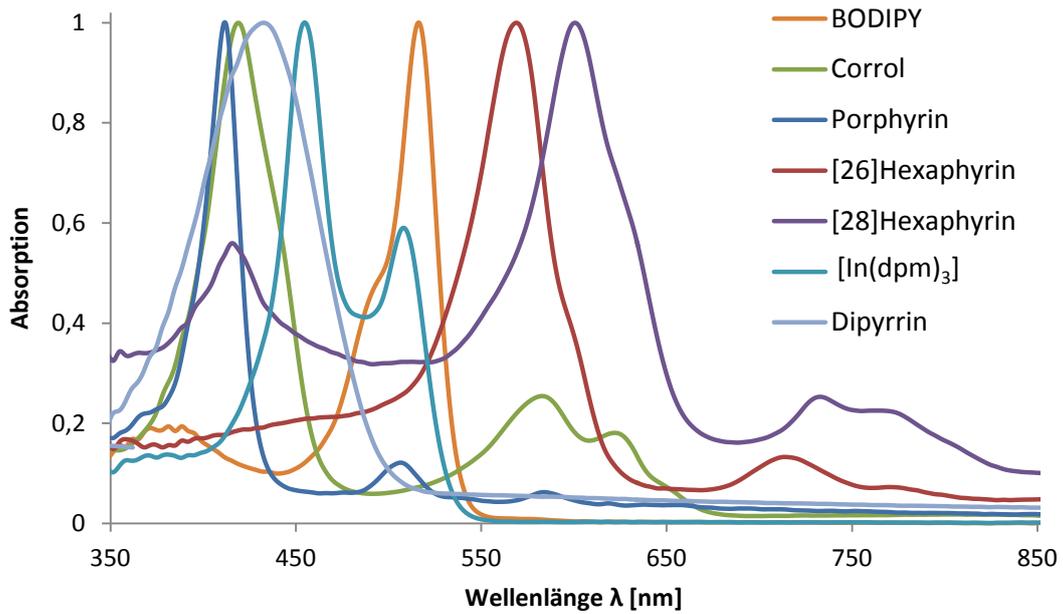
2.3.2.5. Darstellung funktionalisierter Dipyrriine	143
2.3.2.6 Darstellung von Bis(dipyrriinato)-Komplexen	144
2.3.2.7 Darstellung von Tris(dipyrriinato)-Komplexen	151
2.3.2.8 Funktionalisierung der Tris(dipyrriinato)-Komplexe	157
2.3.2.9 Darstellung mehrkerniger Tris(dipyrriinato)-Komplexe	161
2.3.2.10 Substitution mit Kohlenhydraten	163
2.3.3 Zusammenfassung und Ausblick	167
3. Fazit	172
4. Experimentelle Daten	174
4.1 Para-Phenyl-substituierte Dipyrriane als Bausteine zur Darstellung multifunktionalisierter Porphyrinoide	176
4.1.1 Synthese von funktionalisierten Dipyrrianen	176
4.1.2 Synthese von Corrolen aus funktionalisierten Dipyrrianen.....	178
4.1.3 Synthese von Porphyrinen aus funktionalisierten Dipyrrianen.....	180
4.1.4 Substitution der Porphyrine mit Thiolen	206
4.1.5 Synthese von Hexaphyrinen	209
4.2. Darstellung von para- und alpha-substituierten PFP-BODIPYs	213
4.2.1 Funktionalisierung durch C-C-Kreuzkopplung	213
4.2.2 Einführung von CH-aciden Nucleophilen.....	214
4.2.3 Einführung von Aminen	234
4.2.4 Einführung von Alkoholen	248
4.3 Dipyrriine als Liganden für homo- und heteroleptische Metallkomplexe.....	260
a) Synthese heteroleptischer Komplexe.....	260
4.3.1 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe: [Ru(dpm)(bpy) ₂]	260
4.3.2 Umsetzung des [Ru(dpm)(bpy) ₂]-Komplexes mit Nucleophilen.....	262
4.3.3 Synthese mehrkerniger Ruthenium(II)-Komplexe	269
4.3.4 Substitution mit Kohlenhydraten	275
b) Synthese der homoleptischen Komplexe.....	278
4.3.5 Synthese funktionalisierter Dipyrriine.....	278
4.3.6 Synthese von Bis(dipyrriinato)-Komplexen	283
4.3.7 Synthese der Tris(dipyrriinato)-Komplexe.....	301
4.3.8 Funktionalisierung der Tris(dipyrriinato)-Komplexe.....	304
4.3.9 Synthese mehrkerniger Tris(dipyrriinato)-Komplexe	320
4.3.10 Substitution mit Kohlenhydraten	321
5. Literatur	325
Danksagung	347
Lebenslauf	349

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Konzept erarbeitet, welches den Einsatz von *para*-Phenyl-substituierten PFP-Dipyrranen (Dipyrromethanen) und Dipyrrinen (Dipyrromethenen) zur Darstellung von Porphyrinoiden, BODIPYs und Dipyrrinatokomplexen ermöglicht. Das *para*-Fluoratom des PFP-Dipyrrans wurde dabei zunächst mit Nucleophilen wie Aminen, Alkoholen oder Thiolen substituiert, um dann mit Aldehyden zu Porphyrinoiden umgesetzt zu werden oder, nach Oxidation, mithilfe von BF_3 -Etherat das entsprechende BODIPY zu bilden. Die substituierten Dipyrrane wurden aber auch direkt zu den Dipyrrinen oxidiert, welche dann als Liganden für hetero- und homoleptische Metallkomplexe eingesetzt wurden. Die Produkte wurden in Zell- und Bakterientests auf ihre Photo- und Dunkeltoxizität hin untersucht. Diese Tests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt.

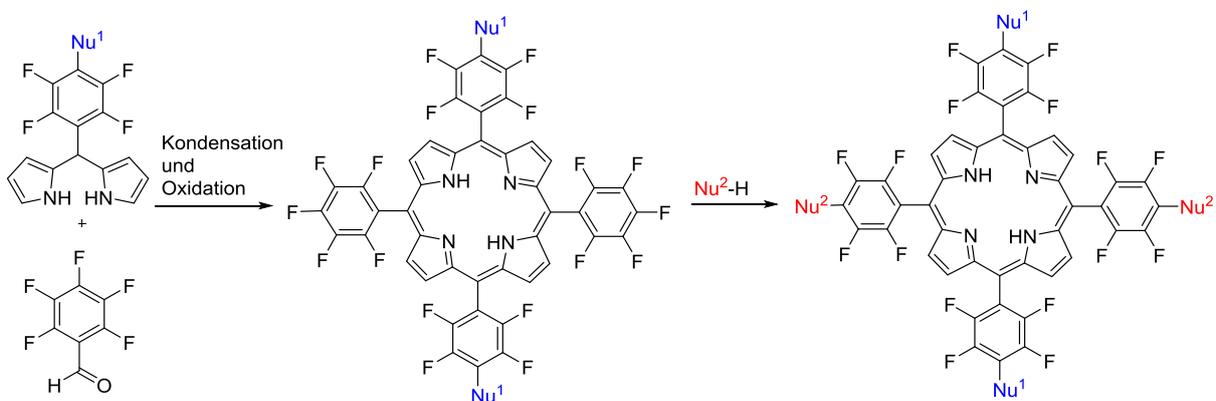


Bei den synthetisierten Verbindungen handelt es sich um Farbstoffe, die jeweils charakteristische Absorptionsspektren zeigen.



1. *Para*-Phenyl-substituierte Dipyrane als Bausteine zur Darstellung multifunktionalisierter Porphyrinoide

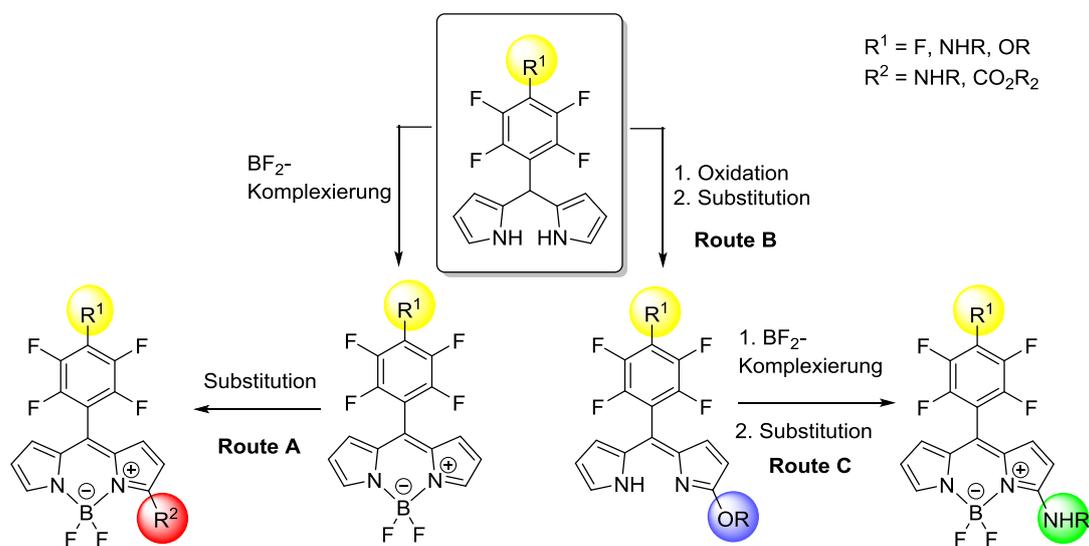
Dipyrane, die in der *para*-Position am Phenylrest mit einem Nucleophil substituiert sind, wurden mit Pentafluorbenzaldehyd in einer Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation zu A₂B₂-Porphyrinen und A₃B₃-Hexaphyrinen umgesetzt. Die Synthese von A₂B-Corrolen gelang nur bedingt. Diese Pyrrolsysteme weisen ein alternierendes freies *para*-Fluoratom auf, welches im nächsten Schritt mit einem weiteren Nucleophil substituiert wurde. Ausgewählte Beispiele dieser multifunktionalisierten Porphyrine wurden in Zelltests auf ihre Dunkel- und Phototoxizität hin untersucht. Die Zelltests ergaben, dass der zunehmende Funktionalisierungsgrad und der damit steigende amphiphile Charakter der Porphyrine die Phototoxizität gegenüber den Zellen erhöht. Eine relevante Phototoxizität wurde allerdings erst bei relativ hoher Konzentration der Verbindungen erreicht.



2. Darstellung von *para*- und *alpha*-substituierten PFP-BODIPYs

Die Verwendung von *para*-Phenyl-substituierten Dipyrrenen zur Darstellung von BODIPYs ist bereits bekannt.^[1] Um die optischen Eigenschaften der BODIPYs zu verändern, wurde die *alpha*-Position dieser bereits in der *para*-Position funktionalisierten BODIPYs zusätzlich mit Nucleophilen substituiert. Durch Anwendung der oxidativen nucleophilen Substitution von Wasserstoff (ONSH) wurde die *alpha*-Position mit Aminen und 1,3-Diketonen substituiert (Route A). Bei der Substitution mit Diketonen war die Anzahl der verwendeten Äquivalente relevant, da bei einem Überschuss die entsprechenden Dipyrrene gebildet wurden. Das Diketon der entsprechenden *alpha*-substituierten Produkte lag entweder in der Ketoform (bei BODIPYs) oder in der Enolform (bei Dipyrrenen) vor. Auch Alkohole wurden in einer Eisen(III)-katalysierten Reaktion in die *alpha*-Position eingeführt (Route B). In diesen *alpha*-Alkoxy-substituierten BODIPYs konnte die Alkoxygruppe gegen ein Amin ausgetauscht werden (Route C). Mechanistisch lässt sich dies durch die Analogie der Alkoxy-substituierten Produkte zu Carbonsäureestern erklären.

Es zeigte sich, dass die verschiedenen Nucleophile in der *alpha*-Position einen unterschiedlichen Effekt auf das Absorptionsspektrum relativ zum PFP-BODIPY haben.

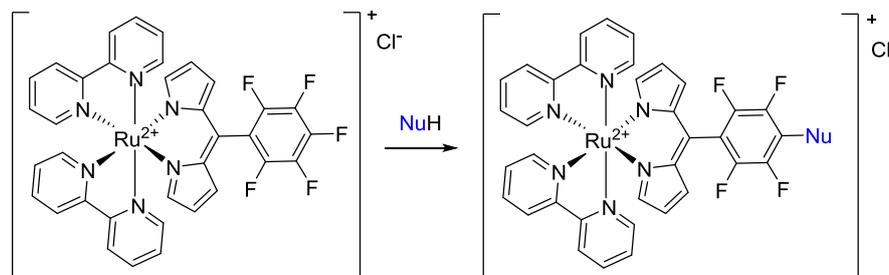


3. Dipyrrene als Liganden für homo- und heteroleptische Metallkomplexe

Ausgehend vom PFP-Dipyrren wurde ein heteroleptischer Ruthenium(II)-Komplex mit zwei Bipyridyl-Liganden dargestellt. Das freie *para*-Fluoratom am PFP-Rest des Komplexes wurde mit Nucleophilen wie Aminen oder Alkoholen substituiert. In Zelltests zeigte sich, dass die Verbindungen photo- und dunkeltoxisch sind, wobei die Toxizität mit steigender Konzentration des Metallkomplexes anstieg. In

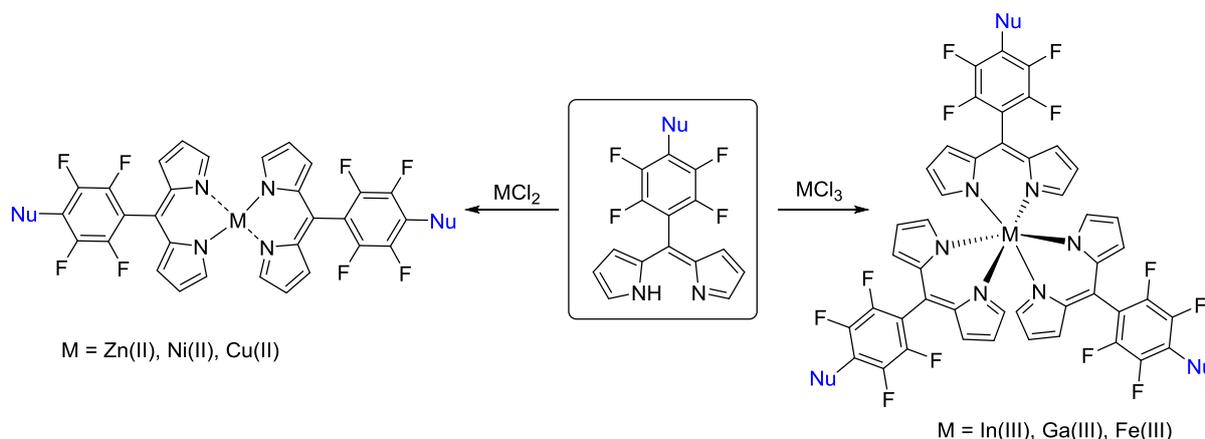
Bakterientests zeigte sich eine hohe Phototoxizität bei allen Konzentrationen. Bei Zusatz von Serum zur Bakteriensuspension wurde ein deutlicher Abfall der Phototoxizität beobachtet.

Um die Aufnahme der Komplexe in Zellen zu verbessern, wurden diese auch mit Kohlenhydraten umgesetzt. Die Dunkel- und Phototoxizität wurde in Zell- und Bakterientests untersucht. Allerdings war die Toxizität gegenüber Bakterien und Zellen geringer in Vergleich mit den Alkyl-substituierten Komplexen.



Weiterhin wurden Dipyrane, die bereits in der *para*-Position am Phenylrest substituiert sind zu den entsprechenden Dipyrinen oxidiert. Im Anschluss wurden diese in Anwesenheit eines zwei- bzw. dreiwertigen Metallsalzes zu Bis- und Tris(dipyrrinato)-Komplexen umgesetzt.

Ausgewählte Tris(dipyrrinato)-Komplexe mit einem freien *para*-Fluoratom am Phenylrest wurden mit Thiogalactose und -glukose substituiert. Ziel dabei war die Aufnahme der Komplexe in die Zelle zu verbessern sowie eine Selektivität gegenüber Tumorzellen zu schaffen. In Zell- und Bakterientests wurde ein deutlicher Unterschied der Phototoxizität zwischen den Gallium(III)- und Eisen(III)-Komplexen beobachtet. Während die Eisen(III)-Komplexe keine oder nur eine geringe Phototoxizität zeigten, wurde bei den Gallium(III)-Komplexen bereits bei einer geringen Konzentration eine hohe Phototoxizität beobachtet.



Abstract

In this thesis a concept has been developed for the application of *para*-phenyl-substituted dipyrroles as building blocks for the synthesis of porphyrinoids, BODIPYs as well as homo- and heteroleptic metal complexes. The (photo)toxicity of the compounds was investigated in cellular and bacterial assays.

First, the *para*-position of the pentafluorophenyl moiety of PFP-dipyrrole was substituted with alcohols, amines, and thiols. By combining these substituted dipyrroles with PFP-aldehyde in the subsequent condensation reaction, it was possible to obtain A₂B₂-porphyrins and A₃B₃-hexaphyrins with additional *para*-fluorine atoms. These unsubstituted *para*-positions were functionalized with different nucleophiles to get multifunctionalized porphyrinoids. Porphyrins containing polar substituents were found to exhibit in vitro PDT activity against several cancer cell lines in the respective assays.

In the second part of the thesis, an approach to bisfunctionalized BODIPYs was explored. Oxidative nucleophilic substitution of hydrogen (ONSH) in the *alpha*-position of BODIPYs was combined with nucleophilic substitution at the aryl unit of PFP-substituted BODIPYs and their dipyrrole precursors. In an alternative approach, *alpha*-alkoxy-substituted BODIPYs were prepared starting from the corresponding dipyrrole. In this case, the *alpha*-methoxy group of the BODIPY was susceptible to a hitherto unreported methoxy/amino exchange. The compounds were investigated with respect to their optical spectroscopic properties, revealing the influence of the different substitution patterns on their absorption and emission spectra.

Starting from PFP-dipyrrole a heteroleptic Ruthenium(II)-complex containing two bipyridyl ligands was synthesized. The *para*-fluorine atom of the PFP group in the *meso*-position of the dipyrrole ligand was subsequently substituted with amines, alcohols or thiocarbohydrates. The (photo)biological properties were investigated in tests with tumor cell lines and the bacterium *S. aureus*. Some compounds showed a high phototoxic activity against tumor cell lines and *S. aureus*.

Dipyrroles, already substituted with nucleophiles in the *para*-position of the PFP-moiety, were oxidized to the corresponding dipyrroles. These building blocks were used for the synthesis of homoleptic bis- and tris(dipyrrolato) metal complexes. Additionally, it was shown that substituted tris(dipyrrolato) complexes are also accessible *via* post-functionalization of the final assembled complex. This allowed the introduction of more labile and delicate functional groups.

Thus, *via* S_NAr reaction the *para*-fluorine atom of the PFP-moiety in the *meso*-position was substituted with thiocarbohydrates to enhance the biological activity. The (photo)toxicity of the compounds was investigated in cellular and bacterial assays. A striking difference in the (photo)toxicity between a glycosylated gallium(III) and iron(III) complex was observed. Whereas the iron(III) complexes show no or only very limited phototoxicity, the gallium(III) complexes exhibited a very high phototoxicity, even at a lower concentration.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Pyrrol-basierten Systemen. Dazu zählen BODIPYs und Tetrapyrrole, aber auch Metallkomplexe mit Dipyrrin-Liganden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind daher in Abhängigkeit vom jeweiligen Grundgerüst in drei Teile geteilt. Jeder Teil beginnt mit einer Einleitung, der die entsprechenden Systeme vorstellt. Im Anschluss werden die erzielten Ergebnisse dieses Themengebiets beschrieben und diskutiert bevor diese kurz zusammengefasst werden. Zum Schluss der Arbeit folgen dann die experimentellen Daten aller erzielten Verbindungen.

Die einzelnen Teile stehen zwar für sich allein, jedoch gibt es Elemente, die immer wiederkehren bzw. die einzelnen Themen miteinander verbindet. So ist die nucleophile aromatische Substitution (S_NAr) Bestandteil jedes Themengebietes. Zudem wird das Potenzial jedes Pyrrol-basierten Systems für eine mögliche Anwendung in der photodynamischen Therapie (PDT) untersucht.

Die Basis der Strukturen dieser Arbeit bilden die Dipyrrane, so dass diese und weitere relevante Themen im Folgenden erläutert werden.

1.1 Fluor in der Medizin

Obwohl Organofluorverbindungen nahezu nicht in Naturstoffen vorkommen, beinhalten dennoch 20-25 % der Wirkstoffe in der Medizin mindestens ein Fluoratom.^[2] Eines der ersten synthetisch hergestellten fluorhaltigen Wirkstoffe war 5-Fluoruracil (Abbildung 1).^[3] Dieser 1957 hergestellte Wirkstoff erwies sich als hochwirksam in der Tumortherapie. Seitdem ist die Einführung von Fluorsubstituenten in der medizinischen Wirkstoffentwicklung gängig. Fluorsubstituenten beeinflussen die Pharmakokinetik, aber auch die Pharmakodynamik. Durch sie können die metabolische Stabilität, sowie die Bioverfügbarkeit und die Protein-Ligand-Wechselwirkung verbessert werden.^[2]

In Abbildung 1 sind neben dem 5-Fluoruracil auch drei weitere bekannte fluorhaltige Wirkstoffe dargestellt.^[4] Dazu zählen Fluoxetine oder auch Prozac®, ein Antidepressivum, Faslodex®, welche in der Tumortherapie eingesetzt werden und Efavirenz, welches antiviral wirkt.^[2] Fluoxetin wird als Racemat vertrieben.

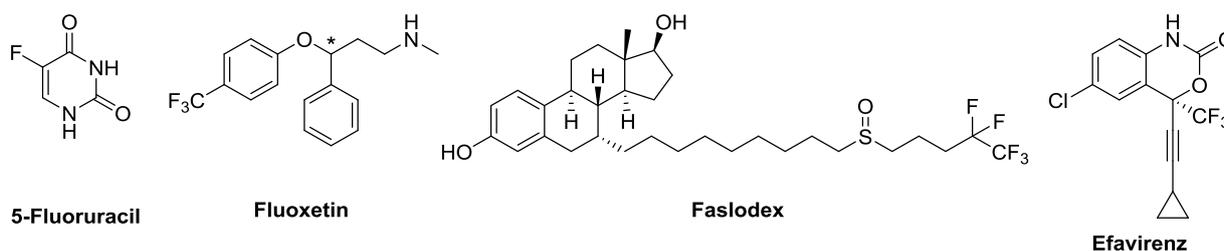


Abbildung 1. Bekannte fluorhaltige Wirkstoffe.

Fluor ist das elektronegativste Element und hat bei Einführung in Verbindungen einen Einfluss auf deren Acidität und Basizität (Tabelle 1).^[5] Die Veränderung des pK_a-Wertes kann Auswirkungen auf die Löslichkeit, die Bindungsaffinität (beispielsweise zu Proteinen) und die Absorption, die Verteilung, den Metabolismus und die Ausscheidung (ADME-Prinzip) haben.^[2,4b,6] Studien zum Wirkstoff Efavirenz (Abbildung 1) zeigten, dass die Trifluormethylgruppe die Potenz des Wirkstoffes steigert, da diese den pK_a-Wert des cyclischen Carbamats senkt, welches eine entscheidende Wasserstoffbrückenbindung mit einem Protein eingeht.^[2]

Tabelle 1. Veränderung der Acidität und Basizität durch den Einbau von Fluor.^[2]

Carbonsäure	pK _a -Wert	Alkohol	pK _a -Wert	Amin	pK _b -Wert
CH ₃ CO ₂ H	4,76	CH ₃ CH ₂ OH	15,9	CH ₃ CH ₂ NH ₂	10,6
CH ₂ F ₂ CO ₂ H	2,59	CF ₃ CH ₂ OH	12,4	CF ₃ CH ₂ NH ₂	5,7
CHF ₂ CO ₂ H	1,34	(CH ₃) ₃ COH	19,2	C ₆ H ₅ NH ₂	4,6
CF ₃ CO ₂ H	0,52	(CF ₃) ₃ COH	5,1	C ₆ F ₅ NH ₂	-0,36

Oral verabreichte Wirkstoffe können durch einen aktiven (Verbrauch von ATP) oder passiven (kein Verbrauch von ATP) Transport aufgenommen werden. Der bevorzugte passive Transport ist von der Durchlässigkeit des Wirkstoffes durch die Membran abhängig, wofür eine gewisse Lipophilie notwendig ist.^[6b] Die Lipophilie (von Alkylketten) steigt nicht zwangsläufig mit steigender Anzahl der Fluoratome.^[5d,7] Durch die gute Überlappung des 2s- oder des 2p- Orbitals des Fluoratoms mit den entsprechenden Orbitalen des Kohlenstoffatoms resultiert eine nicht-polarisierbare C-F-Bindung. Als Folge steigt mit Anzahl an Fluoratomen an aromatischen Verbindungen die Lipophilie der Verbindung.^[7]

Die Substitution von Wasserstoff oder einer Hydroxylgruppe gegen Fluor in biologisch aktiven Molekülen wird von Zellen/Organismen durchaus toleriert, da der van-der-Waals-Radius (r_v) von Fluor (r_v = 1,47 Å) zwischen dem von Sauerstoff (r_v = 1,57 Å) und Wasserstoff (r_v = 1,20 Å) liegt.^[2,4a,5b,8] Es ist üblich eine oxidierbare CH-Gruppe gegen eine CF-Gruppe auszutauschen. Der Austausch eines einzelnen Wasserstoffatoms gegen ein Fluoratom hat dabei nur geringe Auswirkungen auf die Sterik und Geometrie.^[9] Mit dem Austausch kann beispielsweise die aktive Seite von Enzymen blockiert werden, wodurch die metabolische Stabilität erhöht wird, welches wiederum zu einer besseren Bioverfügbarkeit führt.^[9,10]

Fluor wird auch in der Nuklearmedizin, wie bei der Positron-Emissions-Tomographie (PET) verwendet.^[2] Mithilfe der PET können funktionelle Prozesse *in vivo* sichtbar gemacht werden. Es werden Radionuklide wie ¹¹C (t_{1/2} = 20 min), ¹³N (t_{1/2} = 10 min), ¹⁵O (t_{1/2} = 2 min) und ¹⁸F (t_{1/2} = 110 min) verwendet. Im Gegensatz zu den anderen Radionukliden ist die Verwendung von Fluor

durch die lange Halbwertszeit $t_{1/2}$ vorteilhaft. Das am häufigsten verwendete Radiopharmakon ist 2-Deoxy-2-[^{18}F]fluor-D-glukose.^[11]

1.2 Die photodynamische Therapie

Neben der Chemotherapie bietet die photodynamische Therapie (PDT) eine alternative Behandlungsmöglichkeit von Tumoren und anderen Gewebeveränderungen.^[12] Diese Therapiemöglichkeit verbindet den Einsatz von Licht in Kombination mit einem Wirkstoff, um einen zytotoxischen Effekt (z. B. auf Tumorzellen) auszuüben (Abbildung 2). Dem Patienten wird dabei der Wirkstoff, ein sogenannter Photosensibilisator (PS) verabreicht, welcher sich (bevorzugt) in Tumorzellen anreichert. Durch die Bestrahlung der betroffenen Stelle mit einer sorgfältig ausgewählten Lichtdosis spezifischer Wellenlänge wird der PS aktiviert. In Kombination mit dem in allen Zellen vorhandenen Sauerstoff werden dadurch Singulett-Sauerstoff und andere reaktive Sauerstoffspezies gebildet, so dass es zur Zellschädigung und zum Zelltod durch Apoptose und/oder Nekrose kommt.^[13]

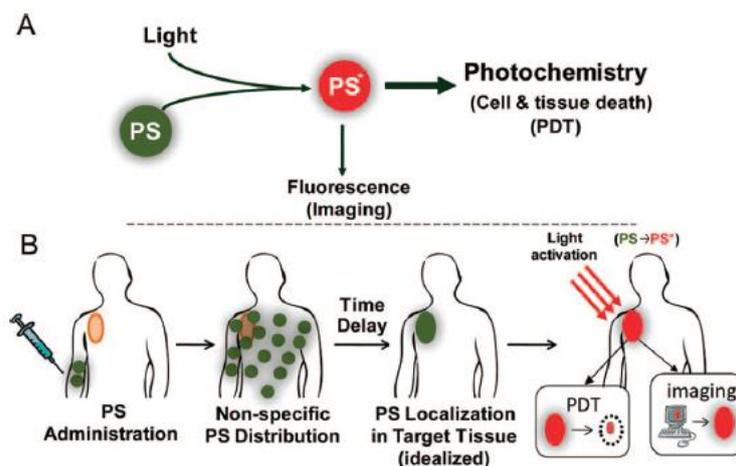


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der PDT. Abbildung entnommen aus Referenz [14]. Nachdruck mit Genehmigung von J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue, T. Hasan, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2795–2838. Copyright (2010) American Chemical Society.

Die PDT zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass es sich um eine selektive Behandlung durch die lokal begrenzte Bestrahlung mit Licht handelt.^[15] Während es bei der Chemotherapie beispielsweise zu Erkrankungen des Immunsystems kommen kann, ist dies bei der PDT nicht der Fall. Auch verursacht der PS alleine (idealerweise) keine Zellschädigung, da dieser nur in Kombination mit Licht und Sauerstoff zytotoxische Produkte bildet (Abbildung 2 (A)).^[14,16] Nachteile sind dagegen eine mögliche Lichtempfindlichkeit des Patienten nach Verabreichung des PS. Zudem ist die Anwendung auf Tumore begrenzt, die sich auf oder direkt unter der Haut befinden bzw. in endoskopisch erreichbaren Hohlräumen, da das verwendete Licht nur eine Eindringtiefe von einigen Millimetern

besitzt. Eine Bestrahlung des gesamten Körpers ist nicht möglich, so dass die PDT nicht für die Behandlung von nicht-lokalisierten Erkrankungen geeignet ist.^[15] Die PDT verlangt ferner ein gutes Zeitmanagement, um den optimalen Zeitpunkt der Bestrahlung zu finden. Nach der Verabreichung kann es zwischen Minuten und Tagen dauern (abhängig vom Tumor und dem PS), bis es zu einer optimalen Verteilung und Anreicherung des PS kommt.^[14,16a,17]

Der zytotoxische Effekt setzt erst bei der Kombination des PS mit Licht ein. Daher ist die Eindringtiefe des Lichts ins Gewebe entscheidend. Diese ist abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts.^[18] Je größer die Wellenlänge, desto tiefer dringt das Licht in das Gewebe ein (Abbildung 3). Eine Wellenlänge von 580 nm eignet sich nicht, da es hier zu einer starken Absorption durch das Hämoglobin im Gewebe kommt.^[19] Die Absorption und Streuung steigt mit kleiner werdender Wellenlänge. Bei Wellenlängen deutlich größer als 800 nm wiederum reicht die Energie des gebildeten Triplett-Zustandes nicht mehr aus, um Singulett-Sauerstoff zu bilden. Für eine optimale Eindringtiefe des Lichts von 3-8 mm benötigt man eine Wellenlänge von 680-800 nm.^[12]

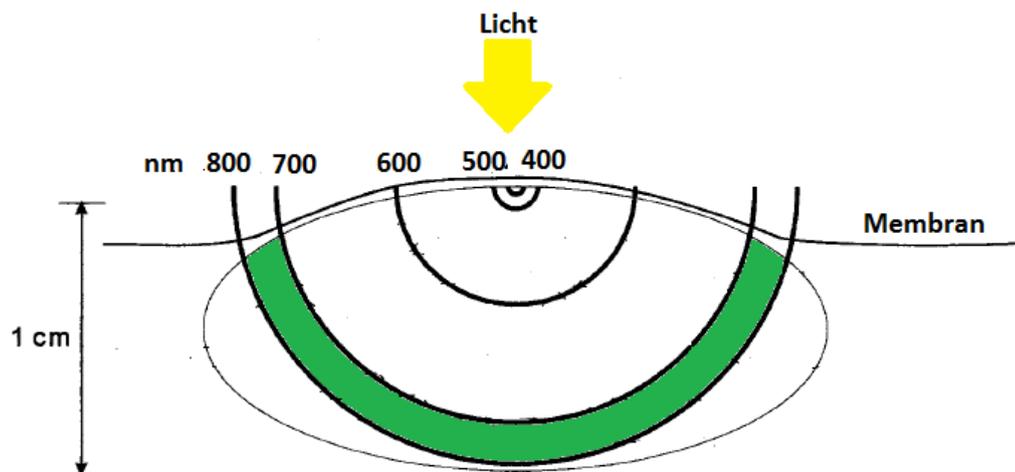


Abbildung 3. Eindringtiefe des Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Abbildung modifiziert nach Referenz [20].

Für den Erfolg der PDT ist unter anderem die Bildung von Singulett-Sauerstoff und anderer reaktiver Spezies durch den PS essentiell. Der PS ist ein (Farbstoff-)Molekül, welches durch die Absorption von Licht in einen angeregten Zustand übergehen kann und diese Strahlungsenergie nutzen kann, um photochemische Reaktionen einzugehen und zytotoxische Produkte, wie Singulett-Sauerstoff, zu bilden.^[16a]

Nach der Absorption von Licht (meist Ein-Photon-Absorption, aber auch Zwei-Photonen-Anregung ist möglich, vgl. Abbildung 4) gelangt der PS von seinem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 (Lebensdauer $S_1 \approx 10^{-6}$ s). Die Rückkehr von S_1 und selten von höheren Singulettzuständen S_n in den Grundzustand S_0 kann durch Emission von Strahlung (Fluoreszenz F) oder durch strahlungslose

Desaktivierung (*Internal conversion* IC) erfolgen.^[21] Durch *Intersystem Crossing* (ISC), einem Spin-verbottenen Prozess, gelangt der PS in den Triplett-Zustand T_1 (Lebensdauer $T_1 \approx 10^{-2}$ s) (Abbildung 4). In diesem Zustand kann sich der PS an Elektronentransferprozessen mit anderen Biomolekülen beteiligen, bei denen Radikale entstehen, die nach Wechselwirkung mit Sauerstoff andere reaktive Sauerstoffspezies, wie Superoxidanionen O_2^- , bilden (Typ-1-Reaktion). Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass der PS aus dem T_1 -Zustand durch Phosphoreszenz wieder in den Grundzustand S_0 gelangt (Abbildung 4). Phosphoreszenz (P) beinhaltet die Umkehrung des Spins, welche verboten ist, wodurch aber eine lange Lebenszeit des T_1 -Zustandes (einige Mikrosekunden) zustande kommt. Dies ermöglicht die Wechselwirkung des angeregten PS mit Triplett-Sauerstoff, wobei es zu einem Spinaustausch mit entsprechender Energieübertragung kommt, der zur Bildung des Singulett-Sauerstoffs führt (Typ-2-Reaktion).^[18,19,20,22]

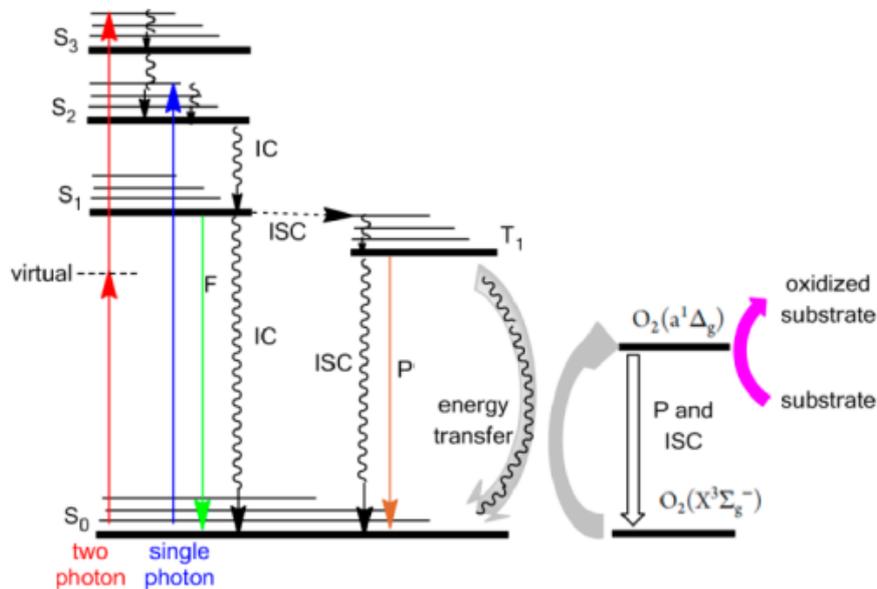


Abbildung 4. Modifiziertes Jablonski-Diagramm eines PS. Abbildung entnommen aus Referenz [15]. Nachdruck mit Genehmigung von S. Singh, A. Aggarwal, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, G. Arianna, K. Tiwari, C. M. Drain, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10261–10306. Copyright (2015) American Chemical Society.

Die Quantenausbeute des Singulett-Sauerstoffs kann z.B. durch einen verbesserten ISC erhöht werden, was z. B. durch die Einführung von Halogenen, wie Brom oder Chlor, in den PS erreicht werden kann (Schweratomeffekt).^[23] Dieser führt zu einer stärkeren Besetzung des Triplett-Zustandes.^[24]

Die Reaktivität des Singulett-Sauerstoffs^[25] ist auf die Anordnung der Elektronen im Molekülorbital zurückzuführen. Im Grundzustand (Triplett-Zustand) befinden sich zwei Elektronen mit gleichem Spin in den beiden antibindenden Molekülorbitalen, so dass diese jeweils einfach besetzt sind $[(\sigma_{2s})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2px}^*)^1(\pi_{2py}^*)^1]$. Dies entspricht der Hundschen Regel. Im angeregten Zustand sind

die Spins der beiden Elektronen antiparallel ausgerichtet. Im stabileren Zustand des Singulett-Sauerstoffs befinden sich diese beiden Elektronen in nur einem Molekülorbital. Im zweiten angeregten Zustand, welcher energetisch höher liegt und eine noch kürzere Lebensdauer besitzt, besetzen die beiden Elektronen jeweils ein Molekülorbital $[(\sigma_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^2]$.

In Abhängigkeit von der Umgebung besitzt Singulett-Sauerstoff eine Lebenszeit von einigen Nano- bis Mikrosekunden. In zellulärer Umgebung liegt die Lebensdauer bei 100 ns (Membran) und 250 ns (Cytoplasma). Die Reichweite von Singulett-Sauerstoff beträgt hier näherungsweise 45 nm. Eine menschliche Zelle hat einen ungefähren Durchmesser von 10–100 μm , so dass der verursachte Schaden nicht über eine Zelllänge hinaus reicht.^[12]

Für den Erfolg der PDT ist auch die Sauerstoffkonzentration in den betreffenden Zellen entscheidend. Jede Zelle hat einen anderen Partialdruck, z. B. beträgt die Sauerstoffkonzentration im Blut 40-100 mmHg und 4-20 mmHg in Zellen. Insbesondere herrscht in ausgedehnten Tumoren Sauerstoffmangel. Sobald die Sauerstoffkonzentration von 5 % auf 1 % herabfällt, sinkt der Effekt der PDT um 50 %.^[26]

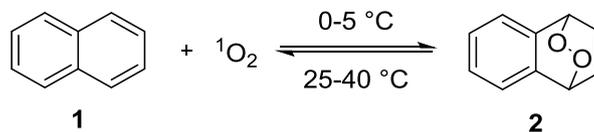
Auch die Beschaffenheit des PS ist entscheidend und dieser sollte daher über bestimmte Eigenschaften verfügen.^[12,16b,18-20,22b] Der PS braucht eine starke Absorption im roten Bereich des sichtbaren Lichts (620-800 nm), um das Gewebe ausreichend zu durchdringen (Abbildung 3) und um den gewünschten Effekt mit einer geringen Dosis zu erzielen. Zudem ist eine geringe Absorption im Bereich von 400-600 nm wünschenswert, um eine Empfindlichkeit der Haut gegenüber Licht nach der Verabreichung, zu vermeiden. Auch eine Absorption bei höheren Wellenlängen (>800 nm) sollte vermieden werden, da die Photonen nicht mehr ausreichend Energie besitzen, um den PS in einen angeregten Zustand zu versetzen (es sein denn man nutzt die Zwei-Photonen-Anregung). Eine hohe Quantenausbeute bei der Bildung des Triplett-Zustandes, sowie eine hohe Ausbeute bei der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies, ist notwendig. Zudem ist eine geringe Dunkeltoxizität Voraussetzung. Weiterhin sollte sich der PS (möglichst) selektiv in den Tumorzellen anreichern und den Körper auch schnell verlassen können. Dabei scheint ein amphiphiler Charakter hilfreich zu sein, um die Zellmembran zu passieren.^[27] Die Darstellung des PS sollte möglichst einfach sein, um diesen auch im großen Maßstab herstellen zu können. Die geringe Wasserlöslichkeit der PS stellt meist ein weiteres Problem dar. Um dieses Problem zu umgehen, können diese in Transportsysteme, wie Liposomen, eingebaut werden^[28] oder mit Kohlenhydraten funktionalisiert werden.^[29]

Vorteilhaft ist auch eine Photostabilität bzw. eine Resistenz gegen Oxidation durch Singulett-Sauerstoff (*Photobleaching*).^[30] Bei diesem Prozess wird der PS durch den Singulett-Sauerstoff selbst angegriffen und zerfällt gegebenenfalls in einzelne Bestandteile. Dies reduziert den Erfolg der PDT, insbesondere dann, wenn dieser vor der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies zerfällt. Das

Photobleaching ist nur für gesunde Zellen wünschenswert, in denen sich der PS angereichert hat, um Schaden an diesen zu verringern.^[18]

Die PS der ersten Generation besaßen einige Nachteile. Dazu gehörten eine geringe Selektivität gegenüber den Tumorzellen und eine daraus resultierende Anreicherung auch in der Haut mit der Folge einer Lichtempfindlichkeit. Die Absorption im roten Bereich war schwach und die PS waren Gemische aus verschiedenen aktiven Komponenten. Es folgte die Synthese einer neuen Generation an PS, die die bereits genannten Eigenschaften besaßen (Beispiele siehe in Kapitel 2.1.1.2).^[30]

Eine Schlüsselfunktion in der PDT ist die Bildung von Singulett-Sauerstoff. Man ist daher immer auf der Suche nach neuen Möglichkeiten dieses zu bilden. Endoperoxidasen sind bekannt dafür, dass diese Singulett-Sauerstoff binden und unter Wärmezufuhr kontrolliert freigegeben können (Schema 1).^[31]

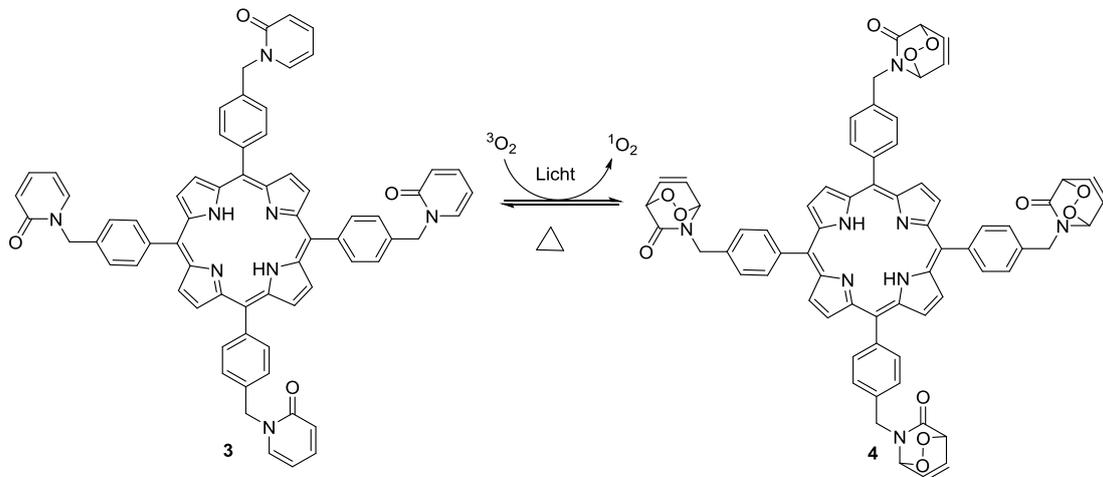


Schema 1. Reversible Bindung und Freigabe von Singulett-Sauerstoff durch Naphtalen.^[31]

Diese Eigenschaft ist auch Bestandteil von Untersuchungen im Rahmen der Anwendbarkeit für die PDT.^[31] Ein Problem der PDT ist die Photosensibilität von Patienten nach der Bestrahlung, die teilweise auch Monate anhält. Sobald die Bestrahlung beendet ist, verschwindet auch die Sensibilität. Die Bestrahlungen müssen jedoch wiederholt werden, da die Halbwertszeit von Singulett-Sauerstoff im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-2} s liegt. Eine Methode, bei der Singulett-Sauerstoff über einen längeren Zeitraum ohne Bestrahlung abgegeben werden kann, wäre vorteilhaft. Ein weiteres Problem stellen die zumeist sauerstoffarmen Bedingungen in Tumorzellen dar. Ohne eine ausreichende Konzentration an (Triplettsauerstoff) kann kein therapeutischer Effekt erzielt werden. Aber auch die PDT selbst verursacht sauerstoffarme Bedingungen. Dieses Problem kann entweder gelöst werden, indem Bestrahlungen in einem Abstand erfolgen, so dass es die Zelle in den Ruhephasen schafft ausreichend Sauerstoff zu akkumulieren oder eine Methode gefunden wird, die es erlaubt Singulett-Sauerstoff in der Dunkelphase der PDT zu erzeugen. Eine Verbindung, die PS ist und zugleich eine chemische Quelle von Singulett-Sauerstoff vereint, ist daher erstrebenswert um eine Alternative zu der konventionellen PDT zu schaffen. In diesem Zusammenhang kommen Endoperoxidasen ins Spiel (Schema 1).

Es sind Porphyrine bekannt, die in Gegenwart von Licht und Triplettsauerstoff diesen binden und unter Wärmezufuhr Singulett-Sauerstoff kontrolliert über einen Zeitraum von Stunden bis Tagen

abgeben können. Dieser Zyklus kann einige Male wiederholt werden, ohne dass es zum Zerfall des Porphyrins kommt (Schema 2).^[31]



Schema 2. Beispiel eines Porphyrins, welches Singulett-Sauerstoff binden und freilassen kann.^[31]

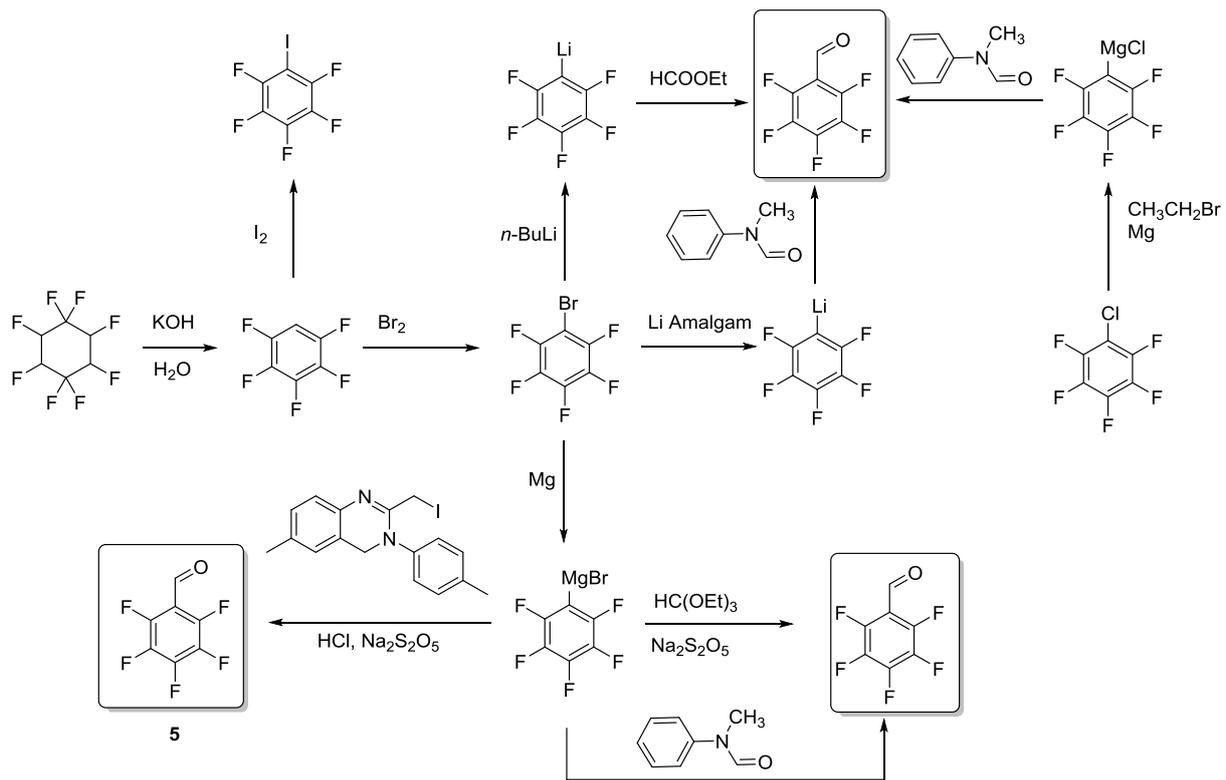
Abhängig von den Substituenten am Porphyrin kann sich auch das Absorptionsverhalten durch die Bindung von Singulett-Sauerstoff verändern. Dieses hat dann wiederum einen Einfluss auf die Eindringtiefe ins Gewebe (Abbildung 3).^[31] Auch einige BODIPYs können Triplett-Sauerstoff binden und kontrolliert wieder abgeben.^[31,32]

Nach Lichtanregung kann der PS zudem durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand gelangen (Abbildung 4). Ein PS kann damit in bildgebenden Verfahren eingesetzt werden, allerdings mit einer geringeren Quantenausbeute als andere Fluoreszenzfarbstoffe (Abbildung 2 A).^[14] Die Fluoreszenz kann man sich auch zunutze machen, um die Menge an PS in der Zelle zu bestimmen oder die Verteilung des PS im Körper zu bestimmen.^[18]

1.3 Die nucleophile aromatische Substitution (S_NAr)

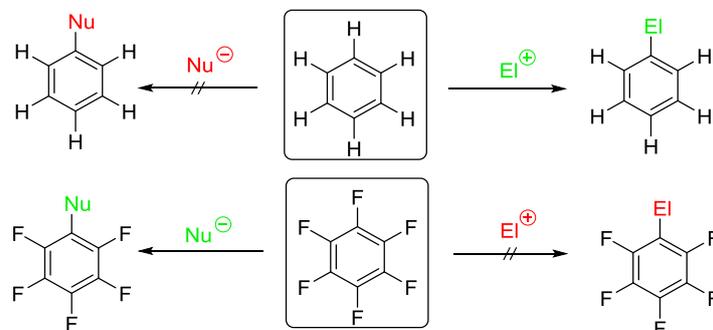
In der vorliegenden Arbeit spielt der PFP-Substituent eine entscheidende Rolle. Nicht nur wegen der Bedeutung des Fluors für die pharmazeutische Wirkstoffforschung, sondern auch wegen der Möglichkeit der nucleophilen aromatischen Substitution (S_NAr). Der PFP-Substituent bietet ein großes Spektrum an Funktionalisierungsmöglichkeiten.^[33]

Der PFP-Rest wird durch Pentafluorbenzaldehyd in die Systeme eingeführt. Dieser Aldehyd kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, beispielsweise ausgehend von lithiierten Verbindungen oder Grignard-Reagenzien (Schema 3).^[33b]



Schema 3. Synthesemöglichkeiten des PFP-Aldehyds **5**.^[33b]

Bei der S_NAr wird ein Substituent an einem aromatischen System gegen ein Nucleophil ausgetauscht. Im Gegensatz zum Benzol, welches nur mit Elektrophilen reagiert, wird das Hexafluorbenzol nur von Nucleophilen angegriffen (Schema 4).^[5d]



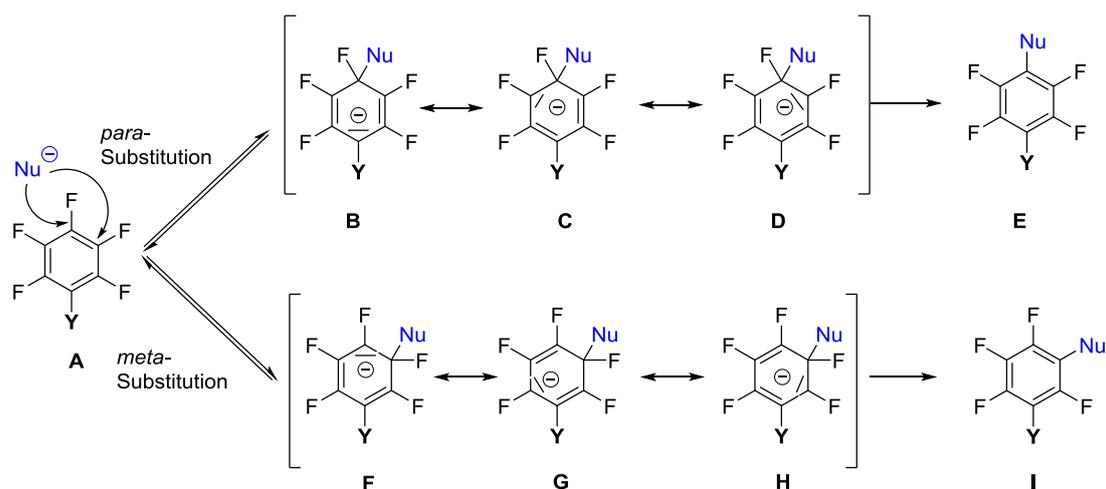
Schema 4. Orthogonale Reaktivität des Hexafluorbenzols im Vergleich mit Benzol.^[5d]

Diese *orthogonale* Reaktivität kann anhand der Ladungsverteilung erklärt werden. Im Benzol hat die negative Ladungsdichte ihr Maximum im Inneren des Rings, so dass es bevorzugt mit Elektrophilen reagiert. Beim Hexafluorbenzol ist die negative Ladung durch den starken induktiven Effekt der Fluoratome außerhalb des π -Systems lokalisiert. Das Zentrum besitzt eine positive Partiaalladung, so dass Nucleophile angreifen können.^[5d]

Die *para*-Position des PFP-Substituenten wird bei der S_NAr regioselektiv mit Nucleophilen, wie Aminen, Alkoholen oder Thiolen, substituiert. Alkohole reagieren langsam, so dass in diesem Fall mit einer Base das entsprechende Alkoxid gebildet wird. Thiole dagegen reagieren sehr schnell mit dem PFP-Substituenten. Die Reaktivität von Aminen liegt zwischen denjenigen von Thio- und Hydroxygruppen.^[34]

Die Regioselektivität der S_NAr ist abhängig vom Substituenten Y (Schema 5).^[34a] Substituenten, die sich an einem aromatischen System befinden, werden mithilfe der sogenannten Hammett-Konstante σ_p charakterisiert. Abhängig von diesem Wert findet neben der *para*-Substitution auch/oder eine *meta*- und/oder *ortho*-Substitution statt. Handelt es sich bei dem Substituenten Y um eine Amino- oder eine Methoxygruppe, die einen deutlich negativen σ_p -Wert ($\sigma_p < -0.2$) aufweisen, dann erfolgt auch eine Substitution in *meta*- und/oder *ortho*-Position.

Die Regioselektivität kann anhand mesomerer Grenzstrukturen erläutert werden (Schema 5).^[34a] Ein negativer σ_p -Wert destabilisiert eine negative Ladung. Bei einem *para*-Angriff des Substituenten können die Grenzstrukturen **B-D** gemalt werden (Schema 5). In der Grenzstruktur **B** befindet sich die negative Ladung direkt am Substituenten Y. Diese negative Ladung wird vom Substituenten Y mit einem positiven σ_p -Wert stabilisiert. Je negativer dieser Wert wäre, desto mehr würde die negative Ladung destabilisiert werden. Im Fall einer *meta*-Substitution befindet sich die negative Ladung nicht direkt am Substituenten Y (Schema 5). Aus diesem Grund sind die Grenzstrukturen **F-H** stabiler gegenüber Substituenten Y mit negativem σ_p -Wert. Daher unterstützen Methoxy- und Aminogruppen eine *meta*-Substitution.



Schema 5. Mesomere Grenzstrukturen der *para*- und *meta*-Substitution.^[34a]

1.4 Dipyrane

In der vorliegenden Arbeit spielen Dipyrane (Dipyrromethane) bzw. Dipyrine (Dipyrromethene) und sich daraus ableitende Verbindungen wie Tetrapyrrole eine entscheidende Rolle (Abbildung 5). Tetrapyrrole, BODIPYs, Dipyrine und die entsprechenden Metallkomplexe werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt. Ihr Grundbaustein allerdings, das Dipyrran, soll im Folgenden näher erläutert werden.

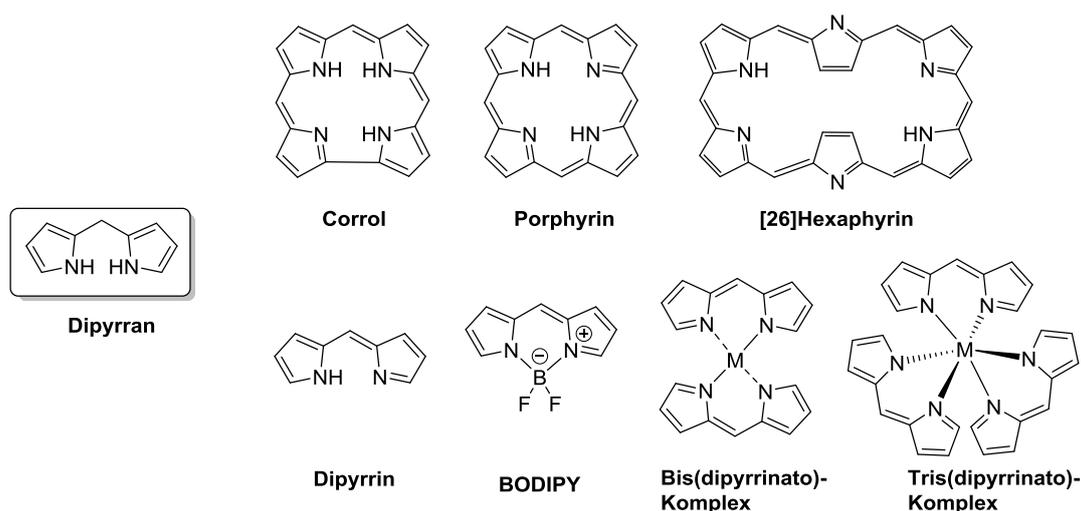
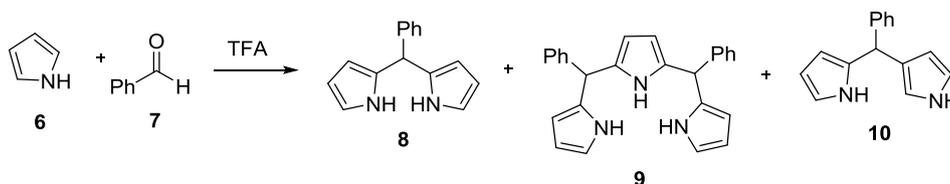


Abbildung 5. Vom Dipyrran abgeleitete Strukturen.

Dipyrane sind essentielle Bausteine für die Darstellung von Porphyrinoiden, wie Porphyrinen, Corrolen und Hexaphyrinen, genauso entscheidend sind sie aber auch für die Darstellung von BODIPYs und Dipyrrinato-Komplexen.^[35]

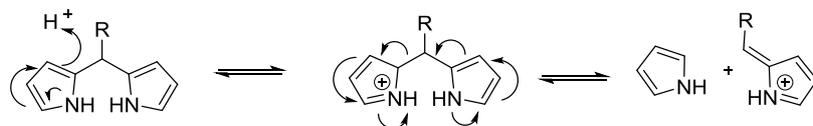
Die Darstellung der ersten Dipyrane geht auf die frühen 1970er Jahre zurück (wobei erste Arbeiten mit Dipyrinen bereits auf den Beginn des 20. Jahrhunderts mit den Arbeiten von Hans Fischer zurückgehen).^[36] Erst mit der Entwicklung einer milderen Methode zur Darstellung von Porphyrinen in den 1980ern ist das Interesse an der Synthese von Dipyrranen gestiegen.^[35f] Die Darstellung erfolgt ausgehend von Pyrrol und einem Aldehyd in einer säurekatalysierten Reaktion (Schema 6).^[35a,35f] Bei der Synthese entstehen neben dem *N*-invertierten Dipyrran **10** auch Oligopyrromethane **9**.^[37]



Schema 6. Darstellung von Dipyrranen **8** und entsprechender Nebenprodukte **9,10**.^[35a]

Ein Problem bei der Synthese von Porphyrinoiden unter Verwendung von Dipyrranen besteht im sogenannten *Scrambling*. Bei diesem säurekatalysierten Bruch entsteht aus dem bereits gebildeten

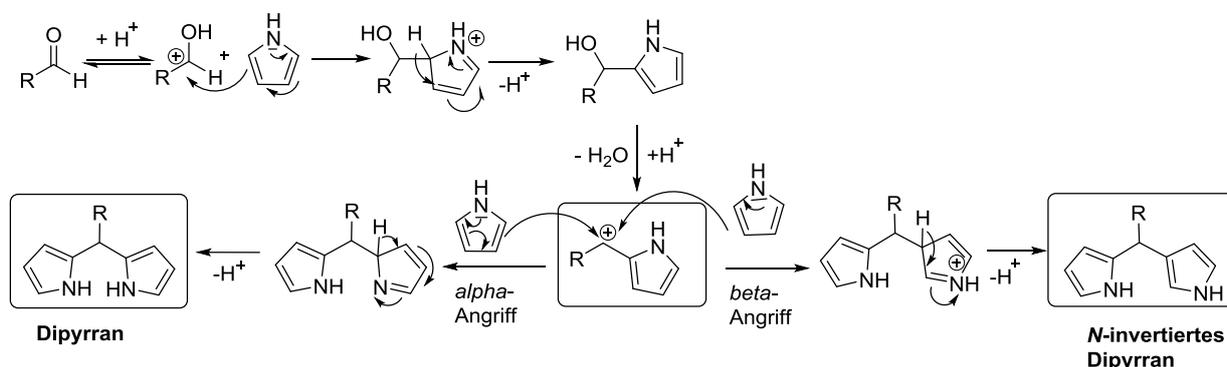
Dipyrran ein benzyliches Kation und ein Pyrrol, wodurch eine beliebige Rekombination erfolgt (Schema 7).^[38]



Schema 7. Säurekatalysierter Bruch des Dipyrrans (*Scrambling*).

1994 stellten Lee und Lindsey eine Methode vor, die das Pyrrol als Lösungsmittel vorsieht. Durch den großen Überschuss wird die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten unterdrückt.^[35j,37] Später wurde diese Methode optimiert, indem man anstelle von Bortrifluorid als Katalysator TFA verwendete, wodurch eine geringere Menge des *N*-invertierten Dipyrrans gebildet wird.^[39]

In Schema 8 ist die elektrophile aromatische Substitution für die beiden entstehenden Dipyrrane dargestellt. Nach einer ersten Substitution der *alpha*-Position des Pyrrols erfolgt eine weitere Funktionalisierung der *alpha*-Position, welches zur Bildung des Dipyrrans führt. Es kann jedoch auch zu einer Substitution der *beta*-Position kommen, bei der das *N*-invertierte Dipyrran entsteht. Durch eine bessere Stabilisierung der Ladung ist der *alpha*-Angriff bevorzugt.



Schema 8. Mechanismus der Bildung des Dipyrrans und des *N*-invertierten Dipyrrans.

Aldehyde sind nicht die einzigen Substrate, die zur Darstellung von Dipyrranen eingesetzt werden können. Neben zyklischen Vinylethern können auch Alkine verwendet werden.^[35a,40] Dipyrrane eignen sich nicht nur zur Darstellung von Tetrapyrrolen oder Dipyrrinen (durch Oxidation). Die hohe Elektronendichte des Pyrrols erlaubt auch Reaktionen wie die Mannich- oder Vilsmeier-Reaktion.^[35a,35f]

1.5 Metallkomplexe mit medizinischer Anwendung

Die pharmazeutische Industrie, die lange Zeit hauptsächlich von der organischen Chemie dominiert wurde, erhielt durch die bioanorganische Chemie neue Zugangswege zur Entwicklung von

Medikamenten.^[41] Die Rolle von Metallen und ihren Komplexen wurde dabei lange Zeit unterschätzt. Durch die Entdeckung von Cisplatin^[42] erhielt dieses Gebiet einen großen Aufschwung.

Heute weiß man, dass Metalle in der Medizin vielseitig anwendbar sind.^[41,43] Bismuthpräparate werden beispielsweise gegen Erkrankungen des Magen-Darm-Traktes und Goldpräparate gegen Arthritis eingesetzt.^[41] Für die vorliegende Arbeit sind besonders Metalle mit einer Anwendung in der Tumorthherapie interessant.^[44]

Metallsalze und -komplexe werden entweder zu diagnostischen oder therapeutischen Zwecken in biologische Systeme eingeführt (Abbildung 6, Abbildung 7).^[45] Eines der ersten therapeutischen Metallkomplexe war Salvarsan, welches zur Behandlung der Syphilis eingesetzt wurde. Dieses liegt als Gemisch eines zyklischen Trimers und eines Pentamers vor.^[46]

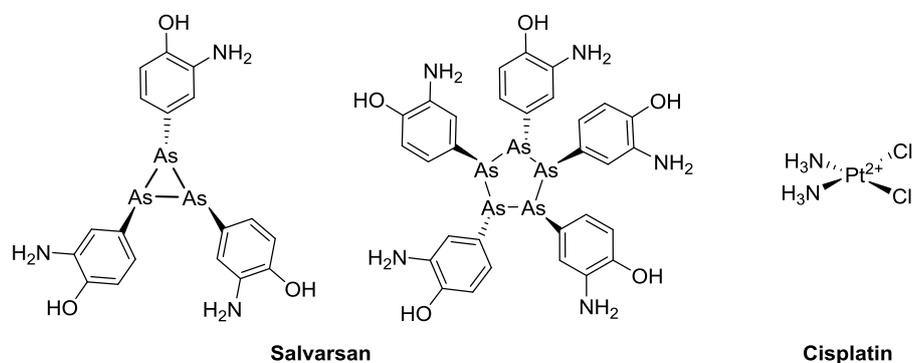


Abbildung 6. Beispiele therapeutisch eingesetzter Metallkomplexe.^[45,46]

Zu diagnostischen Zwecken werden oftmals Kontrastmittel verabreicht. Dazu dienen Metallkomplexe mit radioaktiven Metallisotopen (z.B. ^{99m}Tc) für die Einzelphotonen-Emissionscomputertomographie (SPECT) oder paramagnetische Metallionen (insbesondere Gd³⁺) in der Magnetresonanztomographie (MRT).

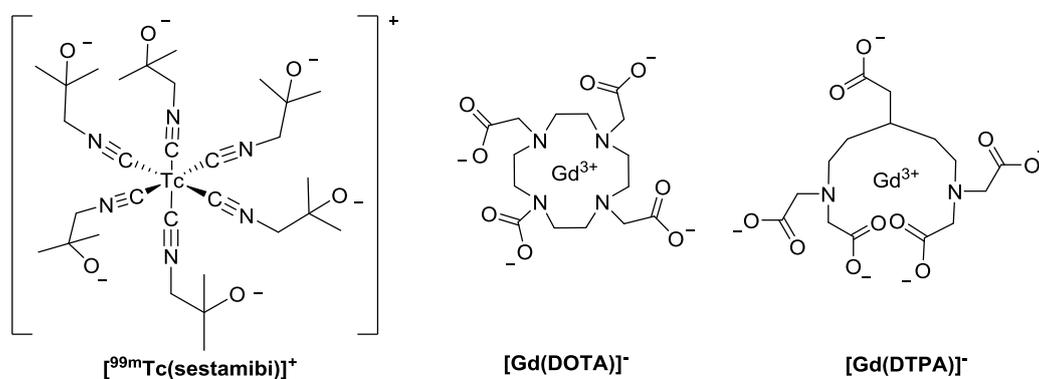


Abbildung 7. Beispiele eingesetzter Metallkomplexe in der Diagnostik.^[45]

Bei der Entwicklung von neuen Wirkstoffen ist es vorteilhaft die Koordinationschemie mit der medizinischen Chemie zu kombinieren, da so die Eigenschaften des Komplexes variiert werden können.^[47] Aufgrund des inerten Verhaltens bestimmter Metall-Ligand-Verknüpfungen kann die Komplexierung des Metalls den Wirkstoff vor einem enzymatischen Abbau schützen und damit seine Aktivität beeinflussen. Im Gegensatz zum freien Liganden kann der Komplex auch bessere hydrophile/hydrophobe Eigenschaften besitzen und so den Transport zur Zelle und innerhalb dieser verbessern. Auch ist es möglich, dass der Metallkomplex den Wirkstoff an seinem Wirkungsort in aktivierter Form freigibt. So kann die Wirkung des Metallkomplexes durch die Wahl des Metalls, der Liganden und der Oxidationsstufe eingestellt werden.^[43c,45,48] Daher lassen sich diese in verschiedene Eigenschaften unterteilen.^[44c,49] Beim Cisplatin beispielsweise besitzt das Metall eine funktionelle Rolle, d. h. die Toxizität basiert auf einer Koordination des Metalls an ein biologisches Zielmolekül (hier der DNS).

Ein Verständnis des Zusammenspiels von Metall und Ligand ermöglicht das Design neuer metallbasierter Wirkstoffe. In Abbildung 8 ist ein Beispiel dargestellt, welches den Einfluss der Liganden auf die biologische Aktivität verdeutlicht.

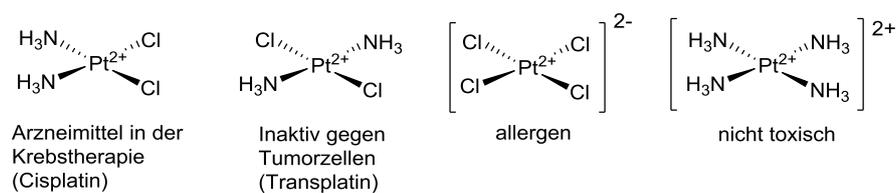


Abbildung 8. Gegensätzliche biologische Aktivität von Platin(II)-Komplexen.^[50]

1.6. Dipyrrinkomplexe in der Medizin

5-Aryl-Dipyrrine, entsprechende Bis(dipyrrinato)-Komplexe und Porphyrine besitzen das Potenzial gegen Parasiten wirksam zu sein.^[51] Metallkomplexe sind auch für die PDT von Interesse. BODIPYs, Bortrifluorid-Komplexe des Dipyrrins stehen durch ihre Möglichkeit Singulett-Sauerstoff zu produzieren in der Diskussion als PS für die PDT geeignet zu sein.^[26,52] Durch ihre photophysikalischen Eigenschaften werden sie auch in der Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt.^[53]

Eine Voraussetzung für eine (potentielle) medizinische Anwendung des Wirkstoffes ist natürlich das Erreichen des Zielortes. Eine unzureichende Aufnahme in die Zelle ist oft der Grund für eine geringe Toxizität der Struktur, daher ist es sinnvoll, die Wege der zu testenden Probe im Körper und in der Zelle sichtbar zu machen. Die optische Bildgebung ist dafür die günstigste Möglichkeit, da sie zum Einen eine nichtinvasive Methode darstellt und die Bilder in Echtzeit wiedergibt. Metallkomplexe

werden daher mit BODIPYs verknüpft, um intrazelluläre Wege sichtbar zu machen.^[52b] In Abbildung 9 ist ein BODIPY **11** dargestellt, welches mit einem Cisplatin-Analogen verknüpft ist, allerdings zeigte dies eine dreifach geringere Aktivität als Cisplatin selbst.^[54] Es gibt aber auch entsprechende BODIPY-Cisplatin-Komplexe, deren Aktivität noch deutlich geringer ist.^[55] Der Komplex **12** (Abbildung 9) stellt einen guten PS dar, da dieser nur in Anwesenheit von Licht das für Zellen tödliche Singulett-Sauerstoff produziert (Phototoxizität). Ohne eine Aktivierung durch Licht (Dunkeltoxizität) ist dieser Komplex kaum toxisch. Durch die Einführung des Metallions wurde die Bioverfügbarkeit des BODIPYs verbessert, da diese selbst schlecht wasserlöslich sind.^[56]

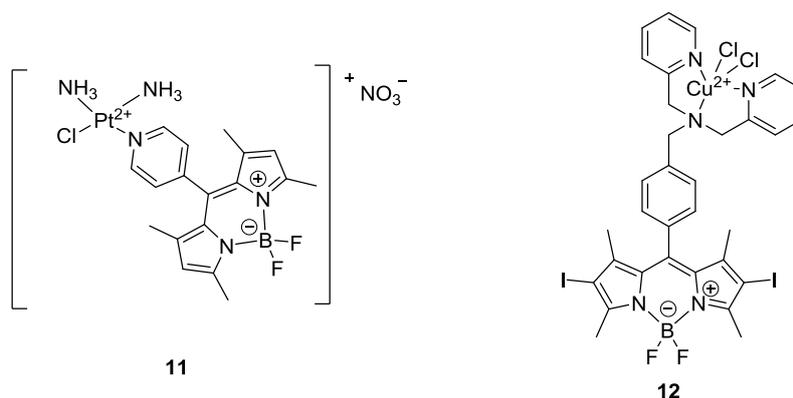


Abbildung 9. Cisplatin-Analogen mit einem BODIPY **11**^[54] und ein potentieller PS **12**^[56].

In der PDT sind Porphyrine die klassischen PS. Um die Wirkung gegen Tumorzellen zu verbessern, können Tetrapyrrole an chemotherapeutische Agentien, wie Cisplatin, geknüpft werden. Dabei wird die Phototoxizität dieser Makrozyklen mit der Zytotoxizität des Platins kombiniert.^[57] Diese Porphyrin-Platin(II)-Komplexe besitzen eine erhöhte Antitumoraktivität im Vergleich zur reinen Platin(II)-Einheit durch die lichtinduzierte Toxizität (Abbildung 10). Die photophysikalischen Eigenschaften können zusätzlich verbessert werden, indem das Porphyrin gegen ein Chlorin oder ein Phthalocyanin ausgetauscht wird.

Obwohl Platinbasierte Wirkstoffe die aktivsten Wirkstoffe in der Chemotherapie sind, besitzen diese viele Nebenwirkungen.^[58] Ruthenium(III) basierte Komplexe sind vielversprechend auf diesem Gebiet, da sie zum einen eine generell geringere Zytotoxizität besitzen und mit der DNA sowie Proteinen wechselwirken.^[59] Bisher sind Porphyrine, die mit Ruthenium(III)-Komplexen verknüpft sind, nicht bekannt. Dafür sind Porphyrine bekannt, die mit Ruthenium(II)-Komplexen verknüpft sind und eine photodynamische Aktivität aufweisen (Abbildung 10).^[60] Ruthenium(II)-Aren-Komplexe sind dafür bekannt zelltoxisch gegenüber Tumorzellen zu sein.^[48a,50,61] Die Toxizität basiert auf einer kovalent und /oder nicht-kovalenten Bindung an die DNA.^[50,62] Durch die Kombination der Ruthenium(II)-Komplexe mit den Porphyrinen verbessert sich die Hydrophilie.^[60a] Das Absorptionsspektrum der Porphyrine verändert sich dagegen kaum.^[60a]

Ruthenium(II)-Aren-Komplexe mit fluorhaltigen Dipyrrinen, zeigen eine Toxizität gegenüber Lungenkrebszellen (Abbildung 10).^[63] Die besten Ergebnisse zeigten sich beim Komplex **15**, der mit dem PFP-Substituenten in der *meso*-Position des Dipyrrins funktionalisiert ist. Die Untersuchungen lassen vermuten, dass es zu einer Wechselwirkung mit der DNA durch Interkalation in die kleine Furche des Strangs kommt.

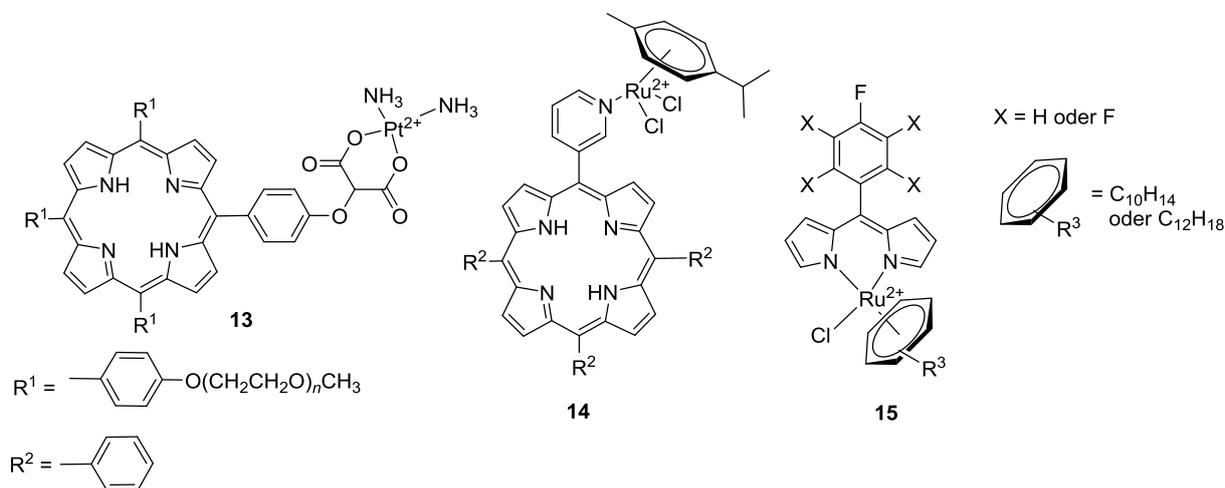


Abbildung 10. Verknüpfung eines Porphyrins^[57c] mit einem Platin(II)-Komplex **13** und Verknüpfung eines Porphyrins mit Ruthenium(II)-Aren-Komplexen **14** nach Barberi-Heyob^[60a] sowie ein Ruthenium(II)-Aren-Komplex mit einem PFP-Substituenten **15**.^[63]

Porphyrin-Cyanin-Konjugate mit Indium(III), Gallium(III) oder Palladium(III) bieten das Potential in bildgebenden Verfahren und zugleich für die PDT eingesetzt werden zu können. Die Einführung der Schweratome verändert die photochemischen Eigenschaften des Porphyrins zugunsten der Singulett-Sauerstoffproduktion.^[64]

1.7 Zell- und Bakterientests

In der vorliegenden Arbeit wurden mit ausgewählten Verbindungen Zell- und Bakterientests durchgeführt. Diese wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena (Frau Dr. Susanna Gräfe, Herr Dr. Burkhard Gitter) durchgeführt und ausgewertet. Hauptanliegen der Zell- und Bakterientests war die Untersuchung der Toxizität der synthetisierten Verbindungen in Gegenwart von Licht (Phototoxizität) und in Abwesenheit von Licht (Dunkeltoxizität).

Für die Zelltests wurden vier verschiedene Tumorzelllinien verwendet. Dazu zählen epidermoide Karzinomzellen (A431 und A253), Zungenkrebszellen (CAL-27) und Dickdarmkrebszellen (HT29). Die Zellen wurden 24 Stunden mit drei unterschiedlichen Konzentrationen (0, 2 und 10 $\mu\text{mol/L}$) der Probe in Medium inkubiert. Das Medium wurde dann entfernt, so dass sichergestellt ist, dass nur die zu testende Verbindung, die aufgenommen wurde und die zu beobachtende Toxizität hervorruft. Die Zellen, an denen die Porphyrine getestet wurden, wurden mit einer Wellenlänge von 652 nm

bestrahlt. Dies entspricht der längstwelligsten Absorptionsbande des Porphyrins. Zellen, an denen die Metallkomplexe getestet wurden, wurden mit weißem Licht bestrahlt. Anschließend wurden die Zellen erneut für 24 Stunden im Medium inkubiert; dann wurde die Viabilität der Zellen bestimmt. Im Idealfall wurde bei keiner Konzentration eine Dunkeltoxizität beobachtet, sondern nur eine Phototoxizität. Ferner sollte diese bereits bei der geringen Konzentration der Probe (2 μM) hoch sein. Sofern ein Absterben der Zellen bei Abwesenheit von Licht beobachtet wurde, bedeutet es, dass diese Verbindungen sich wenig als PS eignen, da die Probe allein bereits ein Absterben der Zellen/Bakterien verursacht. Das Schlüsselement der PDT ist es eine Toxizität durch Kombination von Farbstoff und Licht hervorzurufen. Diese (dunkeltoxischen) Proben könnten u. U. das Potential besitzen als Chemotherapeutikum eingesetzt zu werden.

Die photodynamische Aktivität der synthetisierten Verbindungen gegen Bakterien (anti-mikrobielle PDT) zu untersuchen ist genauso wichtig, wie die von Tumorzellen. Die aPDT war lange Zeit durch die Verfügbarkeit von Antibiotika nur von geringerem Interesse. Durch die wachsende Zahl von Resistenzen vorangetrieben ist man nun aber auf der Suche nach neuen anti-mikrobiellen Strategien.^[65]

Bakterien werden traditionell in grampositive und -negative Bakterien eingeteilt. Sie unterscheiden sich durch im Aufbau ihrer Zellwand (Abbildung 11). Bei grampositiven Bakterien besteht die Zellmembran aus einer dicken Schicht aus Peptidoglycanen (auch Mureinhülle), deren Hauptaufgabe es ist, die Zelle vor dem internen osmotischen Druck zu schützen. Gramnegative Bakterien besitzen eine dünne Peptidoglycanschicht, die von einer zweiten Lipidmembran umrahmt wird.

Die Mureinhülle besteht aus einem Rückgrat aus Glycanketten, wobei zwei Glycanstränge durch kurze Peptidsequenzen miteinander verbunden sind. Die Glycankette besteht aus β (1 \rightarrow 4) glykosidisch verknüpften, alternierenden Einheiten von *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) und *N*-Acetylmureinsäure (MurNAc).^[66]

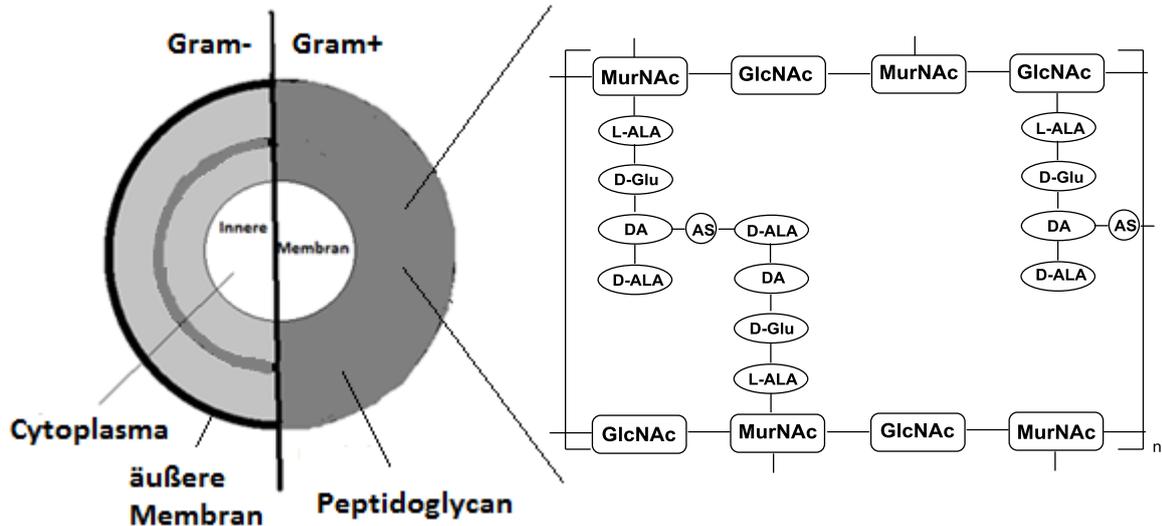


Abbildung 11. Zellwand von gramnegativen und grampositiven Bakterien sowie schematischer Aufbau der Mureinhülle.^[66,67] DA = Diaminosäure (meist L-Lysin oder 2,6-Dimaminopimelinsäure), AS = Aminosäure.

Grampositive Bakterien können PS leichter aufnehmen. Gramnegative Bakterien sind dagegen nahezu undurchlässig für neutrale oder anionische Verbindungen/Wirkstoffe aufgrund ihrer stark negativ geladenen Oberfläche. Daher müssen PS, die gegen gramnegative Bakterien wirksam sein sollen, in der Regel mit kationischen Ladungen versehen werden, um durch die Zellmembran zu dringen.^[68] So zeigten kationische Porphyrine^[69] und Phthalocyanine^[70] eine Aktivität gegenüber gramnegativen und -positiven Bakterien.

Für die Bakterientests wurden Kulturen von *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) verwendet. Dieses grampositive Bakterium ist ein allgemeiner Standard für die Untersuchung der anti-mikrobiellen Photoaktivität.^[65b] Die Kulturen, die sich in einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) befinden, wurden mit den zu testenden Verbindungen in drei verschiedenen Konzentrationen (1, 10 und 100 μM) inkubiert (30 min) und anschließend mit Licht bestrahlt. Die Effizienz der Phototoxizität wird nach Behandlung mit dem PS durch Angabe des Logarithmus der Anzahl der *Colony-forming-units* (CFU) bestimmt. Im Gegensatz zu den Zellen muss bei Bakterien durch die photodynamische Behandlung eine Reduktion der Anzahl der CFU um mehrere log-Stufen erreicht werden, um eine effiziente Behandlung zu erreichen, da Bakterien sich deutlich schneller als Zellen vermehren.

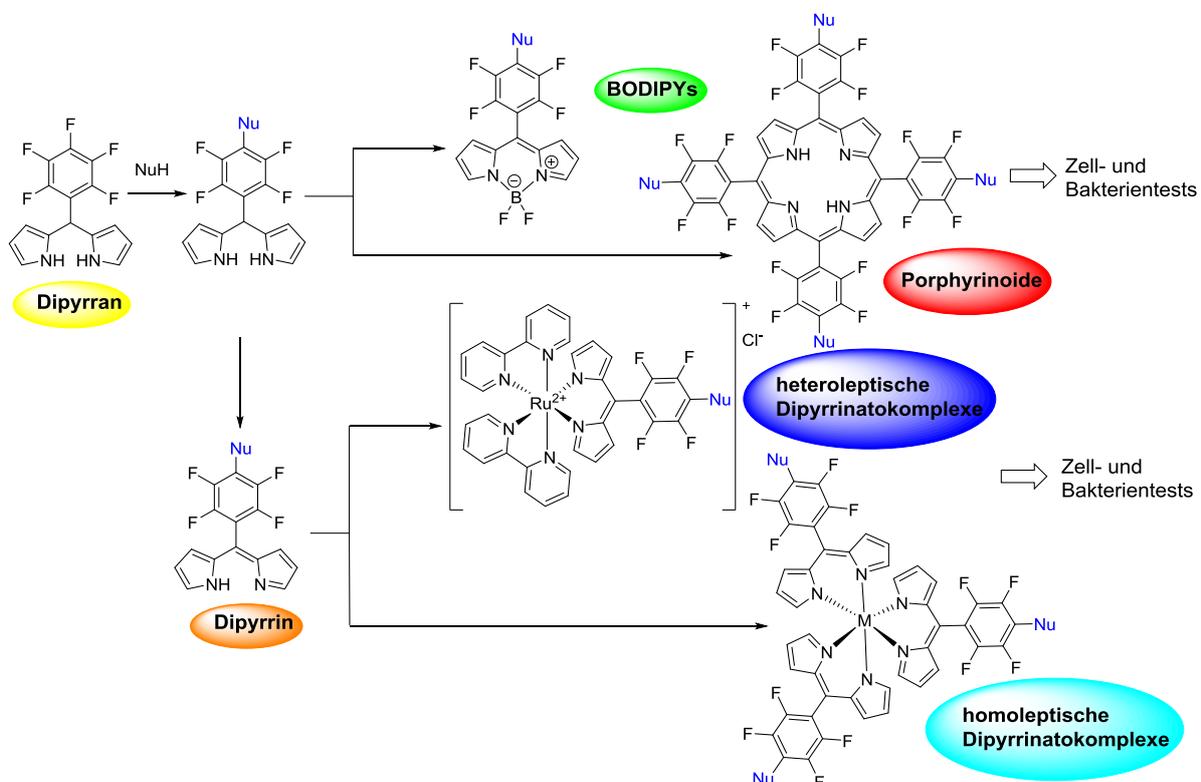
Um die Phototoxizität unter möglichst realen Bedingungen zu untersuchen, wurde der Pufferlösung in einem weiteren Experiment Serum (meist 10 % Kälber- oder Pferdeserum) hinzugefügt. In vielen Fällen sank durch die Zugabe des Serums die photodynamische Aktivität.

1.8 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verwendung von substituierten Dipyrranen als Bausteine für die Darstellung von Porphyrinoiden, BODIPYs sowie (Dipyrrinato)-Metallkomplexen. Diese Verbindungen sollten in Zell- und Bakterientests auf ihre Dunkel- und Phototoxizität hin untersucht werden.

Die Funktionalisierung der oben genannten Verbindungen erfolgt in der Literatur meist durch den Einsatz von bereits substituierten Aldehyden oder nach Darstellung des Produktes (Postfunktionalisierung). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, inwiefern sich bereits funktionalisierte Bausteine, insbesondere das Dipyrran und Dipyrrin, für die Darstellung von Porphyrinoiden, BODIPYs und (Dipyrrinato)-Metallkomplexen eignen (Schema 9).

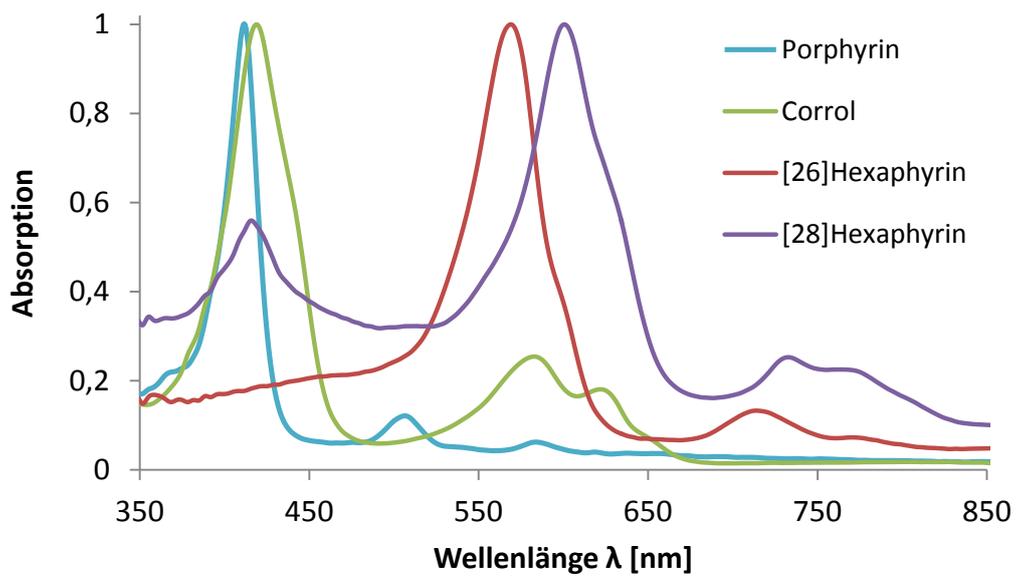
Als Dipyrran wird dabei ausschließlich ein Dipyrran verwendet, welches in der *meso*-Position mit einem Pentafluorphenylrest substituiert ist (PFP-Dipyrran). Dieses ist zum einen aufgrund seiner Fluorsubstitution für eine medizinische Anwendung interessant, vor allem aber lässt sich das *para*-Fluoratom regioselektiv mit einer Reihe von Nucleophilen substituieren. Die Nucleophile sollten so gewählt werden, dass das Zielmolekül einen möglichst amphiphilen Charakter besitzt, so dass eine gute Membrangängigkeit ermöglicht werden kann,^[27] oder so, dass eine weitergehende Umsetzung durch reaktive funktionelle Gruppen (z. B. Alken, Alkin) ermöglicht wird. Substitutionen von Metallkomplexen mit Biomolekülen, wie Kohlenhydraten, waren ebenso gewünscht, um so eine potentielle Selektivität gegenüber Tumorzellen zu erreichen.



Schema 9. Schematische Zielsetzung.

Teil 1:

Para-Phenyl-substituierte Dipyrrene als Bausteine zur Darstellung multifunktionalisierter Porphyrinoide



2.1.1 Einleitung

Im Folgenden werden die üblichen Bezeichnungen wie A_2B_2 -Porphyrin verwendet. Die Großbuchstaben stehen dabei für verschiedene, in diesem Fall zwei (A bzw. B) *meso*-Substituenten am Porphyringrundgerüst.

2.1.1.1 Porphyrinoide in der Natur

Zu den Porphyrinoiden^[71] gehören unter anderem Porphyrine, Corrole, Chlorine und Hexaphyrine (Abbildung 12). Diese Makrozyklen bestehen aus mindestens vier Pyrrolringen, die über Methinbrücken miteinander verbunden sind.

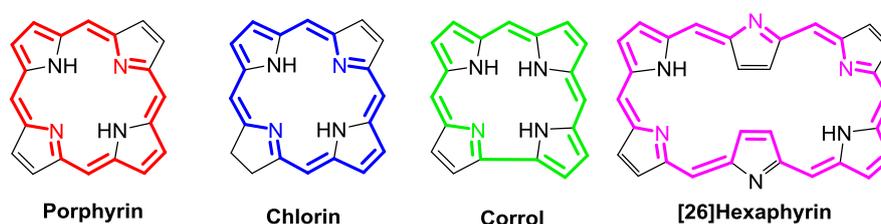


Abbildung 12. Strukturformeln verschiedener Porphyrinoide mit eingezeichnetem konjugiertem π -System.

Porphyrinoide stehen im Fokus der Wissenschaft, da sie unter vielen Umweltbedingungen stabil sind, Licht im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich absorbieren und einen langlebigen, angeregten Triplett-Zustand besitzen, der für die Bildung von Singulett-Sauerstoff notwendig ist. Damit besitzen sie ein phototoxisches Potential, so dass Porphyrinoide in der Tumorthherapie eingesetzt werden können (siehe Einleitung). Zudem lassen die Redox Eigenschaften der Metalloporphyrinoide eine Anwendung in der Katalyse zu. Diese Makrozyklen können nahezu jedes Metall aus dem Periodensystem binden, so dass dadurch unterschiedliche Eigenschaften zustande kommen.^[72] Diese vielfältigen Anwendungen basieren auf der großen Flexibilität ihrer Konformation, welche wiederum die physikochemischen Eigenschaften beeinflussen.^[73]

Tetrapyrrole sind als einer der wichtigsten Cofaktoren in vielen biologischen Prozessen unersetzbar.^[20,73a,74] Das Häm, ein Eisen(II)-Komplex des Porphyrins, spielt eine zentrale Rolle in vielen Proteinen und Enzymen (Abbildung 13). Im Häm- und Myoglobin ist es für die Bindung von Sauerstoff, die Lagerung und den Transport zuständig. Für den Elektronentransfer sorgt es im Cytochrom C und für die Sauerstoffaktivierung ist es im Cytochrom P450 zuständig. Entsprechende Magnesium(II)-Komplexe sind im Chlorophyll zu finden, wo sie für die Lichtabsorption zuständig sind und damit einen wichtigen Teil zur Photosynthese beitragen. Dieser Cofaktor basiert auf einer Chlorinstruktur, wird jedoch durch den angehängten Fünfring auch Phorbid genannt (Abbildung 13). Durch das Absorptionsverhalten des Chlorophylls erscheinen Blätter für das menschliche Auge grün.

Blätter enthalten das Chlorophyll a und b. Diese absorbieren im blauen (400-500 nm; Soret-Bande) sowie im roten Spektralbereich (600-700 nm; Q-Banden; nähere Informationen dazu in Kapitel 2.1.1.2). Im grünen Bereich findet keine Absorption statt, so dass dieser Teil des Spektralbereichs reflektiert wird, was die Blätter grün erscheinen lässt.

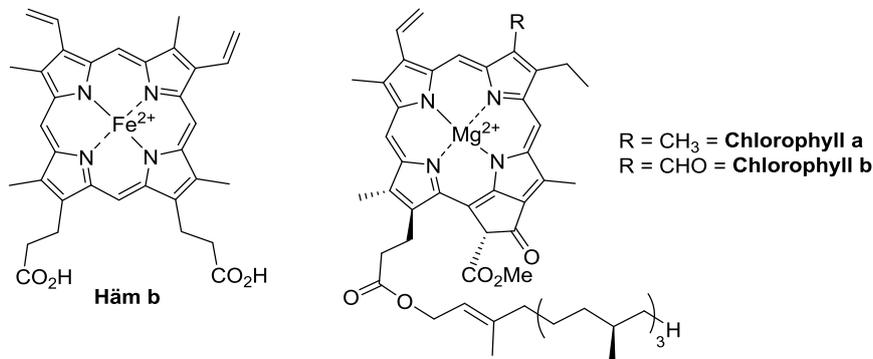
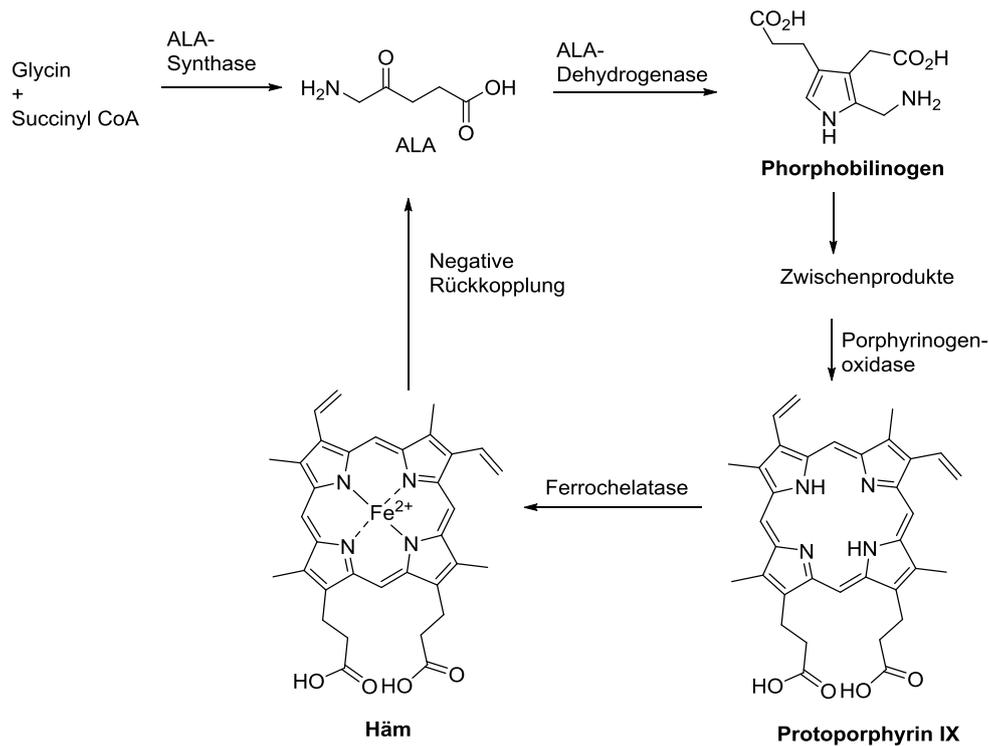


Abbildung 13. Struktur des Häm b (links) des Chlorophyll a und b (rechts).

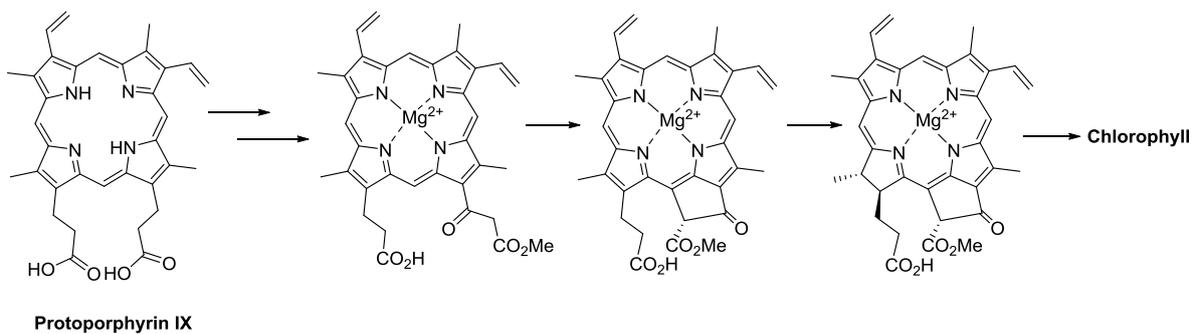
Die Biosynthese des Häms startet von Glycin und Succinyl CoA mit Hilfe von 5-Aminolävulinatsynthase und findet in jeder Zelle statt, die Energie produziert (Schema 10). Die Bildung der 5-Aminolävulininsäure (ALA) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Konzentration des Häms wird auf natürliche Weise reguliert, in dem es zu einer negativen Rückkopplung vom Häm zum ALA kommt. Damit reguliert die Konzentration des Häms die Bildung von ALA. Dieser Mechanismus kann aber (künstlich) umgangen werden, in dem man der Zelle genug ALA zur Verfügung stellt. Das führt dazu, dass die Zelle schneller Protoporphyrin IX (PPIX) herstellt, als es die Ferrochelatase in Häm umwandeln kann. Die Vorstufe des Häms (das Protoporphyrin) ist ein effizienter PS. Das Häm selbst ist kein PS, da es durch die Koordination des (paramagnetischen) Eisen zu Reduktionen im angeregten Zustand kommt.^[22b,75]

2.1. Corrole, Porphyrine und Hexaphyrine



Schema 10. Verkürzte Biosynthese des Häm.^[22b]

Das Protoporphyrin ist auch ein wichtiger Ausgangsstoff für die Biosynthese des Chlorophylls und unterscheidet sich zur Synthese des Häms zu dem Zeitpunkt, in dem anstelle von Eisen(II) Magnesium(II) eingebaut wird. Zunächst wird das Metall mithilfe einer Chelatase eingebaut, bevor es zu einer Veresterung der Seitenkette kommt und anschließend zum Ringschluss (Schema 11).^[75b,75d,76]

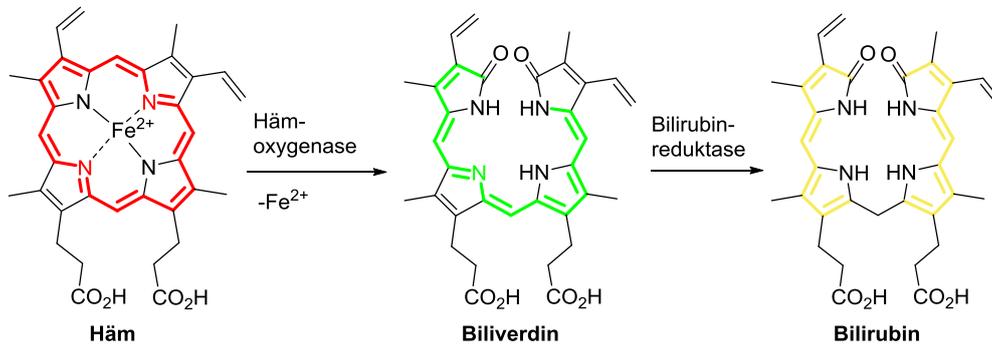


Schema 11. Verkürzte Biosynthese von Chlorophyll.^[75d,76]

Pyrrole sind nicht nur in Porphyrinoiden, sondern auch in der Aminosäure Tryptophan vorhanden. Tryptophan gehört zu den essentiellen Aminosäuren und kann nicht vom menschlichen Körper produziert werden, im Gegensatz zu einigen Pflanzen und Mikroorganismen.^[75c]

Erythrozyten haben im menschlichen Körper eine Lebenszeit von rund 120 Tagen. Der Abbau beginnt in der Milz mit der Trennung des Globinteils vom Häm. Während der Globinteil in die einzelnen Aminosäuren abgebaut wird, erfolgt eine oxidative Ringöffnung des Häms durch die Hämoxygenase.

Dabei entsteht das erste Abbauprodukt, das grüne Biliverdin. Dieses wird durch die Biliverdinreduktase zu einem gelben Abbauprodukt, dem Bilirubin, reduziert (Schema 12).^[75d,76,77]



Schema 12. Abbauprodukte des Häms.^[75d]

Das hydrophobe Bilirubin wird an das Blut abgegeben und durch das Transportprotein Albumin in die Leber transportiert. Dort wird es an Glucuronsäure gebunden und kann als wasserlösliches Glucuronderivat mit der Galle an den Darm abgegeben werden, bevor es dann ausgeschieden wird. (Abbildung 14).^[78]

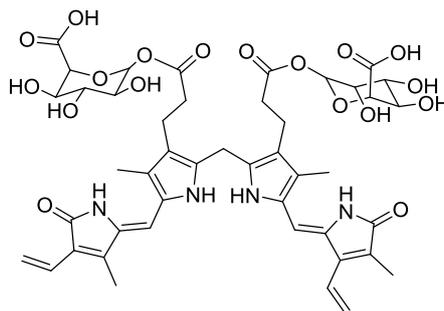
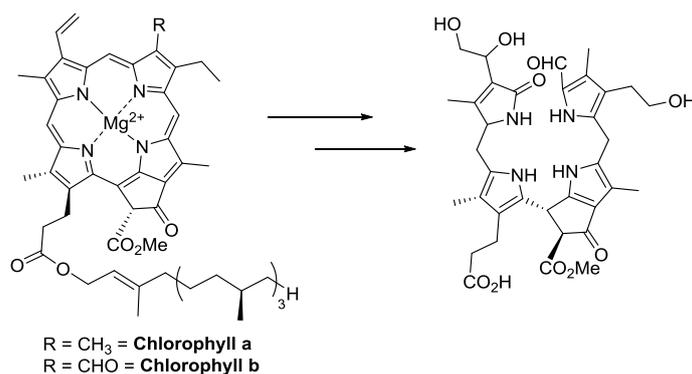


Abbildung 14. Struktur des Bilirubin mit der gebundenen Glucuronsäure.^[78]

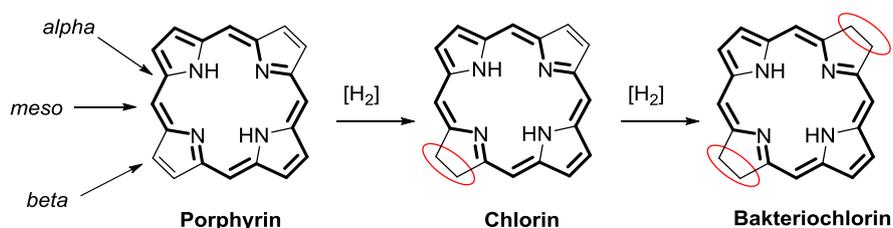
Der Abbau von Chlorophyll in den Blättern erzeugt die charakteristische Färbung der Laubbäume im Herbst. Dabei werden Bilin-ähnliche Chlorophyll-Kataboliten gebildet, die als Phyllobiline bezeichnet werden, um auf ihre Ähnlichkeit zum Pigment Bilin (wie z. B. **Biliverdin** und **Bilirubin**) hinzuweisen.^[79] Das Chlorophyll wird schnell zum farblosen und größtenteils (photoinaktiven) Phyllobilin abgebaut und erinnert an den Häm-Abbau (Schema 13). Die Struktur des Phyllobilin zeigt den Verlust des Magnesium(II)ions sowie des Phytolrestes während des (regioselektiven) Abbaus. Außerdem findet eine oxygenolytische Ringöffnung an einer *meso*-Position statt.



Schema 13. Das Chlorophyll wird zu einem farblosen Phyllobilin.^[79a]

2.1.1.2 Porphyrine

Porphyrine sind eine Klasse von natürlich vorkommenden intensiv gefärbten Verbindungen, deren Name sich vom griechischen Wort *porphura* (violett) ableitet. Sie sind aromatische Makrozyklen mit 18 π -Elektronen und bestehen aus vier Pyrrolringen, die jeweils an der *alpha*-Position über eine Methinbrücke, der *meso*-Position, miteinander verbunden sind. Die inneren NH-Protonen können durch starke Basen oder Alkoxide entfernt werden, wodurch ein Dianion entsteht. Durch Säuren wie TFA können die inneren Stickstoffe wieder protoniert werden. Zwei der äußeren Doppelbindungen sind zur Ausbildung eines aromatischen Systems nicht notwendig. Durch die Reduktion dieser Doppelbindungen entstehen das Chlorin oder das Bakteriochlorin (Schema 14).



Schema 14. Grundgerüst des Porphyrins, des Chlorins und des Bakteriochlorins.^[15]

a) Eigenschaften

Aufgrund ihres ausgedehnten π -Systems absorbieren Porphyrine im sichtbaren Spektralbereich.^[80] Ein typisches Absorptionsspektrum zeigt eine intensive Bande bei rund 400 nm (Soret-Bande), gefolgt von vier schwächeren Banden (Q-Banden) im Bereich von 450-700 nm (Abbildung 15). Die Soret-Bande ergibt sich aus einem starken, elektronischen Übergang ausgehend vom Grundzustand des Porphyrins in den zweiten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_2$). Die Q-Banden resultieren aus einem schwachen, elektronischen Übergang in den ersten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$) (Abbildung 15).^[22b]

Die interne Konversion von S_2 nach S_1 erfolgt sehr schnell, so dass eine Fluoreszenz nur ausgehend von S_1 beobachtet wird.^[81]

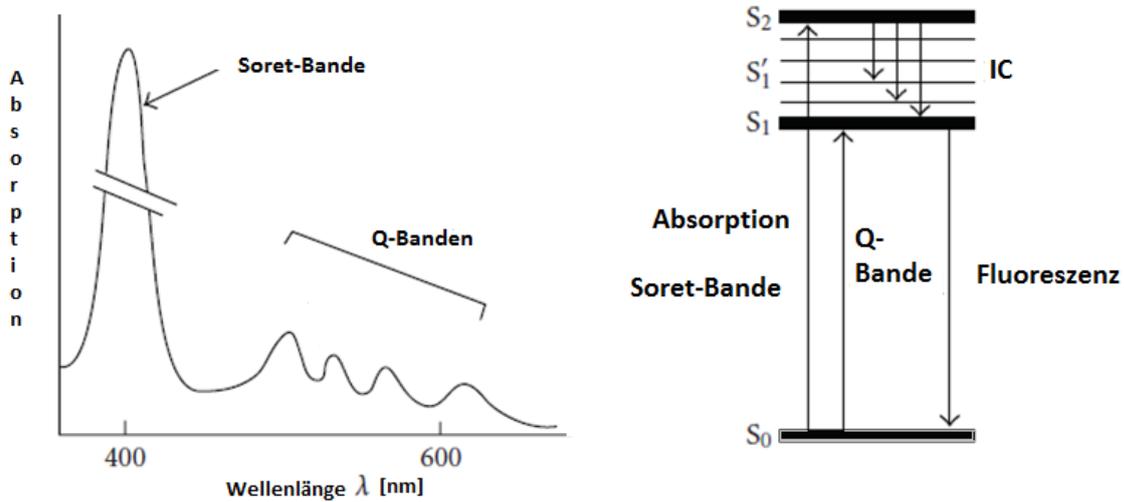
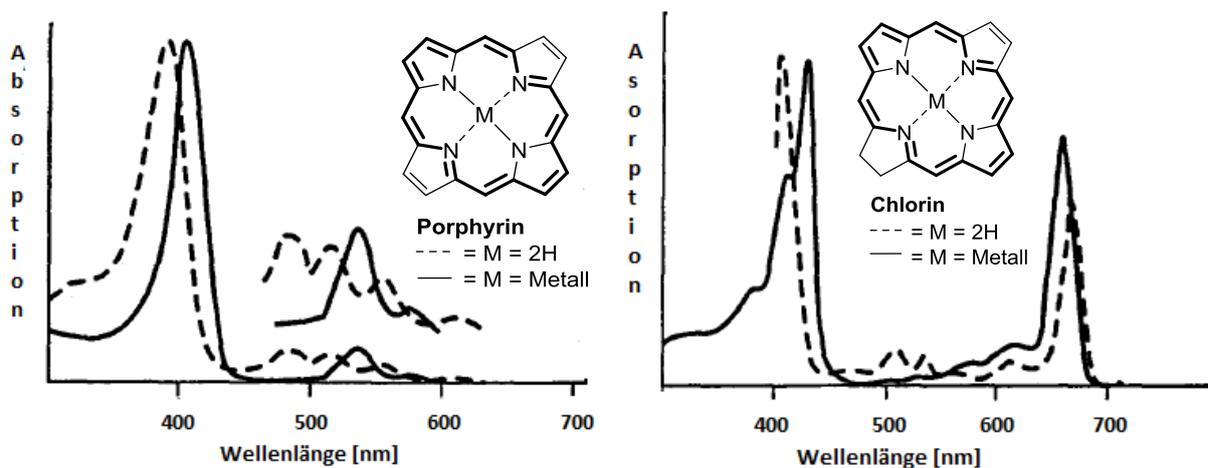


Abbildung 15. Typisches Absorptionsspektrum eines Porphyrins (links) und ein modifiziertes Jablonski-Diagramm (rechts).
Abbildung modifiziert nach Referenz [22b].

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zum Porphyrin zeigen Chlorine und Bakteriochlorine deutlich veränderte Absorptionsspektren (Abbildung 16).^[20] Durch die geringere Anzahl an Doppelbindungen und die damit verbundene Veränderung der Symmetrie weisen sie eine starke Absorption bei höheren Wellenlängen auf, wodurch sie (besser) für den Einsatz in der PDT geeignet sind (siehe Kapitel 1.2). Der Einbau eines Metalls führt ebenfalls zu einer Änderung des Absorptionsspektrums (Abbildung 16). Die Q-Banden des Porphyrins und des Chlorins zeigen eine hypsochrome Verschiebung. Zudem führt die Erhöhung der Symmetrie zu einer geringeren Anzahl an Q-Banden.



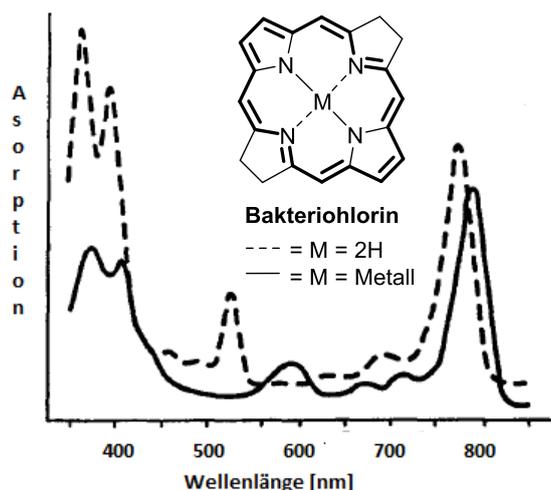


Abbildung 16. Absorptionsspektren von Porphyrinen, Chlorinen und Bakteriochlorinen. Abbildung modifiziert nach Referenz [20].

b) Anwendungen

In der Natur werden Porphyrine unter anderem für den Transport von Sauerstoff benötigt. In der Wissenschaft werden sie zur Reduktion von Sauerstoff zur Energiegewinnung,^[82] in der Katalyse,^[83] in den Materialien^[84] und in farbstoffbasierten Solarzellen (DSSC)^[85] eingesetzt. Die wohl bekannteste medizinische Anwendung von Porphyrinen ist die PDT (theoretische Betrachtung der PDT siehe Kapitel 1.2).^[12,16a,17b,20,75a,86] Porphyrine und Phthalocyanine eignen sich vor allem als PS, da sie im sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren, einen langlebigen Triplett-Zustand und eine hohe Phototoxizität gegenüber Tumorzellen zeigen. Dennoch besitzen sie einige Nachteile, wie eine geringe Wasserlöslichkeit, eine geringe Selektivität gegenüber der Tumorzelle und geringe Lichtabsorption. Zudem verursachen sie eine Lichtempfindlichkeit der Haut nach der Behandlung, da sie den Tumor nicht selektiv erreichen. Die Verbesserung dieser PS ist Gegenstand aktueller Forschungen. So soll die Synthese der reinen PS in hoher Ausbeute erreicht werden, die Wasserlöslichkeit und die Selektivität sollen verbessert werden. Zudem wird an den photophysikalischen Eigenschaften gearbeitet um die Quantenausbeute für die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu erhöhen und eine starke Absorption im Bereich von 650-750 nm zu erreichen. Ferner sollen die Dunkeltoxizität und Lichtempfindlichkeit minimiert werden.^[15,26]

Metallporphyrine eignen sich u. a. wegen ihrer hypsochrom verschobenen Q-Banden nur begrenzt als PS (Abbildung 16). Es zeigte sich, dass Porphyrine mit diamagnetischen Metallen [Zink(II), Palladium(II)] ihre photodynamische Aktivität behalten, im Gegensatz zu solchen mit paramagnetischen Metallen [Kupfer(II), Eisen(II)].^[18,75a] So ist das natürlich vorkommende Häm kein PS, im Gegensatz zu seiner Vorstufe, dem Protoporphyrin (Schema 10).^[22b] Die Quantenausbeute an Singulett-Sauerstoff beim Zink(II)-Porphyrin ist um 50% geringer als die der freien Base.^[75a]

Viele Porphyrine sind lipophil und daher unlöslich in Wasser. Zur Verabreichung müssen diese in Transportsysteme eingelagert werden.^[18,28a] Es besteht aber auch die Möglichkeit Porphyrine mit Kohlenhydraten zu funktionalisieren. In einigen Fällen werden diese dadurch wasserlöslich.^[29] Neben einer verbesserten Hydrophilie stehen glykofunktionalisierte Porphyrine stehen diese auch in der Diskussion Tumorzellen selektiver zu erreichen. (nähere Information in Kapitel 2.3.1.6) Daher werden sie für eine mögliche Anwendung in der PDT untersucht.^[15,87] Erstrebenswert ist die Synthese von PS mit amphiphilen Eigenschaften. Diese können den zumeist lipophilen Porphyrinen durch die Funktionalisierung mit Lipiden, welche die hydrophobe Einheit darstellen, und Kohlenhydraten, welche die hydrophile Einheit darstellen, zugefügt werden.^[88] Aber auch geladene, sowohl anionische als auch kationische, Porphyrine besitzen amphiphile Eigenschaften.^[88b]

Von den vielen Verbindungen, die für eine mögliche Anwendung in der PDT untersucht werden, befinden sich Photofrin, ein Hämatoporphyrin-Derivat,^[12,16b,17b,22b] Temoporfin, ein Chlorin,^[12,16b,22b,89] und Verteporfin, ein Benzoporphyrin-Derivat, bereits im klinischen Gebrauch (Abbildung 17).^[22b]

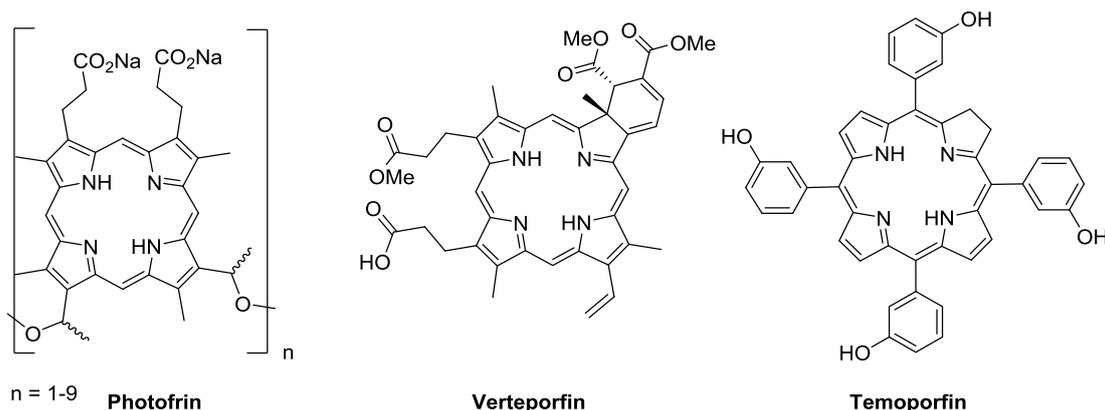


Abbildung 17. Photosensibilisatoren der ersten (Photofrin) und zweiten Generation (Verteporfin, Temoporfin).

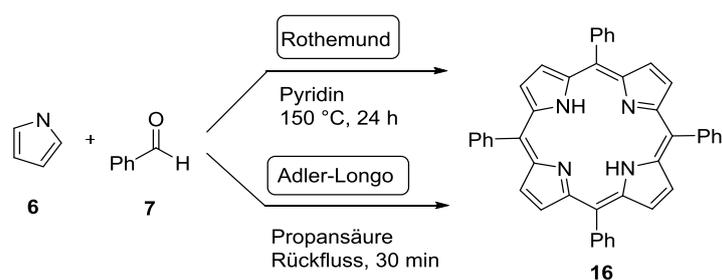
Zu den PS der ersten Generation gehört Photofrin. Dieses besteht aus einem Gemisch von Dimeren und Oligomeren. Zwei bis neun Porphyrine sind hier über eine Ethergruppe miteinander verbunden. Ein Nachteil von Photofrin ist die anhaltende Photosensibilität nach Verabreichung, wodurch der Patient das Sonnenlicht für bis zu zehn Wochen meiden muss. Zudem besitzt Photofrin eine schwache Absorptionsbande bei 630 nm. Diese wird jedoch verwendet um den PS anzuregen. Bei dieser Wellenlänge ist die Eindringtiefe ins Gewebe am größten und ist nur durch Lichtstreuung und die Absorption von Hämoglobin begrenzt.^[16b,22b] Dies führte zur Entwicklung einer neuen Generation an PS. Diese zweite Generation zeichnet sich vor allem durch ihre Reinheit, eine hohe Produktion an Singulett-Sauerstoff und eine Absorption im Bereich von 650-800 nm aus.^[90] Im Vergleich zum Photofrin ist das Absorptionsmaximum des Verteporfins rotverschoben [$\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ (Photofrin),

$\lambda_{\max} = 690 \text{ nm}$ (Verteoporphin)], was zu einer besseren Gewebedurchlässigkeit führt. Zudem wird Verteoporphin schnell vom Tumor absorbiert (30-150 min nach intravenöser Verabreichung) und gelangt schnell aus dem Körper, welches eine Photosensibilität verhindert.^[16b,22b] Temoporfin hat eine ähnliche Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute wie andere Chlorin-PS, jedoch benötigt dieses eine geringere Licht- und Wirkstoffdosis (Photofrin: 2-5 mg/kg, 100-200 J/cm²; Temoporfin: 0,1 mg/kg, 5 J/cm²) um einen phototoxischen Effekt zu erzielen, so dass Temoporfin nahezu 100 Mal photoaktiver als Photofrin ist.^[22b] Allerdings kann es zu einer Photosensibilität bis zu 20 Tage nach der Bestrahlung kommen.

c) Synthese

Natürlich vorkommende Tetrapyrrole sind unsymmetrisch substituiert und tragen den Substituenten in der *beta*-Position. In der vorliegenden Arbeit besteht jedoch ein Interesse an *meso*-substituierten Verbindungen. Die Attraktivität dieses Substitutionsmusters liegt neben der geradlinigen Anordnung der Substituenten in der einfachen Synthese aus einem Pyrrol und einem Acylreaktanden.

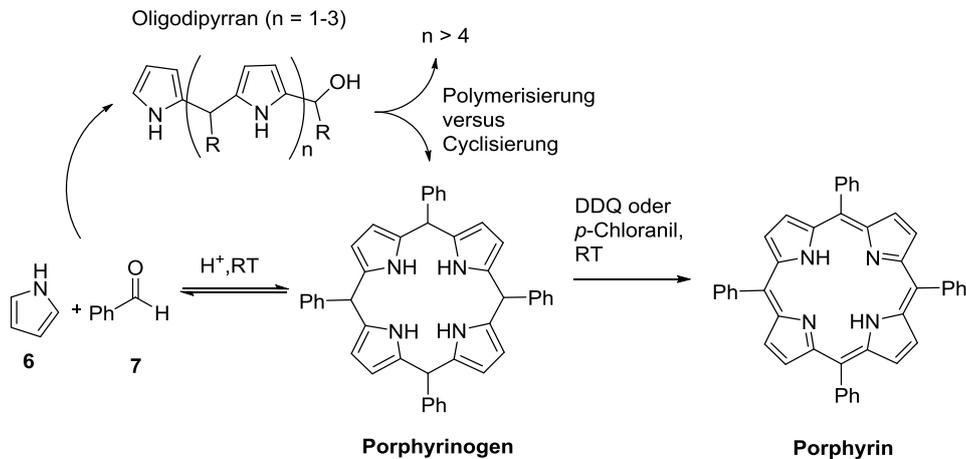
1936 stellte Paul Rothmund das erste *meso*-substituierte Porphyrin aus Benzaldehyd und Pyrrol her (Schema 15).^[91] Seine Ausbeute war jedoch gering und unter den Reaktionsbedingungen konnten nur wenige Benzaldehyde für die Darstellung entsprechender Porphyrine eingesetzt werden. Adler und Longo modifizierten die Rothmund-Bedingungen und ließen Benzaldehyd und Pyrrol in siedender Propansäure (Sdpkt: 141 °C^[92]) für 30 Minuten reagieren (Schema 15).^[93] Diese milderen Bedingungen erlaubten die Verwendung einer größeren Auswahl an substituierten Benzaldehyden bei einer zeitgleich höheren Ausbeute von bis zu 20%.



Schema 15. Die Darstellung von *meso*-substituierten Porphyrinen nach Rothmund^[91] sowie Adler und Longo^[93].

Dennoch sind die Reaktionsbedingungen immer noch so harsch, dass Benzaldehyde mit sensitiven funktionellen Gruppen nicht eingesetzt werden können. Auch die entstehenden Polymerprodukte führen zu Problemen bei der Aufarbeitung, wenn die Porphyrine nicht aus der Reaktionslösung ausfallen oder kristallisieren. Mit dem Ziel Porphyrine aus Aldehyden mit sensitiven funktionellen

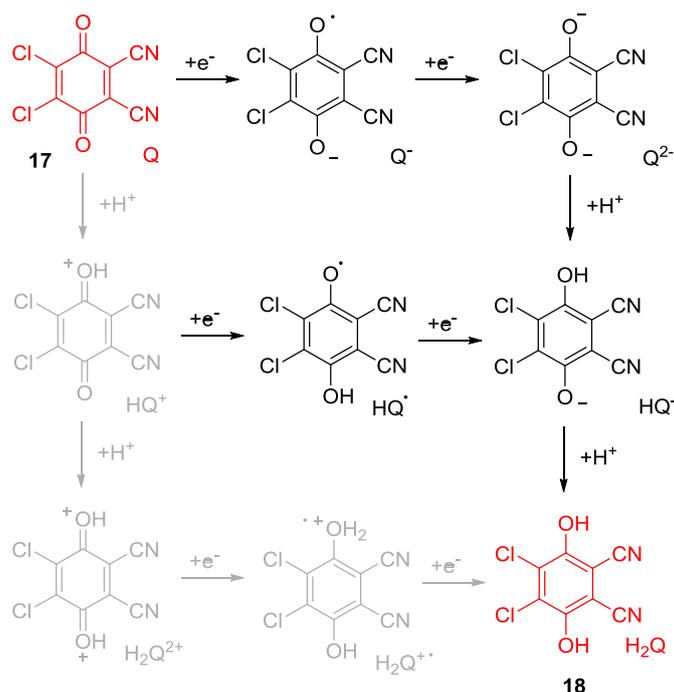
Gruppen in hoher Ausbeute und ohne große Schwierigkeiten bei der Aufreinigung zu erhalten, entwickelte Lindsey eine neue Methode der Darstellung (Schema 16).^[35f,94]



Schema 16. Porphyrinsynthese nach Lindsey.^[35f]

Im ersten Schritt bildet sich unter den säurekatalytischen Gleichgewichtsbedingungen das Porphyrinogen sowie Polymerprodukte. Im zweiten Schritt wird dann ein Oxidationsmittel, wie DDQ oder Chloranil hinzugegeben, um die sechs Elektronen/Protonen aus dem Porphyrinogen zu entfernen. Pro Chinon entspricht das einer Übertragung von zwei Elektronen und zwei Protonen. Das Porphyrinogen wird zum Porphyrin oxidiert und das Chinon zum Hydrochinon reduziert. Antriebskraft ist dabei die Bildung des aromatischen Systems, sowohl beim Porphyrin als auch beim Chinon.

Für die DDQ-initiierte Oxidation werden verschiedene Mechanismen diskutiert.^[95] Bei der Bildung des Hydrochinons ging man früher von einer alternierenden Übertragung der beiden Elektronen und Protonen aus. Heute vermutet man, dass erst die Elektronen und dann die Protonen oder umgekehrt übertragen werden (Schema 17).^[95b] Alternativ wird auch die Übertragung von zwei Hydriden und Protonen diskutiert, wobei der genaue Mechanismus umstritten ist.^[95a]



Schema 17. Bildung des Hydrochinons **18** ausgehend vom Chinon **17**.^[95b]

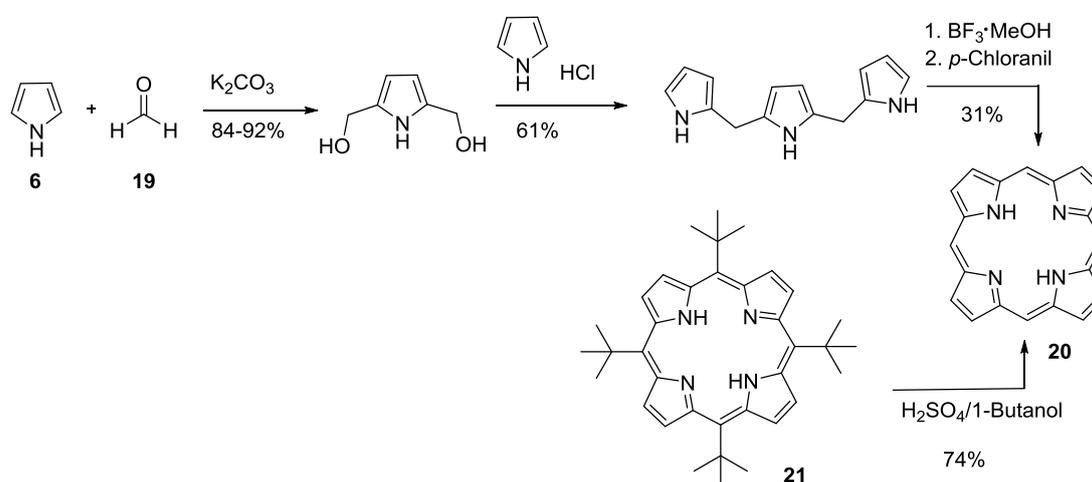
Diese Methode von zwei Schritten in einem Reaktionsgefäß sollte zum einen die Ausbeute erhöhen und zum anderen den Einsatz von zwei Aldehyden ermöglichen. Denn bei der Verwendung von zwei unterschiedlichen Aldehyden (A-CHO, B-CHO) entsteht immer ein statistisches Gemisch aus sechs unterschiedlichen Porphyrinen (A₄, A₃B, *cis*-A₂B₂, *trans*-A₂B₂, AB₃, B₄). Nachteilig ist jedoch die hohe Verdünnung der Reaktion, um die Bildung von Polymerprodukten weitestgehend zu unterdrücken, so dass die Möglichkeit eines Upscaling der Reaktion begrenzt ist.

Die Synthese beruhte auf Erkenntnissen von Gleichgewichtscyclisierungen und der Porphyrin-Biosynthese. So sollte bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Pyrrol das thermodynamisch stabile Porphyrinogen entstehen. Die Reaktionsbedingungen sollten so gewählt werden, dass das Einstellen eines Gleichgewichts gegenüber einer möglichen Oxidation bevorzugt wird (Ausschluss von Sauerstoff bei der Reaktion). Dies sollte eine hohe Ausbeute an Porphyrin ermöglichen. Während Adler und Longo die Prämisse aufstellten, dass Porphyrine aromatisch und damit stabil sind (und damit bereits gebildete Addukte zwischen dem Benzaldehyd und Pyrrol bei hohen Temperaturen zugunsten der Bildung des Tetrapyrrols aufbrechen sollten), ging Lindsey davon aus, dass die beiden Edukte reaktiv genug sind und keine hohen Temperaturen benötigt werden.

Die Ausbeute des Porphyrins ist dennoch von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, wie der Wahl des Säurekatalysators, des Oxidationsmittels oder der Konzentration der Edukte.^[94a] Für die Oxidation des Porphyrinogens kann entweder DDQ oder *para*-Chloranil verwendet werden. Die Zugabe von

DDQ bei Raumtemperatur führt unmittelbar zur Darstellung des Porphyrins. Das mildere Oxidationsmittel *para*-Chloranil benötigt längere Zeit (ca. eine Stunde) zur Oxidation, jedoch ist die Ausbeute höher. Aldehyd und Pyrrol werden in gleicher Konzentration eingesetzt. Bei der Darstellung des Tetraphenylporphyrins wurden mit den verschiedenen Säurekatalysatoren (BF_3 , TFA oder BCl_3) ähnliche Ausbeuten erhalten. Dafür spielt die Konzentration des Säurekatalysators eine Rolle, denn die Bildung des Porphyrinogens ist proportional zur Konzentration der Säure. Eine geringere Konzentration führt bei längerer Reaktionszeit zu einer höheren Ausbeute.

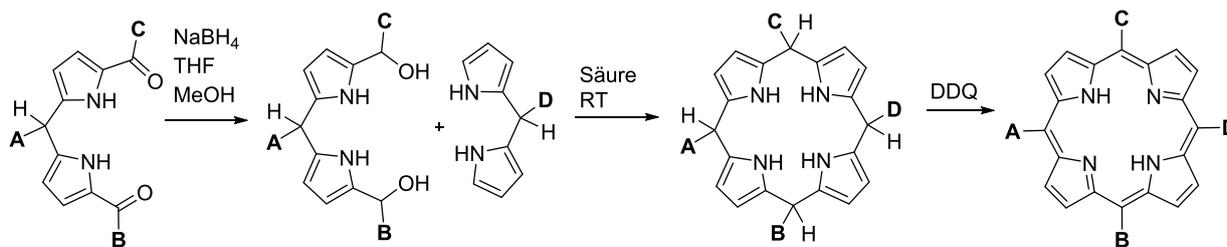
Die Darstellung des Porphyringrundgerüsts, Porphin, ist schwierig. 1935 gelang die erste Darstellung durch Gleim und Fischer ausgehend von *alpha*-Pyrrolaldehyd und Ameisensäure.^[96] Heutzutage sind weitere Synthesemethoden bekannt, die entweder vom Pyrrol ausgehen^[97] oder von einem *meso*-substituierten Porphyrin (Schema 18).^[98]



Schema 18. Synthese des Porphyringrundgerüsts nach Takahashi (oben)^[97] und Funasaki (unten)^[98].

Für unterschiedlich *meso*-substituierte Porphyrine gibt es verschiedene Zugangsmöglichkeiten.^[38b,99] Die interessantesten und wichtigsten werden im Folgenden genauer erläutert.

In der Natur kommen hauptsächlich unsymmetrisch substituierte Porphyrine vor, so dass die Darstellung von ABCD-Porphyrinen entscheidend ist. Dieses gelingt mithilfe von 1,9-Dicarbinyldipyrranen und Dipyrranen in einer [2+2]-Kondensation (Schema 19).^[35f,100] Zunächst wird ein 1,9-Diacyldipyrran mit Natriumborhydrid zum 1,9-Dicarbinyldipyrran reduziert,^[99,101] welches dann mit einem weiteren Dipyrran zum Porphyrinogen reagiert.

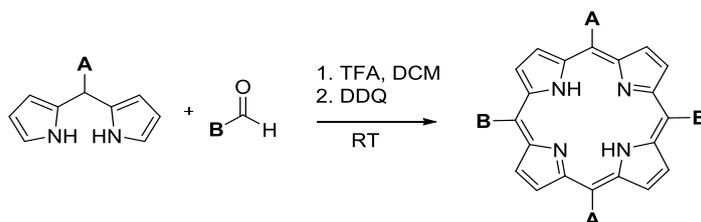


Schema 19. Synthese eines ABCD-Porphyrins.^[35f]

Mithilfe der 1,9-Dicarbonyldipyrane können auch andere Porphyrine, wie A_3B ^[101a] und A_2B_2 ^[99] dargestellt werden.

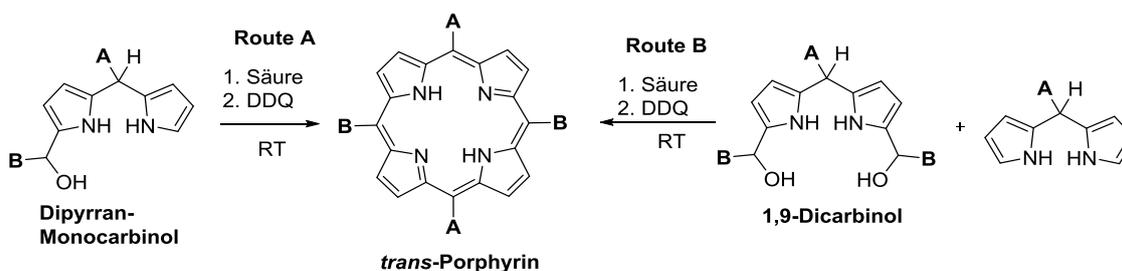
Es besteht auch die Möglichkeit ABCD-Porphyrine über die schrittweise Einführung von Substituenten ausgehend von einem unsubstituierten Porphyrin darzustellen.^[35d,102] Die Verwendung von vier unterschiedlichen Aldehyden ist generell zwar möglich, jedoch sind die entsprechenden Ausbeuten gering, da eine Vielzahl von Produkten entstehen.^[35d]

Für viele Anwendungen und die vorliegende Arbeit spielen *trans*-substituierte Porphyrine eine entscheidende Rolle. Diese können auf zwei Arten dargestellt werden. Zum Einen gelingt die Synthese über eine Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation aus einem Dipyrromethan und einem Aldehyd (Schema 20).^[35f,35i,35j,103] Diese Reaktion wird in einer stark verdünnten Lösung durchgeführt (10 mM), um Polymerisationsreaktionen zu verhindern und liefert nur moderate Ausbeuten des Porphyrins (10-30%). Durch die benötigte Säure für die Kondensationsreaktion kann es hier zum *Scrambling* kommen (Schema 22).^[35i,38b] Die dadurch auftretende Vielzahl an weiteren Produkten erschwert die Isolation des gewünschten Produktes.



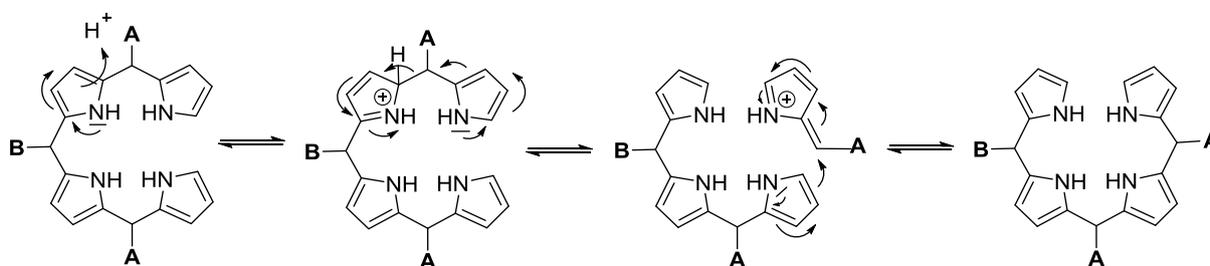
Schema 20. Darstellung von A_2B_2 -Porphyrinen ausgehend von einem Dipyrromethan und einem Aldehyd.

Eine andere Möglichkeit für die Darstellung von *trans*- A_2B_2 -Porphyrinen besteht in der Verwendung von AB-substituierten Dipyrromethan-Monocarbinylen (Route A) oder Dicarbinylen (Route B) (Schema 21).^[35f,38a,99,103] Im Gegensatz zur Kondensation eines Aldehyds mit einem Dipyrromethan kann hier eine mildere Säure eingesetzt werden, wodurch das *Scrambling* weitgehend unterbunden wird.



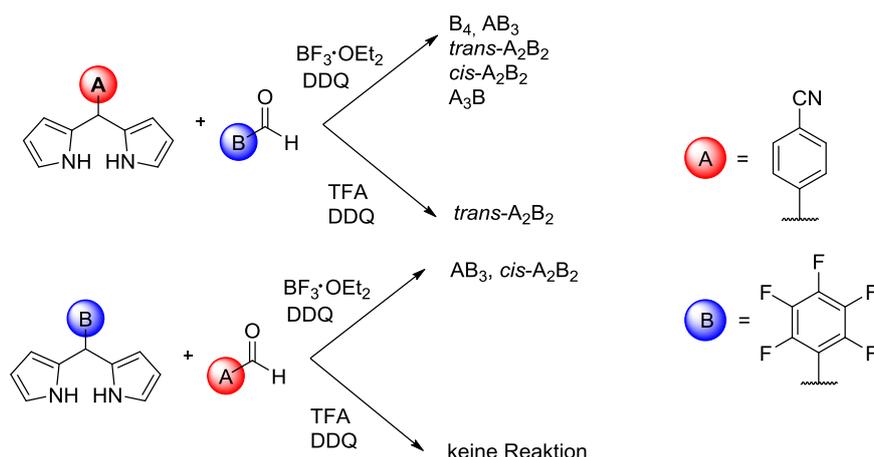
Schema 21. Darstellung *trans*-substituierter Porphyrine durch die Selbst-Kondensation eines Dipyrran-Monocarbinols (Route A) oder durch Kondensation eines 1,9-DicarbinoIs mit einem Dipyrran (Route B).

Beim *Scrambling* handelt es sich um eine säurekatalysierte Reaktion, bei der es zum Bruch von bereits geformten Bausteinen kommt. Die entstandenen Fragmente können nun beliebig rekombinieren, so dass beispielsweise auch das *cis*-Porphyrin entsteht, welches wiederum die Isolation des gewünschten *trans*-Porphyrins erschwert (Schema 22).^[35i,38a]



Schema 22. Durch *Scrambling* kann auch das *cis*-Porphyrin entstehen.^[35i]

Das Ausmaß des *Scramblings* hängt hauptsächlich vom *meso*-Substituenten und dem eingesetzten Katalysator ab.^[35i,38a,104] Bei der Synthese von A_4 -Porphyrinen stellte sich heraus, dass für elektronenziehende Aldehyde wie Pentafluorbenzaldehyd die Verwendung von $BF_3 \cdot OEt_2$ bessere Ausbeuten liefert. Auch beim Einsatz von PFP-Dipyrran mit 2,3,5,6-Tetrafluorbenzaldehyd wurde eine höhere Ausbeute des Porphyrins mit $BF_3 \cdot OEt_2$ im Vergleich zu der Verwendung mit TFA erhalten.^[104] Arunkumar *et. al.*^[105] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Substituenten auf die Ausbeute des A_2B_2 -Porphyrins. Dabei stellten sie fest, dass bei der Verwendung von PFP-Aldehyd TFA die besseren Ausbeuten liefert und kein *Scrambling* auftritt. Wird dagegen PFP-Dipyrran mit $BF_3 \cdot OEt_2$ umgesetzt, entsteht kein *trans*- A_2B_2 -Porphyrin (Schema 23).

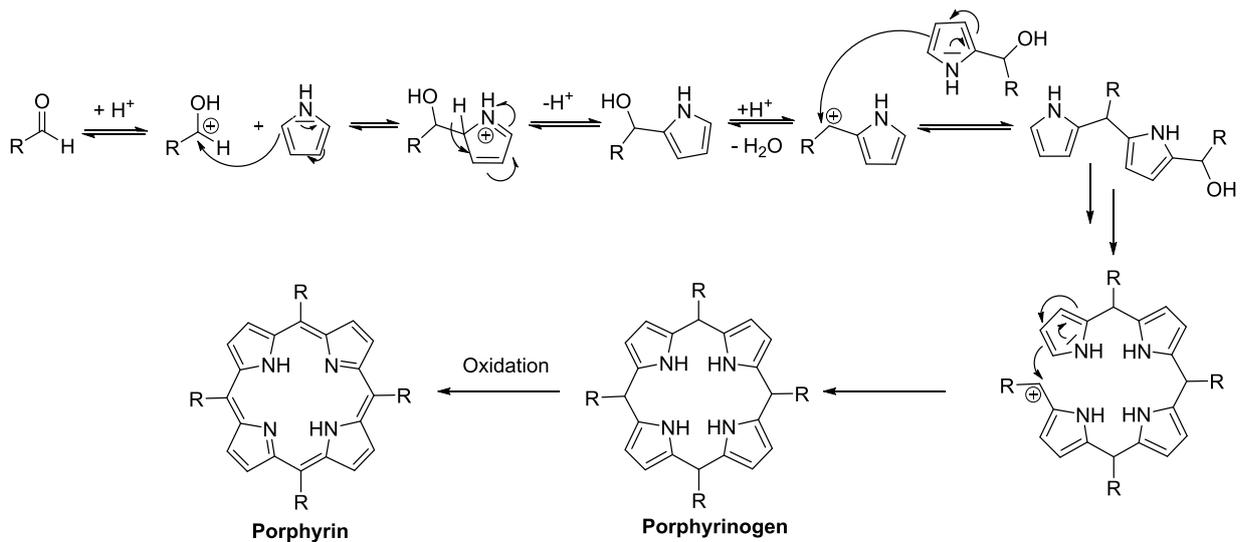


Schema 23. Auswirkungen des Katalysators auf das Produkt. ^[105]

Milde Reaktionsbedingungen (Kondensation in MeCN bei 0 °C, Katalyse mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Anwesenheit von NH_4Cl , Oxidation mit DDQ) verringert das Auftreten von *Scrambling*-Produkten, jedoch beträgt die Ausbeute des $\text{trans-A}_2\text{B}_2$ -Porphyrins nur 5-10%. ^[35i] Ausgehend von Acyldipyrromethanen können $\text{trans-A}_2\text{B}_2$ -Porphyrine ohne *Scrambling* mit besseren Ausbeuten dargestellt werden. ^[101a,106]

Das Problem kann auch umgangen werden, indem mithilfe von Organolithium-Verbindungen die *meso*-Position lithiiert wird, welche anschließend substituiert wird. ^[35d,107] 2015 wurde eine Synthese von *meso*-substituierten Porphyrinen im wässrigen Medium vorgestellt, die *Scrambling* verhindert. ^[108] Diese Methode verspricht hohe Ausbeute und ist zudem umweltfreundlich.

Unabhängig von der Zusammenstellung der Substituenten verläuft der Reaktionsmechanismus stets gleich. Dabei kommt es zu einer elektrophilen aromatischen Substitution eines Aldehyds an der *alpha*-Position des Pyrrols. Die sauren Reaktionsbedingungen generieren im ersten Schritt ein Carbokation, das von einem Pyrrol angegriffen wird. Nach Abspaltung eines Moleküls Wasser erfolgt ein weiterer Pyrrolangriff. Die Wiederholung dieser Schritte resultiert in der Bildung eines Porphyrinogens. Nach einem Ringschluss und Aromatisierung durch Oxidation entsteht das Porphyrin (Schema 24). ^[109]



Schema 24. Reaktionsmechanismus zur Darstellung des Porphyrins.

2.1.1.3 Corrole

1964 wurden Corrole das erste Mal bei der Synthese von Vitamin B12 (Grundgerüst ist hier das Corrin) als Nebenprodukt entdeckt.^[110] Corrole^[111] sind Tetrapyrrolysysteme mit 18 π -Elektronen, allerdings mit einem *meso*-Kohlenstoffatom weniger als Porphyrine, wodurch eine direkte Verbindung zweier Pyrrole entsteht. Die Struktur des Corrols stellt eine Zwischenstufe zwischen dem Porphyrin und dem Corrin^[112], dem Cofaktor im Vitamin B12, dar (Abbildung 18).

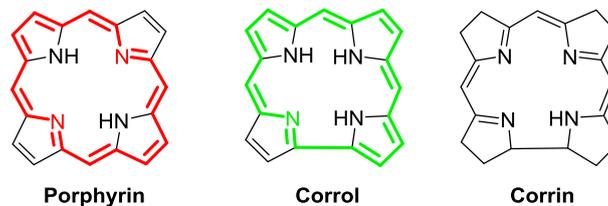


Abbildung 18. Strukturelle Ähnlichkeit des Corrols zum Porphyrin und zum Corrin.

Anders als seine beiden verwandten Strukturen kommen Corrole in der Natur nicht vor und finden nur Anwendung in der Wissenschaft. Sie werden beispielsweise in der Katalyse,^[113] in Sensoren^[114] und in der Medizin^[113a,115] eingesetzt.

a) Eigenschaften

Corrole zeichnen sich unter anderem durch die hohe Acidität der inneren NH-Protonen im Vergleich zum Porphyrin und anderen Makrozyklen aus.^[116] In nicht-polaren Lösungsmitteln können sie durch schwache Basen deprotoniert werden, so dass das Corrol als Monoanion vorliegt.^[116,117] Alle NH-

Protonen werden dagegen durch TEA in Benzol oder in einer wässrigen Lösung mit einem $\text{pH} > 8$ deprotoniert.^[118] Die Protonierung/Deprotonierung hat Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum der Corrole, da sich die Soret-Bande bathochrom verschiebt (Abbildung 19).^[116–118]

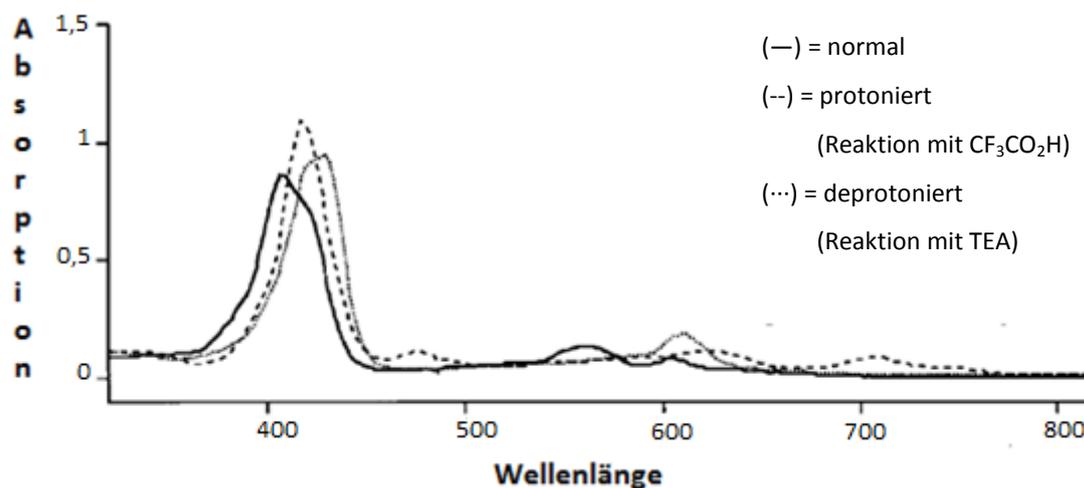


Abbildung 19. Absorptionsspektren des PFP-Corrols in DCM. Abbildung modifiziert nach Referenz [117].

Um die sterische Hinderung der drei inneren NH-Protonen so gering wie möglich zu halten, nimmt der Makrozyklus eine nicht-planare Konformation ein, in der die Pyrrolringe alternativ nach oben und unten zeigen. Diese Verzerrung der Pyrrolringe ist ein Hauptgrund für die hohe Acidität der Corrole.^[116,118]

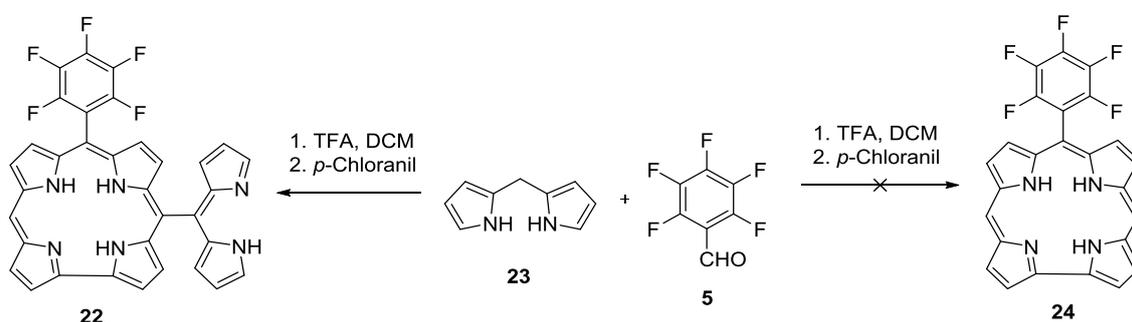
Die Reinigung der Corrole kann sich als sehr langwierig erweisen, da diese in Lösung gegenüber Licht und Luft eine geringe Stabilität aufweisen,^[119] welche ein Resultat der verringerten Aromatizität sowie der Deformation des Makrozyklus durch die inneren Pyrrolprotonen ist.^[120] Unter diesen Bedingungen neigen Corrole zur Ringöffnung und können unter bestimmten Bedingungen zu den stabileren Porphyrinen umlagern.^[119–121] Die Stabilität der Corrole kann durch den Einbau von Fluor^[120] oder eines hoch-valenten Metalls, wie Gallium(III) und Indium(III), erhöht werden.^[111,122] Corrole können sowohl an der *meso*-Position, als auch an der *beta*-Position, sowie im Inneren durch verschiedene Metalle funktionalisiert werden.^[72a]

Durch ihre strukturelle Ähnlichkeit zu Porphyrinen ähnelt das Absorptionsspektrum der Corrole dem des Porphyrins. Das Corrol-Spektrum ist durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang dominiert. Die Soret-Bande befindet sich bei ca. 400 nm und die Q-Banden erscheinen im Bereich von 500–700 nm. Dennoch gibt es Unterschiede zum Porphyrin. Es zeigte sich, dass im Vergleich zum Porphyrin eine größere Verschiebung der Banden durch eine Veränderung der Substitution am Phenylring zu erkennen ist. Zudem gibt es eine größere Lösungsmittelabhängigkeit.^[120,123] Die verringerte Symmetrie der Corrole

führt dazu, dass der Extinktionskoeffizient der Q-Banden größer ist als beim Porphyrin und entsprechend kleiner für die Soret-Bande.^[120,122h,124] Die verringerte Symmetrie führt zum Splitten des LUMO. In erster Annäherung führt diese Veränderung der Orbitalenergien zu einem geringeren Energieübergang für die Q-Banden und in einen höheren für die Soret-Bande. Dieses könnte ein Vorteil beim Sammeln von Sonnenlicht sein, da diese Strahlung ihr Maximum im Bereich von 500-700 nm hat.^[125] Die Absorption der Corrole steigt mit dem Molekulargewicht und der Anzahl an Halogenen (Schweratom-Effekt). Die Fluoreszenzquantenausbeute dagegen sinkt.^[126]

b) Synthese

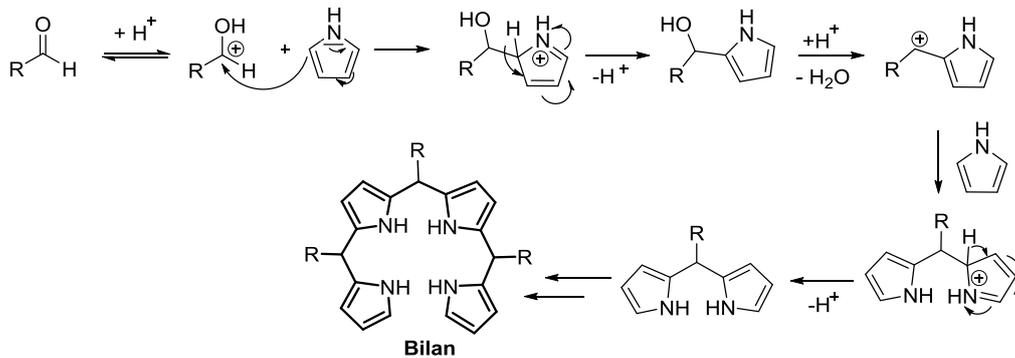
2016 erschien eine Übersichtsarbeit von Gryko über die Synthese von Corrolen.^[127] Generell können Corrole über eine direkte Kondensation von Pyrrol und Aldehyden dargestellt werden. Dies führt zur Bildung eines Bilans, welches dann mit DDQ oder *para*-Chloranil oxidiert wird.^[35g,117,128] Dieser Ansatz wird hauptsächlich für die Darstellung von A₃-Corrolen verwendet. Es besteht aber auch die Möglichkeit Corrole aus der Kondensation eines Dipyrrens und eines Aldehyds darzustellen, welches für die Darstellung von *trans*-A₂B-Corrolen genutzt wird.^[35g,128,129] Es gibt eine große Anzahl an Möglichkeiten für die Darstellung von *meso*-substituierten Corrolen. Im Gegensatz dazu sind die Synthesemöglichkeiten für *meso*-unsubstituierte Corrole aufgrund ihres instabilen Charakters rar. Das freie *meso*-Kohlenstoffatom ist sehr reaktiv, so dass dieses einfach funktionalisiert werden kann, um Bausteine mit langen durchkonjugierten π -Systemen darzustellen. 2017 stellten Ravikanth und Mitarbeiter^[130] eine Synthese vor, die zur Darstellung von Corrolen mit zwei freien *meso*-Kohlenstoffatomen führen sollte, jedoch erhielt man nur das Corrol **22** mit einer freien *meso*-Position (Schema 25). Die Arbeitsgruppe stellte fest, dass das Corrol sehr instabil ist. Auch der Einbau eines Metalls konnte den Makrozyklus nicht stabilisieren, sondern führte zur Zersetzung.



Schema 25. Darstellung des Corrols **22** mit freier *meso*-Position.^[130]

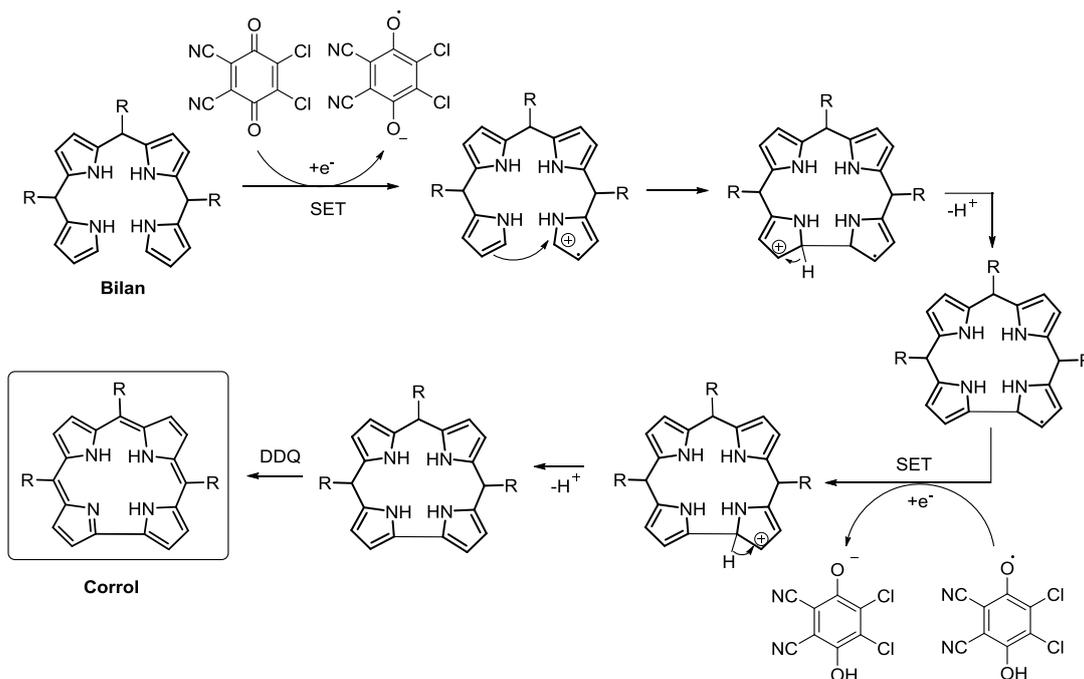
Obwohl die Bildung des Corrols und des Porphyrins auf den ersten Blick gleich scheinen, unterscheiden sie sich doch in einem entscheidenden Punkt.^[35g] Während die Vorstufe des

Porphyrins, das Porphyrinogen, bereits ein Makrozyklus ist (Schema 24), handelt es sich bei der Vorstufe des Corrols, dem Bilan, um ein lineares Oligomer (Schema 26). Während die Umsetzung des Porphyrinogens zum Porphyrin nahezu quantitativ verläuft, liegt die Rate der Umsetzung des Bilans zum Corrol gerade mal bei 60%. Die Maximierung der Bilanausbeute stellt eine Herausforderung dar, da Aldehyde mit Dipyrranen schneller als mit Pyrrolen reagieren.^[35g]



Schema 26. Bildung des Bilans bei der Corrolsynthese.

Der Ringschluss erfolgt durch eine Oxidation, bei der die Anwesenheit einer Säure nicht erforderlich ist (Schema 27).^[131] Denkbar ist, dass im ersten Schritt ein Radikalkation durch einen *Single Electron Transfer* (SET) entsteht. Nach dem darauffolgenden Ringschluss durch ein freies, benachbartes Elektronenpaar, folgt die Abspaltung eines Protons. Ein weiterer SET, die Abspaltung eines Protons, sowie die Aromatisierung durch ein weiteres Molekül DDQ ergeben das Corrol.



Schema 27. Oxidativer Ringschluss des Bilans zum Corrol.

2.1.1.4 Expandierte Porphyrinoide: Hexaphyrine

Neben den bereits vorgestellten Tetrapyrrolosystemen gibt es noch eine Reihe an expandierten Porphyrinoiden mit fünf oder mehr Pyrrolringen.^[35e,132] Diese Makrozyklen sind besonders wegen ihrer elektronischen und optisch-spektroskopischen Eigenschaften interessant. Für die vorliegende Arbeit waren vor allem Hexaphyrine interessant.

a) Eigenschaften

Es gibt zwei unterschiedliche Hexaphyrine: Zum einen das violette Hexaphyrin mit 26 (konjugierten) π -Elektronen und zum anderen das blaue Hexaphyrin mit 28 (konjugierten) π -Elektronen (Abbildung 20).^[133] Durch die Zugabe eines Reduktionsmittels, wie NaBH_4 lässt sich das [26]Hexaphyrin in seine reduzierte Form umwandeln, dem [28]Hexaphyrin. Dieser Vorgang lässt sich durch die Zugabe von DDQ umkehren.^[134]

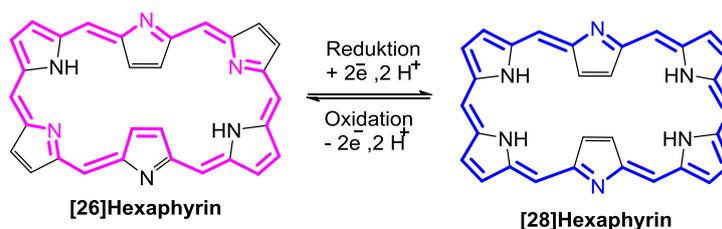


Abbildung 20. Unterschied zwischen dem [26]- und dem [28]Hexaphyrin.

Hexaphyrine sind besonders attraktiv, da sie verschiedene Konformationen, je nach Temperatur, Lösungsmittel oder pH-Wert einnehmen können.^[35e,133b,135] Dabei sind diese in der Lage zwischen der Hückel- und der Möbius-Topologie zu wechseln. Möbius-Aromaten zeichnen sich durch $(4n)$ π -Elektronen mit einer verdrehten Topologie aus, während Hückel-Aromaten planar sind und $(4n+2)$ π -Elektronen besitzen. Bei Raumtemperatur und in Lösung liegt beispielsweise das *meso*-Hexaaryl-substituierte [28]Hexaphyrin im Gleichgewicht zwischen einer planaren antiaromatischen und einer verzerrten aromatischen Möbius-Konformation vor. Die Stabilität ist abhängig von den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Makrozyklus, der Ringspannung und sterischen Effekten.

Zu den Eigenschaften des [26]Hexaphyrins zählt eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Das [28]Hexaphyrin lässt sich dagegen gut lösen.^[134] Beide Hexaphyrine können anhand ihrer Absorptionsspektren unterschieden werden, da die Soret-Bande sich bei unterschiedlichen Wellenlängen befindet (Abbildung 21).^[134,136]

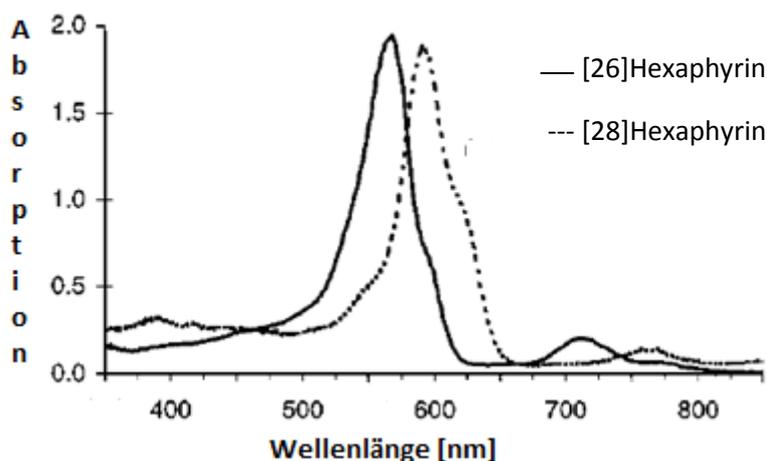
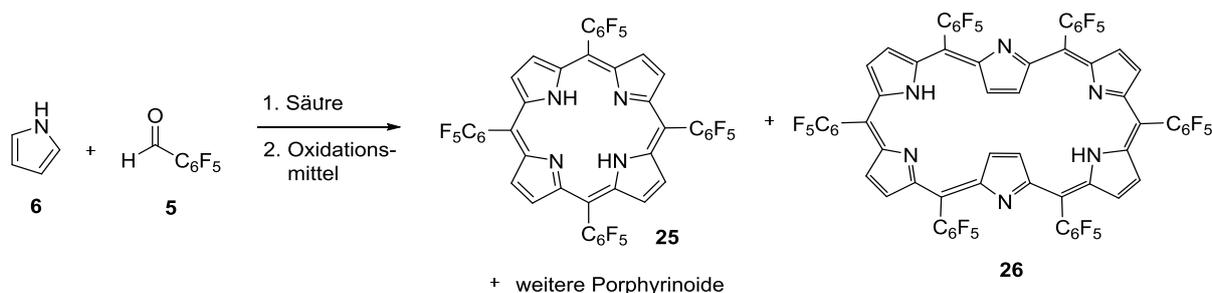


Abbildung 21. Absorptionsspektren der Hexakis(pentafluorphenyl)hexaphyrine. Abbildung modifiziert nach Referenz [136b].

Hexaphyrine können als Liganden für Metalle, wie Nickel(II), Palladium(II), Platin(II), aber auch Kupfer(III), Silber(III) und Gold(III) verwendet werden und sind in der Lage bis zu zwei Metallionen zu koordinieren.^[35e,137]

b) Synthese

Die Synthese von *meso*-Aryl-substituierten Hexaphyrinen gelingt unter modifizierten Lindsey-Bedingungen ausgehend von einem Pyrrol und einem Aldehyd mithilfe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Neben dem Porphyrin **25** und dem Hexaphyrin **26** entstehen auch weitere Porphyrinoide, wie das Heptaphyrin (Schema 28).^[134,136a]



Schema 28. Synthese expandierter Porphyrinoide.^[134]

Zur Darstellung von Porphyrinen können bis auf sterisch anspruchsvolle nahezu alle Aldehyde verwendet werden. Die Anzahl an verwendbaren Aldehyden zur Hexaphyrin-Synthese ist begrenzt und beschränkt sich meist auf halogenhaltige.^[35h]

2.1.1.5 Fluorierte Porphyrinoide und deren Funktionalisierungen

In der vorliegenden Arbeit spielen fluorierte Porphyrinoide^[72b,90,138] eine entscheidende Rolle. In den meisten Fällen enthält der Makrozyklus fluorierte Alkyl- und Arylsubstituenten in der *meso*-Position. Es gibt jedoch auch Beispiele, in denen die *beta*-Position fluoriert ist.^[138] Diese fluorierten Porphyrinoide finden Anwendung in den Materialwissenschaften.^[72b] Es wird in Erwägung gezogen, dass fluorierte Porphyrinoide als biomimetisches System die aktiven Zentren von Enzymen wie Hämoglobin oder Cytochrom c imitieren und so die Möglichkeit bieten Informationen über die Enzymaktivität zu gewinnen.^[90]

Mit der Einführung des Fluors sollten dessen Eigenschaften mit denen des Makrozyklus verbunden werden. Die generellen Eigenschaften des Halogens, insbesondere die Rolle in der Medizin, sind in Kapitel 1.1 vorgestellt.

a) Porphyrine

Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrine wurde erstmals 1969 von Longo *et al.* synthetisiert^[139] und wurde auf seine spektroskopischen und photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht.^[80d,140] Es zeigte sich, dass fluorierte Porphyrine und ihre Kupfer(II)-Komplexe stabiler als die nicht-fluorierten Tetrapyrrolysysteme sind. Durch eine geringere Elektronendichte im Makrozyklus besitzen diese ein verbessertes *Intersystem Crossing* ($S_1 \rightarrow T_1$), welches zu einer höheren Singulett-Sauerstoff-Produktion führt.^[140b,141] Damit sind diese Verbindungen gut für den Einsatz in der PDT geeignet. Fluorierte Porphyrine finden nicht nur eine Anwendung als PS in der PDT, sondern können auch für die *in vivo* ¹⁹F-Magnetresonanztomographie (MRI) eingesetzt werden, um so beispielsweise den PS im Körper zu lokalisieren.^[140b,142]

Für die unterschiedlichen Anwendungen der Porphyrine sind meist Funktionalisierungen erforderlich. Dabei können entweder die Bausteine zur Darstellung des Porphyrins funktionalisiert werden (Vorfunktionalisierung) oder der bereits gebildete Makrozyklus (Postfunktionalisierung). Neben der S_NAr eignen sich auch metallorganische Methoden zur Funktionalisierung.^[143] Dabei kann in einer Postmodifizierung die freie Base oder der Metallkomplex funktionalisiert werden. Der PFP-Ring eignet sich besonders gut für S_NAr -Reaktionen. Dadurch ist es nicht verwunderlich, dass sich bereits viele Arbeitsgruppen mit der S_NAr am PFP-Porphyrin beschäftigt haben, insbesondere der Substitution des *para*-Fluoratoms des PFP-Substituenten.^[72b,144] Bei der Substitution des Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrins mit Nucleophilen können bis zu fünf verschiedene Substitutionsmuster gebildet werden (mono-, bis- (*cis/trans*), tris-, tetra-Substitution). Tanihara *et al.* untersuchten den Effekt der unterschiedlichen Substitutionsmuster von thio-glycolysierten Porphyrinen auf die Phototoxizität.^[87d] In der Literatur sind Substitutionen mit Thiolen,^[34b,144,145]

Aminen^[144,145a,d,146] und Alkoholen^[144,145d,146a,147] bekannt. Die Ausbeute ist dabei abhängig von der Beschaffenheit des Nucleophils. „Weiche“ Nucleophile, wie Thiole sind dabei reaktiver als „harte“, wie Alkohole ($R-SH > R-NH_2 \gg R-OH$).^[34] Aus diesem Grund benötigt die Substitution mit Alkoholen auch die Zugabe einer Base zur Generierung des entsprechenden Alkoxids.^[147] Entsprechend sind sekundäre Nucleophile weniger reaktiv als primäre. So gelingt beispielsweise die Substitution mit primären Aminen in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) unter Mikrowellenbedingungen bei erhöhter Temperatur.^[146b] Thiole dagegen lassen sich bei wesentlich mildereren Bedingungen substituieren (in DMF, bei Raumtemperatur, über Nacht).^[145d]

b) Corrole

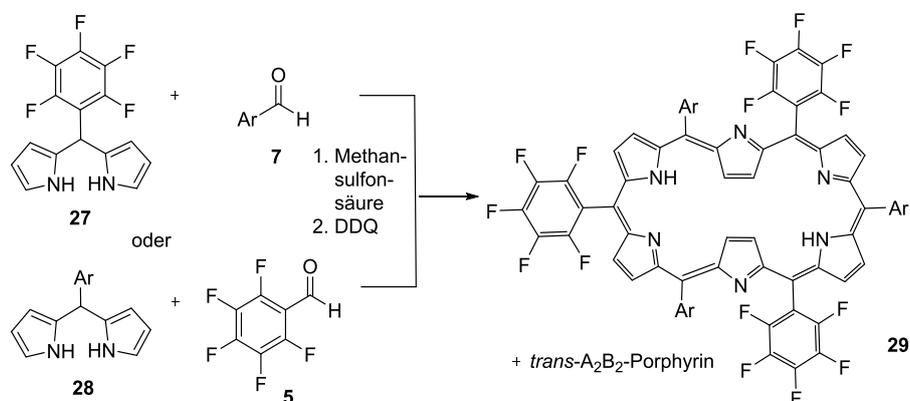
Das π -System der Corrole ist deutlich elektronenreicher als das der Porphyrine, wodurch sich diese leichter zersetzen. Mit seinen elektronenziehenden Substituenten ist das PFP-Corrol das stabilste Corrol überhaupt.^[119] Die meisten (spektroskopischen) Untersuchungen wurden daher an diesem durchgeführt.^[123,148] Allerdings gibt es auch Untersuchungen, die zeigen, dass selbst dieses stabile Corrol sich zersetzt, wenn es in Lösung unter dem Einfluss von Licht stehen gelassen wird.^[149]

Obwohl durch die Verwendung von Fluor die Stabilität des Corrols erhöht wird, wurden diese bisher nur als Pentafluorphenylrest in der *meso*-Position zur Stabilisierung eingesetzt.^[72b,90] Durch die höhere Acidität gegenüber Porphyrinen^[116] verläuft die Substitution mit Nucleophilen langsamer. Drain schlug daher NMP als Lösungsmittel für die Substitutionsreaktionen vor.^[34b] Corrole wurden bisher mit Aminen^[150] und Alkoholen^[150a,151] in der *para*-Position des PFP-Substituenten funktionalisiert. *Para*-Thio-Phenyl-substituierte Corrole sind rar.^[34b,150a] Drain^[34b] untersuchte die Thio-Substitution am PFP-Corrol. Er stellte fest, dass diese Reaktion mehr Äquivalente bei gleichzeitig längerer Reaktionszeit benötigt und eine geringere Ausbeute im Vergleich zum Porphyrin liefert. Außerdem erhielt er nicht das zu erwartende statistische Gemisch von unterschiedlich substituierten Corrolen. Er schlussfolgerte, dass das *para*-Fluoratom in der 10-Position nicht so reaktiv ist, wie in der 5- und 15-Position. Während Drain *et al.*^[34b] die Substitutionsreaktionen an der freien Base durchführten, verwendeten Schoefberger *et al.*^[150] ein Bismuth(III)-Corrol. Nach der Funktionalisierung entfernten sie das Metall und konnten so hohe Ausbeuten mono-, bis- und trissubstituierter Corrole bei Raumtemperatur und kurzer Reaktionszeit erhalten.

c) Hexaphyrine

Hexaphyrine können an der *meso*-Position (Pentafluorphenylrest) als auch an der *beta*-Position fluoriert sein.^[134] Die Arbeitsgruppe um Cavaleiro stellte 1999 erstmalig die Synthese des PFP-Hexaphyrins vor.^[136b] Auch hier zeigte sich, dass entsprechende nicht-fluorierte Analoga wenig stabil

sind. 2003 zeigte die Arbeitsgruppe um Osuka die Synthese von A_3B_3 -Hexapyrinen ausgehend von einem Dipyrran und einem Aldehyd (Schema 29).^[35h] Dabei kann die fluoriierte Komponente sowohl das Dipyrran, als auch der Aldehyd sein.



Schema 29. Synthese von A_3B_3 -Hexapyrinen.^[35h]

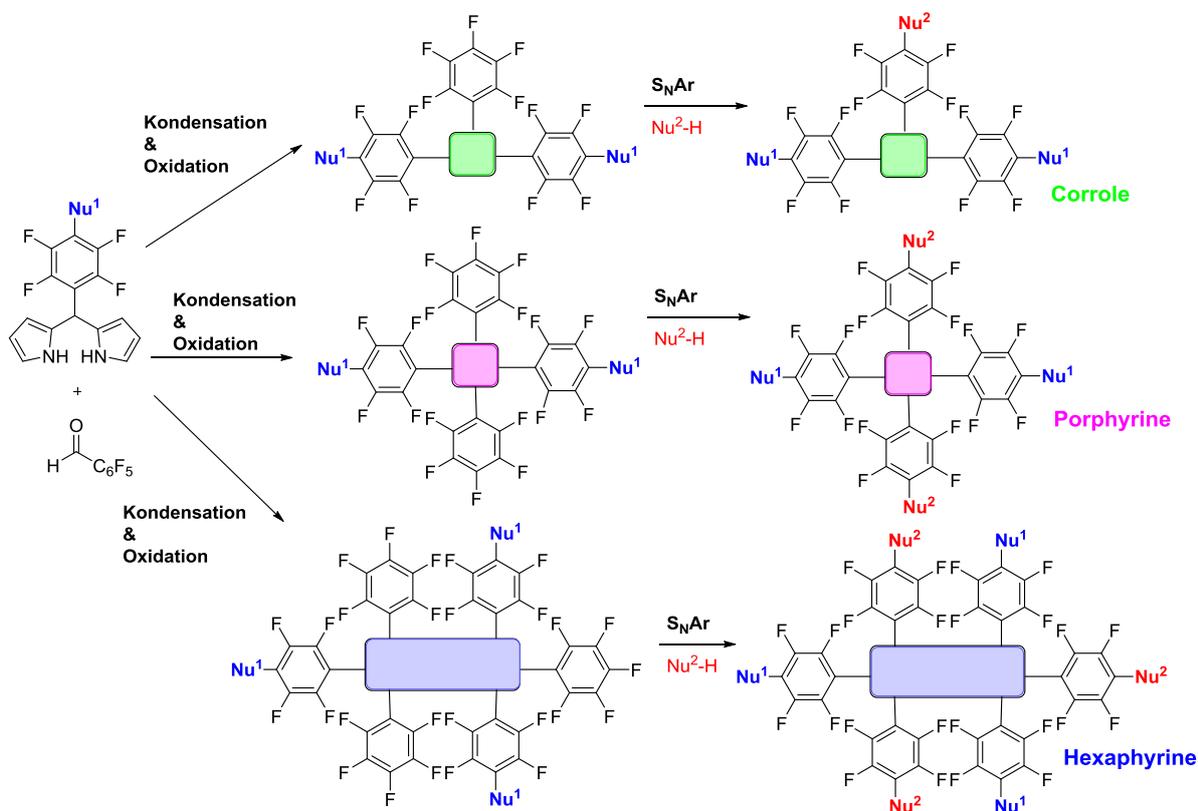
Die nucleophile Substitution des [26]Hexaphyrins mit Alkoholen^[152] und Aminen^[152b,153] ist literaturbekannt. Interessanterweise entsteht bei der Substitution mit Aminen das [28]Hexaphyrin, wogegen bei der Substitution mit Alkoholen das [26]Hexaphyrin entsteht.

2.1.1.7 Zielsetzung

Ziel dieses Teils der war die Erarbeitung eines Konzepts zur Darstellung von multifunktionalisierten Porphyrinoiden, insbesondere von Corrolen, Porphyrinen und Hexaphyrinen, die durch einen amphiphilen Charakter als potentielle Kandidaten für eine Anwendung in der PDT infrage kommen könnten.

Zur Darstellung der Porphyrinoide sollte auf das Dipyrran, einen wichtigen Baustein in der Porphyrinoidsynthese, zurückgegriffen werden. Dieser sollte zunächst mit Nucleophilen vorfunktionalisiert werden, um dann mit einem PFP-Aldehyd Kondensations- und Oxidationsreaktionen einzugehen, um so partiell funktionalisierte Porphyrinoide darzustellen. Das so vorhandene freie *para*-Fluoratom am PFP-Substituierten bietet die Möglichkeit weitere (verschiedene) Nucleophile einzuführen (Schema 30).

Ausgewählte Porphyrine sollten dann in Zelltests auf ihre Photo- und Dunkeltoxizität untersucht werden.



Schema 30. Schematische Darstellung der Zielsetzung.

In der Literatur sind viele Beispiele für die nucleophile Substitution an Corrolen und Porphyrinen beschrieben worden. Auch ist die Verwendung von Dipyrranen zur Darstellung dieser Porphyrinoide nicht ungewöhnlich. Bisher unbekannt ist die Verwendung von substituierten Dipyrranen zur Synthese von Porphyrinoiden. Hexaphyrine sind im Gegensatz zu Porphyrinen weniger erforscht, so dass auf diesem Gebiet deutlich weniger Funktionalisierungsmöglichkeiten bekannt sind.

Im Hinblick auf eine Anwendung als PS sind besonders amphiphile Moleküle erstrebenswert. Durch die schrittweise Einführung von unterschiedlichen Nucleophilen können die hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften der Makrozyklen besonders gut eingestellt werden.

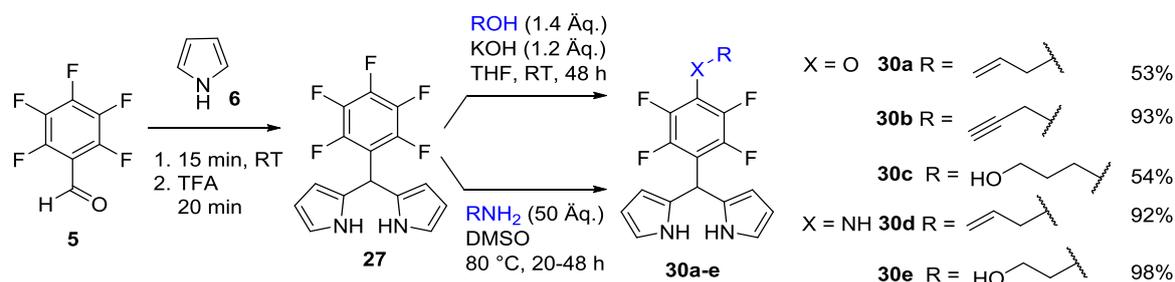
Bereits in einer vorangegangenen Masterarbeit^[154] konnte gezeigt werden, dass Amino-substituierte Dipyrrane zur Darstellung von Corrolen verwendet werden können. Dieses sollte nun auch auf Alkoxy-substituierte Dipyrrane sowie auf die Darstellung von Porphyrinen und Hexaphyrinen erweitert werden.

2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Dipyrrane sind wichtige Bausteine für die Darstellung von Porphyrinoiden. Die Substitution des PFP-Dipyrrans mit Alkoholen ist bereits literaturbekannt.^[1a] Bisher waren Amino-substituierte Dipyrrane nicht literaturbekannt und wurden im Rahmen von internen Masterarbeiten dargestellt.^[1b,154]

2.1.2.1 Darstellung von funktionalisierten Dipyrranen

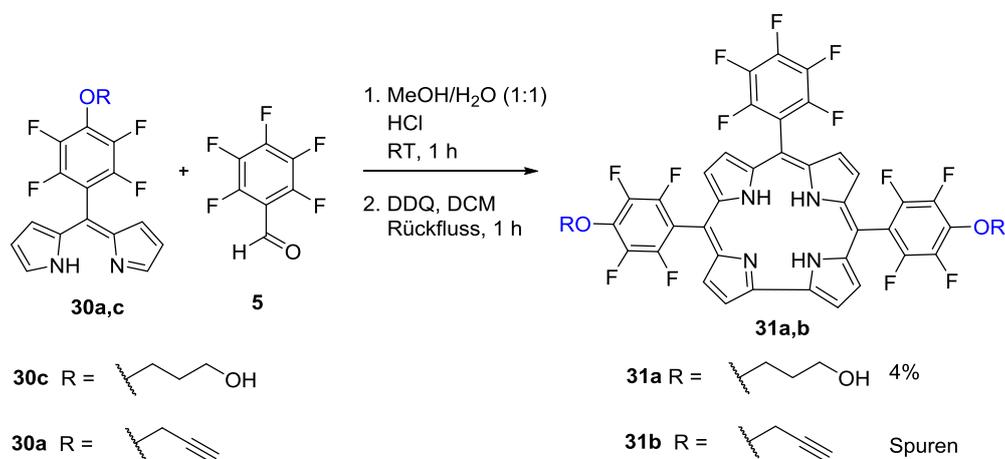
Das PFP-Dipyrran **27** wurde nach einer Vorschrift von Lindsey^[39] ausgehend von Pyrrol **6** und Pentafluorbenzaldehyd **5** dargestellt. Dieser Baustein wurde dann in einer S_NAr -Reaktion mit Alkoholen^[1a] oder Aminen^[1b,154] umgesetzt (Schema 31).



Schema 31. Synthese von funktionalisierten Dipyrranen **30a-e**.

2.1.2.2 Darstellung von Corrolen aus funktionalisierten Dipyrranen

In der oben erwähnten Masterarbeit^[154] wurden bereits Amino-funktionalisierte Dipyrrane zu Corrolen umgesetzt. Dies sollte nun auch auf Alkoxy-substituierte Dipyrrane angewendet werden. Nach einer Vorschrift von Gryko *et al.*^[128] wurden vorfunktionalisierte Dipyrrane **30a,c** mit PFP-Aldehyd **5** in einer Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation zu *trans*-A₂B-Corrolen **31a,b** umgesetzt (Schema 32). Die Ausbeuten der entsprechenden Produkte waren gering.



Schema 32. Darstellung von *trans*-A₂B-Corrolen **30a,b** aus Alkoxy-substituierten Dipyrranen **30a,c**.

Die Corrolsynthese nach Gryko ist von vielen Faktoren, wie Lösungsmittel und Säurekonzentration, abhängig. Generell basiert diese darauf, dass das Bilan in dem Lösungsmittelgemisch ausfällt und anschließend oxidiert wird. Ein möglicher Grund für die geringe Ausbeute könnte die gute Löslichkeit des Bilans sein, so dass dieses nur in geringen Mengen ausgefallen ist. Durch Veränderungen der MeOH/H₂O-Verhältnisses könnte dieses umgangen werden.

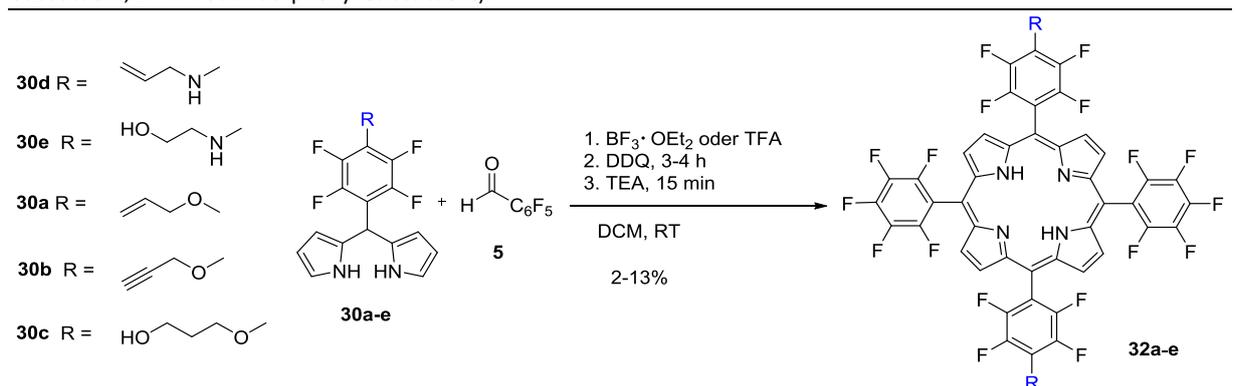
Aufgrund der geringen Ausbeute der Corrole wurden anschließende Funktionalisierungen als nicht sinnvoll erachtet.

2.1.2.3 Darstellung von Porphyrinen aus funktionalisierten Dipyrranen

Die funktionalisierten Dipyrrane **30a-e** wurden ebenfalls für die Synthese von *trans*-A₂B₂-Porphyrinen **32a-e** verwendet (Tabelle 2). Für die Kondensationsreaktion wurde Pentafluorbenzaldehyd **5** verwendet, da dieses ein freies *para*-Fluoratom in das System bringt, welches wiederum funktionalisiert werden kann. Durch *Scrambling* entstanden neben dem gewünschten Produkt auch andere Porphyrine, wie das A₃B-Porphyrin. In zwei Fällen (Tabelle 2, Eintrag 1,5) war die Ausbeute eines *Scrambling*-Produktes (das AB₃-Porphyrin) höher als das eigentlich gewünschte Produkt. Bei der Verwendung Amino-substituierter Dipyrrane **30d,e** wurde lediglich ein untrennbares Isomerengemisch von *cis*- und *trans*-Porphyrinen isoliert (Tabelle 2, Eintrag 1,3).

Das Ausmaß des *Scramblings* hängt hauptsächlich vom *meso*-Substituenten und dem eingesetzten Katalysator ab.^[35i,38a,104] Bekannte Katalysatoren in der Porphyrinsynthese sind TFA und BF₃·OEt₂. Bei der Synthese von A₄-Porphyrinen stellte sich heraus, dass für elektronenziehende Aldehyde wie Pentafluorbenzaldehyd die Verwendung von BF₃·OEt₂ bessere Ausbeuten liefert.^[104] Arunkumar *et. al.*^[105] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Substituenten auf die Ausbeute des A₂B₂-Porphyrins. Dabei stellten sie fest, dass bei der Verwendung von Pentafluorbenzaldehyd, TFA die besseren Ausbeuten liefert und kein *Scrambling* auftritt. Wird dagegen PFP-Dipyrran mit BF₃·OEt₂ umgesetzt, entsteht kein *trans*-A₂B₂-Porphyrin (Schema 23).

Um die Anzahl an *Scrambling*-Produkten gering zu halten und gleichzeitig die Ausbeute des gewünschten A₂B₂-Porphyrins zu erhöhen, wurde in zwei Fällen auch TFA als Katalystor anstelle des gängigen BF₃·OEt₂ eingesetzt (Tabelle 2, Eintrag 2,4). In beiden Fällen wurden keine *Scrambling*-Produkte isoliert, jedoch erhöhte sich die Ausbeute nur gering oder veränderte sich nicht. Das A₂B₂-Porphyrin **32a,b** wurde allerdings als reines *trans*-Produkt isoliert.

Tabelle 2. Kondensationsreaktionen funktionalisierter Dipyrrane **30a-e** zu *trans*-A₂B₂-Porphyrinen **32a-e** (A = PFP-Substituent, B = R-Tetrafluorphenyl-Substituent).

Eintrag	R	Säure	Produkt (A ₂ B ₂)	A ₂ B ₂ [%]	A ₄ [%]	A ₃ B [%]	AB ₃ [%]	B ₄ [%]
1		BF ₃ ·OEt ₂	32a'	6 ^a	–	–	18	2
2		TFA	32a	8	–	<1	–	–
3		BF ₃ ·OEt ₂	32b'	3 ^a	4	–	–	–
4		TFA	32b	2	–	–	–	–
5		BF ₃ ·OEt ₂	32c	2	–	2	12	4
6		BF ₃ ·OEt ₂	32d	13	2	7	5	–
7		BF ₃ ·OEt ₂	32e	12	–	Spuren	–	–

^a Isomergemisch der *cis*- und *trans*-Produkte.

Die unterschiedlichen Substitutionsmuster (A₂B₂ oder A₄ etc.) lassen sich anhand ihrer Integrale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmen und unterscheiden. Die chemische Verschiebung ist dabei nahezu gleich. Bestätigung erfolgt im ESI-Spektrum, welches den entsprechenden Molpeak liefert.

Die ¹H-NMR-Spektren der Porphyrine sind geprägt vom Ringstromeffekt. Die inneren NH-Protonen erscheinen im Hochfeld (ca. -3 ppm), die äußeren *beta*-Protonen dagegen im Tieffeld (8-9 ppm).

Das Vorhandensein eines Isomergemisches ist anhand der Signale für die *beta*-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Je nach Symmetrie des Porphyrins erscheinen die *beta*-Protonen als vier Dublett von Dubletts oder als zwei Dublett von Dubletts. Oft ist es allerdings der Fall, dass die Signale zusammenfallen wie beim Porphyrin **32c** (Abbildung 22). Beim Porphyrin **32a'** sind allerdings zwei Signale mit einer „Schulter“ zu erkennen. Diese stammt aus einer Überlagerung der *beta*-Protonen des *cis*- und des *trans*-Porphyrins.

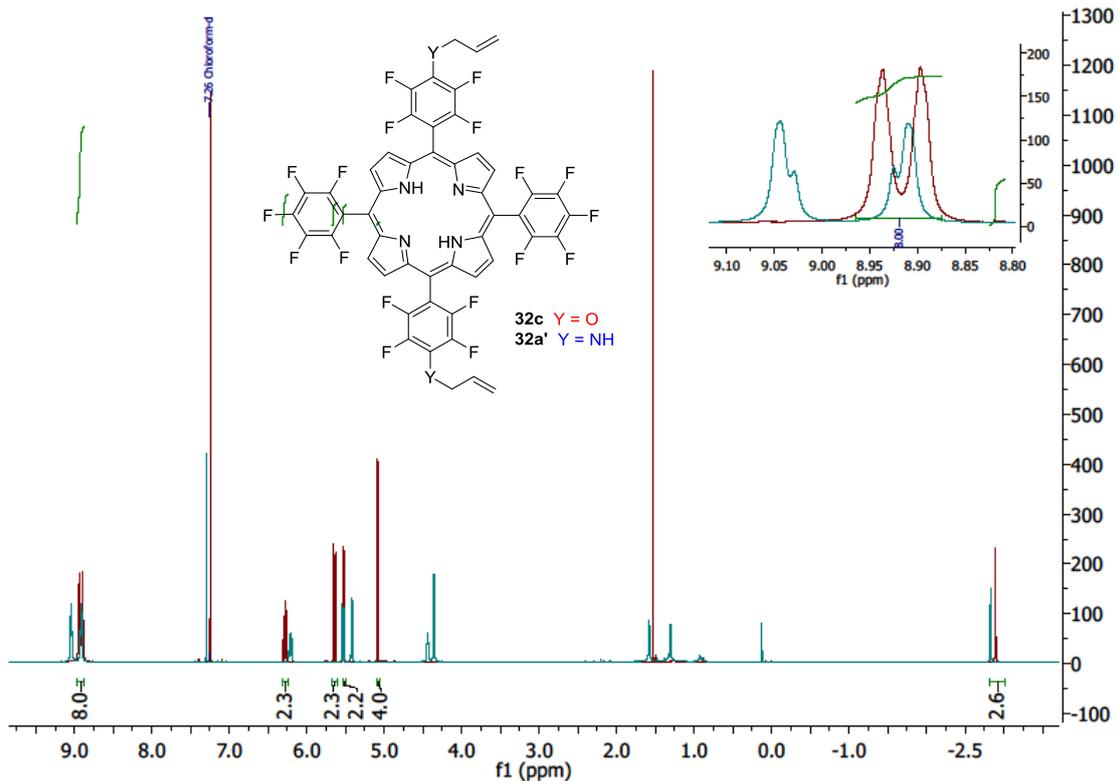


Abbildung 22. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (700 MHz, CDCl_3) der Porphyrine **32c** (rot) und **32a'** (blau).

Die *trans*- A_2B_2 -Porphyrine **32a,b** und **32d,e** wurden anschließend mit Aminen und Alkoholen umgesetzt, um so Porphyrine mit zwei unterschiedlichen Substituenten zu erhalten (Tabelle 3).

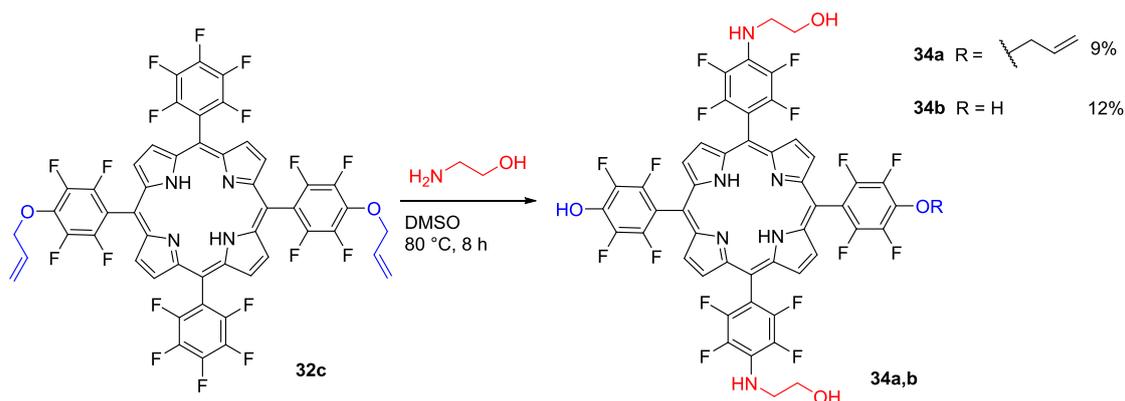
Bei der Umsetzung des Alkoxy-substituierten Porphyrins **32d** mit Aminen (Tabelle 3, Eintrag 4,5) wurde teilweise eine Abspaltung des Alkoxy-Substituenten beobachtet, was zur Bildung einer Hydroxygruppe führte. Initiiert wird diese Umlagerung vermutlich durch die Anwesenheit einer Base, sowie hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten, ähnlich wie für die Umwandlung von Propargylethern in Alkoxyallene beschrieben.^[155]

Tabelle 3. Synthese multifunktionalisierter *trans*-A₂B₂-Porphyrine **33a-i**.

Eintrag	R ¹	R ²	Bedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
1			THF, KOH RT, 4 d	33a	60
2			THF, KOH RT, 24 h	33b	35
3			DMSO, 80 °C, 4 h	33c	7
4			DMSO, 80 °C, 4 h	33d	11 ^a
5			DMSO 80 °C, 4 h	33e	21 ^a
6			DMSO 80 °C, 2 h	33f	63
7			DMSO 80 °C, 8 h	33g	31
8			DMSO 80 °C, 4 h	33h	30
9			DMSO 80 °C, 6 h	33i	57

^a Teilweise wurde die Abspaltung des Propargyloxy-Substituenten beobachtet.

Die Abspaltung eines Alkylrestes wurde auch beim Porphyrin **32c** beobachtet. Die Reaktionszeiten waren in diesem Fall länger, so dass das isolierte Produkt **34** teilweise keine Allyloxygruppe mehr trug (Schema 33). Dementsprechend spielt die Reaktionszeit eine große Rolle und es muss abgeschätzt werden, ob die Substitution des Amins bereits vollständig ist oder die Abspaltung des Alkylrestes bereits eingesetzt hat. Das Herabsetzen der Reaktionstemperatur führt zu längeren Reaktionszeiten und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Abspaltung dennoch stattfindet bzw. unvollständige Substitutionen stattfinden. Auch eine Verringerung der Äquivalente des Amins führt zu längeren Reaktionszeiten und unvollständigen Substitutionen.



Schema 33. Umsetzung des Allyloxy-substituierten Porphyrins **32c** mit Aminoethanol.

In Abbildung 23 ist die Soret-Bande einiger ausgewählter substituierter Porphyrine (**33d**, **32b**, **33h**) im Vergleich zum PFP-Porphyrin **25** dargestellt. Die Substitution der *para*-Position des Tetrafluorphenylrestes hat nur eine geringe Auswirkung auf die Soret-Bande des Porphyrins. Ein Unterschied zwischen einem (**32b**) und zwei Substituenten (**33d**, **33h**) ist nicht zu beobachten.

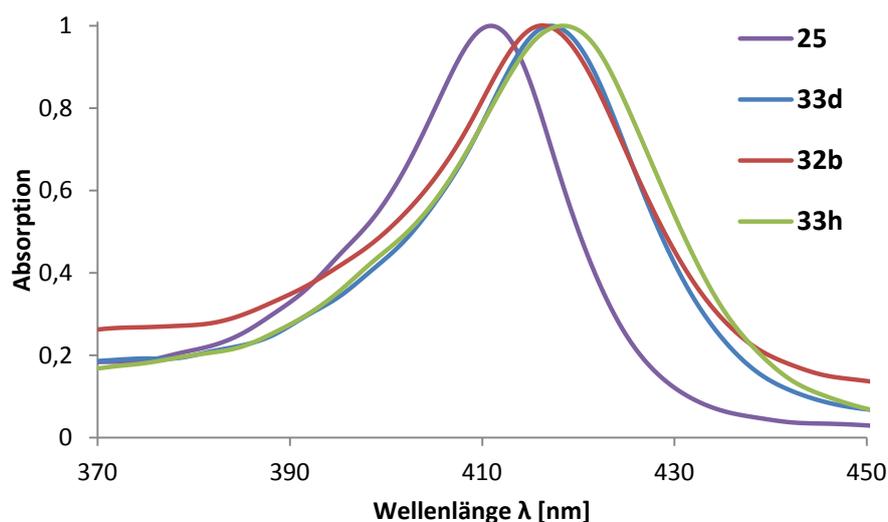
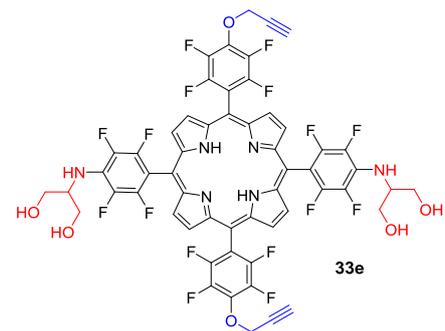
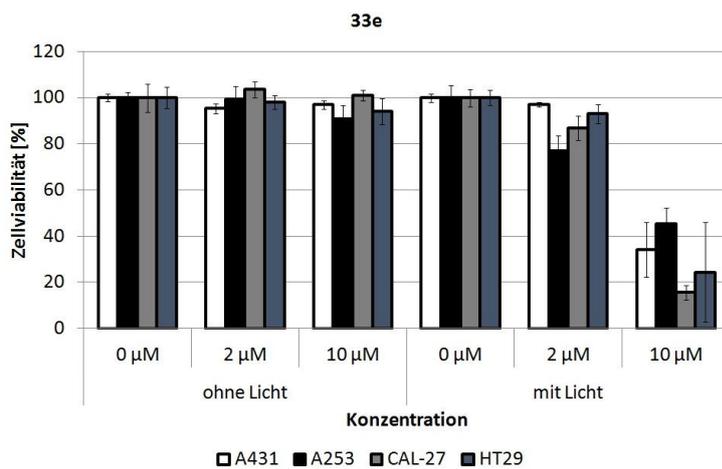
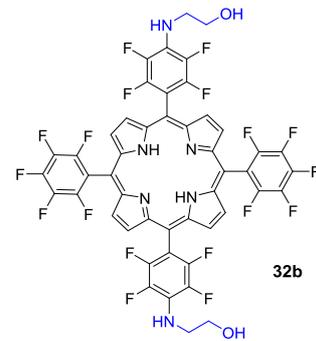
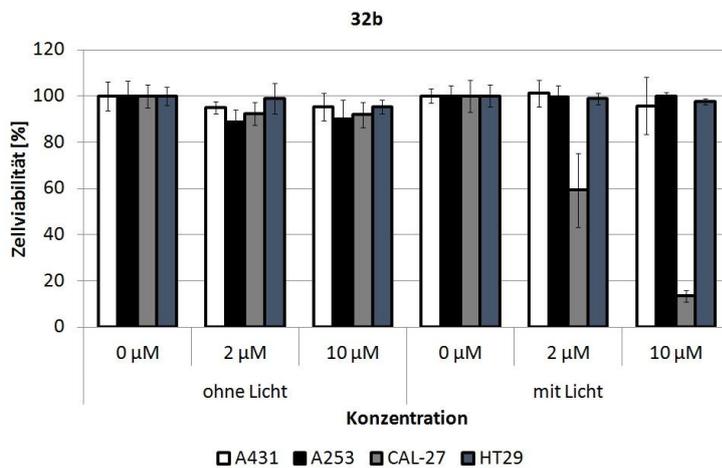


Abbildung 23. Normalisierte Absorptionsspektren des PFP-Porphyrins **25**, eines mono-substituierten Porphyrins **32b** und zwei bis-substituierter Porphyrine **33d**, **33h**.

Einige ausgewählte Porphyrine **32b**, **33e**, **33h** und **33i** wurden in Zelltests auf ihre Photo- und Dunkeltoxizität hin untersucht.^[156] Die Zelltests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt (Abbildung 24). Um die Möglichkeit zu haben die Porphyrine in der PDT anzuwenden, sind unter anderem Tetrapyrrole mit amphiphilen Eigenschaften erstrebenswert, da diese eine gute Membrangängigkeit besitzen.^[27] Um den Effekt der Substituenten auf die Toxizität in Zellen zu zeigen, wurden Porphyrine mit hydrophoberen (**32b**) und hydrophileren (**33e**, **33h**, **33i**) Resten getestet. Alle getesteten Porphyrine zeigen keine bzw. nur eine sehr geringe Dunkeltoxizität. Das Porphyrin **32b** zeigt in Anwesenheit von Licht bei allen Konzentrationen nur eine sehr geringe

Toxizität. Ausnahme bildet die Zelllinie CAL-27, die mit steigender Konzentration eine erhöhte Toxizität zeigt. Die Porphyrine **33e**, **33h** und **33i** zeigen bei allen vier Zelllinien eine deutliche Phototoxizität bei 10 μM . Vergleicht man die Ergebnisse (10 μmol) der Toxizität in Anwesenheit von Licht des Porphyrins **33e** mit **33h**, einem Porphyrin mit mehr Hydroxygruppen relativ zu **33e**, dann zeigt das Tetrapyrrol **33e** ein höheres Zellsterben. Betrachtet man die Ergebnisse (10 μM) von **33e** mit **33i**, dann zeigt die Verbindung **33i** die bessere Toxizität. Obwohl **33h** und **33i** die gleiche Summenformel haben, unterscheidet sich das Zellsterben zugunsten von **33i**. Anhand dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass die Anzahl der Substituenten am Porphyrin einen Einfluss auf die Phototoxizität besitzen. Dabei ist nicht nur die Anzahl bestimmter Gruppen (z. B. Hydroxygruppen) entscheidend, sondern auch der Aufbau des Substituenten selbst (2-Amino-1,3-propandiol vs. 3-Amino-1,2-propandiol).



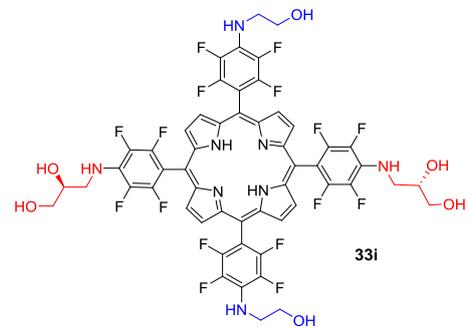
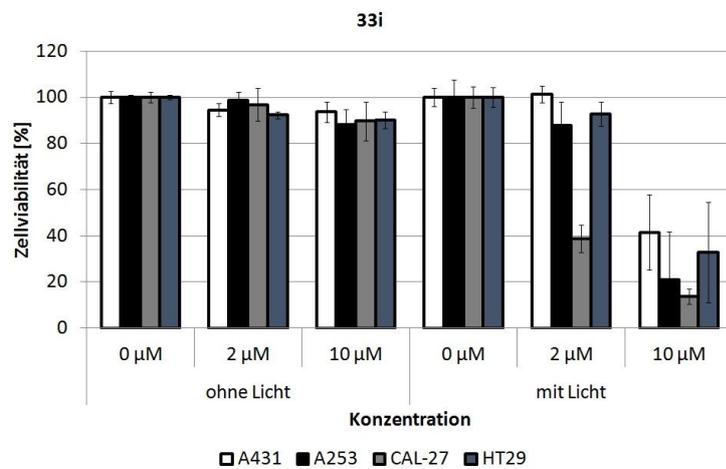
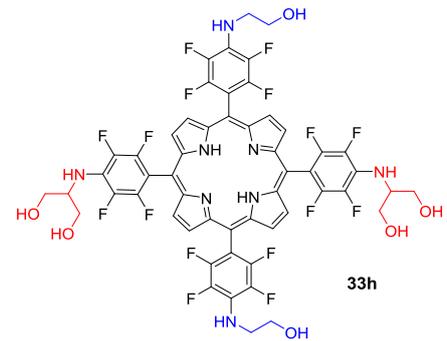
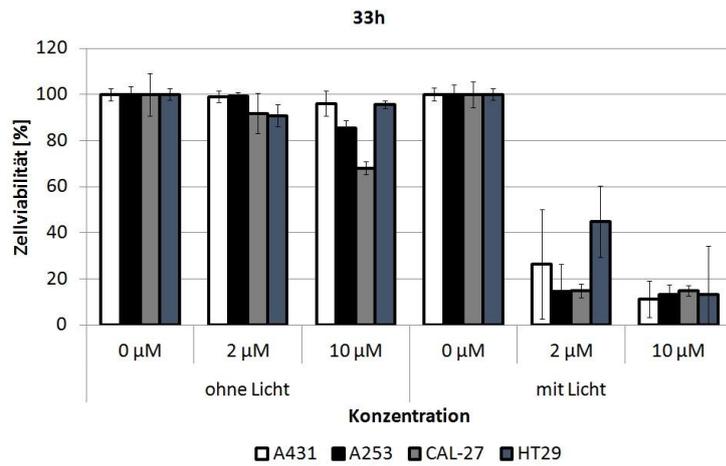


Abbildung 24. Zelltests ausgewählter Porphyrine.

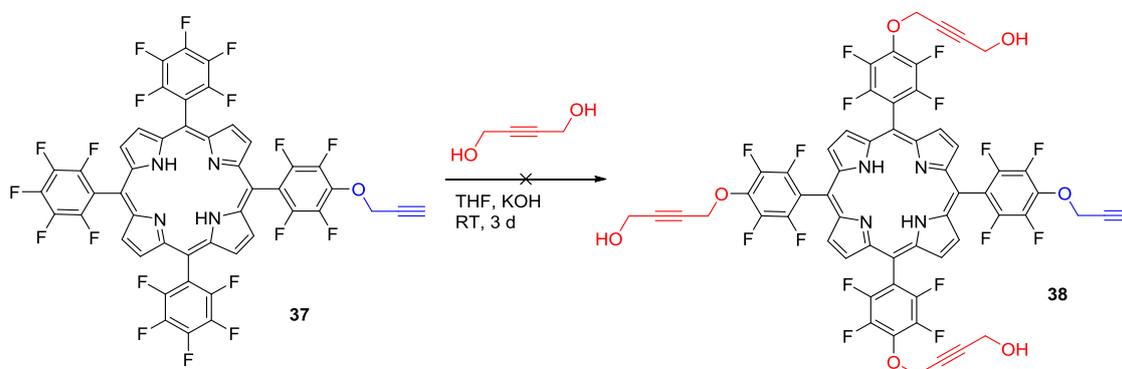
Auch die durch *Scrambling* entstandenen AB₃-Porphyrine **35a,b** wurden mit Aminen oder Alkoholen umgesetzt (Tabelle 4). Die Ausbeuten der entsprechenden Produkte **36a-f** sind gut. Lediglich die Umsetzung mit dem 1,3-Butandiol ergab nur Spuren des gewünschten Produktes **36f** (Tabelle 4, Eintrag 6). Bei der Umsetzung des Allyl-amino-substituierten Porphyrins **36a** mit Aminoethanol wurde erneut eine Abspaltung des Alkylsubstituenten beobachtet (Tabelle 4, Eintrag 2).

Tabelle 4. Umsetzung der A₃B-Porphyrinen **35a,b,c** mit Nucleophilen.

Eintrag	R ¹	R ²	Bedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
1			DMSO 80 °C, 4 h	36a	53
2			THF, KOH RT, 3 d	36b	63 ^a
3			THF, KOH RT, 4 d	36c	43 ^b
4			THF, KOH RT, 3 d	36d	34
5			THF, KOH RT, 4 d	36e	43
6			THF, KOH RT, 2 d	36f	–

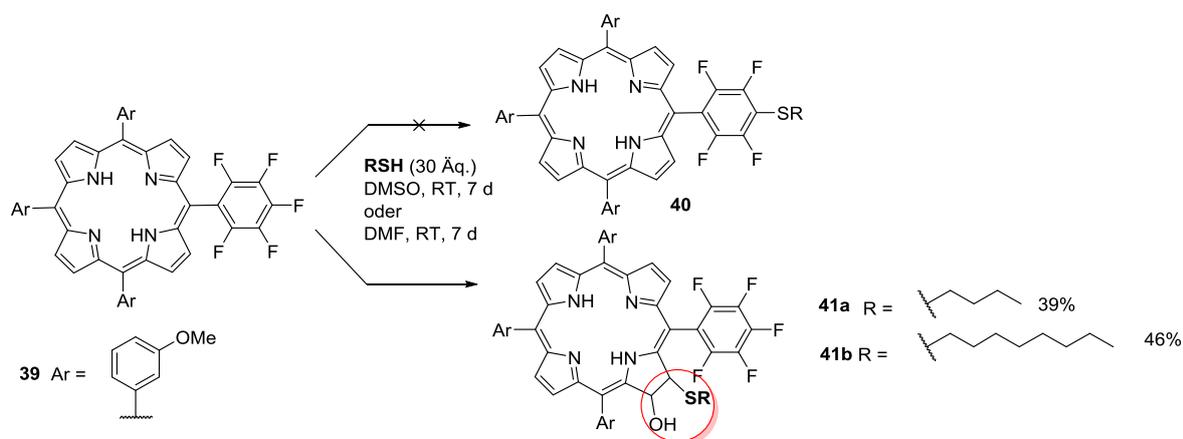
^a Als Nebenprodukt wurde ein Porphyrin mit R² = OH in 24% Ausbeute isoliert. ^b Das Edukt wurde in 26% Ausbeute isoliert.

Bei der Umsetzung eines A₃B-Porphyrins **37** mit einem Diol wurden das gewünschte Produkt **38** nicht erhalten (Schema 34). Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war immer noch Edukt im Dünnschichtchromatogramm zu erkennen, so dass weiteres KOH (4 Äq.) sowie Diol (4 Äq.) hinzugegeben. Nach weiteren 24 Stunden zeigte sich keine Änderung, so dass die Reaktion abgebrochen wurde.

**Schema 34.** Umsetzung eines A₃B-Porphyrins **37** mit 2-Butin-1,3-diol.

2.1.2.4 Umsetzung von Porphyrinen mit Thiolen

In der vorliegenden Arbeit wurden Porphyrine bisher nur mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt. Die Substitution mit Thiolen ist ebenso bekannt.^[72b] Um das Feld der S_NAr zu erweitern, wurde zunächst ein AB_3 -Porphyrin **39** mit einem einzigen PFP-Substituenten dargestellt und dieses mit Thiolen in DMF oder DMSO umgesetzt (Schema 35). Dabei wurde die Anzahl der verwendeten Äquivalente schrittweise erhöht, da nur eine langsame Reaktion des Eduktes beobachtet wurde. Nach einer Reaktionszeit von einer Woche wurde die Reaktion abgebrochen, da sich keine weitere Umsetzung des Startmaterials zeigte.



Schema 35. Umsetzung eines A_3B -Porphyrins **39** mit Thiolen.

Bei der Umsetzung des Porphyrins **39** mit einem Thiol wurde nicht das gewünschte *para*-Phenyl-substituierte Produkt **40** erhalten. Dabei war es unerheblich, welches Lösungsmittel verwendet wurde, da in beiden Fällen das gleiche Produkt isoliert wurde. Hinweise im 1H - sowie im ^{19}F -NMR-Spektrum lassen die Vermutung zu, dass bei der Reaktion ein Chlorin **41a,b** gebildet wurde. Diese aromatischen Tetrapyrrole zeichnen sich durch eine reduzierte Doppelbindung aus (Schema 14). Ursprünglich wurden *beta*-Hydroxy-substituierte Chlorine ausgehend von Porphyrinen mithilfe von Osmiumtetroxid dargestellt. Mittlerweile gibt es mehr Möglichkeiten diese auch Osmium-frei darzustellen.^[15,89d]

Anstelle der erwarteten zwei Signale für das Porphyrin **40** im ^{19}F -NMR-Spektrum mit einem Verhältnis von 1:1 sind fünf Signale mit einem Verhältnis von 1:1:1:1:1 sichtbar (Abbildung 25). Die Integration und die Anzahl an Signalen schließt eine *para*-Phenyl-Substitution aus. Stattdessen kann man von einer Substitution an der *beta*-Position des Grundgerüsts ausgehen, die dazu führt, dass die chemische Umgebung jedes Fluoratoms variiert. Eine genauere Zuordnung der beiden linken Signale (-133 ppm und -139 ppm) ist nicht eindeutig. Die Umgebung der *meta*-Fluoratome ist so ähnlich, dass die Signale beinahe zusammenfallen.

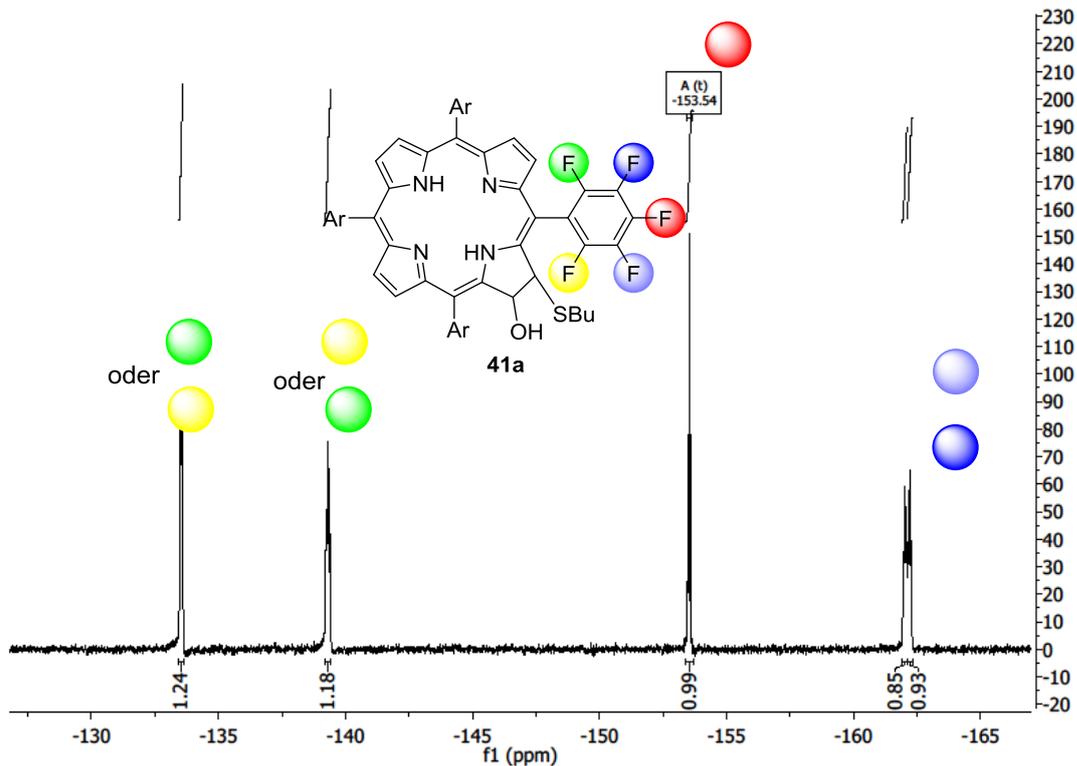


Abbildung 25. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des Produktes der Umsetzung des A_3B -Porphyrins mit Butanthiol. Die Signale für die *ortho*-Position sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Hinweise auf die Bildung eines Chlorins gibt auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 26). Das Signal für die inneren NH-Protonen eines Porphyrins liegt bei ca. -3 ppm. Bei einem Chlorin (hier das Temoporfin) und der Verbindung **41a** tritt das Signal bei ca. -1 ppm^[89d] auf. Weiterhin sind nur sechs Protonen, anstelle der acht Protonen, für die *beta*-Position sichtbar. Folglich hat eine Substitution an der *beta*-Position stattgefunden. Die Zuordnung der Signale ist nicht eindeutig.

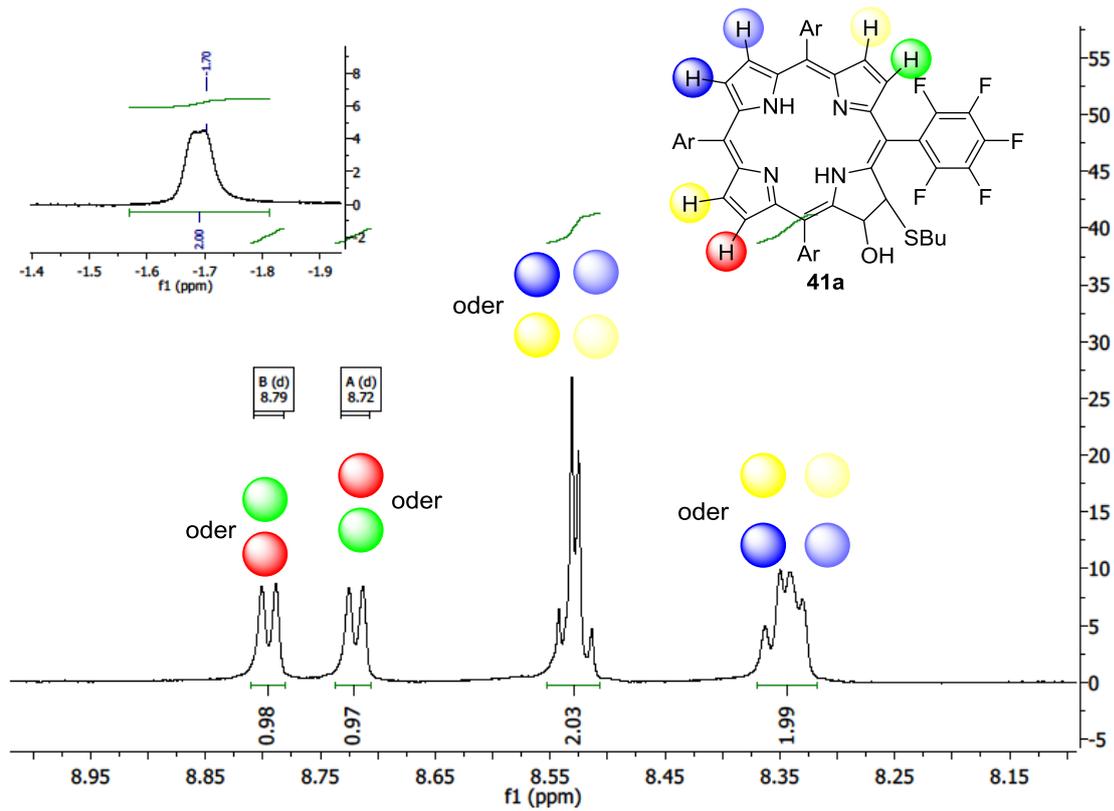


Abbildung 26. Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, CDCl_3) des Produktes **41a**.

Im ESI-Spektrum zeigt der Molpeak das Molekulargewicht (plus eines Protons) des vermuteten Chlorins **41a**. (Abbildung 27).

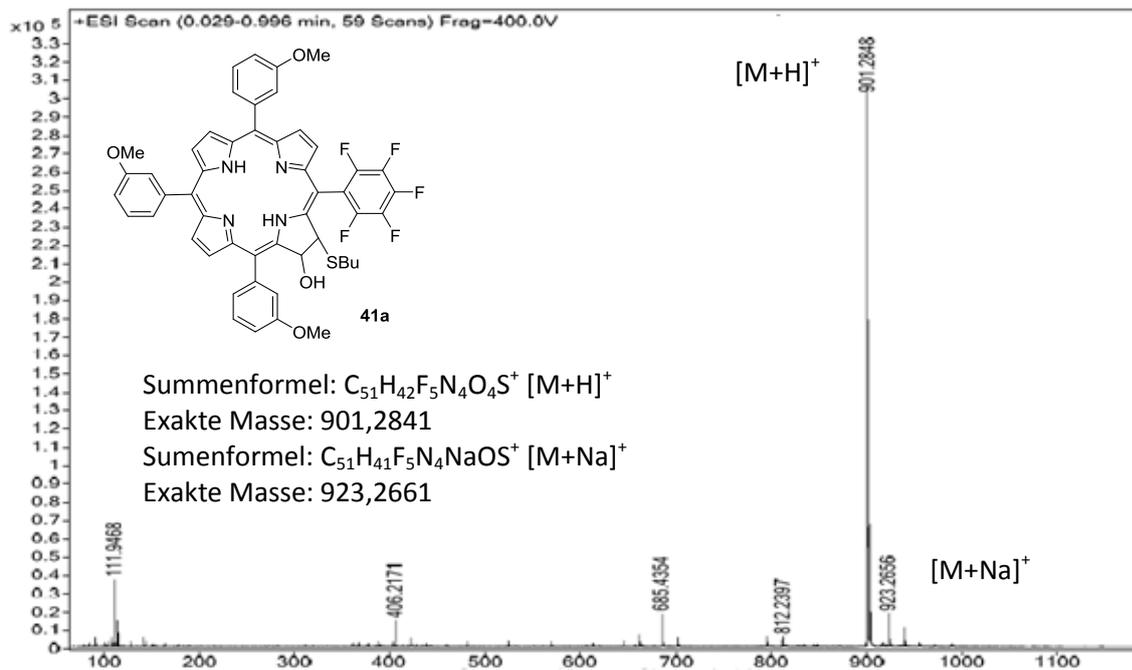


Abbildung 27. ESI-Spektrum des Chlorins **41a**.

Weitere Hinweise auf eine Chlorin-Struktur gibt auch das Absorptionsspektrum (Abbildung 28). Neben dem Porphyrin **39** wurde auch das Absorptionsspektrum von Temoporfin, einem Chlorin, sowie der unbekanntem Verbindung **41a** aufgenommen. Porphyrine lassen sich von Chlorinen anhand ihrer Q-Banden unterscheiden. Während die Q-Banden beim Porphyrin mit zunehmender Wellenlänge immer schwächer werden, zeigt das Chlorin bei ca. 650 nm eine starke Bande.^[15] Diese starke Bande zeigt auch die unbekanntem Verbindung **41a**, wodurch ein zusätzliches Indiz vorhanden ist, dass es sich bei der Verbindung **41a** um ein Chlorin handelt.

Das Temoporfin wurde als Vergleichssubstanz freundlicherweise von der biolitec research GmbH zur Verfügung gestellt.

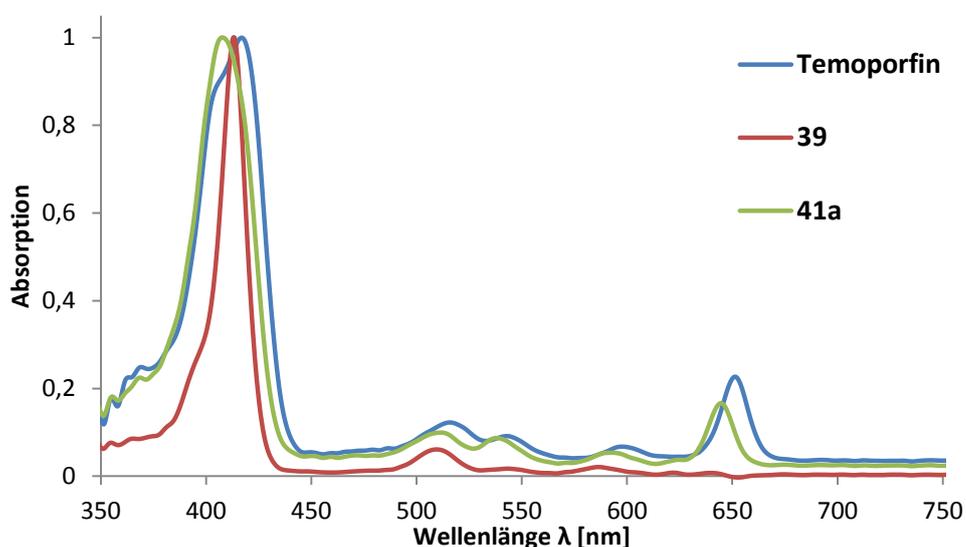
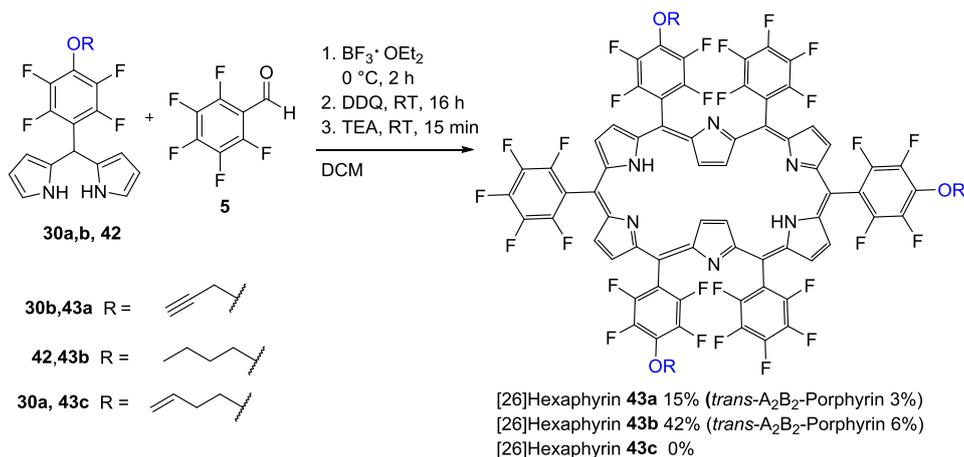


Abbildung 28. (Normalisierte) Absorptionsspektren in Aceton des Porphyrins **39**, Temoporfin und des Chlorins **41a**.

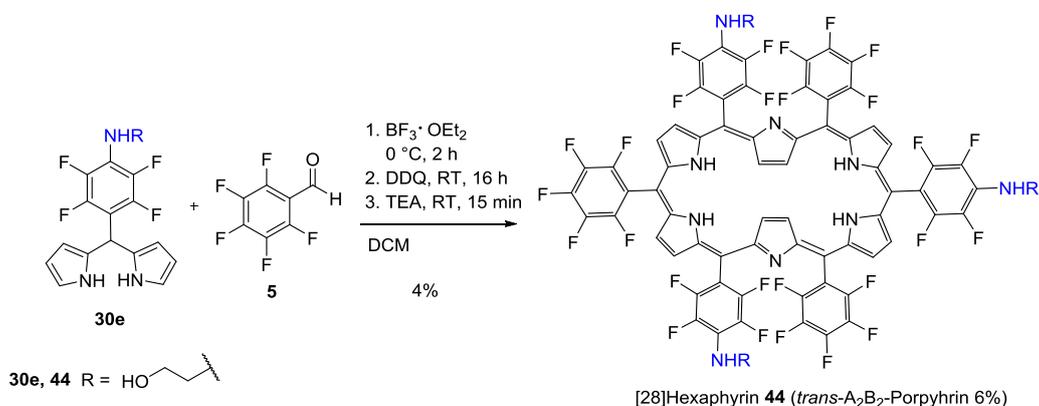
2.1.2.5 Darstellung von Hexaphyrinen

Zur Darstellung von Hexaphyrinen wurden zunächst Alkoxy-substituierte Dipyrane **30a,b** und **42**^[1a] mit PFP-Aldehyd **5** umgesetzt. Nach einer Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation wurden die [26]Hexaphyrine **43a,b** isoliert (Schema 36). Das Allyloxy-substituierte Dipyran **30a** ergab kein Hexaphyrin **43c**. Als Nebenprodukt wurden die entsprechenden *trans*-A₂B₂-Porphyrine gebildet. In der Literatur ist bisher nur bekannt, dass sich Alkohole an das [26]Hexakis-(PFP)-Hexaphyrin **26** substituieren lassen.^[152b]



Schema 36. Die Umsetzung von Alkoxy-substituierten Dipyranen führt zur Bildung von [26]Hexaphyrinen.

In einer analogen Reaktion wurde ein Amino-substituiertes Dipyrromethan **30e** mit PFP-Aldehyd **5** zum [28]Hexaphyrin **44** umgesetzt (Schema 37). In der Literatur ist bekannt, dass bei der Umsetzung des [26]Hexaphyrins mit Aminen das [28]Hexaphyrin gebildet wird.^[152b] Damit scheint der Amino-Substituent eine maßgebliche Rolle für die Bildung des [28]Hexaphyrins zu spielen. Dabei ist es unerheblich, ob der Aminosubstituent bereits präsent ist (vorfunktionalisiert) oder nachträglich eingeführt wird (Postfunktionalisierung). Vermutlich bewirkt der Amino-Substituent eine Reduktion zum [28]Hexaphyrin.



Schema 37. Die Umsetzung des Amino-substituierten Dipyrromethans **30e** führt zur Darstellung des [28]Hexaphyrins **44**.

Die alternierende Position des PFP-Substituenten und des Tetrafluorphenyl-Substituenten kann anhand eines ¹⁹F-NMR-Spektrums gezeigt werden (Abbildung 29). Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand eines Vergleichs zum ¹⁹F-NMR-Spektrum des Hexakis-(PFP)-Hexaphyrins **26**.^[157] Für die *ortho*-Fluoratome sind jeweils vier Signale mit einem Integral von vier oder zwei Fluoratomen zu erkennen. Wären die Positionen nicht alternierend, wäre die Anzahl der Signale geringer. Weiterhin sind zwei Signale mit einem Integral von eins und zwei für die *para*-Fluoratome sichtbar. Wäre das Hexakis-(PFP)-Hexaphyrin **26** stattdessen isoliert worden, wären die Integrale entsprechend höher. Keine

Signale für die *para*-Position wären dagegen bei einem vollständig substituierten Hexaphyrin sichtbar.

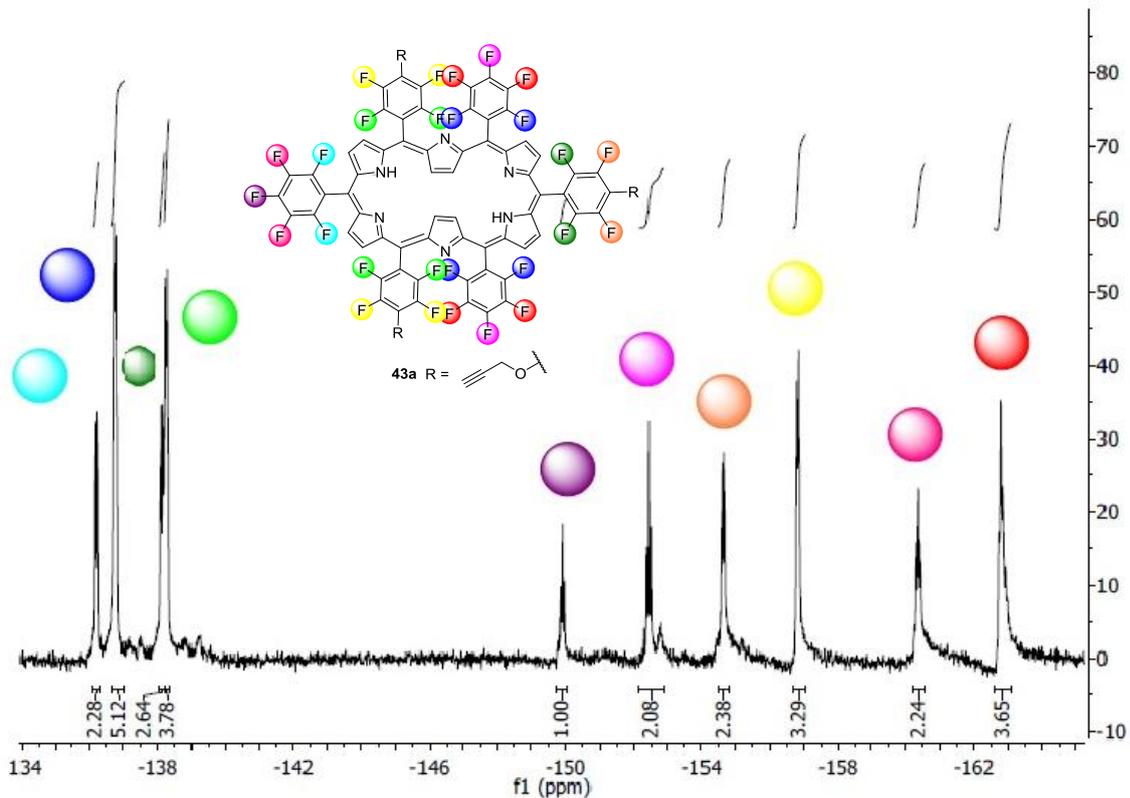


Abbildung 29. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des [26]Hexaphyrins **43a**.

Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen dem [26]Hexaphyrin (rot) und dem [28]Hexaphyrin (blau) (Abbildung 30). Für das [26]Hexaphyrin sind Signale bei -2.41 und -2.06 ppm für die inneren *beta*- und NH-Protonen zu erkennen. Weiterhin sind im Bereich von 9.00 bis 9.50 ppm vier scharfe Dubletts für die äußeren *beta*-Protonen zu erkennen. Das Signal für die inneren *beta*-Protonen des [28]Hexaphyrins erscheint nicht im negativen Bereich, sondern bei 2.56 ppm. Die äußeren *beta*-Protonen sind im Bereich von 7.70-8.00 ppm zu erkennen. Diese Verteilung der NMR-Signale entspricht der Literatur.^[136b,152b,157]

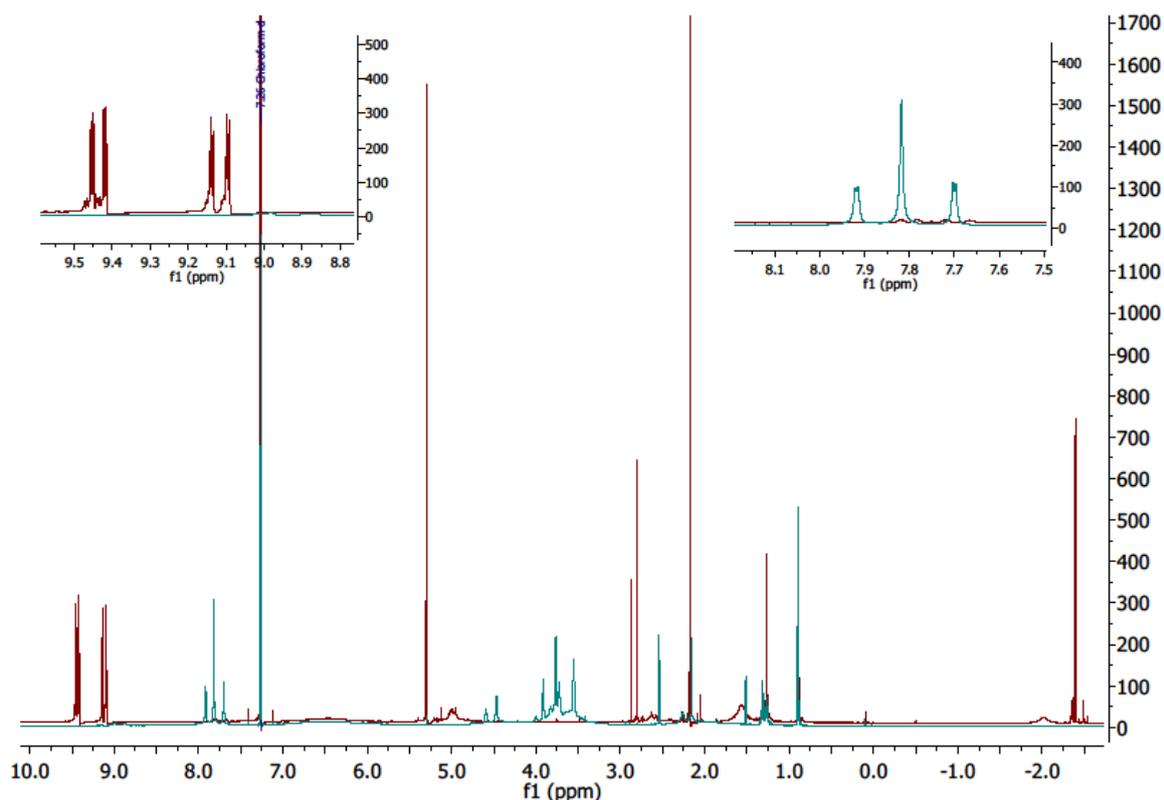


Abbildung 30. ¹H-NMR-Spektren (700 MHz, CDCl₃) des [26]- (rot) und [28]Hexaphyrins (blau).

Das [26]- und [28]Hexaphyrin lassen sich auch anhand der Absorptionsspektren unterscheiden. Das [26]Hexaphyrin zeigt eine Soret-Bande bei 560 nm und das [28]Hexaphyrin die Soret-Bande bei 600 nm (Abbildung 31). Weiterhin sind energieärmere Banden in einem Bereich von über 700 nm zu sehen, die den Q-Banden der Porphyrine entsprechen. In Abbildung 31 ist neben den Hexaphyrinen auch das Porphyrin **32d** abgebildet. Das vergrößerte π -System der Hexaphyrine und die geringere Lücke zwischen dem HOMO und dem LUMO führen zu einer bathochromen Verschiebung im Vergleich zum Porphyrin.^[133c]

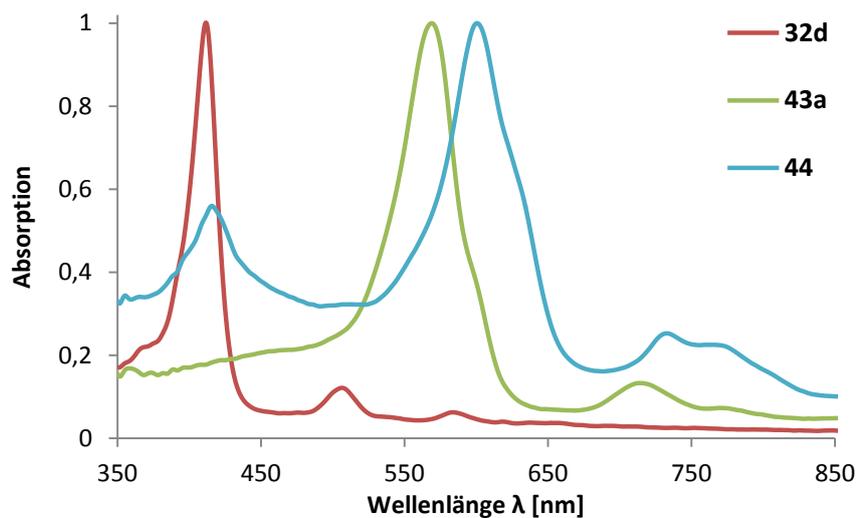
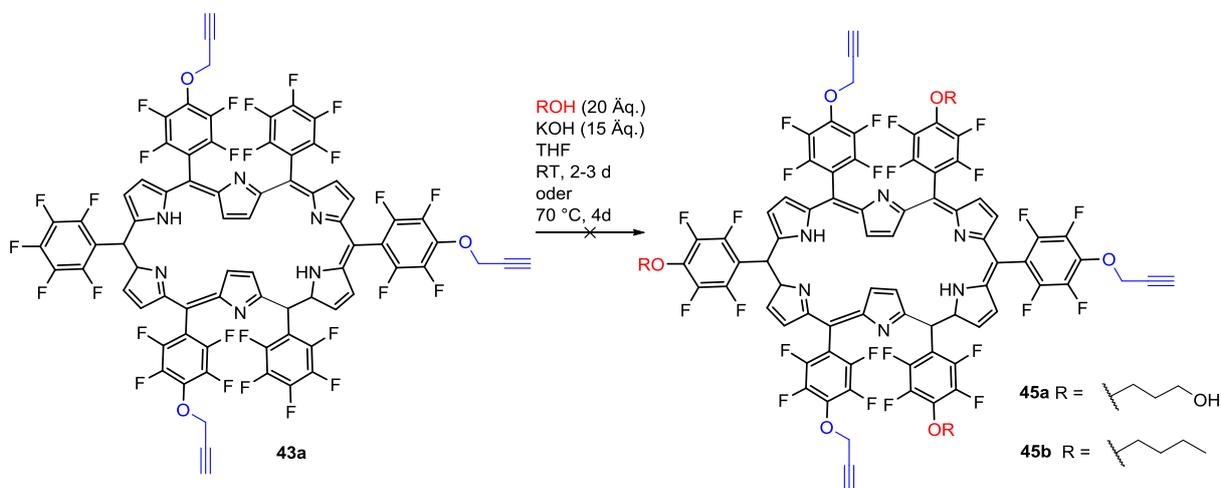


Abbildung 31. Normalisierte Absorptionsspektren in DCM des Porphyrins **32d** im Vergleich mit dem [26]Hexaphyrin **43a** und dem [28]Hexaphyrins **44**.

Analog zu den Porphyrinen wurde das dreifach Propargyloxy-substituierte Hexaphyrin **43a** mit Alkoholen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur umgesetzt (Schema 38). In keinem der beiden Fälle wurde das gewünschte Produkt **45a,b** erhalten, da keine Umsetzung des Startmaterials beobachtet wurde.



Schema 38. Umsetzung des dreifach Propargyloxy-substituierten Hexaphyrins **43a** mit Alkoholen.

2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionalisierung von Tetrapyrrolen ist eine wichtige Voraussetzung für deren Anwendungen. Für eine potentielle Verwendung in der PDT sind besonders amphiphile Verbindungen, d.h. eine Kombination aus hydrophilen und hydrophoben Substituenten, vielversprechend um eine Membranaffinität zu gewährleisten.^[158] Synthesemethoden zur Darstellung dieser Pyrrolysysteme sind lange bekannt. Jedoch besteht ein Interesse an der Weiterentwicklung der klassischen Kondensationsmethode, die zum einen eine Postmodifikation erlaubt oder den Einsatz von Startmaterialien, die die Einführung einer Vielzahl an funktionellen Gruppen erlauben.^[35f, 94a, 102]

Die PFP-Gruppe hat sich als gute Möglichkeit zur Einführung von Nucleophilen über eine S_NAr -Reaktion etabliert,^[33b, 34a, 72b, 90, 144, 152b] so dass Beispiele einer Postmodifikation bekannt sind.

Porphyrine lassen sich in einer Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation aus Aldehyden und Pyrrolen darstellen. Der Einsatz eines vorgefertigten Bausteins (Dipyrrans) ist auch bekannt.^[35f, 35j]

Die Funktionalisierung dieses Bausteins ist gerade dadurch attraktiv, da beispielsweise A_2B_2 -Porphyrine mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen dargestellt werden können.

In dem vorliegenden Teil der Arbeit wurde ein Konzept erarbeitet, dass die schrittweise Einführung von Nucleophilen in Porphyrinoiden zeigt, wodurch multifunktionalisierte Systeme entstehen. Anhand von Absorptionsspektren zeigte sich, dass die Funktionalisierung nahezu keinen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Porphyrinoide hat. Die unterschiedlichen Porphyrinoide jedoch besitzen charakteristische Absorptionsspektren (Abbildung 32).

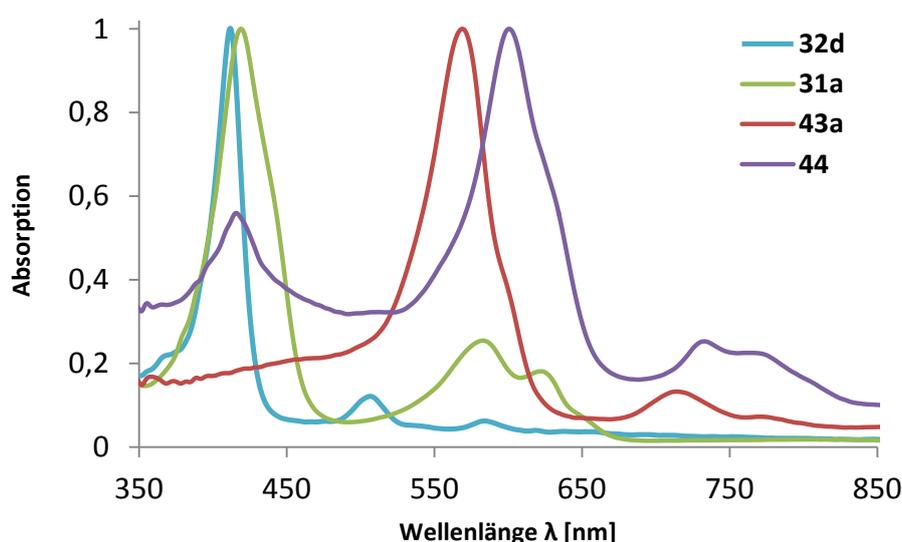
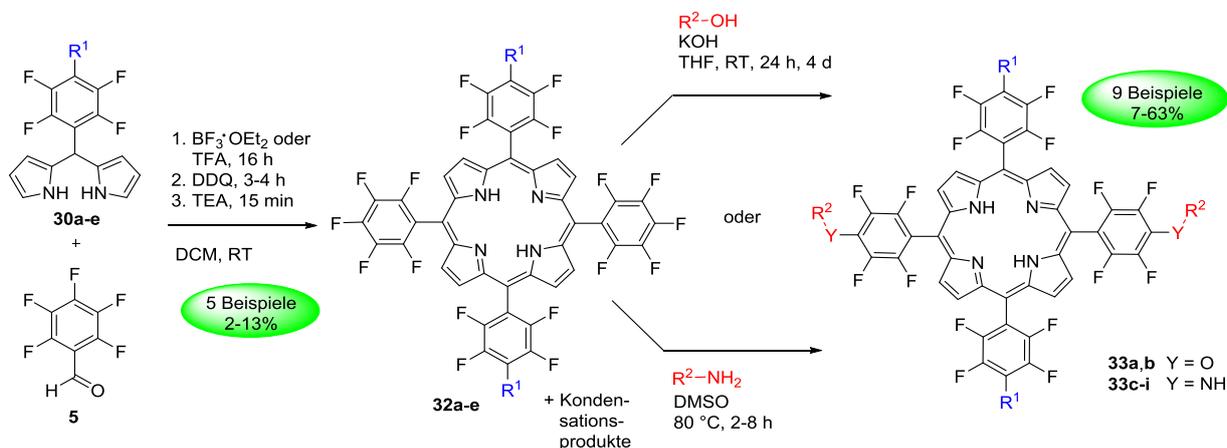


Abbildung 32. Vergleichendes (normalisiertes) Absorptionsspektrum in DCM synthetisierter Porphyrinoide [beispielhaft für die Verbindungen **32d** (Porphyrin), **31a** (Corrol), **43a** ([26]Hexaphyrin), **44** ([28]Hexaphyrin)].

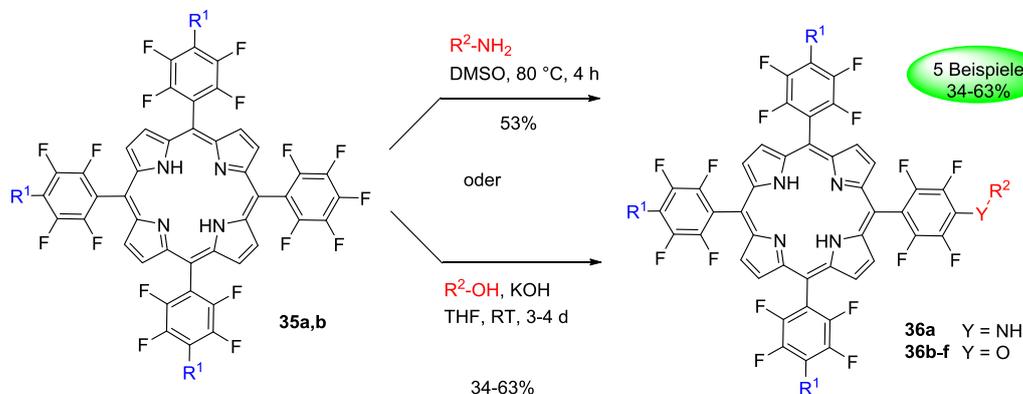
Um die Anwendbarkeit der vorfunktionalisierten Dipyrrane für die Porphyrinsynthese zu zeigen, wurden sowohl Amino- als auch Alkoxy-substituierte Dipyrrane^[1,154] mit PFP-Aldehyd in einer

Kondensationsreaktion mit anschließender Oxidation zu den entsprechenden Porphyrinen umgesetzt. Neben dem gewünschten *trans*-A₂B₂-Porphyrin wurden auch andere typische Kondensationsprodukte, wie das A₃B-Porphyrin gebildet und isoliert. Im nächsten Schritt wurden die freien *para*-Fluoratome der *trans*-A₂B₂-Porphyrine in einer S_NAr-Reaktion mit Aminen oder Alkoholen umgesetzt (Schema 39).



Schema 39. Darstellung von *trans*-A₂B₂-Porphyrinen und deren Funktionalisierung.

Auch das freie *para*-Fluoratom der durch *Scrambling* erhaltenen A₃B-Porphyrine wurde mit Aminen oder Alkoholen substituiert (Schema 40).

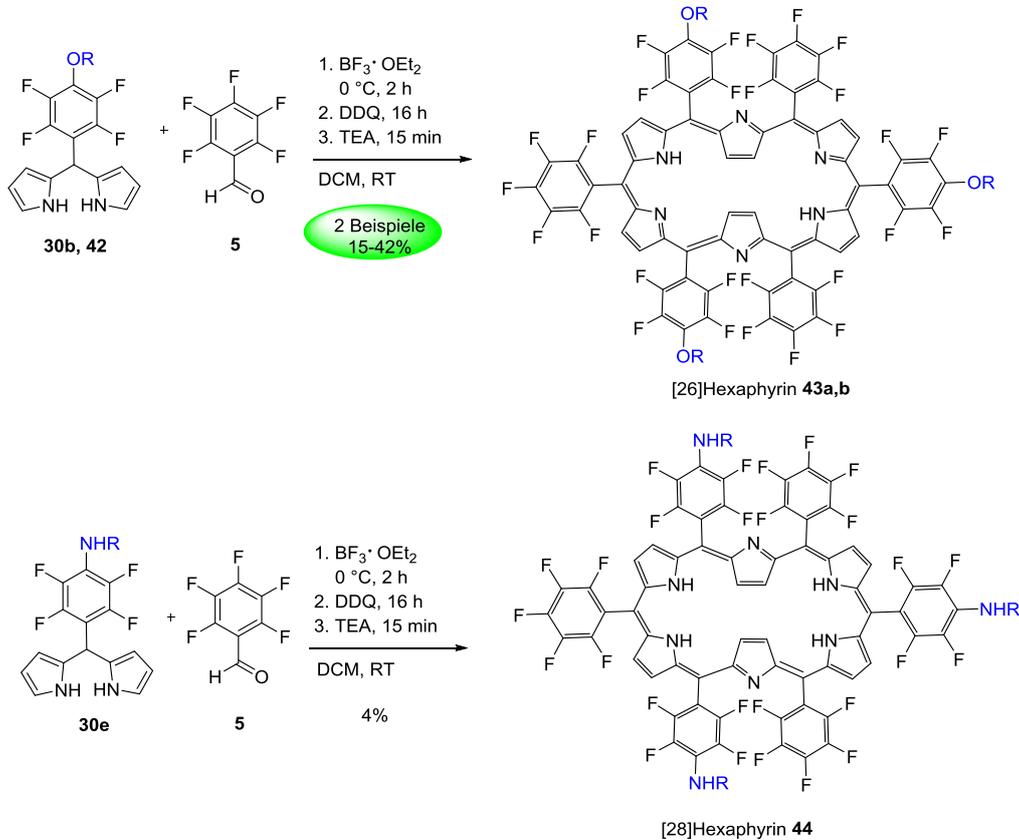


Schema 40. Funktionalisierung der A₃B-Porphyrine **35a,b**.

Auch die Darstellung von Corrolen aus funktionalisierten Dipyrranen gelang nur eingeschränkt.

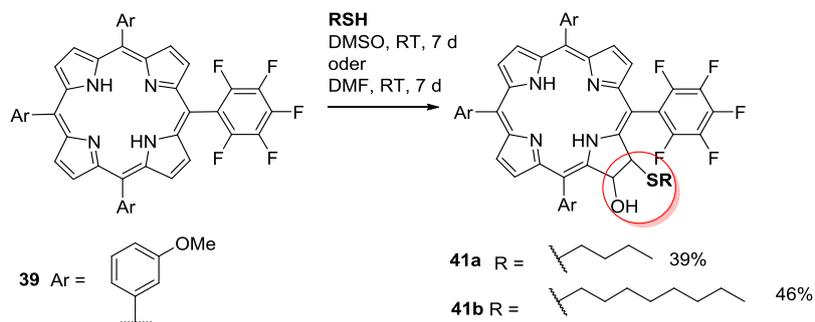
Nach der erfolgreichen Synthese von Porphyrinen wurde das Konzept auch auf expandierte Porphyrine, wie das Hexaphyrin übertragen (Schema 41). Dabei zeigte sich, dass bei der Umsetzung von Alkoxy-substituierten Dipyrranen das [26]Hexaphyrin und bei der Verwendung von Amino-substituierten Dipyrranen das [28]Hexaphyrin gebildet wird. Die alternierende Position der Fluoratome konnte anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrum eindeutig gezeigt werden. Die weitere

Struktursicherung erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ - und Absorptionsspektren. Weitere Funktionalisierungen dieser Hexaphyrine mit Alkoholen waren nicht erfolgreich.



Schema 41. Darstellung von Hexaphyrinen aus funktionalisierten Dipyrrenen.

Ein ausgewähltes Porphyrin wurde ferner mit Butan- und Octanthiol umgesetzt. Anstelle einer Substitution in der *para*-Position des PFP-Restes wurde hier interessanterweise ein Chlorin isoliert. Es wäre zu prüfen, ob diese Reaktion generell für die Synthese neuartiger Chlorine nutzbar ist.



Schema 42. Umsetzung des Porphyrins **39** mit Thiolen.

Abschließend wurden vier ausgewählte Porphyrine in Zelltests auf ihre Photo- und Dunkeltoxizität untersucht. Die Zelltests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt.

Keine der Verbindungen zeigte eine Dunkeltoxizität. Es zeigte sich, dass die Substituenten einen entscheidenden Beitrag zur Phototoxizität liefern. Das Porphyrin mit nur zwei Substituenten hatte dabei eine wesentlich geringere Phototoxizität, als die multifunktionalisierten Verbindungen.

Die Synthese von A₂B-Corrolen aus funktionalisierten Dipyrranen war nur bedingt erfolgreich. Durch Studien, die das richtige Verhältnis von H₂O und MeOH zeigen oder die richtige Konzentration an Säure besteht eine Möglichkeit auch diese aus funktionalisierten Dipyrranen darzustellen. Daher sind hier Untersuchungen zur Optimierung der Reaktion wünschenswert.

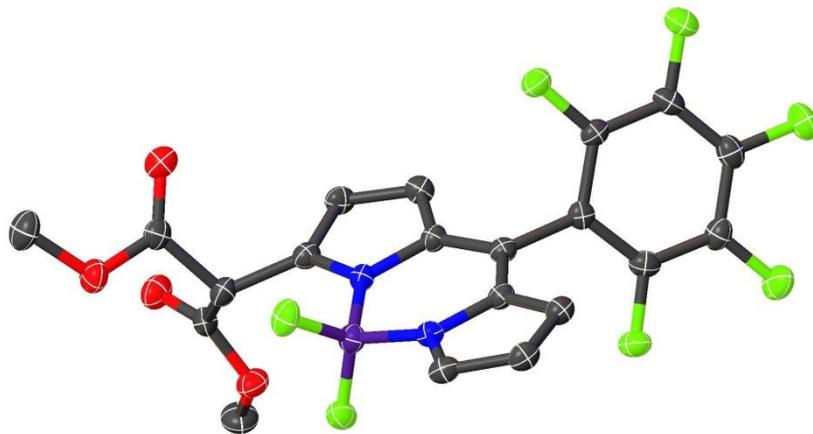
In der vorliegenden Arbeit gelang es auch A₃B₃-Hexaphyrine aus den substituierten Dipyrranen darzustellen. Weitere Funktionalisierungen gelangen zunächst nicht. Hier sind weitere Versuche unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen notwendig um so auch multifunktionalisierte expandierte Porphyrinoide darzustellen.

Die Ergebnisse der Zelltests sind gut. Jedoch muss der amphiphile Charakter der Porphyrine noch verbessert werden, um beispielsweise bereits bei geringen Konzentrationen eine Toxizität in Anwesenheit von Licht hervorzurufen. Weiterhin müsste die Produktion an Singulett-Sauerstoff gemessen werden, ob eine Anwendung in der PDT realisierbar wäre.

Bisher wurden Funktionalisierungen nur mit Aminen oder Alkoholen am Dipyrran betrachtet. Thiole als Nucleophil sind ebenso von Interesse und sollten in Zukunft in Betracht gezogen werden.

Teil 2:

Darstellung von *alpha*- und *para*-Phenyl- substituierten PFP-BODIPYs



2.2.1 Einleitung

BODIPYs (**BO**ron-**DIPY**rrromethene) oder 4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen sind Komplexe, deren Grundgerüst auf einem Dipyrin basiert, wobei die beiden Pyrrolstickstoffe eine BF_2 -Einheit komplexieren. Aufgrund ihrer tricyclischen Kohlenstoffstammverbindung werden sie als Borodiazaindacen beschrieben. Nach IUPAC unterscheidet sich die Nummerierung vom Dipyrin, jedoch bleiben die Bezeichnungen *meso*, *alpha* und *beta* gleich (Abbildung 33).^[159]

Die Molekülstruktur des unsubstituierten BODIPYs^[160] zeigt gleiche Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom auf beiden Seiten, welches für die Delokalisation der π -Elektronen spricht (Abbildung 33). Zudem ist das Grundgerüst nahezu planar, jedoch ist das Boratom aus der Ebene verdrängt. Obwohl das BODIPY die Hückel-Regel für Aromatizität formell nicht erfüllt, entsprechen die Eigenschaften dem eines aromatischen π -Systems, gerade auch die nahezu gegebene Planarität.^[161]

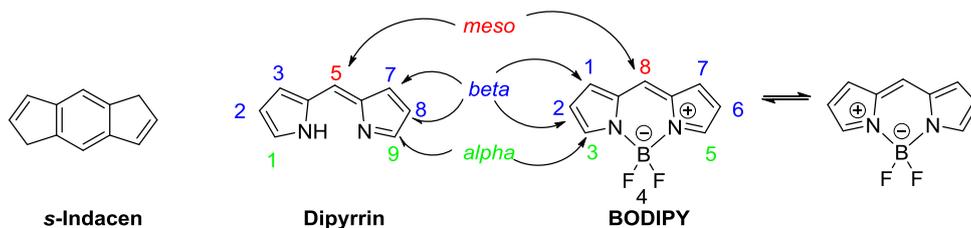


Abbildung 33. Struktur eines BODIPYs und Vergleich der IUPAC-Benennung mit einem Dipyrin.^[159]

BODIPYs finden in den letzten Jahren großes Interesse aufgrund ihrer optischen Eigenschaften,^[159,161,162] sowie durch die Möglichkeit sich an nahezu jeder Stelle, d. h. der *meso*-Position, den Pyrrolringen und der BF_2 -Einheit, funktionalisieren zu lassen (näheres dazu siehe unter Kapitel 2.2.1.3).

BODIPYs werden auch als PS für die PDT untersucht.^[26,52] Ihre Eigenschaften müssen dazu modifiziert werden, um (langlebige) Triplettzustände^[163] zu generieren, die wiederum für die Produktion von Singulett-Sauerstoff notwendig sind (siehe Kapitel 1.2). Eine Möglichkeit dazu ist die Substitution des BODIPY-Gerüsts mit Halogenatomen, welche das ISC verbessern (Schweratomeffekt; siehe auch Kapitel 2.2.1.3).^[26,52c,164] BODIPYs, an denen Metallkomplexe substituiert sind, können in der Theranostik eingesetzt werden.^[52b] Als Fluoreszenzfarbstoff^[165] werden BODIPYs zum Markieren von Proteinen, Peptiden und Aminosäuren verwendet.^[53,166] Durch den Einbau von ^{18}F -Atomen in BODIPYs können diese als „Radiotracer“ für die Positronenemissionstomographie (PET) verwendet werden.^[52b,167]

2.2.1.1 Eigenschaften

Das Absorptionsspektrum eines BODIPYs zeigt eine intensive Bande im Bereich von 470-530 nm, die auf den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ zurückzuführen ist. Teilweise sind schwächere Banden für den Übergang von $S_0 \rightarrow S_2$ im Bereich von 350 nm zu beobachten.^[161,162a,162b,162d] Es ist auch eine Schulter zu erkennen, die einem Schwingungsübergang zugeordnet werden kann.^[161] Mit seinem Absorptionsbereich liegt das BODIPY zwischen den Tetra- und Hexapyrrolen (Abbildung 34).

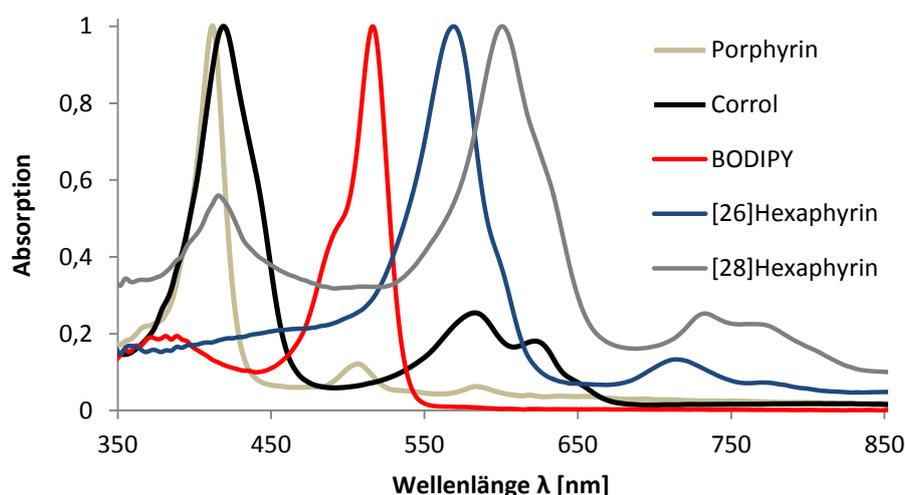


Abbildung 34. Normalisierte Absorptionsspektren eines BODIPYs in DCM im Vergleich zu den synthetisierten Porphyrinoiden **32d**, **31a**, **43a** und **44**.

Je nach Substitution zeigen BODIPYs teilweise eine ausgeprägte Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom verwendeten Lösungsmittel (Solvatochromie).^[162b,168] Nach dem Erreichen des angeregten Zustandes (S_1 oder S_2) zeigen BODIPYs eine starke Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand. Der S_2 -Zustand wird ausschließlich durch interne Konversion verlassen; aus diesem Niveau wird keine Fluoreszenz beobachtet.^[162a]

Durch die Verdrehung des *meso*-Aryl-Substituenten relativ zur Ebene des BODIPY-Grundgerüsts haben diese Substituenten nur einen geringen Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsspektrum. Veränderungen in der *alpha*-Position haben einen größeren Einfluss (Abbildung 35).^[162b,168a]

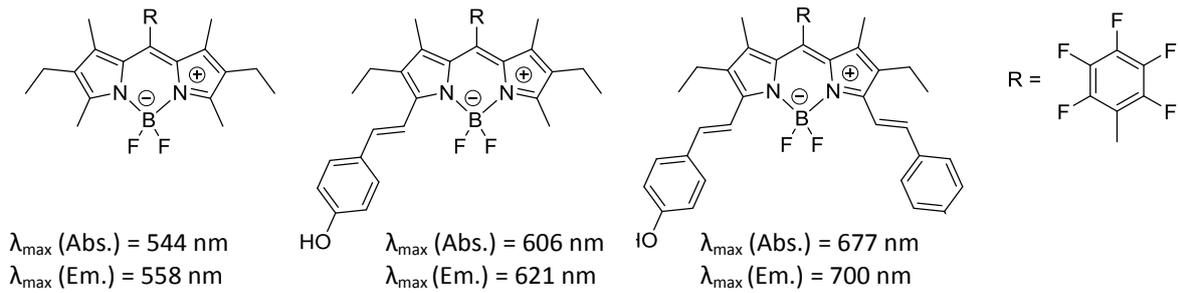


Abbildung 35. Abhängigkeit des Absorptions- und Emissionsmaximums vom *alpha*-Substituenten.^[168a] Die Anregungswellenlänge der Emission entspricht dem Absorptionsmaximum.

Eine weitere Verschiebung in Richtung des nahen IR-Bereichs wird mit sogenannten Aza-BODIPYs erreicht (Abbildung 36).^[26,166,169] Bei diesen ist das *meso*-Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt.

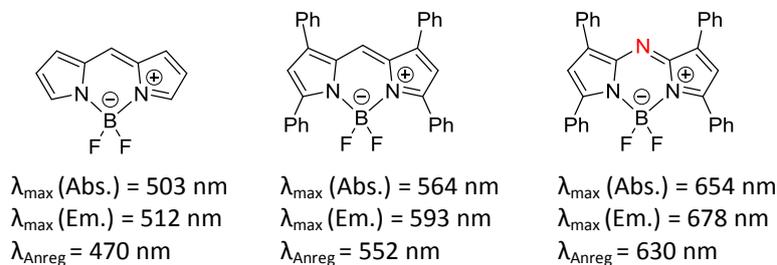
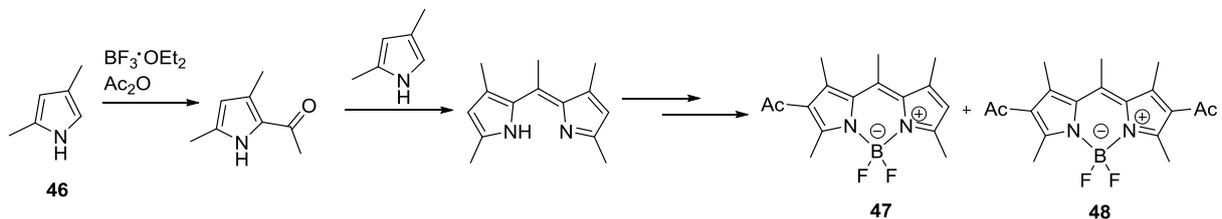


Abbildung 36. Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaxima durch Einführung eines Stickstoffatoms in die *meso*-Position. Die Daten des unsubstituierten BODIPYs sind aus Referenz [160b] entnommen. Die Daten des substituierten BODIPYs sind aus Referenz [170] entnommen. Die Daten des Aza-BODIPYs sind aus Referenz [171] entnommen.

2.2.1.2 Synthese

BODIPYs wurden 1968 erstmalig von Treibs und Kreuzer dargestellt. Bei der Acetylierung von 2,6-Dimethylpyrrol mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in siedendem Essigsäureanhydrid bildete sich der stark fluoreszierende BF_2 -Komplex **47** und **48** (Schema 43).^[172]

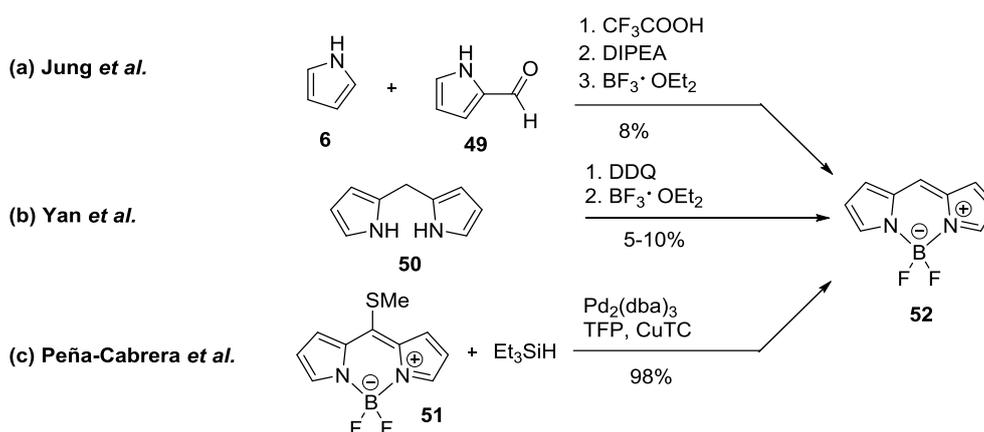


Schema 43. Erste BODIPY-Synthese nach Treibs und Kreuzer.^[172]

Die von Treibs und Kreuzer hergestellten Fluorophore trugen größtenteils einen Substituenten an jeder Position des Grundgerüsts. Die erste Synthese eines BODIPYs **52** ohne Substituenten wurde erst 2009 durch drei verschiedene Arbeitsgruppen publiziert (Schema 44).^[160,173]

Die späte Entwicklung der Synthese hängt vor allem damit zusammen, dass die Vorstufe, das unsubstituierte Dipyrin, instabil ist und sich oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt.^[174] Es gibt auch Berichte, nach denen sich das unsubstituierte Dipyrin erst oberhalb von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt, da oberhalb dieser Temperatur ein plötzlicher Verlust der Fluoreszenz beobachtet wird. Die geringe Stabilität ist auf das Fehlen von Substituenten zurückzuführen.^[160b]

Der Arbeitsgruppe um Jung^[160b] gelang die Darstellung des BODIPYs **52** über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion von Pyrrol **6** und 2-Formylpyrrol **49** mit anschließender Deprotonierung und Komplexierung (Schema 44 (a)). Nach mehrfacher chromatographischer Reinigung wurde das Produkt **52** in 8% Ausbeute erhalten. Yan *et al.*^[160a] oxidierten und komplexierten das erhaltene Dipyrin zunächst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bevor es am Rückfluss erhitzt wurde (Schema 44 (b)). Einen ganz anderen Weg schlugen Peña-Cabrera *et al.*^[173] ein, da sie von einem *meso*-Thiomethyl-substituierten BODIPY **51** ausgingen. In einer modifizierten Variante der Liebeskind-Srogl-Kreuzkupplung (siehe Kapitel 2.2.1.3), bei der sie die verwendete Boronsäure gegen Triethylsilan austauschten, wurde das unsubstituierte BODIPY **52** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 44 (c)).

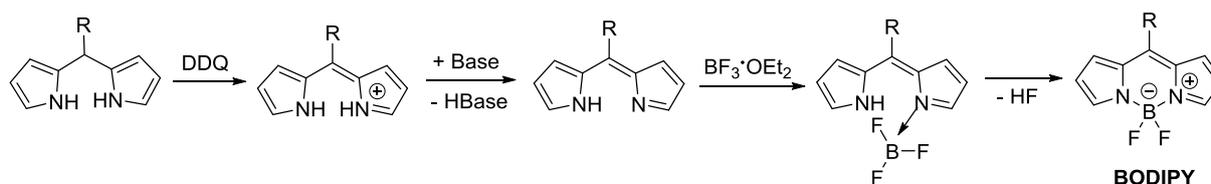


Schema 44. Darstellung des BODIPY-Grundgerüsts durch verschiedene Arbeitsgruppen.^[160,173] CuTC = Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat, TFP = Tri(2-furyl)phosphin, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ = Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (siehe auch Schema 47).

Es wird berichtet, dass das unsubstituierte BODIPY an der Luft stabil ist.^[173]

In der Literatur sind zahlreiche Zugangsmöglichkeiten zur Darstellung von BODIPYs bekannt.^[53b,159,162a]

Die klassische und heute hauptsächlich verwendete Syntheseroute beginnt mit einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion eines Aldehyds mit einem Pyrrol. Das entstandene Dipyrin wird mit DDQ oder *para*-Chloranil zum Dipyrin oxidiert, mit einer Base deprotoniert und durch die Zugabe von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ komplexiert (oft in einer *Three-Step-One-Flask-Reaktion*).^[53b,159,172] Der entsprechende Reaktionsverlauf ist in Schema 45 dargestellt.^[175]



Schema 45. Reaktionsverlauf der BODIPY-Synthese.^[175]

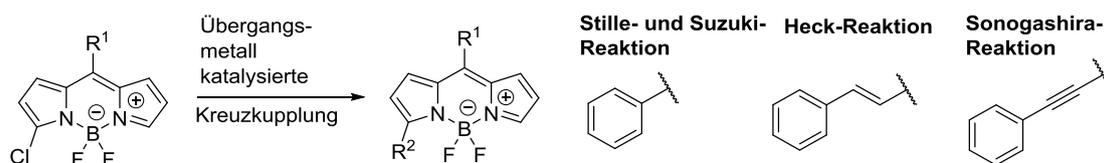
2.2.1.3 Funktionalisierungen

Für optische und medizinische Anwendungen besteht ein großes Interesse an funktionalisierten BODIPYS. Im Zusammenhang mit den möglichen Anwendungsgebieten sind besonders Funktionalisierungen der *alpha*-Position bzw. der 3,5-Position interessant, da sich dadurch die spektroskopischen Eigenschaften des BODIPYS gezielt verändern lassen. Für bildgebende Fluoreszenzverfahren oder die PDT sind Farbstoffe mit einer Absorption/Emission im IR-Bereich des Lichts interessant. Viele Fluorophore absorbieren und emittieren allerdings im UV/VIS-Bereich. Dies ist insofern ungünstig, da viele Biomoleküle, wie Wasser und Hämoglobin, ebenfalls in diesem Bereich absorbieren und es leicht zu einer Streuung kommt, wodurch die Eindringtiefe des Lichtes ins Gewebe begrenzt ist (Abbildung 3). Außerdem haben einige Biomoleküle eine große Autofluoreszenz, welches zu einem großen Hintergrundrauschen führt. All dies führt zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis. Absorbiert und emittiert der Farbstoff allerdings im Nahen-IR-Bereich (650-900 nm) ist die Eindringtiefe ins Gewebe besonders hoch und die Autofluoreszenz der Biomoleküle ist gering.^[176]

Die Art der Funktionalisierung hat Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum des BODIPYS. Modifizierungen der Pyrrolkohlenstoffe mittels C-C-Kupplung oder der Einführung von Halogenatomen verschieben das Absorptions- und Emissionsspektrum bathochrom.^[161,164c] Wird dagegen ein Heteroatom in der *meso*-Position eingeführt, verschiebt sich das Spektrum hypsochrom, relativ zum *meso*-unsubstituierten BODIPY (näheres dazu siehe im Kapitel 2.2.1.3c).^[177]

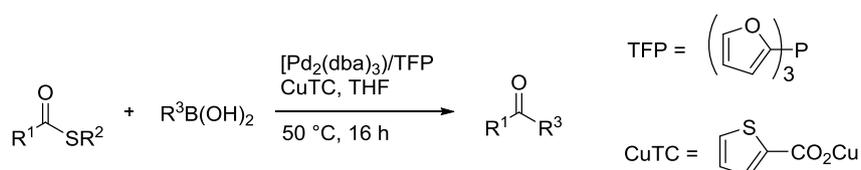
a) Funktionalisierungen durch C-C-Kupplung

Modifizierungen des BODIPY-Gerüsts gehen in den meisten Fällen von halogenierten BODIPYS aus. Halogenatome lassen sich an jedem der sechs Pyrrolkohlenstoffe des Gerüst einführen, so dass diese einen Zugang zu einer Vielzahl an Funktionalisierungen ermöglichen.^[178] Beliebte sind beispielsweise Kreuzkupplungsreaktion, welche von halogenierten Chromophoren ausgehen (Schema 46).^[159,161,162b,166,178a,179]



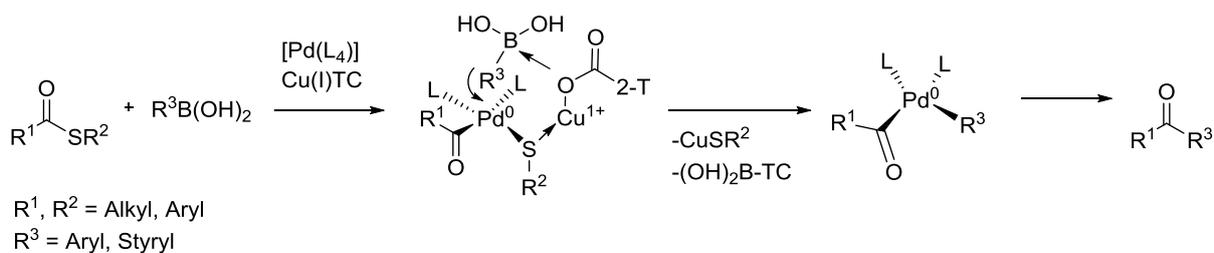
Schema 46. Funktionalisierungsmöglichkeiten zur Bildung einer C-C-Knüpfung an einem 3-halogenierten BODIPY.^[53b]

Die Liebeskind-Srogl-Kreuzkupplung (LSCC) stellt eine palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplung^[180] zur Synthese von Ketonen aus Thioethern und Boronsäuren unter neutralen Bedingungen dar (Schema 47).^[181] Hervorzuheben ist dabei die Verwendung eines stöchiometrisch eingesetzten Kupfer(I)-carboxylats, beispielsweise Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat (CuTC), das als thiophiler Metallcofaktor fungiert. Im Unterschied zur Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Boronsäuren mit organischen Halogeniden ist das Verwenden einer Base nicht notwendig, so können in diesem Pd(0)/Cu(I)-vermittelten Kupplungsverfahren auch basenempfindliche Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.^[182]



Schema 47. Liebeskind-Srogl-Kupplung.^[181b]

Der vorgeschlagene Mechanismus für die Pd(0)-katalysierte, Cu(I)-vermittelte Kreuzkupplung ist in Schema 48 dargestellt.^[181b,183]



Schema 48. Mechanismus der Liebeskind-Srogl-Kreuzkupplung. L = Ligand, 2-T = 2-Thienyl, TC = Thiophen-2-carboxylat.^[181a]

Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des Thioesters an den Palladium(0)-Katalysator. Daraufhin koordiniert der Schwefel an das Kupfer(I)-Zentrum des Kupfercarboxylats, wodurch die Pd-S-Bindung polarisiert wird. Gleichzeitig wird die dreiwertige Borverbindung aktiviert, in dem die Carboxylatgruppe an das Borzentrum koordiniert (Abbildung 37). Für diesen Schritt benötigt man ein Äquivalent des Kupfercarboxylats, da das im Verlauf der Reaktion freigesetzte Thiolat abgefangen werden muss. Dafür ist jedes Kupfercarboxylat geeignet. Vorteile von CuTC sind dabei die geringen Kosten, aber auch die Stabilität an Luft.^[181a,184]

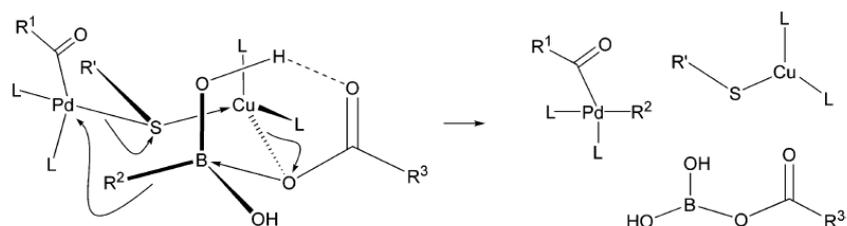
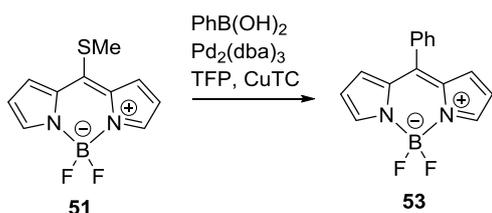
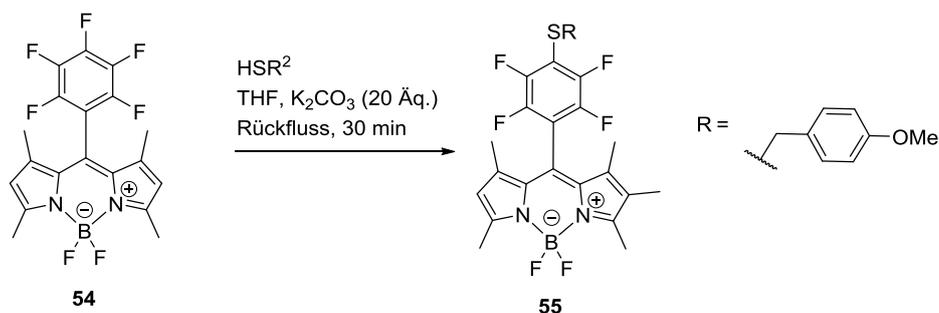


Abbildung 37. Bildung eines ternären Komplexes während der Kreuzkupplung. Abbildung entnommen aus Referenz [183a]. Nachdruck mit Genehmigung durch Y. Yu, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3554–3557. Copyright (2004) American Chemical Society.

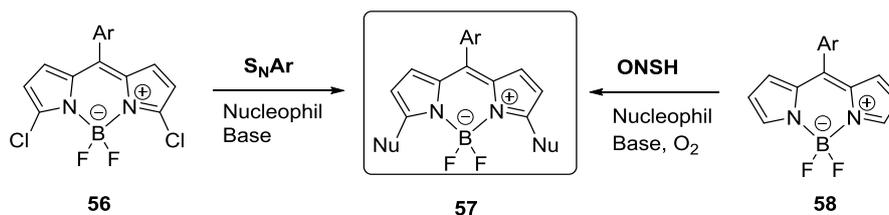
Da Organoschwefelverbindungen oxidativ an niedervalente Übergangsmetallspezies addieren können, ist die Aktivierung der sehr stabilen Bindung zwischen dem Metallzentrum des Katalysators und dem Schwefelatom von Bedeutung. Entscheidend ist auch die Wahl des nucleophilen Metallreagens (beispielsweise Organozinn, -magnesium oder -bor) für den anschließenden Transmetallierungsschritt.^[181a] Durch ihre leichte Zugänglichkeit, ihre Stabilität und ihre geringe Toxizität sind Kreuzkupplungen zwischen Organoschwefelverbindungen und Boronsäuren besonders attraktiv. Entscheidend bei diesem Prozess wäre die Transmetallierung der Boronsäure mit dem intermediär gebildeten Metallthiolat unter Abspaltung des Thiolats. Diese Transmetallierung ist jedoch durch die geringe Thiophilie des Bors und die geringe Nucleophilie von Organoborderivaten unmöglich. Daher ist der Zusatz des Kupfer(I)carboxylats dringend notwendig, da dieser als thiophiler Metallcofaktor fungiert. Im Jahr 2016 wurde eine metallfreie Arylierung der *alpha*-Position von unhalogenierten BODIPYs publiziert.^[185] In der Literatur sind wenig Thio-substituierte BODIPYs bekannt, ebenso wie die Verwendung der LSSC an diesen BF_2 -Komplexen. Das bekannteste Thio-substituierte BODIPY ist das 5-Methylthio-BODIPY oder auch Biellmann-BODIPY,^[186] an dem Liebeskind-Srogl-Kupplungen durchgeführt worden sind (Schema 49 (a)).^[187] Die Arbeitsgruppe um Caruso substituierte den PFP-Substituenten eines BODIPYs mit Thiolen über eine $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (Schema 49 (b)).^[188]

(a) Peña-Cabrera *et al.* (*J. Org. Chem.* 2015)(b) Caruso *et al.* (*Tetrahedron*, 2013)

Schema 49. Vergleichende Darstellung literaturbekannter Thio-substituierter BODIPYs **53,55**.^[187b,188]

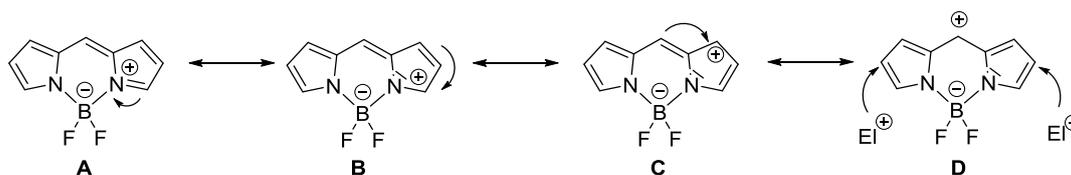
b) Funktionalisierungen durch Nucleophile

BODIPYs, die in der 3,5- (*alpha*) sowie der 1,7-Position (*beta*) mit Halogenatomen funktionalisiert sind, können aufgrund des Elektronenmangels in diesen Positionen mit Nucleophilen über eine $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ substituiert werden (Schema 50).^[53b,159,161,178] *Alpha*-unsubstituierte BODIPYs **58** können durch eine oxidative (ONSH) oder eine vikariierende nucleophile Substitution (VNS) substituiert werden (Schema 50).^[178b]



Schema 50. $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ im Vergleich mit der ONSH.

Die 2,6-Position reagiert dagegen bevorzugt mit Elektrophilen, wie anhand der folgenden Grenzstrukturen **A-D** veranschaulicht werden kann (Schema 51).^[159]

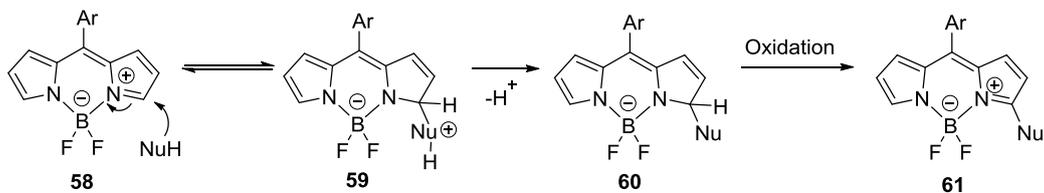


Schema 51. Mesomere Grenzstrukturen **A-D**, die die Reaktion mit Elektrophilen verdeutlichen.

Funktionalisierungen am BODIPY-Grundgerüst gehen nahezu immer von halogenierten Systemen aus. Die ONSH oder die VNS bieten die Möglichkeit der Funktionalisierung ausgehend von *alpha*-unsubstituierten BODIPYs **58**.^[178b]

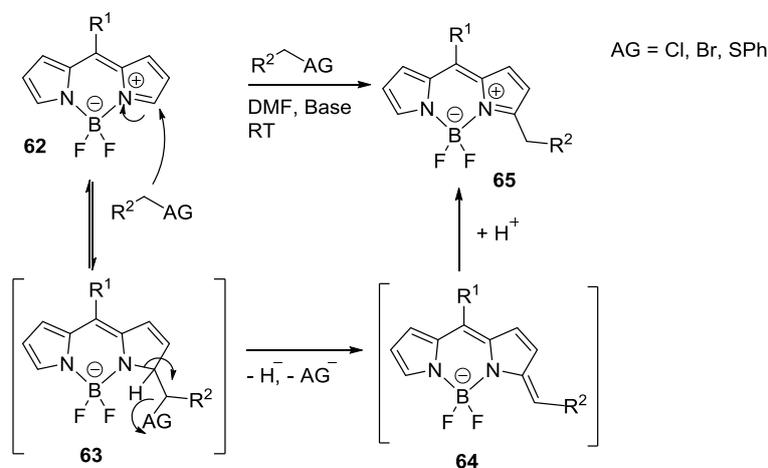
Bei der ONSH^[189] dient Sauerstoff in DMF als Oxidationsmittel. Die Substitution der *alpha*-Position ist bisher nur mit Aminen, sowohl primären als auch sekundären, und Malonaten bekannt. Eine Substitution mit Alkoholen und Thiolen unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen gelingt nicht.^[190] Dehaen *et al.*^[190] beobachteten, dass bei Erhöhung der Menge an Malonat und bei verlängerter Reaktionszeit ein bis-substituiertes Produkt entsteht, welches in der 3- und 5-Position substituiert ist.

Wasserstoff ist bei dieser Reaktion keine Abgangsgruppe, sondern die abschließende Oxidation führt zur Rearomatisierung. Die entstandene negative Ladung am σ_{H} -Addukt kann vom Borkomplex stabilisiert werden und durch Oxidation des Intermediates entsteht das Substitutionsprodukt (Schema 52).^[190]



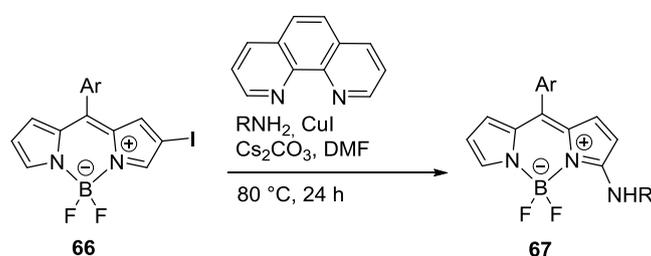
Schema 52. Mechanismus der ONSH nach Dehaen *et al.*^[190]

Eine Alternative zu der ONSH ist die VNS, die ohne ein externes Oxidationsmittel auskommt (Schema 53).^[191] Die VNS erlaubt die Einführung von Kohlenstoffnucleophilen in einem Schritt. Bei dieser Reaktion benötigt das Nucleophil eine Abgangsgruppe (AG), wie beispielsweise ein Halogenatom, welches die Basen-vermittelte Eliminierung und anschließende Rearomatisierung begünstigt.



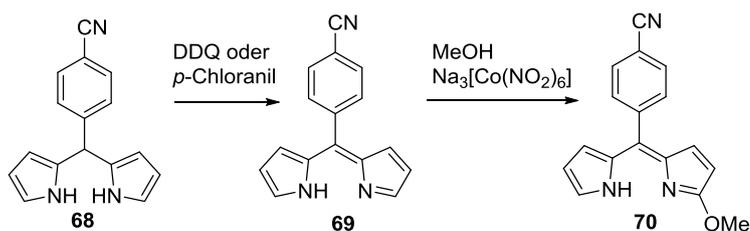
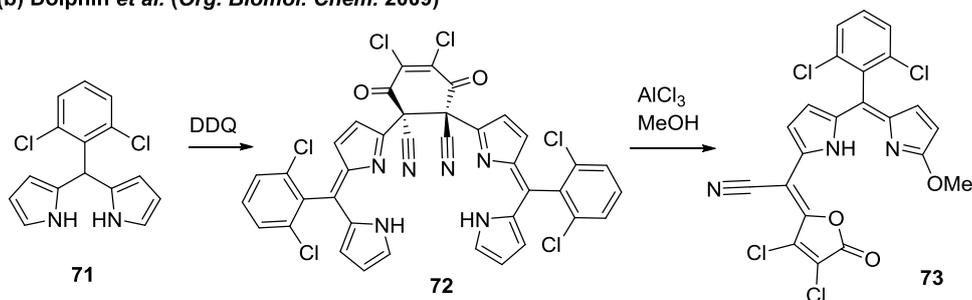
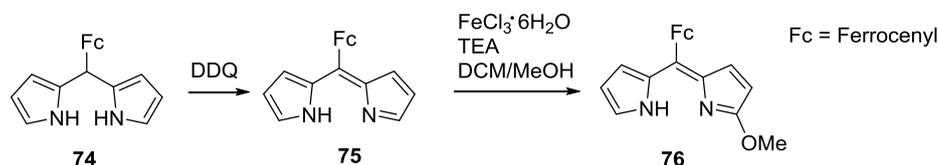
Schema 53. Mechanismus der vikariierenden nucleophilen Substitution von Wasserstoff.^[191]

Die VNS kann auch kupferkatalysiert sein (Schema 54). In diesem Fall kann von 2-halogenierten BODIPYs ausgegangen werden, die dann in der 3-Position mit Aminen substituiert werden können. Die Halogenierung ermöglicht den Einsatz von schwachen Nucleophilen und bietet damit eine gute Alternative zur ONSH.^[192]



Schema 54. Kupferkatalysierte VNS nach Waddell.^[192]

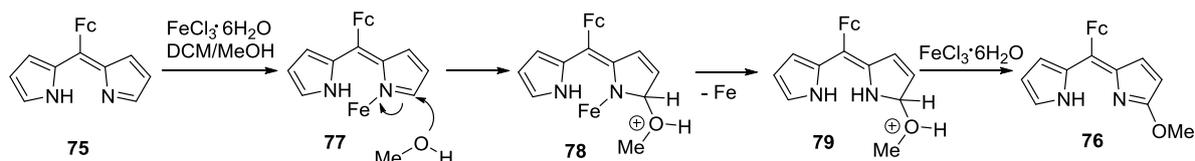
Die Substitution der *alpha*-Position mit sauerstoffzentrierten Nucleophilen gelingt über eine ONSH nicht.^[190] Dennoch gibt es andere Wege *alpha*-Alkoxy-substituierte Produkte darzustellen. Zum einen kann von bereits *alpha*-substituierten Pyrrolen ausgegangen werden^[193] oder der Substituent wird erst nachträglich eingeführt. In der Literatur sind bisher aber nur entsprechende Dipyrriene bekannt. Die Arbeitsgruppe um Cohen beobachtete die Bildung von *alpha*-Alkoxy-substituierten Dipyrrienen als Nebenprodukte während der Synthese von Dipyrriinato-Komplexen und konnten diese später auch gezielt darstellen (Schema 55 (a)).^[194] Dolphin und Mitarbeiter stellten ein *alpha*-substituiertes Dipyririn in Methanol unter Zusatz von Aluminium(III)trichlorid dar (Schema 55 (b)).^[195] Mithilfe von FeCl₃·6H₂O synthetisierten Pandey *et al.* ebenfalls *alpha*-substituierte Dipyrriene (Schema 55 (c)).^[196]

(a) Cohen *et al.* (*Dalton Trans.* 2007)(b) Dolphin *et al.* (*Org. Biomol. Chem.* 2009)(c) Pandey *et al.* (*Dalton Trans.* 2012)

Schema 55. Übersicht über *alpha*-Alkoxy funktionalisierte Dipyrrine in der Literatur.^[194-196]

Cohen *et al.* stellten fest, dass die Anwesenheit eines Metallsalzes notwendig ist, im Gegensatz zu der Präsenz einer Base. Diese fördert nur die Bildung eines Dipyrrinato-Komplexes, welches zu Lasten des Alkoxy-substituierten Dipyrrins erfolgt.^[194] Mit der Intention Dipyrrinato-Komplexe darzustellen, setzten Pandey und Mitarbeiter^[196] verschiedene Metallsalze mit einem Dipyrrin um. Die Bildung des *alpha*-substituierten Produktes wurde nur bei der Verwendung des Eisen(III)salzes beobachtet. Die Ausbeute wird durch die Länge des Alkylrestes bestimmt: Je länger die Kette, desto schlechter die Ausbeute.

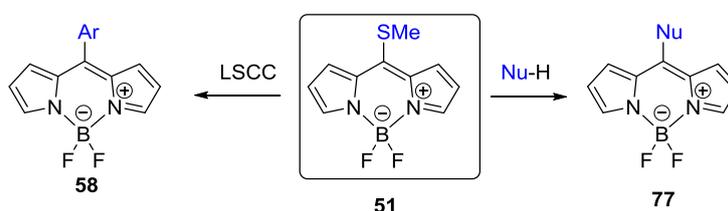
Basierend auf ihren Ergebnissen formulierten Pandey *et al.* einen Mechanismus (Schema 56).^[196] Im ersten Schritt koordiniert Eisen(III) an das Stickstoffatom des Dipyrrins, welches zur Bildung eines elektrophilen Zentrums beim benachbarten Kohlenstoffatom führt. Es folgt die nucleophile Addition des Alkohols an dieser Stelle. Nach Freigabe des Eisens(III) entsteht nach der Oxidation durch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ das gewünschte Produkt.



Schema 56. Mechanismus der Eisen-vermittelten-Alkoxylierung nach Pandey.^[196]

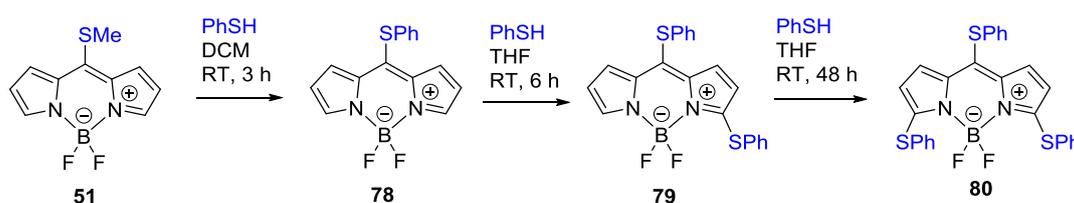
c) Substitution der *meso*-Position

Neben Modifizierungen an den Pyrrolkohlenstoffen sind auch Funktionalisierungen an der *meso*-Position möglich.^[53b,159,166,197] In der Literatur wurde oft das 8-Methylthio-BODIPY **51** (Biellmann-BODIPY) verwendet um die Thiomethylgruppe gegen Nucleophile wie Amine,^[198] Alkohole,^[199] Thiole,^[200] und Malonsäuren^[201] oder in einer LSCC gegen Arylsubstituenten^[187] auszutauschen (Schema 57).



Schema 57. Funktionalisierung der *meso*-Position durch S_NAr oder LSCC.

Die Substitution mit Thiolen über eine nucleophile Substitution ist lösungsmittelabhängig. Bei der Verwendung von DCM wurde eine ausschließliche Substitution in der *meso*-Position beobachtet. Bei längerer Reaktionszeit förderte die Verwendung von THF eine zusätzliche Substitution der *alpha*-Position (Schema 58).^[200b]



Schema 58. Schrittweise nucleophile Substitution mit Thiophenol.^[200b]

Diese Synthese stellt eine gute und einfache Erweiterung der ONSH dar, da die Substitution von Thiolen auf diesem Weg nur in geringer Ausbeute und nach langer Reaktionszeit möglich war.^[190] Im Gegensatz zur ONSH, die unter Sauerstoffatmosphäre stattfindet, verläuft die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre um eine Disulfidbildung zu unterdrücken.^[200b] Man beobachtet eine zunehmende bathochrome Verschiebung mit steigender Anzahl an Thiophenyl-Substituenten, sowohl bei der Absorption als auch bei der Emission.^[200b]

Während eine Substitution mit Sauerstoff- und Kohlenstoffzentrierten Nucleophilen nur geringe Auswirkungen auf Absorptions- und Emissionsspektren zeigen, verursachen Stickstoff- und Schwefelzentrierte Nucleophile eine große bathochrome Verschiebung.^[53b,178a]

Bei einer Substitution des BODIPYs mit Aminen oder Alkoholen verschiebt sich das Spektrum hypsochrom relativ zu einem *meso*-unsubstituierten BODIPY **52**.^[177,198,199] Die Verschiebung ist jedoch bei einer Substitution mit Aminen stärker als im Vergleich zur Substitution mit Alkoholen, abhängig von der Elektronegativität des Heteroatoms (Abbildung 38). Die optischen Eigenschaften des Biellmann-BODIPYs **51** unterscheiden sich kaum von denen des *meso*-unsubstituierten BODIPYs **52**.^[177] In Abbildung 38 ist ebenfalls zu erkennen, dass das Maximum für das Amino-substituierte BODIPY **82** deutlich breiter als das der beiden anderen BODIPYs **51** und **81** ist.

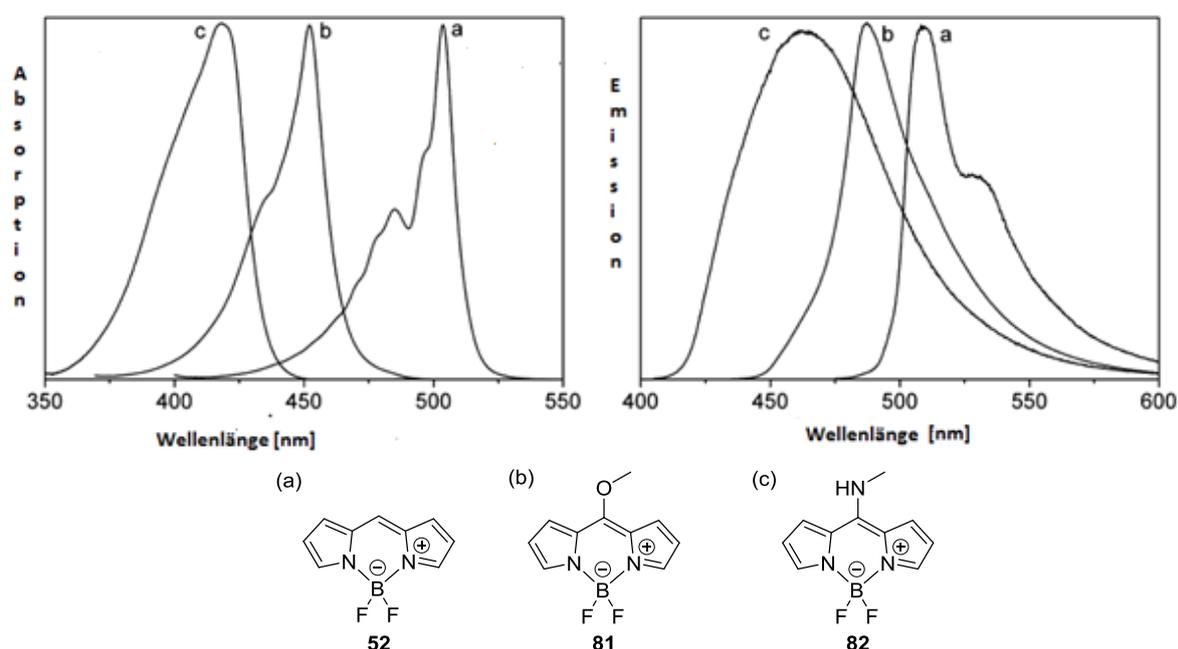


Abbildung 38. Normalisierte Absorptions-(links) und Emissionsspektren eines *meso*-unsubstituierten BODIPYs und entsprechender *meso*-substituierter Fluorophore. Abbildung entnommen aus Referenz [199]. Nachdruck mit Genehmigung durch J. O. Flores-Rizo, I. Esnal, C. A. Osorio-Martínez, C. F. A. Gómez-Durán, J. Bañuelos, I. López Arbeloa, K. H. Pannell, A. Metta-Magaña, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5867–5877. Copyright (2013) American Chemical Society.

Die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten in der *meso*-Position führt zu einer höheren Elektronendichte. Die Energie des LUMO steigt, während die des HOMO nahezu unberührt bleibt (Abbildung 39). In Abhängigkeit von diesem Energieunterschied verschiebt sich das Absorptionsspektrum stärker oder schwächer.^[177,199]

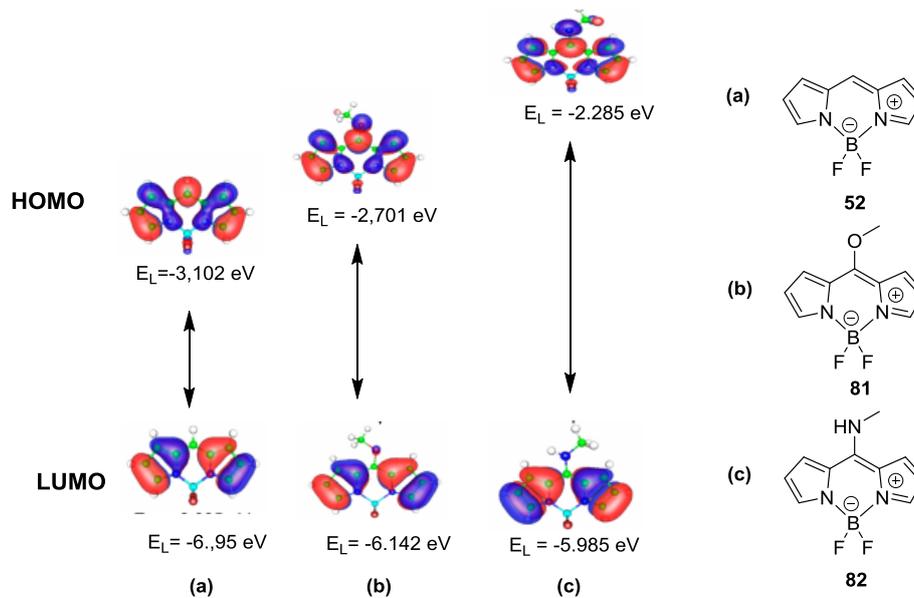


Abbildung 39. HOMO- und LUMO-Eigenwerte eines *meso*-unsubstituierten BODIPY **52** und von dessen Derivaten: dem Methoxy-BODIPY **81** und dem MethylBODIPY-Amin **82**. Abbildung modifiziert nach Referenz [199].

Die hypsochrome Verschiebung resultiert aus einer Neuordnung der delokalisierten π -Elektronen durch die Heteroatome. Das BODIPY-Grundgerüst erinnert an eine Cyaninstruktur. Cyanine sind konjugierte Verbindungen, die zwei Stickstoffatome enthalten, von denen eine positiv geladen ist. Beide Stickstoffatome sind durch eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen verbunden (Abbildung 40).^[202]

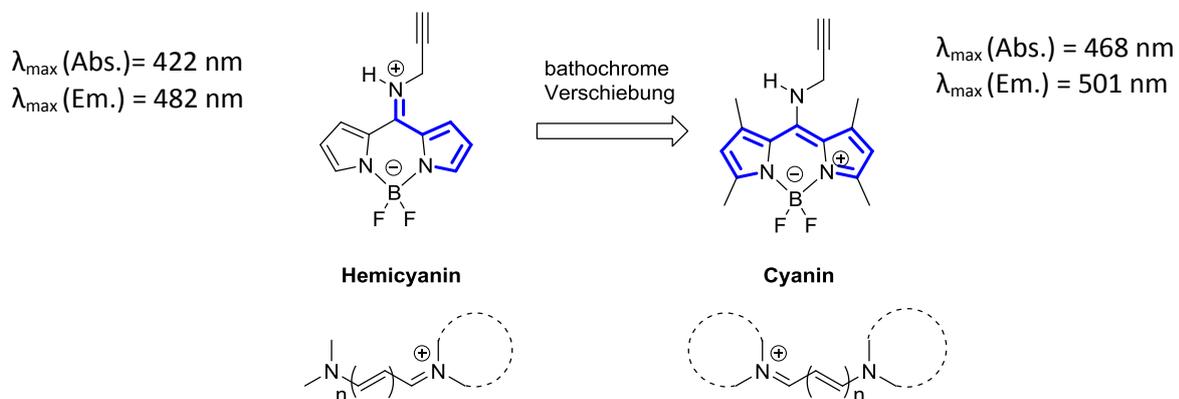
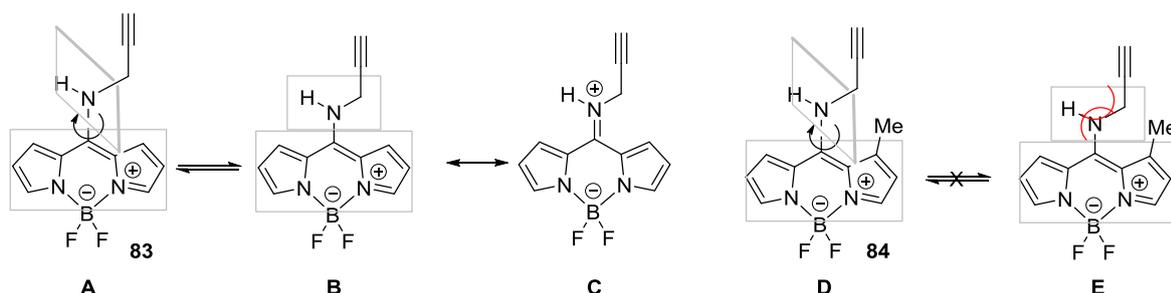


Abbildung 40. Hemi- und Cyaninstruktur. Die Anregungswellenlänge für die Emission beträgt 410 nm.^[198b]

Die mesomere Grenzstruktur **C** des BODIPYs **83** zeigt eine Hemicyanin-Struktur. Hier ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms über einen Teil des BODIPY-Grundgerüsts verteilt. Die „push-pull“ Wechselwirkung der beiden Pyrrolstickstoffatome ist damit unterbrochen (Schema 59). Die Lücke zwischen HOMO und LUMO ist größer geworden, wobei die Energie des HOMO unverändert bleibt, das LUMO jedoch destabilisiert wird (Abbildung 39). Dies führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Im NMR-Spektrum sind nicht-äquivalente

Pyrrolstickstoffe sichtbar. Von beiden möglichen Strukturen ist die Hemicyanin-Struktur die dominantere.^[198b]



Schema 59. Rotamere des Propargyl-Amino-substituierten BODIPYs.^[198b]

Beim BODIPY **83** ist die Aminogruppe frei drehbar, so dass Rotamere entstehen. So kann diese planar (Hemicyanin-Struktur **B**) oder (nahezu) senkrecht (Cyanin-Struktur **A**) zum Grundgerüst stehen. Die freie Drehbarkeit kann entweder durch große Substituenten am Amin oder durch Ersetzen der Protonen an der 1,7-Position durch Methylgruppen (z.B. BODIPY **84** oder **85**) eingeschränkt werden (Schema 59), so dass der *meso*-Substituent die (nahezu) senkrechte Position **D** bevorzugt. Die Cyanin-Struktur **D** beim BODIPY **85** führt zu einer bathochromen Verschiebung relativ zum zu BODIPY **83** (Abbildung 41).^[198b]

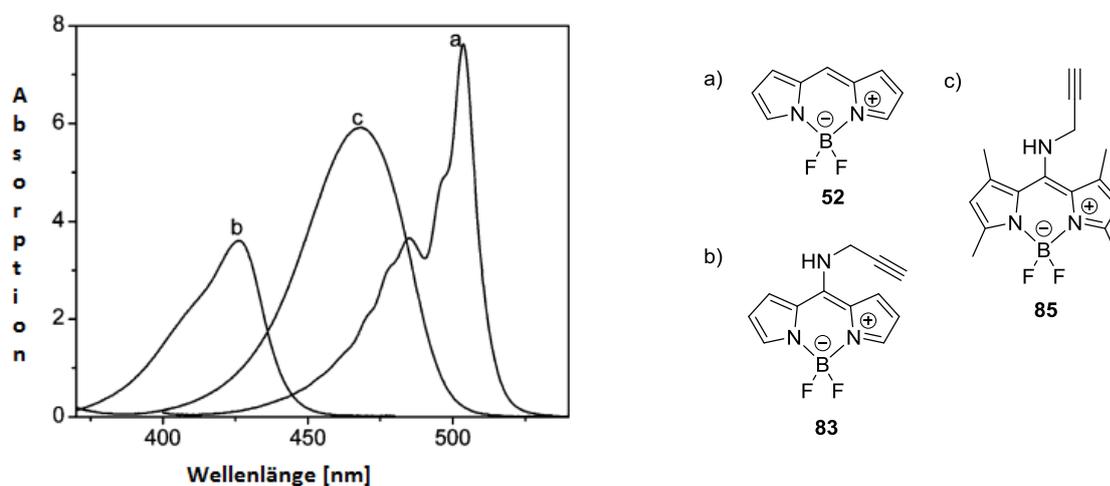
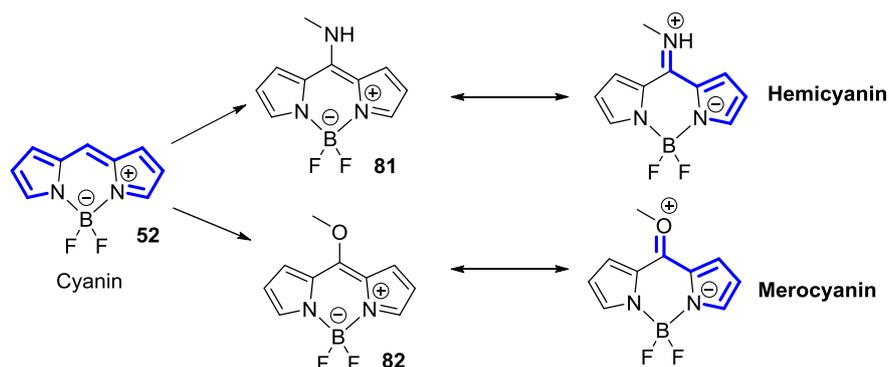


Abbildung 41. Absorptionsspektren der BODIPYs **52**, **83** und **85**. Abbildung entnommen aus Referenz [198b]. Nachdruck mit Genehmigung durch C. A. Osorio-Martínez, A. Urías-Benavides, C. F. A. Gómez-Durán, J. Bañuelos, I. Esnal, I. López Arbeloa, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5434–5438. Copyright (2012) American Chemical Society.

Ähnlich wie *para*-Amino-substituierte BODIPYs stehen auch *para*-Alkoxy-substituierte BODIPYs in Konjugation mit Teilen des Grundgerüsts (Schema 60).^[198b,199] Die Länge der Alkylkette und die Größe des Substituenten haben primär einen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute.^[199]



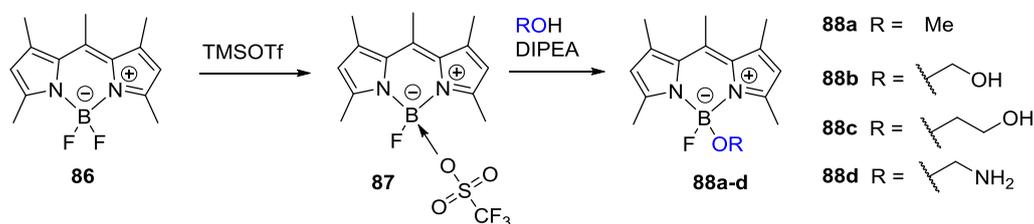
Schema 60. Hemicyanin- und Merocyanin-Resonanzstrukturen.^[199]

Die Asymmetrie in der Verteilung der Elektronendichte wurde durch die Aufnahme von temperaturabhängigen NMR-Spektren bestätigt.^[198a]

d) Funktionalisierung der BF₂-Einheit

Für bildgebende Verfahren ist eine Balance zwischen der Löslichkeit in wässrigen Lösungen und der Lipophilie (um die Membrangängigkeit zu gewährleisten) wichtig.^[6b] Das BODIPY-Grundgerüst ist von Natur aus lipophil. Die Wasserlöslichkeit kann durch das Einführen von Sulfonaten oder Phosphonaten verbessert werden.^[203] Durch die Substitution eines Fluoratoms der BF₂-Gruppe beispielsweise mit einem Alkohol kann die Hydrophilie ebenfalls verbessert werden ohne dass die Fluoreszenz verloren geht (Schema 61).^[204]

Dabei wird zunächst das BODIPY **86** mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf) aktiviert, wobei ein einzelnes Fluoratom abstrahiert wird und das Borenium-Intermediat **87** gebildet wird. Dieses Intermediat ist unter den Reaktionsbedingungen nicht lange stabil und zerfällt langsam in die freien Pyrroliganden. Aufgrund dessen muss die Zugabe des Alkohols gut abgepasst werden. Es stellte sich heraus, dass die gleichzeitige Zugabe von DIPEA als milde, nicht-nucleophile Base als Puffer für die sauren Reaktionsbedingungen vorteilhaft ist.^[204a] In der Literatur sind weitere Substitutionen mit Alkinen und Arylsubstituenten an der BF₂-Einheit bekannt.^[159]



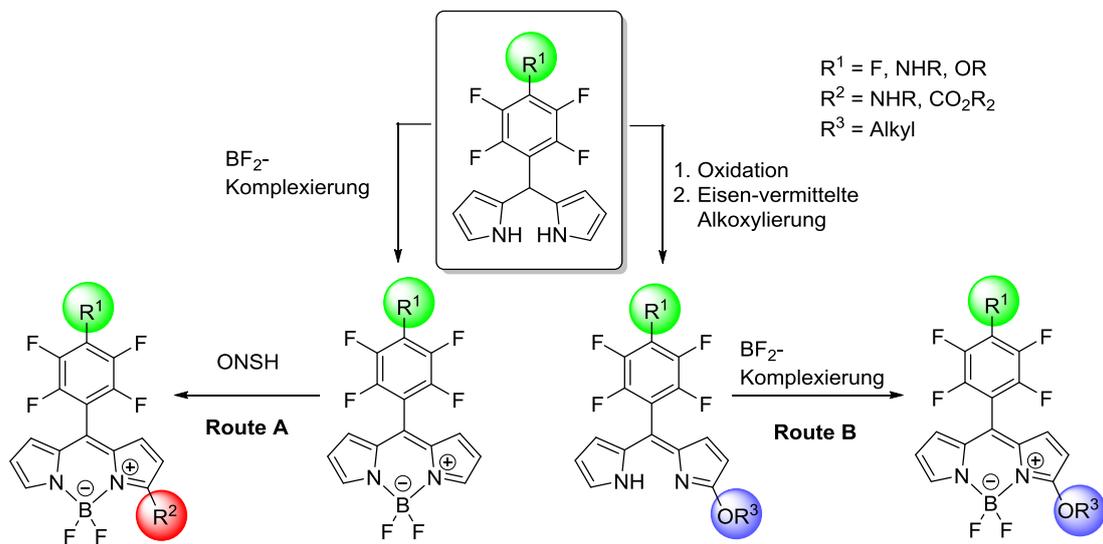
Schema 61. Substitution der BF₂-Gruppe mit Alkoholen.^[204a]

2.2.1.4 Zielsetzung

Ziel ist die schrittweise Einführung von unterschiedlichen Substituenten in PFP-BODIPYs, um die spektroskopischen Eigenschaften, wie Absorption und Emission, zu verändern (Schema 62).

Dabei wird zunächst die *para*-Position des PFP-Substituenten des Dipyrrans mit Alkoholen^[1a] oder Aminen^[1b] substituiert um diese anschließend in entsprechende BODIPYs zu überführen. Diese vorfunktionalisierten Fluorophore werden dann im nächsten Schritt nach einer Vorschrift von Dehaen *et al.*^[190] in der *alpha*-Position mittels ONSH mit weiteren Nucleophilen substituiert (Schema 62, Route A). In der Literatur sind *alpha*-substituierte PFP-BODIPYs bekannt, jedoch geht deren *alpha*-Funktionalisierung von bereits veränderten Pyrrolen aus.^[193,205]

Die ONSH ist begrenzt auf die Funktionalisierung von Aminen und kohlenstoffzentrierten Nucleophilen. Auf dem Weg zu *alpha*-Alkoxy-substituierten BODIPYs sollte eine Methode nach Pandey *et al.*^[196] verwendet werden, um entsprechende Dipyrrine darzustellen. Diese sollten dann in die *alpha*-Alkoxy-substituierten BODIPYs umgesetzt werden (Schema 62, Route B).



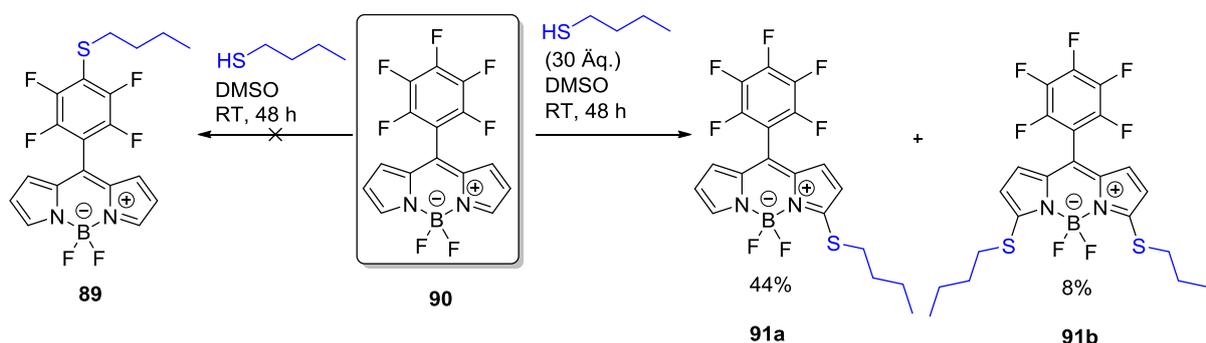
Schema 62. Schematische Zielsetzung.

2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.2.1 Funktionalisierung durch C-C-Kreuzkupplung

Für die LSCC sollte ein *para*-Thio-substituiertes BODIPY verwendet werden. Die Substitution des PFP-Substituenten mit Thiolen an Porphyrinen ist etabliert und wird in der Regel in DMF als Lösungsmittel durchgeführt.^[72b,145c,206] Thiole sind, ähnlich wie Amine, starke Nucleophile, so dass auf den Zusatz einer Base verzichtet werden kann. Dennoch findet man in der Literatur die Verwendung einer Base in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Schema 49 (b))^[188] Um eine mögliche ONSH (siehe Kap XX) auszuschließen, die ausschließlich in DMF erfolgt, wurde dieses Lösungsmittel nicht verwendet. Gute Erfahrungen bei nucleophilen Substitutionen wurden mit DMSO gemacht, da es durch seinen polaraprotischen Charakter die Nucleophilie des Thiols erhöht.

Das PFP-BODIPY **90** wurde in DMSO gelöst und mit Butanthiol bei Raumtemperatur versetzt. Nach 48 Stunden wurden anstelle des *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs **89** zwei *alpha*-substituierte Produkte **91a,b** das einfach- und zweifach-substituierte BODIPY, isoliert (Schema 63). Neben DMSO wurde auch DMF^[145c,207] als Lösungsmittel verwendet, in diesem Fall konnten jedoch keine Produkte isoliert werden.

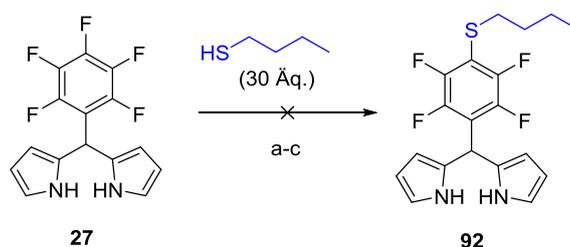


Schema 63. Substitution des PFP-BODIPYs **90** mit Thiolen.

Der *alpha*-Angriff des Thiols war überraschend, da keine oxidativen Bedingungen vorlagen, wie sie eigentlich für diese Reaktion notwendig sind. Dehaen *et al.* gelang die Substitution von Thiolen mittels ONSH nicht.^[190] Caruso *et al.*^[188] substituierten die *para*-Position des PFP-Substituenten eines BODIPYs mit Thiolen, wobei die *alpha*-Position mit Alkylketten blockiert war (Schema 49 (b)).

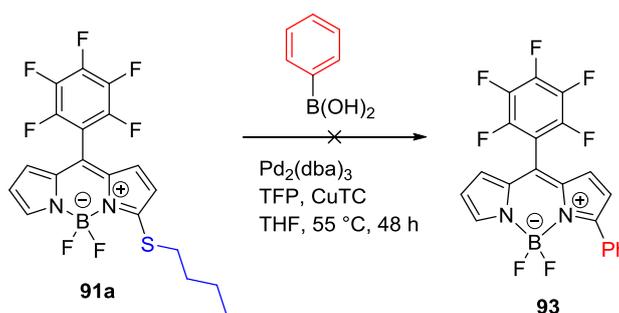
Vor dem Hintergrund, dass die BF₂-Einheit mit einem Überschuss an Natriumcarbonat entfernt werden kann (Schema 68), schienen Carusos Reaktionsbedingungen (THF, K₂CO₃, Rückfluss, 30 min) zu drastisch für die *para*-Substitution zu sein. Im Zusammenhang mit der Synthese des Biellmann-BODIPYs **51** stellten Pannell *et al.*^[200b] fest, dass die Substitution von Thiolen lösungsmittelabhängig ist. Die Verwendung von THF förderte eine Substitution der *alpha*-Position (Schema 58).

Die Reaktion des BODIPYs **90** mit Butanthiol führte nicht zur Substitution der *para*-Position des PFP-Restes. Daher wurde versucht die *para*-Phenyl-Position an der Vorstufe, dem PFP-Dipyrran **27**, zu funktionalisieren. *Alpha*-Angriffe von Nucleophilen sind an Dipyrranen aufgrund der Elektronenverteilung nicht möglich. Das Dipyrran **27** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, jedoch wurde keine Umsetzung beobachtet (Schema 64).



Schema 64. Substitution mit Thiolen am PFP-Dipyrrin **27**. a) THF, RT, 8 d; b) DMF, RT, 14 d; c) DMSO, RT, 48 h.

Die LSCC ist eigentlich für die Verwendung bei Thioestern bekannt, jedoch schloss Villanueva-García, dass die Thiomethyl-Gruppe durch die direkte Nachbarschaft zu einer elektronenziehenden Einheit für die Kreuzkopplung geeignet ist.^[187g] Ferner untersuchten sie die Möglichkeit einer LSCC an einem 3,5-Thio-substituierten BODIPY.^[187g] Unabhängig von diesen Ergebnissen wurde das vorliegende BODIPY **91a** mit Phenylboronsäure in einem Palladium(0)-katalysierten Kupfer(I)-vermittelten Kupplungsverfahren umgesetzt (Schema 65). Dabei wurden die Reaktionsbedingungen für eine LSCC in der *para*-Position auf das *alpha*-substituierte BODIPY **91a** übertragen.^[208] Das gewünschte Produkt **93** wurde nicht gebildet, da keine Umsetzung des Eduktes beobachtet wurde.

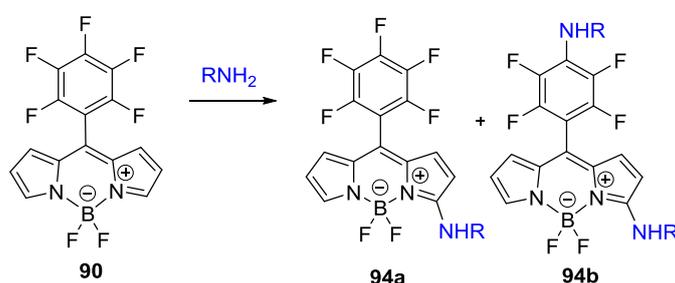


Schema 65. LSCC an einem *alpha*-Thio-substituierten BODIPY **91a**.

Ein möglicher Grund für das Fehlschlagen der LSCC könnte eine unerwünschte Oxidation des Cofaktors zu einer Kupfer(II)-Spezies sein, die durch eine unzureichende Inertatmosphäre hervorgerufen sein könnte.^[181a] Weiterhin könnte die Länge der Alkylkette eine gewisse Rolle spielen. Um den Einfluss der Alkylkette zu untersuchen, müsste ein *alpha*-Thiomethyl-substituiertes BODIPY hergestellt werden.

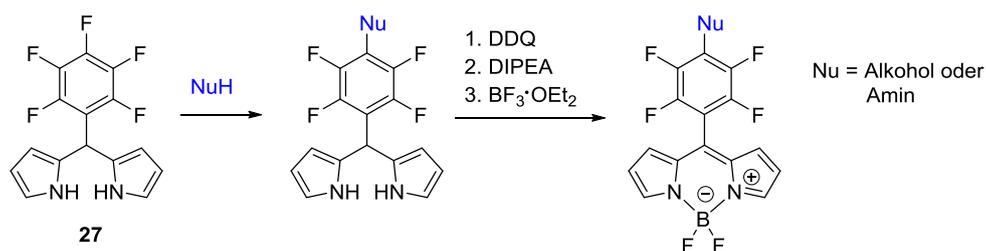
2.2.2.2 Einführung von CH-aciden Nucleophilen

Die hier verwendeten BODIPYs sind in der *meso*-Position mit einem PFP-Substituenten funktionalisiert. Die *para*-Phenyl-Position wurde bereits mit Alkoholen^[1a] oder Aminen^[1b] substituiert. In beiden Fällen muss die Substitution zunächst am Dipyrran erfolgen und dieses dann zum entsprechenden BODIPY umgesetzt werden. Die direkte Substitution am BODIPY mit Alkoholen gelingt nicht, da es unter den basischen Bedingungen zur Abspaltung der BF₂-Einheit und damit zur Bildung des Dipyrrins kommt.^[209] Die Substitution der *para*-Position mit Aminen am BODIPY führt zu einem untrennbaren Gemisch aus BODIPYs, die in der *alpha*-Position **94a** und *alpha*- und *para*-Phenyl **94b** substituiert sind (Schema 66).^[1b]



Schema 66. S_NAr am PFP-BODIPY **90** mit Aminen.

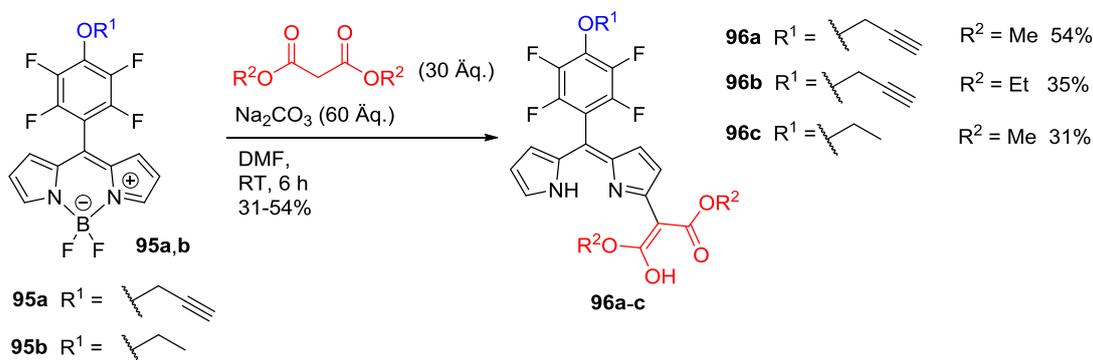
Auf dem Weg zur Darstellung von in *alpha*- und *para*-Phenyl-Position-substituierten BODIPYs wurden zunächst die in *para*-Position am PFP-Rest substituierten BODIPYs dargestellt. Zunächst wurde das PFP-Dipyrran **27** mit Aminen oder Alkoholen umgesetzt. Diese substituierten Dipyrrane wurden dann mit DDQ zum Dipyrrin oxidiert um dann mithilfe von BF₃·OEt₂ zum entsprechenden BODIPY umgesetzt (Schema 67).^[1a,172]



Schema 67. Darstellung von *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs.

Nach Dehaen *et al.*^[190] wurden die *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs **95a,b** anschließend mit Malonsäurederivaten umgesetzt (Schema 68). Anstelle der BODIPYs wurden nach 16 Stunden allerdings die *alpha*-substituierten Dipyrrine **96a-c** erhalten. Die Malonsäure lag in der Enolform vor, welches anhand von NMR-Spektren belegt werden konnte. Indizien dafür waren das Vorhandensein

von zwei breiten Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (OH und NH), sowie das Fehlen eines Signals für die CH-Gruppe bei der Ketoform.



Schema 68. Umsetzung der *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs **95a,b** mit Malonsäurederivaten.

Durch das Entfernen der BF_2 -Einheit verschiebt sich das Absorptionsspektrum hypsochrom relativ zum BODIPY **95a** (Abbildung 42). Die Einführung der Malonsäurederivate führt zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande.

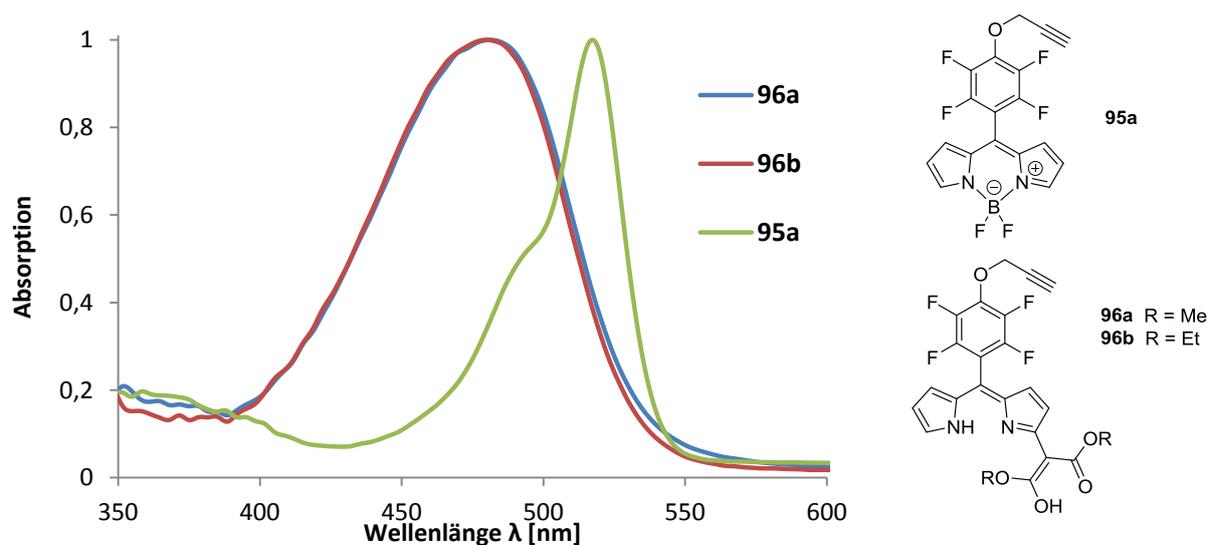
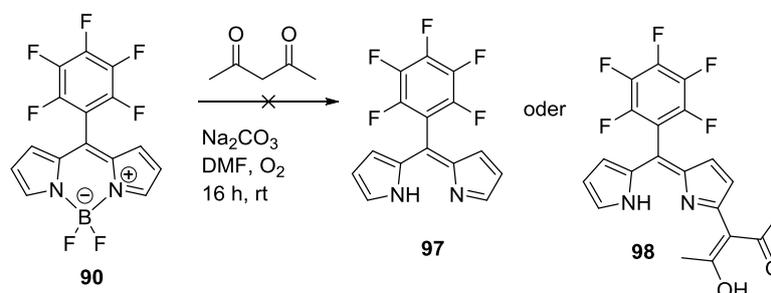


Abbildung 42. Absorptionsspektren des Propargyloxy-BODIPYs **95a** und die *alpha*-substituierten Dipyrrole **96a,b**.

Die Bildung des Dipyrrens unter diesen milden Bedingungen ist ungewöhnlich. Für die Entschützung des BODIPYs sind deutlich drastischere Methoden in der Literatur bekannt. Thompson *et al.* griffen auf Mikrowellen- sowie stark basische Reaktionsbedingungen zurück.^[209,210] Die Verwendung von Lewis-Säuren^[211] oder Methansulfonsäuren^[212] ist auch bekannt. Die Entschützung unter den oben genannten milden Bedingungen kann möglicherweise durch die Bildung eines Komplexes aus dem Bordinfluorid und dem Malonat erklärt werden.^[213]

In Testreaktionen wurde untersucht, ob das PFP-BODIPY **90** unter diesen milden Bedingungen entschützt werden kann. Dazu wurde zunächst das PFP-BODIPY **90** in DMF gelöst und mit einem

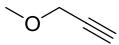
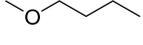
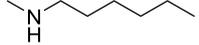
großen Überschuss an Natriumcarbonat versetzt. Nach mehreren Stunden zeigte sich keine Umsetzung des Edukts. Auch die Zugabe eines großen Überschusses an Acetylaceton zur Bildung des Komplexes aus dem Bordifluorid und dem 1,3-Diketon führte nicht zur Entschützung des BODIPYs. Ein möglicher *alpha*-Angriff des Acetylacetons wurde nicht beobachtet (Schema 69).

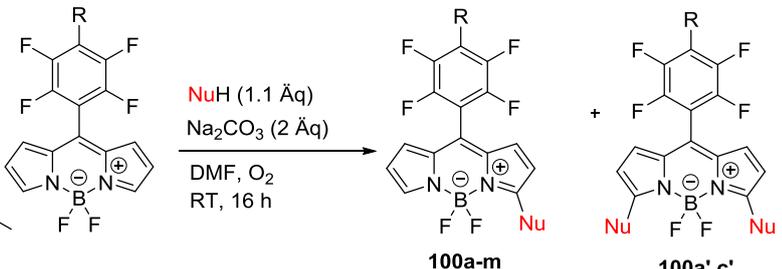


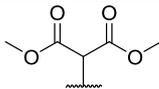
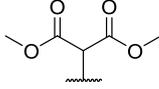
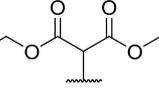
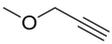
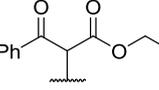
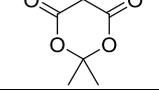
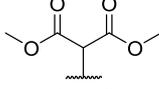
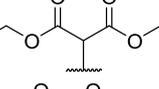
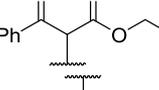
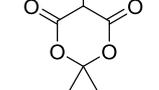
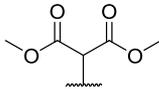
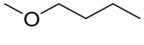
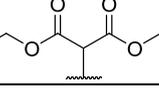
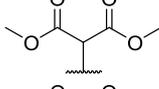
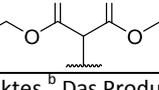
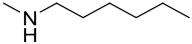
Schema 69. Testreaktion zur Untersuchung der Entschützung des BODIPYs.

Reduziert man die Anzahl an Äquivalenten für das Malonat und Natriumcarbonat, dann erhält man nach 16 Stunden das *alpha*-substituierte BODIPY. Daraufhin wurden eine Reihe von *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs **90**, **95a,b** und **99a,b** mit 1,3-Diketonen umgesetzt (Tabelle 5). Die besten Ausbeuten wurden mit Malonsäuredimethylester und -diethylester erzielt. Verlängert man die Reaktionszeit, dann entsteht auch das zweifach-substituierte Produkt (Tabelle 5, Eintrag 1,3) Dehaen *et al.* beobachteten ebenfalls die Bildung eines zweifach-substituierten Produktes bei Erhöhung der Reaktionszeit bzw. der Anzahl an Äquivalenten Malonat.^[190]

Tabelle 5. Umsetzung von *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs mit 1,3-Diketonen.

90 R = F
 95a R = 
 95b R = 
 99a R = 
 99b R = 



Eintrag	R	Nucleophil	Produkt	Ausbeute [%]
1	F		100a 100a'	28 6 ^a
2			100b	31
3			100c,c'	5 und 23 ^a
4			100c	58
5			100d	–
6			100e	17
7			100f	62
8			100g	66
9			100h	–
10			100i	10 ^b
11			100j	69
12			100k	44
13			100l	38
14			100m	22

^a Ausbeute des zweifach-substituierten Produktes. ^b Das Produkt wurde als Dipyrrin isoliert.

Das 1,3-Diketon liegt bei den Produkten **100a-m** in der Ketoform vor. Dies konnte sowohl anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als auch anhand der Molekülstruktur **100a** bestätigt werden (Abbildung 43). Die Molekülstruktur wurde in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College Dublin durch K. J. Flanagan gemessen, gelöst und verfeinert.

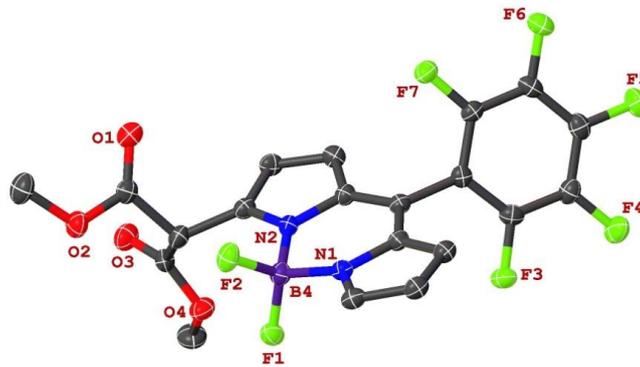


Abbildung 43. Molekülstruktur des BODIPYs **100a**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Dehaen *et al.* haben das Verhalten der Keto- und der Enolform untersucht.^[190] Unter neutralen, apolaren Bedingungen liegt das Produkt in der Ketoform vor. Nach der Zugabe einer Base wird ein Farbwechsel beobachtet, der mit der Bildung der Enolform im Zusammenhang steht. Dieser Prozess ist vollständig reversibel, bei Zugabe einer Säure entsteht wieder die Ketoform. Dieses Gleichgewicht zeigten Dehaen *et al.* auch anhand von Absorptionsspektren (Abbildung 44). In apolaren Lösungsmitteln, wie Toluol und DCM, zeigt das BODIPY eine typische, scharfe Bande bei 510 nm. Erhöht man die Polarität des Lösungsmittels dann zeigt sich eine starke Rotverschiebung der Absorption bei gleichzeitiger Verbreiterung des Signals. In THF beobachtet man sowohl das Vorliegen der Ketoform, als auch der Enolform, wodurch die Schulter entsteht.

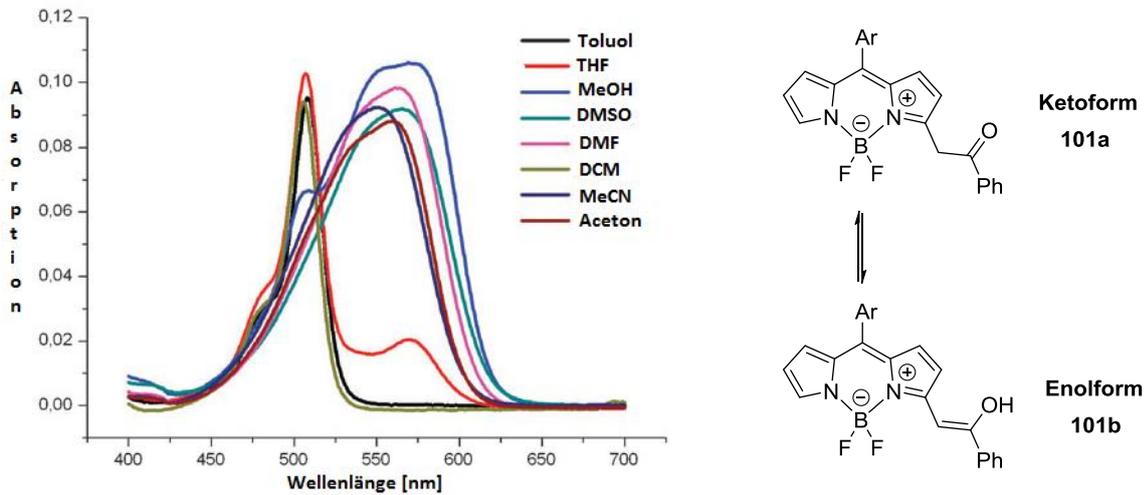


Abbildung 44. Lösungsmittelabhängigkeit der Keto- und der Enolform. Abbildung entnommen aus Referenz [190]. Nachdruck mit Genehmigung von V. Leen, V. Z. Gonzalvo, W. M. Deborggraeve, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* 2010, 46, 4908–4910. Copyright (2010) Royal Society of Chemistry.

In Abbildung 45 sind die (normalisierten) Absorptionsspektren der Dipyrriene **96a,b** sowie der BODIPYs **95a**, **100b** und **202e** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich das Absorptionsmaximum durch die Substitution der *alpha*-Position mit den Malonsäurederivaten im Vergleich zum Dipyririn **202e** bathochrom verschiebt. Auch die Einführung einer BF_2 -Einheit in dieses *alpha*-substituierte Produkt führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung.

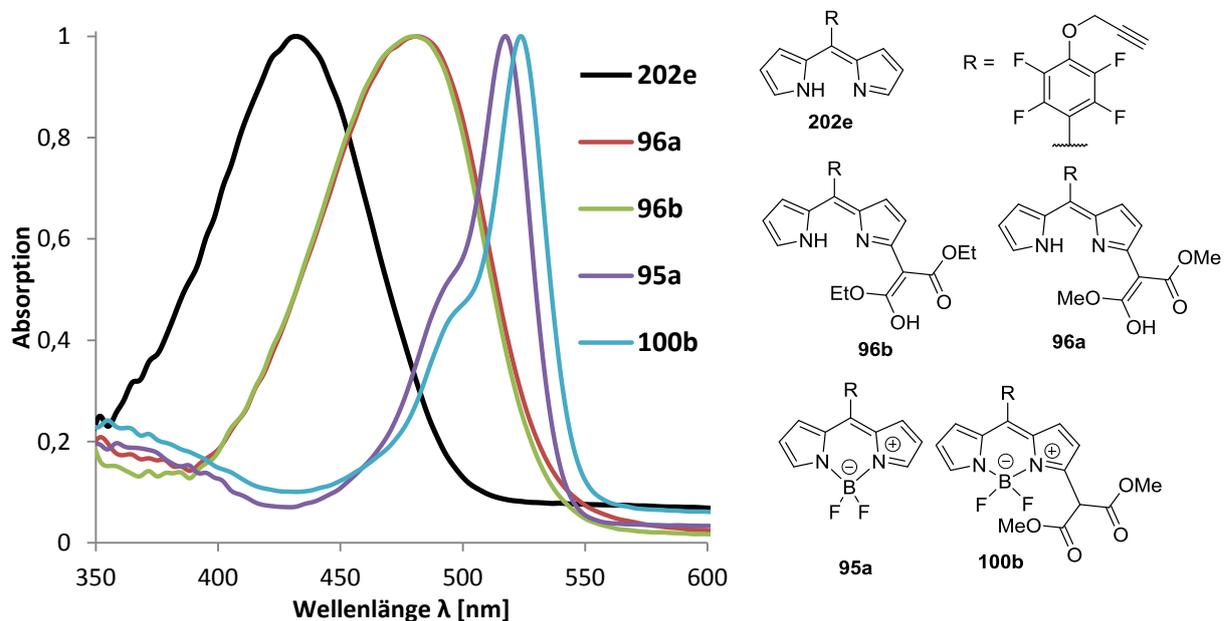


Abbildung 45. (Normalisierte) Absorptionsspektren in DCM der Dipyrriene **202e** und **96a,b** sowie der BODIPYs **95a** und **100b**.

Abbildung 46 zeigt die Emissionsspektren der BODIPYs **95a** und **96a**. Die Substitution der *alpha*-Position führt nur zu einer kleinen bathochromen Verschiebung des Maximums.

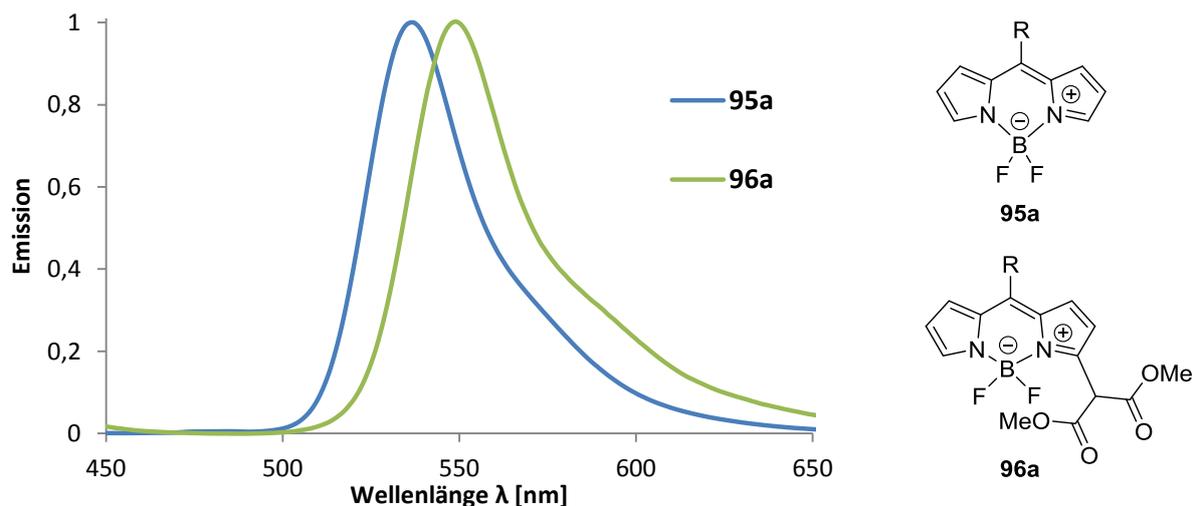
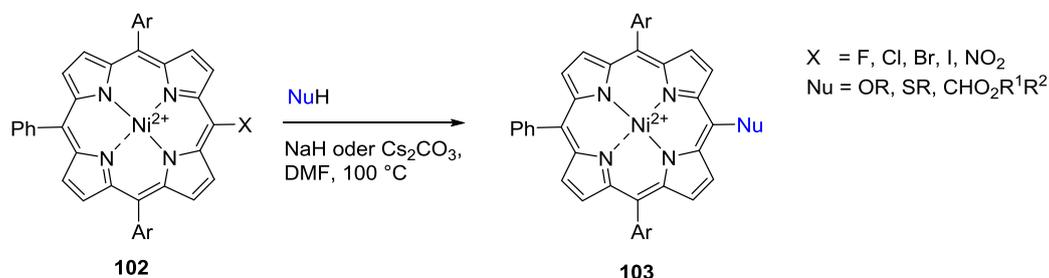


Abbildung 46. (Normalisierte) Emissionsspektren der BODIPYs **95a** und **96a**.

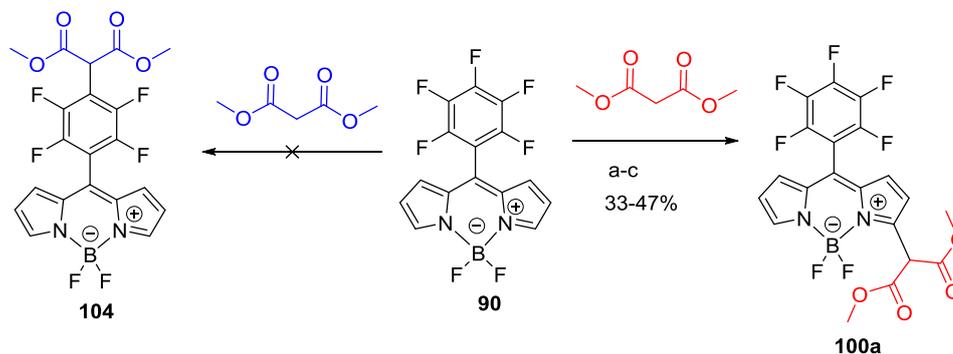
Neben der Einführung von Aminen, Alkoholen und Thiolen in der *para*-Position der PFP-Gruppe bestand auch ein Interesse an der Einführung von kohlenstoffhaltigen Nucleophilen. Nachdem 1,3-Diketone erfolgreich in die *alpha*-Position eingeführt wurden (siehe Tabelle 5), sollten diese auch für eine Substitution der *para*-Position des PFP-Substituenten verwendet werden. Zeng *et al.*^[214] stellten eine katalysatorfreie Methode vor, die es ermöglicht Alkohole, Thiole und 1,3-Diketone mithilfe von Natriumhydrid oder Cäsiumcarbonat in die *meso*-Position durch Substitution eines Halogenatoms einzuführen (Schema 70).



Schema 70. Einführung von Nucleophilen in die *meso*-Position nach Zeng *et al.*^[214]

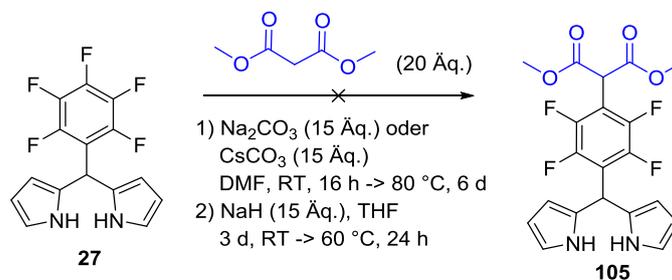
In Anlehnung an diese Methode^[214] wurde untersucht, ob sich Dimethylmalonsäure in die *para*-Position der PFP-Gruppe des BODIPYs **90** substituieren lässt (Schema 71). Zunächst wurde Cäsiumcarbonat in DMF bei Raumtemperatur verwendet. Nach 16 Stunden wurde ausschließlich das *alpha*-substituierte Produkt **100a** erhalten. In einem zweiten Versuch wurde Natriumhydrid in DMSO gelöst und bei Raumtemperatur mit dem Malonat versetzt. Es wurde die Bildung einer Vielzahl von Produkten beobachtet. Diese Reaktionsbedingungen wurden modifiziert, indem Natriumhydrid bei 0 °C in DMSO gelöst und mit dem 1,3-Diketon versetzt wurde. Nach zehn Minuten bei 0 °C wurde die

Reaktionslösung bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt. Es wurde ausschließlich das *alpha*-substituierte Produkt **100a** erhalten.



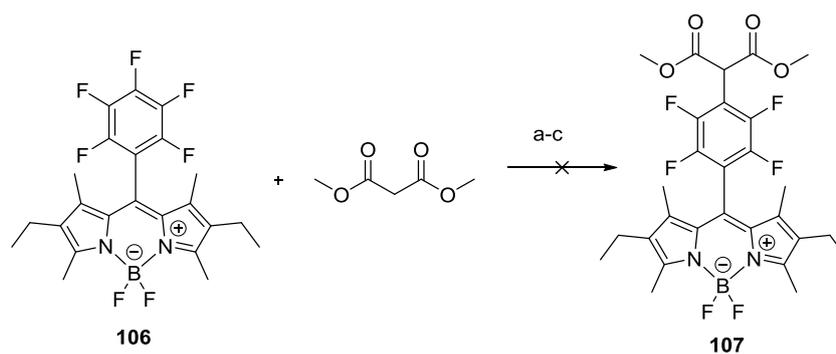
Schema 71. Testreaktion zur Substitution von Malonsäuredimethylester in der *para*-Position von PFP-BODIPYs **90**: a) Dimethylmalonat (2 Äq.), Cs₂CO₃ (1.1 Äq.), DMF, RT, 16 h, 33%; b) Dimethylmalonat (20 Äq.), NaH (60% in Mineralöl, 15 Äq.), DMSO, RT, 16 h, 0%; c) Dimethylmalonat (15 Äq.), NaH (5 Äq.), DMSO, 0°C -> RT, 20 h, 47%.

Auf dem Weg zu *para*-Phenyl-substituierten BODIPYs hat sich die Substitution des Dipyrrans etabliert (Schema 67). Um den *alpha*-Angriff des Nucleophils zu verhindern, wurde das PFP-Dipyrran **27** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Malonsäuredimethylester umgesetzt, um das gewünschte *para*-Phenyl-substituierte Dipyrran **105** zu erhalten (Schema 72). Die Verwendung der Basen wie Natrium- und Cäsiumcarbonat führten bei Raumtemperatur zu keinem Umsatz des Eduktes. Auch das Erhöhen der Temperatur auf 80 °C führte zu keiner Umsetzung. Ebenso führte der Einsatz von Natriumhydrid nicht zur Umsetzung des Eduktes.



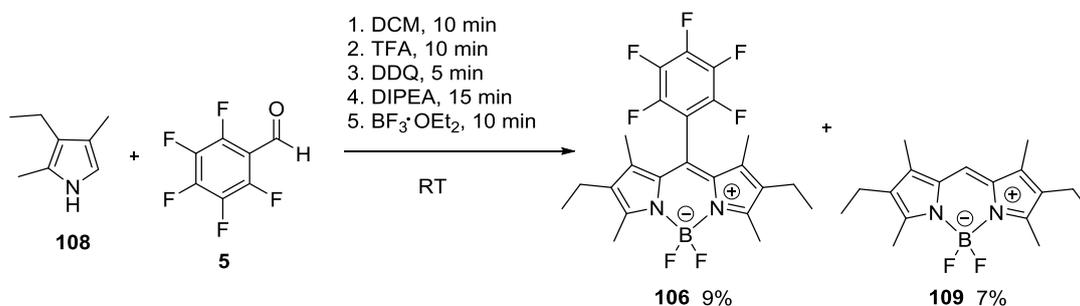
Schema 72. Testreaktionen zur Substitution des Diketons in der *para*-Position.

Ein möglicher *alpha*-Angriff lässt sich auch durch den Einsatz des BODIPYs **106** unterbinden, dessen Pyrrolkohlenstoffe durch Alkylketten blockiert sind. Die Umsetzung des BODIPYs **106** unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen führte zur Zersetzung des Eduktes **106** (Schema 73).



Schema 73. Umsetzung des BODIPYs **106** mit Dimethylmalonat. a) Dimethylmalonat (1.1 Äq.), Na_2CO_3 (2 Äq.), DMF, RT, 2 d; b) Dimethylmalonat (1.1 Äq.), Cs_2CO_3 (2 Äq.), DMF, 2 h, RT c) Dimethylmalonat (15 Äq.), NaH (60 % in Mineralöl, 5 Äq.), DMSO, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 5 d.

Das BODIPY **106** wurde ausgehend von Kryptopyrrol **108** und Pentafluorbenzaldehyd **5** nach der Literatur hergestellt (Schema 74).^[1b,168a]



Schema 74. Darstellung des BODIPYs **106** und eines *meso*-unsubstituierten Produktes **109**.

Neben dem gewünschten BODIPY **106** wurde dabei auch das *meso*-unsubstituierte BODIPY **109** isoliert. Dessen Struktur wurde anhand von NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 47) ist neben den Signalen für die Alkylketten auch ein Signal für die *meso*-Position zu sehen (6.94 ppm).

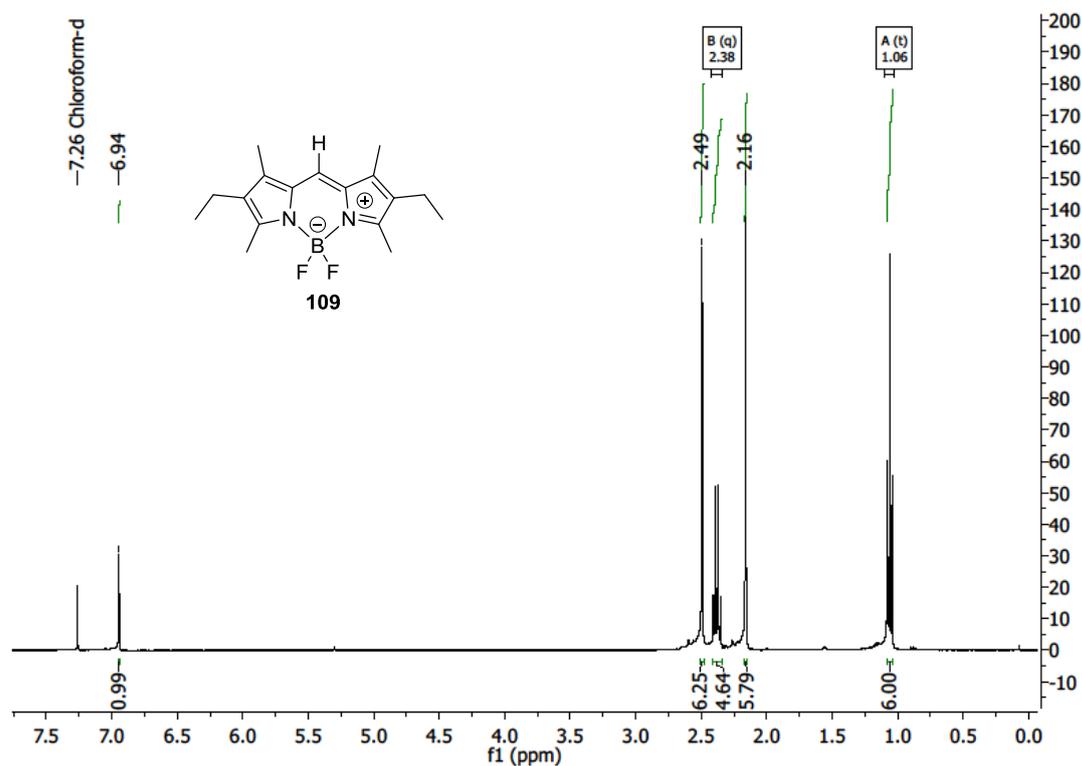


Abbildung 47. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des *meso*-unsubstituierten BODIPYs **109**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal für die BF_2 -Einheit. Signale für den PFP-Substituenten sind nicht vorhanden.

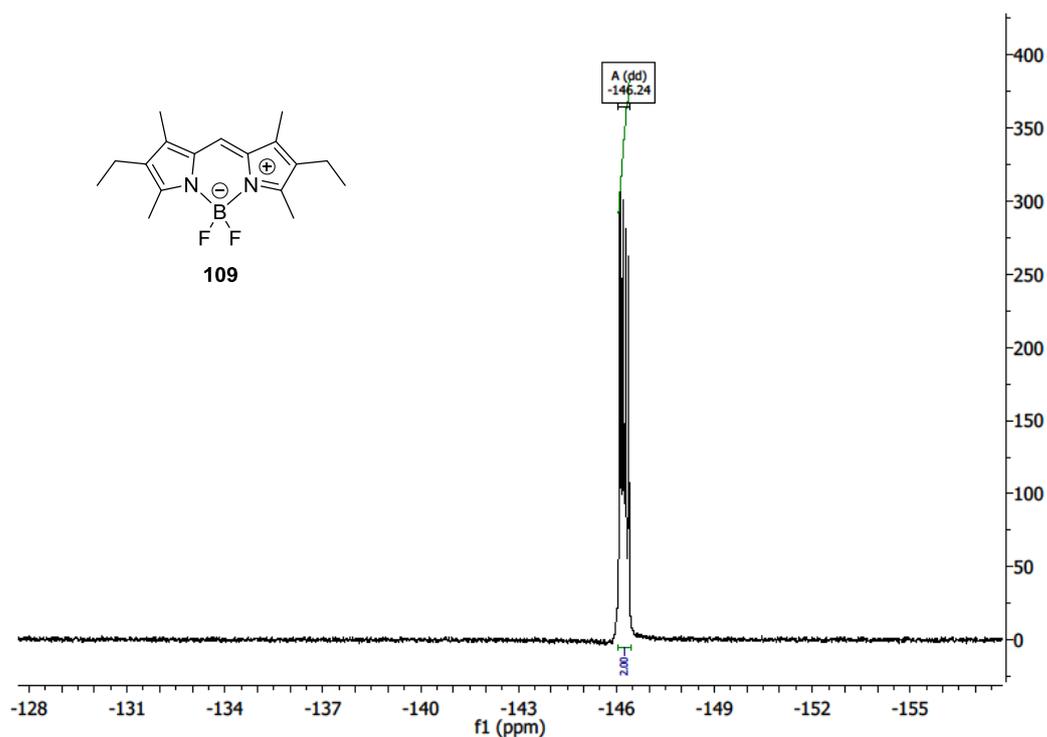


Abbildung 48. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des *meso*-unsubstituierten BODIPYs **109**.

Die beiden Produkte **106** und **109** unterscheiden sich auch anhand ihres Absorptionsspektrums (Abbildung 49). Ohne den PFP-Substituenten in der *para*-Position verschiebt sich das Absorptionsspektrum hypsochrom relativ zum *meso*-substituierten BODIPY **108**.

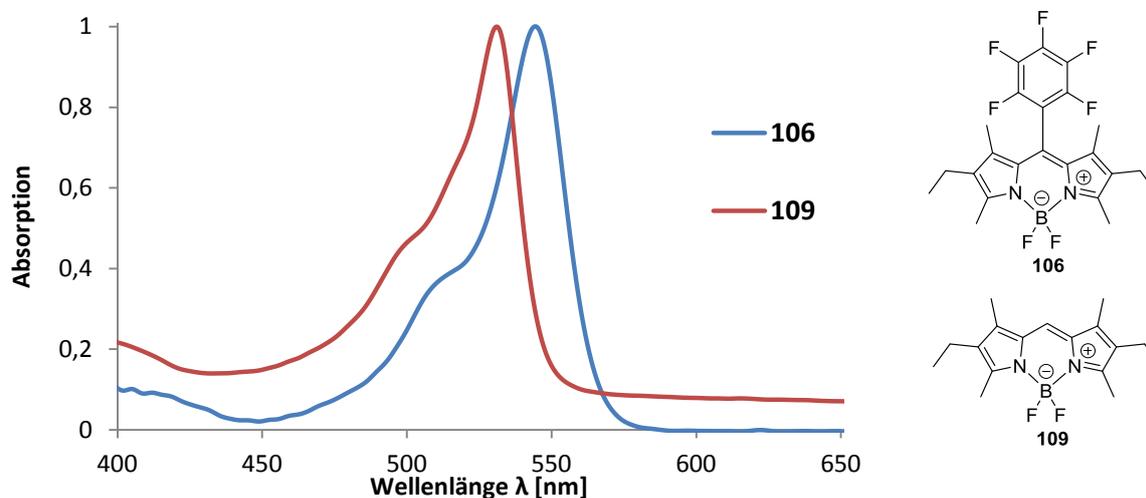
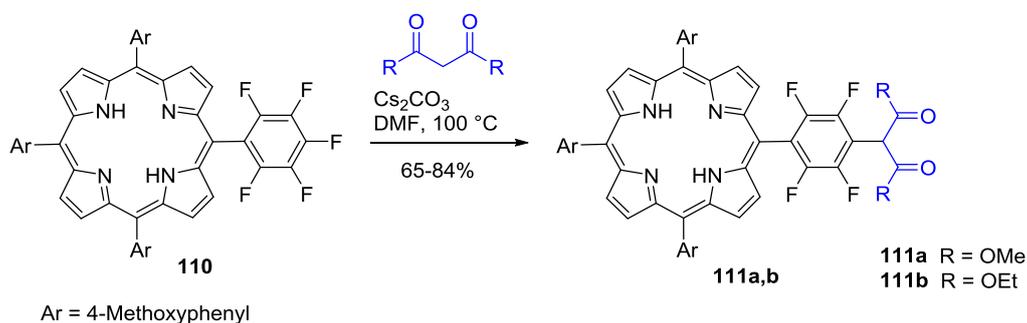


Abbildung 49. (Normalisiertes) Absorptionsspektren der BODIPYs mit und ohne PFP-Substituenten in DCM.

Caruso *et al.*^[188] isolierten bei der Synthese des BODIPYs **106** zusätzlich auch das BODIPY **109** in ähnlicher Ausbeute. Sie gaben an, dass bei nahezu jeder säurekatalysierten Reaktion zwischen einem Pyrrol und einem aromatischen Aldehyd das *meso*-unsubstituierte BODIPY **109** in 3-7% Ausbeute entsteht.

Die Reaktionsbedingungen von Zheng *et al.*^[214] zur Substitution von Diketonen an die *meso*-Position von Porphyrinen konnten nicht auf BODIPYs übertragen werden. Grothe^[215] konnte allerdings zeigen, dass sich unter diesen Bedingungen Diketone an die *para*-Position der PFP-Gruppe von AB₃- als auch A₄-Porphyrinen (A = PFP, B = 4-Methoxyphenyl) substituieren lassen (Schema 75).



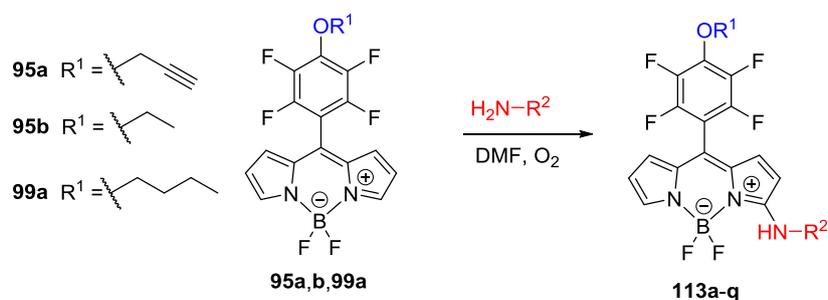
Schema 75. Umsetzung des A₃B-Porphyrins **110** mit Diketonen.^[215]

2.2.2.3 Einführung von Aminen

In Anlehnung an Dehaen *et al.*^[190] wurden auch Amine mittels ONSH in der *alpha*-Position von *para*-Alkoxy-Phenyl-substituierten BODIPYs **95a,b** und **99a** eingeführt (Tabelle 6). Die Ausbeuten der

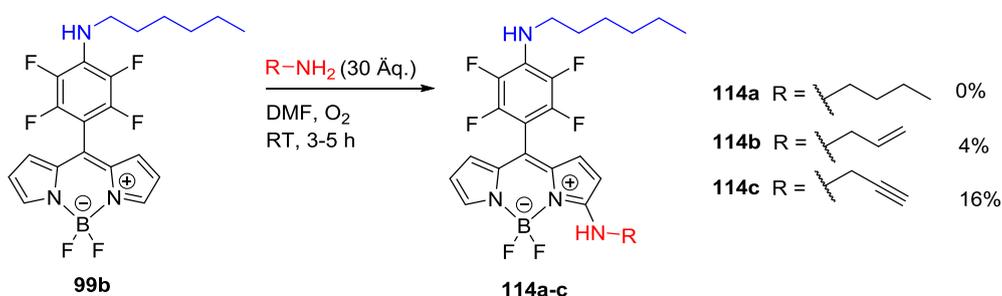
isolierten Produkte waren gering. Meist gelang dabei nur die Substitution mit Aminen, die eine einfache Alkylkette trugen (Tabelle 6, Eintrag 1-3, 16-18). In einigen Fällen gelang auch die Einführung polarer Amine (Tabelle 6, Eintrag 12-14). Es besteht die Möglichkeit, dass die Ausbeute durch die Verwendung von reinem Sauerstoff anstelle von Luftsauerstoff erhöht werden könnte.

Tabelle 6. ONSH mit Aminen an den BODIPYs **95a,b** und **99a**.



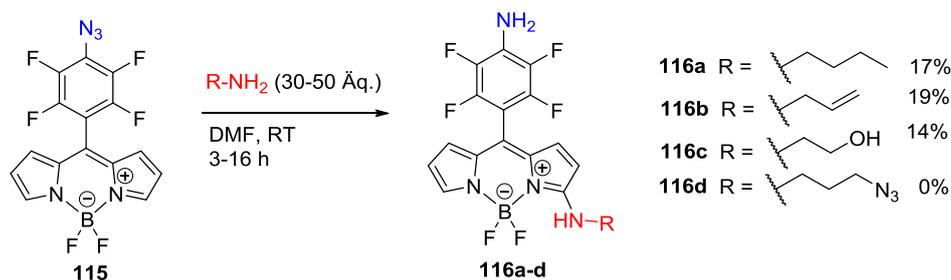
Eintrag	Edukt	R^2	Äq. (Amin)	Reaktions- bedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
1			48	4 h, RT	113a	17
2			48	4 h, RT	113b	21
3			48	4 h, RT	113c	19
5			50	3 h, RT	113d	–
6			5	30 h, RT	113e	–
7			50	6 h, RT	113f	–
8	95a		30	a) 48 h, RT b) 6 h, 40 ° c) 20 h, 60 °C	113g	–
9		N_3	30	a) 24 h, RT b) 20 h, 60 °C	113h	–
10			30	20 h, RT	113i	–
11			30	20 h, RT	113j	–
12			30	16 h, RT	113k	16
13			13	16 h, RT	113l	27
14	95b		15	16 h, RT	113m	11
15			15	4 d, RT	113n	–
16			30	4 h, RT	113o	15
17	99a		30	4 h, RT	113p	21
18			30	4 h, RT	113q	5

Neben *para*-Alkoxy-Phenyl-substituierten BODIPYs **95a,b** und **99a** wurde auch ein *para*-Amino-Phenyl-substituiertes BODIPY **99b** eingesetzt (Schema 76). Im Gegensatz zu den *para*-Alkoxy-Phenyl-substituierten BODIPYs ist die Ausbeute der BODIPYs **114a-c** hier geringer als im Falle der Alkoxy-Substitution.



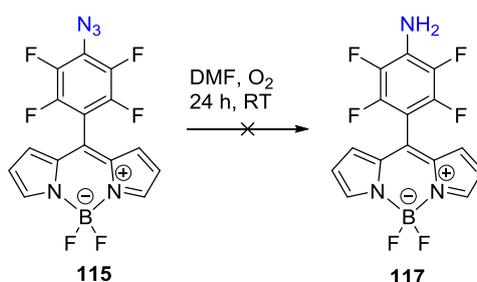
Schema 76. Substitution eines *para*-Amino-Phenyl-substituierten BODIPYs **99b** mit Aminen.

Das *para*-Azido-Phenyl-substituierte BODIPY **115**^[1a] ist besonders durch seine Verwendung für die 1,3-dipolare Cycloaddition interessant. Aufgrund dessen wurde dieses BODIPY in einer ONSH mit Aminen umgesetzt (Schema 77). Die Produkte **116a-d** wurden in geringer Ausbeute isoliert. Allerdings enthielten diese anstelle des Azids eine Aminogruppe in der *para*-Phenyl-Position.



Schema 77. Umsetzung des BODIPYs **115** mit Aminen.

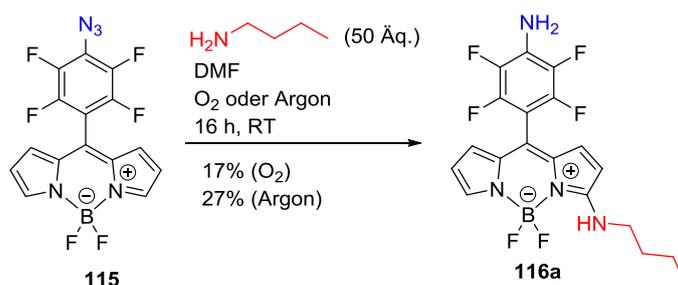
In einer Testreaktion wurde die Reaktionsbedingung für die Umwandlung vom Azid zum Amin untersucht (Schema 78). Dazu wurde zunächst das BODIPY-Azid **115**^[1a] in DMF gelöst und an der Luft 24 Stunden lang gerührt. Das BODIPY-Amin **117** wurde nicht isoliert.



Schema 78. Testreaktion zur Umwandlung des BODIPYs **115** zum entsprechenden Amin **117**.

In einem zweiten Versuch wurde die Reduktion des *para*-Phenyl-Azids zum Amin bei Anwesenheit einer (nucleophilen) Base untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei ähnlich wie bei einem gewünschten *alpha*-Angriff gewählt. Die Reaktion wurde jedoch einmal unter Luftzutritt und einmal unter Argonatmosphäre durchgeführt.

In beiden Fällen wurde das BODIPY **116a** erhalten. In erster Linie ist Sauerstoff für die Reduktion zum Amin irrelevant, jedoch ist die Anwesenheit einer Base erforderlich. Zum anderen ist dieses Ergebnis überraschend, da nach Dehaen *et al.*^[190] Sauerstoff zwingend notwendig für den *alpha*-Angriff ist. Die Anzahl der Äquivalente an Amin spielt für die Bildung des Produktes keine Rolle und hat nur Auswirkungen auf die Reaktionszeit und auch auf die Ausbeute. In einem weiteren Versuch wurden zunächst nur zwei Äquivalente Butylamin verwendet. Nach 16 Stunden wurde noch Startmaterial mittels DC ermittelt, so dass weiteres Butylamin (2 Äq.) zugefügt wurden. Nach weiteren 24 Stunden war das Startmaterial vollständig umgesetzt. Setzt man dagegen von Anfang an 50 Äquivalente ein, ist das Startmaterial nach 16 Stunden vollständig umgesetzt. Die Ausbeute ist in beiden Fällen identisch.



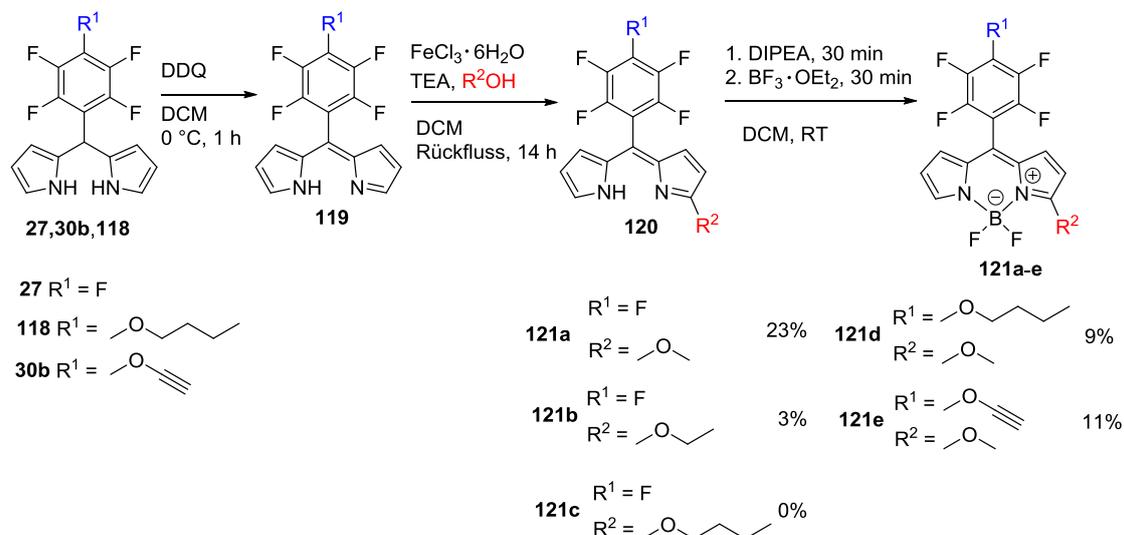
Schema 79. Testreaktion zur Darstellung des *para*-Amino-Phenyl-substituierten BODIPYs **116a**.

Da Sauerstoff nicht zwingend notwendig für die Reaktion ist, wird eine baseninduzierte Umlagerung des Azids vermutet bei der Stickstoff frei wird.^[216] Möglich ist aber auch die Reduktion des Azids durch den großen Überschuss an Amin. Ähnliches wurde bereits bei den Hexaphyrinen beobachtet. Es wäre auch zu prüfen, ob eine Reduktion beobachtet wird, wenn eine nicht-nucleophile Base, wie DIPEA oder DBU, zugesetzt wird.

2.2.2.4 Einführung von Alkoholen

Die ONSH an BODIPYs gelingt nach Dehaen *et al.*^[190] nicht mit Alkoholen und Thiolen. Die *alpha*-Substitution von Alkoholen ist dennoch erstrebenswert. Nach einer Vorschrift von Pandey^[196] wurden die Dipyrrane **27**, **30b** und **118** zum Dipyrrin oxidiert und anschließend mithilfe von Eisen(III) in der *alpha*-Position mit Alkoholen funktionalisiert. Im Gegensatz zu Pandey wurden die erhaltenen Dipyrrine erstmalig weiter zu BODIPYs umgesetzt (Schema 80). Die Ausbeute der gewünschten Produkte **121a-e** bezieht sich auf das Dipyrran und wurde über alle drei Schritte ermittelt. Mit

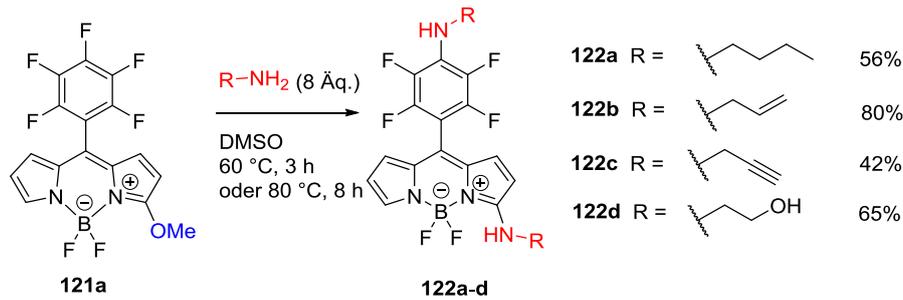
steigender Länge der Alkylkette sinkt die Ausbeute, welches mit den Beobachtungen von Pandey^[196] übereinstimmt.



Schema 80. Darstellung von *alpha*-Alkoxy-substituierten BODIPYs.

Die Darstellung des BODIPYs erfolgt ohne Isolation der Zwischenstufen. Es wurden lediglich der Überschuss an DDQ sowie überschüssige Eisen(III)salze entfernt. Dabei wurde beobachtet, dass keine BODIPYs gebildet werden, wenn die überschüssigen Eisen(III)salze nicht entfernt werden. Durch die Funktionalisierung der *alpha*-Position verdoppelt sich die Reaktionszeit bei der Bildung des BODIPYs. Die Substitution der *alpha*-Position ist sowohl mit einem PFP-Substituenten als auch mit *para*-Phenyl-substituierten PFP-Substituenten möglich. Der zusätzliche Substituent in der *para*-Phenyl-Position hat jedoch Auswirkungen auf die Ausbeute des BODIPYs.

Um unterschiedlich substituierte BODIPYs zu erhalten, wurde das BODIPY **121a** mit Aminen umgesetzt. Anstelle des erwarteten BODIPYs, welche in der *alpha*-Position die Methoxygruppe und in der *para*-Phenyl-Position einen Aminosubstituenten tragen sollte, wurden die bis-Amino-substituierten BODIPYs **122a-d** in guter Ausbeute erhalten (Schema 81). Diese BODIPYs können auf direktem Weg durch Substitution des PFP-BODIPYs mit Aminen nur schwer dargestellt werden (Vergleich: Schema 66).



Schema 81. Umsetzung des BODIPYs **121a** mit Aminen.

Der Methoxy-substituierte Imineteil des BODIPYs kann mit einem Carbonsäuremethylester verglichen werden (Abbildung 50). Es lässt sich vermuten, dass der Austausch der Methoxygruppe durch ein Amin über einen Additions-Eliminierungs Mechanismus verläuft. Im ersten Schritt greift das Amin die *alpha*-Position an, wodurch im zweiten Schritt Methanol eliminiert wird.

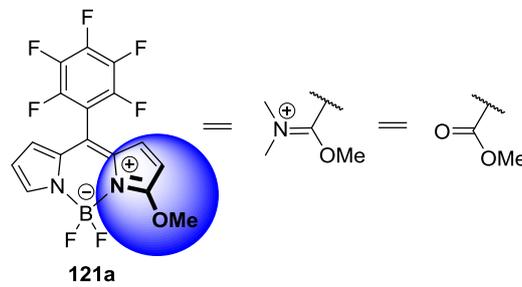


Abbildung 50. Analogie zwischen dem *alpha*-Methoxy-substituierten Imineteil des BODIPYs und einem Carbonsäuremethylester.

Dass dieser Austausch der Methoxygruppe nur gelingt, wenn die Methoxygruppe sich in *alpha*-Position befindet, konnte bestätigt werden, indem in einer Testreaktion das in *para*-Position am Phenylrest Methoxy-substituierte BODIPY **124**, mit Butyl- und Propargylamin (8 Äq.) umgesetzt wurde (Schema 82). Wie in Schema 81 wurde das BODIPY **124** in DMSO gelöst und dann bei 80 °C mehrere Stunden erwärmt. Es wurde keine Umsetzung des BODIPYs **124** beobachtet (Schema 82, Route A). In einem zweiten Versuch wurde das BODIPY **124** unter den typischen Bedingungen der ONSH^[190] ebenfalls mit den beiden Aminen umgesetzt. Es wurden keine *alpha*-Amino-substituierten Produkte **125a,b** erhalten (Schema 82, Route B).

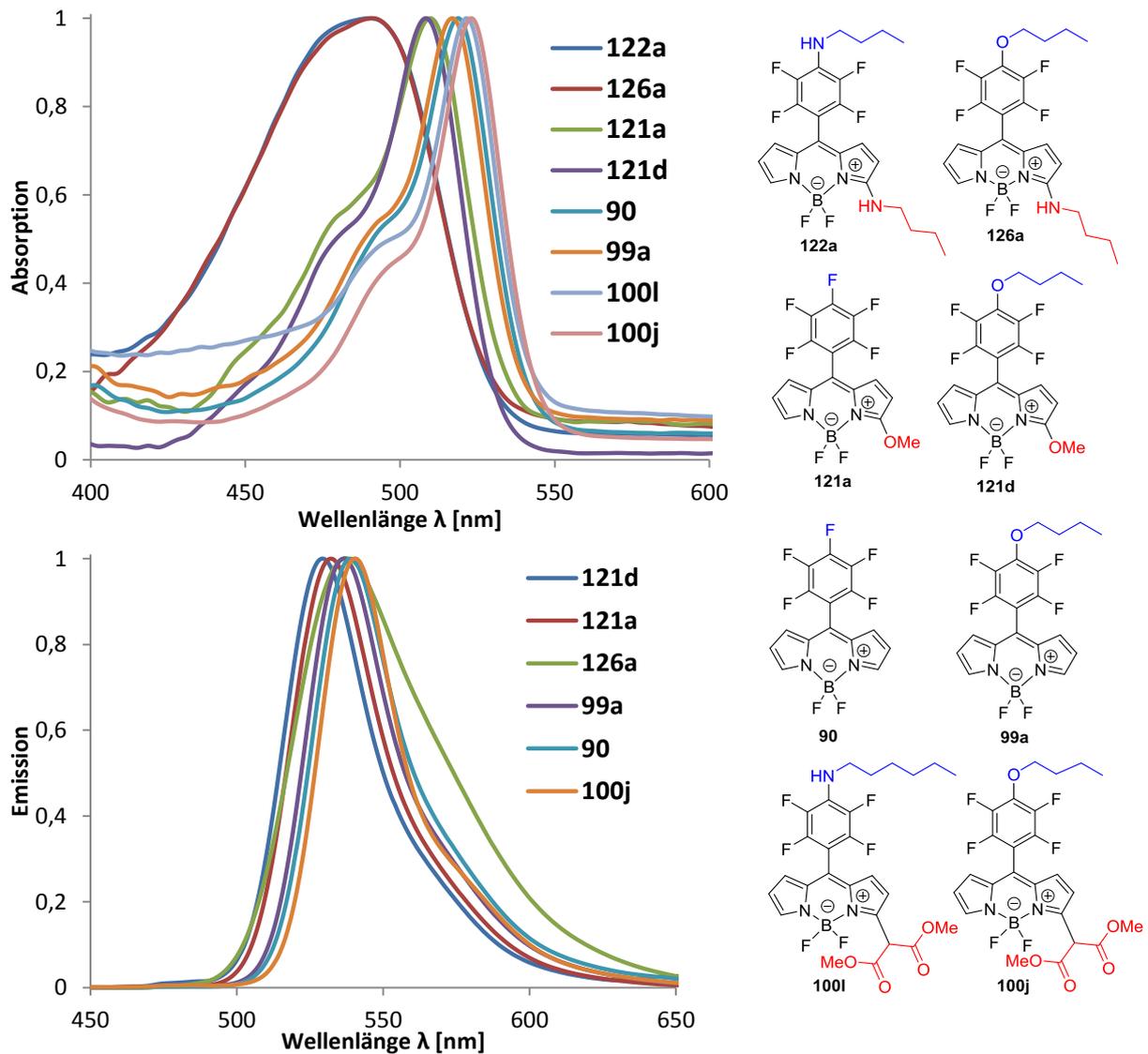


Abbildung 51. (Normalisierte) Absorptions- (oben) und Emissionsspektren (unten) in DCM.

In der Literatur wird berichtet, dass Sauerstoff- und Kohlenstoffzentrierte Nucleophile nur geringe Auswirkungen auf das Absorptions- und Emissionsspektrum haben, während Stickstoff- und Schwefelzentrierte Nucleophile eine große bathochrome Verschiebung verursachen.^[53b] In Abbildung 52 sind die Absorptionsspektren der *alpha*-unsubstituierten BODIPYs im Vergleich zu den substituierten Farbstoffen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Sauerstoff- und Kohlenstoffzentrierte Nucleophile nur eine geringe Auswirkung auf das Absorptionsspektrum zeigen, Stickstoff- und Schwefelzentrierte Nucleophile dagegen eine große Verschiebung verursachen. Im aktuellen Fall ist die Verschiebung mit Aminen jedoch hypsochrom relativ zum unsubstituierten BODIPY und bathochrom für das Thio-substituierte Fluorophor.

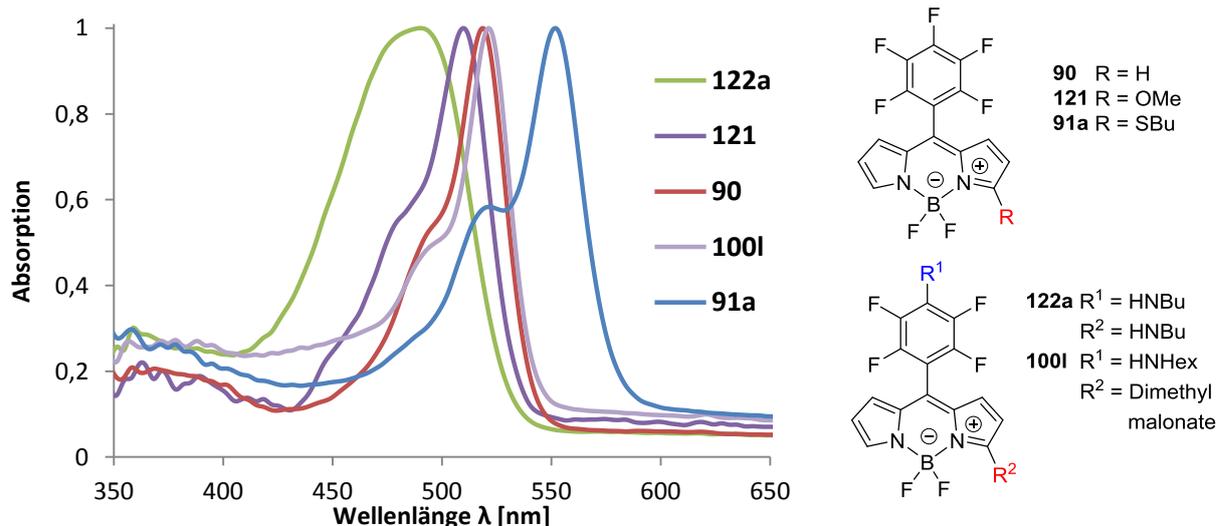
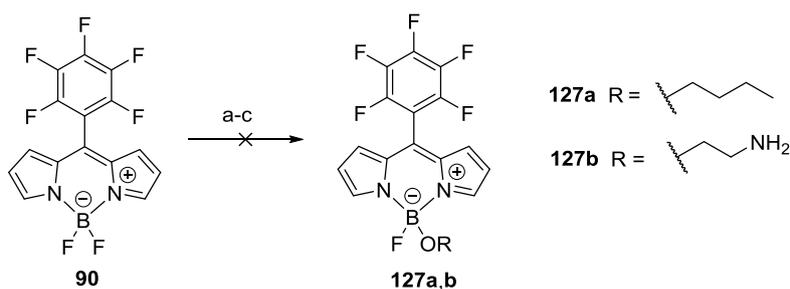


Abbildung 52. (Normalisierte) Absorptionsspektren in DCM der *para*-substituierten BODIPYs **122a** und **100l** im Vergleich zu den *para*-unsubstituierten **40**, **121**, **91a**.

2.2.2.5 Substitution der BF₂-Einheit

Die Löslichkeit der BODIPYs in polaren Lösungsmitteln wie Wasser kann durch Funktionalisierung der BF₂-Einheit erreicht werden.^[204] Nach einer Vorschrift von Mazitschek^[204a] wurde das PFP-BODIPY **90** zunächst mit TMSOTf aktiviert. Nach drei bis zehn Minuten wurde Butanol zugegeben. Neben einer großen Menge Edukt wurden die gewünschten Produkt **127a,b** nur in Spuren erhalten (Schema 84). In der Literatur^[217] ist auch die Verwendung von Lewis-Säuren wie Aluminium(III)trichlorid bekannt. Sowohl unter Rückflussbedingungen als auch bei Raumtemperatur wurde das gewünschte Produkt nicht erhalten.

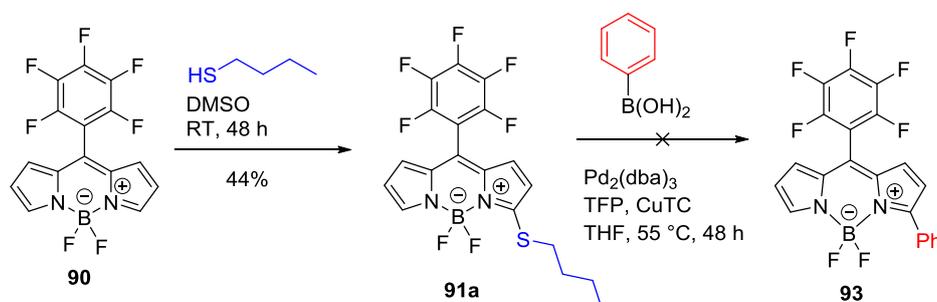


Schema 84. Funktionalisierung der BF₂-Einheit mit Alkoholen. a) TMSOTf (5 Äq.), 0 °C, 3-20 min, DIPEA (10 Äq.), ROH (100 Äq.), DCM, 0 °C → RT, 20-120 min; b) AlCl₃ (2.16 Äq.), ROH (11.7 Äq.), DCM, 2 h, Rückfluss; c) AlCl₃ (1.9 Äq.), DCM, Rückfluss → RT, 10 min, R²OH (4.9 Äq.), RT, 30 min.

2.2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im vorliegenden Teil der Arbeit wurde ein Konzept für die schrittweise Einführung von Nucleophilen in BODIPYs entwickelt. Dazu wurde zunächst mithilfe der nucleophilen aromatischen Substitution die *para*-Phenyl-Position des PFP-Dipyrrans mit Aminen oder Alkoholen funktionalisiert und diese dann zu den entsprechenden BODIPYs umgesetzt. Im nächsten Schritt wurde die *alpha*-Position mit 1,3-Diketonen und Aminen in einer oxidativen nucleophilen Substitution von Wasserstoff (ONSH) substituiert. Mithilfe von Eisen(III)salzen wurden *alpha*-Alkoxy-substituierte BODIPYs dargestellt.

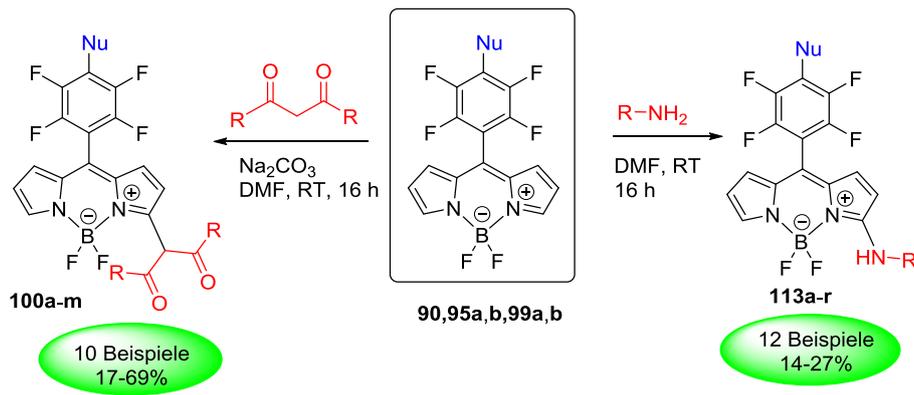
Die meisten Funktionalisierungen von BODIPYs basieren auf der Knüpfung von C-C-Bindungen, wie der Liebeskind-Srogl-Kreuzkupplung, die ein Thio-substituiertes Produkt benötigt. Bei der Umsetzung des PFP-BODIPYs **90** mit Butanthiol wurde anstelle des *para*-Phenyl-substituierten Produktes das *alpha*-substituierte Produkt erhalten. Dieses ergab bei der Umsetzung mit einer Boronsäure nicht das gewünschte Produkt **93** (Schema 85).



Schema 85. LSSC an einem *alpha*-Thio-substituierten BODIPY.

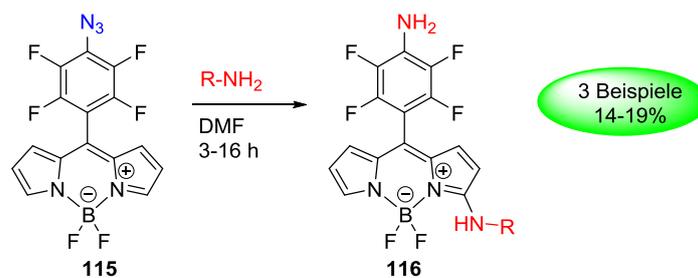
Para-Amino- und -Alkoxy-Phenyl-substituierte BODIPYs wurden in einer ONSH nach Dehaen *et al.*^[190] mit 1,3-Diketonen oder Aminen umgesetzt (Schema 86). Bei der Reaktion mit Diketonen wurde Natriumcarbonat zugesetzt, wobei auf die Anzahl der Äquivalente an Base geachtet werden musste, da bei einem zu großen Überschuss das entsprechende Dipyrrin erhalten wurde. In ¹H-NMR-Spektren zeigte sich, dass das 1,3-Diketon am Dipyrrin in der Enolform vorlag und beim entsprechenden BODIPY in der Ketoform.

Die Substitution mit Aminen in der *alpha*-Position gelang nur mit einfachen Aminen wie Butylamin und nur in geringer Ausbeute.



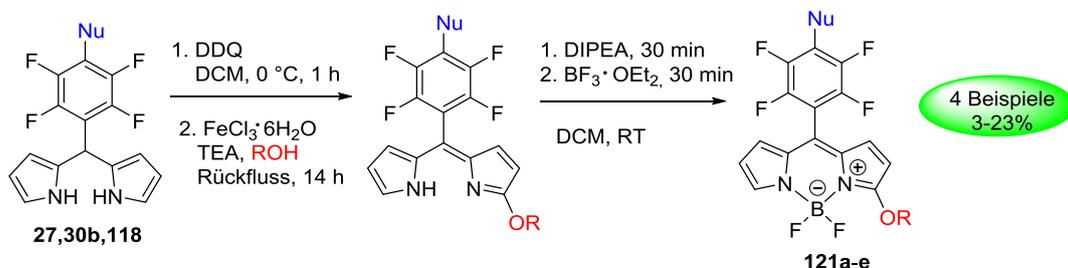
Schema 86. Anwendung der ONSH auf vorfunktionalisierte BODIPYs.

Para-Azid-Phenyl-substituierte BODIPYs sind besonders im Hinblick auf ihre Anwendung in der Click-Reaktion attraktiv. Das BODIPY **115** wurde mit Aminen in einer ONSH umgesetzt (Schema 87). Neben der gewünschten *alpha*-Substitution wurde eine Umwandlung der Azidgruppe in eine Aminogruppe beobachtet.



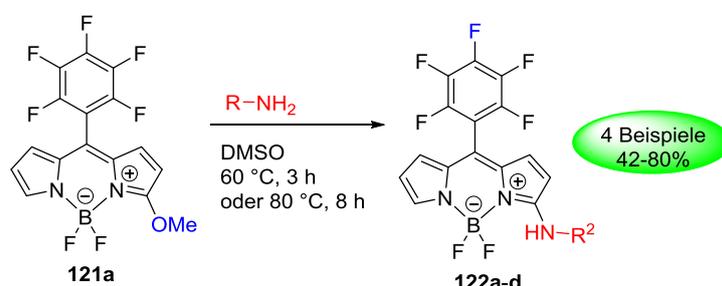
Schema 87. Umsetzung des BODIPY-Azids **115** mit Aminen.

Mithilfe von Eisen(III)salzen wurde die *alpha*-Position in der *para*-Phenyl-substituierten Dipyrriin mit Alkoholen funktionalisiert, welche anschließend in die entsprechenden BODIPYs umgewandelt wurden (Schema 88). Es konnte bestätigt werden, dass die Länge der Alkylkette des Alkohols in unmittelbarem Zusammenhang mit der Ausbeute steht: je länger die Alkylkette, desto geringer die Ausbeute.^[196]



Schema 88. Substitution der *alpha*-Position mit Alkoholen.

Bei der Umsetzung des *alpha*-Methoxy-BODIPYs **121a** mit Aminen wurde neben der Substitution der *para*-Phenyl-Position auch ein Austausch der Methoxygruppe gegen das Amin beobachtet (Schema 89). Eine mechanistische Erklärung bietet die Entsprechung des Methoxy-substituierten Amino-Stickstoffs zu einem Carbonsäuremethylester.



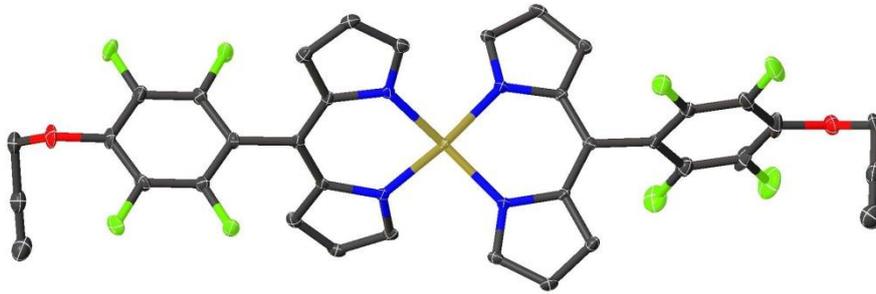
Schema 89. Austausch der Methoxygruppe gegen ein Amin.

Der Austausch der Methoxygruppe gegen ein Nucleophil gelingt auch in guten Ausbeuten, wenn die *para*-Phenyl-Position bereits substituiert ist. So können auch auf anderem Weg multifunkionalisierte BODIPYs dargestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die *alpha*-Position von BODIPYs mit verschiedenen Nucleophilen substituiert. Die Auswirkungen der verschiedenen Substituenten kann anhand von Absorptionsspektren gezeigt werden. Eine Substitution mit Aminen und Alkoholen verschiebt das Absorptionsspektrum hypsochrom relativ zum PFP-BODIPY. Eine Substitution mit Thiolen verschiebt das Spektrum bathochrom und 1,3-Diketone haben nahezu keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande. Im Gegensatz zu den anderen (scharfen) Maxima ist das Absorptionsmaximum bei Substitution mit Aminen sehr breit, welches im Einklang mit den Beobachtungen von Peña-Cabrera *et al.* steht.^[190,198b,198c]

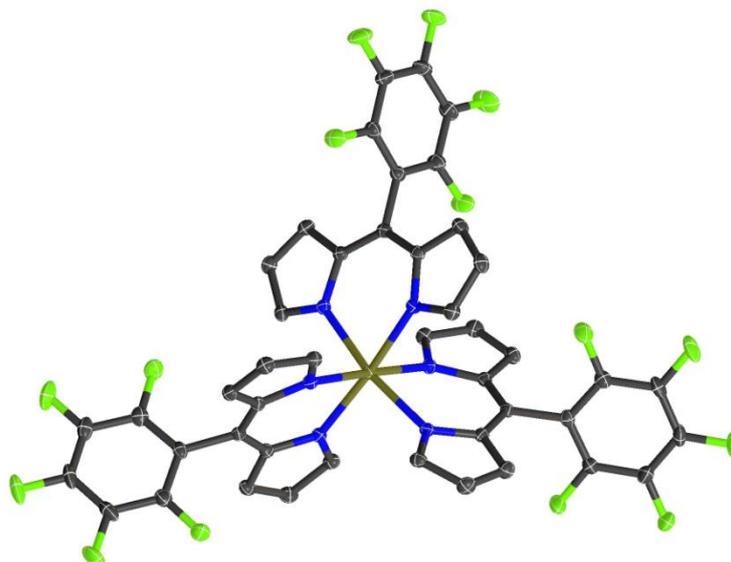
Die Wasserlöslichkeit der BODIPYs kann durch Substitution der BF₂-Einheit verbessert werden. Die Substitution eines Fluoratoms war unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Die Bioverfügbarkeit kann aber auch die Einführen eines Metallions verbessert werden.^[56] Das Einführen solcher Metallionen in BODIPYs sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima der substituierten BODIPYs relativ zum unsubstituierten BODIPY ist gering. Um diese in bildgebenden Verfahren anwenden zu können, benötigt man eine noch stärkere Rotverschiebung. Dazu werden Substituenten benötigt, die das π -System des BODIPYs vergrößern. In zukünftigen Arbeiten sollte der Einfluss von Halogen wie Iod und Brom in die *beta*-Position des BODIPY-Grundgerüsts untersucht werden.



Teil 3:

Dipyrriine als Liganden für homo- und heteroleptische Metallkomplexe



2.3.1 Einleitung

2.3.1.1 Die Entwicklung von Alternativen zu Cisplatin

Der Erfolg von Cisplatin hat die Suche nach weiteren Metallkomplexen mit zytotoxischen Eigenschaften angeregt. Als metallbasierte Verbindungen sind bisher nur Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin in der Chemotherapie weltweit im klinischen Gebrauch und werden in 50% der Fälle zur Tumorbehandlung eingesetzt.^[41,44a,218] Neben den Platin(II)-Komplexen sind auch Platin(IV)-Komplexe wie Satraplatin, Tetraplatin und Iproplatin bekannt (Abbildung 53).^[41,218d,219] Platin(IV)-Komplexe wurden zwar in der klinischen Testphase untersucht, fanden jedoch nie den Weg zur klinischen Anwendung aufgrund einer geringeren Aktivität gegenüber Cisplatin. Im Vergleich zu den Platin(II)-Komplexen bieten diese allerdings den Vorteil, dass sie oral eingenommen werden können.^[218c] Ihre Aktivierung erfolgt erst durch Reduktion innerhalb der Tumorzelle.^[220]

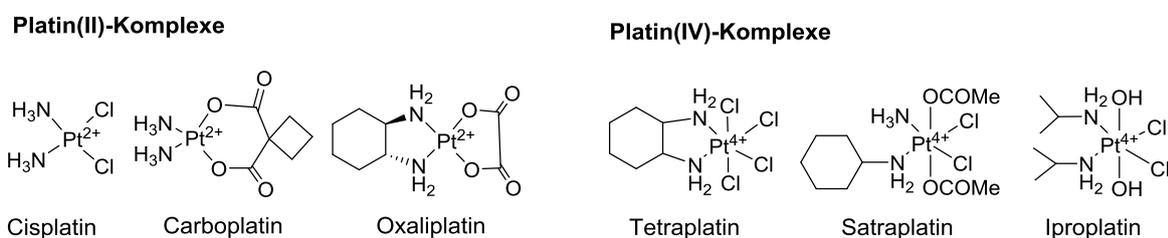


Abbildung 53. Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexe.^[220a]

Obwohl die Platin(II)-Komplexe ein breites Anwendungsgebiet besitzen, besteht ein reges Interesse an der Entwicklung von Alternativen aufgrund ihrer vielen Nebenwirkungen und Resistenzen.^[58,61a,221] Eine Resistenz gegen Cisplatin wird beispielsweise durch das Tripeptid Glutathion hervorgerufen. Dieses ist u.a. für die Entgiftung der Zelle zuständig und kann in erhöhter Konzentration die Zelle vor Cisplatin abschirmen.^[58b,222] Auch erreicht nur etwa 1% des verabreichten Cisplatin sein Ziel und veranlasst den Zelltod (Apoptose). Der Großteil reagiert mit Proteinen oder schwefelhaltigen Biomolekülen.^[48b]

Man erwartet von den Alternativen eine verbesserte Wirksamkeit, eine höhere Tumorselektivität, eine geringere Toxizität sowie geringere Resistenzen und verbesserte pharmakologische Eigenschaften.^[218c]

Als vielversprechendes Metall gilt Ruthenium.^[218b,223] Rutheniumkomplexe sind weniger toxisch als Cisplatin. Ein Grund dafür ist vermutlich die Fähigkeit des Rutheniums bei intravenöser Verabreichung an Serumproteine wie Transferrin, einen natürlichen Wirkstoffträger,^[218c,224] zu binden.^[218c] Eigentlich wird Eisen durch dieses Protein in Wirbeltieren transportiert. Durch die Bindung des Rutheniums an das Transferrin werden die Eigenschaften des Eisens imitiert.

Schnellwachsende Zellen wie Tumorzellen haben einen erhöhten Bedarf an Eisen, so dass die Anzahl an Transferrinrezeptoren^[225] auf der Zelloberfläche erhöht ist (Abbildung 54). Durch diese erhöhte Anzahl ist die Wahrscheinlichkeit, dass Ruthenium beladenes Transferrin in eine Tumorzelle gelangt höher als bei einer gesunden Zelle.^[223c]

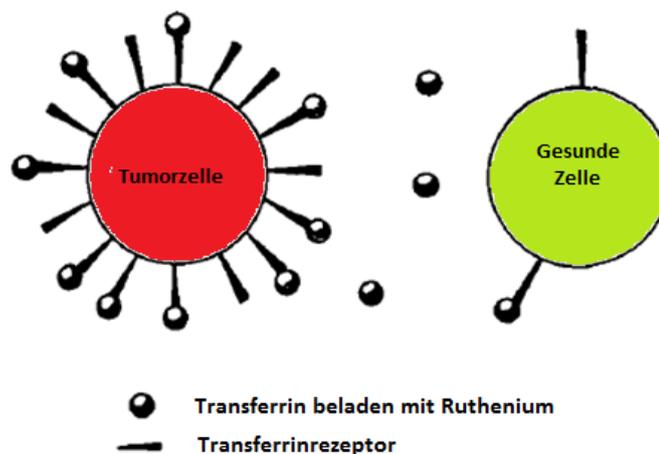


Abbildung 54. Schematische Darstellung einer gesunden Zelle und einer Tumorzelle in Bezug auf die Anzahl an Transferrinrezeptoren auf der Zelloberfläche. Abbildung modifiziert nach Referenz [223c].

Platin-basierte Komplexe werden durch eine Hydrolyse aktiviert, die aufgrund der unterschiedlichen Chloridionen innerhalb und außerhalb der Zelle hervorgerufen wird.^[58b] Es wird vermutet, dass *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ an den DNA-Strang bindet.^[226] Die bevorzugte Bindungsstelle ist dabei die Purinbase Guanin,^[58b,218c] da diese am leichtesten zu oxidieren ist.^[41] Es entstehen hauptsächlich Verknüpfungen innerhalb des DNA-Strangs (Intrastrang) und zu einem geringeren Anteil auch zwischen zwei komplementären Strängen (Interstrang).^[44a,58b,226] Dieses führt zu einer Verhinderung der Replikation sowie der anschließenden Transkription, welches wiederum zum programmierten Zelltod (Apoptose) führt.^[49a,58,227]

Ruthenium(III)-Komplexe, die biologischer inerte sind, als ihre entsprechenden Ruthenium(II)- und Ruthenium(IV)-Komplexe, werden dagegen erst durch Reduktion innerhalb der Tumorzelle aktiviert.^[43d,220b,222,223,228] Da die zytotoxische Spezies erst innerhalb der Tumorzelle gebildet wird, führt dies zu einer geringeren Toxizität gegenüber gesunden Zellen. Voraussetzung für die Aktivierung durch Reduktion ist das Vorhandensein von zwei Oxidationsstufen, wobei eine Stufe deutlich labiler als die andere sein sollte.^[220b]

Ruthenium(III)-Komplexe gelangen mithilfe von Transportproteinen wie Transferrin zum Wirkort. Die sauerstoffarmen (hypoxen) Verhältnisse, sowie die erhöhte Konzentration von Antioxidantien wie Glutathion und Ascorbinsäure erleichtern die Reduktion des Rutheniums(III) innerhalb der Tumorzelle. Diese zytotoxische Spezies führt durch Schäden an der DNA zum Zelltod.

Verlässt das Ruthenium(II) die sauerstoffarme Umgebung kann eine Oxidation zum Ruthenium(III) erfolgen.

2.3.1.2 Die Ruthenium(III)-Komplexe KP1019 und NAMI-A

Von den vielen bekannten Ruthenium(III)-Komplexen befinden sich zwei Komplexe in der klinischen Testphase: KP1019 [*trans*-[Tetrachloridobis(1H-indazol)ruthenat(III)] als tumorhemmendes Mittel und NAMI-A [Imidazolium *trans*-[tetrachlorido(dimethylsulfoxide)(1H-imidazol)ruthenat(III)] als anti-metastatisches Mittel (Abbildung 55).^[43d,44a,59,218b,224a,229]

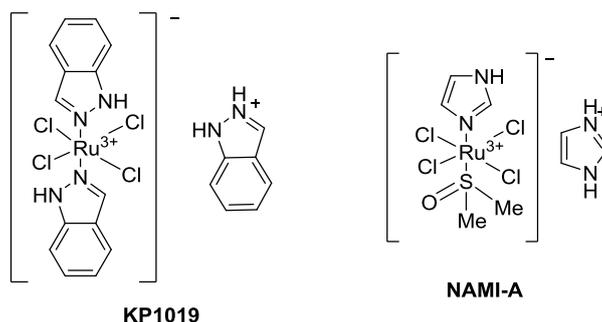


Abbildung 55. Potentielle Ruthenium(III)-Komplexe für die Chemotherapie.

Die Ruthenium(III)-Komplexe NAMI-A^[229b] und KP1019^[218b,222,224a,230] binden mit unterschiedlicher Geschwindigkeit an die DNA.^[230b] Das zweite Chloridion von NAMI-A kann schneller und mit einer höheren Ausbeute im Vergleich zu KP1019 und Cisplatin durch Wasser ersetzt werden. Aufgrund dieser verbesserten Dissoziation kann der Komplex schneller an die DNA binden.^[230b,231] Die daraus resultierende positive Ladung vereinfacht die Wechselwirkung mit der DNA.

Auch die Art der Bindung unterscheidet sich zwischen den Ruthenium(III)-Komplexen und im Vergleich zu Cisplatin. Es wird vermutet, dass die unterschiedliche Bindung einen wichtigen Faktor bei der veränderten Zytotoxizität der Ruthenium(III)-Komplexe darstellt. NAMI-A besitzt eine spezifische Bindungspräferenz zu Guanin,^[230b] wogegen KP1019 an Adenosin und Guanin binden kann.^[232] Weiterhin bildet NAMI-A eine Quervernetzung innerhalb eines Stranges der Doppelhelix, wenn auch im kleineren Maße als Cisplatin, wodurch die RNA-Synthese beendet wird. Die Fähigkeit von KP1019 dieses Addukt zu formen, ist noch geringer.^[230b] Es wird davon ausgegangen, dass es dafür zwei Gründe gibt. Zum einen ist die Hydrolyse, welche Voraussetzung für die Bildung des Addukts ist, bei NAMI-A schneller. Zum anderen besitzt KP1019 zwei sperrige, axiale Liganden, welche eine größere sterische Hinderung bei der Bildung des Addukts darstellen. Die Bindung der Ruthenium(III)-Komplexe wirkt sich auch auf die Konformation der DNA aus.^[230b]

2.3.1.3 Weitere potentielle Alternativen zu Cisplatin

Neben Ruthenium und Platin zeigt auch Gallium eine Toxizität gegenüber Tumorzellen.^[43d,49a,218b] Durch eine ähnliche Größe und Koordinationsgeometrie des Gallium(III)ions im Vergleich zum Eisen(III)ion imitiert es einige Eigenschaften des Eisens und kann so beispielsweise auch an Transferrin binden.^[233] Dennoch sind es gerade die Unterschiede die Gallium als Wirkstoff interessanter machen.^[218b] So ist Gallium(III) unter physiologischen Bedingungen redox-inaktiv, wodurch der Einbau in sauerstofftransportierende Proteine wie Hämoglobin verhindert wird. Die Komplexe KP46 [Tris(8-quinolinolato)gallium(III)] und Galliummaltonat [Tris(3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato)gallium(III)] befinden sich mittlerweile in klinischen Tests (Abbildung 56). Diese Komplexe zeigten in Tierversuchen eine hohe Bioverfügbarkeit bei oraler Einnahme.^[234] Eine Dosis-limitierende Toxizität wurde nicht beobachtet, welches eine hohe Toleranz widerspiegelt.^[218b] Nach oraler Einnahme des Gallium(III)maltonats von Patienten konnte nachgewiesen werden, dass es gebunden an Transferrin vorliegt.^[218b] Eine *in vivo* Hydrolyse setzt das Gallium(III)ion frei, welches die Ribonukleotidreduktase durch das Ersetzen von Eisen in einer Bindungsstelle hemmt.^[43d,49a,218b] Die Ribonukleotidreduktase katalysiert die Reduktion der Ribonukleotide zu Desoxyribonukleotiden, welche für die Synthese der DNA essentiell sind. Anders als bei den Platin(II)- und Ruthenium(III)-Komplexen ist es bei den hier gezeigten Gallium(III)-Komplexen entscheidend, dass das Metallion den Zielort erreicht. Die Liganden dienen in erster Linie dem Schutz vor dem Einbau von Wasser und müssen zwangsläufig dissoziieren.^[43d,49a]

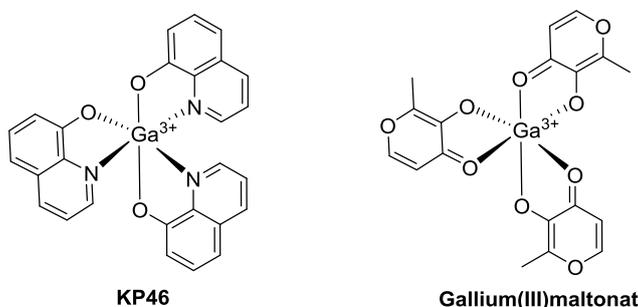


Abbildung 56. Potentielle Gallium(III)-Komplexe für die Chemotherapie.^[49a]

Zink ist das zweithäufigste Spurenelement im menschlichen Körper, so dass großes Interesse an diesem Metall besteht. Dieses ist u. a. in vielen aktiven Zentren von Enzymen vorhanden.^[235] Zink besitzt eine gewisse Stabilität gegenüber Redoxreaktionen, da die Koordinationsgeometrie durch seine Elektronenkonfiguration (d^{10}) nicht von der Ligandenfeldstabilisierung abhängig ist.^[236] Entsprechende Komplexe sind oft antibakteriell wirksam.^[237] Dies trifft auch auf Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe zu.^[237b,237c] Einige Zink(II)-Komplexe besitzen eine Zytotoxizität gegenüber Tumorzellen,^[44a,238] wobei die Komplexe aktiver als die (unkomplexierten) Liganden sind.^[237a,237b,238b,239] Es gibt wasserlösliche Zink(II)-Komplexe, die jedoch eine wesentlich geringere

Zytotoxizität gegenüber Tumorzellen als Cisplatin haben.^[238a] Eine hohe Konzentration der Zink(II)-Komplexe verursacht jedoch keine Zytolyse, wodurch angenommen werden kann, dass diese weniger Nebenwirkungen besitzen. Bei der Zytolyse handelt es sich um einen durch Antikörper ausgelösten Prozess, der zum Zelltod führt. Außerdem sind einige dieser Komplexe in der Lage an Proteine zu binden, was den Transport zum Wirkungsort erleichtert.^[238a]

2.3.1.4 Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen in der PDT

Ruthenium(II)-Komplexe mit einem ausgedehntem π -System können aufgrund ihrer photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften^[240] in der PDT eingesetzt werden.^[49a,223a,240d,241] Eine Reihe von Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexen wurden hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität gegenüber menschlichen Tumorzellen untersucht.^[242] Dabei wurde festgestellt, dass die Zytotoxizität und die Aufnahme in die Zelle mit Größe des N-N-Liganden steigt (Abbildung 57). Komplexe mit dem dppn-Liganden zeigten dabei die gleiche Aktivität gegenüber Tumorzellen wie Cisplatin. Turro *et al.* untersuchten die Komplexe mit dppz- und dppn-Liganden.^[243] Sie stellten fest, dass es durch diese Komplexe zu einer lichtinduzierten Spaltung der DNA kommt, die sowohl die Oxidation von Guanin, als auch die Produktion von Singulett-Sauerstoff beinhaltet.

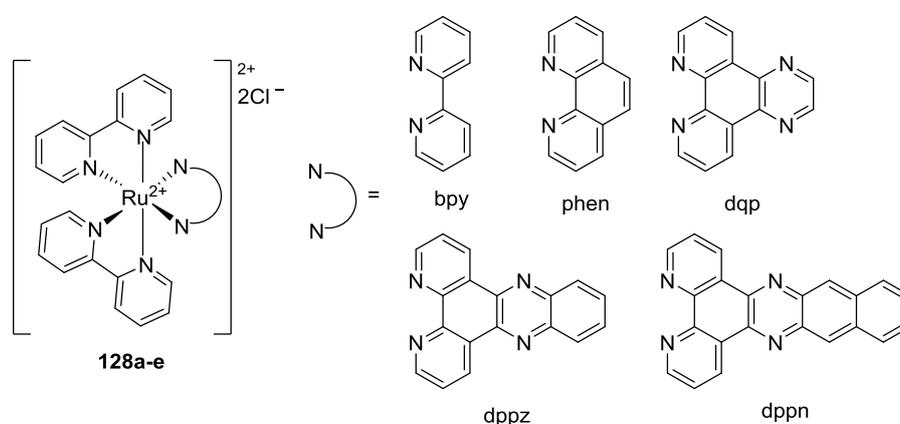


Abbildung 57. Ruthenium(II)-Komplexe mit Polypyridyl-Liganden.^[242b]

2.3.1.4 Metallkomplexe mit Dipyrrin-Liganden

2.3.1.4.1. Dipyrrine

Dipyrrine und ihre Komplexe sind seit langem bekannt. Bis(dipyrrinato)-Komplexe wurden erstmalig 1924 von Hans Fischer dargestellt.^[244] Zu dieser Zeit verwendete man Dipyrrine noch als Vorstufen zur Porphyrinsynthese. Heutzutage werden Dipyrrine beispielsweise dafür getestet, um (Schwer)Metalle im Trinkwasser zu detektieren.^[245]

Im Gegensatz zum bereits vorgestellten Dipyrran (siehe Kapitel 1.4) zeichnet sich das Dipyrrin durch ein konjugiertes π -System aus. Sofern die beiden Pyrrolringe identisch substituiert sind, sind diese ununterscheidbar. Die Pyrrolringe rotieren um die zentrale Methenbrücke, so dass drei Konformationen **A**, **B** und **C** möglich sind (Abbildung 58). Die Dipyrrine (und ihre Metallkomplexe) liegen meist in der Konformation A vor. Ausschlaggebend dafür ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Imino- und dem Amino-Stickstoffatom.^[246]

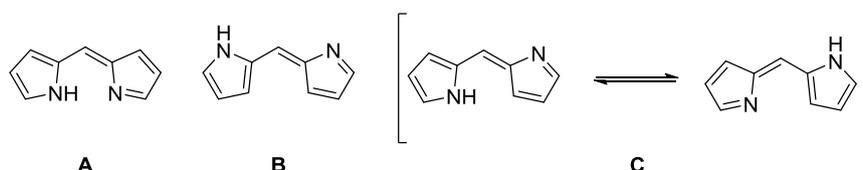
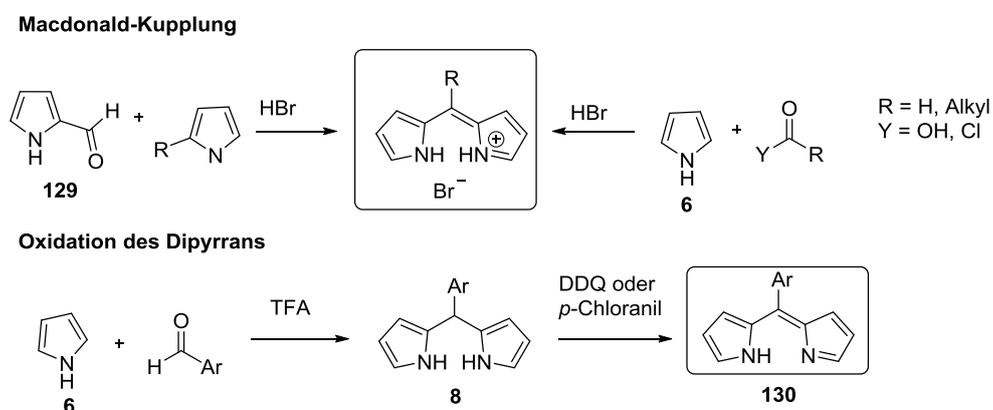


Abbildung 58. Drei mögliche Konformationen des Dipyrrins.^[246]

Dipyrrine, deren Pyrrolringe unsubstituiert sind, sind instabil und können durch den Einbau eines elektronenziehenden Substituenten in der *meso*-Position stabilisiert werden.^[246,247]

Die Synthese des Dipyrrins kann auf zwei Wegen erfolgen. Zur Auswahl steht eine säurekatalysierte Kondensation von Pyrrolen (Macdonald-Kupplung) oder die Oxidation des Dipyrrans (Schema 90).^[247a,248] Die Macdonald-Kupplung ist für die Synthese von *meso*-unsubstituierten oder unsymmetrischen Dipyrrinen gedacht. Bromwasserstoffsäure oder Phosphoroxychlorid werden als Säurekatalysator verwendet, so dass das Produkt als stabiles Salz isoliert wird. Mit bestimmten Substituenten lassen sich auf diesem Weg auch *meso*-substituierte Produkte darstellen. Die Oxidation des Dipyrrans zum Dipyrrin mit DDQ oder *para*-Chloranil ist für die Darstellung von *meso*-substituierten Dipyrrinen gedacht. Vorteilhaft an dieser Reaktion ist, dass sie auf eine große Anzahl an verschiedenen Dipyrranen angewendet werden kann.

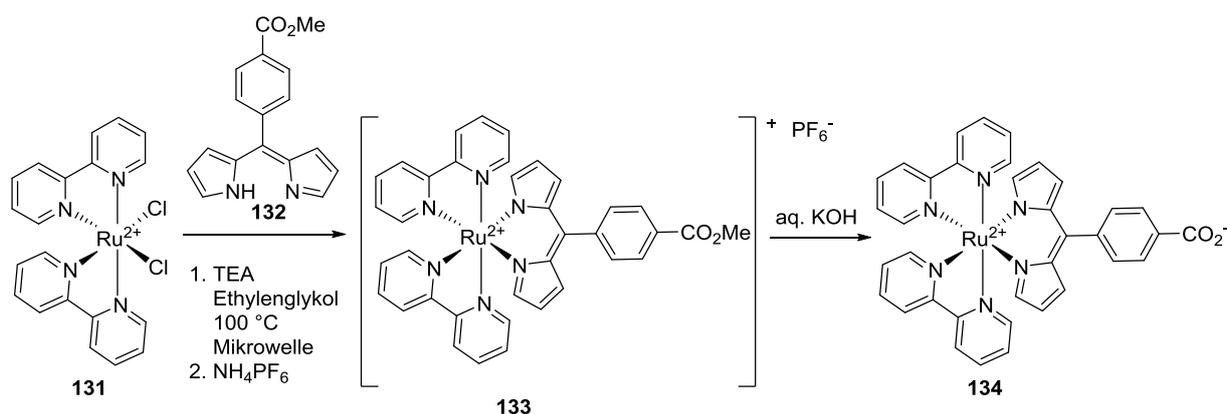


Schema 90. Mögliche Darstellungen des Dipyrrins.^[248]

Dipyrrine findet man nicht nur in BODIPYs als Liganden, sondern auch in vielen Metallkomplexen. Sie bilden stabile, neutrale homoleptische Komplexe mit einer Reihe von Metallen. Zu den häufigsten Komplexen gehören die Bis(dipyrrinato)-Komplexe $[M(dpm)_2]$ $[M = \text{Zink(II), Kupfer(II), Nickel(II)}]$ und Tris(dipyrrinato)-Komplexe $[M(dpm)_3]$ $[M = \text{Indium(III), Gallium(III), Eisen(III)}]$.^[247a,248,249] Es sind auch einige Mono(dipyrrinato)-Komplexe mit Rhenium(I),^[250] Platin(II) und Palladium(II)^[251] sowie Eisen(III)^[252] bekannt.

2.3.1.4.2. Ruthenium(II)-Komplexe mit Dipyrrinen

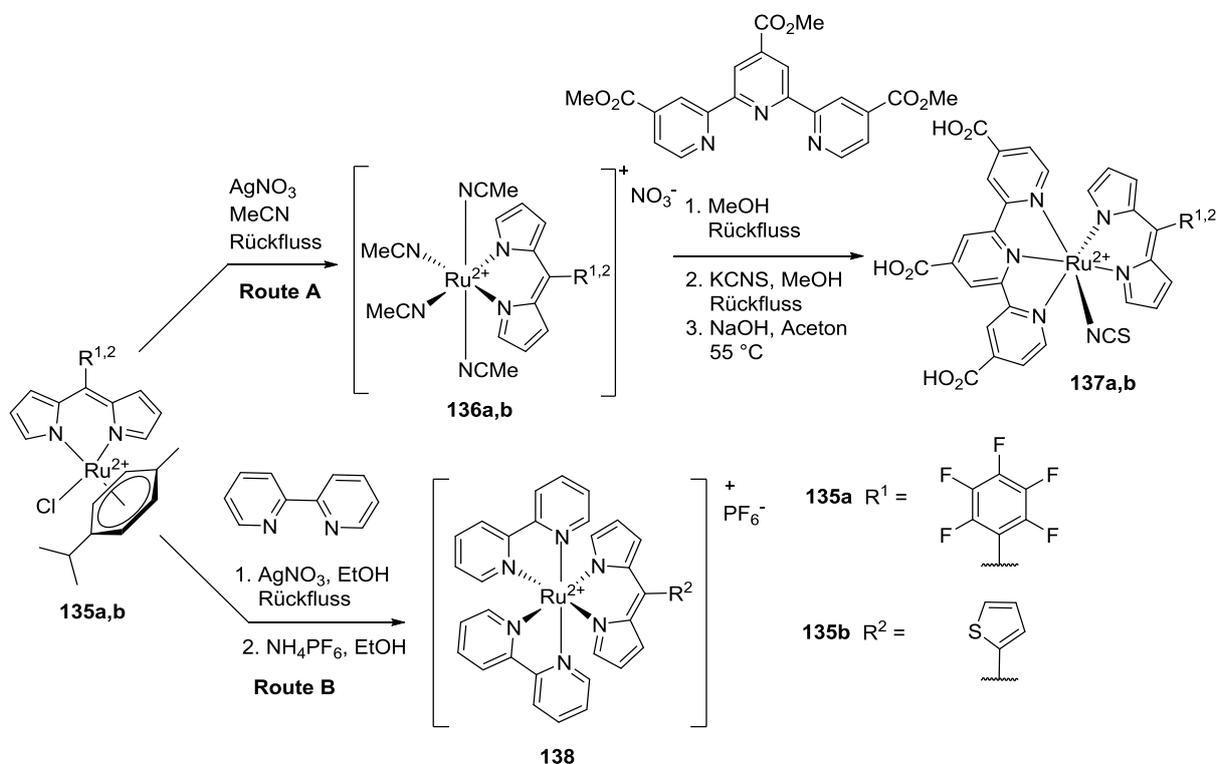
Die Arbeitsgruppe um Telfer stellte 2009 den ersten Ruthenium(II)-Komplex mit Dipyrrinen vor.^[253] Das Dipyrrin reagierte dabei unter Mikrowellenbedingungen und Zusatz einer Base mit $[\text{Ru}(bpy)_2\text{Cl}_2]$ zum gewünschten Komplex. Durch die darauffolgende Verseifung wird das PF_6^- -Anion als Gegenion nicht mehr benötigt (Schema 91). Das π -System der Arylringe in der *meso*-Position sowie das durchkonjugierte System der beiden Pyrrolringe ermöglichen es dem Stickstoffatomen des Dipyrrins als besserer bidentater Donorligand im Vergleich zum 2,2'-Pyridin zu fungieren.^[254]



Schema 91. Synthese eines $[\text{Ru}(dpm)(bpy)_2]$ -Komplexes nach Telfer, bei der das Dipyrrin im letzten Schritt eingeführt wird.^[253]

Ruthenium(II)-Komplexe mit Dipyrrinen können auch ausgehend von einem Ruthenium(III)-Cymol-Komplex **135a,b** dargestellt werden. Bei dieser Route wird zunächst das Dipyrrin und anschließend ein Terpyridin (Schema 92, Route A)^[255] oder 2,2'-Bipyridin (Schema 92, Route B)^[256] eingeführt. Der Arbeitsgruppe um Shatruck^[256b] gelang die Synthese des Komplexes **133** mit 2,2'-Bipyridin auch ausgehend vom $[\text{Ru}(bpy)_2\text{Cl}_2]$ **131** (siehe Schema 91). Bei der Verwendung von 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin allerdings wurde kein Produkt auf diesem Weg erhalten, so dass eine alternative Route ausgehend von $[\text{Ru}(dpm)\text{Cl}(p\text{-Cymol})]$ **135b** verwendet wurde (Schema 92,

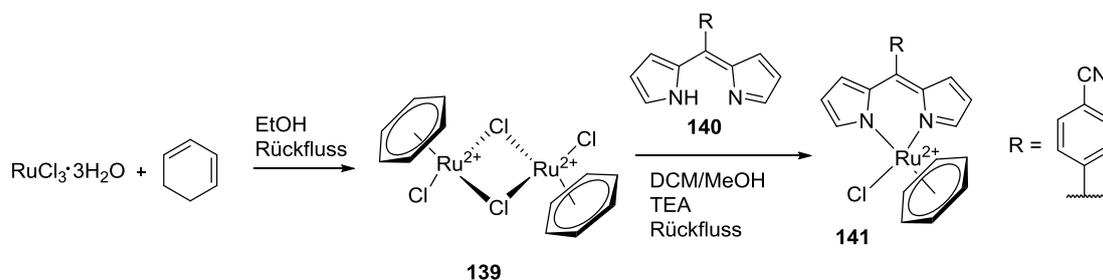
Route B). Neben der Erhöhung der Ausbeute konnte das finale Produkt auf diesem Weg auch leichter gereinigt werden. Eine mögliche Anwendung haben diese Komplexe in Farbstoffsolarzellen.^[255,256a,256c]



Schema 92. Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen nach Shatruck, bei der das Dipyrrin zuerst eingeführt wird.^[255,256b,256c]

Neben den $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexen besteht auch ein Interesse an der Vorstufe, dem Ruthenium(II)-Cymol-Komplex. Generell werden Ruthenium(II)-Aren-Komplexe für eine Anwendung in der Katalyse,^[257] aber auch in der Medizin als Antitumorwirkstoff^[218b,221b,258] untersucht.

In Schema 93 ist die Synthese des $[\text{Ru}(\text{aren})(\text{dpm})]$ -Komplexes **141** dargestellt. Dabei reagiert im ersten Schritt Ruthenium(III)trichlorid mit einem Cyclohexadien in einer Redoxreaktion zu einem Aren-Dimer.^[259] Unter Rückflussbedingungen bildet sich mit dem Dipyrrin, welches *in situ* aus der Oxidation des Dipyrrans erhalten wurde, der Halbsandwichkomplex **141**.^[254]



Schema 93. Synthese eines $[\text{Ru}(\text{aren})(\text{dpm})]$ -Komplexes.^[254,259]

Das Aren-Dimer $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ **139** existiert nicht nur mit Chlorid als Ligand. Auch entsprechende Komplexe mit Iodid und Bromid sind bekannt. Die Synthese des $[\text{RuI}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ erfolgt ebenfalls aus Ruthenium(III)trichlorid und Cyclohexa-1,3-dien sowie unter Verwendung eines Überschusses an Natriumiodid. Die Synthese des entsprechenden Bromidkomplexes mit einem Überschuss Natriumbromid gelingt hier nicht. In diesem Fall wird von Ruthenium(III)bromid ausgegangen. Smith *et al.*^[259] schlugen für **139** eine Chlorid-verbrückende Struktur vor, die der Struktur der isoelektronischen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$ [M = Rh(II) oder Ir(II)] entspricht. Dieser Vorschlag wurde durch die Aufnahme eines IR-Spektrums gestützt, welches zwei Banden bei 290 cm^{-1} und 250 cm^{-1} zeigte, die typisch für die Streckschwingung eines terminalen und eines verbrückenden Chloratoms sind. Zusätzlich zeigen die Protonen des Benzolrings im Komplex eine Hochfeldverschiebung im Gegensatz zu den Protonen des freien Benzolrings.

$[\text{Ru}(\text{aren})(\text{dpm})]$ -Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsunempfindlich und in Lösung rot-orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten diese Halbsandwichkomplexe eine grüne Farbe. Die Geometrie der Liganden um das Metallzentrum entspricht der Klavierstuhl-Konformation, der Arenring bildet den Sitz und die übrigen Liganden stellen die Beine dar. Diese Koordinationsgeometrie ermöglicht den Austausch des Chloridliganden gegen ein Azid, ein Thiocyanat oder andere Liganden.^[259]

Halbsandwichkomplexe mit Rhodium(II), Iridium(II) oder Ruthenium(II) sind bereits für ihre Toxizität gegenüber Tumorzellen bekannt.^[48c,50,61a,62c,260] Arene sind dafür bekannt, dass sie Ruthenium in der Oxidationsstufe +2 stabilisieren und relativ inert gegenüber einer Verdrängung unter physiologischen Bedingungen sind.^[50] Die Halbsandwichkomplexe mit Ruthenium(II) besitzen eine gute Löslichkeit im wässrigen Medium, welches wiederum vorteilhaft für eine klinische Anwendung ist.^[50] Die Zytotoxizität dieser Komplexe kann beeinflusst werden, indem man die Liganden Y und Z durch einen bidentaten Chelatliganden ersetzt, wie Ethylendiamin oder Acetylaceton (Abbildung 59).^[50,261] Für die Zelltoxizität ist auch die Größe des Arenliganden entscheidend, denn mit zunehmender Größe steigt auch diese. Der Austausch des Chloridliganden gegen ein anderes Halogen hat dagegen nur geringe Auswirkungen.^[50]

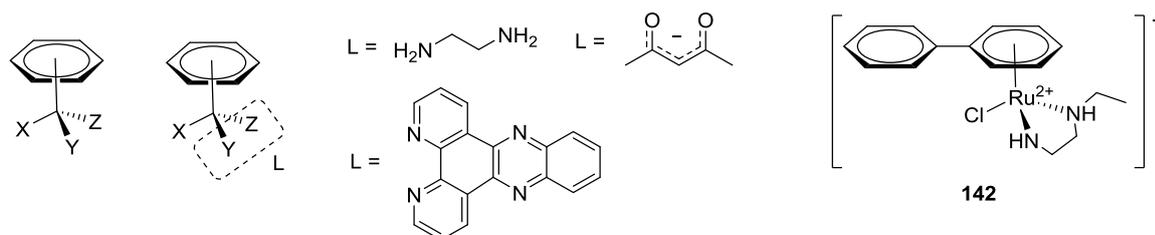
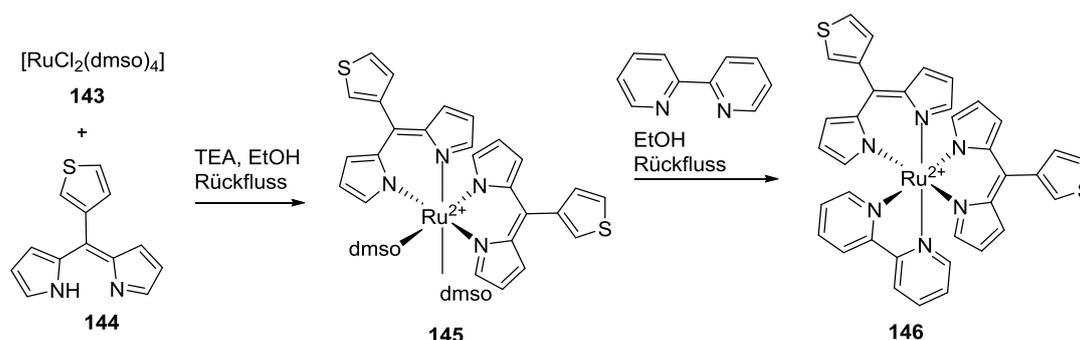


Abbildung 59. Typische Struktur der Ruthenium(II)-Halbsandwichkomplexe mit ausgewählten Liganden (links) und ein beispielhafter Komplex **142** mit einer Zelltoxizität gegenüber menschlichen Tumorzellen (rechts).^[50]

Dipyrrine haben als planare, aromatische, bidentate N,N-Liganden eine gewisse Analogie zu Ethylendiamin oder 2,2'-Bipyridin.^[62b] Aufgrund dieser Analogie ist es sinnvoll Dipyrrine als Liganden in Halbsandwichkomplexen zu verwenden.

Es sind heteroleptische Ruthenium(II)-Komplexe mit zwei Dipyrrin-Liganden bekannt (Schema 94).^[253,256b] Anders als bei den Mono(dipyrrinato)-Komplexen beginnt die Synthese hier beim $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ **143** und resultiert in einem ungeladenen Komplex.



Schema 94. Synthese eines $[\text{Ru}(\text{dpm})_2(\text{bpy})]$ -Komplexes **146**.^[256b]

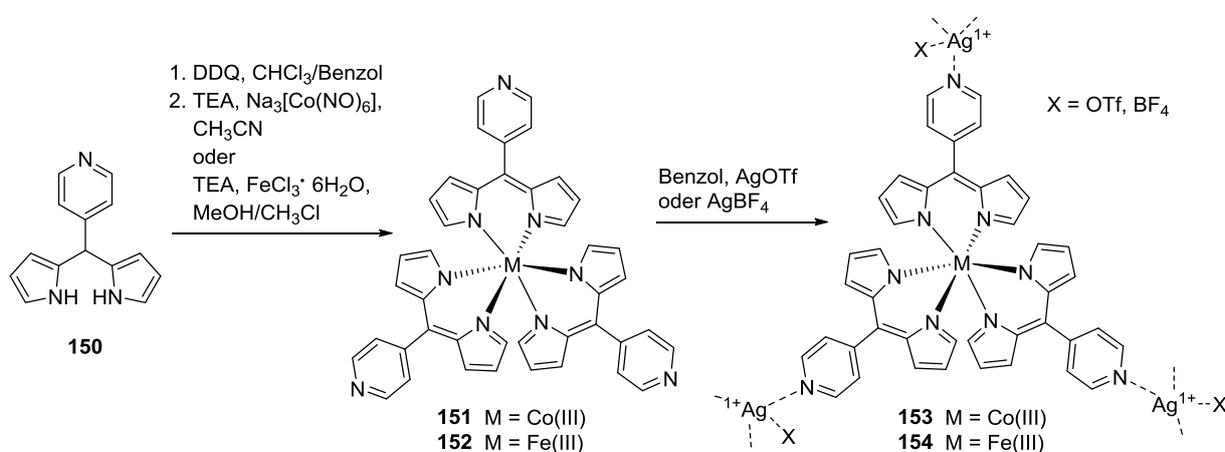
2.3.1.4.3. Bis(dipyrrinato)-Komplexe

Bei Dipyrrinen handelt es sich um monovalente bidentate Liganden, deren Koordinationsgeometrie sowohl vom Metall, als auch von den Substituenten in *alpha*-Position abhängig ist. Handelt es sich bei diesen um Wasserstoffatome dann bilden sich verzerrte quadratisch-planare Komplexe aus wie z. B. der Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplex. Bis(dipyrrinato)zink(II)-Komplexe weisen dagegen eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.^[248] Substituenten in *alpha*-Position, die größer als Wasserstoffatome sind, führen zu einer Vermeidung der (verzerrt) quadratisch-planaren Struktur aufgrund der sterischen Hinderung und bilden verzerrte Tetraeder.^[194,248]

Die Synthese der Bis(dipyrrinato)-Komplexe kann auf zwei Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit beinhaltet die Zugabe eines Metallacetats zum isolierten und gereinigtem Dipyrrin.^[248] Der andere Weg verzichtet auf die Isolation des Dipyrrins. Nach der Oxidation des Dipyrrans wird der Reaktion Triethylamin und das entsprechende Metallacetat zugesetzt.^[246,249,262]

ermöglichen.^[269] MOFs sind porös, so dass sie Gastmoleküle wie Gase und Lösemittel aufnehmen können. Mittlerweile ist auch bekannt, dass Ibuprofen in den Poren der MOFs eingelagert und auch wieder freigegeben werden kann, so dass diese als Wirkstoffträger im menschlichen Körper geeignet sein könnten.^[270] Weitere Anwendungen in der Biomedizin werden diskutiert.^[271]

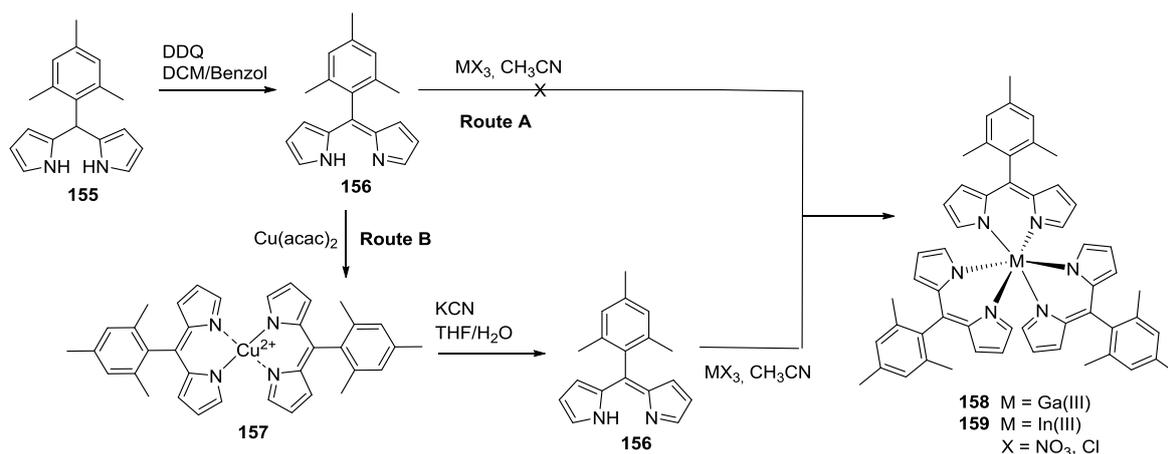
Um die MOFs aufzubauen, welche durch die Bindung zwischen einem Metall und einem Liganden zusammengehalten werden, griffen Cohen *et al.* auf die Wechselwirkungen zwischen einem Stickstoffatom als Donor und einem Silber(I)salz zurück. Als verbrückende Einheit dienten (zunächst) Tris(dipyrrinato)cobalt(III) **151** oder Eisen(III)-Komplexe **152**.^{268,269a,269d,269e]} Im Anschluss an die Synthese des Tris(dipyrrinato)-Komplexes wurde ein Silber(I)salz zu der Lösung des Komplexes zugefügt, so dass sofort ein roter Niederschlag entstand (Schema 96).



Schema 96. Beispielhafte Darstellung eines hetero-metallischen Gerüsts.^[268]

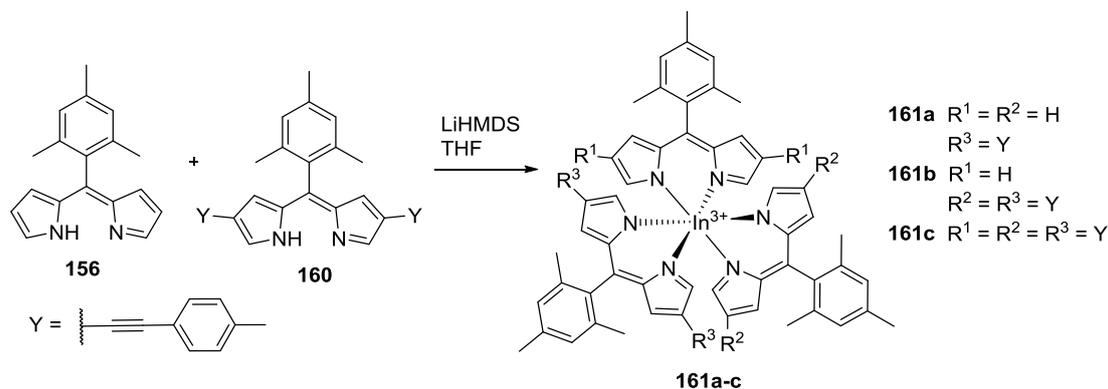
Im nächsten Schritt wurden dann fluoreszierende MOFs dargestellt, indem Gallium(III)- und Indium(III)-Salze zur Darstellung der Dipyrrin-Komplexe verwendet wurden. Dabei wurden zunächst Komplexe ohne Donoratome dargestellt, um die prinzipielle Synthese dieser Komplexe zu zeigen.^[269c] Analog zu den Tris(dipyrrinato)eisen(III)- und cobalt(III)-Komplexen (Schema 96) erfolgte dann die Synthese der entsprechenden Gallium(III)- und Indium(III)-Komplexe **158** und **159**.^[269b]

Das benötigte Dipyrrin wurde bisher meist *in situ* dargestellt und ohne weitere Aufreinigung bzw. Isolation zur Darstellung der Komplexe verwendet.^[268] Dies betrifft nicht nur die Synthese der Tris(dipyrrinato)-Komplexe, sondern auch die der Bis(dipyrrinato)-Komplexe (siehe Schema 95). Die Synthese der entsprechenden Gallium(III)- und Indium(III)-Komplexe **158** und **159** gelang auf diesem Weg nicht (Schema 97, Route A), so dass über eine alternative Route die Komplexe aus dem gereinigten und isolierten Dipyrrin **156** gebildet wurden (Schema 97, Route B).^[269c] Gupta *et al.* gelang dagegen die Synthese eines Tris(dipyrrinato)indium(III)-Komplexes aus dem *in situ* dargestellten Dipyrrin.^[273]



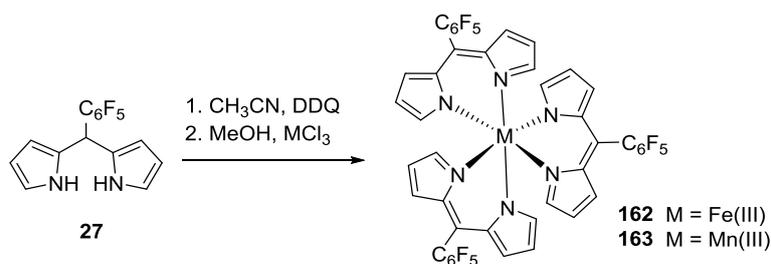
Schema 97. Darstellung der Tris(dipyrrinato)gallium(III)- und indium(III)-Komplexe nach Cohen *et al.* [269c]

Aufgrund der langsamen Zersetzung des Dipyrrins kommt es zu Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und der Reinigung der Dipyrrine, so dass ihre Isolation oft vermieden wird. Ihre entsprechenden Komplexe sind jedoch wesentlich stabiler. [248,262,269c,273] In der Literatur sind neben den homoleptischen auch heteroleptische Tris(dipyrrinato)-Komplexe bekannt, die eine höhere Quantenausbeute haben können (Schema 98). [267c,274]



Schema 98. Darstellung eines heteroleptischen Tris(dipyrrinato)-Komplexes. [274]

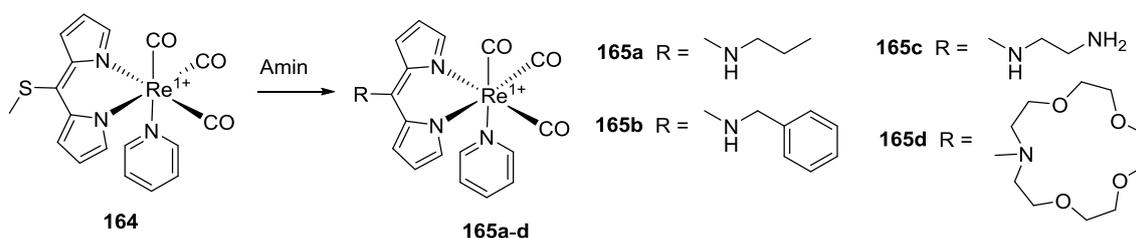
Ein wichtiger Baustein der vorliegenden Arbeit ist das PFP-Dipyrran **27**. Die Arbeitsgruppe um Dolphin stellte mithilfe dieses Dipyrrins die Tris(dipyrrinato)-Komplexe **162** und **163** her. [246] In diesem Fall wurde das Dipyrrin ebenfalls *in situ* dargestellt.



Schema 99. Darstellung von Tris(pentafluorophenyl)eisen(III)- und mangan(III)-Komplexen.^[246]

2.3.1.5 Substitutionen am Dipyrrin und deren Komplexen

Funktionalisierungen durch Substitutionen an BODIPYs und Tetrapyrrolen sind zahlreich bekannt (siehe Kapitel 2.1 und 2.2). Bei Dipyrrinen und deren Komplexen sieht es dagegen anders aus. *Para*-Phenyl-substituierte Dipyrrine, bei denen der Substituent nachträglich eingeführt wurde, sind nicht literaturbekannt. Ähnlich wie beim BODIPY weist das Dipyrrin auch einen Elektronenmangel in der *alpha*-Position auf, so dass hier mit Nucleophilen substituiert werden kann. Die Nucleophile können an dieser Position entweder ein Halogen^[275] oder ein Wasserstoffatom^[194-196] ersetzen. Telfer *et al.*^[276] substituierten die *meso*-Position eines Dipyrrins innerhalb eines Mono(dipyrrinato)-Komplexes (Schema 100). Zunächst wurde die Funktionalisierung an einem Komplex durchgeführt, der einen Triphenylphosphinliganden anstelle des Pyridins enthielt. Es wurde keine Umsetzung beobachtet, da dieser Komplex wesentlich unreaktiver ist als das entsprechende BODIPY, an dem die Reaktionen bereits durchgeführt worden sind.^[186] Stattdessen wurde beobachtet, dass es zu einem Austausch des Triphenylphosphinliganden gegen das Amin kommt. Daraufhin wurde dieser Ligand durch Pyridin ersetzt. Nun gelang es die Thiomethylgruppe mit Aminen zu substituieren, wenn diese in hoher Konzentration vorhanden waren. Das Amin diente zugleich als Lösungsmittel.



Schema 100. Postkomplexierung von Aminen an einem Mono(dipyrrinato)-Komplex.^[276]

2.3.1.6 Substitution mit Kohlenhydraten

Warburg beobachtete, dass Tumorzellen weniger Sauerstoff benötigen als normale Zellen, aber einen höheren Verbrauch an Glukose haben. Tumorzellen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass diese schnell und unkontrolliert wachsen. Für dieses Wachstum benötigen sie viel Energie in

Form von Adenosintriphosphat (ATP), welches aus dem Abbau von Glukose gewonnen wird (Abbildung 60). Der Großteil der Glukose wird zu Milchsäure (Lactat) abgebaut und dies unabhängig von der Präsenz an Sauerstoff. Der produzierte Überschuss an Milchsäure führt zu einem Absenken des pH-Wertes der Zelle.^[277] Tumorzellen bilden nur vier Mol ATP pro Mol Glukose und sind damit wesentlich ineffizienter in der Energieproduktion als gesunde Zellen (36 Mol ATP pro Mol Glukose).^[278]

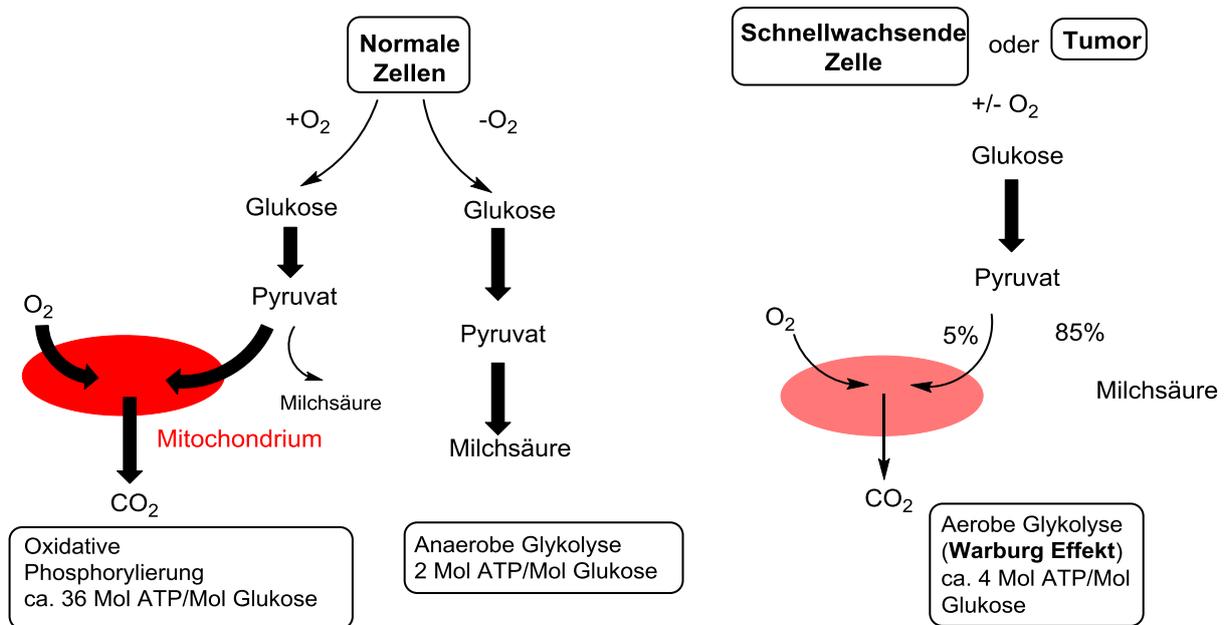


Abbildung 60. Schematische Darstellung der oxidativen Phosphorylierung, der anaeroben und aeroben Glukolyse. Es ist auch der Citratzyklus gezeigt, durch den aus Pyruvat letztendlich u.a. ATP entsteht.^[277a]

Während Warburg noch davon ausging, dass der ineffiziente Weg der ATP-Produktion mit einem Defekt der Mitochondrien einhergeht, zeigen aktuelle Arbeiten, dass die Mitochondrien nicht beschädigt sind und eine Mutation zum Warburg-Effekt führt.^[277a,277d] Die erhöhte Aufnahme der Tumorzellen von Glukose kann die Basis für das Design neuer Wirkstoffe zur Bekämpfung von Tumoren bilden. Die Kombination eines potenziellen Wirkstoffes mit Kohlenhydraten kann eine gezielte Aufnahme in die Tumorzelle ermöglichen.

Obwohl Porphyrine die am häufigsten verwendeten PS in der PDT sind, haben diese auch einige Nachteile (siehe Kapitel 1.2). Ein Nachteil ist beispielsweise die Sensibilität der Patienten gegenüber Licht nach Verabreichung des PS, da dieser die Tumorzellen nicht selektiv erreicht. Die Selektivität und Effizienz kann man mithilfe der Glykofunktionalisierung erhöhen. Nicht nur die erhöhte Aufnahme von Glukose in Tumorzellen spielt dabei eine Rolle, sondern auch die Wechselwirkung von Kohlenhydraten mit der erhöhten Anzahl an Lektinen auf der Zelloberfläche von Tumorzellen.^[279] Da

die Lektin-Kohlenhydrat-Wechselwirkung relativ schwach ist, ist es vorteilhaft den Wirkstoff mit mehr als einer Kohlenhydrateinheit zu versehen (Multivalenz).^[280] Weiterhin hat dies auch den Vorteil, dass die zumeist hydrophoben Porphyrine amphiphiler werden. Nur so können die PS auch durch die Lipiddoppelschicht dringen bzw. sich in Membranstrukturen anreichern. In einigen Fällen wurden die Porphyrine durch die Funktionalisierung mit Kohlenhydraten sogar wasserlöslich.^[29] Glykofunktionalisierte Porphyrine werden daher bereits für eine mögliche Anwendung in der PDT untersucht.^[15,87,281] Diese haben auch das Potential antiviral und antibakteriell zu sein.^[27,282] Es ist erstrebenswert diesen positiven Effekt der Glykofunktionalisierung auch auf Metallkomplexe zu übertragen. Es gibt erste Hinweise darauf, dass glyko-funktionalisierte Metallkomplexe das Potential besitzen in der Tumorthherapie eingesetzt werden zu können.^[283] Die Substitution verbessert auch hier die Löslichkeit des Komplexes, so dass eine intravenöse Verabreichung möglich ist. Zudem wird die Toxizität reduziert, so dass eine Verabreichung höherer Dosen möglich ist, die wiederum ein größeres therapeutisches Fenster ermöglicht.

Einige Beispiele solcher glyko-funktionalisierten Metallkomplexe sind bereits literaturbekannt. Die Unterscheidung zwischen Komplexen mit direkter (Abbildung 61)^[283,284] und indirekter (Schema 101, Schema 102)^[48d,283,285] Bindung des Kohlenhydrats an das Metallzentrum ist notwendig.

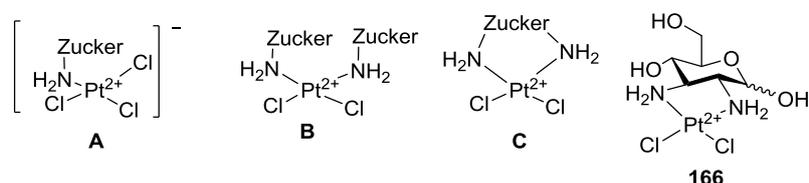
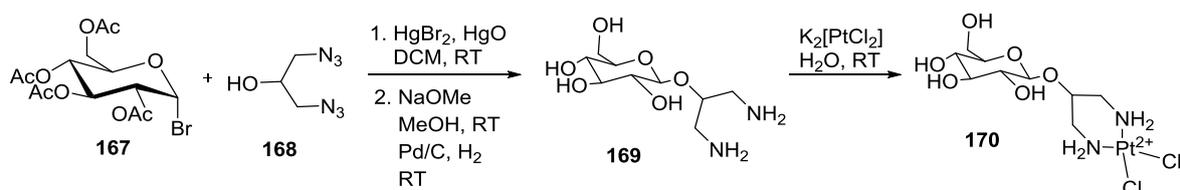


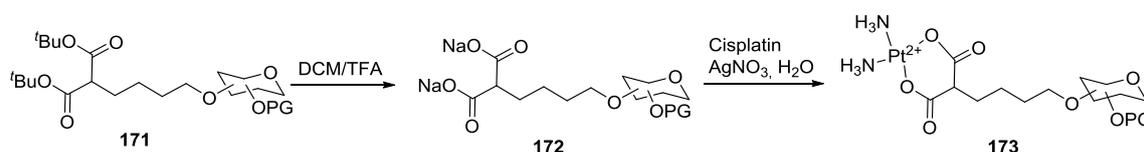
Abbildung 61. Repräsentative Möglichkeiten für eine direkte Bindung des Kohlenhydrats an ein Metall, sowie ein konkretes Beispiel.^[283]

Wang *et al.*^[286] stellten ein Kohlenhydrat-verlinktes Cisplatin-Analogon her. Hierbei wird zunächst der glyko-funktionalisierte Ligand dargestellt und dieser mit $K_2[PtCl_2]$ zum entsprechenden Komplex umgesetzt (Schema 101). Gegen bestimmte Tumorzelllinien zeigte dieser Komplex die gleiche Aktivität wie Cisplatin, gegen andere dagegen eine geringere.



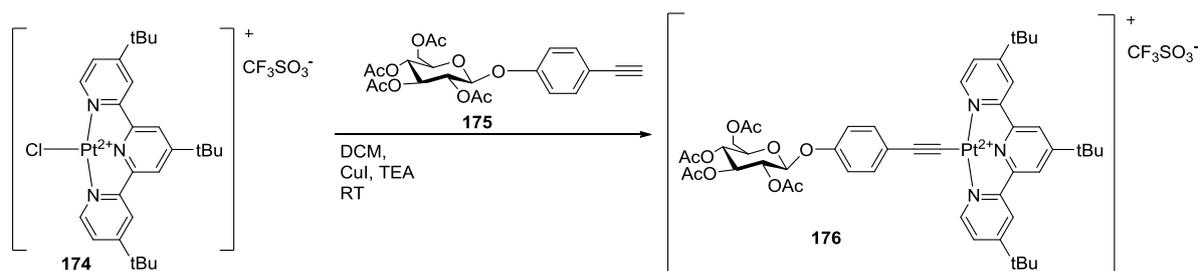
Schema 101. Indirekt verlinktes Kohlenhydrat Cisplatin Analogon **170**.^[286]

Die Arbeitsgruppe um Thiem^[287] stellte ebenfalls glyko-funktionalisierte Platin(II)-Komplexe her. Auch hier wurde zunächst der glyko-funktionalisierte Ligand synthetisiert, welcher dann mit einer Platin(II)quelle umgesetzt wurde (Schema 102).



Schema 102. Verallgemeinerte Syntheseroute zur Darstellung glyko-funktionalisierter Platin(II)-Komplexe.^[287]

Die Arbeitsgruppe um Yang^[288] stellte eine Reihe an Platin(II)-Terpyridin-Komplexen mit Kohlenhydraten her. Dabei wurde zunächst der Platin(II)-Komplex dargestellt, welcher im Anschluss mit dem Kohlenhydratalkin umgesetzt wurde (Schema 103). Alle synthetisierten Komplexe zeigten eine deutlich höhere Zytotoxizität gegenüber menschlichen Tumorzellen im Vergleich zu Cisplatin. Unter den getesteten Komplexen stach besonders der Komplex **176** hervor, da dieser eine hohe Zytotoxizität zeigte.



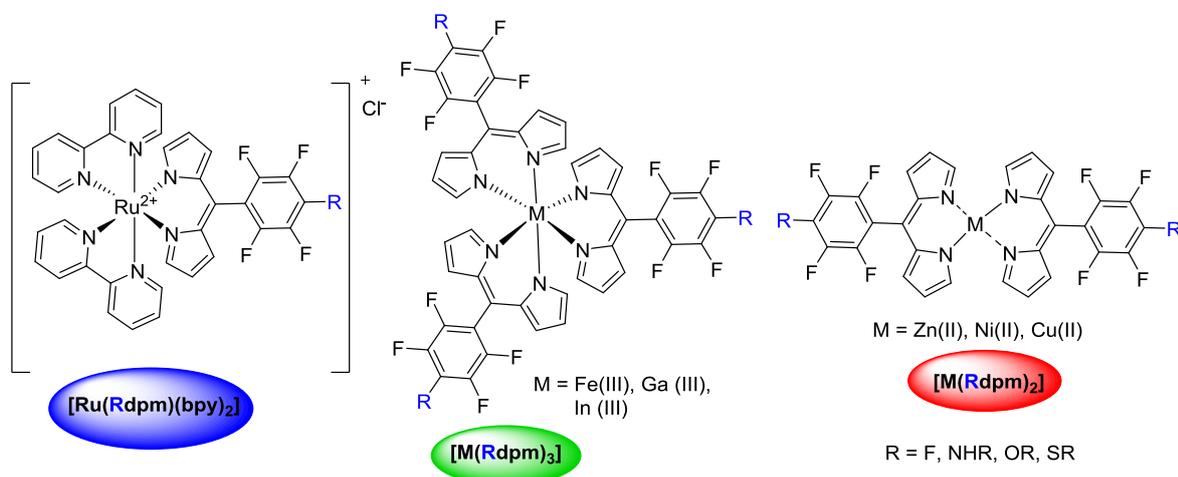
Schema 103. Darstellung eines glyko-funktionalisierten Platin(II)-Komplexes.^[288]

Obwohl glyko-funktionalisierte Metallkomplexe die klinische Phase noch nicht erreicht haben, lassen sie großes Potential vermuten. Beispielsweise sind die glyko-funktionalisierten Cisplatin-Analoga wesentlich aktiver als Cisplatin.^[286] Dass die Komplexe noch nicht in der klinischen Phase sind, hängt u.a. damit zusammen, dass der synthetische Aufwand im Vergleich zu der Synthese von Cisplatin größer ist, aber auch damit, dass die Wirkungsweise sowie der Zusammenhang zwischen Struktur und Aktivität noch nicht ganz geklärt sind.^[283]

Bei der Darstellung glyko-funktionalisierter Metallkomplexe mit einer indirekten Bindung des Kohlenhydrats zum Metallzentrum kann festgehalten werden, dass zunächst der glyko-funktionalisierte Ligand aufgebaut wird und erst dann die Bindung an das Metall erfolgt. Die Darstellung glyko-funktionalisierter Komplexe, bei denen zunächst der Komplex dargestellt wird und dieser dann mit Kohlenhydraten substituiert wird, sind nicht bekannt.

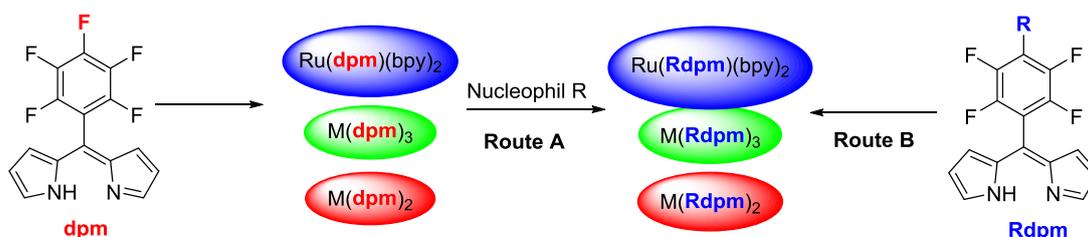
2.3.1.7 Zielsetzung

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Verwendung des PFP-Dipyrrins als Baustein zur Darstellung von hetero- und homoleptischen Metallkomplexen, um deren Potenzial für eine mögliche Anwendung in der PDT zu untersuchen (Schema 104).



Schema 104. Schematische Darstellung der Zielmoleküle.

Dabei sollte untersucht werden, ob die *para*-Phenyl-Position des PFP-Substituenten im Metallkomplex mit Nucleophilen substituiert werden kann (Schema 105, Route A). Alternativ sollten vorfunktionalisierte Dipyrrine zur Darstellung der Komplexe verwendet werden (Schema 105, Route B). Abschließend sollten die dargestellten Komplexe hinsichtlich ihrer Photo- und Dunkeltoxizität in Bakterien- und Zelltests untersucht werden.



Schema 105. Darstellung funktionalisierter Komplexe auf zwei Wegen.

Der $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex sollte ausgehend von 2,2'-Bipyridin und einem $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\textit{p}\text{-Cymol})]$ -Komplex dargestellt werden. Die Synthese von homoleptischen Komplexen sollte aus einem entsprechenden Metallsalz und dem Dipyrrin erfolgen. Für die Bis(dipyrrinato)-Komplexe sollten Nickel(II)- und Zink(II)acetat sowie Kupfer(II)sulfat verwendet werden und für die Tris(dipyrrinato)-Komplexe Indium(III)-, Gallium(III)- und Eisen(III)trichlorid.

Zunächst sollten Nucleophile mit einfachen funktionellen Gruppen wie Alkylketten verwendet werden. Bei erfolgreicher Substitution sollten weitere funktionelle Gruppen eingesetzt werden, um

beispielsweise zwei verschiedene Komplexe miteinander verknüpfen zu können oder deutlich polarere Verbindungen zu erhalten, um so die Aufnahme in Zellen zu verbessern.

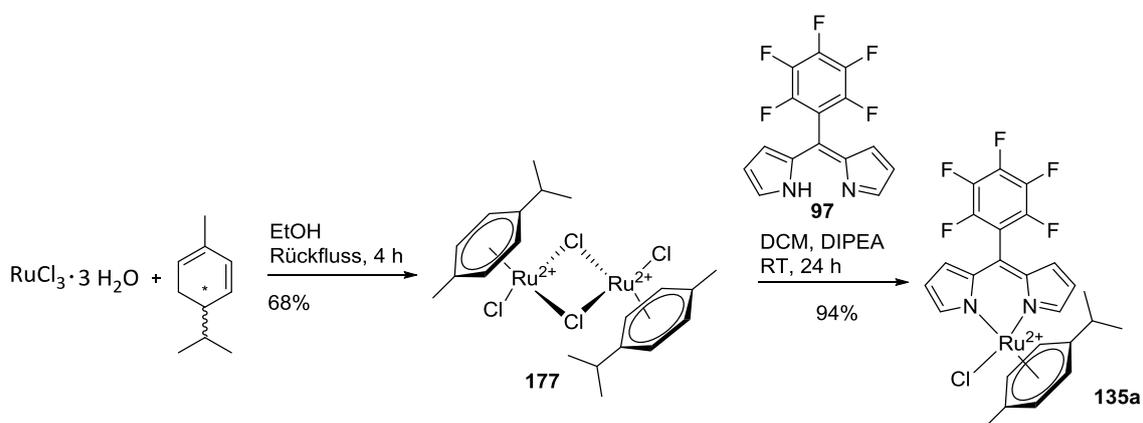
2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

a) Darstellung heteroleptischer Komplexe

2.3.2.1 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe: [Ru(dpm)(bpy)₂]

Die Synthese des Cymol-Dimers **177** erfolgte analog der Literatur.^[259] Dabei reagieren in einer Redoxreaktion Ruthenium(III)trichlorid Trihydrat und *alpha*-Phellandren in Ethanol zu dem gewünschten [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ **177** (Schema 106). Die Reaktionszeit spielte dabei eine große Rolle. So wurde die Reaktion nach zwei (48%), drei (58%), vier (68%) und nach fünf Stunden (16%) abgebrochen. Dabei stieg die Ausbeute bis zu einer Reaktionszeit von vier Stunden an und brach dann ein.

Der [RuCl₂(*p*-Cymol)]-Komplex **177** wurde anschließend mit PFP-Dipyrrin **97**^[249] zum entsprechenden [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-Komplex **135a** umgesetzt (Schema 106).^[255] Im Gegensatz zur Literatur^[254,255] wurde zunächst das PFP-Dipyrrin **97**^[249] isoliert und gereinigt. Die Reaktion wurde in DCM anstelle von MeCN und bei Raumtemperatur statt unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Weiterhin wurde DIPEA statt TEA als Base verwendet. Die milderen Reaktionsbedingungen führten dazu, dass die Ausbeute über zwei Schritte von 42%^[255] auf 71% gesteigert werden konnte.



Schema 106. Darstellung des [RuCl₂(*p*-Cymol)] **177** und Synthese des [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-Komplexes **135a**.

Durch die Koordination des Dipyrrins an das Metallzentrum sind die Pyrrolprotonen hochfeldverschoben. Die Verschiebung der *beta*-Protonen ist dabei genauso groß wie die Verschiebung der *alpha*-Protonen und entspricht dabei ungefähr einem ppm (Abbildung 62). Obwohl sich die *beta*-Protonen magnetisch voneinander unterscheiden, erscheinen diese im NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts. Ihre Lage wird zum einen durch die Koordination zum Metallzentrum

bestimmt, ist aber auch abhängig vom *meso*-Substituenten (elektronenziehend oder -schiebend). Die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *alpha*-Protonen, dem π -System und dem elektronenschiebenden Effekt des Rutheniums führen zu einer Lage im Hochfeld der *alpha*-Protonen relativ zu den *beta*-Protonen.^[254]

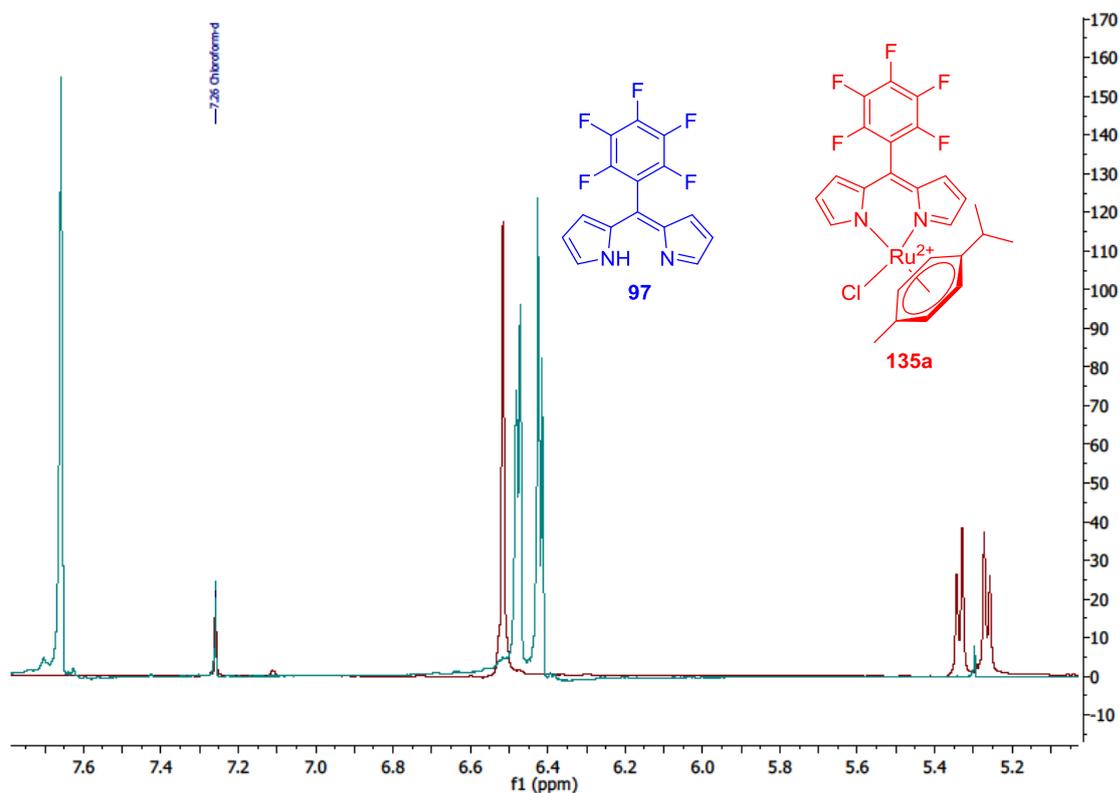
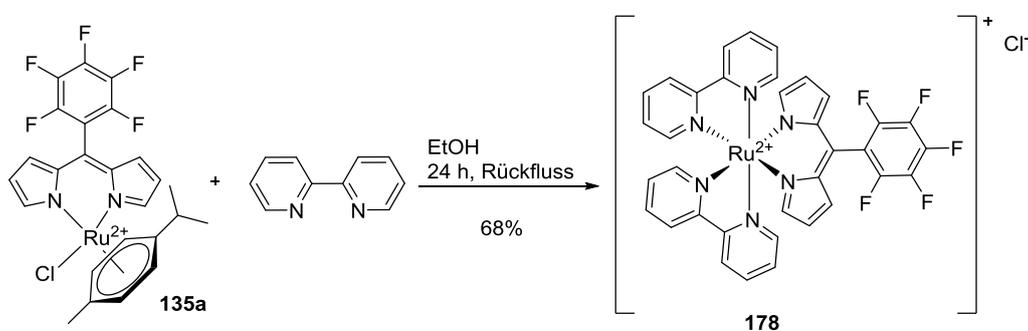


Abbildung 62. Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) des PFP-Dipyrrins (blau) und des $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\text{p-Cymol})]$ -Komplexes (rot).

Der Halbsandwichkomplex **135a** wurde im nächsten Schritt mit 2,2'-Bipyridin unter Rückflussbedingungen zum gewünschten $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178** umgesetzt, welcher nicht literaturbekannt ist. (Schema 107).



Schema 107. Darstellung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **178** ausgehend von $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\text{p-Cymol})]$ **135a**.

Zuvor wurde bereits die Verschiebung der Dipyrinprotonen durch Ausbildung des [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-Komplexes **135a** vorgestellt (Abbildung 62). Die Umsetzung des Halbsandwichkomplexes zum [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178** hat ebenfalls Auswirkungen auf die Lage der Pyrrolprotonen (Abbildung 63). Im ¹H-NMR-Spektrum ist eine Tieffeldverschiebung der *beta*-Protonen um ein ppm zu erkennen und nur eine kleine Verschiebung der *alpha*-Protonen.

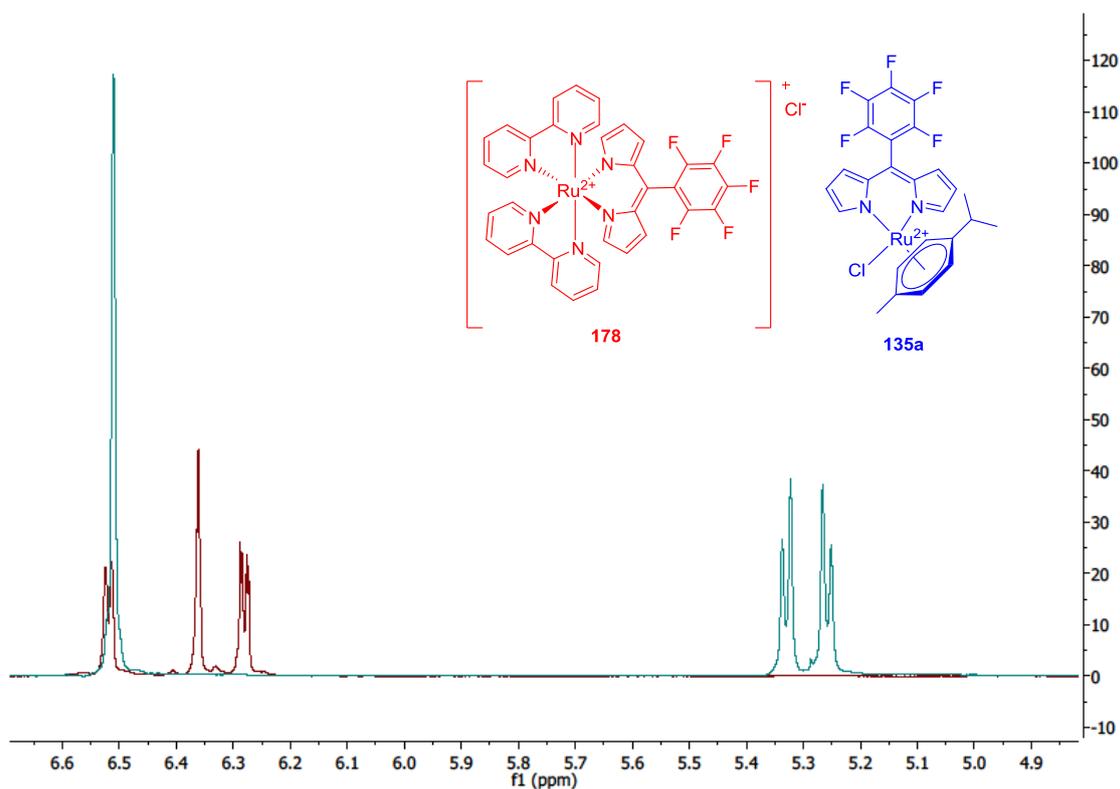


Abbildung 63. Vergleichende Darstellung der Signale der Dipyrinliganden im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) zwischen dem [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)] **135a** (blau) und dem [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178** (rot).

Nachdem nun schrittweise die Verschiebung der Pyrrolprotonen, angefangen beim PFP-Dipyrin **97** bis hin zum [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178** gezeigt wurde, ist in Abbildung 64 eine Übersicht der Veränderungen dargestellt. Vergleicht man die Verschiebung der Pyrrolprotonen des Dipyrins **97** direkt mit dem [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178**, dann zeigt sich die größte Veränderung für die Position der *alpha*-Protonen. Diese erfahren aufgrund einer Abschirmung eine Hochfeldverschiebung, welche durch die Nähe der Pyrrolprotonen zum π -System der Bipyridinliganden entsteht.^[256b] Gleiches gilt für die Verschiebung der Pyrrolprotonen im [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-Komplex **178** im Vergleich zum Dipyrin, welches aus der Klavierstuhl-Konformation resultiert. Die oktaedrische Geometrie des [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplexes führt dazu, dass die Signale aller Pyrrolprotonen zusammenrücken.^[262] Eine Verschiebung der ¹⁹F-Signale ist dabei allerdings nicht zu beobachten.

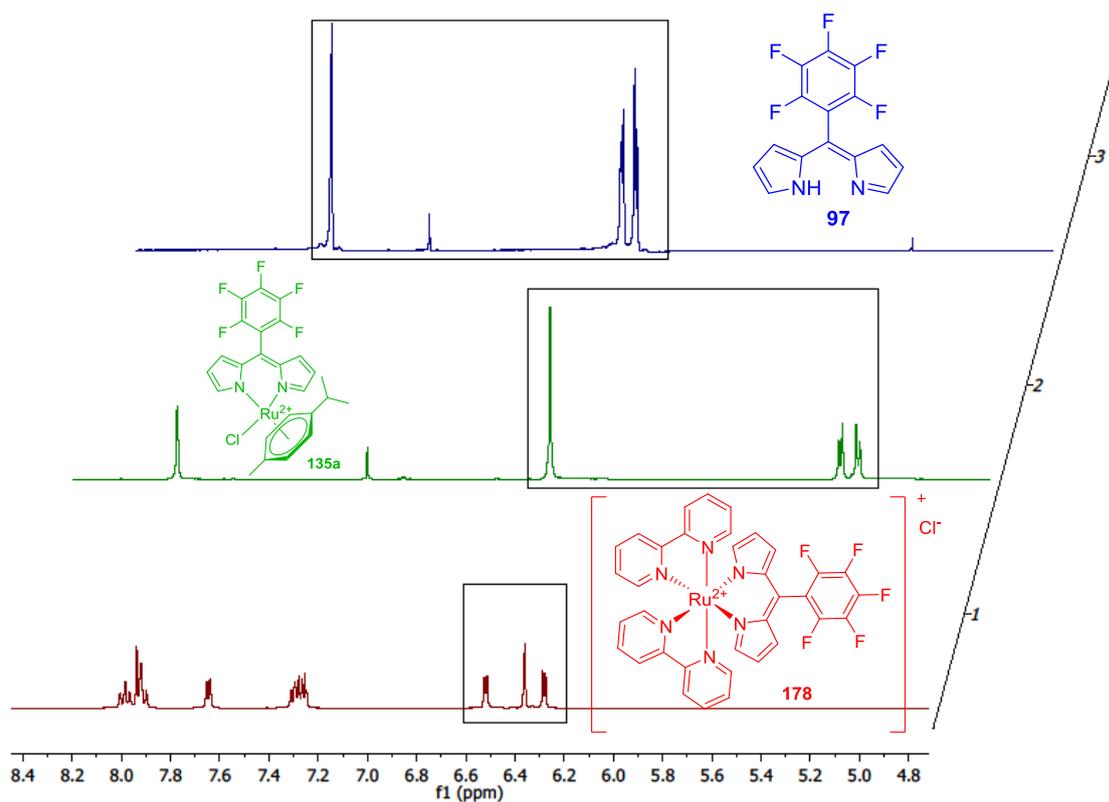


Abbildung 64. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) des PFP-Dipyrrins **97** (blau) im Vergleich mit dem [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-**135a** (grün) und [Ru(dpm)(bipy)₂]-Komplex **178** (rot).

Die Absorptionsspektren des PFP-Dipyrrins **97**, des [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)] **135a** und des [Ru(dpm)(bipy)₂]-Komplexes **178** wurden in DCM aufgenommen (Abbildung 65). Das Dipyrrin zeigt eine Bande bei $\lambda_{\max} = 433$ nm. Der [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)]-Komplex **135a** zeigt eine Bande bei $\lambda = 454$ nm und bei $\lambda_{\max} = 504$ nm. Der [Ru(dpm)(bipy)₂]-Komplex **178** zeigt eine Bande bei $\lambda_{\max} = 471$ nm und eine breitere Bande bei $\lambda = 513$ nm.

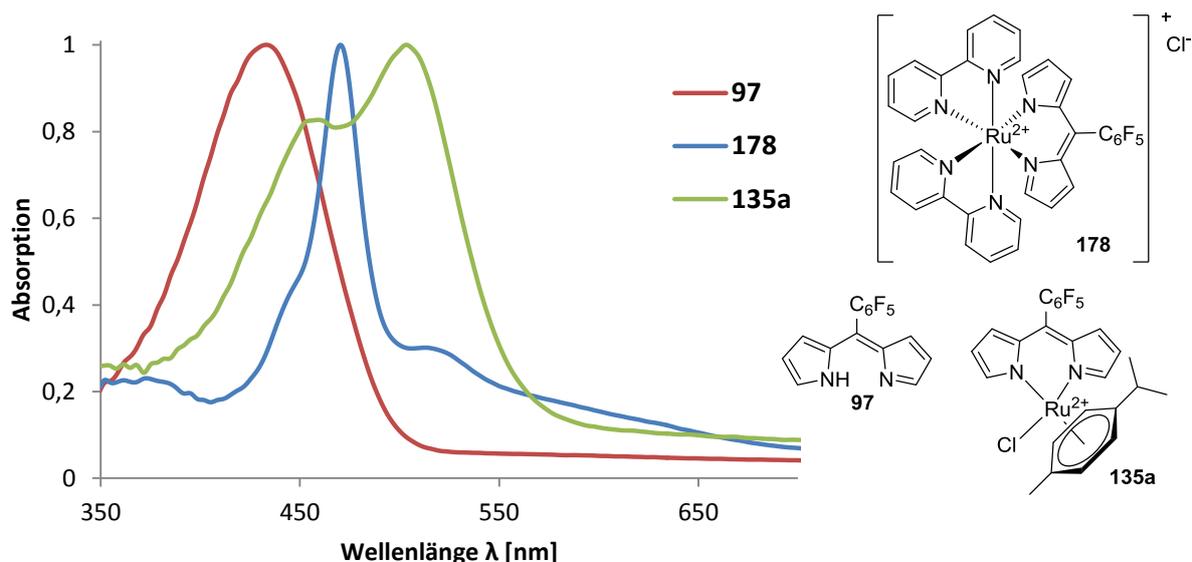
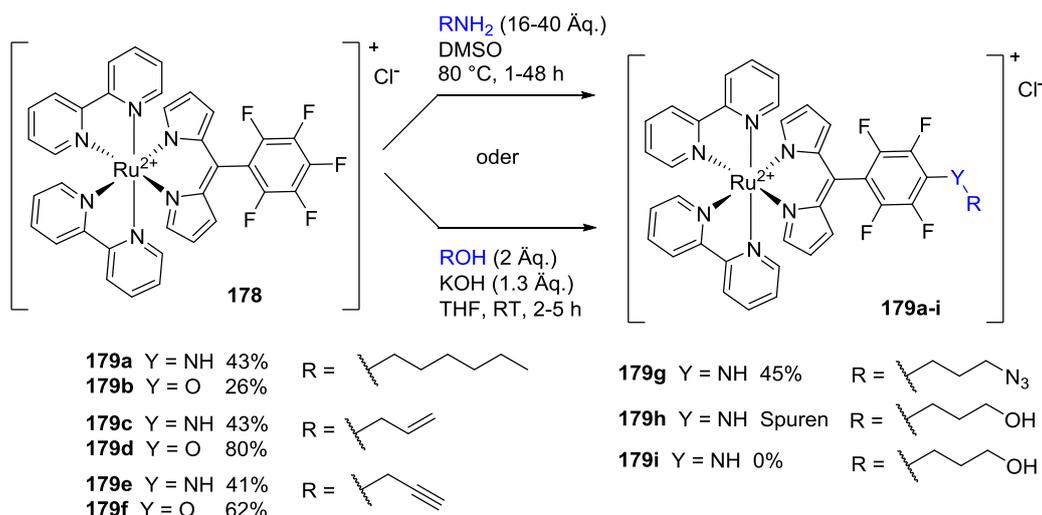


Abbildung 65. Normalisierte Absorptionsspektren des PFP-Dipyrrins **97**, des $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(p\text{-Cymol})]$ **135a** und des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **178**.

Das Absorptionsmaximum des Dipyrrins liegt dabei in dem typischen Bereich von 430-440 nm.^[249] Diese Bande kann einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) zugeordnet werden.^[248,262,263c] Auch das Maximum bei 471 nm des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ **178** kann dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) des Dipyrrins zugeschrieben werden. Die Bande bei 513 nm stammt vom $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{bpy}$ Ladungstransfer (*MLCT*).^[253] Gleiches gilt für den $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(p\text{-Cymol})]$ -Komplex.^[254] Im Vergleich zum $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sind die *MLCT*-Banden bei Ruthenium(II)-Komplexen mit einem und zwei Dipyrrinliganden zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Rotverschiebung entsteht durch die Destabilisierung des Ruthenium t_{2g} -Orbitals durch den monoanionischen Dipyrrinliganden. Dieses führt zu einer kleineren Lücke zwischen dem HOMO und LUMO, welches wiederum zu einer geringeren *MLCT*-Energie führt. Die Rotverschiebung ist bei zwei Dipyrrinliganden dementsprechend größer.^[256b]

2.3.2.2 Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes mit Nucleophilen

In einer $S_N\text{Ar}$ -Reaktion wurde das *para*-Fluoratom am PFP-Rest des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes mit Aminen oder Alkoholen substituiert (Schema 108). Die Funktionalisierung mit Aminen erfolgte in DMSO unter Rückflussbedingungen bei Zugabe des Nucleophils im Überschuss (40 Äq.). Die Reaktion mit Alkoholen wurde in THF bei Raumtemperatur unter Zugabe einer Base durchgeführt. Verwendete man die Base (15 Äq.) und das Nucleophil (20 Äq.) im großen Überschuss, so erhielt man kein Produkt. Es wurde daher nur ein geringer Überschuss (1.3 Äq. Base und 1.5 Äq. Alkohol) eingesetzt. Die Substitution mit einfachen Nucleophilen gelingt in guten Ausbeuten. Die Reaktion mit polaren Aminen wie Aminopropanol und 3-Amino-1,2-propandiol gelingt dagegen nicht oder nur in geringer Ausbeute.



Schema 108. Funktionalisierung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]^+$ -Komplexes **178** mit Aminen oder Alkoholen.

Die substituierten Komplexe **179a-i** können auch über die funktionalisierten Dipyrrine erhalten werden.^[215] Allerdings ist die Funktionalisierung mit Nucleophilen am Komplex einfacher sowie eleganter und erlaubt auch die Einführung empfindlicherer funktioneller Gruppen. Solche Funktionalisierungen am Komplex sind in der Literatur rar (siehe Kapitel 2.3.1.5).

Die Substitution des *para*-Phenyl-Fluoratoms verändert das Absorptionsspektrum der Komplexe nicht. Exemplarisch sind in Abbildung 66 die Spektren der Hexyl-substituierten Komplexe **179a,b** im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **178** gezeigt.

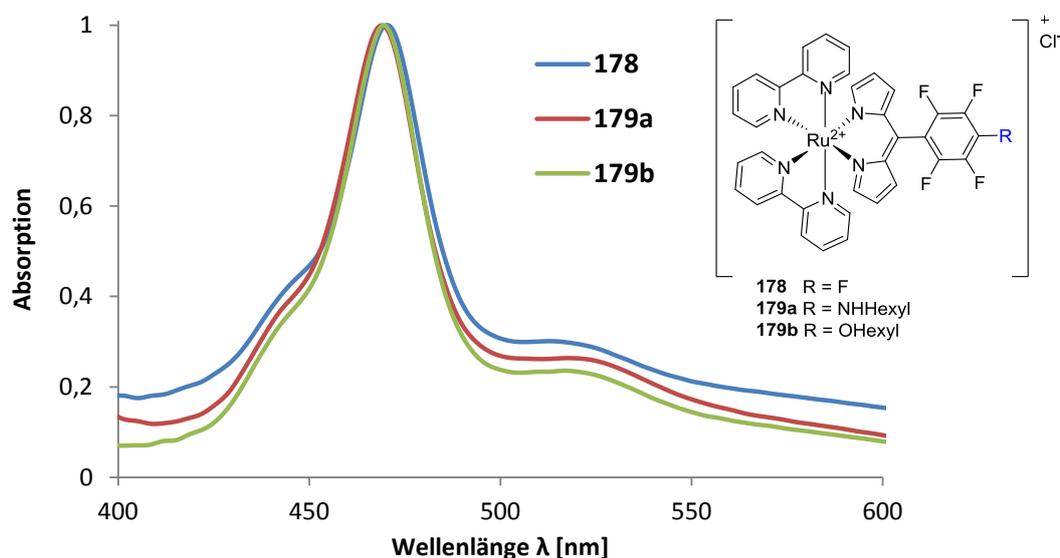


Abbildung 66. Normalisierte Absorptionsspektren der Hexyl-substituierten Ruthenium(II)-Komplexe **179a,b** im Vergleich mit dem des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]^+$ **178** in DCM.

Die substituierten $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]^+$ -Komplexe wurden in Zelltests auf ihre Dunkel- und Phototoxizität hin untersucht. Exemplarisch werden hier die Ergebnisse der Komplexe **179c** und **179d** dargestellt.

(Abbildung 67). Die Zell- und Bakterientests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt.

Die Zelltests zeigen, dass die Verbindungen sowohl photo- als auch dunkeltoxisch sind, wobei die Toxizität mit steigender Konzentration zunimmt. Bei gleicher Konzentration sterben jedoch mehr Zellen in Anwesenheit als in Abwesenheit von Licht (Vgl. 2 μM). Die besten toxischen Ergebnisse wurden bei einer Konzentration von 10 μM erzielt. Es ist nicht ungewöhnlich, dass Zelllinien unterschiedliche Ergebnisse in ihrer Toxizität zeigen.^[289] Der Komplex alleine sorgt bereits für das Absterben der Zellen, d.h. die Verbindungen sind als PS wenig geeignet, weisen aber möglicherweise ein chemotherapeutisches Potential auf (wie auch die im Einleitungsteil erwähnten Rutheniumkomplexe). Ähnliche Ergebnisse wie exemplarisch in Abbildung 67 gezeigt, wurden auch mit anderen Substituenten beobachtet, die in der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden.

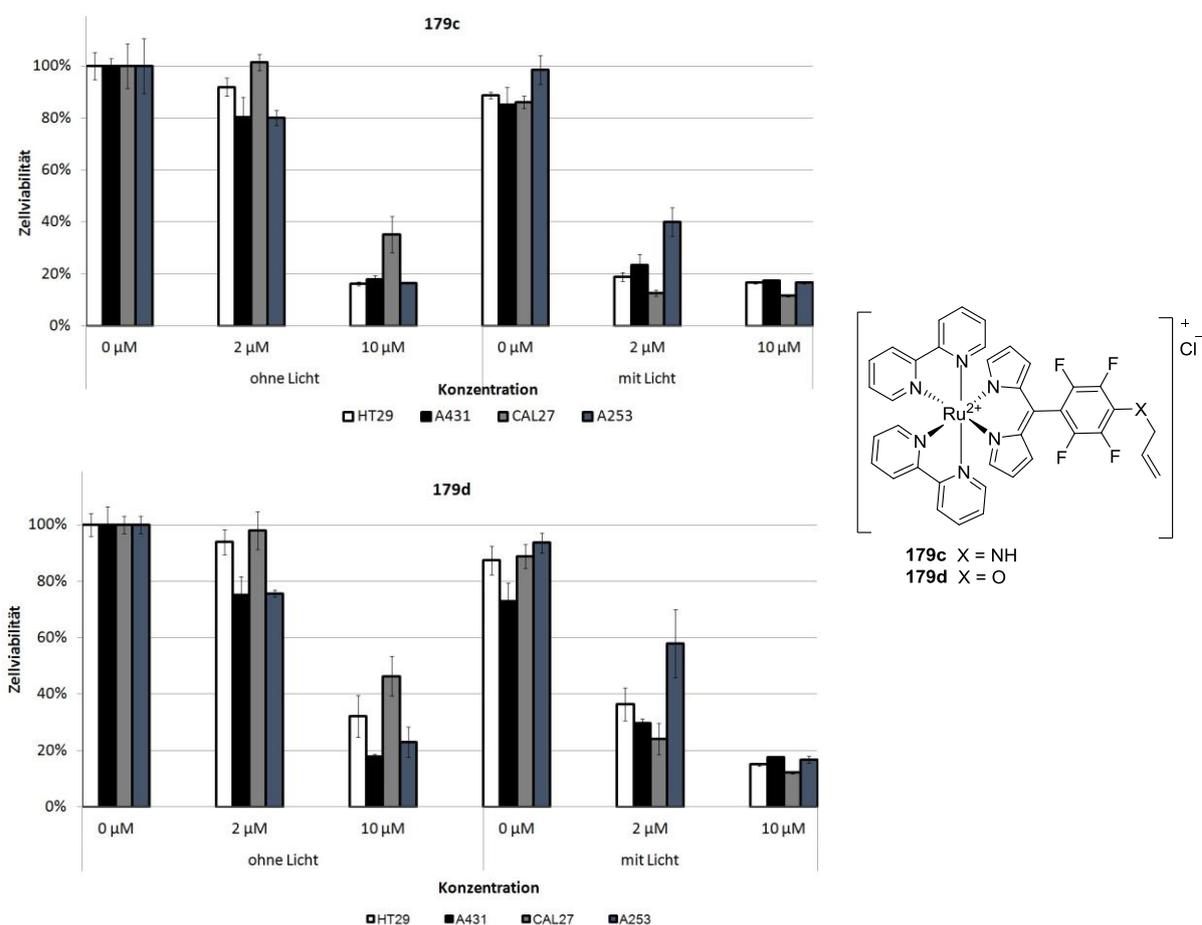


Abbildung 67. Zelltests des Amino- bzw. des Alkoxy-Propenyl-substituierten $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **179c** und **179d**.

Die Toxizität Ruthenium(II)-Komplexe wurde auch gegen Bakterien getestet. In Abbildung 68 sind exemplarisch die Ergebnisse der Komplexe **179c** und **179d** abgebildet. Die Ergebnisse mit anderen Substituenten unterscheiden sich kaum.

In der reinen Pufferlösung (PBS) wurde eine hohe Toxizität bei allen Konzentrationen beobachtet (mit und ohne Licht), bei der alle Bakterien sterben. Um die Umgebung der Bakterien möglichst realitätsnah zu simulieren, wurde dem Puffer (Pferde)Serum zugesetzt. In dieser komplexeren Umgebung, in der neben der Pufferlösung auch Proteine und Elektrolyte vorhanden sind, wurde ein deutlicher Abfall der Toxizität beobachtet. Eine mögliche Erklärung kann die Bildung von Agglomeraten, bestehend aus der zu testenden Verbindung, den vorhandenen Proteinen etc. sein. Diese sind vermutlich zu groß, als dass sie die Membran der Bakterien passieren können.^[289b]

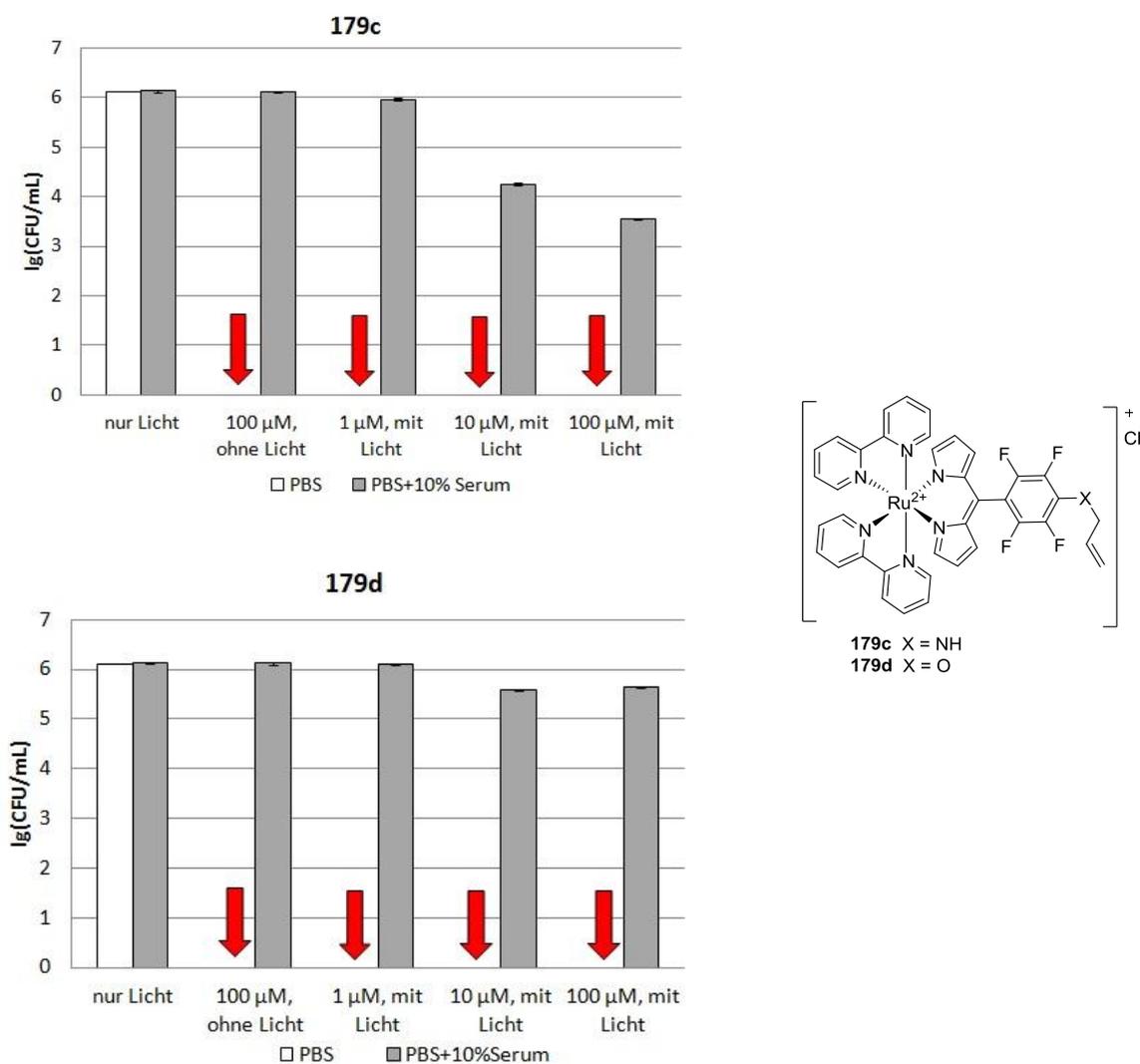


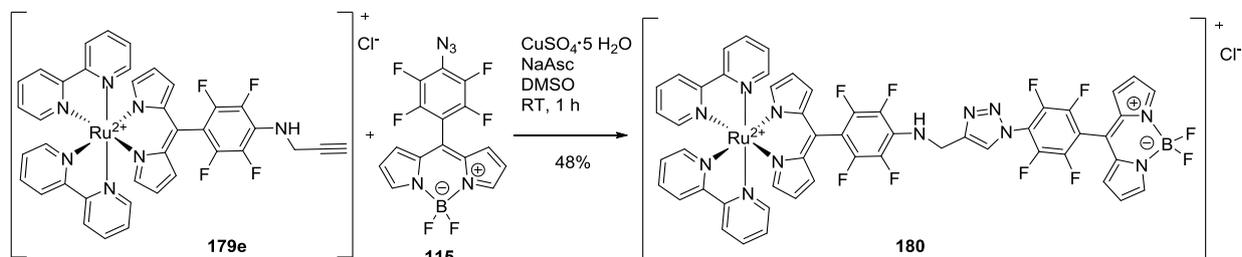
Abbildung 68. Bakterientests der Komplexe **179c** und **179d** in reinem PBS (oben) und PBS mit Zusatz von 10% Pferdeserum.

2.3.2.3 Darstellung mehrkerniger Ruthenium(II)-Komplexe

Die funktionalisierten Komplexe **179e** und **179g** (Schema 108) wurden genutzt um mehrkernige Systeme aufzubauen. Eine einfache und effektive Möglichkeit dazu ist die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition oder Click-Reaktion.^[290]

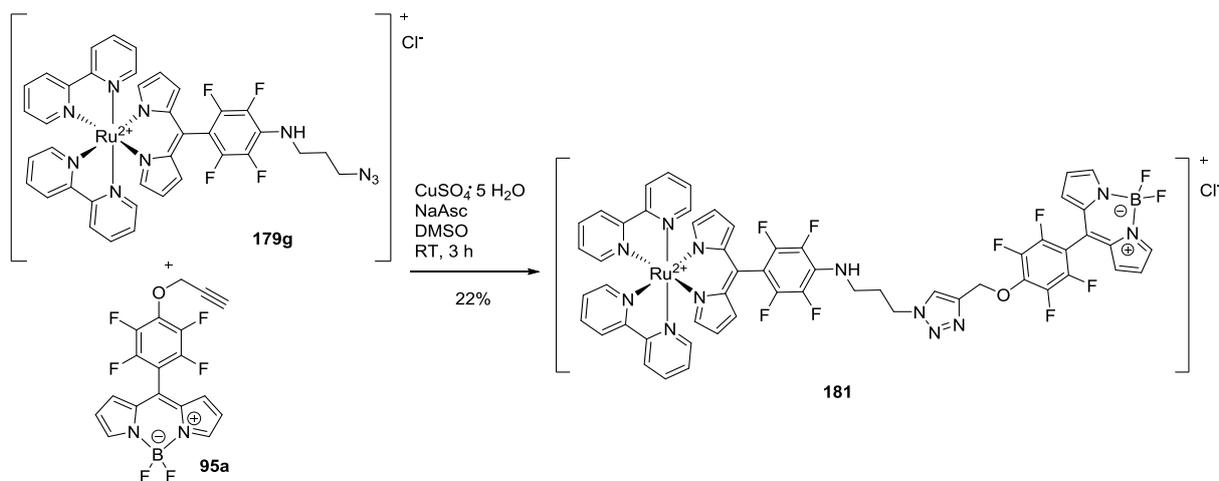
a) Umsetzung mit BODIPYs

Zunächst wurde der Komplex **179e** mit BODIPY-Azid **115**^[1a] unter typischen Bedingungen der Clickchemie umgesetzt (Schema 109). Neben dem gewünschten Konjugat **180** entstand auch in Spuren das bereits literaturbekannte *para*-Amino-Phenyl-substituierte BODIPY **117**^[291].



Schema 109. Umsetzung des Komplexes **179e** mit dem BODIPY-Azid **115**.

Es sollte auch untersucht werden, inwiefern sich ein *para*-Azid-Phenyl-substituierter Komplex für die Clickreaktion eignet. Bei der direkten Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ **178** mit Natriumazid in DMF bei 80 °C über mehrere Stunden wurde das gewünschte Produkt nicht erhalten. Das Edukt setzte sich zwar um, jedoch zeigte ein IR-Spektrum nach chromatographischer Reinigung des isolierten Produktes keine typische Bande für Azidgruppen ($\nu_{\text{N}_3} = 2160\text{--}2120 \text{ cm}^{-1}$).^[21] Es war allerdings möglich das Azid über einen Azidopropyl linker einzuführen. Dazu wurde ausgehend von 3-Brompropyl-1-amin Hydrobromid und Natriumazid in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das 3-Azidopropylazid dargestellt.^[292] Der Komplex **179g** wurde anschließend mit einem Propargyloxy-Phenyl-substituierten BODIPY **95a**^[1a] umgesetzt (Schema 110). Der Propyl linker erlaubt dem Konjugat **181** eine größere Flexibilität gegenüber dem Konjugat **180**.



Schema 110. Umsetzung des Komplexes **179g** mit BODIPY **95a** zum Konjugat **181**.

Zur Charakterisierung der Ruthenium(II)-BODIPY-Konjugate **180** und **181** wurden Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Abbildung 69 zeigt die Absorptionsspektren des BODIPY-Azids **115**, des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **178** und der beiden Konjugate **180** und **181** im Vergleich. Die Absorptionsmaxima des BODIPY-Azids^[162b] und des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ ^[253] können einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) zugeordnet werden. Es ist ersichtlich, dass sich das Spektrum der Konjugate aus den einzelnen Spektren des BODIPY-Azids **115** und des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **179** zusammensetzt. Dabei entspricht das Maximum beim Konjugat **180** dem $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ und beim Konjugat **181** dem BODIPY-Azid.

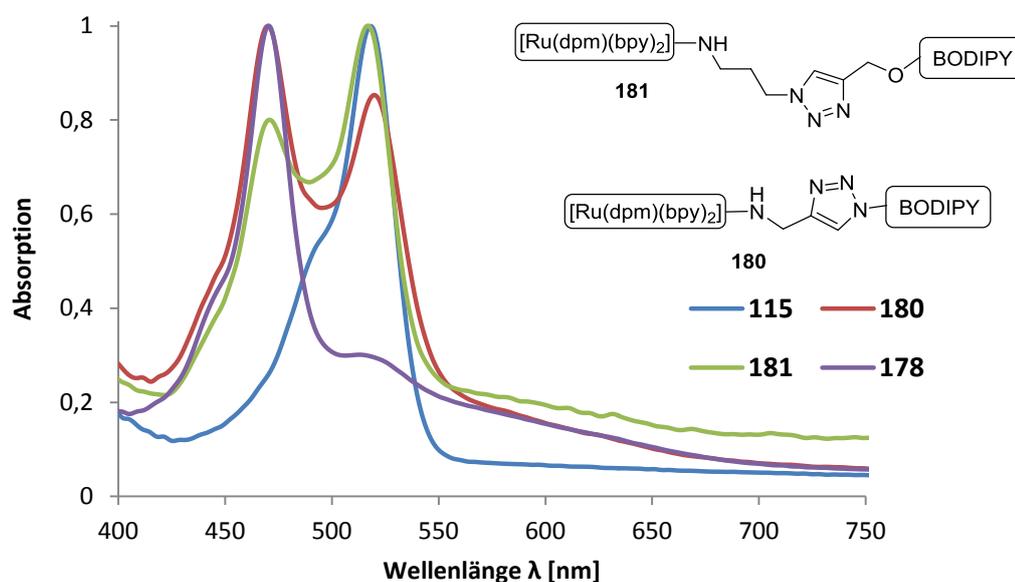


Abbildung 69. Normalisierte Absorptionsspektren des BODIPY-Azids **115**, des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **178** und der Ru-BODIPY-Konjugate **180** und **181** in DCM.

Das Maximum der Emission ändert sich zwischen dem BODIPY-Azid **115** und den Konjugaten **180** und **181** nur minimal (Abbildung 70). Durch die elektronische Entkopplung der beiden Systeme verliert das BODIPY-System im Konjugat seine Fluoreszenz nicht. Dies ist insofern vorteilhaft, als dass das BODIPY in solchen Systemen weiterhin als Fluoreszenzmarker dienen kann.

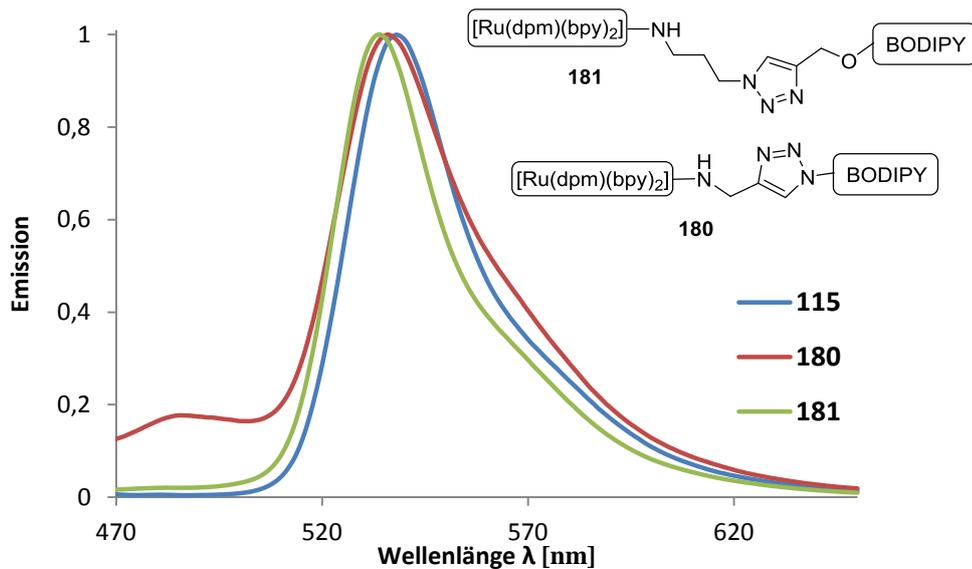
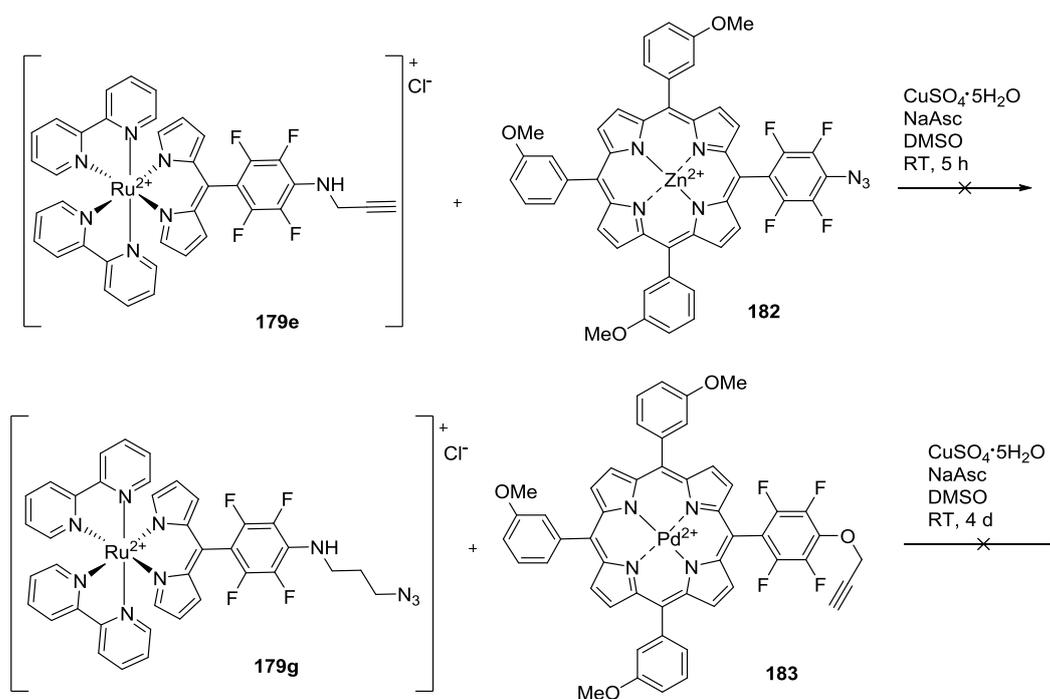


Abbildung 70. Normalisierte Emissionsspektren des BODIPY-Azids **115** und der BODIPY-Ruthenium(II)-Konjugate **180** und **181**.

b) Umsetzung mit Porphyrinen

Die Umsetzung der Komplexe **179e** und **179g** mit den Metallporphyrinen **182** und **183** war nicht erfolgreich (Schema 111). Die Umsetzung des Komplexes **179e** mit dem Zink(II)-Porphyrin **182** führte zu einer Vielzahl von Produkten. Im Gegensatz dazu wurde bei der Reaktion des Palladium(II)-Porphyrins **183** keine Umsetzung des Eduktes beobachtet.

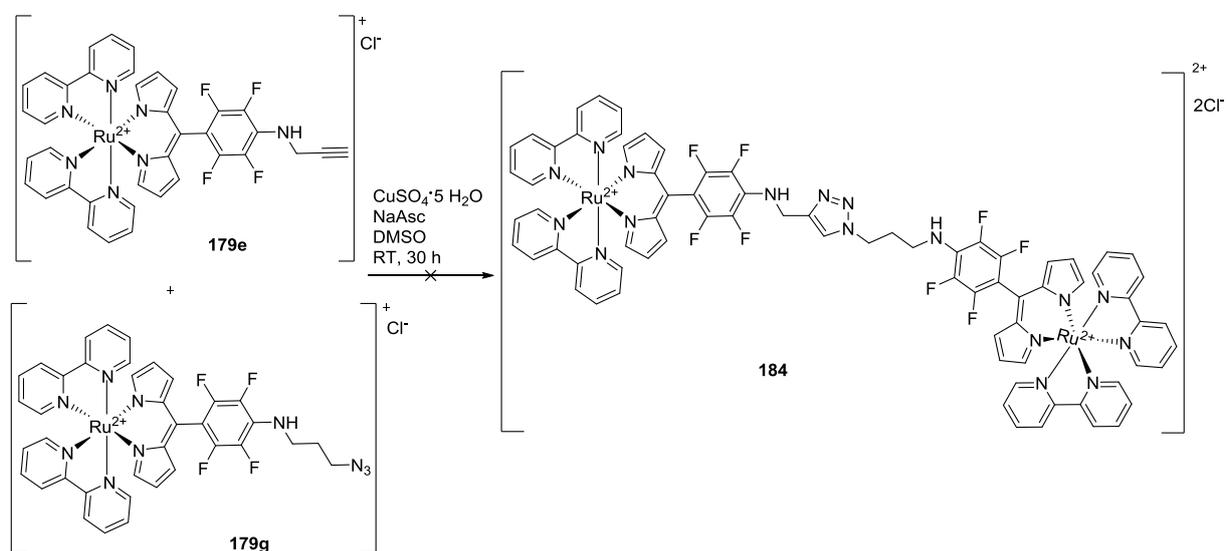
Die Verwendung von Metallporphyrinen ist notwendig, um den Einbau des Kupfers während der Reaktion zu verhindern.



Schema 111. Umsetzung der $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexe mit Porphyrinen unter Click-Bedingungen.

c) Umsetzung mit einem weiteren [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex

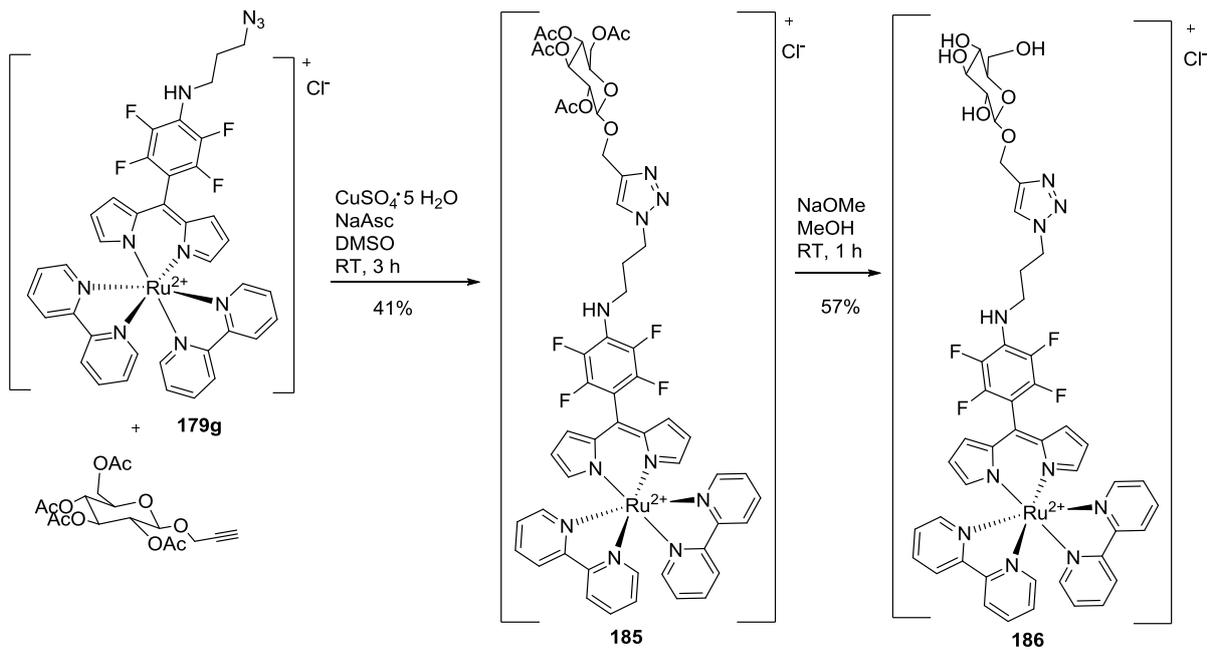
Die Reaktion zwischen einem Azid- und einem Alkin-substituierten [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **179e** und **179g** führte nicht zum gewünschten Produkt **184**, da kein Umsatz der Edukte beobachtet wurde. (Schema 112).



Schema 112. Umsetzung zweier [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplexe **179e** und **179g**.

2.3.2.4 Substitution mit Kohlenhydraten

Die Vorteile einer Substitution mit Kohlenhydraten wurden bereits in Kapitel 2.3.1.6 diskutiert. Im Folgenden wurde nun der Azid-substituierte Komplex **179g** mit einem kommerziell erhältlichen acetyliertem Glukosealkin unter Click-Bedingungen umgesetzt (Schema 113). Der gewünschte glyko-funktionalisierte Komplex **185** wurde in 41 % Ausbeute erhalten. Die acetylierte Glukose wurde anschließend mit Natriummethanolat entschützt.



Schema 113. Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes **179g** mit einem Glukosealkin mit schließender Entschüttung des Kohlenhydrats.

Der Komplex **186** zeigt nur eine geringe Dunkel- und Phototoxizität (Abbildung 71).

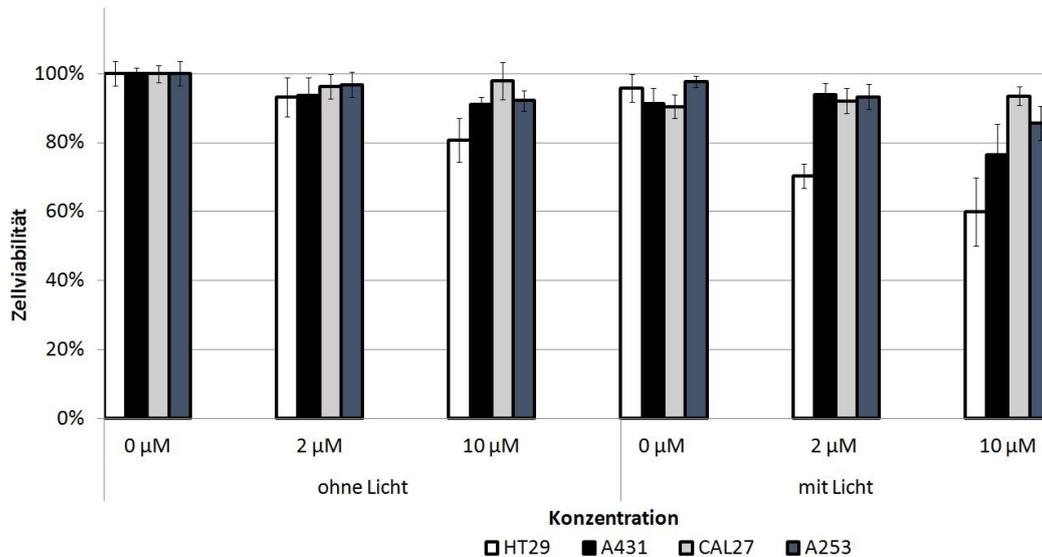


Abbildung 71. Zelltest des Komplexes **186**.

Der Bakterientest des Komplexes **186** zeigt in Anwesenheit von Licht mit steigender Konzentration auch eine steigende Toxizität (Abbildung 72). Eine Toxizität des Komplexes (ohne Licht) wurde nicht beobachtet. Die Ergebnisse sind nicht vielversprechend, da ein komplettes Absterben der Bakterien aufgrund ihrer schnellen Wachstumsrate erstrebenswert ist.

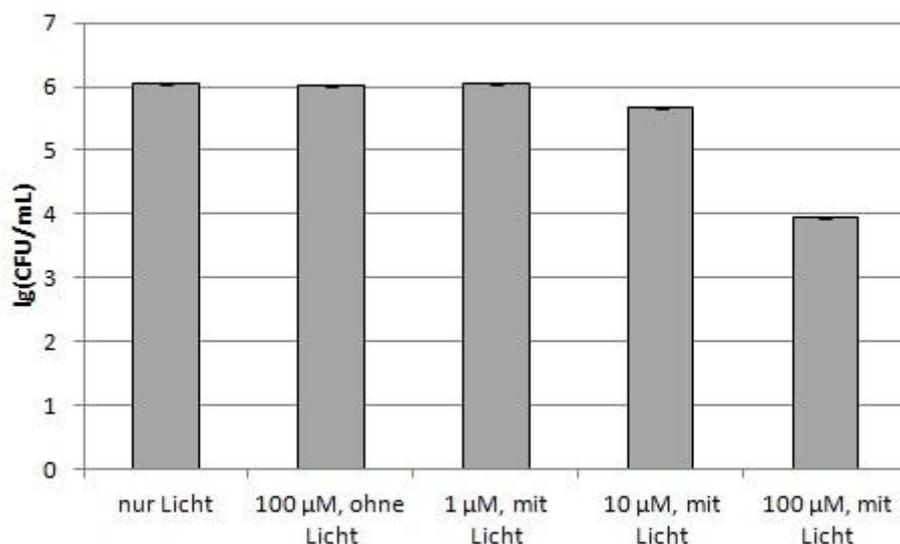
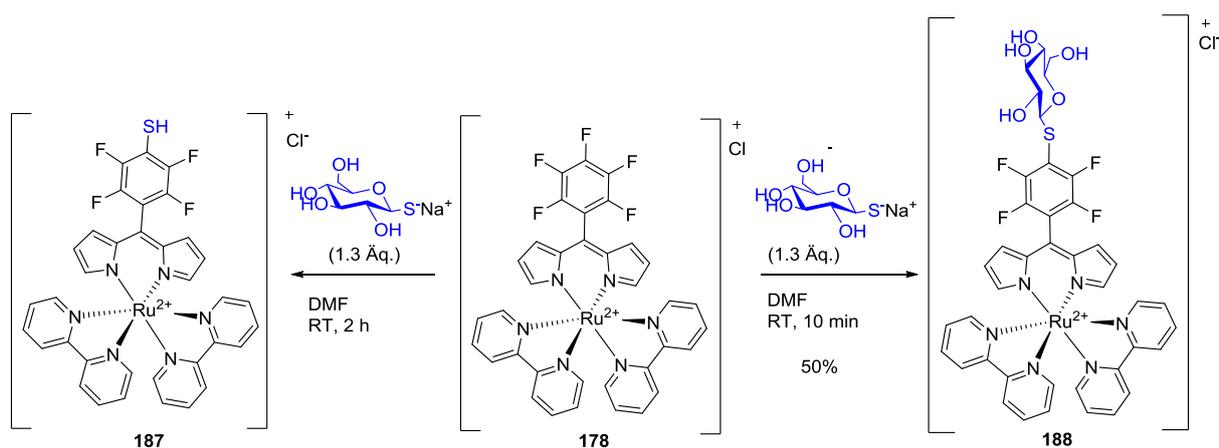


Abbildung 72. Bakterientest des Komplexes **186** im PBS.

Die Zell- und Bakterientests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt.

Neben dem Einfügen des Kohlenhydrats über eine kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (Schema 113) besteht auch die Möglichkeit dieses über eine S_NAr mithilfe substituierter Kohlenhydrate einzuführen.

Der Komplex **178** wurde in DMF gelöst und mit dem kommerziell erhältlichen Natriumsalz der Thioglukose umgesetzt (Schema 114). Nach zehn Minuten wurde das gewünschte Produkt **188** in 50% Ausbeute erhalten. Die Reaktionszeit spielte hier eine große Rolle, da nach zwei Stunden neben Spuren des glyko-funktionalisierten Produktes hauptsächlich ein Thio-substituiertes Produkt **187** erhalten wurde.



Schema 114. Reaktion des $[Ru(dpm)(bpy)_2]$ -Komplexes **178** mit Thioglukose.

Die Glykofunktionalisierung findet in beiden Fällen als Postfunktionalisierung der Komplexe statt. Glykofunktionalisierte Porphyrine können über die Vorfunktionalisierung der Aldehyde^[15,293] oder als Postfunktionalisierung der Tetrapyrrole dargestellt werden.^[15,34b,87g,87h,207]

Thio-glyko-funktionalisierte Verbindungen haben gegenüber den O-glyko-funktionalisierten den Vorteil, dass diese stabiler gegenüber saurer Hydrolyse sind. Schwefel ist im Vergleich zum Sauerstoff die schwächere Lewis-Säure, so dass es eine geringere Affinität gegenüber Protonen hat. Ähnliches gilt für Reaktionen mit Enzymen wie der Glykosidase die O-verbrückte Bindungen spalten kann, jedoch keine S-verbrückten.^[87g,87h]

In Abbildung 73 ist der Zelltest des thio-glyko-sfunktionalisierten-Komplexes **188** dargestellt. Der Komplex zeigt nur eine geringe Dunkeltoxizität. Auch in Anwesenheit von Licht und bei einer Konzentration von 10 μM sterben nur rund 50% der vorhandenen Zellen (3 von 4 Zelllinien).

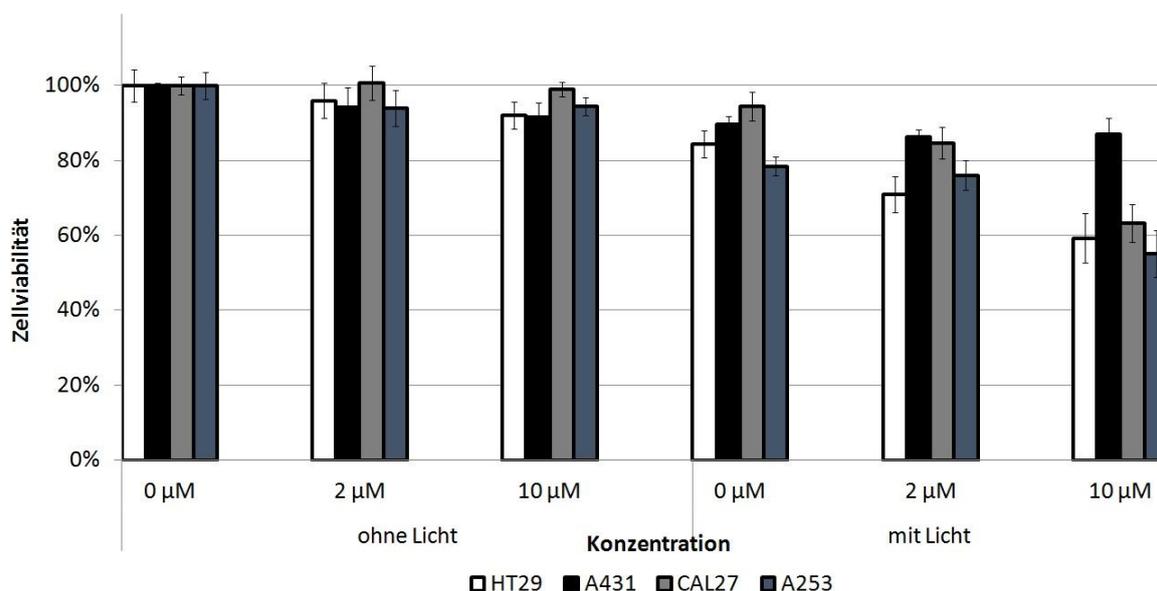


Abbildung 73. Zelltest des thio-glyko-funktionalisierten Komplexes **188**.

Der Bakterientest des Komplexes **188** zeigt nur eine geringe Toxizität bei einer hohen Konzentration (100 μM , mit und ohne Licht). Der Einfluss des Lichts ist dabei ebenfalls gering.

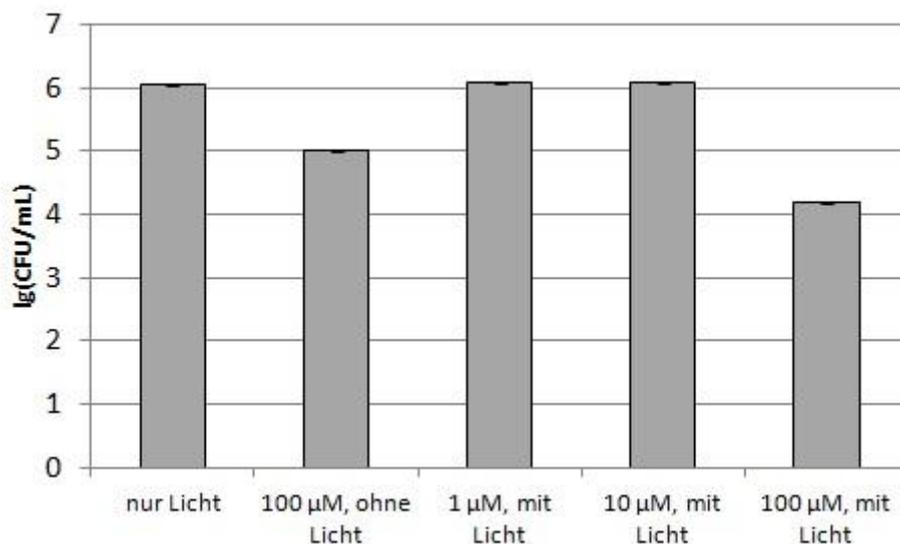


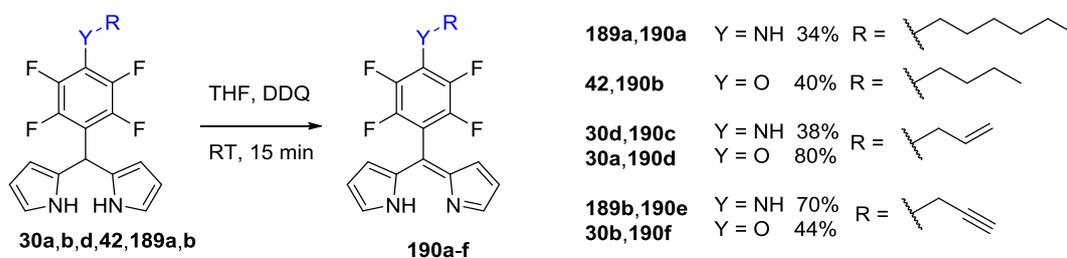
Abbildung 74. Bakterientest des Thio-glyko-funktionalisierten Komplexes **188** in PBS.

Die Zell- und Bakterientests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH durchgeführt. Vergleicht man die Komplexe **186** und **188** dann lassen sich kaum Unterschiede in den Ergebnissen der biologischen Tests feststellen. Die Substitution mit einem Kohlenhydrat hat keinen deutlichen Einfluss auf die Toxizität der Komplexe.

b) Darstellung homoleptischer Komplexe

2.3.2.5. Darstellung funktionalisierter Dipyrriine

Die Darstellung der in *para*-Position funktionalisierten Dipyrriine **190a-f** erfolgte ausgehend von den bereits funktionalisierten Dipyrrianen um eine *alpha*-Substitution als mögliche Nebenreaktion zu unterbinden (Schema 31). Das Dipyrriane wurde in THF gelöst und mit einem leichten Überschuss an DDQ versetzt (Schema 115). Nach 15 Minuten erfolgte eine Filtration über Kieselgel, um das überschüssige DDQ zu entfernen. Die anschließende Säulenchromatographie erwies sich wie in der Literatur bereits beschrieben, als schwierig und langwierig.^[262,269c]



Schema 115. Darstellung substituierter Dipyrriine.

Allgemein ist für die Oxidation des Dipyrrans die Verwendung von *para*-Choranil oder DDQ bekannt. Die Verwendung des milderen Oxidationsmittels *para*-Chloranil hat deutlich längere Reaktionszeiten (mehrere Stunden anstelle von einigen Minuten) bei einer kleinen Erhöhung der Ausbeute zur Folge. Lediglich im Falle des PFP-Dipyrrans wurde durch die Verwendung von DDQ eine deutlich höhere Ausbeute erzielt.^[249]

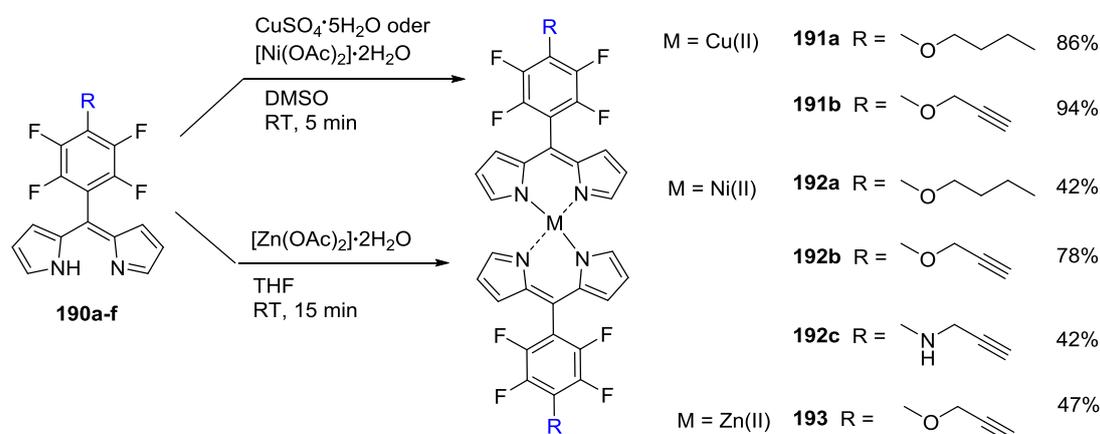
2.3.2.6 Darstellung von Bis(dipyrinato)-Komplexen

Bis(dipyrinato)-Komplexe, die in der *beta*-Position mit Alkylketten substituiert und unsubstituiert in der *meso*-Position sind, wurden erstmalig 1924 von Hans Fischer dargestellt.^[244] Entsprechende Komplexe aus *meso*-substituierten Dipyrrinen sind bekannt.^[247a,248,249] Die Synthese von Bis(dipyrinato)-Komplexen aus Dipyrrinen, deren *meso*-Substituent in der *para*-Position bereits funktionalisiert wurde, sind bisher nicht bekannt.

Das substituierte Dipyrrin **190a-f** wurde in DMSO gelöst und mit einem entsprechenden Metallsalz (Kupfer(II)sulfat, Nickel(II)acetat, Zink(II)acetat) versetzt. Die Zugabe des Metallsalzes führte zu einer schlagartigen Farbveränderung der Lösung von gelb nach rot. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die entsprechenden Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe **191a,b** und **192a-c** in guten bis sehr guten Ausbeute erhalten (Schema 116).

Die Darstellung des entsprechenden Zink(II)-Komplexes **193** in DMSO gelang nicht. Nach einem Wechsel des Lösungsmittels zu THF wurde nach 15 Minuten der gewünschte Komplex **193** isoliert.

In einer Testreaktion wurde überprüft, ob die Darstellung der Nickel(II)-Komplexe auch in THF oder einem MeOH/DCM-Gemisch wie es für den Einbau von Nickel in Porphyrine verwendet wird gelingt. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde keine Umsetzung des Dipyrrins beobachtet.



Schema 116. Darstellung von substituierten Bis(dipyrinato)-Komplexen.

Die Struktursicherung der Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe stellte sich als schwierig heraus. Im ^1H -NMR-Spektrum waren lediglich die Signale für die Substituenten in der *para*-Position sichtbar, jedoch keine Signale für die Pyrrolprotonen. In der Literatur sind für Kupfer(II)-Komplexe keine NMR-Daten angegeben, welches mit seinem Paramagnetismus im Zusammenhang steht.^[248] Bei Nickel(II)-Komplexen werden in der Regel NMR-Daten zur Verfügung gestellt,^[248] jedoch bei der Darstellung des $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]$ -Komplexes sind ebenfalls keine NMR-Daten aufgeführt.^[246] In der Literatur wird ausdrücklich erwähnt, dass aufgrund des diamagnetischen Zustands des Nickels(II) NMR-Spektren möglich sind.^[247a,248]

Die Strukturen wurden letztendlich über Elementar- und Röntgenstrukturanalyse bestätigt. (Abbildung 75) Anhand der Molekülstruktur ist gut die Verdrillung der Phenylringe zu erkennen. Die Molekülstruktur wurde in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College Dublin durch K. J. Flanagan gemessen, gelöst und verfeinert.

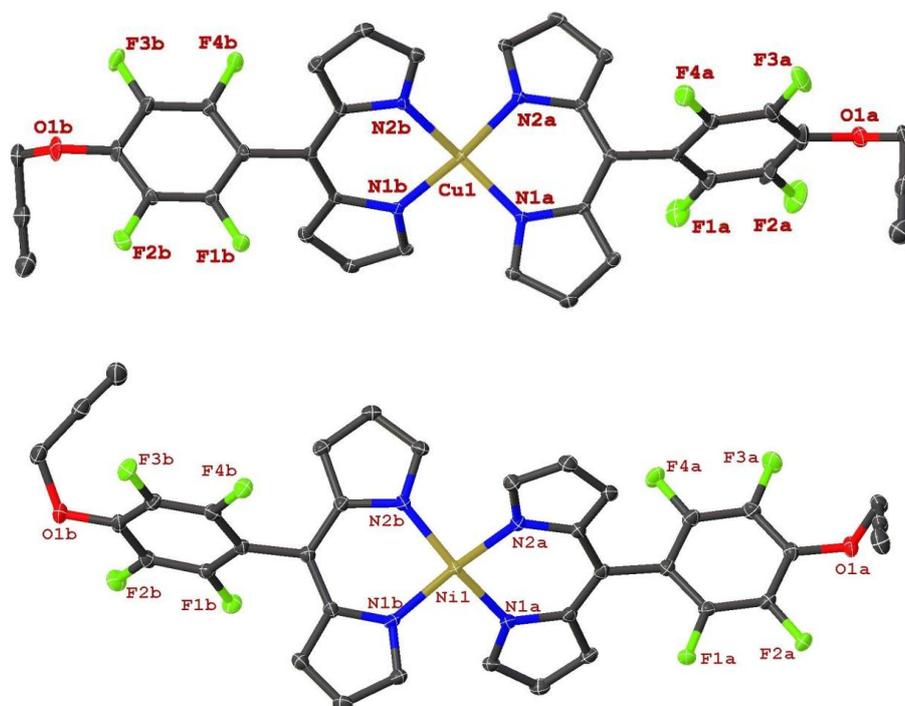


Abbildung 75. Molekülstrukturen des Propargyloxy-substituierten Kupfer(II)- **191b** (oben) und Nickel(II)-Komplex **192b** (unten). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Struktursicherung des Zink(II)-Komplexes **193** dagegen war problemlos. Im ^1H -NMR-Spektrum waren neben den Protonen für den *para*-Substituenten auch die Pyrrolprotonen sichtbar (Abbildung 76). Es ist zu erkennen, dass durch den Einbau des Metalls die *beta*-Protonen tieffeldverschoben sind. Die *alpha*-Protonen dagegen erfahren eine Hochfeldverschiebung.

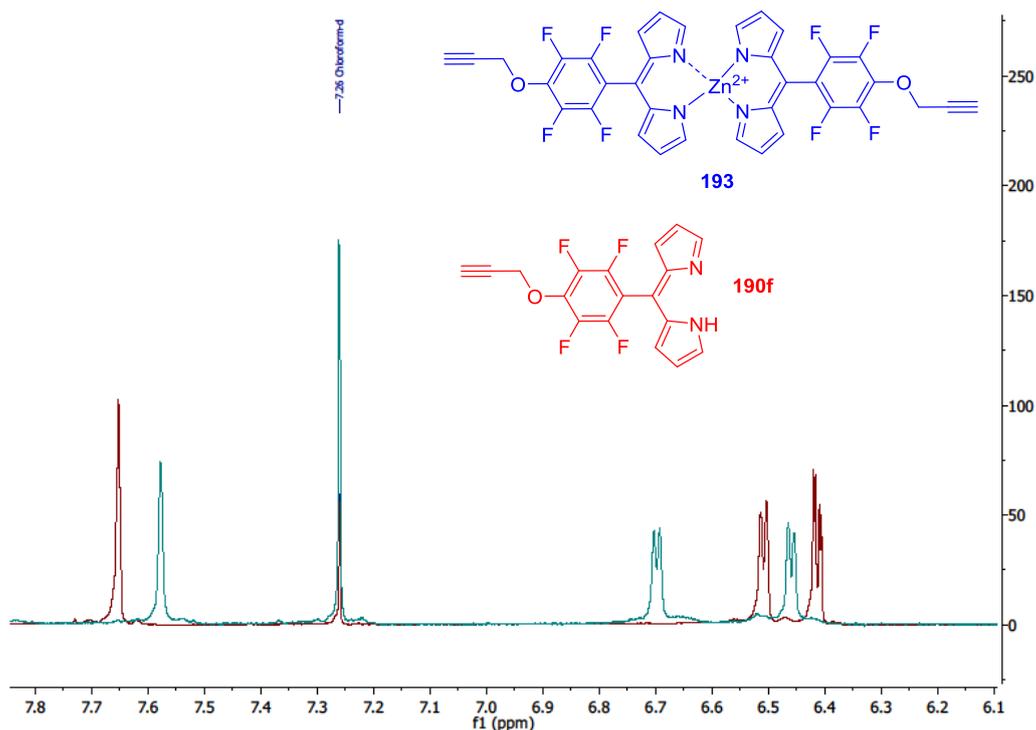


Abbildung 76. Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) des Zink(II)-Komplexes **193** (blau) und des Liganden **190f** (rot).

Die optischen Eigenschaften der Komplexe **191b**, **192b** und **193** hängen stark vom zentralen Metallion ab (Abbildung 77).^[248] Die freie Base zeigt generell ein Absorptionsmaximum in einen Bereich von 430-440 nm und die Bis(dipyrinato)-Komplexe in der Regel zwischen 460 und 490 nm.^[249] Dieser Bereich kann sowohl einem MLCT zugeordnet werden als auch einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang.^[248,263c] Auffällig ist, dass durch die Komplexierung die Halbwertsbreite der Banden geringer wird, außer bei der Koordination mit Nickel(II).

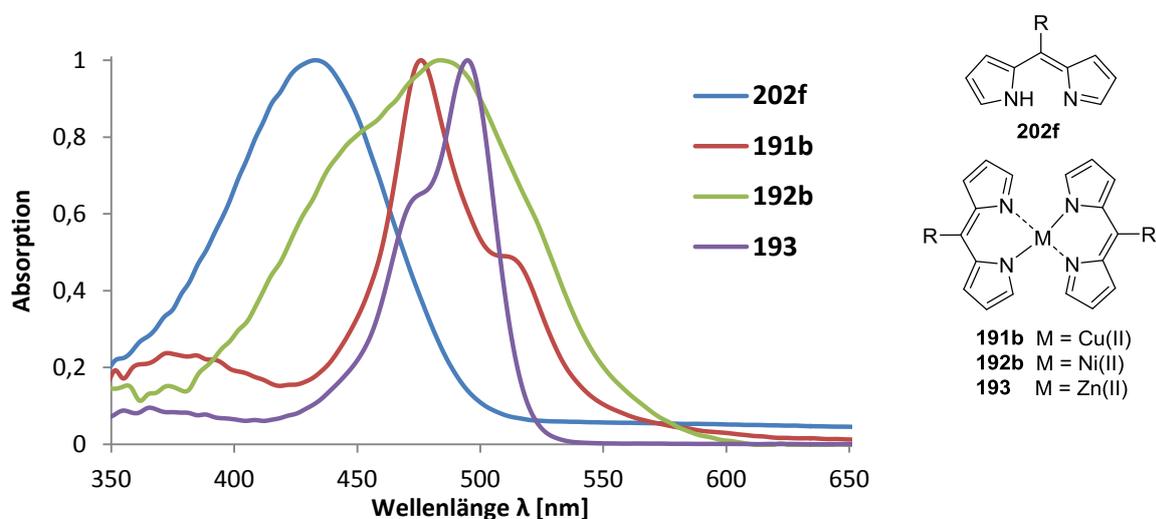


Abbildung 77. Normalisierte Absorptionsspektren des Dipyrins **30b** und der verschiedenen Bis(dipyrinato)-Komplexe in DCM.

Bis(dipyrrinato)-Komplexe galten lange als nicht fluoreszierend. Lindsey *et al.*^[263b] konnten zeigen, dass durch Veränderungen des *meso*-Substituenten die Fluoreszenz steigt. Die Fluoreszenz der Dipyrrine wird daher auch zur Detektion von Übergangsmetallen genutzt.^[294] Von den dargestellten Komplexen zeigte nur der Zink(II)-Komplex **193** fluoreszierende Eigenschaften.

Von den Bis(dipyrrinato)-Komplexen wurden Zell- und Bakterientests von den Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena angefertigt. Exemplarisch werden hier die Zell- und Bakterientests der Zink(II)-Komplexe **147** und **193** (Abbildung 78, Abbildung 79). Die Ergebnisse der anderen Tests sind ähnlich zu den aufgeführten. Der Propargyloxy-substituierte Komplexe **193** zeigt nahezu kein Zellsterben. Beim unsubstituierten Komplex **147** wird eine Zunahme der Dunkel- und Phototoxizität mit steigender Konzentration beobachtet. Dabei bildet die Zelllinie A253 eine Ausnahme, in dem sie bei hoher Konzentration (10 μM) ein deutlich erhöhtes Zellsterben im Gegensatz zu den anderen Zelllinien zeigt. Anhand der geringeren Toxizität des Komplexes **193** im Vergleich mit **147** zeigt sich, dass die Funktionalisierung des Zink(II)-Komplexes einen nachteiligen Effekt auf das Zellsterben ausübt.

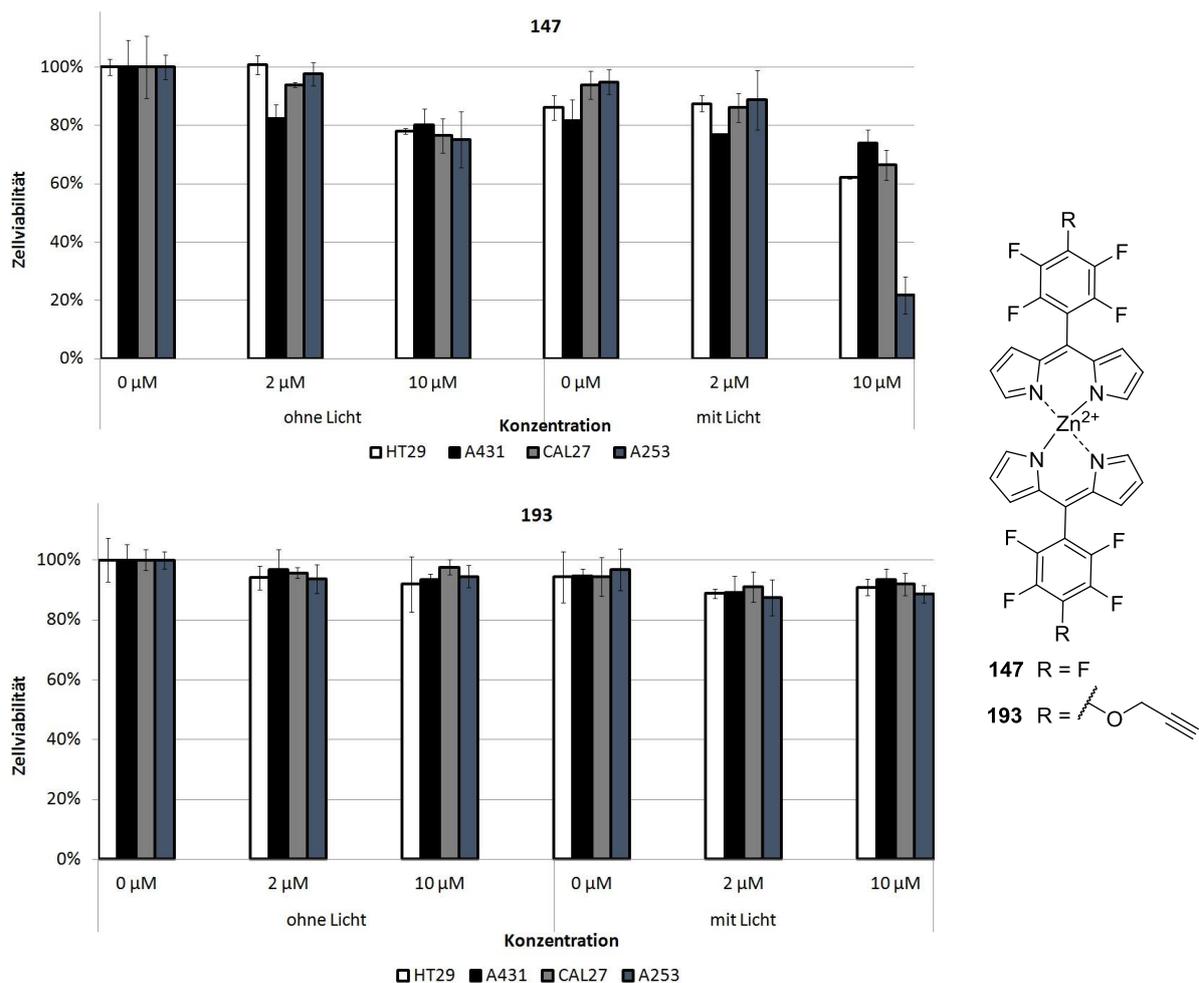


Abbildung 78. Zelltests der Zink(II)-Komplexe **147** und **193**.

Zink(II)-, Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe gelten als antibakteriell.^[237] Die synthetisierten Komplexe **147** und **193** zeigen allerdings keine bzw. nur eine geringe Toxizität gegenüber Bakterien. Auch hier wirkt sich die Funktionalisierung des Zink(II)-Komplexes nachteilig auf die Toxizität aus, da keine Bakterientoxizität beobachtet wird. Beim Zusatz des Pferdeserums zum PBS wurde keine Toxizität beobachtet.

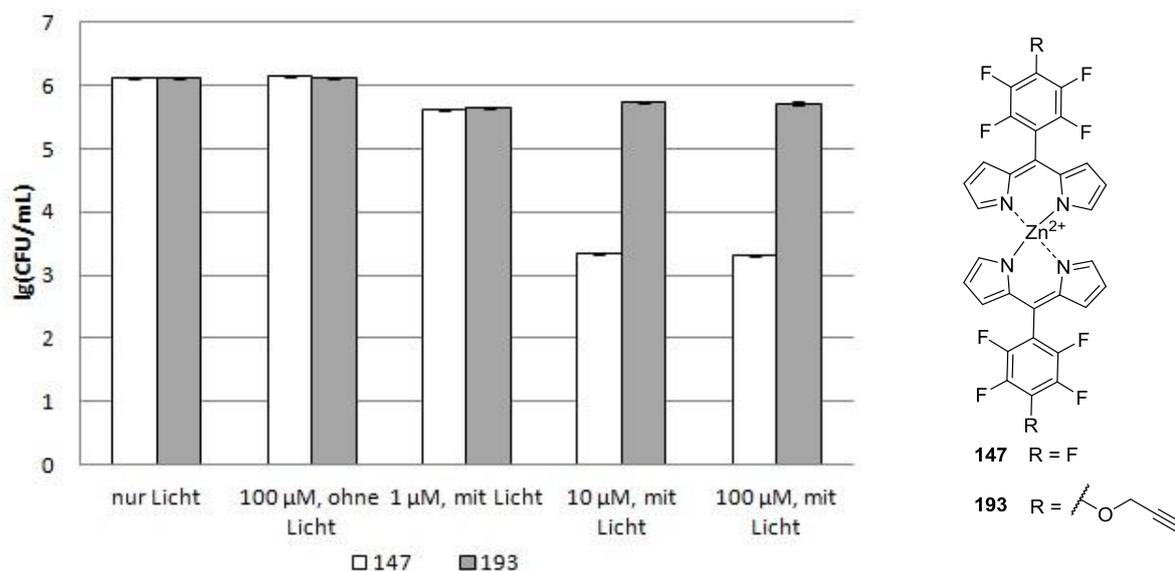
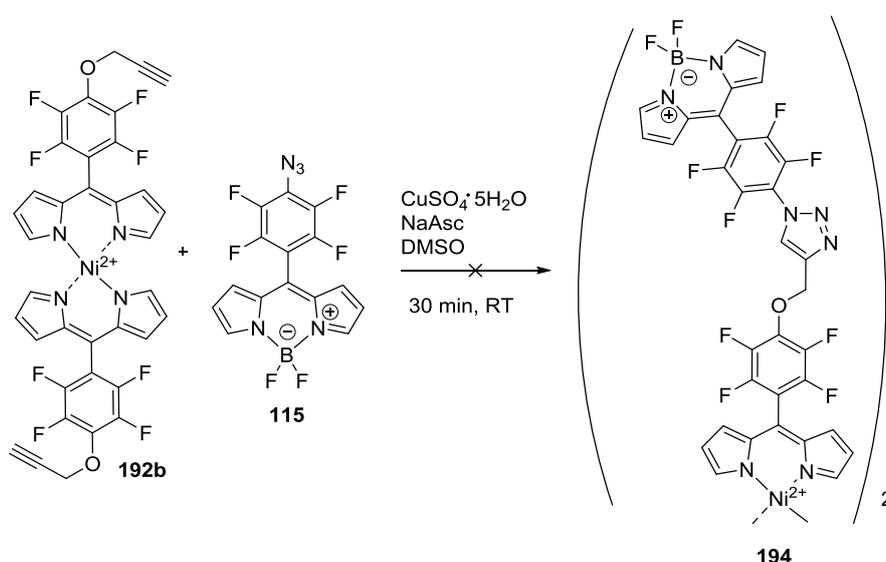


Abbildung 79. Bacterientests der Komplexe **147** und **193** in PBS.

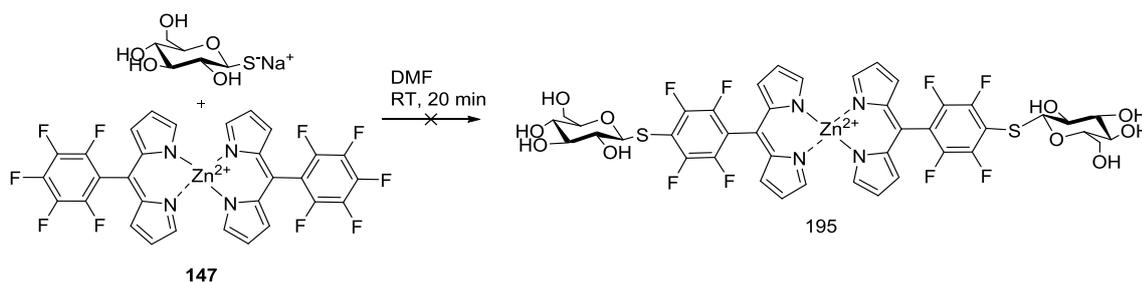
Die Umsetzung des Komplexes **192b** mit einem BODIPY-Azid **115**^[1a] unter Click-Bedingungen führte nicht zum gewünschten Produkt **194** (Schema 117). Neben einer Vielzahl von nicht-identifizierbaren Produkten, wurde auch die Bildung des *para*-Amino-substituierten BODIPY **117**^[291] beobachtet.



Schema 117. Click-Reaktion zwischen dem Komplex **192b** und dem BODIPY **115**.

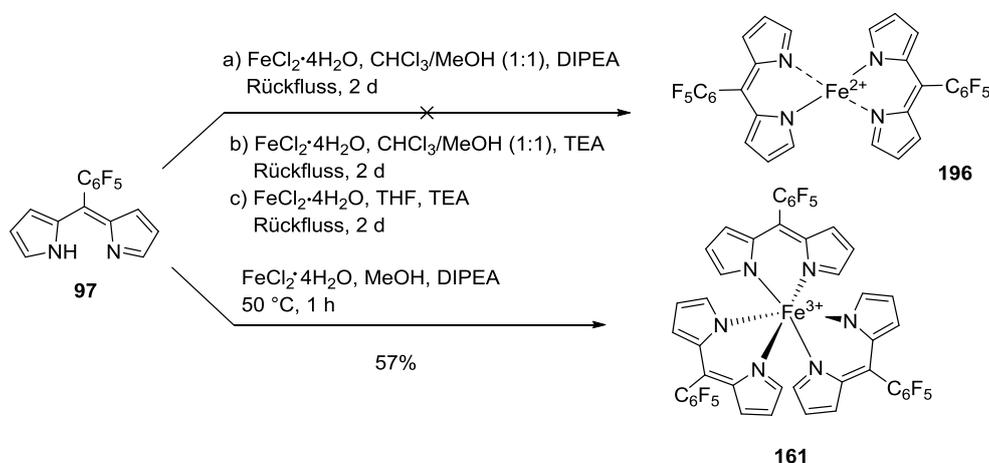
Das Fehlschlagen der Reaktion könnte mit einem Austausch des Nickels(II) gegen Kupfer(II) erklärt werden. Ein vorgeschlagener Mechanismus^[290] sieht vor, dass das Kupfer(I) zunächst an die Alkineinheit bindet. Daher besteht die Möglichkeit, dass die Click-Reaktion erfolgreich bei Verwendung eines BODIPY-Alkins verläuft. Dazu müssten zunächst das BODIPY-Alkin, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und NaAsc vorgelegt werden und erst nach ein paar Minuten das Azid hinzugegeben werden.

Die Umsetzung des Zink(II)-Komplexes **147**^[246] mit dem kommerziell erhältlichen Natriumsalz der β -D-Thioglukose führte nicht zum gewünschten Produkt **195** (Schema 118). Es wurde eine Umsetzung des Eduktes beobachtet, jedoch zeigte das DC eine Vielzahl von Produkten.



Schema 118. Umsetzung des Zink(II)-Komplexes **147** mit dem Natriumsalz der Thioglukose.

In der Literatur sind auch Bis(dipyrinato)-Komplexe mit Eisen(II) und Mangan(II) bekannt.^[51] Die Umsetzung des PFP-Dipyrins **97** mit Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat führte unter Literaturbedingungen (Rückfluss, TEA, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$, 1:1) nicht zum gewünschten Produkt **196** (Schema 119). Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde keine Umsetzung des Dipyrins **97** beobachtet. Auch der Wechsel des Lösungsmittels zu THF führte nicht zur Umsetzung des Dipyrins. Das Verwenden von reinem Methanol führte zur Bildung des Tris(dipyrinato)eisen-Komplexes **161**. Die Reaktionen wurden zwar unter Argonatmosphäre durchgeführt, jedoch ist nicht auszuschließen, dass das Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat oxidiert wurde.



Schema 119. Umsetzung des PFP-Dipyrins **97** mit Eisen(II)dichlorid. a) $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, TEA oder DIPEA, Rückfluss, 2 d; b) THF, TEA, Rückfluss, 2 d; c) MeOH , DIPEA, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min.

Die Durchführung ist in der Literatur vage gehalten.^[51] Reaktionszeiten oder das Verwenden von Schutzatmosphäre werden nicht genannt. Das vorhandene Eisen(II)salz kann unter Umständen zu Eisen(III) oxidieren. Vor dem Hintergrund, dass es in der vorliegenden Arbeit nicht gelang einen Eisen(II)-Dipyrrin-Komplex zu synthetisieren, kann die Frage gestellt werden, ob Figadère *et al.* nicht ebenfalls einen Eisen(III)-Dipyrrin-Komplex erhielten. Zur Struktursicherung wurden in der Literatur ein ¹⁹F-NMR-Spektrum sowie Massenspektren (HRMS und LRMS) aufgenommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Tris(dipyrrinato)eisen(III)-Komplex **161** gezielt aus dem PFP-Dipyrrin **97** und Eisen(III)trichlorid Hexahydrat in MeOH dargestellt (Schema 120). Die Struktursicherung dieses Komplexes gelang letztlich eindeutig über eine entsprechende Röntgenstrukturanalyse (genauere Erläuterungen folgen im Kapitel 2.3.2.7).

Im aufgenommenen ESI-Spektrum des in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Eisen(III)-Komplexes ist neben dem Peak $[M+K]^+$ auch ein Peak zu erkennen, der den Verlust eines Dipyrrin-Liganden $[M-L]^+$ zeigt. In der erwähnten Literatur zur Synthese des entsprechenden Bis(dipyrrinato)eisen(II)-Komplexes^[51] wird genau dieser Peak der Masse des Molekülions zugeordnet (wobei zusätzlich irrtümlich diesem Peak die Summenformel $C_{30}H_{13}F_{10}FeN_4$ $[M+H]^+$ zugeordnet ist, und nicht der zutreffenden Formel $C_{30}H_{12}F_{10}FeN_4$ $[M]^+$ (siehe Abbildung 80).

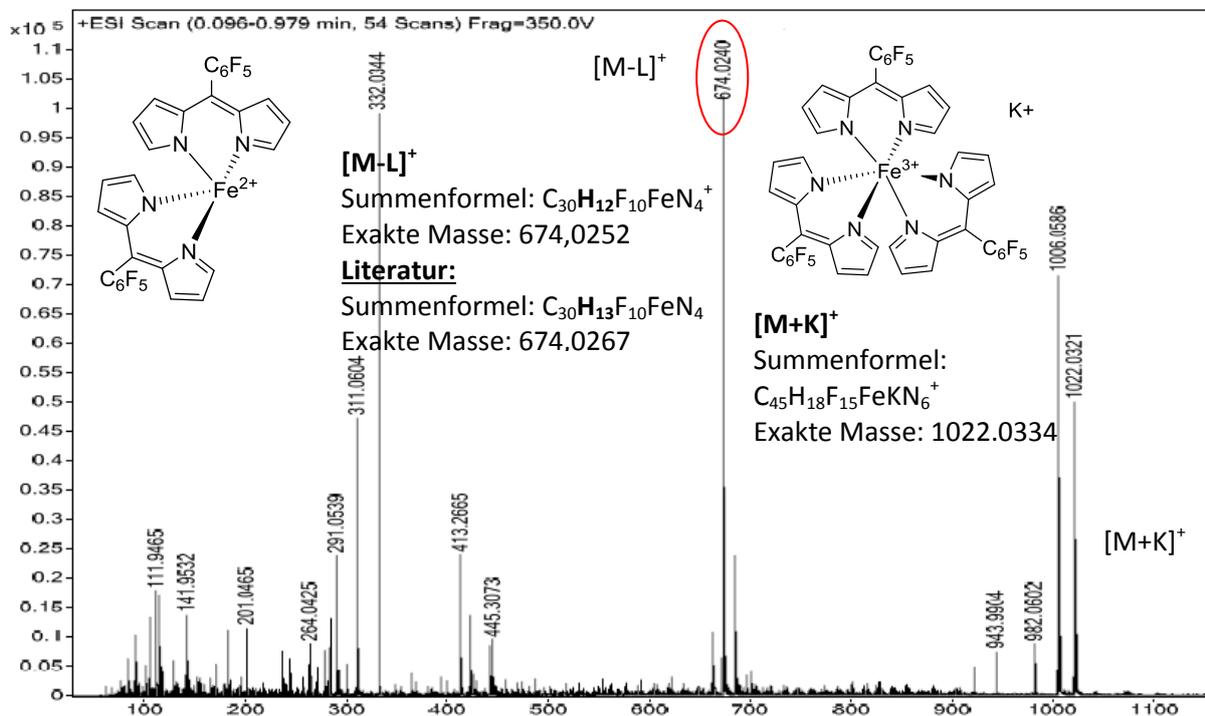


Abbildung 80. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des $[Fe(dpm)_3]$ -Komplexes **161** mit den HRMS-Daten des $[Fe(dpm)_2]$ -Komplexes aus Literatur^[51] zum Vergleich.

In der Literatur^[51] sind keine Daten zu einem ^1H -NMR-Spektrum genannt. Die publizierten Signale des ^{19}F -NMR-Spektrums ähneln ebenfalls sehr den Signalen des in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Eisen(III)-Komplexes **161** (Abbildung 81).

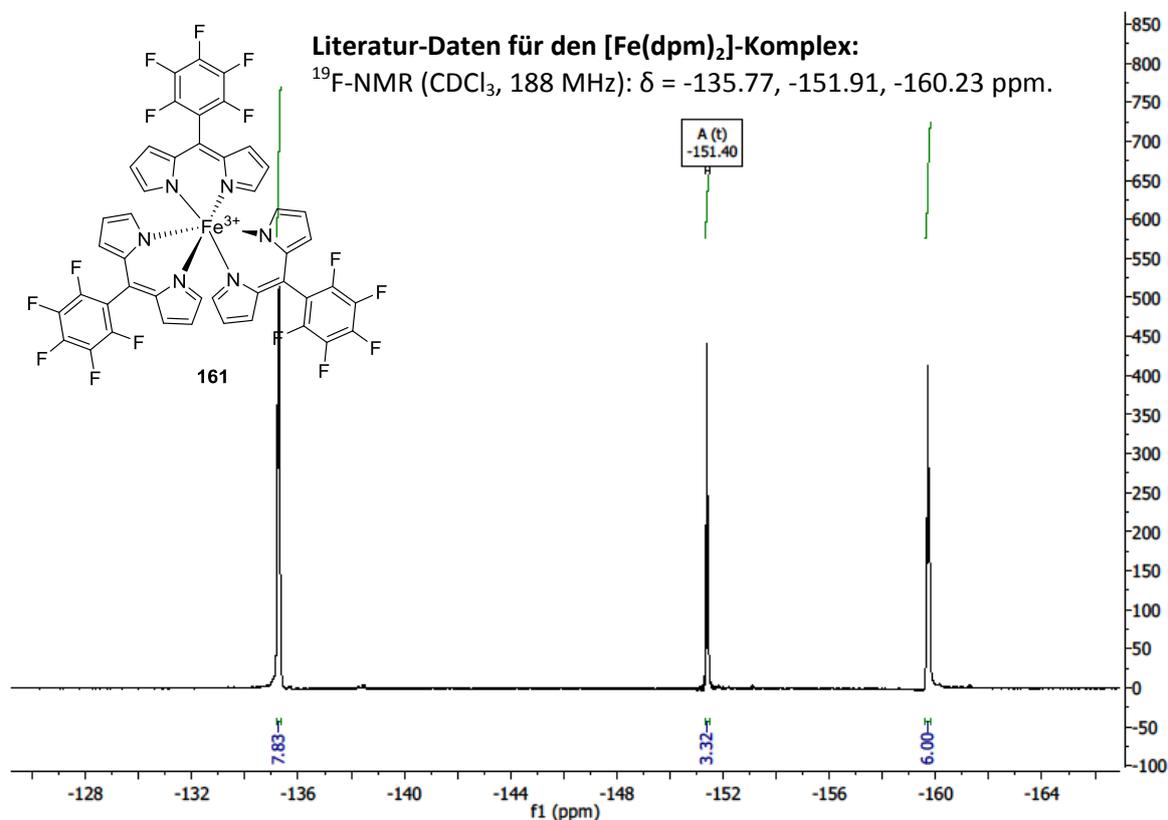
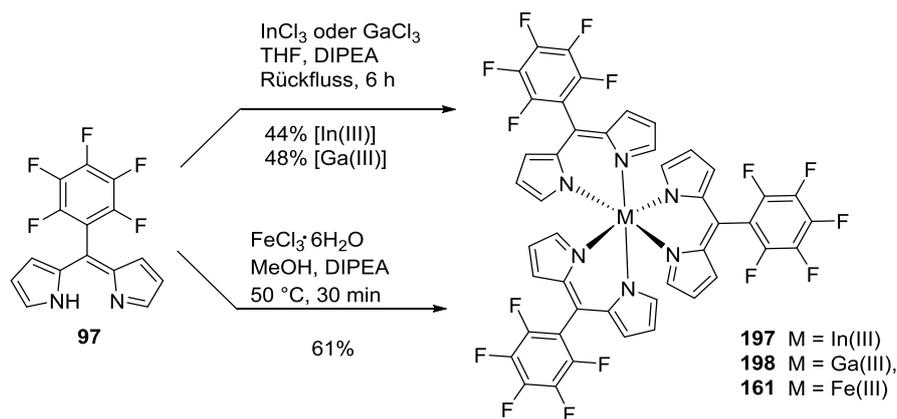


Abbildung 81. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ -Komplexes **161**.

Eine Elementaranalyse oder eine Molekülstruktur wurden von Figadère *et al.*^[51] nicht publiziert. Es besteht demnach die Möglichkeit, dass sie den Tris(dipyrrinato)-Komplexe **161** anstelle des Bis(dipyrrinato)-Komplexes **196** erhalten haben.

2.3.2.7 Darstellung von Tris(dipyrrinato)-Komplexen

Das PFP-Dipyrrin **97** wurde zur Darstellung der Tris(dipyrrinato)-Komplexen mit Indium(III) **197**, Gallium(III) **198** und Eisen(III) **161** verwendet (Schema 120). Die Darstellung der Indium(III)- und Gallium(III)-Komplexe **197** und **198** erfolgte in THF unter Zugabe von DIPEA unter Rückflussbedingungen. Der Eisenkomplex **161** dagegen benötigte keine Rückflussbedingungen und die Reaktion war bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur beendet. Die Darstellung gelang sowohl in THF als auch in MeOH.



Schema 120. Umsetzung des PFP-Dipyrrins **97** zu Tris(dipyrrinato)-Komplexen.

Die Struktursicherung der Komplexe **197** und **198** erwies sich zunächst als nicht eindeutig. Die Aufnahme von NMR-Spektren, speziell ^1H -NMR, konnte nicht klären, ob es sich bei dem isolierten orangenen Feststoff um den gewünschten Tris(dipyrrinato)-Komplex handelt oder einem Komplex mit zwei Dipyrrinen und einem Chloridliganden. Ein DC während der Reaktion zeigte zu jedem Zeitpunkt noch das Vorhandensein des Dipyrrins **97**, obwohl dieses nur in geringem Überschuss (3.1 Äq.) eingesetzt wurde. Auch das entsprechende ESI-Spektrum zeigte zwei Peaks, die einen Komplex mit zwei (oder eben dem Ion $[\text{M-L}]^+$) bzw. drei Dipyrrinen zugeordnet werden können. Erst aufgenommene Molekülstrukturen konnten die Tris(dipyrrinato)-Komplexe **197** und **198** eindeutig bestätigen (Abbildung 82). Die Röntgenstrukturanalyse wurde in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College Dublin durch K. J. Flanagan gemessen, gelöst und verfeinert.

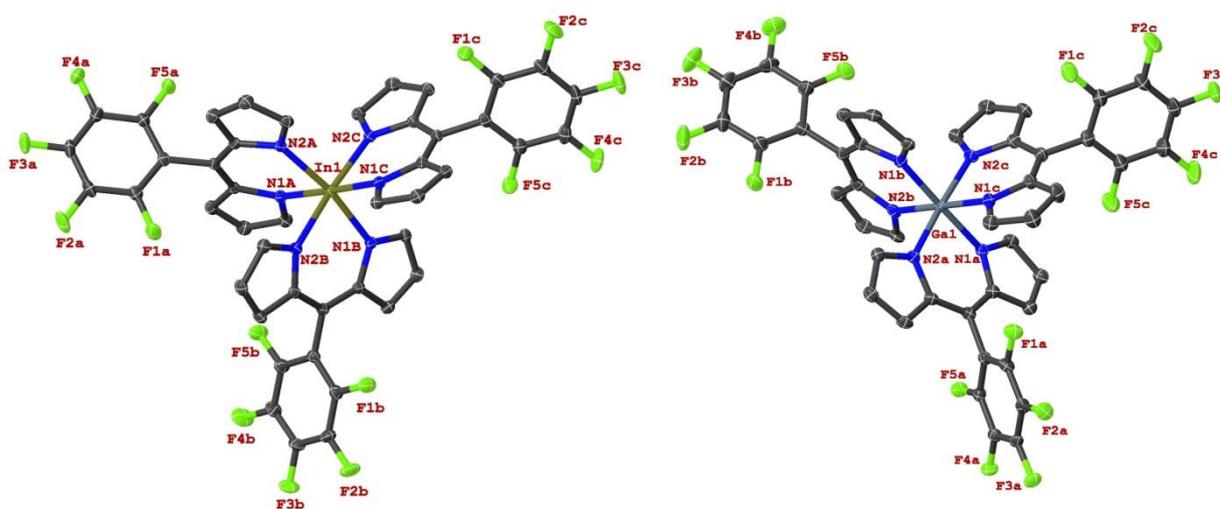


Abbildung 82. Molekülstruktur des $[\text{In}(\text{dpm})_3]$ -Komplexes **197** (links) und des $[\text{Ga}(\text{dpm})_3]$ -Komplexes **198** (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Eisen(III)-Komplex **161** ist samt Molekülstruktur bereits literaturbekannt.^[246] Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde das PFP-Dipyrin **97** in der Literatur *in situ* dargestellt und ohne weitere Aufarbeitung zum Komplex umgesetzt. Dolphin *et al.* stellten den Komplex in 13-20% Ausbeute dar.^[246] Vermutlich durch die Isolation des Dipyrins und das Verwenden einer Base konnte die Ausbeute auf 45% über zwei Schritte erhöht werden.

Ähnlich wie bei dem [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178** (Abbildung 64) verschieben sich die Signale der Pyrrolprotonen durch die Komplexbildung an das Metall ins Hochfeld (Abbildung 83). Dabei fällt die Verschiebung der *alpha*-Protonen stärker aus als für die *beta*-Protonen. Auch ist diese Verschiebung durch die Komplexbildung mit Gallium(III) stärker als die mit Indium(III). Ursache für die Veränderung der *alpha*-Protonen ist die Nähe zum π -System des benachbarten Dipyrins.

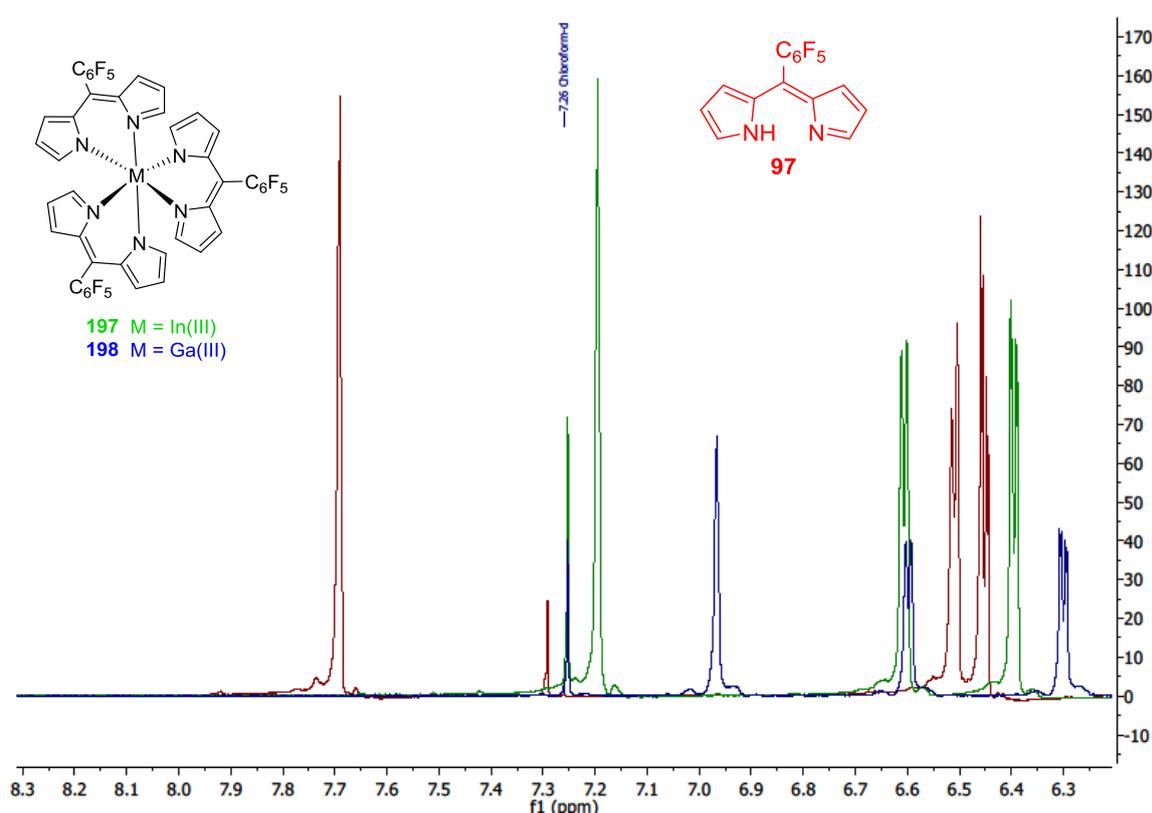


Abbildung 83. Vergleichende ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) des PFP-Dipyrins **97** (rot), des [In(dpm)₃]- **197** (grün) und [Ga(dpm)₃]-Komplexes **198** (blau).

Die NMR-Spektren der Tris(dipyrinato)-Komplexe lassen aufgrund der Verschiebung der *alpha*-Protonen eine oktaedrische Struktur vermuten ($\delta = 7.20$ ppm).^[262] Diese sind im Vergleich zum quadratisch-planaren [Zn(dpm)₂]-Komplex **146**^[246] ($\delta = 7.60$ ppm) hochfeldverschoben (Abbildung 84).

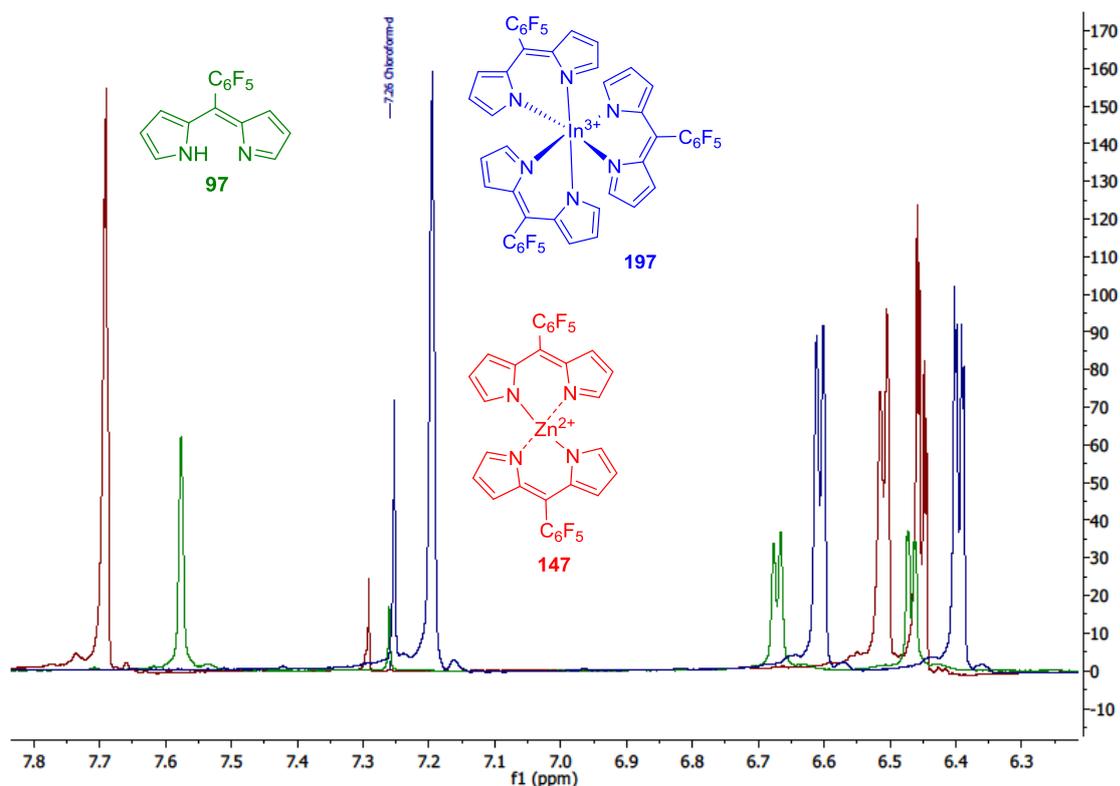


Abbildung 84. Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) des PFP-Dipyrins **97** (grün), des $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ -Komplexes **146** (rot) und des $[\text{In}(\text{dpm})_3]$ -Komplexes **197** (blau).

Auch die Komplexbildung des Dipyrins an Eisen(III) führt zur Verschiebung der Pyrrolprotonen (Abbildung 85). Obwohl Eisen(III) paramagnetisch ist und meist nur breite Signale beobachtet werden, zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 85, blaue Signale) scharfe Signale. Auffällig war jedoch zum einen die starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Dipyrin und zum anderen waren nur zwei statt drei erwarteter Signale (drei verschiedene Pyrrolprotonen) im Bereich von 10 bis 15 ppm zu sehen, deren Integration nicht zur Anzahl der Protonen passte. Eine Anpassung der NMR-Parameter (*offset* und *sweep width*) ermöglichte dann die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit allen erwarteten Signalen, welches dann in Übereinstimmung mit der Literatur war.^[246] Die Signale sind nun sehr stark ins Hochfeld verschoben.

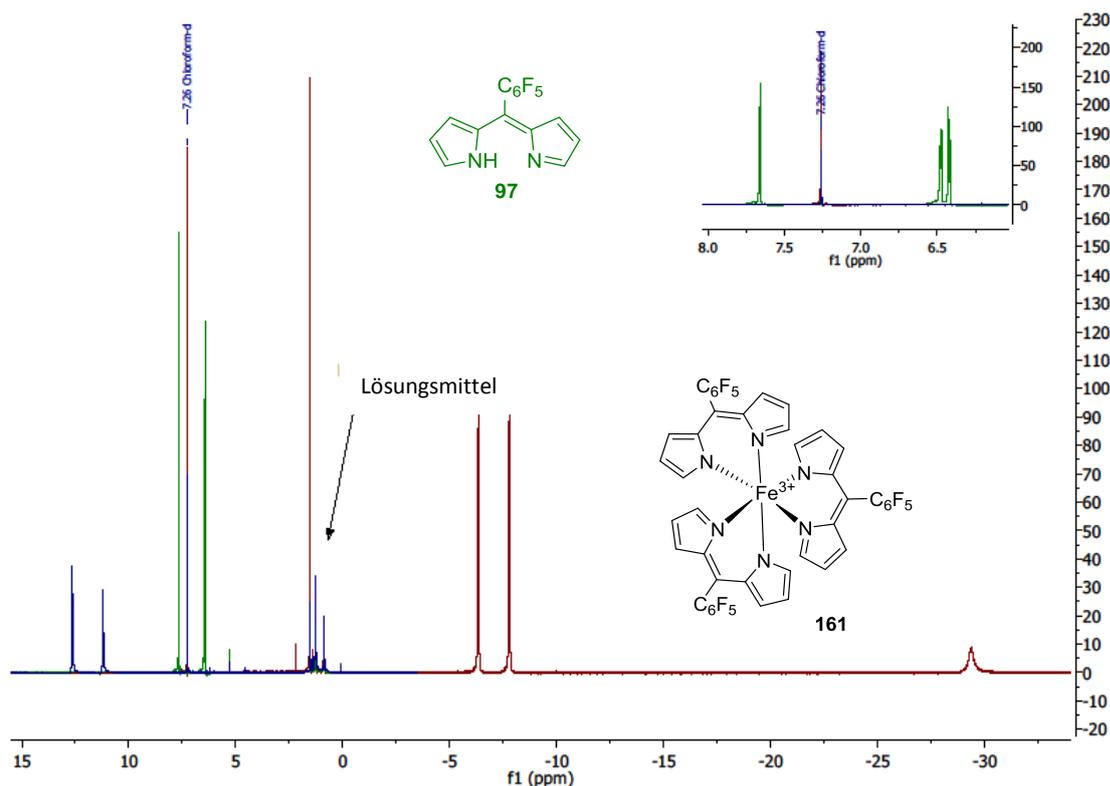


Abbildung 85. Vergleichende ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) des PFP-Dipyrins **97** (grün), und des $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ -Komplexes **161** bei „normaler“ Messung (blau) und „angepasster“ (rot).

In Abbildung 86 ist das normalisierte Absorptionsspektrum des Dipyrins **97** im Vergleich mit dem Tris(dipyrrinato)-Komplexen **161**, **197** und **198** dargestellt. Im Gegensatz zu den Bis(dipyrrinato)-Komplexen sind die Absorptionsmaxima hier nicht von den Metallen abhängig. Die Banden ergeben sich aus einem MLCT und einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Dipyrrineinheit.^[262]

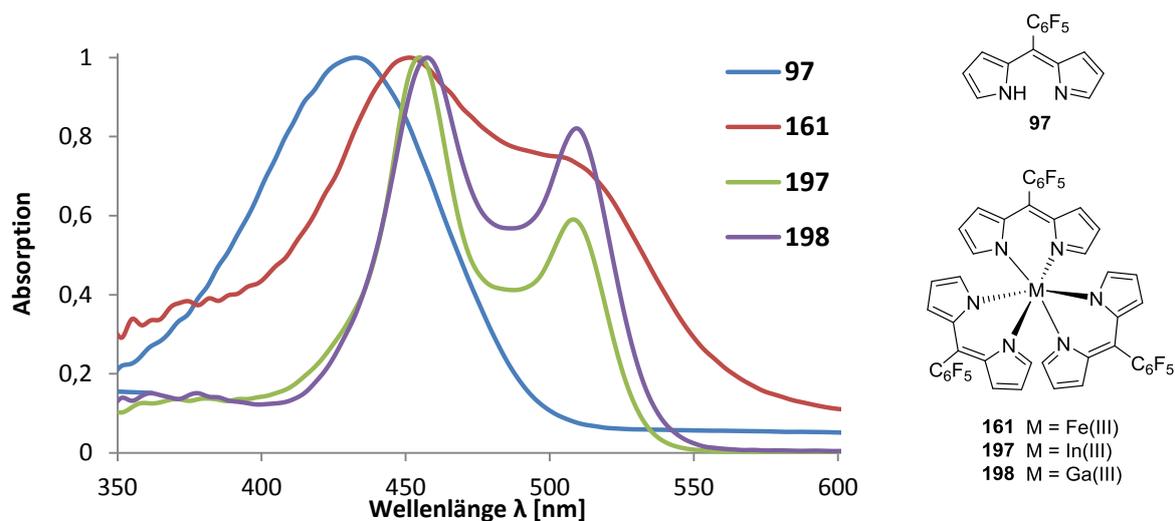


Abbildung 86. Normalisierte Absorptionsspektren (DCM) des Dipyrins **97** und der Tris(dipyrrinato)-Komplexe **161**, **197** und **198**.

Vom Gallium(III)-Komplex **198** wurden Zell- und Bakterientests von den Mitarbeitern der biolitec resarch GmbH in Jena angefertigt (Abbildung 87, Abbildung 88).

Der Komplex **198** zeigt gegenüber Tumorzelllinien nur eine geringe Dunkeltoxizität. Die Zelllinien CAL-27 und A253 zeigen ebenfalls bei Bestrahlung mit Licht nur eine geringe Phototoxizität. Bei einer Konzentration von 10 μM ist ein erhöhtes Absterben der A431-Zellen zu beobachten. Die HT29-Zellen zeigen eine geringe Dunkeltoxizität, dafür aber eine ansteigende Phototoxizität mit zunehmender Konzentration.

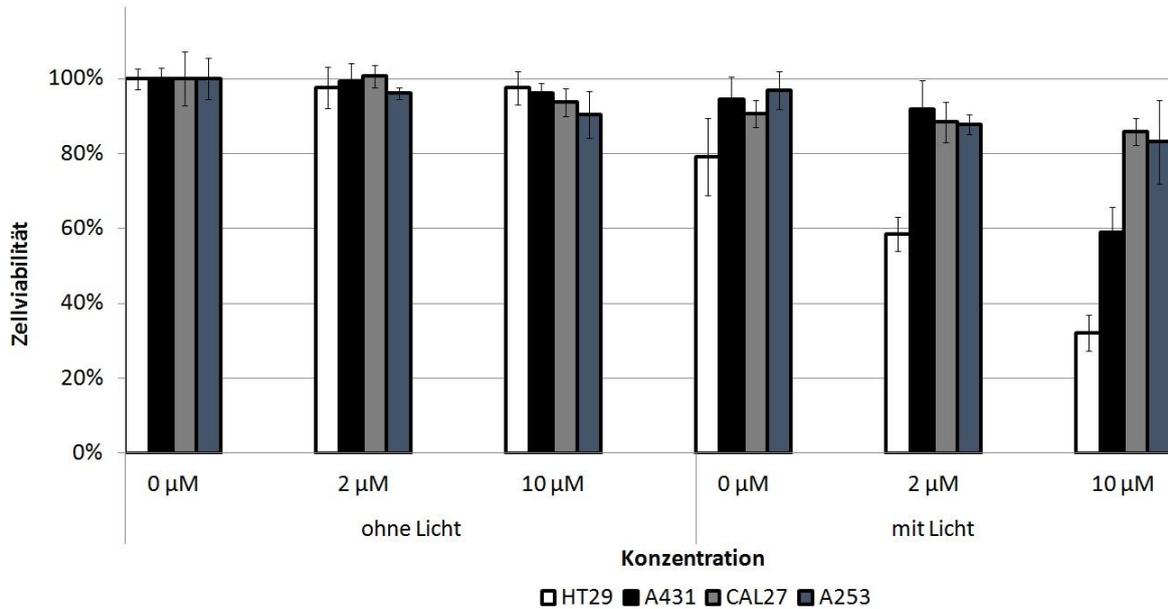


Abbildung 87. Zelltest des Tris(dipyrrinato)gallium(III)-Komplexes **198**.

Auch gegenüber Bakterien zeigte der Komplex **198** nur eine sehr geringe Phototoxizität.

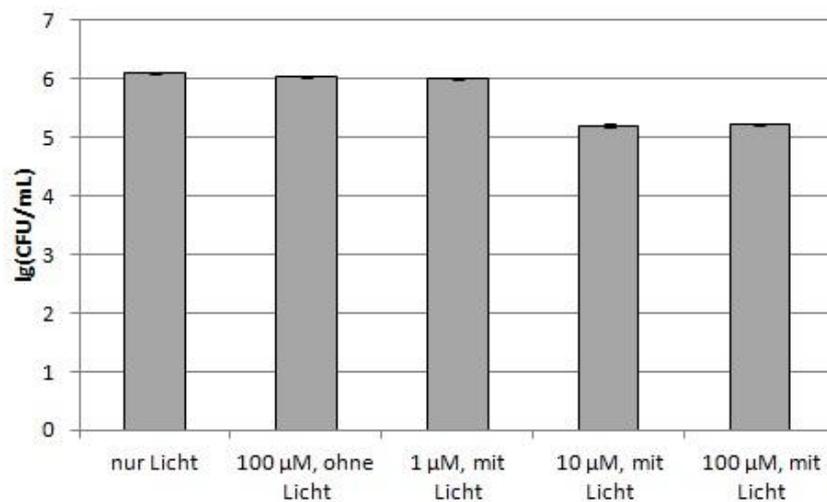
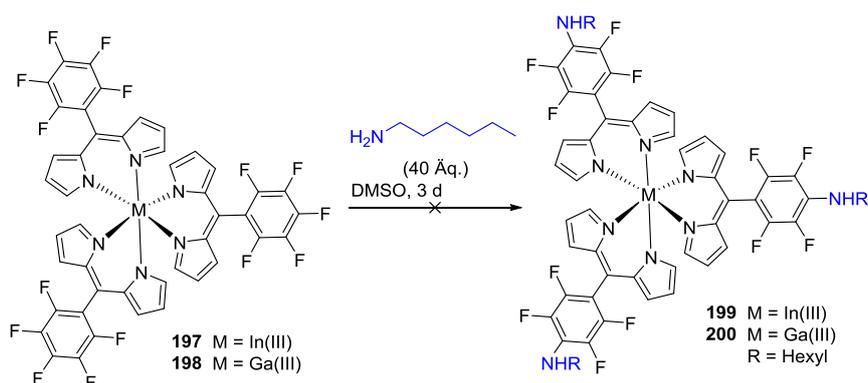


Abbildung 88. Bakterientest des Tris(dipyrrinato)gallium(III)-Komplexes **198**.

2.3.2.8 Funktionalisierung der Tris(dipyrrinato)-Komplexe

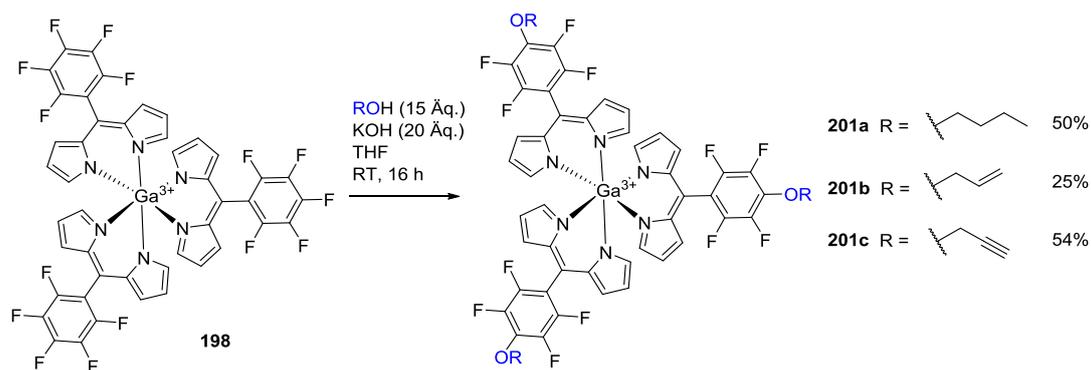
Die Postfunktionalisierung am [Ru(dpm)(bpy)₂]-Komplex **178** war erfolgreich, so dass dieses auch an den Tris(dipyrrinato)-Komplexen untersucht wurde.

Zunächst wurde die Substitution mit Aminen getestet (Schema 121). Dazu wurden die Komplexe **197** und **198** in DMSO gelöst und mit einem großen Überschuss Amin (20 Äq.) versetzt. Der Gallium(III)-Komplex **198** wurde zunächst 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels DC zeigte keine Umsetzung des Eduktes, so dass weiteres Amin (20 Äq.) zugefügt wurden. Nach sechs Tagen bei 80 °C und drei Tagen bei 100 °C wurde die Reaktion abgebrochen. Im Gegensatz dazu zeigte der Indium(III)-Komplex **197** eine Umsetzung des Eduktes. Trotz Verdoppelung der Äquivalente an Amin konnte die Reaktion nicht zur Vollständigkeit gebracht werden. Nach säulenchromatografischer Reinigung wurde nur ein Gemisch aus unterschiedlich substituierten Produkten sowie Edukt erhalten. Die Reaktionskontrolle der Bildung der Komplexe erwies sich als schwierig, da Edukt und Produkt sich in der Polarität kaum unterschieden. Lediglich die Farbe (gelb für das Dipyrrin und orange für den Komplex) der Spots gab Aufschluss über den Reaktionsverlauf.



Schema 121. Umsetzung der Tris(dipyrrinato)-Komplexe **197,198** mit Hexylamin.

Im Gegensatz zur Substitution mit Aminen war die Umsetzung des Gallium(III)-Komplexes **198** mit Alkoholen erfolgreich (Schema 122). Dazu wurde der Komplex **198** in THF gelöst und mit einem großen Überschuss an Base (pulv. KOH, 20 Äq.) und Alkohol (30 Äq.) umgesetzt. Der große Überschuss ist hier notwendig, da zunächst nach einer Reaktionszeit von drei Tagen bei einer äquimolaren Anzahl an Base und Alkohol keine vollständige Reaktion beobachtet wurde. Durch Erhöhung der Äquivalente wurden die dreifach-substituierten Produkte **201a-c** nach 16 Stunden erhalten.



Schema 122. Umsetzung des Komplexes **198** mit Alkoholen.

In Schema 121 wurde die Umsetzung der Komplexe **197** und **198** mit Aminen untersucht. Dabei ließen sich Amine nicht nucleophil an die beiden Komplexe substituieren. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens des Indium(III)- zum Gallium(III)-Komplexes in diesem Fall kann vermutet werden, dass der Indium(III)-Komplex **197** sich ebenfalls mit Alkoholen in der *para*-Phenyl-Position substituieren lässt. Die Reaktivität des Eisen(III)-Komplexes **161** hinsichtlich der Substitution mit Nucleophilen wurde nicht untersucht.

Die Substitution der *para*-Position des PFP-Substituenten am Komplex **198** hat keinen Einfluss auf das Absorptionsspektrum (Abbildung 89).

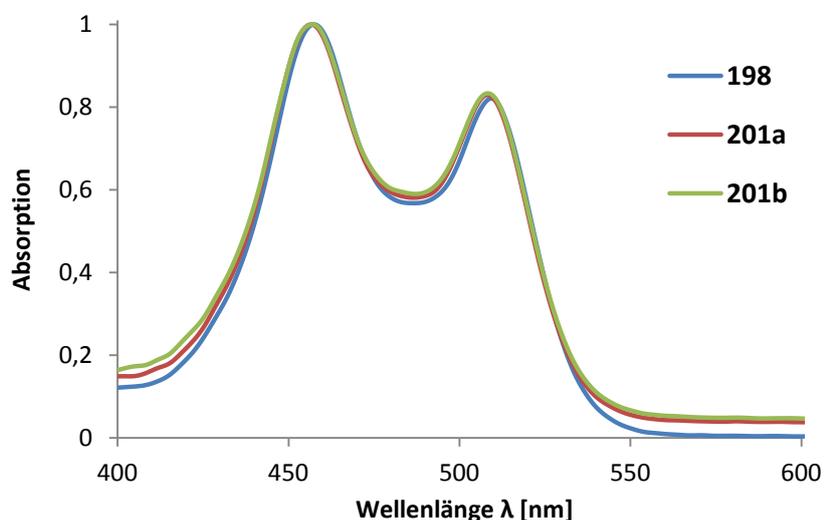


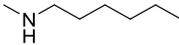
Abbildung 89. Normalisierte Absorptionsspektren des unsubstituierten Gallium(III)-Komplexes **198** und substituierter Gallium(III)-Komplexe **201a,b**.

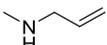
Für die Darstellung der substituierten Bis(dipyrrinato)-Komplexe **191a,b**, **192a-c** und **193** wurden die bereits in *para*-Position des PFP-Restes substituierten Dipyrrine **190a-f** herangezogen. Die Synthese von *para*-Amino-Phenyl-substituierten Tris(dipyrrinato)-Komplexen **199** und **200** gelang nicht. Um

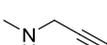
diese dennoch zu erhalten und den Einsatz von vorfunktionalisierten Dipyrrienen für die Synthese von Tris(dipyrriinato)-Komplexen zu zeigen, wurde die Dipyrriene als Baustein zur Darstellung verwendet.

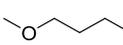
In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Umsetzung der vorfunktionalisierten Dipyrriene **190a-f** mit Indium(III)-, Gallium(III)- und Eisen(III)trichlorid Hexahydrat. Die Reaktionszeiten für die Darstellung der Indium(III)- und Gallium(III)- Komplexe waren relativ ähnlich (16-24 Stunden), wogegen sich die Reaktionszeiten für die Eisen(III)-Komplexe untereinander stark unterschieden (30 Minuten bis drei Tage). Die Ausbeuten für die dargestellten Komplexe waren gut, lediglich in drei Fällen wurde der Komplex entweder nicht [Tabelle 7, Eintrag 1 (**199**) und 2 (**200**)] oder nur in geringer Ausbeute [Tabelle 7, Eintrag 4 (**202c**)] isoliert.

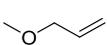
Tabelle 7. Darstellung funktionalisierter Komplexe aus vorfunktionalisierten Dipyrrienen.

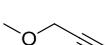
190a R = 

190c R = 

190e R = 

190b R = 

190d R = 

190f R = 

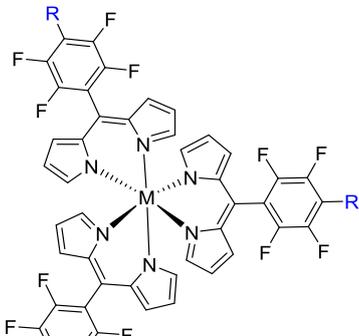


190a-f

InCl₃ oder GaCl₃
THF, DIPEA
Rückfluss, 16-24 h

oder

FeCl₃·6H₂O
MeOH, 50 °C
30 min-3 d



199,202a-e M = In(III)
200,201a,b,203a-c M = Ga(III)
204a-f M = Fe(III)

Eintrag	Dipyrriin	Indium(III)		Gallium(III)		Eisen(III)	
		Ausbeute [%]	Produkt	Ausbeute [%]	Produkt	Ausbeute [%]	Produkt
1	190a	–	199	97	200	24	204a
2	190b	42	202a	–	203a	30	204b
3	190c	79	202b	75	203b	66	204c
4	190d	6	202c	30	201a	41	204d
5	190e	56	202d	57	201b	65	204e
6	190f	83	202e	23	203c	20	204f

Es konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse der substituierten Komplexe **201a**, **202d** und **204d** erhalten werden (Abbildung 90Abbildung 92). Die Elementarzellen zeigen kaleidoskopische Muster.^[295] Die Molekülstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College Dublin durch K. J. Flanagan gemessen, gelöst und verfeinert.

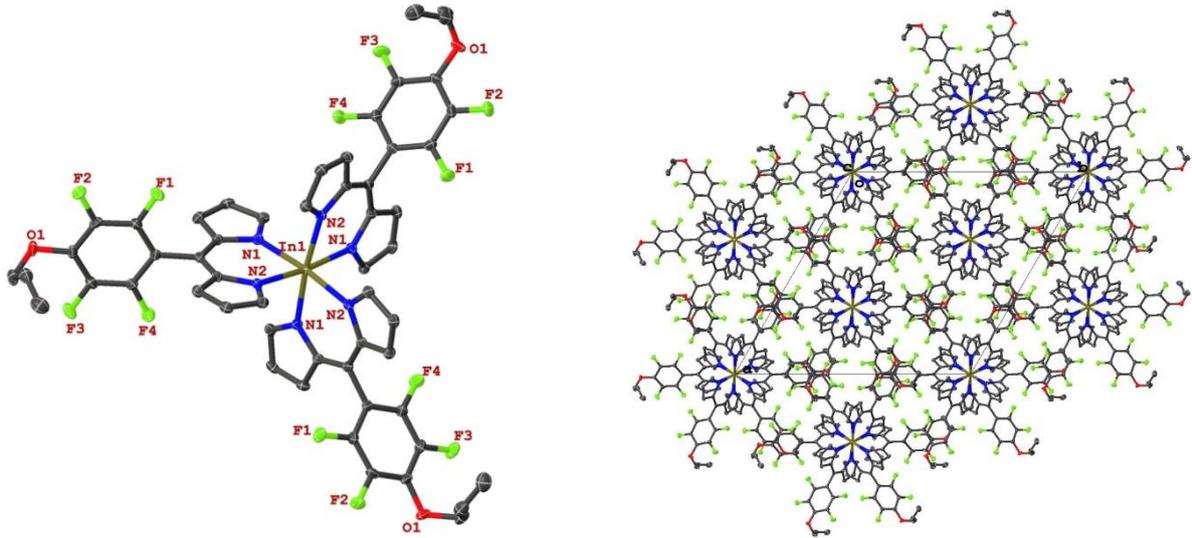


Abbildung 90. Molekülstruktur und Elementarzelle des Allyloxy-substituierten Indium(III)-Komplexes **202d**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

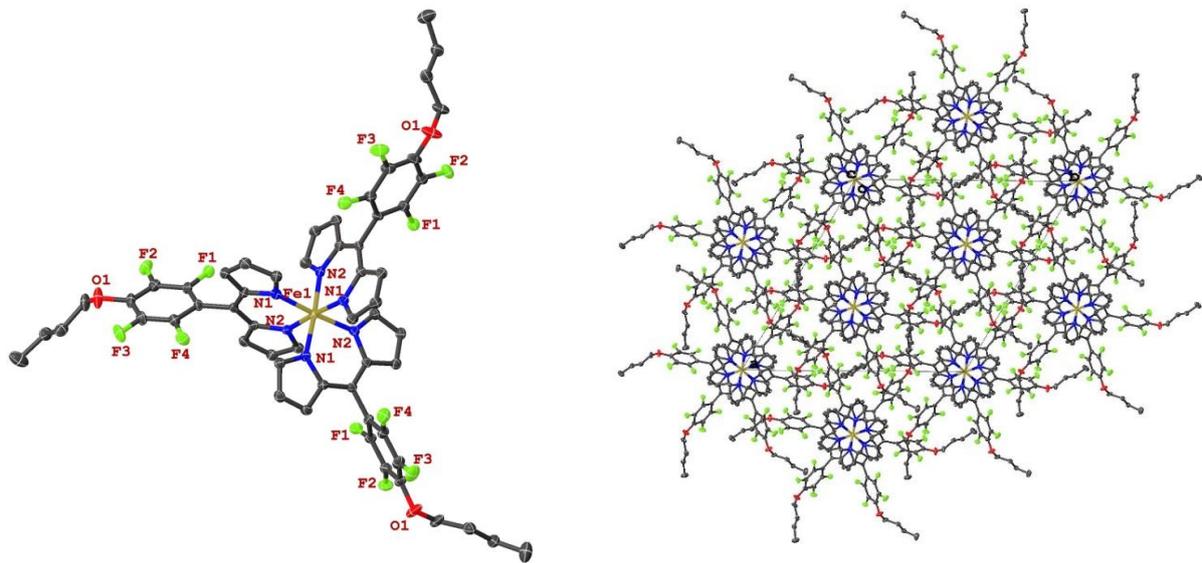


Abbildung 91. Molekülstruktur und Elementarzelle des Butyloxy-substituierten Eisen(III)-Komplexes **204d**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

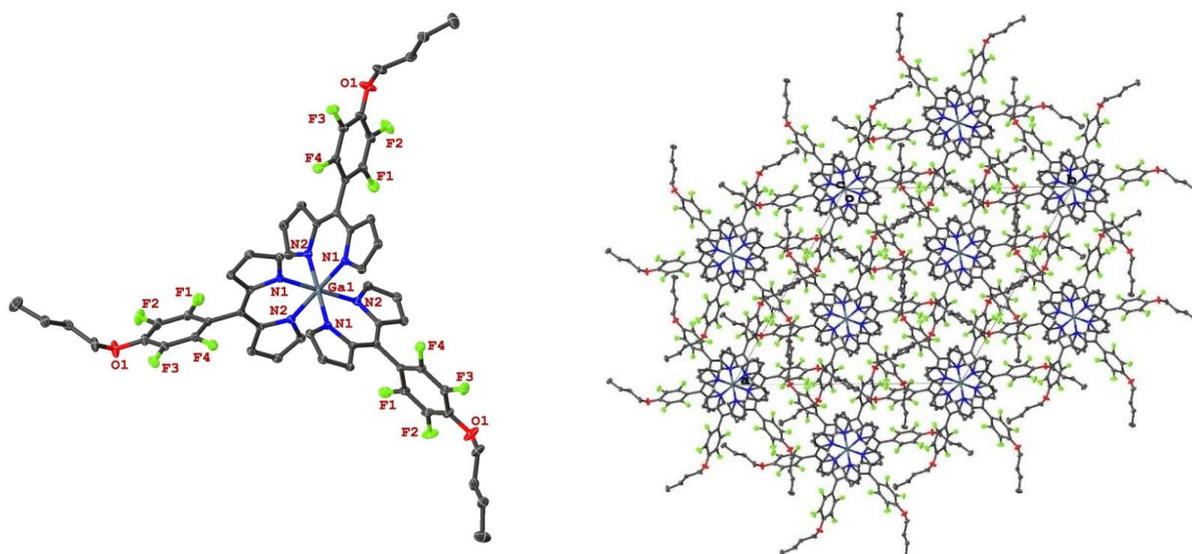
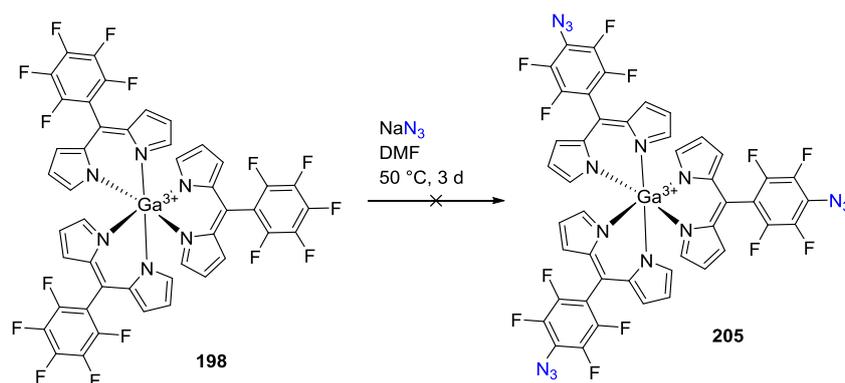


Abbildung 92. Molekülstruktur und Elementarzelle des Butyloxy-substituierten Gallium(III)-Komplexes **201a**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.3.2.9 Darstellung mehrkerniger Tris(dipyrrinato)-Komplexe

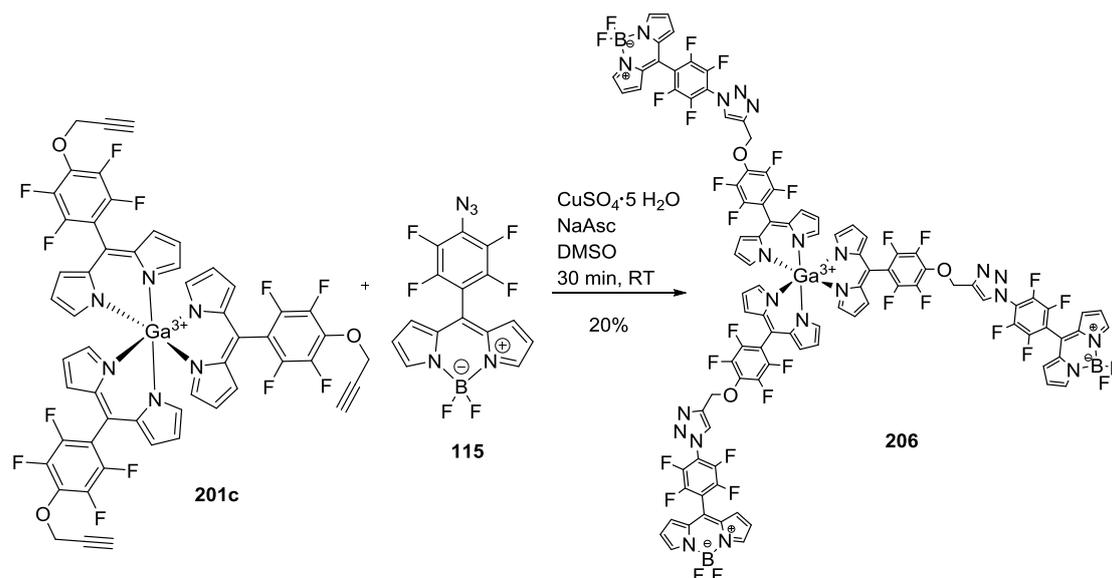
Wie bereits gezeigt ist die Click-Reaktion eine einfache und effiziente Methode zur Darstellung mehrkerniger Komplexe (Schema 109, Schema 110).

Die Darstellung eines *para*-Azid-Phenyl-substituierten Komplexes **205** gelang nicht (Schema 123). Dazu wurde der Gallium(III)-Komplex **198** in DMF gelöst und mit Natriumazid versetzt. Nach drei Tagen war keine Umsetzung des Eduktes **198** zu beobachten.



Schema 123. Darstellung eines Azid-Phenyl-substituierten Komplexes **205**.

Zur Darstellung eines mehrkernigen Komplexes wurde der Propargyloxy-substituierte Komplex **201c** und das BODIPY-Azid **115**^[1a] unter Click-Bedingungen umgesetzt (Schema 124). Nach 30 Minuten wurde ein fluoreszierender Feststoff **206** isoliert. Das BODIPY **117**^[291] wurde ebenfalls erhalten.

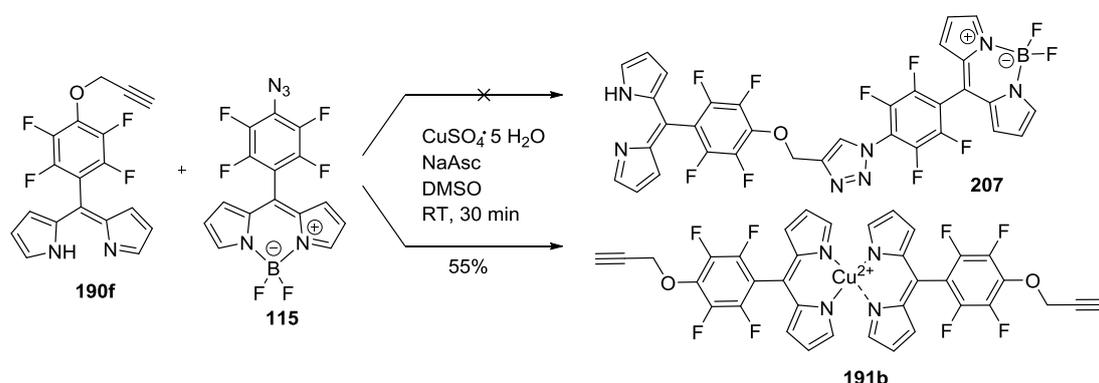


Schema 124. Umsetzung des Komplexes **201c** mit einem BODIPY-Azid **115**.

Die Struktursicherung des Komplexes **206** stellte sich als schwierig heraus. Anhand von NMR-Spektren war nicht ersichtlich, ob es sich bei dem isolierten Produkt um den Komplex **206** handelt, da das Gallium(III)ion hier nicht nachgewiesen werden konnte. Im ESI-Spektrum war nur ein Peak für den Liganden **207** zu erkennen. Die Möglichkeit bestand, dass der Komplex **201c** sich während der Click-Reaktion öffnet und das Dipyrin **190f** mit dem BODIPY **115** zum Ligand **207** reagiert.

Um sicherzugehen, dass es sich um den Komplex **206** handelt, wurde versucht den Liganden **207** gesondert darzustellen, um dann die chemische Verschiebung der beiden Produkte miteinander zu vergleichen.

Dazu wurde das Propargyloxy-substituierte Dipyrin **190f** mit dem BODIPY-Azid **115**^[1a] unter Click-Bedingungen umgesetzt. Anstelle des gewünschten Liganden **207** wurde der Kupfer(II)-Komplex **191b** isoliert (Schema 125). Auch das BODIPY **117**^[291] wurde erhalten.



Schema 125. Umsetzung des Dipyrins **190f** mit BODIPY **115** unter Click-Bedingungen.

Anhand dieser Beobachtung wurde davon ausgegangen, dass es sich bei dem Produkt **206** um den gewünschten Komplex handelt, da der Kupfer(II)-Komplex **191b** nicht isoliert wurde. (Schema 124).

In Abbildung 93 sind die Absorptionsspektren des BODIPY-Azids **115**, der Propargyloxy-substituierte Gallium(III)-Komplexes **201c** und des BODIPY-[Ga(dpm)₃]-Konjugats **206** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Spektrum von **206** ein deckungsgleiches Maximum mit dem BODIPY-Azid **115** hat, welches dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann. Das andere Maximum resultiert aus einem MLCT.

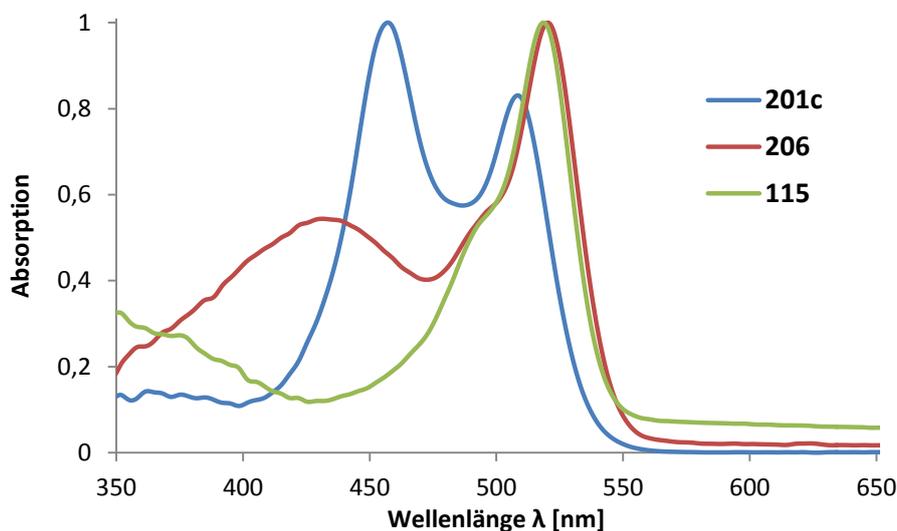
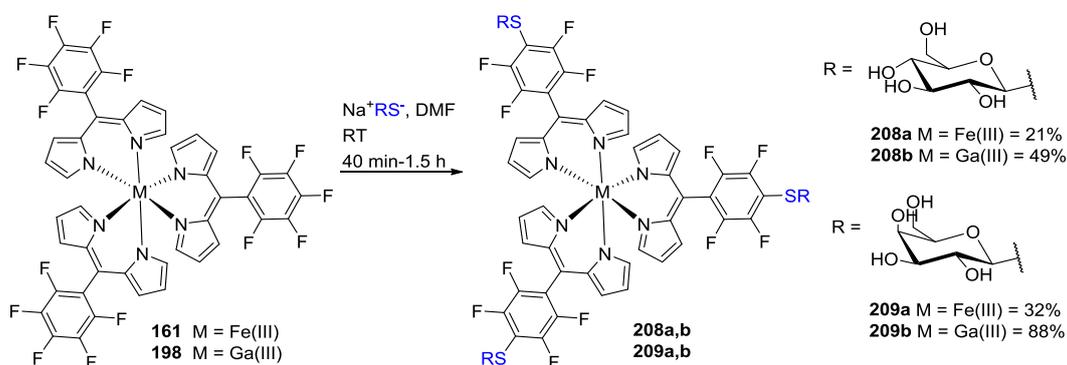


Abbildung 93. Absorptionsspektren des BODIPY-Azids **115**, des Propargyloxy-substituierten Gallium(III)-Komplexes **201c** und des BODIPY-[Ga(dpm)₃]-Konjugates **206** (in DCM).

2.3.2.10 Substitution mit Kohlenhydraten

Die Eisen(III)- und Gallium(III)-Komplexe **161** und **198** wurden mit dem Natriumsalz der Thioglukose und -galactose umgesetzt (Schema 126). Eine analoge Umsetzung des Indium(III)-Komplexes gelang, jedoch konnte kein reines Produkt isoliert werden.



Schema 126. Umsetzung der [M(dpm)₃]-Komplexe mit Thioglukose und -galactose.

Die Verbindungen **208a,b** und **209a,b** wurden in Zelltests von der Mitarbeitern der bioliteX research GmbH in Jena auf ihre Dunkel- und Phototoxizität hin untersucht (Abbildung 94, Abbildung 95). Es

zeigte sich, dass die Verbindungen **208a,b** und **209a,b** nur einen geringen toxischen Effekt auf die Zellen in Abwesenheit von Licht (Dunkeltoxizität) ausüben, der jedoch bei Bestrahlung mit Licht steigt. Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied bei der Toxizität zwischen den Gallium(III)- und den Eisen(III)-Komplexen. Im Gegensatz zu den Eisen(III)-Komplexen **208a** und **209a** zeigen die Gallium(III)-Komplexe **208b** und **209b** bereits bei einer geringen Konzentration (2 μM) eine hohe Phototoxizität. Die Art des Glyko-Substituenten (Glukose oder Galactose) beeinflusst die Toxizität dagegen kaum.

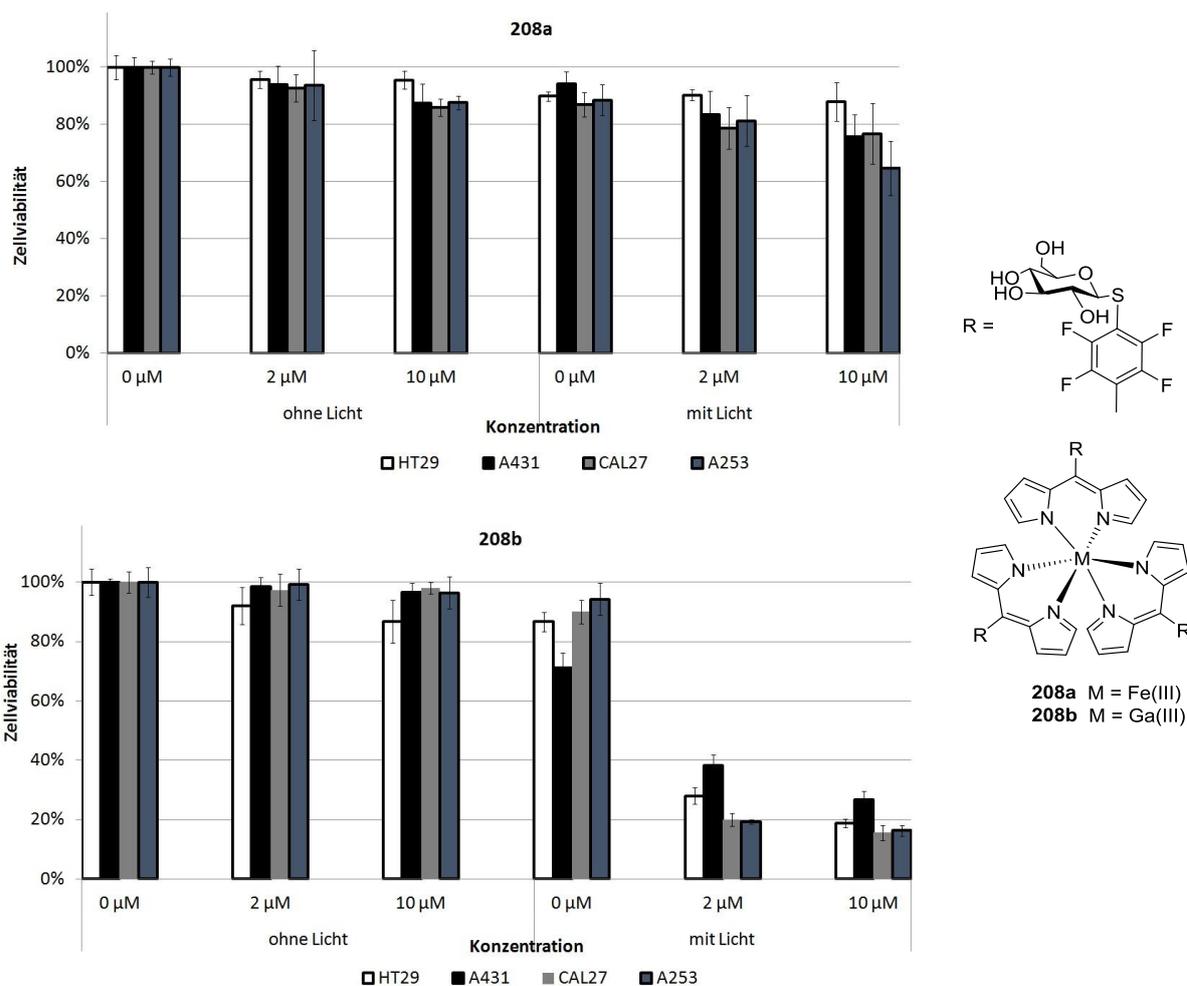


Abbildung 94. Zelltests der glukosyl-substituierten Tris(dipyrrinato)-Komplexe **208a,b**.

Die Zelltests für die Galactosyl-substituierten Komplexe **209a** und **209b** zeigten, dass sich hier die Zelllinie HT29 anders als die anderen verhält. Der Eisen(III)-Komplex **209a** verursacht gegenüber der Zelllinie HT29 ein größeres Absterben im Vergleich zu den anderen Zelllinien. In Gegenwart des Gallium(III)-Komplexes **209b** ist die Überlebensrate der Zellen deutlich größer als bei den anderen Zelllinien, die ein Überleben von rund 20% der Zellen zeigen.

2.3 Metallkomplexe

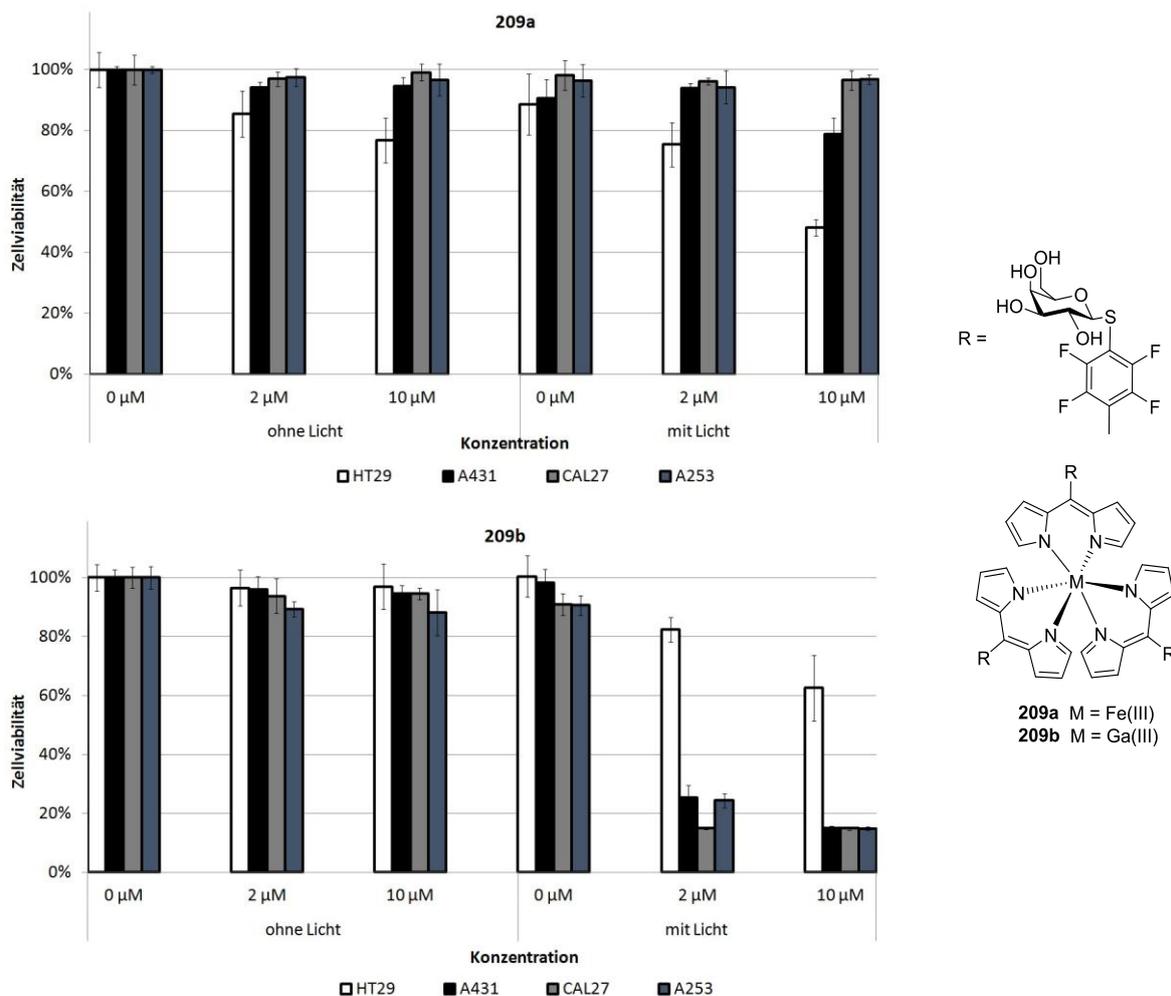


Abbildung 95. Zelltests der Galactosyl-substituierten Tris(dipyrrinato)-Komplexe **209a,b**.

In Abbildung 96 sind die Bakterientests der glyko-funktionalisierten Komplexe **208a,b** und **209a,b** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Eisen(III)-Komplexe **208a** und **209a** keinen toxischen Effekt auf Bakterien ausüben, weder bei Abwesenheit noch bei Anwesenheit von Licht. Im Gegensatz dazu zeigen die entsprechenden Gallium(III)-Komplex **208b** und **209b** eine sehr hohe Phototoxizität. Bereits bei einer kleinen Konzentration von 1 μM (unter Bestrahlung von Licht) ist ein komplettes Absterben der Bakterien zu beobachten. Zu erkennen ist auch, dass der Metallkomplex für sich allein keine Toxizität zeigt (Dunkeltoxizität), sondern erst in der Kombination mit Licht wirksam ist.

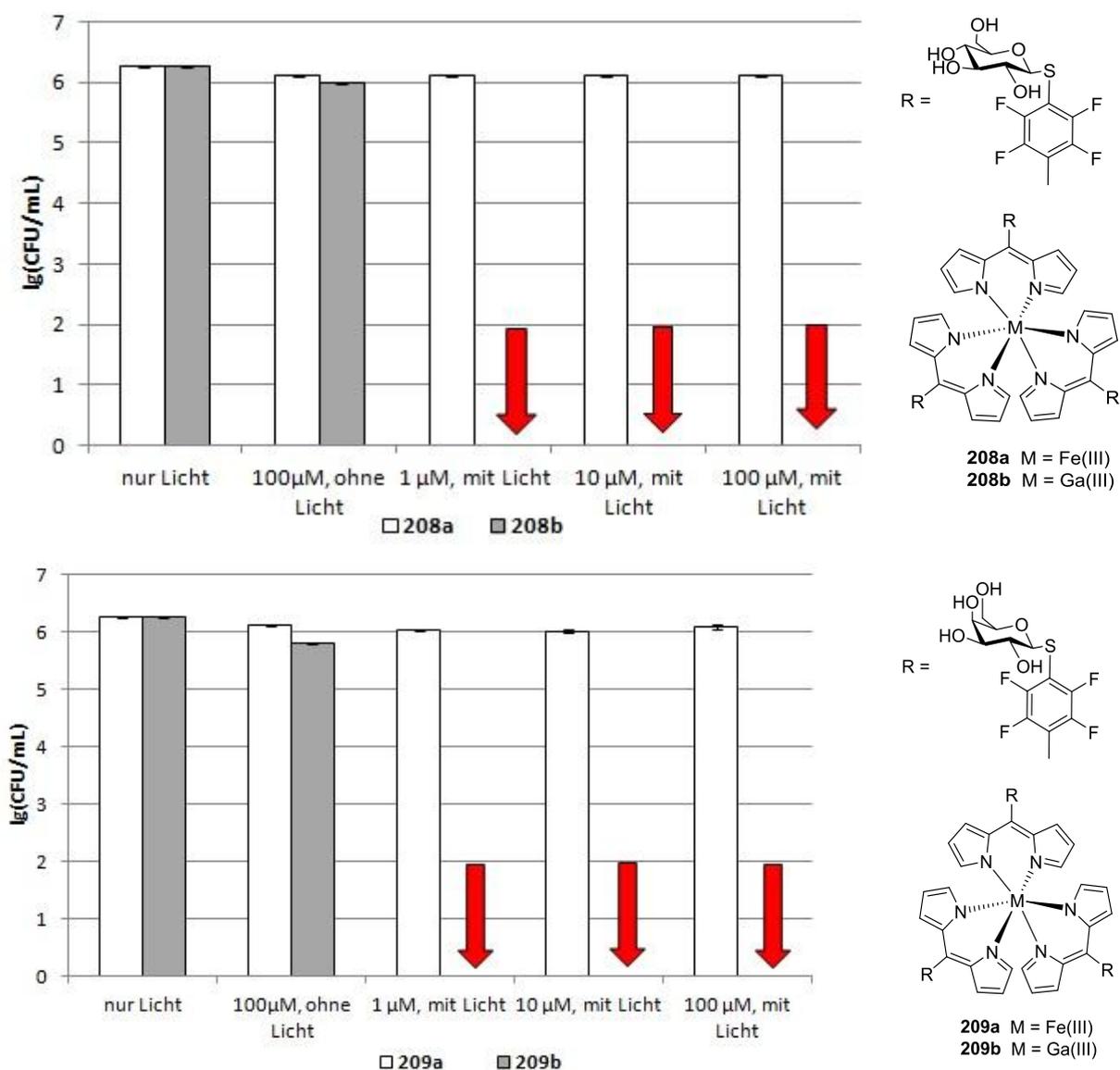
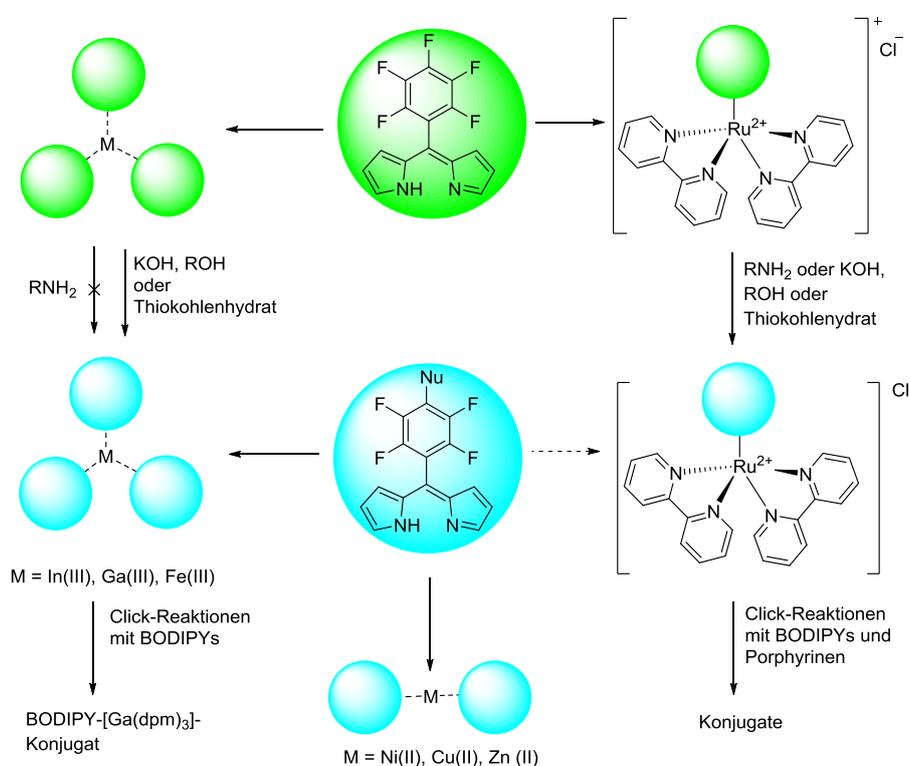


Abbildung 96. Bakterientests der glyko-funktionalisierten Komplexe 208a,b und 209a,b.

In den Zell- und Bakterientests zeigte sich, dass die Toxizität hauptsächlich vom Metall abhängig ist und die Art des Glyko-Substituenten nur einen geringen Einfluss hat.

2.3.3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden hetero- und homoleptische Komplexe basierend auf Dipyrrinliganden dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Metallkomplexe mit Aminen, Alkoholen oder Thiolen substituieren lassen. Die Postfunktionalisierung dieser Komplexe ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Alternativ lassen sich diese funktionalisierten Komplexe auch über die vorfunktionalisierten Dipyrrine darstellen (Schema 127). Durch die Isolation und Reinigung des PFP-Dipyrrins bei der Darstellung der homoleptischen Komplexe und des $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\textit{p}\text{-Cymol})]$ konnte die Ausbeute bei den literaturbekannten Verbindungen signifikant erhöht werden. Ferner gelang dadurch die direkte Darstellung des Tris(dipyrrinato)-Komplexes ausgehend vom Dipyrrin und dem Metallsalz.

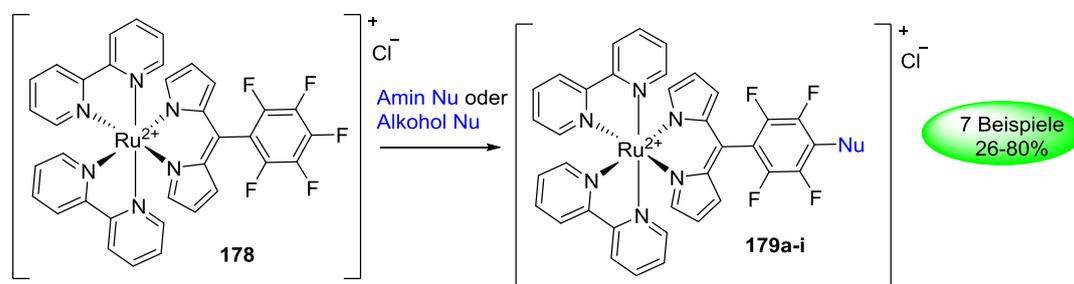


Schema 127. Schematische Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthese von homo- und heteroleptischer Komplexe.

Aus dem literaturbekannten $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\textit{p}\text{-Cymol})]$ **177** und 2,2'-Bipyridin wurde der $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178** dargestellt. Die Hochfeld-Verschiebung der Pyrrolprotonen des PFP-Dipyrrins im Vergleich mit dem $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178** wurde anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gezeigt. Auch die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Ruthenium(II)-Komplexe **135a** und **178** relativ zum PFP-Dipyrrin **97** wurde gezeigt.

Das *para*-Fluoratom des PFP-Substituenten am Komplex **178** wurde mit Aminen oder Alkoholen substituiert. Es wurde gezeigt, dass sich eine Substitution an dieser Stelle nicht auf das Absorptionsspektrum auswirkt (Schema 128).

In Zelltests zeigte sich, dass ausgewählte $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Verbindungen photo- und dunkeltoxisch sind, wobei die Toxizität mit steigender Konzentration des Metallkomplexes ansteigt. Da die Verbindungen auch dunkeltoxisch sind, sind diese als PS wenig geeignet und weisen möglicherweise ein chemotherapeutisches Potential auf. In Bakterientests zeigte sich in der reinen Pufferlösung eine hohe Toxizität bei allen Konzentrationen. Beim Zusatz des Pferdeserums wurde ein deutlicher Abfall der Phototoxizität beobachtet. Die Zell- und Bakterientests wurden von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Jena durchgeführt.



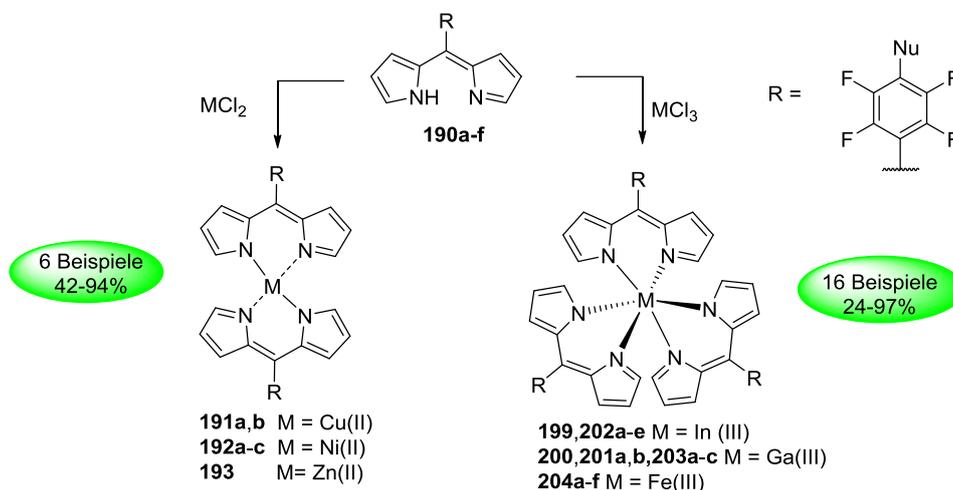
Schema 128. Nucleophile Substitution am $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178**.

Entsprechende Alkin- und Azid-substituierte $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexe **179e** und **179g** wurden unter Click-Bedingungen erfolgreich mit BODIPYs **115** und **95a** zu den Konjugaten **180** und **181** umgesetzt. Anhand von Absorptionsspektren wurde gezeigt, dass sich die Absorption der Konjugate aus dem Absorptionsspektrum des BODIPYs und des Ruthenium(II)-Komplexes zusammensetzt. Damit konnte gezeigt werden, dass das BODIPY im Konjugat noch als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden kann, da der Ruthenium(II)-Komplex und das BODIPY elektronisch entkoppelt sind. Der substituierte $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **179g** wurde erfolgreich mit einem Glukosealkin umgesetzt. Die Substitution mit dem Natriumsalz der Thioglukose an den $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178** gelang ebenfalls. Diese glyko-funktionalisierten Komplexe **186** und **188** wurden ebenfalls in Zell- und Bakterientests auf ihre Dunkel- und Phototoxizität von Mitarbeitern der biolitec research GmbH untersucht. Sowohl gegenüber Zellen als auch Bakterien wurde nur ein geringes Absterben beobachtet.

Ausgehend von Amino- und Alkoxy-Phenyl-substituierten Dipyrranen wurden erstmalig substituierte Dipyrrine **190a-f** dargestellt und in reiner Form isoliert. Diese wurden zur Synthese der Bis(dipyrrinato)-Komplexen **191a,b**, **192a-c** und **193** verwendet. Die Struktursicherung erfolgte anhand Röntgenstruktur- und Elementaranalyse, da NMR-Spektren keine eindeutigen Ergebnisse

lieferten. In Absorptionsspektren zeigte sich, dass die die Absorption abhängig von Metall ist. Die Molekülstrukturen wurden von K. J. Flanagan in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College in Dublin gemessen, gelöst und verfeinert. Die Bis(dipyrrinato)-Komplexe wurden ebenfalls von Mitarbeitern der biolitec research GmbH in Zell- und Bakterientests untersucht. Obwohl Zink(II)-Komplexe als antibakteriell gelten, zeigten die synthetisierten Komplexe nur eine geringe antibakterielle Wirkung. Interessanterweise war der unsubstituierte Zink(II)-Komplex **147** toxischer als der funktionalisierte Komplex **193**. Dies gilt auch für die entsprechenden Zelltests, in denen nur mit Ausnahme einer Zelllinie (A253) geringe Phototoxizitäten beobachtet wurden.

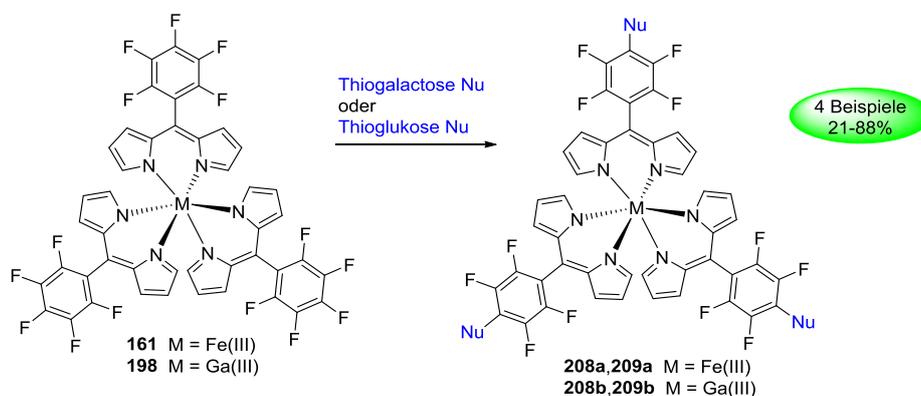
Das PFP-Dipyrrin **97** wurde darüber hinaus für die Darstellung von Tris(dipyrrinato)-Komplexen mit Eisen(III) **161**, Indium(III) **197** und Gallium(III) **198** verwendet. Die Substitution des *para*-Fluoratoms des PFP-Substituenten des Liganden am Komplex gelang nur mit Alkoholen, jedoch nicht mit Aminen. Alternativ konnten die funktionalisierten Komplexe aber aus den vorfunktionalisierten Dipyrrinen **190a-f** dargestellt werden (Schema 129). Entsprechende Molekülstrukturen bestätigten die Struktur. Die Molekülstrukturen wurden von K. J. Flanagan in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College in Dublin gemessen, gelöst und verfeinert. Anhand von NMR-Spektren wurde die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen im Liganden und in den Metallkomplexen verglichen. Abhängig von Metall änderte sich die Verschiebung. Die Absorption dagegen war unabhängig vom Metall. Auch änderte die Substitution der *para*-Position am PFP-Rest das Absorptionsspektrum nicht.



Schema 129. Darstellung von Bis- und Tris(dipyrrinato)-Komplexen.

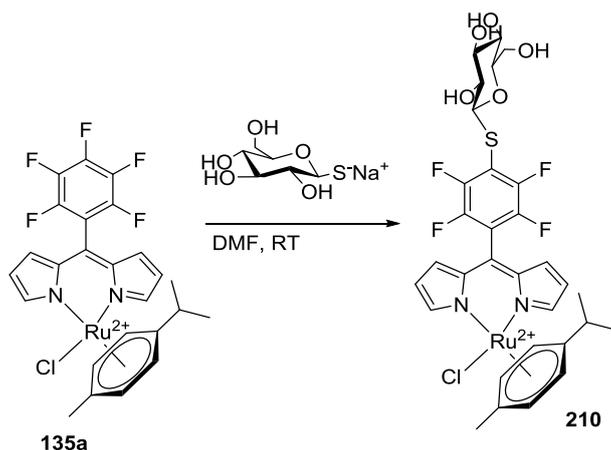
Der Propargyloxy-substituierte Komplex **201c** wurde in einer kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einem BODIPY-Azid **115** erfolgreich umgesetzt. Das Absorptionsspektrum zeigt, dass sich das Absorptionsmaximum des Produktes **206** mit dem des BODIPY-Azids deckt.

Die Tris(dipyrrinato)-Komplexe mit Eisen(III) **161** und Gallium(III) **198** wurden erfolgreich mit dem Natriumsalz der Thioglukose und -galactose umgesetzt (Schema 130). In den von Mitarbeitern der biolitec research GmbH durchgeführten Zelltests zeigten die Gallium(III)-Komplexe **208b** und **209b** eine deutlich höhere Toxizität (auch bei geringer Konzentration) als die Eisen(III)-Komplexe **208a** und **209a**. Die Art des Glyko-Substituenten, ob Glukose oder Galactose, hatte dagegen nur einen geringen Einfluss auf die Toxizität. In den entsprechenden Bakterientests wurde beobachtet, dass die Eisen(III)-Komplexe **208** und **209a** keine Phototoxizität hervorrufen. Die Gallium(III)-Komplexe **208b** und **209b** dagegen bewirken ein vollständiges Absterben der Bakterien bereits bei einer geringen Konzentration. Es wurden auch Zell- und Bakterientests des Gallium(III)-Komplexes **198** gezeigt. Allerdings ist hier weder gegenüber Zellen noch Bakterien eine hohe Zell- bzw. Bakterientoxizität zu beobachten. Die Glyko-funktionalisierung hat damit einen positiven Einfluss auf die Toxizität.



Schema 130. Umsetzung der Tris(dipyrrinato)komplexe **161** und **198** mit Kohlenhydraten.

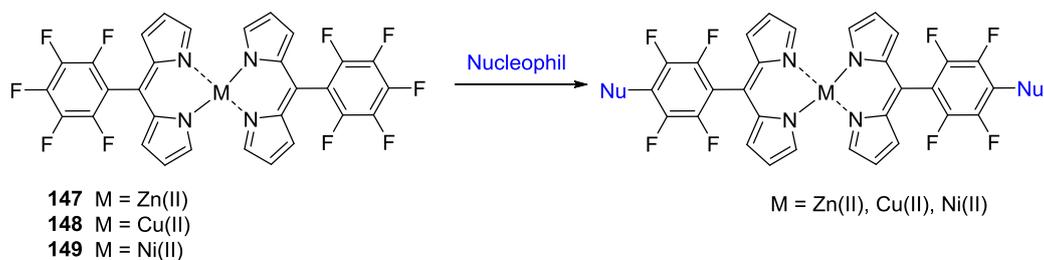
Unter den durchgeführten Substitutionsreaktionen ist vor allem die Funktionalisierung mit Thiokohlenhydraten von Interesse. 2016 zeigte die Arbeitsgruppe um Pandey^[63], dass das [Ru(dpm)Cl(*p*-Cymol)] **135a** eine deutliche Zytotoxizität gegenüber Lungenkrebszellen besitzt. In zukünftigen Arbeiten könnte zunächst untersucht werden, inwiefern sich dieser Halbsandwichkomplex mit Nucleophilen umsetzen lässt. Im nächsten Schritt könnte dann eine Funktionalisierung mit Thiokohlenhydraten erfolgen, der die biologische Aktivität auch gegenüber anderen Tumorzellen erhöht (Schema 131).



Schema 131. Mögliche Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{dpm})\text{Cl}(\textit{p}\text{-Cymol})]$ **135a** mit Thioglukose.

Auch die Funktionalisierung der Komplexe mit anderen polaren funktionellen Gruppen wie Aminopropanolen ist erstrebenswert.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich die *para*-Position des PFP-Substituenten an der *meso*-Position des Dipyrrens **97** in Metallkomplexen wie dem $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplex **178** und dem Tris(dipyrinato)-Komplex **197**, **198** und **161** mit Nucleophilen substituieren lässt. Bis(dipyrinato)-Komplexe sind seit langem bekannt, jedoch gibt es bisher keine Beispiele für deren direkte Substitution. In Zukunft sollte untersucht werden, ob auch hier die Funktionalisierung mit Nucleophilen am Komplex gelingt. Speziell die Funktionalisierung mit Thiokohlenhydraten oder anderen hydrophilen Gruppen ist erstrebenswert (Schema 132).



Schema 132. Substitution an $[\text{M}(\text{dpm})_2]$ -Komplexen.

3. Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich *para*-Phenyl-substituierte Dipyrrane und Dipyrrine für die Darstellung von Porphyrinoiden, BODIPYs sowie homo- und heteroleptischen Metallkomplexen eignen. Ausgewählte Beispiele wurden in Zell- und Bakterientests auf ihre Photo- und Dunkeltoxizität untersucht und zeigten in einigen Fällen eine gute biologische Aktivität und damit das Potential als PS eingesetzt werden zu können.

Im ersten Teil der Arbeit wurden vorfunktionalisierte Dipyrrane mit PFP-Aldehyd für die Darstellung von A_2B -Corrolen, A_2B_2 -Porphyrinen und A_3B_3 -Hexaphyrinen umgesetzt. Die Darstellung von A_2B -Corrolen gelang nicht. Im Gegensatz dazu gelang die Synthese von *trans*- A_2B_2 - und A_3B -Porphyrinen gut. Durch auftretendes *Scrambling* war die Ausbeute der gewünschten Porphyrine jedoch gering. Weitere Substitutionen mit Aminen oder Alkoholen an den freien Positionen des PFP-Substituenten der vorfunktionalisierten Porphyrine sind möglich und gelangen in guten Ausbeuten. Die Darstellung von A_3B_3 -Hexaphyrinen mit alternierenden *meso*-Substituenten war durch die Verwendung von vorfunktionalisierten Dipyrranen möglich. Eine anschließende Substitution der freien *para*-Phenyl-Gruppe mit weiteren Nucleophilen gelang nicht. Die Zelltests ausgewählter Porphyrine zeigten eine gute Phototoxizität, allerdings erst mit steigendem Funktionalisierungsgrad und erst bei hoher Konzentration (10 μ M).

Im zweiten Teil wurden BODIPYs aus vorfunktionalisierten Dipyrranen dargestellt und anschließend in der *alpha*-Position substituiert. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten der nucleophilen Funktionalisierung wie ONSH und S_NAr , aber auch eine Eisen-vermittelte Alkoxylierung miteinander kombiniert. Die Ausbeuten waren akzeptabel bis gut. Die Änderungen in den Absorptions- und Emissionsspektren waren relativ zum unsubstituierten BODIPY gering. Um eine deutlichere bathochrome Verschiebung zu erzielen, müsste das Chromophor der BODIPYs weiter vergrößert werden. Denkbar ist auch eine Substitution der *beta*-Position beispielsweise mit Halogenen.

Im dritten Teil wurde zunächst das *para*-Fluoratom des PFP-Substituenten in der *meso*-Position eines Dipyrrins in einem heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplex mit Nucleophilen in guten Ausbeuten substituiert. Die *para*-Substitution des Liganden im Komplex bietet eine einfache und elegante Möglichkeit der Funktionalisierung besonders im Hinblick auf eine Einführung empfindlicher Gruppen. Bereits *para*-Phenyl-funktionalisierte Dipyrrane wurden in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dipyrrinen umgesetzt. Diese wurden für die Darstellung von Bis- und Tris(dipyrrinato)-Komplexen [M = Zn(II), Ni(II), Cu(II) bzw. Fe(III), Ga(III), In(III)] verwendet. Dabei

wurden gute bis sehr gute Ausbeuten erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass die S_NAr sowohl an den Liganden, die sich bereits am Komplex befinden, angewendet werden kann, aber auch an Liganden, die erst in folgenden Schritten an Metallionen koordinieren. Durch die Substitution mit Kohlenhydraten an den heteroleptischen und den homoleptischen Komplexen wurden biologisch aktive Substanzen erhalten, die in Zell- und Bakterientests eine gute Photo- und eine geringe Dunkeltoxizität zeigen. Es zeigten sich Unterschiede in der Toxizität zwischen den Metallen, jedoch nicht zwischen den Substituenten.

In zukünftigen Arbeiten sollte die Verknüpfung von Tetrapyrrolen und BODIPYs mit Metallkomplexen untersucht werden

4. Experimentelle Daten

Allgemeines

Die Nomenklatur entspricht der IUPAC-Nomenklatur für organische Verbindungen. Für die Reaktionen benötigte trockene Lösungsmittel wurden über Molekularsieb aufbewahrt. Käuflich erworbene Substanzen wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Der Reaktionsverlauf wurde mithilfe von Dünnschichtchromatogrammen verfolgt. Ein variabler UV-Detektor ($\lambda = 254/366$ nm) wurde zur Detektion der Porphyrine und BODIPYs verwendet. Die präparative Reinigung erfolgte per Säulenchromatographie mit Kieselgel (60 M, 40-63 μm). Die Ausbeuten entsprechen den analytisch reinen Substanzen. NMR-Spektren wurden an 400, 500 und 700 MHz Geräten aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist in *parts per million* (ppm) relativ zum deuteriertem Lösungsmittel angegeben. Als deuterierte Lösungsmittel wurden Chloroform ($\delta = 7.26, 77.0$ ppm), Aceton ($\delta = 2.05, 29.0$ ppm) und Methanol ($\delta = 3.31, 49.0$ ppm) verwendet. Kopplungskonstanten werden in Hertz (Hz) angegeben. Alle ^{13}C -NMR-Spektren sind Protonen entkoppelt. In einigen ^{13}C -NMR-Spektren konnten nicht alle erwarteten ^{13}C -Signale beobachtet werden. Teilweise war das Signal der *alpha*-Kohlenstoffe, die kein Proton tragen, zu gering um detektiert zu werden. Die Multiplizität ist wie folgt angegeben: s (Singulett), br s (breites Singulett), d (Duplett), t (Triplet), m (Multipllett), m_c (zentriertes Multipllett), dd (Duplett von Dupletts), td (Triplet von Dupletts). Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigen die *ortho*- und *meta*-Fluoratome der Tetrafluorphenyl-substituierte Verbindungen das A,A'B,B' und A,A'X,X' Kopplungsmuster, welches typisch für *para*-Phenyl-substituierte Verbindungen ist. Diese Signale werden als m_c bezeichnet. HRMS Analysen erfolgten über ESI-TOF. Die Proben wurde mit einem Agilent 6210 ESI-TOF, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA, gemessen. Die Flussrate betrug 4 $\mu\text{L}/\text{min}$, die Sprayspannung 4 kV. Das Desolvatisierungsgas wurde auf 15 psi (1 bar) gesetzt. Alle anderen Parameter wurden für eine maximale Abundanz des jeweiligen $[\text{M}+\text{H}]^+$ optimiert. Absorptionsspektren wurden mit einem UV/VIS Spektrometer mit DCM oder Methanol als Lösungsmittel in einer 1 cm langen Quatzküvette gemesse. Emissionsspektren wurden auf einem Fluoreszenzspektrometer und DCM als Lösungsmittel in einer 1 cm langen Quatzküvette aufgenommen.

5-(Pentafluorphenyl)dipyrran^[175] (**27**), 5-[2,3,5,6-Tetrafluorphenyl-4-(2-prop-1-enyloxy)]dipyrran^[1a] (**30a**), 5-[2,3,5,6-Tetrafluorphenyl-4-(2-prop-1-ynyloxy)]-dipyrran^[1a] (**30b**), 8-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen^[1a] (**90**), 8-[4-Azido-2,3,5,6-tetrafluorphenyl-4-(azido)]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen^[292] (**115**), 8-[4-(2-Propyne-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen^[1a] (**95a**), 5-[2,3,5,6-Tetrafluor-4-(butyl-1-oxy)phenyl]-dipyrran^[1a] (**42**), 8-[2,3,5,6-Tetrafluor-4-(butyl-1-oxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-

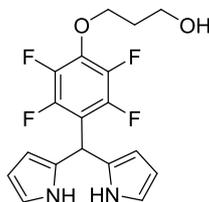
3a,4a-diaza-s-indacen^[1a] (**99a**), Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II) dimer^[259] (**177**), 5-(Pentafluorphenyl)-dipyrrin^[249] (**97**), Bis[5-(pentafluorphenyl)dipyrinato] zink(II)^[246] (**147**) wurden analog der Literatur hergestellt.

Die NMR- und ESI-Spektren sind unter folgenden DOIs online einsehbar: Für Porphyrinoide unter DOI: 10.1002/chem.201601857 [*Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13953–13964], BODIPYs unter DOI: 10.1002/ejoc.201700264 [*Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3187–3196] und Tris(dipyrinato)-Komplexe unter DOI: 10.1039/c8dt03059f [*Dalton Trans.* **2018**, ASAP].

4.1 *Para*-Phenyl-substituierte Dipyrrane als Bausteine zur Darstellung multifunktionalisierter Porphyrinoide

4.1.1 Synthese von funktionalisierten Dipyrranen

5-[2,3,5,6-Tetrafluor-(3-hydroxypropyl-1-oxy)]dipyrran (30c)

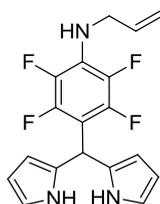


Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrran **27** (500 mg, 1.60 mmol) in trockenem THF (15 mL) gelöst, frisch pulverisiertes KOH (1.34 g, 24.0 mmol, 15 Äq.) und 1,3-Propandiol (2.3 mL, 2.43 g, 32.0 mmol, 20 Äq.) wurden zugefügt und 48 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM verdünnt und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) ergab das gewünschte Produkt als gelbes Öl (320 mg, 54%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.96-2.04 (m, 2 H, CH₂), 3.85 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 4.35 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.87 (s, 1 H, H_{meso}), 6.02-6.04 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.16 (dd, *J* = 5.8, 2.8 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.68-6.71 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 8.28 (br s, 2 H, NH) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.55 (m_c, *J* = 21.6, 7.6 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -142.93 (m_c, *J* = 14.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

5-[4-(*N*-Prop-2-enyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrran (30d)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrran **27** (2.5 g, 4.0 mmol) in trockenem DMSO (8 mL), gelöst, mit Allylamin (15 mL, 200 mmol, 50 Äq.) versetzt und 3 d bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM verdünnt und mit Wasser mehrere Male gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde nach einer Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM) als gelbes Öl (1.30 g, 92%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.95 (s, 1 H, CH), 4.02 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, CH₂), 5.22 (d, J = 10.2 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.30 (d, J = 17.1 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.82 (s, 1 H, CH), 6.06-6.09 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.20 (dd, J = 5.6, 2.8 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.70 (dd, J = 4.1, 2.5 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 8.05 (br s, 2 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 32.8 (C_{meso}), 48.3 (t, J_{C-F} = 4.2 Hz, CH₂), 107.4 (C_{Pyrrrol}), 108.2 (t, J_{C-F} = 16.7 Hz, Ar-C_{ipso}), 108.8 (C_{Pyrrrol}), 117.0 (C=CH₂), 117.8 (C_{Pyrrrol}), 127.1 (t, J_{C-F} = 11.6 Hz, Ar-C_{para}), 135.3 (CH), 138.2 (dd, J_{C-F} = 239.8, 17.2 Hz, Ar-C_{meta}), 145.6 (dt, J_{C-F} = 242.6, 9.3 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -158.76 (m_C, J = 15.3 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -144.20 (m_C, J = 11.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₁₈H₁₄F₄N₃⁺ [M - H]⁺ 348.1124; gef. 348.1122.

5-[N-2-Hydroxyethylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrran (30e)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrran **27** (5.00 g, 16.0 mmol) in trockenem DMSO (15 mL) gelöst und mit Ethanolamin (48.0 g, 800 mmol, 50 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit DCM verdünnt und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (5.56 g, 98%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (br s, 1 H, OH), 3.51 (t, J = 4.4 Hz, 2 H, CH₂-OH), 3.77 (t, J = 5.1 Hz, 2 H, CH₂-NH), 4.23 (br s, 1 H, NH), 5.80 (s, 1 H, CH), 6.01-6.03 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.16 (dd, J = 5.9, 2.7 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.69 (td, J = 2.7, 1.7 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 8.17 (br s, 2 H, NH) ppm.

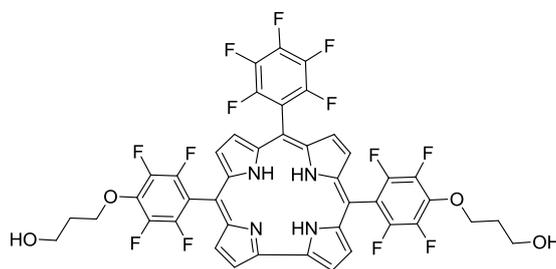
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 47.77 (s, C-OH), 61.87 (t, CH₂), 32.82 (d, CH), 107.31 (d, 3,7-C_{Pyrrrol}), 108.40 (d, C_{Pyrrrol}), 117.86 (C_{Pyrrrol}), 126.96 (t, J_{C-F} = 11.5 Hz, Ar-C_{para}), 129.70 (s, C_{ipso}), 138.0 (dt, J_{C-F} = 240.6, 5.1 Hz, Ar-C_{meta}), 145.50 (dt, J_{C-F} = 235.62, 11.3 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -158.90 (m_C, J = 19.3, 5.7 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -144.40 – -144.25 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₁₇H₁₆F₄N₃O⁺ [M+H]⁺ 354.1224, gef. 354.1234.

4.1.2 Synthese von Corrolen aus funktionalisierten Dipyrranen

5,15-Bis(4-(3-hydroxypropyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-10-(pentafluorphenyl)corrol (31a)



Das Dipyrran **30c** (320 mg, 0.86 mmol, 2 Äq.) wurde in MeOH (43 mL) gelöst und mit PFP-Aldehyd (0.13 mL, 84 mg, 0.43 mmol) versetzt. Nach der Zugabe von Wasser (43 mL) und konz. HCl (2.15 mL) wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DCM (200 mL) und DDQ (292 mg, 1.29 mmol, 3 Äq.) wurde die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM gelöst und 1 h Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgel (EtOAc) filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, DCM/EtOAc = 3:1) und Umkristallisation (MeOH/Wasser) in 4% Ausbeute (15 mg) erhalten.

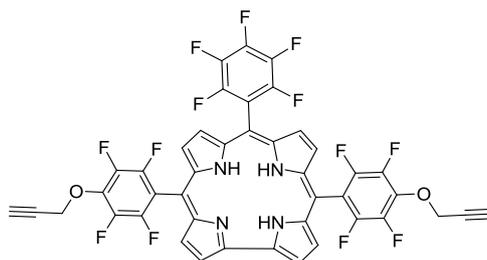
Schmelzpunkt: 133 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.19-2.23 (m, 4 H, CH₂), 4.00 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, CH₂), 4.68 (t, *J* = 6.0 Hz, CH₂), 8.54-8.60 (m, 4 H, β-H), 8.80 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, β-H), 9.07 (d, *J* = 4.3 Hz, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 32.83 (CH₂), 59.80 (CH₂), 72.71 (CH₂), 116.77 (β-C), 126.01 (β-C), 128.03 (β-C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.96 (*m_c*, *J* = 23.7, 7.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -156.98 (*m_c*, *J* = 21.6, 6.4 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -152.96 (*m_c*, *J* = 20.9 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -139.59 (*m_c*, *J* = 20.9 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -137.08 (*m_c*, *J* = 24.0, 7.9 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₄₃H₂₆F₁₃N₄O₄⁺ [M+H]⁺ 909.1741, gef. 909.1715.

5,15-Bis[4-(2-propyne-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10-(pentafluorphenyl)corrol (31b)

Das Dipyrrolan **30b** (2.59 g, 7.44 mmol, 2 Äq.) wurde in MeOH (370 mL) gelöst und mit PFP-Aldehyd (0.45 mL, 729 mg, 3.72 mmol) versetzt. Nach der Zugabe von Wasser (370 mL) und konz. HCl (19 mL) wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DCM (100 mL) wurde die organische Phase mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM (1.6 L) aufgenommen, DDQ (2.50 g, 11.2 mmol, 3 Äq.) zugefügt und 1 h Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel (DCM) filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM) gereinigt und umkristallisiert (MeOH/Wasser). Das gewünschte Produkt wurde in Spuren als violetter Feststoff erhalten.

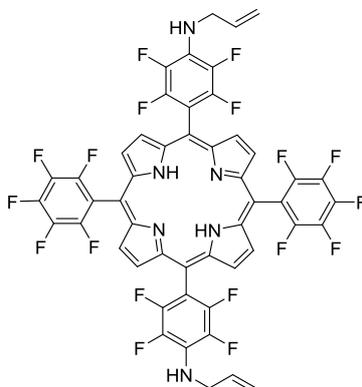
Schmelzpunkt: 169-172 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.82 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, C≡CH), 5.21 (d, *J* = 2.4 Hz, 4 H, CH₂), 8.44-8.47 (m, 2 H, β-H), 8.53 (d, *J* = 4.5 Hz, 2 H, β-H), 8.80 (d, *J* = 4.5 Hz, 2 H, β-H), 9.15 (d, *J* = 4.1 Hz, 2 H, β-H) ppm.

¹⁹F-NMR (496 MHz, CDCl₃): δ = -161.88 – -161.70 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -157.75 – -157.55 (m, 1 F, Ar-F_{para}), -152.74 – -152.62 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}), -139.22 (m, *J* = 21.6, 6.4 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -137.10 (m, *J* = 22.3, 7.8 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₈₆H₃₅F₂₆N₈O₄⁺ [2M+H]⁺ 1738.2072, gef. 1738.2244.

4.1.3 Synthese von Porphyrinen aus funktionalisierten Dipyrranen 5,15-Bis[4-(*N*-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (**32a**)



Methode A: Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30d** (1.90 g, 5.44 mmol, 2 Äq.), PFP-Aldehyd (0.13 mL, 5.44 mmol, 2 Äq.) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.32 mL, 2.6 mmol) in DCM (1.33 L) gelöst und unter Lichtausschluss für 16 h gerührt. DDQ (1.85 g, 8.16 mmol, 3 Äq.) wurde zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h gerührt. Nach der Zugabe von TEA (1.88 mL, 13.4 mmol) wurde 15 min gerührt. Nach der Filtration über Kieselgel wurde die Reaktionslösung eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen isoliert. Die erste Bande kann einem *cis/trans*-Gemisch des A_2B_2 -Porphyrins **32a** zugeordnet werden, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von violetten Kristallen (6%, 190 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem AB_3 -Porphyrin, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 19% Ausbeute (377 mg) erhalten wurde. Die letzte Bande entspricht dem B_4 -Porphyrin, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) als violetter Feststoff in 6% Ausbeute (83 mg) erhalten wurde.

Methode B: Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30d** (2.38 g, 6.81 mmol, 2 Äq.), PFP-Aldehyd (0.84 mL, 6.81 mmol, 2 Äq.) und TFA (0.78 mL, 3.4 mmol) in DCM (1.66 L) gelöst und unter Lichtausschluss für 16 h gerührt. DDQ (2.31 g, 10.2 mmol, 3 Äq.) wurde zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h gerührt. Nach der Zugabe von TEA (1.88 mL, 13.4 mmol) wurde 15 min gerührt. Nach der Filtration über Kieselgel wurde die Reaktionslösung eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) gereinigt. Es wurden zwei Fraktionen isoliert. Die erste Bande kann dem A_3B -Porphyrin zugeordnet werden, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von violetten Kristallen (< 1%, 6 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem A_2B_2 -Porphyrin **32a**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 8% Ausbeute (290 mg) erhalten wurde.

5,15-Bis[4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (A₂B₂-Porphyrin) (32a):

Schmelzpunkt: 163-165 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.90 (br s, 2 H, NH), 4.32 (t, *J* = 5.2 Hz, 4 H, CH₂), 4.40 (br s, 2 H, NH), 5.38 (dd, *J* = 10.2, 1.1 Hz, 2 H, C=CH₂), 5.50 (dd, *J* = 17.1, 1.1 Hz, 2 H, C=CH₂), 6.10-6.25 (m, 2 H, CH), 8.85-8.90 (m, 4 H, β-H), 8.89-9.03 (m, 4 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 48.31 (CH₂), 102.80 (d, *J*_{C-F} = 102.83 Hz, C_{meso}), 105.73 (d, *J*_{C-F} = 35.6 Hz, C_{meso}), 107.48 (t, *J* = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 116.0 (C_{ipso}), 117.4 (C=CH₂), 131.12 (β-C), 135.07 (CH), 136.8 (t, *J*_{C-F} = 12.4 Hz, Ar-C_{para}), 137.05 (dt, *J* = 240 Hz, Ar-C_{meta}), 138.21 (t, *J*_{C-F} = 13.7 Hz, Ar-C_{para}), 142.18 (d, *J*_{C-F} = 255.9 Hz, Ar-C_{meta}), 146.68 (dd, *J*_{C-F} = 245, 32.5 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.75 – -161.42 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -160.00 (m_c, *J* = 18.6 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -151.72 (m_c, *J* = 38.3, 20.1 Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -140.31 (m_c, *J* = 15.0, 5.6 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -136.36 (m_c, *J* = 17.4 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₀H₂₃F₁₈N₆⁺ [M+H]⁺ 1049.1691, gef. 1049.1667.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 416 (5.34), 509 (4.46), 586 (3.99) nm.

5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-(pentafluorphenyl)porphyrin (AB₃-Porphyrin) (35a):

Schmelzpunkt: 140-142 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.75 (br s, 2 H, NH), 4.30-4.35 (m, 6 H, CH₂), 4.43 (br s, 3 H, NH), 5.39 (dd, *J* = 10.2, 0.8 Hz, 3 H, C=CH₂), 5.51 (dd, *J* = 17.1, 1.0 Hz, 3 H, C=CH₂), 6.14-6.24 (m, 3 H, HC=CH₂), 8.96 (m, 4 H, β-H), 9.05-9.07 (m, 4 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 48.47 (CH₂), 102.48 (C_{meso}), 105.31 (C_{meso}), 105.53 (C_{meso}), 107.97 (t, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, C_{ipso}), 116.25 (C_{ipso}), 117.31 (C=CH₂), 128.95 (t, *J*_{C-F} = 11.5 Hz, Ar-C_{para}), 131.46 (β-C), 135.1 (CH), 137.23 (dd, *J*_{C-F} = 239.5, 16.5 Hz, Ar-C_{meta}), 146.94 (d, *J*_{C-F} = 238.9 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.69 (m_c, *J* = 23.4, 7.6 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -160.03 (m_c, *J* = 16.9 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -151.95 (m_c, *J* = 20.8 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -140.41 – -140.09 (m, 6 F, Ar-F_{ortho}), -136.30 (m_c, *J* = 23.8, 7.7 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₃H₂₉F₁₇N₇⁺ [M+H]⁺ 1086.2207, gef. 1086.2177.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 412 (5.36), 510 (4.47), 590 (3.98) nm.

5,10,15,20-Tetrakis[4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (B₄-Porphyrin**):**

Schmelzpunkt: 130-133 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.85 (br s, 2 H, NH), 4.31 (t, J = 5.7 Hz, 8 H, CH₂), 4.35-4.40 (m, 4 H, NH), 5.37 (dd, J = 10.2, 1.2 Hz, 4 H, C=CH₂), 5.49 (dd, J = 17.1, 1.3 Hz, 4 H, C=CH₂), 6.10-6.20 (m, 4 H, CH), 8.96-8.98 (m, 8 H, β -H) ppm.

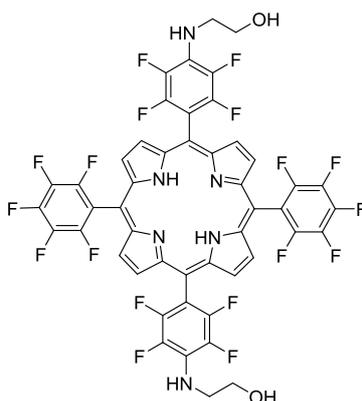
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 48.44 (CH₂), 104.93 (C_{meso}), 108.04 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.5 Hz, C_{ipso}), 117.36 (C=CH₂), 135.21 (CH), 137.22 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 241.5, 16.0 Hz, Ar-C_{meta}), 146.87 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 237.0 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.09 (m_c, J = 16.1 Hz, 8 F, Ar-F_{meta}), -140.20 (m_c, J = 20.0, 4.6 Hz, 8 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₅₆H₃₅F₁₆N₈⁺ [M+H]⁺ 1123.2724, gef. 1123.2719.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 420 (5.40), 510 (4.50), 589 (4.05) nm.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin/5,10-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (32b**)**



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrian **30e** (2.78 g, 7.86 mmol, 2 Äq.) und PFP-Aldehyd (0.95 mL, 7.86 mmol, 2 Äq.) in DCM (1.95 L) gelöst und mit BF₃·OEt₂ (0.48 mL, 3.9 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss 16 h bei RT gerührt und danach mit DDQ (2.67 g, 11.8 mmol, 3 Äq.) versetzt und für weitere 3 h gerührt. Nach der Zugabe von TEA (2.75 mL, 19.6 mmol) wurde 15 min bei RT gerührt und über Kieselgel filtriert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, DCM/EtOAc = 100%, 3:1, 1:1) wurden zwei

Fractionen isoliert, welche nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) als violette Feststoffe isoliert wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A₄-Porphyrin, welches in 4% Ausbeute (76 mg) erhalten wurde. Die zweite Bande entspricht dem A₂B₂-Porphyrin, welches in 3% Ausbeute (130 mg) erhalten wurde.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin/5,10-bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (A₂B₂-Porphyrin) (32b):

Schmelzpunkt: 225-227 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.85 (br s, 2 H, NH), 3.90 (dd, *J* = 10.5, 5.5 Hz, 4 H, CH₂-OH), 4.07-4.12 (m, 4 H, CH₂-NH), 4.77 (br s, 2 H, NH), 8.87-8.92 (m, 4 H, β-H), 4.00-4.05 (m, 4 H, β-H) ppm.

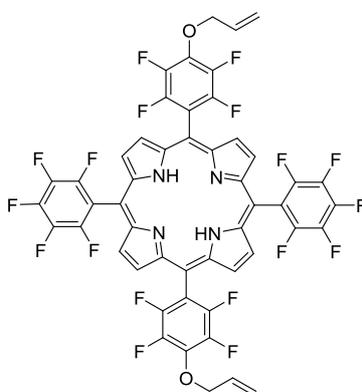
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 47.87 (CH₂-OH), 61.71 (CH₂-NH), 103.05 (C_{meso}), 105.63 (C_{meso}), 107.3 (t, *J*_{C-F} = 19.6 Hz, C_{ipso}), 116.05 (t, *J*_{C-F} = 16.9 Hz, Ar-C_{ipso}), 129.34 (t, *J*_{C-F} = 10.8 Hz, Ar-C_{para}), 131.86 (β-C), 137.6 (d, *J*_{C-F} = 253.3 Hz, Ar-C_{meta}), 142.23 (d, *J*_{C-F} = 279.7 Hz, Ar-C_{meta}), 146.87 (d, *J*_{C-F} = 250.7 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (476 MHz, CDCl₃): δ = -161.55 (m_c, *J* = 21.2, 15.7 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -160.18 (m_c, *J* = 16.4 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -151.69 (m_c, *J* = 20.8 Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -140.29 (m_c, *J* = 19.5, 4.6 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -136.38 (m_c, *J* = 23.7, 7.8 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₄₈H₂₃F₁₈N₆O₂⁺ [M+H]⁺ 1057.1590, gef. 1057.1627.

5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (A₄-Porphyrin) (25): Die Verbindung wurde durch ¹H-NMR-Spektren analysiert und die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[296]

5,15-Bis[(4-prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (32c)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30a** (2.35 g, 6.70 mmol, 2 Äq.) in DCM (1.63 L) gelöst und mit PFP-Aldehyd (0.16 mL, 6.7 mmol, 2 Äq.) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.39 mL, 3.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss 16 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DDQ (2.28 g, 10.1 mmol, 3 Äq.) wurde weitere 4 h gerührt. Nach der Zugabe von TEA (2.31 mL, 16.5 mmol) wurde die Reaktionslösung weitere 15 min gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Durch die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) wurden vier Fraktionen isoliert, die durch Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) als violette Feststoffe erhalten wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A_3B -Porphyrin **35b** (38 mg, 2%), die zweite Fraktion entspricht dem A_2B_2 -Porphyrin **32c** (80 mg, 2%), die dritte Fraktion entspricht dem AB_3 -Porphyrin (300 mg, 12%) und die letzte Fraktion entspricht dem B_4 -Porphyrin (75 mg, 4%).

5,15-Bis[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (A_2B_2 -Porphyrin) (32c):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -2.82 (br s, 2 H, NH), 5.13 (d, J = 6.0 Hz, 4 H, CH_2), 5.56 (dd, J = 10.3, 0.9 Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.68 (dd, J = 17.2, 1.4 Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.27-6.38 (m, 2 H, CH), 8.96-9.04 (m, 8 H, β -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 75.73 (CH_2), 103.25 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 10.4 Hz, C_{meso}), 104.89 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 10.4 Hz, C_{meso}), 113.94 (C_{ipso}), 115.73 (C_{ipso}), 120.44 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 131.15 (β -H), 132.31 (CH), 138.27 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 12.0 Hz, Ar- C_{para}), 141.13 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 249.5, 14.8 Hz, Ar- C_{meta}), 146.65 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 248.3 Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -161.37 (m_{C} , J = 22.3 Hz, 4 F, Ar- F_{meta}), -156.23 (m_{C} , J = 17.5 Hz, 4 F, Ar- F_{meta}), -151.38 (m_{C} , J = 18.3 Hz, 2 F, Ar- F_{para}), -138.68 (m_{C} , J = 21.2, 10.7 Hz, 4 F, Ar- F_{ortho}), -136.44 – -136.27 (m, 4 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{21}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1051.1372, gef. 1051.1344.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 412 (5.40), 506 (4.42), 584 (3.90) nm.

5,10,15-Tris[pentafluorphenyl]-20-[(4-prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (A_3B -Porphyrin) (35b):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.88 (br s, 2 H, NH), 5.12 (d, J = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.55 (dd, J = 10.3, 0.9 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.67 (dd, J = 17.2, 1.3 Hz, 1 H, C=CH₂), 6.24-6.39 (m, 1 H, CH), 8.91-8.99 (m, 8 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 75.77 (CH₂), 104.91 (*C_{meso}*), 103.45 (*C_{meso}*), 113.83 (*C_{ipso}*), 120.41 (C=CH₂), 132.39 (CH), 137.65 (d, J_{C-F} = 250.3 Hz, Ar-*C_{meta}*), 138.13 (t, J_{C-F} = 12.0 Hz, Ar-*C_{para}*), 146.54 (d, J_{C-F} = 251 Hz, Ar-*C_{ortho}*) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.41 – -161.19 (m, 6 F, Ar-*F_{meta}*), -156.18 (*m_c*, J = 23.4, 7.8 Hz, 2 F, Ar-*F_{meta}*), -151.24 (*m_c*, J = 20.7 Hz, 3 F, Ar-*F_{para}*), -138.70 (*m_c*, J = 22.9, 8.1 Hz, 2 F, Ar-*F_{ortho}*), -136.39 (*m_c*, J = 23.8, 6.9 Hz, 4 F, Ar-*F_{ortho}*) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₄₇H₁₆F₁₉N₄O⁺ [M+H]⁺ 1013.1015, gef. 1013.0961.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 412 (5.39), 506 (4.50), 583 (4.04) nm.

5,10,15-Tris[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-(pentafluorphenyl)porphyrin (AB₃-Porphyrin)

Schmelzpunkt: 139-141 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.80 (br s, 2 H, NH), 5.12 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, CH₂), 5.55 (d, J = 10.3 Hz, 3 H, C=CH₂), 5.68 (d, J = 17.1 Hz, 3 H, C=CH₂), 6.25-6.37 (m, 3 H, CH), 8.94-9.04 (m, 8 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 75.73 (CH₂), 103.05 (*C_{meso}*), 104.67 (*C_{meso}*), 104.61 (*C_{meso}*), 114.06 (td, J_{C-F} = 19.5, 3.9 Hz, *C_{ipso}*), 120.44 (C=CH₂), 131.02 (β -H), 132.33 (CH), 138.28 (t, J_{C-F} = 12 Hz, Ar-*C_{para}*), 141.19 (dd, J_{C-F} = 249.4, 15.1 Hz, Ar-*C_{meta}*), 146.66 (d, J_{C-F} = 245.3 Hz, Ar-*C_{ortho}*) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.57 – -161.34 (m, 2 F, Ar-*F_{meta}*), -156.30 (*m_c*, J = 23.4, 7.8 Hz, 6 F, Ar-*F_{meta}*), -151.51 (*m_c*, J = 20.8 Hz, 1 F, Ar-*F_{para}*), -138.64 (*m_c*, J = 23.3, 7.2 Hz, 6 F, Ar-*F_{ortho}*), -136.33 (*m_c*, J = 23.8, 6.9 Hz, 2 F, Ar-*F_{ortho}*) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₅₃H₂₆F₁₇N₄O₃⁺ [M+H]⁺ 1089.1728, gef. 1089.1735.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 413 (5.39), 508 (4.47), 584 (4.00) nm.

5,10,15,20-Tetrakis[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (B₄-Porphyrin):

Schmelzpunkt: 249-252 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -2.79 (br s, 2 H, NH), 5.11 (d, J = 6.1 Hz, 8 H, CH_2), 5.53 (dd, J = 10.3, 1.0 Hz, 4 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.66 (dd, J = 17.2, 1.4 Hz, 4 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.25-6.35 (m, 4 H, CH), 8.99-9.02 (m, 8 H, β -H) ppm.

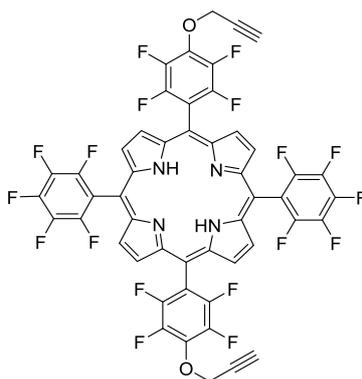
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 75.78 (CH_2), 104.41 (C_{meso}), 114.24 (t, J = 19.5 Hz, C_{ipso}), 120.46 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 131.19 (β -H), 132.34 (CH), 138.31 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 12.0 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 141.18 (dt, $J_{\text{C-F}}$ = 249.5, 18.6 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.87 (dt, $J_{\text{C-F}}$ = 245.7, 7.0 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -156.33 (m_{C} , J = 23.0, 7.9 Hz, 8 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -138.62 (m_{C} , J = 22.8, 7.9 Hz, 8 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{31}\text{F}_{16}\text{N}_4\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1127.2084, gef. 1127.2107.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 412 (5.38), 507 (4.47), 584 (3.99) nm.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (**32d**)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30b** (2.59 g, 7.44 mmol, 2 Äq.), PFP-Aldehyd (71 mL, 7.44 mmol, 2 Äq.) und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.46 mL, 3.7 mmol) in DCM (1.85 L) gelöst und unter Lichtausschluss 16 h gerührt. Nach der Zugabe von DDQ (2.53 g, 11.1 mmol, 3 Äq.) wurde 3 h gerührt und 15 min nach der Zugabe von TEA (2.61 mL, 18.6 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel (DCM) filtriert und im Vakuum eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) ergab vier verschiedene Produkte, die nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) als violette Feststoffe isoliert wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A_4 -Porphyrin (28 mg, 2%), die zweite Fraktion dem A_3B -Porphyrin (173 mg, 7%), die dritte Fraktion dem gewünschten A_2B_2 -Porphyrin **32d** (489 mg, 13%) und die letzte Fraktion dem AB_3 -Porphyrin **35c** (396 mg, 5%).

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (A_2B_2 -Porphyrin) (**32d**):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.91 (br s, 2 H, NH), 2.83 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, C≡CH), 5.24 (d, *J* = 2.4 Hz, 4 H, CH₂), 8.92 – 8.99 (m, 8 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 62.12 (CH₂), 77.13 (C≡CH), 77.38 (C≡CH), 103.69 (C_{meso}), 104.83 (C_{meso}), 115.25 (t, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, C_{ipso}), 115.93 (t, *J*_{C-F} = 18.1 Hz, C_{ipso}), 131.47 (β-C), 136.76 (t, *J*_{C-F} = 14.2 Hz, Ar-C_{para}), 138.07 (d, *J*_{C-F} = 212.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 141.65 (d, *J*_{C-F} = 246.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 142.47 (d, *J*_{C-F} = 255.2 Hz, Ar_F-C_{meta}), 146.86 (d, *J*_{C-F} = 252.1 Hz, Ar-C_{meta}) ppm.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -161.36 (m_c, *J* = 22.9, 7.5 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -155.55 – -155.39 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -151.34 (t, *J* = 20.8 Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -138.24 (m_c, *J* = 22.4, 7.6 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -136.39 (m_c, *J* = 23.3, 7.1 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₀H₁₇F₁₈N₄O₂⁺ [M+H]⁺ 1047.1059, gef. 1047.1076.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 412 (4.32), 506 (4.44), 584 (4.16) nm.

5,10,15-Tris[pentafluorphenyl]-20-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (A₃B-Porphyrin):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.80 (br s, 2 H, NH), 2.86 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 5.26 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 9.00-9.04 (m, 6 H, β-H), 9.06-9.09 (m, 2 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 62.1 (CH₂), 77.1 (C≡CH), 77.8 (C≡CH), 103.6 (C_{meso}), 104.8 (C_{meso}), 115.0 (t, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, C_{ipso}), 115.7 (t, *J*_{C-F} = 20.7 Hz, C_{ipso}), 131.4 (β-C), 136.76 (t, *J*_{C-F} = 14.2 Hz, Ar-C_{para}), 138.0 (d, *J*_{C-F} = 212.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 141.6 (d, *J*_{C-F} = 246.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 142.4 (d, *J*_{C-F} = 255.2 Hz, Ar-C_{meta}), 146.8 (d, *J*_{C-F} = 252.1 Hz, Ar-C_{meta}) ppm.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -161.31 (m, 6 F, Ar-F_{meta}), -155.39 (m_c, *J* = 22.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -151.24 (m, 2 F, Ar-F_{para}), -138.22 (m_c, *J* = 22.2 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -136.36 (m_c, *J* = 23.4 Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₄₇H₁₄F₁₉N₄O⁺ [M+H]⁺ 1011.0859, gef. 1011.0895.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 412 (5.19), 507 (4.31), 584 (4.05) nm.

5,10,15-Tris[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-(pentafluorphenyl)porphyrin (AB₃-Porphyrin) (35c):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.80 (br s, 2 H, NH), 2.84 (t, *J* = 2.4 Hz, 3 H, C≡CH), 5.25 (d, *J* = 2.4 Hz, 6 H, CH₂), 9.00 – 9.02 (m, 2 H, β-H), 9.04-9.06 (m, 6 H, β-H) ppm.

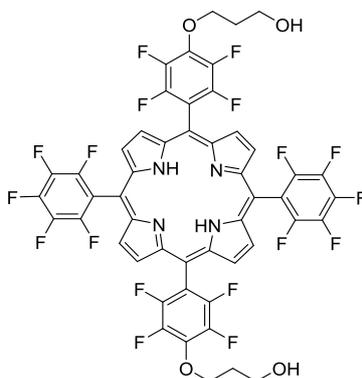
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 62.01 (CH₂), 77.13 (C≡CH), 77.88 (C≡CH), 103.29 (C_{meso}), 104.53 (C_{meso}), 115.27 (d, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, C_{meso}), 115.81 (d, *J*_{C-F} = 18.8 Hz, C_{meso}), 131.47 (β-C), 136.76 (t, *J*_{C-F} = 14.2 Hz, Ar-C_{para}), 141.67 (d, *J*_{C-F} = 246.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 138.02 (d, *J*_{C-F} = 212.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 142.43 (d, *J*_{C-F} = 255.2 Hz, Ar-C_{meta}), 146.88 (d, *J*_{C-F} = 252.1 Hz, Ar-C_{meta}) ppm.

¹⁹F-NMR (476 MHz, CDCl₃): δ = -161.42– -161.50 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -155.48– -155.40 (m, 6 F, Ar-F_{meta}), -151.45– -155.30 (m, 1 F, Ar-F_{para}), -138.21 (m_c, *J* = 22.7, 11.3 Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}), -136.34 (m_c, *J* = 16.6 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₃H₂₀F₁₇N₄O₃⁺ [M+H]⁺ 1083.7232, gef. 1083.1276.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 413 (5.29), 507 (4.50), 583 (4.08), 639 (3.36) nm.

5,15-Bis[4-(3-hydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (32e)



Das Dipyrrolan **30c** (934 mg, 2.53 mmol, 2 Äq.), PFP-Aldehyd (0.3 mL, 2.5 mmol, 2 Äq.) und BF₃·OEt₂ (0.15 mL, 1.7 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in DCM (629 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DDQ (0.85 mg, 3.7 mmol, 3 Äq.) wurde 5 h gerührt und weitere 15 min nach Zugabe von TEA (0.88 mL, 6.3 mmol). Nach der Filtration über Kieselgel wurde die Lösung eingengt. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Säulechromatographie (Kieselgel, DCM) und

Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan). Violette Kristalle (160 mg, 12%) des gewünschten Produktes wurden erhalten.

Schmelzpunkt: 179-181 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.80 (br s, 2 H, NH), 2.28 (p, *J* = 6.0 Hz, 4 H, CH₂), 4.08 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, CH₂), 4.78 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, CH₂), 8.93 (d, *J* = 4.0 Hz, 4 H, β-H), 9.00 (d, *J* = 4.0 Hz, 4 H, β-H) ppm.

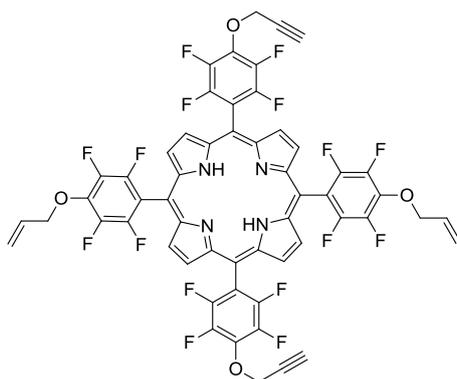
¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 33.12 (CH₂), 59.87 (CH₂), 73.35 (CH₂), 103.61 (C_{meso}), 104.96 (C_{meso}), 114.07 (t, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, C_{ipso}), 116.02 (t, *J*_{C-F} = 18.0 Hz, C_{ipso}), 131.63 (β-C), 137.14 (t, *J*_{C-F} = 14.7 Hz, C_{para}), 138.61 (t, *J*_{C-F} = 14.7 Hz, C_{ipso}), 139.28 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, C_{ipso}), 141.26 (dd, *J* = 248.7, 15.1 Hz, Ar-C_{meta}), 146.93 (dd, *J*_{C-F} = 244.8, 26.2 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (396 MHz, CDCl₃): δ = -162.27 (m_c, *J* = 23.1, 11.6 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -157.95 (m_c, *J* = 22.4, 7.6 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -152.27 (t, *J* = 20.8 Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -139.40 (m_c, *J* = 22.3, 7.6 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -137.26 (m_c, *J* = 23.4, 7.1 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₀H₂₅F₁₈N₄O₄⁺ [M+H]⁺ 1087.1583, gef. 1087.1582; *m/z* ber. für C₅₀H₂₄F₁₈N₄NaO₄⁺ [M+Na]⁺ 1109.1402, gef. 1109.1404.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 412 (5.32), 506 (4.45), 583 (4.23) nm.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32d** (0.100 mg, 0.09 mmol), frisch pulverisiertes KOH (75 mg, 1.3 mmol, 15 Äq.) und Allylalkohol (0.12 mL, 1.9 mmol, 20 Äq.) in trockenem THF (4 mL) gelöst und 4 d bei RT gerührt. Nachdem die Lösung mit DCM verdünnt wurde, wurde die organische Phase mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der

Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde in Form von violetten Kristallen erhalten (60 mg, 60%).

Schmelzpunkt: 140-143 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.87 (br s, 2 H, NH), 2.82 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, C≡CH), 5.09 (d, *J* = 6.1 Hz, 4 H, H₂C-C≡CH), 5.23 (d, *J* = 2.4 Hz, 4 H, H₂C-C=CH₂), 5.53 (dd, *J* = 10.3, 1.0 Hz, 2 H, C=CH₂), 5.65 (dd, *J* = 17.2, 1.4 Hz, C=CH₂), 6.23-6.32 (m, 2 H, CH), 8.92-8.95 (m, 8 H, β-H) ppm.

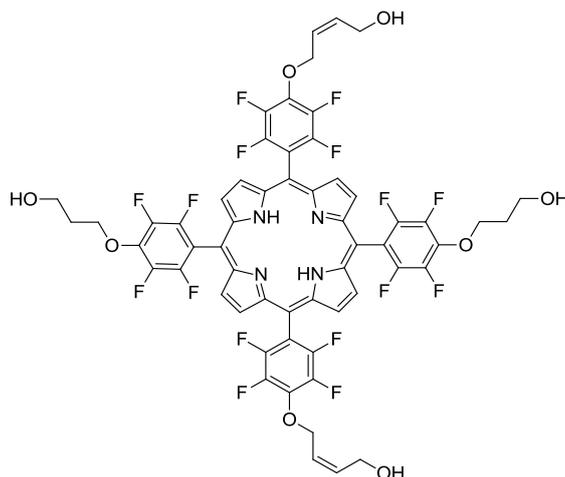
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 67.5 (CH₂C=CH₂), 80.9 (CH₂C≡CH), 82.7 (C≡CH), 83.6 (C≡CH), 109.5 (C_{meso}), 109.7 (C_{meso}), 119.0 (t, *J*_{C-F} = 19.7 Hz, C_{ipso}), 119.9 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, C_{ipso}), 124.3 (C=CH₂), 142.7 (Ar-C_{para}), 143.7 (Ar-C_{para}), 146.8 (d, *J*_{C-F} = 254.0 Hz, Ar-C_{meta}), 152.0 (d, *J*_{C-F} = 237.6 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.33 (m_c, *J* = 22.5, 7.4 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -155.57 (m_c, *J* = 22.9, 8.4 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -138.65 (m_c, *J* = 22.4, 7.9 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -138.20 (m_c, *J* = 23.2, 8.4 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₆H₂₇F₁₆N₄O₄⁺ [M+H]⁺ 1223.1771, gef. 1123.1561.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 413 (5.27), 510 (4.30), 583 (3.83) nm.

5,15-Bis[4-(3-hydroxy-2-propyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis[(4-hydroxy-2-*cis*-butene-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33b)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32e** (0.10 mg, 0.09 mmol), frisch pulverisiertes KOH (7 mg, 0.12 mmol, 1.3 Äq.) und *cis*-2-Butin-1,4-diol (0.01 mL, 0.13 mmol, 1.5 Äq.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und 24 h bei RT gerührt. Nachdem die Lösung mit DCM verdünnt wurde, wurde die organische Phase mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt.

Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde als rot-brauner Feststoff isoliert (40 mg, 35%).

Schmelzpunkt: 134-136 °C.

¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -3.10 (br s, 2 H, NH), 2.70-2.74 (m, 4 H, CH₂), 3.70 (br s, 2 H, OH), 3.77 (dd, *J* = 10.0, 5.4 Hz, 4 H, CH₂), 3.95 (br s, 2 H, OH), 4.21 (t, *J* = 4.9 Hz, 4 H, CH₂), 4.59 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, CH₂), 5.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 4 H, CH₂), 5.79-5.86 (m, 2 H, CH), 5.86-5.92 (m, 2 H, CH), 9.06-9.12 (m, 8 H, β-H) ppm.

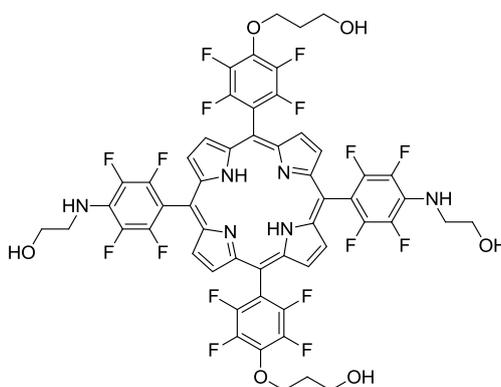
¹³C-NMR (126 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 33.37 (CH₂), 57.95 (CH₂), 59.71 (CH₂), 70.53 (CH₂), 72.90 (CH₂), 124.47 (CH), 136.15 (CH), 170.14 (C-OH) ppm.

¹⁹F-NMR (476 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -158.74 (*m_c*, *J* = 20.7 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -157.78 (*m_c*, *J* = 20.8 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -141.46 (*m_c*, *J* = 22.9 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -141.32 (*m_c*, *J* = 23.5 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₈H₃₉F₁₆N₄O₈⁺ [M+H]⁺ 1223.2507, gef. 1223.2540.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 413 (5.28), 507 (4.42), 582 (3.95) nm.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis[4-(3-hydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33c)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32e** (94 mg, 0.08 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Ethanolamin (0.35 mL, 4.3 mmol, 50 Äq.) versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit EtOAc verdünnt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde als violetter Feststoff (7 mg, 7%) isoliert.

Schmelzpunkt: 180-183 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -2.83$ (br s, 2 H, NH), 2.22 (p, $J = 6.3$ Hz, 4 H, CH_2), 3.83 (t, $J = 5.0$ Hz, 4 H, CH_2), 3.94 (t, $J = 6.2$ Hz, 4 H, CH_2), 3.98 (t, $J = 5.4$ Hz, 4 H, CH_2), 4.77 (t, $J = 6.3$ Hz, 4 H, CH_2), 9.25-9.30 (m, 8 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

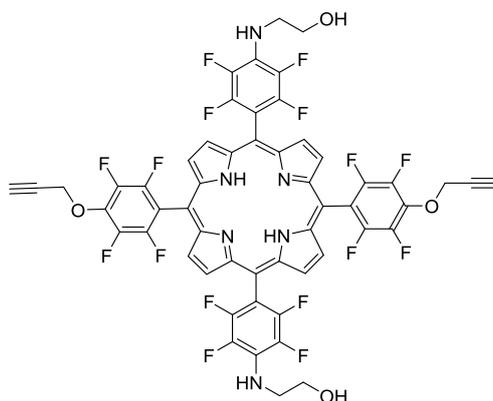
$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 34.01$ (CH_2), 41.38 (CH_2), 48.64 (CH_2), 58.56 (CH_2), 61.83 (CH_2), 105.07 (C_{meso}), 106.31 (C_{meso}), 106.82 (t, $J_{\text{C-F}} = 20.1$ Hz, C_{ipso}), 114.48 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.8$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 129.46 ($\beta\text{-C}$), 131.08 (t, $J_{\text{C-F}} = 245.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 135.78 ($\beta\text{-C}$), 138.11 (dd, $J_{\text{C-F}} = 240.3, 18.2$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 142.32 (dd, $J = 246.1, 15.2$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 147.15 (d, $J_{\text{C-F}} = 248.8$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -162.12$ (m_{C} , $J = 16.5$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -159.03 (m_{C} , $J = 22.4, 7.4$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -143.54 (m_{C} , $J = 17.1$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -141.78 (m_{C} , $J = 22.2, 7.5$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{F}_{16}\text{N}_6\text{O}_6^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1169.2514, gef. 1169.2548.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 419 (5.23), 508 (4.45), 585 (4.03) nm.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33d)

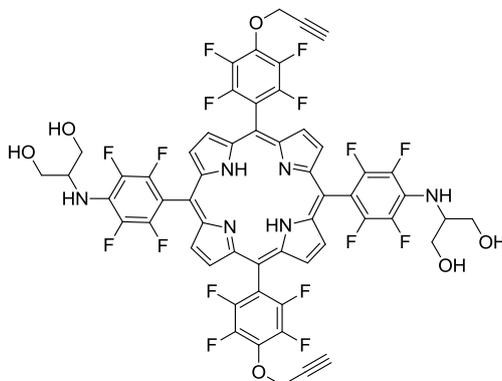


Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin (100 mg, 0.09 mmol) und Ethanolamin (0.03 mL, 4.77 mmol, 50 Äq.) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und 4 h bei 80 °C gerührt. EtOAc wurde zugefügt und die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/EtOAc = 3:1) ergab zwei Fraktionen, deren Produkte als rote Feststoffe nach Umkristallisation erhalten wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A_2B_2 -Porphyrin **33d**, welches in 11% Ausbeute (12 mg) erhalten wurde. Die zweite Bande entspricht dem 5,10-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin, welches in 7% Ausbeute (8.0 mg) erhalten wurde.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis[4-(N-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33d)**Schmelzpunkt:** 169-171 °C.**¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃):** δ = -2.90 (br s, 2 H, NH), 2.81 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 3.87 (t, *J* = 4.8 Hz, 2 H, CH₂-OH), 4.08 (t, *J* = 4.8 Hz, 2 H, CH₂-NH₂), 5.22 (d, *J* = 2.4 Hz, 4 H, CH₂), 8.90 (d, *J* = 4.3 Hz, 4 H, β-H), 8.99 (d, *J* = 4.3 Hz, 4 H, β-H) ppm.**¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃):** δ = 47.75 (CH₂-OH), 61.97 (CH₂), 62.12 (CH₂-NH₂), 77.16 (C≡CH), 77.78 (C≡CH), 103.77 (C_{meso}), 105.21 (C_{meso}), 107.54 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 115.46 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 137.21 (d, *J*_{C-F} = 216.4 Hz, Ar-C_{meta}), 141.43 (d, *J*_{C-F} = 253.4 Hz, Ar-C_{meta}), 146.78 (d, *J*_{C-F} = 235.8 Hz, Ar-C_{ortho}), 162.54 (COH) ppm.**¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃):** δ = -160.20 (m_c, *J* = 15.2 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -155.73 (m_c, *J* = 23.1, 8.4 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -140.25 (m_c, *J* = 15.1 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -138.17 (m_c, *J* = 23.2, 8.6 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* ber. für C₅₄H₂₇F₁₆N₆O₄ [M-H]⁺ 1127.1838, gef. 1127.1683.**UV/Vis (DCM):** λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 417 (5.32), 511 (4.32), 585 (4.20), 650 (3.46) nm.**5,10-Bis[4-(Prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-(N-2hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin:****Schmelzpunkt:** 159-162 °C.**¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO):** δ = -2.08 (br s, 2 H, NH), 2.77 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 3.54 (s, 1 H, C≡CH), 5.34 (t, *J* = 5.3 Hz, 4 H, CH₂-OH), 5.49 (t, *J* = 5.4 Hz, 4 H, CH₂-NH), 10.40-10.90 (m, 8 H, β-H) ppm.**¹³C-NMR (176 MHz, (CD₃)₂CO):** δ = 47.73 (CH₂-OH), 61.11 (CH₂), 62.38 (CH₂-NH), 77.56 (C≡CH), 78.44 (C≡CH), 103.68 (C_{meso}), 103.71 (C_{meso}), 104.75 (C_{meso}), 109.64 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 114.91 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 130.12 (br m, β-H), 137.68 (dd, *J*_{C-F} = 215.31, 15.7 Hz, Ar-C_{meta}), 141.77 (dd, *J*_{C-F} = 247.3, 15.2 Hz, Ar-C_{meta}), 146.82 (dd, *J*_{C-F} = 239.8, 25.9 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.**¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃):** δ = -164.48 (m_c, *J* = 14.7 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -162.20 (m_c, *J* = 15.0 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -157.46 (m_c, *J* = 22.4, 8.0 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -142.94 (m_c, *J* = 17.8 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -142.54 (m_c, *J* = 16.0 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -140.63 (m_c, *J* = 22.0, 7.5 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* ber. für C₅₁H₂₅F₁₆N₆O₄⁺ [M-H]⁺ 1089.1682, gef. 1089.1730.

UV/Vis (Aceton): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 413 (5.33), 508 (4.37), 585 (3.88), 651 (3.39) nm.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis{4-[N-(1-hydroxymethyl)-2-hydroxyethylamino]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}porphyrin (33e)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin (100 mg, 0.09 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und mit 2-Amino-1,3-propandiol (435 mg, 4.77 mmol, 50 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Verdünnen der Lösung mit DCM wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Eine Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) ergab zwei Fraktionen, deren Produkte als violette Feststoffe nach Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) erhalten wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A_2B_2 -Porphyrin **33e**, welches in 21% (24 mg) Ausbeute erhalten wurde. Die zweite Bande entspricht dem 5-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis{4-[N-(1-hydroxymethyl)-2-hydroxyethylamino]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-15-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin, welches in 50% Ausbeute (56 mg) erhalten wurde.

5,15-Bis[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis{4-[N-(1-hydroxymethyl)-2-hydroxyethylamino]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}porphyrin (33e):

Schmelzpunkt: 163-165 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = -2.84 (br s, 2 H, NH), 2.30 (br s, 4 H, OH), 2.82 (t, J = 3.0 Hz, 2 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.14-4.18 (m, 10 H, CH, CH_2OH), 5.10 (br s, 2 H, NH), 5.22-5.24 (m, 4 H, CH_2), 8.92 (d, J = 3.4 Hz, 4 H, β -H), 9.01 (d, J = 3.4 Hz, 4 H, β -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 56.18 (CH), 61.74 ($\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 61.96 (CH), 64.42 (CH_2), 77.13 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.71 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 103.85 (C_{meso}), 105.16 (C_{meso}), 108.07 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.6 Hz, C_{ipso}), 115.41 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.6 Hz, C_{ipso}), 128.26 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 11.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 131.18 (β -C), 137.31 (dt, $J_{\text{C-F}}$ = 234.1, 16.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 141.42 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 250.0, 15.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.78 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 248.1, 15.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 173.29 (C-OH) ppm.

^{19}F -NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.56$ (m_c , $J = 15.6$ Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -155.70 (m_c , $J = 23.1$, 8.3 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -139.87 (m_c , $J = 15.6$ Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -138.18 (m_c , $J = 23.2$, 8.3 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{33}\text{F}_{16}\text{N}_6\text{O}_6^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1189.2201, gef. 1189.2249.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 417 (5.34), 507 (4.49), 586 (4.06) nm.

5-[4-(Prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis{4-[N-(1-hydroxymethyl)-2-hydroxyethylamino]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}-15-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin:

Schmelzpunkt: 155-157 °C.

^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.78$ (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.51 (s, 2 H, CH_2), 5.53 (qd, $J = 11.2$, 5.0 Hz, 8 H, CH_2), 5.69-5.74 (m, 2 H, CH), 10.40-10.90 (m, 8 H, β -H) ppm.

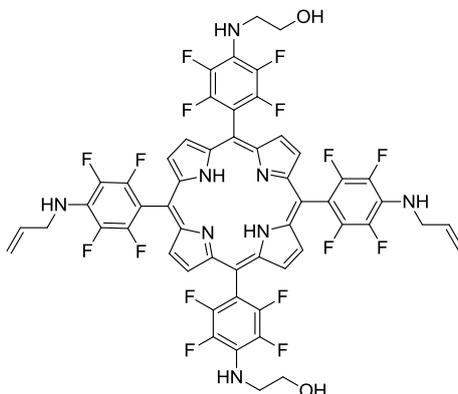
^{13}C -NMR (126 MHz, CD_3OD): $\delta = 57.65$ (CH), 60.46 ($\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 61.91 (CH), 77.47 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.76 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 105.13 (Ar-C_{ipso}), 177.88 (C-OH) ppm.

^{19}F -NMR (476 MHz, CD_3OD): $\delta = -166.39$ (m_c , $J = 15.8$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -161.11 (m_c , $J = 15.4$ Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -157.24 (m_c , $J = 14.5$, 7.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -144.69 (m_c , $J = 2$ F, Ar-F_{ortho}), -142.39 (m_c , $J = 15.3$ Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -140.26 (m_c , $J = 21.7$, 6.9 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{31}\text{F}_{16}\text{N}_6\text{O}_6^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1151.2044, gef. 1151.2117.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 415 (5.32), 510 (4.53), 584 (4.03) nm.

5,10-Bis-[4-(N-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15,20-bis[4-[N-(2-propen-1-ylamino)]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33f)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32a** (100 mg, 95 μmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Ethanolamin (0.28 mL, 4.7 mmol, 50 Äq.) versetzt und 2 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet,

filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das Produkt in Form von violetten Kristallen (68 mg, 63%).

Schmelzpunkt: 204-206 °C.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -2.77 (br s, 2 H, NH), 3.82-3.88 (m, 4H, CH₂), 3.98-4.04 (m, 4 H, CH₂), 4.22 (t, *J* = 5.4 Hz, 2 H, OH), 4.30-4.35 (m, 4 H, CH₂), 5.30 (dd, *J* = 10.3, 1.5 Hz, 2 H, HC=CH₂), 5.48 (dd, *J* = 17.2, 1.5 Hz, 2 H, HC=CH₂), 5.60-5.64 (m, 2 H, NH), 5.92-6.00 (m, 2 H, NH), 6.16-6.28 (m, 2 H, CH), 9.25-9.30 (m, 8 H, β-H) ppm.

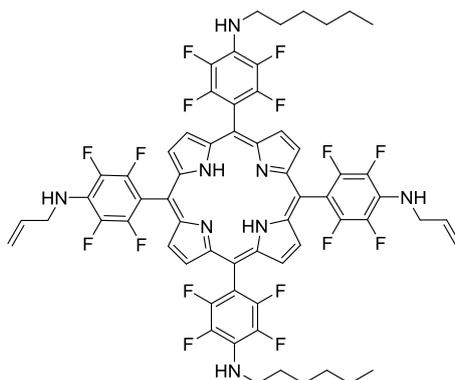
¹³C-NMR (126 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 47.56 (CH₂), 47.84 (CH₂), 61.29 (CH₂), 78.15 (t, *J*_{C-F} = 20.5 Hz, Ar-C_{ipso}), 106.11 (t, *J*_{C-F} = 20.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 115.53 (C=CH₂), 129.67 (m, Ar-C_{para}), 130.12 (m, Ar-C_{para}), 131.73 (β-C), 137.28 (d, *J*_{C-F} = 240.3 Hz, Ar-C_{meta}), 136.24 (CH), 146.96 (d, *J*_{C-F} = 239.0 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -162.05 (m_c, *J* = 16.7 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -161.70 (m_c, *J* = 16.6 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.54 – -143.25 (m_c, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₄H₃₅F₁₆N₈O₂⁺ [M+H]⁺ 1131.2622, gef. 1131.2588.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 421 (5.45), 510 (4.50), 588 (4.06) nm.

5,10-Bis-[4-(*N*-hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-15,20-bis[4-(*N*-(2-propen-1-enylamino) 2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (33g)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32a** (100 mg, 0.09 mmol) mit Hexylamin (0.61 mL, 0.47 mg, 4.70 mmol, 50 Äq.) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und 8 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt als violetten Feststoff (31 mg, 31%).

Schmelzpunkt: 210-213 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.77 (br s, 2 H, NH), 0.96-1.00 (m, 6 H, CH₃), 1.40-1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.50-1.58 (m, 6 H, CH₂), 1.78-1.87 (m, 4 H, CH₂), 3.69 (t, *J* = 6.9 Hz, 4 H, CH₂NH), 5.37 (dd, *J* = 10.31, 1.1 Hz, 2 H, HC=CH₂), 5.49 (dd, *J* = 17.1, 1.1 Hz, 2 H, HC=CH₂), 6.10-6.22 (m, 2 H, CH), 9.25-9.31 (m, 8 H, β-H) ppm.

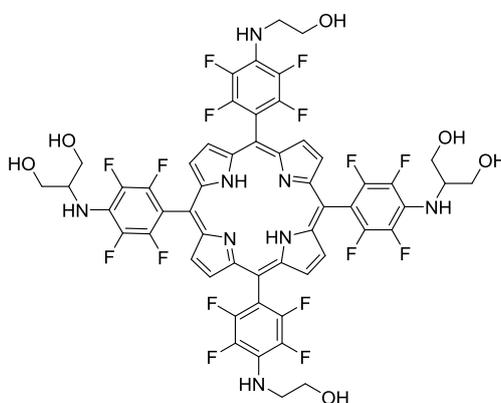
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.13 (CH₃), 22.78 (CH₂), 26.51 (CH₂), 31.05 (CH₂), 31.67 (CH₂), 46.21 (CH₂NH), 107.28 (t, *J*_{C-F} = 19.6 Hz, Ar-C_{ipso}), 108.17 (t, *J*_{C-F} = 19.7 Hz, Ar-C_{ipso}), 117.43 (CH=CH₂), 128.71 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 129.38 (t, *J*_{C-F} = 11.3 Hz, Ar-C_{para}), 131.16 (β-C), 135.21 (CH), 137.18 (d, *J* = 239.7 Hz, Ar-C_{meta}), 146.83 (d, *J*_{C-F} = 240.3 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.99 (m_c, *J* = 17.3 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -160.10 (m_c, *J* = 17.1 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -140.51 (m_c, *J* = 15.9 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -140.19 (m_c, *J* = 16.7 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₆₂H₅₁F₁₆N₈⁺ [M+H]⁺ 1211.3976, gef. 1211.3932.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 418 (5.30), 508 (4.48), 560 (4.10) nm.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis{4-[*N*-(1-hydroxymethyl)-2-hydroxyethylamino]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}porphyrin (33h)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32b** (100 mg, 94 μmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Serinol (256 mg, 2.82 mmol, 30 Äq.) versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und nach Umkristallisation (Aceton/*n*-Hexan) wurde das gewünschte Produkt als violetter Feststoff erhalten (34 mg, 30%).

Schmelzpunkt: 215-217 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.80$ (br s, 2 H, NH), 3.77-3.79 (m, 4 H, CH_2), 3.82-3.85 (m, 4 H, CH_2), 3.97-4.00 (m, 8 H, CH_2CH), 4.11-4.16 (m, 2 H, CH), 9.24-9.28 (m, 8 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

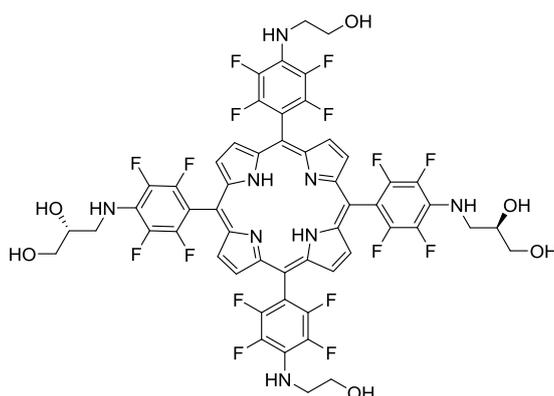
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 47.60$ (CH_2), 61.09 (CH_2CH), 64.22 (CH_2), 70.95 (CH), 106.89 (m, Ar-C_{ipso}), 128.44 ($\beta\text{-C}$), 129.91 (m, Ar-C_{para}), 131.57 ($\beta\text{-C}$), 134.62 ($\beta\text{-C}$), 137.19 (d, $J_{\text{C-F}} = 235.1$ Hz, Ar-C_{meta}), 146.75 (d, $J_{\text{C-F}} = 238.4$ Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -162.16 - -162.04$ (m_c , $J = 16.3$ Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), $-161.92 - -161.80$ (m_c , $J = 16.3$ Hz, Ar-F_{meta}), $-143.52 - -143.40$ (m_c , $J = 15.5$ Hz, 8 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_6^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1199.2732, gef. 1199.2787; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{NaO}_6^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1221.2551, gef. 1221.2614.

UV/Vis ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 420 (5.23), 510 (4.40), 565 (4.05) nm.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-10,20-bis-[4-[*N*-(1,2(*R*)-dihydroxypropyl-3-amino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]porphyrin (33i)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32b** (100 mg, 0.09 mmol) und das Amin (256 mg, 2.85 mmol, 30 Äq.) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und für 6 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/\text{MeOH} = 85:15$) und Umkristallisation (Aceton/*n*-Hexan) ergab das gewünschte Produkt in 57% Ausbeute (65 mg).

Schmelzpunkt: 210-213 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -2.77$ (br s, 2 H, NH), 3.81-3.86 (m, 6 H, OH), 3.96-4.12 (m, 18 H, CH_2 , CH), 5.34 (br s, 2 H, NH), 5.64 (br s, 2 H, NH), 9.28-9.31 (m, 8 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

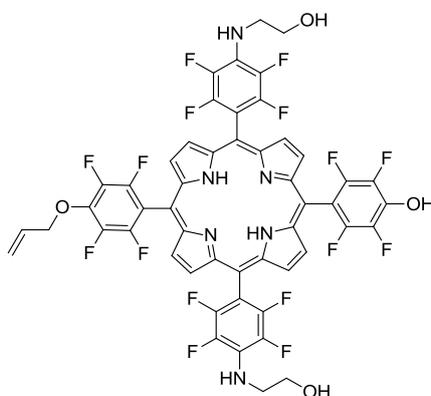
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 47.91 (CH_2), 58.04, (CH), 61.30 (CH_2), 62.08 (CH_2), 63.13 (CH_2), 106.16 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 20.1 Hz, Ar- C_{ipso}), 106.54 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.9 Hz, Ar- C_{ipso}), 129.98 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 59.2 Hz, Ar- C_{meta}), 132.20 (m, $\beta\text{-C}$), 137.46 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 235.8 Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -161.12 – -161.94 (m_c , J = 17.3 Hz, 4 F, Ar- F_{meta}), -161.30 – -161.10 (m_c , J = 17.0 Hz, 4 F, Ar- F_{ortho}), -143.50 – -143.21 (m, 8 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_6^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1199.2732, gef. 1199.2746.

UV/Vis (Aceton): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 417 (5.25), 515 (4.45), 568 (4.15) nm.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetra-fluorophenyl]-10-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-20-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]porphyrin (34a**)**



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **32c** (80. mg, 0.07 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Ethanolamin (0.22 mL, 232 mmol, 50 Äq.) versetzt und 8 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:1 nach 9:1) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion entspricht dem Porphyrin **34b**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 12% Ausbeute (10 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem Porphyrin **34a**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 9% Ausbeute (7 mg) erhalten wurde.

5,15-Bis[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-10-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-20-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]porphyrin (34b**):**

Schmelzpunkt: 108-183 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = -2.85 (br s, 2 H, NH), 3.85-3.88 (m, 4 H, CH_2OH), 4.05-4.07 (m, 4 H, CH_2NH), 4.74 (br s, 2 H, NH), 5.07 (d, J = 6.1 Hz, 2 H, CH_2), 5.50-5.53 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.62-5.66 (m, 1

H, C=CH₂), 6.25-6.30 (m, 1 H, CH), 8.88 – 8.90 (m, 2 H, β-H), 8.91-8.94 (m, 2 H, β-H), 8.97-8.99 (m, 4 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte keine aussagekräftige Interpretation.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -162.84 (m_c, J = 21.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -160.21 (m_c, J = 17.3 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -156.52 (m_c, J = 22.7, 7.5 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -140.22 (m_c, J = 17.4 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -139.30 (m_c, J = 22.6, 6.6 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -138.60 (m_c, J = 16.1, 7.2 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₅₁H₂₉F₁₆N₆O₄⁺ [M+H]⁺ 1093.1989, gef. 1093.1984.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 417 (5.26), 508 (4.49), 586 (4.26) nm.

5,15-Bis[4-(N-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (34a):

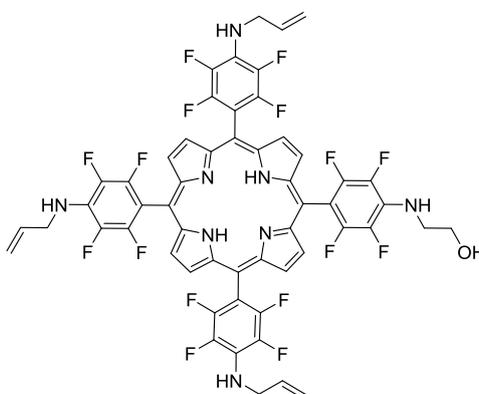
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = -3.55 (br s, 2 H, NH), 3.13 (t, J = 5.3 Hz, 4 H, CH₂OH), 3.29 (t, J = 5.4 Hz, 4 H, CH₂NH), 8.50-8.55 (m, 8 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte keine aussagekräftige Interpretation.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -163.87 (m_c, J = 17.1 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -161.97 (m_c, J = 16.5 Hz, Ar-F_{meta}), -143.23 (m_c, J = 17.1 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -142.50 (m_c, J = 17.4 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₄₈H₂₅F₁₆N₆O₄⁺ [M+H]⁺ 1053.1676, gef. 1053.1646.

5,10,15-Tris[4-(N-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-(N-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (36a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **35a** (100 mg, 0.09 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Ethanolamin (0.27 mL, 4.60 mmol, 50 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 4 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM) gereinigt und nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) wurde das gewünschte Produkt in Form von violetten Kristallen (54 mg, 53%) erhalten.

Schmelzpunkt: 170-173 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.79 (br s, 2 H, NH), 3.79-3.83 (s, 2 H, CH₂-OH), 3.96-4.02 (m, 2 H, CH₂-NH), 4.25-4.30 (m, 6 H, CH₂), 4.35-4.40 (m, 3 H, NH), 4.70 (br s, 1 H, NH), 5.35 (d, *J* = 10.2 Hz, 3 H, C=CH₂), 5.47 (d, *J* = 17.1 Hz, 3 H, C=CH₂), 6.10-6.20 (m, 3 H, CH), 8.99-9.01 (m, 8 H, β-H) ppm.

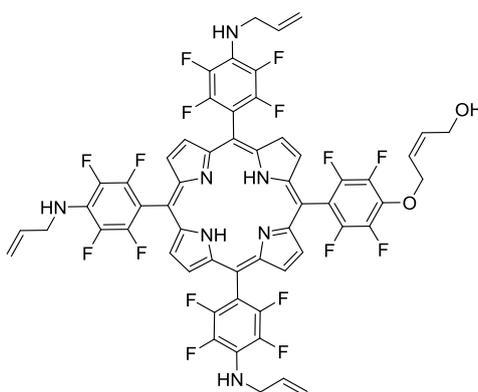
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 47.83 (CH₂), 48.42 (CH₂-OH), 62.17 (CH₂-NH), 104.95 (C_{meso}), 108.09 (t, *J*_{C-F} = 19.7 Hz, C_{ipso}), 117.31 (C=CH₂), 128.87 (t, *J*_{C-F} = 11.5 Hz, Ar-C_{para}), 131.46 (β-C), 135.17 (CH), 137.31 (dd, *J*_{C-F} = 241.9, 16.5 Hz, Ar-C_{meta}), 146.81 (d, *J* = 239.1 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.26 (m_c, *J* = 16.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -160.08 (m_c, *J* = 16.9 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -140.30 – -140.22 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}), -140.20 – -140.10 (m, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₅H₃₅F₁₆N₈O⁺ [M+H]⁺ 1127.2673, gef. 1127.2699.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 420 (5.42), 511 (4.41), 587 (3.92) nm.

5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-{4-[(*E*)-4-hydroxybut-2-enyl-1-oxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}porphyrin (36b**)**



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **35a** (80 mg, 0.07 mmol), frisch pulverisiertes KOH (58 mg, 1.01 mmol, 15 Äq.) und *cis*-2-Buten-1,4-diol (129 mg, 1.47 mmol, 20 Äq.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und 3 d bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser

gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 97:3) und ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion entspricht dem Porphyrin **36b**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 63% Ausbeute (18 mg) erhalten wurde. Die zweite Bande entspricht dem 5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-enyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in 24% Ausbeute (18 mg) erhalten wurde.

5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-enyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-[(*E*)-4-hydroxybut-2-enyl-1-oxyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (36b):

Schmelzpunkt: 180-185 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -2.84 (br s, 2 H, NH), 4.30 (d, J = 3.3 Hz, 6 H, CH_2), 4.35-4.40 (m, 2 H, CH_2OH), 4.43 (d, J = 5.1 Hz, 2 H, OCH_2), 5.17 (d, J = 5.4 Hz, 1 H, CHCH_2OH), 5.33-5.37 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.44-5.50 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.06-6.09 (m, 2 H, OCH_2CH), 6.10-6.19 (m, 3 H, CH), 8.92 (d, J = 4.7 Hz, 2 H, β -H), 8.97-9.02 (m, 6 H, β -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 48.31 (CH_2 , CH_2OH), 58.75 (OCH_2), 70.19 (CHCH_2OH), 103.85 (C_{meso}), 105.01 (C_{meso}), 107.82 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.7 Hz, C_{ipso}), 114.17 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.6 Hz, C_{ipso}), 117.26 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 125.88 (OCH_2CH), 128.81 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 9.5 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 131.11 (β -C), 134.85 (CH), 137.13 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 240.8, 16.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.77 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 242.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -160.06 (m_{C} , J = 16.8 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -156.59 (m_{C} , J = 23.4, 8.8 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -140.24 (m_{C} , J = 17.4 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -138.33 (m_{C} , J = 23.5, 8.9 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{36}\text{F}_{16}\text{N}_7\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1154.2670, gef. 1154.2642.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 419 (5.55), 510 (4.69), 584 (4.43) nm.

5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-enyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin:

Schmelzpunkt: 140-145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.28-4.32 (m, 6 H, CH_2), 4.30-4.35 (br s, 3 H, NH), 5.34-5.37 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.45-5.52 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.10-6.20 (m, 3 H, CH), 8.92 (d, J = 4.6 Hz, 2 H, β -H), 8.99 (d, J = 4.4 Hz, 6 H, β -H) ppm.

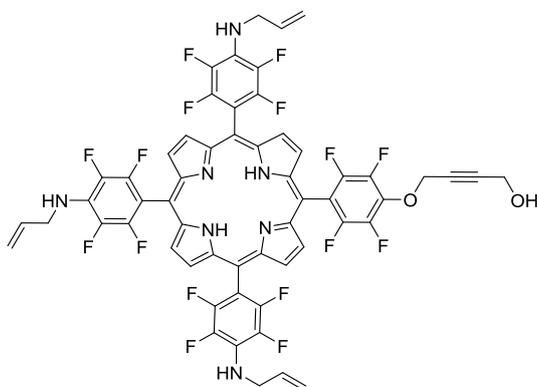
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.42$ (CH_2), 106.07 (C_{meso}), 107.93 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.7$ Hz, C_{ipso}), 117.41 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 128.87 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.8$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 135.12 (CH), 137.23 (d, $J_{\text{C-F}} = 238.7$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.78 (d, $J_{\text{C-F}} = 241.9$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -163.32$ (m_{c} , $J = 23.5, 7.2$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -160.05 (m_{c} , $J = 16.0$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -140.23 (m_{c} , $J = 17.4$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -138.67 (m_{c} , $J = 23.6, 7.1$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{30}\text{F}_{16}\text{N}_7\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1084.2251, gef. 1084.2192.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 418 (5.47), 509 (4.61), 586 (4.28) nm.

5,10,15-Tris[4-(*N*-prop-2-enyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-(4-hydroxybut-2-yn-1-oxyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (36c)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **35a** (80 mg, 0.07 mmol), frisch pulverisiertes KOH (58 mg, 1.0 mmol, 15 Äq.) und 2-Butin-1,4-diol (126 mg, 1.47 mmol, 20 Äq.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und 4 d bei RT gerührt. Eine DC zeigte noch Edukt, so dass weiteres KOH (58 mg, 1.05 mmol, 15 Äq.) und Alkohol (126 mg, 1.47 mmol, 20 Äq.) zugegeben wurde und für weitere 28 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das gewünschte Produkt (35 mg, 43%) und Edukt (20 mg, 26%) in Form von violetten Kristallen.

Schmelzpunkt: 122-125 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = -2.83$ (br s, 2H, NH), 4.30 (d, $J = 4.7$ Hz, 6 H, CH_2), 4.49 (t, $J = 1.7$ Hz, 2 H, OCH_2), 5.28 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, CH_2OH), 5.36 (d, $J = 10.7$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.48 (d, $J = 17.1$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.10-6.20 (m, 3 H, CH), 8.93 (d, $J = 4.6$ Hz, 2 H, $\beta\text{-H}$), 9.01 (d, $J = 5.8$ Hz, 6 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

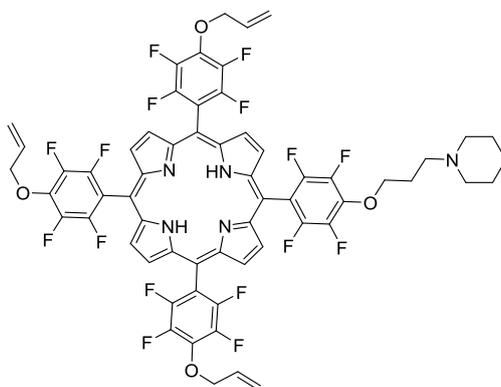
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.29$ (CH_2), 51.15 (OCH_2), 62.31 (CH_2OH), 79.43 (OCH_2C), 87.97 (CCH_2OH), 103.45 (C_{meso}), 105.27 (C_{meso}), 105.53 (C_{meso}), 115.58 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.5$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 117.21 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 131.04 ($\beta\text{-C}$), 135.12 (CH), 136.73 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 137.18 (dd, $J_{\text{C-F}} = 204.6, 15.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 141.46 (d, $J_{\text{C-F}} = 245.9$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.77 (d, $J_{\text{C-F}} = 242.1$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -160.05$ (m_{C} , $J = 15.1$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -155.83 (m_{C} , $J = 23.6, 8.6$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -140.25 (m_{C} , $J = 14.5, 7.6$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -138.11 (m_{C} , $J = 23.7, 8.5$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{34}\text{F}_{16}\text{N}_7\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1152.2513, gef. 1152.2467.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 419 (5.35), 510 (4.92), 586 (4.02) nm.

5,10,15-Tris[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-[4-(3-piperidinyl)propyloxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]porphyrin (36d)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **35b** (80 mg, 0.1 mmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst, frisch pulverisiertes KOH (58 mg, 1.0 mmol, 15 Äq.) und 3-Piperidinylpropanol (0.22 mL, 1.40 mmol, 20 Äq.) wurden hinzugegeben und 3 d bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/\text{MeOH} = 95:5$) und Umkristallisation ($\text{DCM}/n\text{-Pentan}$) ergaben das gewünschte Produkt in Form violetter Kristalle (29 mg, 34%).

Schmelzpunkt: 165-170 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = -2.88$ (br s, 2 H, NH), 1.23-1.35 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{piperidin}}$), 1.35-1.45 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.70-1.80 (m, 4 H, $\text{H}_{\text{piperidin}}$), 2.30-2.40 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.55-2.75 (m, 4 H, $\text{H}_{\text{piperidin}}$), 2.85-2.95 (m, 2 H, OCH_2), 5.08 (d, $J = 5.0$ Hz, CH_2), 5.51 (d, $J = 10.4$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.64 (d, $J = 17.0$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.22-6.32 (m, 3 H, CH), 8.90-8.96 (m, 6 H, $\beta\text{-H}$), 8.96-9.00 (m, 2 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

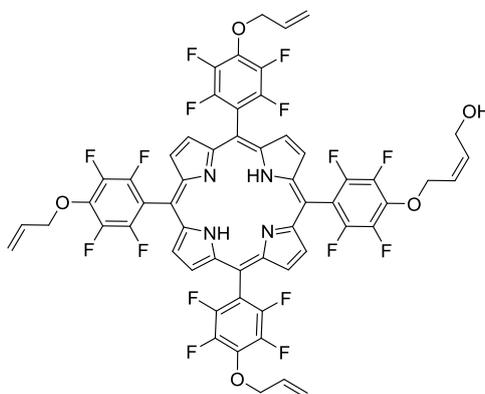
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.41$ ($\text{C}_{\text{piperidin}}$), 23.98 ($\text{C}_{\text{piperidin}}$), 25.91 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 27.73 (OCH_2CH_2), 54.08 (OCH_2), 55.01 ($\text{C}_{\text{piperidin}}$), 73.17 (OCH_2), 75.73 (CH_2), 104.21 (C_{meso}), 104.49 (C_{meso}), 114.23 (C_{ipso}), 120.47 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 131.46 ($\beta\text{-C}$), 132.45 (CH), 138.21 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.9$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 141.19 (dd, $J_{\text{C-F}} = 246.6, 18.0$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.77 (d, $J_{\text{C-F}} = 243.5$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -157.03$ (m_c , $J = 22.9, 8.2$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -156.33 (m_c , $J = 22.8, 8.1$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), 138.69 (m_c , $J = 22.8, 7.5$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), 138.28 (m_c , $J = 17.4$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{42}\text{F}_{16}\text{N}_5\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1212.2903, gef. 1212.3009.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 413 (5.47), 506 (4.57), 584 (4.26) nm.

5,10,15-Tris[4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-20-{4-[(E)-4-hydroxybut-2-enyl-1-oxyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}porphyrin (36e)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **35b** (80 mg, 0.1 mmol), frisch pulverisiertes KOH (61 mg, 1.4 mmol, 15 Äq.) und *cis*-2-Butin-1,4-diol (0.12 mL, 1.4 mmol, 20 Äq.) wurden in trockenem THF (3 mL) gelöst und 3 d bei RT gerührt. Eine DC zeigte noch Edukt, so dass weitere KOH (61 mg, 1.4 mmol, 15 Äq.) und Alkohol (0.12 mL, 1.4 mmol, 20 Äq.) zugefügt wurden und die Lösung wurde für weitere 28 h gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) wurde das gewünschte Produkt als violetter Feststoff erhalten (35 mg, 43%).

Schmelzpunkt: 175-178 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.86$ (br s, 2 H, NH), 4.43-4.47 (m, 2 H, CH_2OH), 5.09 (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H, CH_2), 5.19 (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H, CH_2O), 5.50-5.55 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.62-5.69 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.09-6.11 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 6.22-6.6.34 (m, 3 H, CH), 8.93-8.96 (m, 8 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 58.89$ (CH_2OH), 70.21 (CH_2O), 75.73 (CH_2), 104.37 (C_{meso}), 104.45 (C_{meso}), 114.21 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.4$ Hz, C_{ipso}), 120.57 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 125.91 ($\text{HC}=\text{CH}$), 132.45 (CH), 135.03 ($\text{HC}=\text{CH}$), 138.17 (t, $J_{\text{C-F}} = 10.6$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 141.19 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.4, 15.1$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 146.73 (d, $J_{\text{C-F}} = 246.0$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$) ppm.

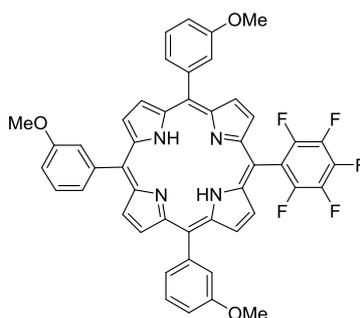
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.49 - -156.28$ (m, 8 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -138.64 (m_{c} , $J = 23.0, 7.9$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -138.39 (m_{c} , $J = 22.7, 8.2$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{33}\text{F}_{16}\text{N}_4\text{O}_5^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1157.2190, gef. 1157.2224.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 413 (5.43), 507 (4.51), 583 (4.12) nm.

4.1.4 Substitution der Porphyrine mit Thiolen

5,10,15-Tris[(3-methoxyphenyl)-20-(pentafluorphenyl)]porphyrin (39)



Unter Argonatmosphäre wurde Pyrrol (1.87 mL, 1.81 g, 26.4 mmol, 4 Äq.), PFP-Aldehyd (850 μL , 1.35 g, 6.75 mmol) und 3-Methoxybenzaldehyd (2.37 mL, 2.66 g, 19.6 mmol, 3 Äq.) in DCM (2 L) gelöst. TFA (2.09 mL, 3.11 mL, 27.9 mmol, 4.1 Äq.) wurde hinzugefügt und 16 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Zugabe von DDQ (4.86 g, 21.0 mmol) wurde die Lösung für weitere 3 h bei RT gerührt und 15 min nach der Zugabe von TEA (4.14 mL, 3.00 g, 29.4 mmol, 4.3 Äq.). Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingedunstet. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan, = 1:1) ergab zwei Fraktionen, die nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) als violette Feststoffe erhalten wurden. Die erste Fraktion entspricht dem A_3B -Porphyrin **39**, welches in 29% Ausbeute (230 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem A_4 -Porphyrin, welches in 3% Ausbeute (150 mg) erhalten wurde.

5,10,15-Tris[(3-methoxyphenyl)-20-(pentafluorphenyl)]porphyrin (A_3B -Porphyrin) (39):

Schmelzpunkt: 285-287 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.76 (br s, 2 H, NH), 4.00 (s, 9 H, OCH₃), 7.34-7.35 (m, 1 H, Ar-H), 7.36-7.38 (m, 2 H, Ar-H), 7.64 (d, J = 2.8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.66 (d, J = 2.8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.68 (d, J = 2.8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.78-7.85 (m, 6 H, Ar-H), 8.79 (d, J = 4.7 Hz, 2 H, β -H), 8.90-8.94 (m, 4 H, β -H), 9.01 (m, 2 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 55.53 (CH₃), 100.21 (C_{meso}), 113.75 (Ar-C), 113.73 (Ar-C), 120.45 (Ar-C), 20.62 (Ar-C), 127.54 (Ar-C), 121.79 (Ar-C), 127.67 (Ar-C), 127.64 (Ar-C), 131.51 (β -H), 143.12 (C_{ipso}), 142.93 (C_{ipso}), 157.94 (COCH₃), 158.01 (COCH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -162.21 – -162.00 (m_C, J = 18.4 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -152.68 (m_C, J = 20.8 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -136.77 – -136.58 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₄₇H₃₂F₅N₄O₃⁺ [M+H]⁺ 795.2389, gef. 795.2369.

UV/Vis (Aceton): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 414 (4.29), 510 (4.34), 590 (4.23) nm.

5,10,15,20-Tetra(3-methoxyphenyl)porphyrin (A₄-Porphyrin):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

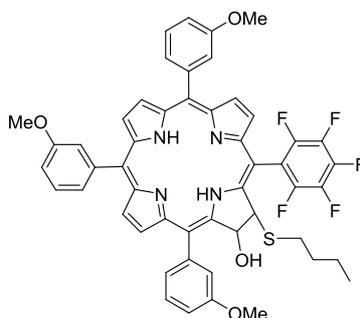
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.79 (br s, 2 H, NH), 3.99 (s, 12 H, OCH₃), 7.33 (dd, J = 2.6, 0.9 Hz, 2 H, Ar-H), 7.35 (dd, J = 2.6, 0.9 Hz, 2 F, Ar-H), 7.63-7.67 (m, 4 H, Ar-H), 7.78-7.84 (m, 8 H, Ar-H), 8.89-8.91 (m, 8 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 55.51 (CH₃), 113.64 (Ar-C), 119.96 (C_{meso}), 120.57 (Ar-C), 127.52 (Ar-C), 127.75 (Ar-C), 131.14 (β -C), 143.53 (Ar-C_{ipso}), 158.07 (COCH₃) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₄₈H₃₉N₄O₄⁺ [M+H]⁺ 735.2966, gef. 735.2955.

UV/Vis (Aceton): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 417 (4.31), 512 (4.31), 586 (4.21) nm.

5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(pentafluorophenyl)-7-hydroxy-8-butyl-1-thiochlorin (41a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **39** (100 mg, 0.12 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und mit Butanthiol (112 mg, 0.13 mL, 1.25 mmol, 10 Äq.) versetzt. Nach 7 d wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das Chlorin als Feststoff (44 mg, 39%).

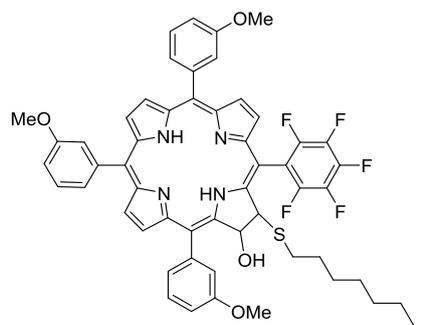
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -1.70 (br s, 2 H, NH), 0.64 (t, 3 H, CH₃), 0.80-0.94 (m, 2 H, CH₂), 0.96-1.06 (m, 2 H, CH₂), 1.12-1.24 (m, 2 H, CH₂), 3.90-4.02 (m, 9 H, OCH₃), 5.15 (s, 1 H, CH), 6.33 (s, 1 H, CH), 7.27-7.32 (m, 3 H, Ar-H), 7.55-7.85 (m, 9 H, Ar-H), 8.32-8.36 (m, 2 H, β-H), 8.50-8.54 (m, 2 H, β-H), 8.72 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, β-H), 8.79 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, β-H) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -162.30 – -161.95 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -153.34 (m, *J* = 20.8 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -139.42 – -139.18 (m, 1 F, Ar-F_{ortho}), -133.60 – -133.45 (m, 1 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₁H₄₂F₅N₄O₄S⁺ [M+H]⁺ 901.2841, gef. 901.2848.

UV/Vis (Aceton): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 408 (5.23), 510 (4.72), 535 (4.34), 587 (4.23), 644 (4.93) nm.

5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(pentafluorophenyl)-7-hydroxy-8-octyl-1-thiochlorin (**41b**)



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **39** (100 mg, 0.12 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und mit Octanthiol (540 mg, 0.60 mL, 3.75 mmol, 30 Äq.) versetzt. Nach 5 d wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) ergab das Chlorin als Feststoff (55 mg, 46%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -1.68 (br s, 2 H, NH), 0.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 0.95-1.25 (m, 14 H, CH₂), 3.90-4.02 (m, 9 H, OCH₃), 5.15 (s, 1 H, CH), 6.33 (s, 1 H, CH), 7.27-7.32 (m, 3 H, Ar-H), 7.88-7.85 (m, 9 H, Ar-H),

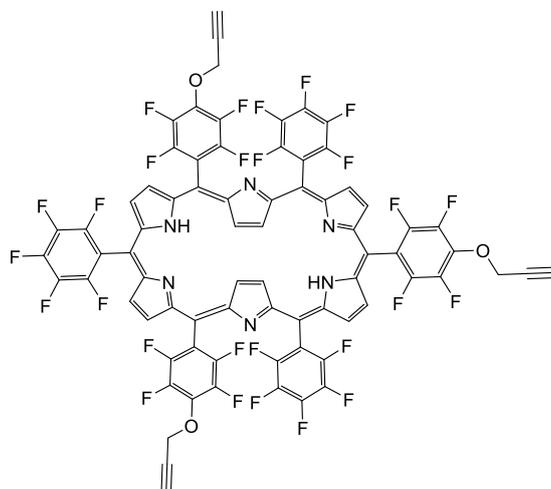
Ar-H), 8.32-8.8.37 (m, 2 H, β -H), 8.50-8.55 (m, 2 H, β -H), 8.72 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H, β -H), 8.80 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H, β -H) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -162.25 - -161.95$ (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -153.27 (m_c , $J = 20.8$ Hz, 1 F, Ar- F_{para}), $-139.45 - -139.20$ (m, 1 F, Ar- F_{ortho}), -133.50 (m_c , $J = 24.1$ Hz, 1 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_4\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 957.3467, gef. 957.3465.

4.1.5 Synthese von Hexaphyrinen

5,15,25-Tris[4-(prop-2-yn-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20,30-tris(pentafluorphenyl)hexaphyrin (43a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30b** (4.70 g, 13.5 mmol) in DCM (67 mL) gelöst, mit PFP-Aldehyd (1.63 mL, 2.60 g, 13.5 mmol) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.5 M, 0.50 mL) versetzt und unter Lichtausschluss für 2 h bei 0 °C gerührt. DDQ (6.12 g, 26.9 mmol, 2 Äq.) wurde zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von TEA (1.12 mL) wurde 15 min gerührt und anschließend über Aluminiumoxid (DCM) filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ergab das A_2B_2 -Porphyrin **32d**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von violetten Kristallen in 3% Ausbeute (172 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem gewünschten Produkt **43a**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form schwarz-violetter Kristalle in 42% Ausbeute (2.98 g) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.41$ (s, 4 H, $\beta\text{-H}_{\text{in}}$), -2.06 (br s, 2 H, NH), 2.80 (t, $J = 2.4$ Hz, 2 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.87 (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.29 (d, $J = 2.4$ Hz, 6 H, CH_2), 9.09 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, $\beta\text{-H}_{\text{out}}$), 9.14 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, $\beta\text{-H}_{\text{out}}$), 9.42 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, $\beta\text{-H}_{\text{out}}$), 9.45 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, $\beta\text{-H}_{\text{out}}$) ppm.

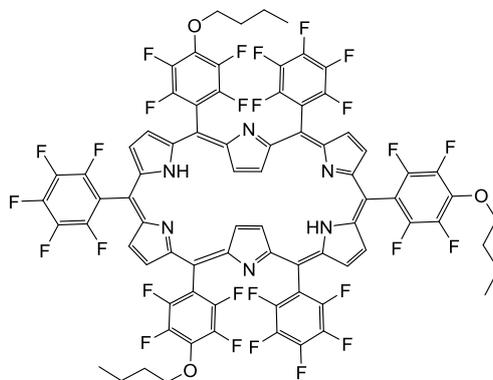
$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 62.08 (CH_2), 77.37 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.96 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 106.39 (C_{meso}), 106.79 (C_{meso}), 113.74 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.0 Hz, C_{ipso}), 116.90 (C_{meso}), 118.26 (C_{meso}), 117.41 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 17.6 Hz, C_{ipso}), 117.95 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 17.3 Hz, C_{ipso}), 122.81 ($\beta\text{-C}_{\text{in}}$), 123.07 ($\beta\text{-C}_{\text{in}}$), 132.16 ($\beta\text{-C}_{\text{out}}$), 132.72 ($\beta\text{-C}_{\text{out}}$), 134.76 ($\beta\text{-C}_{\text{out}}$), 135.11 ($\beta\text{-C}_{\text{out}}$), 136.89 (Ar- C_{para}), 138.34 (Ar- C_{para}), 141.60 (dt, $J_{\text{C-F}}$ = 33.9, 16.6 Hz, Ar- C_{meta}), 146.38 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 247.1, 60.9 Hz, Ar- C_{ortho}), 149.08 ($\alpha\text{-C}$), 149.54 ($\alpha\text{-C}$), 149.90 ($\alpha\text{-C}$), 156.30 ($\alpha\text{-C}$), 156.52 ($\alpha\text{-C}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -163.00 – -162.70 (m, 4 F, Ar- F_{meta}), -160.45 – -160.25 (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -156.95 – -156.75 (m, 4 F, Ar- F_{meta}), -154.63 (m_{c} , J = 22.8, 7.9 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -152.45 (m_{c} , J = 20.8 Hz, 2 F, Ar- F_{para}), -149.95 (m_{c} , J = 20.8 Hz, 1 F, Ar- F_{para}), -138.35 – -138.21 (m, 4 F, Ar- F_{ortho}), -138.20 – -138.07 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}), -136.90 – -136.70 (m, 4 F, Ar- F_{ortho}), -136.30 – -136.15 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{25}\text{F}_{27}\text{N}_6\text{O}_3$ [$\text{M}-2\text{H}$] $^{2-}$ 1570.1557, gef. 1570.1489; m/z ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{27}\text{F}_{25}\text{N}_6\text{O}_3$ [$\text{M}-2\text{HF}$] 1534.1745, gef. 1534.1300.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 567 (4.96), 723 (4.38) nm.

5,15,25-Tris[4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20,30-tris(pentafluorphenyl)hexaphyrin (43b)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **42** (1.83 mg, 5.00 mmol) in DCM (50 mL) gelöst, mit PFP-Alehyd (0.6 mL, 5.0 mmol) und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (2.5 M, 0.18 mL, 5.0 mmol) versetzt und unter Lichtausschluss für 2 h bei 0 °C gerührt. DDQ (2.27 g, 10.0 mmol, 2 Äq.) wurde zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von TEA (0.41 mL) wurde 15 min gerührt und anschließend über Aluminiumoxid (DCM) filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:2) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ergab das A_2B_2 -Porphyrin, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von violetten Kristallen in 6% Ausbeute (160 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem gewünschten Produkt, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von schwarz-goldenen Kristallen in 15% Ausbeute (400 mg) erhalten wurde.

5,15,25-Tris[4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20,30-tris(pentafluorphenyl)hexaphyrin (43b):

Schmelzpunkt: 160-163 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.46 (s, 4 H, β-H_{in}), -2.08 (br s, 2 H, NH), 1.12-1.20 (m, 9 H, CH₃), 1.70-1.83 (m, 6 H, CH₂), 2.01-2.13 (m, 6 H, CH₂), 4.66 (q, *J* = 6.4 Hz, OCH₂), 9.08 (d, *J* = 4.9 Hz, 2 H, β-H_{out}), 9.15 (d, *J* = 4.6 Hz, 2 H, β-H_{out}), 9.42 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, β-H_{out}), 9.47 (d, *J* = 4.8 Hz, 2 H, β-H_{out}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.21 (CH₃), 19.48 (CH₂), 32.67 (CH₂), 76.01 (OCH₂), 122.66 (β-C_{in}), 123.17 (β-C_{in}), 132.13 (β-C_{out}), 132.01 (β-C_{out}), 134.48 (β-C_{out}), 135.16 (β-C_{out}), 150.37 (α-C), 156.7 (α-C), 156.99 (α-C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -162.95 (m_c, *J* = 21.3 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -160.57 – -160.35 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -158.43 – -158.31 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -156.34 (m_c, *J* = 23.3, 7.3 Hz, Ar-F_{meta}), -153.53 (m_c, *J* = 20.8 Hz, Ar-F_{para}), -150.07 (m_c, *J* = 21.2 Hz, Ar-F_{para}), -139.06 – -139.88 (m, 4 F, Ar-F_{ortho}), -138.79 (m_c, *J* = 22.1, 7.5 Hz, Ar-F_{ortho}), -136.70 (m_c, *J* = 16.1, 7.4 Hz, Ar-F_{ortho}), -136.18 (m_c, *J* = 23.6, 6.7 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₇₈H₄₄F₂₇N₆O₃⁺ [M-H]⁺ 1625.3044, gef. 1625.3041.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 416 (5.34), 600 (4.53), 730 (4.23), 766 (3.99) nm.

5,15-Bis[4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin (A₂B₂-Porphyrin):

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.88 (br s, 2 H, NH), 1.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, CH₃), 1.71 (dq, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 4 H, CH₂), 2.02 (dt, *J* = 14.5, 6.6 Hz, 4 H, CH₂), 4.62 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, OCH₂), 8.91 (d, *J* = 4.6 Hz, 4 H, β-H), 8.98 (d, *J* = 4.5 Hz, 4 H, β-H) ppm.

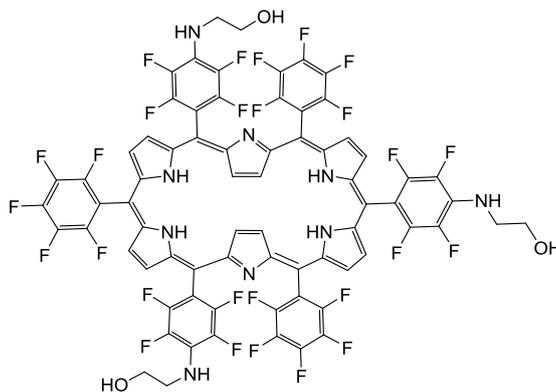
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.91 (CH₃), 19.07 (CH₂), 32.24 (CH₂), 75.56 (OCH₂), 103.33 (C_{meso}), 104.97 (C_{meso}), 113.45 (t, *J*_{C-F} = 19.6 Hz, C_{ipso}), 115.81 (t, *J*_{C-F} = 18.1 Hz, C_{ipso}), 130.88 (β-C), 141.06 (d, *J*_{C-F} = 244.6 Hz, Ar-C_{meta}), 146.77 (d, *J*_{C-F} = 223.7 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.60 – -161.24 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -157.09 (m_c, *J* = 22.8, 7.8 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -151.43 (m_c, *J* = 21.1 Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -138.86 (m_c, *J* = 22.5, 8.0 Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -136.36 (m_c, *J* = 23.4, 7.0 Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{52}H_{29}F_{18}N_4O_2^+$ $[M+H]^+$ 1083.1998, gef. 1083.1870.

UV/Vis (DCM): λ_{max} $[\log \epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$ = 416 (5.41), 506 (4.61), 583 (4.30) nm.

5,15,25-Tris[4-(*N*-2-hydroxyethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-10,20,30-tris(pentafluorophenyl)hexaphyrin (44**)**



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **30e** (2.00 g, 5.66 mmol) in DCM (28 mL) gelöst, mit PFP-Alehyd (0.67 mL, 5.6 mmol) und $BF_3\cdot OEt_2$ (2.5 M, 0.21 mL, 5.60 mmol) versetzt und unter Lichtausschluss für 2 h bei 0 °C gerührt. DDQ (2.56 g, 11.3 mmol, 2 Äq.) wurde zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von TEA (0.46 mL) wurde 30 min gerührt und anschließend über Aluminiumoxid (DCM) filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 9:1) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ergab das A_2B_2 -Porphyrin **32b**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von violetten Kristallen in 6% Ausbeute (157 mg) erhalten wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem gewünschten Produkt **44**, welches nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form schwarz-goldener Kristalle in 4% Ausbeute (100 mg) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 168-170 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.56 (s, 4 H, β - H_{in}), 3.53-3.60 (m, 6 H, CH_2OH), 3.77-3.82 (m, 6 H, CH_2NH), 4.46 (br s, 4 H, NH_{Pyrrol}), 4.60 (br s, 3 H, NH), 7.69 (d, J = 4.7 Hz, 2 H, β - H_{out}), 7.81 (br s, 4 H, β - H_{out}), 7.91 (d, J = 4.6 Hz, β - H_{out}) ppm.

^{13}C -NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ = 47.34 (CH_2OH), 61.56 (CH_2OH), 61.91 (CH_2NH), 95.58 (C_{meso}), 97.77 (C_{meso}), 98.69 (C_{meso}), 102.21 (C_{meso}), 104.65 (t, J = 17.6 Hz, Ar- C_{ipso}), 105.49 (t, J = 17.6 Hz, Ar- C_{ipso}), 113.16 (t, J = 17.3 Hz, Ar- C_{ipso}), 113.65 (t, J = 17.3 Hz, Ar- C_{ipso}), 129.44 (β - C_{out}), 129.57 (β - C_{out}), 128.47 (β - C_{out}), 130.50 (β - C_{out}), 137.19 (d, J_{C-F} = 236.8 Hz, Ar- C_{meta}), 141.71 (d, J_{C-F} = 256.8 Hz, Ar- C_{meta}), 145.41 (d, J_{C-F} = 248.8 Hz, Ar- C_{ortho}), 149.16 (d, J_{C-F} = 170.0 Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -161.70 - -161.50$ (m, 2 F, Ar-F_{meta}), $-160.64 - -160.86$ (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -156.69 (m_c, $J = 18.3$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -159.50 (m_c, $J = 17.1$ Hz, 4 F, Ar-F_{meta}), -153.29 (m_c, $J = 20.8$ Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -151.83 (m_c, $J = 20.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -141.16 (m_c, $J = 17.0$ Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -140.84 (m_c, $J = 17.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -137.41 (m_c, $J = 19.2$ Hz, 4 F, Ar-F_{ortho}), -137.12 (m_c, $J = 18.0$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

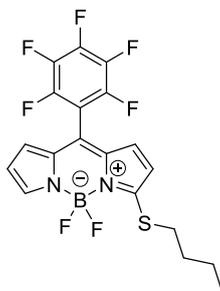
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{33}\text{F}_{27}\text{N}_9\text{O}_3^+ [\text{M}]^+$ 1585.2353, gef. 1585.2258.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 416 (5.54), 600 (5.70), 730 (5.25), 766 (5.20) nm.

4.2. Darstellung von *para*- und *alpha*-substituierten PFP-BODIPYs

4.2.1 Funktionalisierung durch C-C-Kreuzkopplung

3-[(Butyl-1-thio)]-8-pentafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (91a)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-BODIPY **89** (500 mg, 1.39 mmol) in trockenem DMSO (12 mL) gelöst, mit Butanthiol (4.45 mL, 3.77 mg, 41.9 mmol, 30 Äq.) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und zwei Fraktionen wurden isoliert. Die erste blaue Fraktion entspricht dem bis-substituierten Produkt, welches in 8% Ausbeute (57 mg) als blauer Feststoff isoliert wurde. Die zweite Fraktion entspricht dem mono-substituierten Produkt, welches als violetter Feststoff isoliert wurde (270 mg, 44%).

3-[(Butylthio)]-8-pentafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (91a):

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), $1.48-1.56$ (m, 2 H, CH_2), $1.76-1.84$ (m, 2 H, CH_2), 3.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, CH_2), $6.43-6.46$ (m, 1 H, H_{pyrrol}), $6.54-6.57$ (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.79 (d, $J = 4.6$ Hz, 1 H, H_{pyrrol}) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.46$ (CH_3), 21.95 (CH_2), 31.13 (CH_2), 32.62 (CH_2), 117.54 (C_{pyrrol}), 119.04 (C_{pyrrol}), 125.74 (C_{pyrrol}), 131.19 (C_{pyrrol}), 137.29 (CH_{meso}), 138.84 (t, $J_{\text{C-F}} = 14.1$ Hz, Ar-C_{para}),

140.88 (C_{pyrrol}), 142.23 (dd, $J_{C-F} = 258.1$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.75 (d, $J_{C-F} = 246.5$ Hz, Ar-C_{ortho}), 166.17 (Ar-C) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -159.75 - -159.55$ (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -150.13 (t, $J = 20.9$ Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -148.25 (m_C, $J = 29.9$ Hz, 2 F, BF₂), $-136.95 - -136.80$ (m_C, $J = 20.6, 5.3$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₁₉H₁₄BF₇N₂NaS⁺ [M+Na]⁺ 469.0751, gef. 469.0754.

3,5-Bis[(butylthio)]-8-pentafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen] (91b):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7.4$ Hz, 6 H, CH₃), 1.51 (dd, $J = 15.0, 7.4$ Hz, 4 H, CH₂), $1.73-1.81$ (m, 4 H, CH₂), 3.08 (dt, $J = 7.4$ Hz, 4 H, CH₂), 6.40 (d, $J = 4.4$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.57 (d, $J = 4.4$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}) ppm.

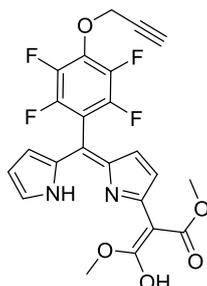
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.63$ (CH₃), 21.98 (CH₂), 31.03 (CH₂), 32.63 (CH₂), 108.55 (t, $J_{C-F} = 16.8$ Hz, Ar-C_{ipso}), 117.16 (C_{pyrrol}), 118.26 (C_{meso}), 127.58 (C_{pyrrol}), 135.47 (α -C), 138.75 (Ar-C_{para}), 142.06 (d, $J_{C-F} = 253.2$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.92 (d, $J_{C-F} = 246.5$ Hz, Ar-C_{ortho}), 159.47 (C_{pyrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -159.97 - -159.81$ (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -150.68 (m_C, $J = 21.0$ Hz, 2 F, Ar-F_{para}), -148.10 (m_C, $J = 31.9$ Hz, 2 F, BF₂), $-137.05 - -136.91$ (m_C, $J = 15.6$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₂₃H₂₂BF₇N₂NaS₂⁺ [M+Na]⁺ 557.1098, gef. 557.1074; m/z ber. für C₂₃H₂₂BF₇KN₂S₂⁺ [M+K]⁺ 573.0837, gef. 573.0833.

4.2.2 Einführung von CH-aciden Nucleophilen

1-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-5-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (96a)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mmol) in DMF (10 mL) gelöst, Na₂CO₃ (1.65 g, 15.2 mmol, 60 Äq.) and Malonsäuredimethylester (0.86 mL, 7.50 mmol, 30 Äq.) wurden zugefügt und die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt

(42 mg, 35%). Das Spektrum zeigt Spuren eines anderen Dipyrrins. Die Ausbeute bezieht sich auf das Gemisch.

Schmelzpunkt: 55-57 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.63 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.80 (s, 3 H, CH_3), 3.83 (s, 3 H, CH_3), 4.95 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2), 6.44-6.47 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.51 (d, J = 5.5 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.67-6.70 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.96-6.98 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.28 (dd, J = 5.5, 1.5 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 8.55 (br s, 1 H, NH), 11.33 (br s, 1 H, OH) ppm.

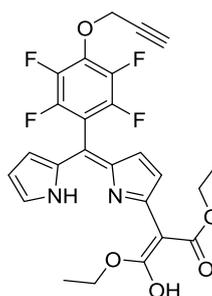
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 51.58 (OCH_3), 51.94 (OCH_3), 61.79 (CH_2), 76.92 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.69 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 90.86 ($\text{C}=\text{COH}$), 104.02 (C_{meso}), 110.73 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 112.45 (C_{Pyrrol}), 113.07 (C_{Pyrrol}), 122.62 (C_{Pyrrol}), 128.20 (C_{Pyrrol}), 131.42 (C_{Pyrrol}), 136.50 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 12.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 138.59 ($\alpha\text{-C}$), 141.68 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 248.5, 17.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 145.38 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 245.0 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 160.99 (C_{Pyrrol}), 167.07 (COH), 169.18 (CO) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -154.38 (m_c , J = 23.3, 8.3 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -139.58 (m_c , J = 21.8, 7.8 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 499.0882, gef. 499.0936.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 485 (4.56) nm.

1-[Bis(ethoxycarbonyl)methyl]-5-[4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (96b)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mmol), Na_2CO_3 (1.65 g, 15.2 mmol, 60 Äq.) und Malonsäurediethylester (1.20 g, 7.50 mmol, 30 Äq.) in DMF (10 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff isoliert (68 mg, 54%). Das Spektrum zeigt Spuren eines anderen Dipyrrins. Die Ausbeute bezieht sich auf das Gemisch.

Schmelzpunkt: 42-46°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.31-1.37 (t, 6 H, CH₃), 2.63 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, C \equiv CH), 4.22-4.36 (m, 4 H, CH₂CH₃), 4.95 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 6.42-6.45 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.49 (d, J = 5.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.65-6.67 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.94-6.97 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.28 (dd, J = 5.6, 1.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 8.46 (br s, 1 H, NH), 11.19 (br s, 1 H, OH) ppm.

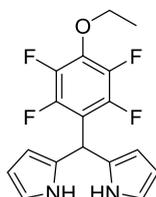
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.25 (CH₃), 14.38 (CH₃), 60.62 (CH₂CH₃), 60.50 (CH₂CH₃), 61.78 (CH₂), 76.93 (C \equiv CH), 77.68 (C \equiv CH), 91.87 (C=COH), 103.25 (C_{meso}), 110.88 (t, J_{C-F} = 18.3 Hz, Ar-C_{ipso}), 112.38 (C_{Pyrrrol}), 113.32 (C_{Pyrrrol}), 122.37 (C_{Pyrrrol}), 128.25 (C_{Pyrrrol}), 131.30 (C_{Pyrrrol}), 159.81 (α -C), 160.42 (C_{Pyrrrol}), 166.79 (C-O), 168.77 (C-OH), 136.42 (t, J_{C-F} = 10.9 Hz, Ar-C_{para}), 138.78 (α -C), 141.67 (dd, J_{C-F} = 250.6, 15.4 Hz, Ar-C_{meta}), 145.37 (d, J_{C-F} = 246.6 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -154.39 (m_c, J = 22.8, 8.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -139.58 (m_c, J = 22.8, 8.6 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₂₅H₂₀F₄N₂NaO₅⁺ [M+Na]⁺ 527.1201, gef. 527.1242.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 480 (4.48) nm.

[4-(Ethoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrran



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrran **27** (3.00 g, 9.61 mmol) in trockenem THF (15 mL) gelöst, mit frisch pulverisierten KOH (5.40 g, 96.1 mmol, 10 Äq.) und Ethanol (8.80 g, 192 mmol, 20 Äq.) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt (2.25 g, 61%) wurde als dunkelbraunes Öl nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 4.29 (q, J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.88 (br s, 1 H, CH_{meso}), 6.02-6.06 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.17 (dd, J = 6.0, 2.8 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.71 (td, J = 2.7, 1.6 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 8.10 (br s, 2 H, NH) ppm.

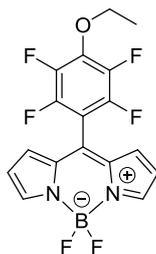
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 15.49 (CH₃), 33.09 (CH_{meso}), 71.05 (t, J_{C-F} = 3.1 Hz, CH₂), 107.57 (C_{Pyrrrol}), 108.59 (C_{Pyrrrol}), 113.96 (t, J_{C-F} = 16.3 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.03 (C_{Pyrrrol}), 127.27 (α -C), 128.92 (α -C), 136.55 (t,

$J_{C-F} = 12.4$ Hz, Ar- C_{para}), 141.61 (dd, $J_{C-F} = 247.6, 16.0$ Hz, Ar- C_{meta}), 145.15 (d, $J_{C-F} = 245.0$ Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (326 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.39$ (m_c , $J = 22.6, 8.0$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -143.30 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M-H}]^+$ 337.0964, gef. 337.1027.

[4-(Ethoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (95b)



Das 4-(Ethoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrran (2.58 g, 7.65 mmol) wurde in DCM (40 mL) gelöst, DDQ (1.74 g, 7.65 mmol) wurde hinzugefügt und 6 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DIPEA (9.1 mL, 6.92 g, 54.0 mmol, 7 Äq.) wurde die Lösung für 15 min gerührt. Anschließend wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (6.8 mL, 7.71 g, 54.0 mmol, 7 Äq.) zugefügt und für weitere 15 min gerührt. Durch die Zugabe von Wasser wurde die Reaktion gestoppt und die organische Phase wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 3:1$) und Umkristallisation ($\text{DCM}/n\text{-Hexan}$) ergab das Produkt in Form von rot-grünen Kristallen (900 mg, 30%).

Schmelzpunkt: 90-95 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.48$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 4.44 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2), 6.54 (d, $J = 4.0$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.83 (d, $J = 3.4$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.94 (br s, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.62$ (CH_3), 71.28 (CH_2), 105.68 (t, $J_{C-F} = 18.2$ Hz, Ar- C_{ipso}), 119.54 (3,7- C_{Pyrrol}), 130.76 (2,8- C_{Pyrrol}), 130.95 (C-O), 135.20 (C_{meso}), 139.74 (d, $J_{C-F} = 81.0$ Hz, Ar- C_{meta}), 142.91 (d, $J_{C-F} = 188.1$ Hz, Ar- C_{ortho}), 145.6 (Ar- C_{para}), 146.17 (1,9- C_{Pyrrol}) ppm.

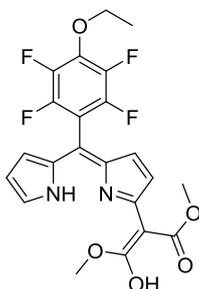
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.40 - -155.25$ (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -144.86 (q, $J = 28.4$ Hz, 2 F, BF_2), $-138.73 - -138.58$ (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 407.0761, gef. 407.0786.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 517 (5.23) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500 \text{ nm}$.

1-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-5-[4-(ethoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (96c)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF (10 mL) gelöst, einige Tropfen Wasser, Na_2CO_3 (1.65 g, 15.6 mmol, 60 Äq.) und Malonsäuredimethylester (0.9 mL, 15.6 mmol, 30 Äq.) wurden zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde in Form von rot-grünen Kristallen (38 mg, 31%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) erhalten.

Schmelzpunkt: 62-65 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.46$ (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, OCH_2CH_3), 3.79 (s, 3 H, OCH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 4.38 (q, $J = 2 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 6.44-6.48 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.52 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.69-6.73 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.95-6.98 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.28 (dd, $J = 5.5, 1.5 \text{ Hz}$, H_{Pyrrol}), 8.43 (br s, 1 H, NH), 11.35 (s, 1 H, OH) ppm.

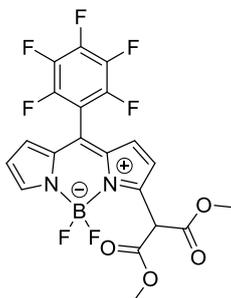
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.6$ (OCH_2CH_3), 51.62 (OCH_3), 51.92 (OCH_3), 71.18 (OCH_2CH_3), 90.66 (C=COH), 104.36 (C_{meso}), 109.13 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.2 \text{ Hz}$, C_{ipso}), 111.42 ($\alpha\text{-C}$), 112.54 (C_{Pyrrol}), 113.06 (C_{Pyrrol}), 122.50 (C_{Pyrrol}), 127.92 (C_{Pyrrol}), 131.53 (C_{Pyrrol}), 138.56 (C_{para}), 141.25 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.3, 14.9 \text{ Hz}$, Ar- C_{meta}), 145.41 (d, $J_{\text{C-F}} = 248.4 \text{ Hz}$, Ar- C_{ortho}), 159.80 ($\alpha\text{-C}$), 161.04 (C_{Pyrrol}), 167.10 (CO), 169.24 (C-OH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.91$ (m_{C} , $J = 22.3, 8.0 \text{ Hz}$, Ar- F_{meta}), -140.09 (m_{C} , $J = 22.3, 7.9 \text{ Hz}$, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 489.1044, gef. 489.1114.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 483 (4.58) nm.

3-[Bis(methoxycarbonylmethyl)-8-(pentafluorophenyl)]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100a)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **90** (100 mg, 0.27 mmol), Na₂CO₃ (57 mg, 0.54 mmol, 2 Äq.) und Malonsäuredimethylester (0.03 mL, 0.29 mmol, 1.1 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ergab nach Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) das mono-substituierte Produkt (37 mg, 28%). Die zweite Fraktion ergab nach Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) das bis-substituierte Produkt (10 mg, 6%).

3-[Bis(methoxycarbonylmethyl)-8-(pentafluorophenyl)]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100a):

Schmelzpunkt: 142-143 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.82-3.85 (m, 6 H, OCH₃), 5.48-5.49 (s, 1 H, CH), 6.57 (d, *J* = 4.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.75 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.77-6.82 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.92-7.94 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 51.99 (CH), 53.57 (CH₃), 107.87 (t, *J*_{C-F} = 18.5 Hz, Ar-C_{ipso}), 120.02 (C_{Pyrrrol}), 121.12 (C_{Pyrrrol}), 130.68 (C_{Pyrrrol}), 134.94 (C_{meso}), 134.74 (α-C), 137.88 (d, *J*_{C-F} = 257.3 Hz, Ar-C_{meta}), 144.61 (d, *J*_{C-F} = 255.1 Hz, Ar-C_{ortho}), 146.48 (C_{Pyrrrol}), 153.52 (CO), 166.27 (C_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -159.10 – -158.95 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.89 (m_C, *J* = 20.9 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -143.28 – -142.95 (m_C, *J* = 30.3 Hz, 2 F, BF₂), -136.36 – -136.28 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₀H₁₂BF₇N₂NaO₄⁺ [M+Na]⁺ 511.0671, gef. 511.0686.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.73), 525 (5.28) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 541 nm bei λ_{Anregung} = 515 nm.

Kristalldaten: $C_{20}H_{12}BF_7N_2O_4$, $M_r = 488.13$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.2329(5) \text{ \AA}$, $b = 9.7622(5) \text{ \AA}$, $c = 12.9761(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.3170(10)^\circ$, $\beta = 88.911(2)^\circ$, $\gamma = 77.909(2)^\circ$, $V = 964.73(9) \text{ \AA}^3$, $T = 100 \text{ K}$, $Z = 2$, $Z' = 1$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.160$, 30501 gemessene Reflektionen, 3506 unique ($R_{\text{int}} = 0.0455$), welches in allen Berechnungen verwendet wurde. Der finale wR_2 Wert beträgt 0.1920 (alle Daten), und R_1 ist 0.0558 [$> 2\sigma(I)$]. CCDC 1532997 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten. Diese Daten können unentgeltlich aus der *Cambridge Crystallographic Data Centre* entnommen werden. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge am Trinity College in Dublin.

3,5-Bis[(methoxycarbonyl)methyl]-8-(pentafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100a')

Schmelzpunkt: 53-55 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 12 H, CH_3), 5.47 (s, 2 H, CH), 6.75 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.77 (d, $J = 4.4 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): $\delta = 51.84$ (CH), 53.44 (CH_3), 107.89 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.3 \text{ Hz}$, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 121.25 (C_{Pyrrol}), 128.60 (C_{Pyrrol}), 130.16 (C_{Pyrrol}), 134.59 (C_{Pyrrol}), 137.77 (d, $J_{\text{C-F}} = 256.5 \text{ Hz}$, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.52 (d, $J_{\text{C-F}} = 261.3 \text{ Hz}$, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 153.15 (CO), 166.53 (C_{Pyrrol}) ppm.

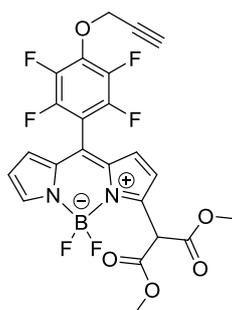
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.10 - -158.90$ (m, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -148.74 (m_c , $J = 20.7 \text{ Hz}$, 1 F, $\text{Ar-F}_{\text{para}}$), $-141.05 - -140.60$ (m_c , $J = 33.4 \text{ Hz}$, 2 F, BF_2), -136.16 (m_c , $J = 17.3 \text{ Hz}$, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{25}H_{18}BF_7N_2NaO_8^+ [M+Na]^+$ 641.0937, gef. 641.0954.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 500 (4.23), 531 (4.54) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 547$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 510$ nm.

3-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100b)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mmol) in DMF (5 mL) gelöst, mit Na₂CO₃ (53 mg, 0.5 mmol, 2 Äq.) und Malonsäuredimethylester (0.03 mL, 0.27 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (40 mg, 31%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Schmelzpunkt: 40-42 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.65 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 3.82 (s, 6 H, CH₃), 5.01 (d, *J* = 2.4 Hz, CH₂), 5.48 (s, 1 H, CH), 6.56 (d, *J* = 3.10 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.72 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.82 (t, *J* = 4.8 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.91 (s, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 51.97 (CH), 53.35 (OCH₃), 61.81 (CH₂), 77.96 (C≡CH), 76.62 (C≡CH), 107.07 (t, *J*_{C-F} = 18.0 Hz, Ar-C_{ipso}), 119.81 (C_{Pyrrrol}), 120.82 (C_{Pyrrrol}), 130.57 (C_{Pyrrrol}), 137.56 (Ar-C_{para}), 141.63 (d, *J*_{C-F} = 252.0 Hz, Ar-C_{meta}), 144.67 (d, *J*_{C-F} = 246.1 Hz, Ar-C_{ortho}), 146.01 (C_{Pyrrrol}), 153.08 (C_{Pyrrrol}), 166.37 (CO) ppm.

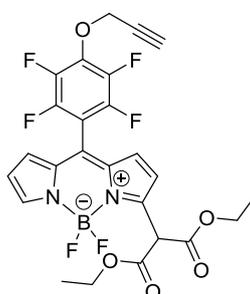
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -153.59 (m_C, *J* = 19.5, 5.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.32 – -142.99 (m, 2 F, BF₂), -138.10 – -137.95 (m_C, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₃H₁₅BF₆N₂NaO₅⁺ [M+Na]⁺ 547.0870, gef. 547.0905.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.65), 523 (4.98) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 541 nm bei λ_{Anregung} = 503 nm.

3-(Bis(ethoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100c)



Methode A: Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mmol), Na₂CO₃ (53 mg, 0.50 mmol, 2 Äq.) und Malonsäurediethylester (0.04 mL, 0.27 mmol, 1.1 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser

gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das mono-substituierte Produkt wurde als rotes Öl (80 mg, 58%) isoliert.

Methode B: Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mL) in DMF (5 mL) gelöst und mit Malonsäurediethylester (0.04 mL, 44 mg, 0.27 mmol, 1.1 Äq.) und Na₂CO₃ (53 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 20 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ergab das mono-substituierte BODIPY **100c** (7 mg, 5%) und das zweite Produkt ergab das bis-substituierte BODIPY **100c'** (40 mg, 23%).

3-(Bis(ethoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100c)

Schmelzpunkt: 49-52 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 2.66 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 4.29 (q, *J* = 6.9 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 5.02 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 5.45 (s, 1 H, CH), 6.56 (dd, *J* = 4.1, 1.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.74 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.82 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.84 (d, *J* = 4.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.92 (s, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

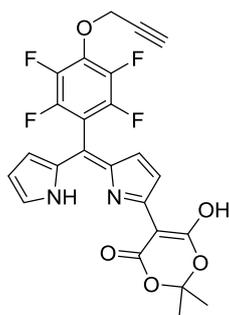
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.98 (CH₂CH₃), 62.51 (CH₂CH₃), 61.76 (t, *J*_{C-F} = 4.0 Hz, CH₂), 52.43 (CH), 76.67 (C≡CH), 77.85 (C≡CH), 107.01 (t, *J*_{C-F} = 18.2 Hz, C_{ipso}), 119.43 (C_{Pyrrrol}), 120.98 (C_{Pyrrrol}), 129.93 (α-C), 130.17 (C_{Pyrrrol}), 130.85 (C_{Pyrrrol}), 134.61 (C_{meso}), 137.47 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 144.46 (dd, *J*_{C-F} = 252.0, 14.2 Hz, Ar-C_{meta}), 144.57 (d, *J*_{C-F} = 251.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.63 (α-C), 153.77 (C_{Pyrrrol}), 165.76 (CO) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -153.73 – -153.57 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.25 – -142.95 (m, 2 F, BF₂), -138.10 – -137.95 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₅H₁₉BF₆N₂NaO₅⁺ [M+Na]⁺ 575.1183, gef. 575.1230.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.79), 524 (5.11) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 541 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

3,5-Bis[bis(ethoxycarbonylmethyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100c`)**Schmelzpunkt:** 50-52 °C.**¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 12 H, CH₃), 2.65 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, CH), 4.21-4.33 (m, 8 H, CH₂CH₃), 5.01 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 5.43 (s, 1 H, CHCO), 6.71-6.73 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.77-6.80 (m, 2 H, H_{pyrrol}) ppm.**¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃):** δ = 14.08 (CH₃), 52.46 (CHCO), 61.83 (CH₂), 62.67 (CH₂CH₃), 76.65 (C≡CH), 77.91 (C≡CH), 106.97 (C_{meso}), 121.06 (C_{pyrrol}), 129.58 (C_{pyrrol}), 130.43 (C_{pyrrol}), 134.71 (C_{pyrrol}), 153.29 (CO), 165.83 (C_{pyrrol}) ppm.**¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃):** δ = -153.63 (m_c, *J* = 20.3, 14.4 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -141.09 – -140.69 (m, 2 F, BF₂), -137.85 (m_c, *J* = 20.9, 14.9 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* ber. für C₃₂H₂₉BF₆N₂NaO₉⁺ [M+Na]⁺ 733.1763, gef. 733.1837.**UV/Vis (DCM):** λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.48), 531 (4.87) nm.**Fluoreszenz (DCM):** λ_{max} = 547 nm bei λ_{Anregung} = 520 nm.**3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4-hydroxy-6-on-5-yl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100e)**

Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (50 mg, 0.12 mmol), DIPEA (0.02 mL, 0.25 mmol, 2 Äq.) und Meldrum's Säure (39 mg, 0.27 mmol, 1.1. Äq.) in MeCN (2 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/EtOAc = 1:1) ergab das gewünschte Produkt als roten Feststoff (10 mg, 17%).

Schmelzpunkt: 68-71 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.74 (s, 6 H, CH_3), 2.66 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.00 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2), 6.50-6.54 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.73 (d, J = 5.2 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.83-6.86 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.75 (dd, J = 5.4, 1.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 8.89 (br s, 1 H, NH), 11.87 (br s, 1 H, OH) ppm.

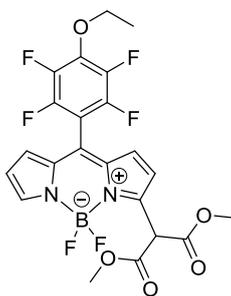
$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 26.80 (CH_3), 60.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 61.77 (CH_2), 76.73 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.77 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 109.87 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 17.8 Hz, Ar- C_{ipso}), 113.67 (C_{Pyrrol}), 116.57 (C_{Pyrrol}), 125.61 (C_{Pyrrol}), 127.87 (C_{Pyrrol}), 133.32 (C_{Pyrrol}), 136.87 (C_{meso}), 137.13 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 12.0 Hz, Ar- C_{para}), 141.57 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 251.2, 14.8 Hz, Ar- C_{meta}), 145.15 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 249.9 Hz, Ar- C_{ortho}), 162.45 (C_{Pyrrol}), 162.72 (COH), 166.41 (CO) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3): δ = -153.76 (dd, J = 20.6, 7.0 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -139.31 (dd, J = 20.9, 6.9 Hz, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 511.0888, gef. 511.0892.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 504 (4.68) nm.

3-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(eth-1-oxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100f)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF gelöst (3 mL) und mit Na_2CO_3 (55 mg, 0.52 mmol, 2 Äq.) und Malonsäuredimethylester (0.03 mL, 0.28 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan}$ = 2:1) und das gewünschte Produkt wurde in Form von roten Kristallen erhalten (83 mg, 62%).

Schmelzpunkt: 32-35 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.49 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, CH_3), 3.82 (s, 6 H, CH_3), 4.45 (q, J = 7.0 Hz, 2 H, CH_2), 5.47 (s, 1 H, CH), 6.54 (dd, J = 4.1, 1.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.71 (d, J = 4.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.83 (t, J = 5.0 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.90 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.66$ (CH_3), 51.97 (CH), 53.51 (CH_3), 71.23 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.6$ Hz, CH_2), 105.45 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.2$ Hz, Ar- C_{ipso}), 119.69 (C_{Pyrrol}), 120.75 (C_{Pyrrol}), 130.67 (C_{Pyrrol}), 130.95 (C_{Pyrrol}), 131.43 ($\alpha\text{-C}$), 135.11 (C_{meso}), 139.47 (C_{para}), 141.05 (dd, $J_{\text{C-F}} = 250.0, 14.5$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.63 (d, $J_{\text{C-F}} = 242.2$ Hz, Ar- C_{ortho}), 152.81 (CO), 166.37 (C_{Pyrrol}) ppm.

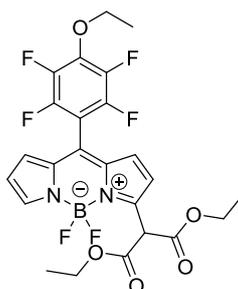
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.32$ (m_{C} , $J = 14.7$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), $-143.35 - -143.05$ (m_{C} , $J = 30.5$ Hz, 2 F, BF_2), -138.56 (m_{C} , $J = 15.8$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}_5^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 537.1027, gef. 537.1045.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 500 (4.47), 522 (4.78) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 539$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 503$ nm.

3-(Bis(ethoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-ethoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100g)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol), Na_2CO_3 (55 mg, 0.52 mmol, 2 Äq.) und Malonsäurediethylester (0.04 mL, 0.28 mmol, 1.1 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das gewünschte Produkt wurde als rot-grüner Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 3:1$) in 66% Ausbeute (93 mg) erhalten.

Schmelzpunkt: 67-70 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_3), 1.48 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 4.28 (q, $J = 7.0$ Hz, 4 H, CH_2), 4.45 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 5.43 (s, 1 H, CH), 6.54 (dd, $J = 4.3, 1.5$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.72 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.81 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.84 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.88-7.98 (m, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.98$ (OCH_2CH_3), 15.61 (CH_3), 62.62 (CH_2), 52.46 (CH), 71.23 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.5$ Hz, CH_2), 105.57 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.3$ Hz, Ar- C_{ipso}), 119.55 (C_{Pyrrol}), 120.81 (C_{Pyrrol}), 130.33 (C_{Pyrrol}), 130.98

(C_{Pyrrrol}), 134.87 (C_{meso}), 135.21 (α-C), 139.79 (dd, $J = 77.6, 13.1$ Hz, Ar-C_{meta}), 142.87 (dd, $J_{C-F} = 200.2, 13.6$ Hz, Ar-C_{ortho}), 145.68 (C_{Pyrrrol}), 153.41 (CO), 165.91 (C_{Pyrrrol}) ppm.

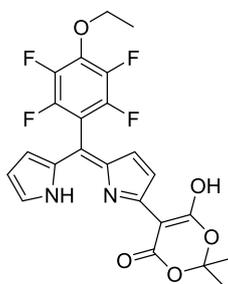
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -155.36$ (m_C, $J = 19.2, 5.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), $-143.32 - -143.02$ (m_C, $J = 33.4$ Hz, 2 F, BF₂), -138.55 (m_C, $J = 19.3, 5.6$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₂₄H₂₁BF₆N₂NaO₅⁺ [M+Na]⁺ 565.1340, gef. 565.1320.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.47), 523 (4.80) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 539$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 510$ nm.

3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4-hydroxy-6-on-5-yl)-[2,3,5,6-tetrafluor-4-ethoxyphenyl]-dipyrran (100i)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol) in MeCN (3 mL) gelöst und mit Meldrum's Säure (40 mg, 0.28 mmol, 1.1 Äq.) sowie DIPEA (0.04 mL, 0.52 mmol, 2 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (12 mg, 10%) isoliert.

Schmelzpunkt: 57-60°C.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃), 1.76 (s, 6 H, CH₃), 4.45 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH₂), 6.51-6.53 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.76 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.86-6.98 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.10-7.13 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.76 (dd, $J = 5.4, 1.1$ Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 8.77 (s, 1 H, NH), 11.87 (s, 1 H, OH) ppm.

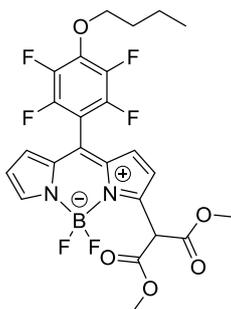
¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.08$ (CH₃), 26.84 (CH₃), 29.70 (CH₂), 71.18 (C(CH₃)₂), 107.89 (t, $J_{C-F} = 17.9$ Hz, Ar-C_{ipso}), 113.63 (C_{Pyrrrol}), 116.40 (C_{Pyrrrol}), 125.15 (C_{Pyrrrol}), 133.41 (C_{Pyrrrol}), 127.03 (C_{Pyrrrol}), 137.05 (C_{meso}), 139.08 (t, $J_{C-F} = 11.7$ Hz, Ar-C_{para}), 141.13 (dd, $J_{C-F} = 249.8, 14.8$ Hz, Ar-C_{meta}), 145.19 (d, $J_{C-F} = 249.6$ Hz, Ar-C_{ortho}), 162.47 (COH), 162.70 (CO), 166.39 (C_{Pyrrrol}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.36$ (dd, $J = 20.7, 6.9$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -139.81 (dd, $J = 20.6, 6.8$ Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 501.1044, gef. 501.1014.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 500 (0.59) nm.

3-(Bis(methoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-butoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100j)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (200 mg, 0.48 mmol), Na_2CO_3 (103 mg, 0.97 mmol, 2 Äq.) und Malonsäuredimethylester (81 μL , 71 mg, 0.53 mmol, 1.1 Äq.) in DMF gelöst (6 mL) und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/\text{EtOAc} = 99:1$) ergab das gewünschte Produkt als rot-grünes Öl (180 mg, 69%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.48-1.58 (m, 2 H, CH_2), 1.76-1.87 (m, 2 H, CH_2), 3.81 (s, 6 H, CH_3), 4.37 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2), 5.47 (br s, 1 H, CH), 6.54 (dd, $J = 4.0, 1.3$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.71 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.83 (t, $J = 5.1$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.90 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.78$ (CH_3), 18.81 (CH_2), 32.05 (CH_2), 51.96 (CH), 75.34 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.6$ Hz, CH_2), 105.37 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.2$ Hz, Ar-C_{ipso}), 119.73 (C_{Pyrrol}), 120.68 (C_{Pyrrol}), 130.63 (C_{Pyrrol}), 130.99 (C_{Pyrrol}), 135.07 (C_{meso}), 135.11 ($\alpha\text{-C}$), 139.87 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.6$ Hz, Ar-C_{para}), 141.03 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.9, 14.5$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.67 (d, $J = 255.6$ Hz, Ar-C_{ortho}), 145.91 (C_{Pyrrol}), 152.87 (CO), 166.33 (C_{Pyrrol}) ppm.

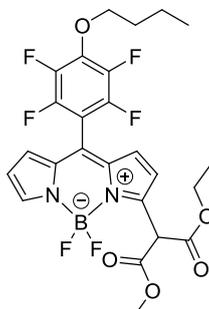
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.34$ (m_{C} , $J = 14.8$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), 143.17 (m_{C} , $J = 30.7$ Hz, 2 F, BF_2), 138.63 (m_{C} , $J = 15.6$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 565.1340, gef. 565.1355.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 500 (4.73), 523 (5.06) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 539 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500 \text{ nm}$.

3-(Bis(ethoxycarbonylmethyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-butoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100k)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (150 mg, 0.36 mmol) in DMF (5 mL) gelöst und mit Na_2CO_3 (77 mg, 0.72 mmol, 2 Äq.) sowie Malonsäurediethylester (67 μL , 64 mg, 0.40 mmol, 1.1 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/EtOAc = 99:1) und das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl in 44% Ausbeute (90 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.00$ (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.28 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H, CH_2CH_3), 1.50-1.62 (m, 2 H, CH_2), 1.77-1.89 (m, 2 H, CH_2), 4.27 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4 H, CH_2CH_3), 4.43 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2), 5.36 (s, 1 H, CH), 6.72 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.75 (d, $J = 4.4 \text{ Hz}$, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.24 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Pyrrol}), 8.10 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

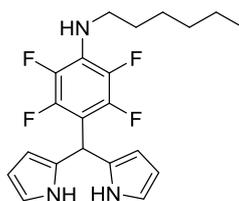
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 13.05$ (CH_3), 13.47 (CH_3), 18.66 (CH_2), 31.81 (CH_2), 52.57 (CH), 62.23 (CH_2CH_3), 75.37 (CH_2), 105.45 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.7 \text{ Hz}$, Ar- C_{ipso}), 120.07 (C_{Pyrrol}), 120.71 (C_{Pyrrol}), 131.27 (C_{Pyrrol}), 131.43 (C_{Pyrrol}), 135.17 (C_{meso}), 139.73 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.1 \text{ Hz}$, Ar- C_{para}), 141.51 (dd, $J_{\text{C-F}} = 247.1, 14.7 \text{ Hz}$, Ar- C_{meta}), 144.91 (d, $J_{\text{C-F}} = 238.8$, Ar- C_{ortho}), 146.57 (C_{Pyrrol}), 153.53 (CO), 165.42 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -157.36$ (m_{C} , $J = 14.1 \text{ Hz}$, 2 F, Ar- F_{meta}), $-143.20 - -142.80$ (m_{C} , $J = 30.5 \text{ Hz}$, 2 F, BF_2), -142.10 (m_{C} , $J = 14.0 \text{ Hz}$, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 593.1653, gef. 593.1651; m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BF}_6\text{KN}_2\text{O}_5^+$ [$\text{M}+\text{K}$] $^+$ 609.1392, gef. 609.1389.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 500 (4.46), 523 (4.79) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 538.5 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500 \text{ nm}$.

5-[4-(*N*-Hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrran (189a)

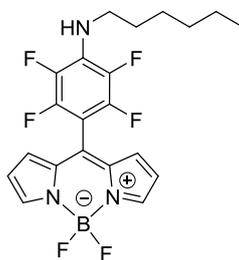
Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrran **27** (500 mg, 1.60 mmol) mit Hexylamin (6.3 mL, 48 mmol, 30 Äq.) in trockenem DMSO (5 mL) gelöst und 24 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) in 91% Ausbeute (570 mg) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H, CH₃), 1.30-1.40 (m, 6 H, CH₂), 1.54-1.63 (m, 2 H, CH₂), 3.37 (dd, *J* = 13.8, 6.8 Hz, 2 H, CH₂), 3.75 (br s, 1 H, NH), 5.79-5.80 (m, 1 H, H_{meso}), 6.00-6.05 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.16 (dd, *J* = 6.0, 2.7 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.69-6.72 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 8.10 (br s, 2 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.23 (CH₃), 22.67 (CH₂), 26.35 (CH₂), 30.89 (CH₂), 31.53 (CH₂), 32.84 (C_{meso}), 46.07 (CH₂), 107.05 (C_{ipso}), 107.31 (C_{pyrrol}), 108.47 (C_{pyrrol}), 117.76 (C_{pyrrol}), 127.33 (t, *J*_{C-F} = 11.6 Hz, Ar-C_{para}), 129.77 (α-C), 137.71 (dd, *J*_{C-F} = 241.2, 19.3 Hz, Ar-C_{meta}), 145.33 (d, *J*_{C-F} = 241.5 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -159.64 (d, *J* = 15.6 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -144.60 (d, *J* = 13.9 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₁H₂₂F₄N₃ [M-H]⁺ 392.1750, gef. 392.1854.

8-[4-(*N*-Hexyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (99b)

Das Dipyrran **189a** (570 mg, 1.44 mmol) wurde in DCM (5 mL) gelöst, mit DDQ (326 mg, 1.44 mmol) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DIPEA (1.67 mL, 10.1 mmol, 7 Äq.) wurde 15 min gerührt und die Reaktionslösung mit BF₃·OEt₂ (1.92 mL, 15.8 mmol, 11 Äq.) versetzt. Nach 15 min wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt und die organische Phase mit Wasser

mehrere Male gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt in Form von roten Kristallen (306 mg, 48%).

Schmelzpunkt: 62-63 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90-0.96 (m, 3 H, CH₃), 1.30-1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.60-1.62 (m, 2 H, CH₂), 3.45-3.55 (m, 2 H, CH₂), 4.15 (br s, 1 H, NH), 6.52-6.56 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.89-6.93 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.90-7.96 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃), 22.64 (CH₂), 26.38 (CH₂), 30.92 (CH₂), 31.52 (CH₂), 45.73 (t, *J*_{C-F} = 4.2 Hz, NHCH₂), 98.61 (t, *J*_{C-F} = 18.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 119.08 (C_{Pyrrrol}), 130.40 (t, *J*_{C-F} = 11.0 Hz, Ar-C_{para}), 130.88 (C_{Pyrrrol}), 132.49 (C_{meso}), 135.50 (α-C), 136.82 (dd, *J*_{C-F} = 238.3, 18.2 Hz, Ar-C_{meta}), 144.80 (d, *J*_{C-F} = 248.7 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.29 (C_{Pyrrrol}) ppm.

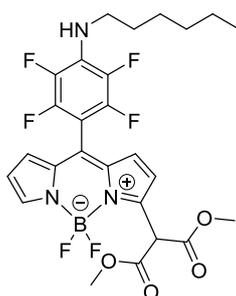
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): -159.89 (d, *J* = 16.8 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -145.10 – -144.80 (m_C, *J* = 28.6 Hz, 2 F, BF₂), -139.75 (d, *J* = 15.4 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₁H₁₉BF₆N₃ [M-H]⁺: 438.1576, gef. 438.1427.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 495 (4.49), 515 (4.74) nm.

Fluoreszenz: λ_{max} = 531 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

3-(Bis(methoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-hexyl-1-amino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100i)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (100 mg, 0.23 mmol), Na₂CO₃ (48 mg, 0.46 mmol, 2 Äq.) und Malonsäuredimethylester (31 mg, 0.03 mL, 0.24 mmol, 1.1 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (50 mg, 38%) isoliert.

Schmelzpunkt: 75-77 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (m, 3 H, CH₃), 1.32-1.36 (m, 4 H, CH₂), 1.39-1.44 (m, 2 H, CH₂), 1.63-1.70 (m, 2 H, CH₂), 3.48-3.54 (m, 2 H, CH₂), 3.81 (s, 6 H, CH₃), 4.16 (br s, 1 H, NH), 5.49 (s, 1 H, CH), 6.53 (d, *J* = 4.2, Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.69 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.88 (t, *J* = 5.0 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.86-7.87 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.05 (CH₃), 22.67 (CH₂), 26.31 (CH₂), 30.64 (CH₂), 31.59 (CH₂), 45.75 (t, *J*_{C-F} = 4.1 Hz, CH₂), 51.97 (CH), 53.45 (CH₃), 98.32 (t, *J*_{C-F} = 18.1 Hz, Ar-C_{ipso}), 119.28 (C_{Pyrrrol}), 120.11 (C_{Pyrrrol}), 130.47 (t, *J*_{C-F} = 10.9 Hz, Ar-C_{para}), 130.73 (C_{Pyrrrol}), 131.7 (C_{Pyrrrol}), 132.21 (C_{meso}), 135.38 (α-C), 135.47 (α-C), 136.71 (dd, *J*_{C-F} = 243.3, 16.5 Hz, Ar-C_{meta}), 144.83 (d, *J*_{C-F} = 243.1 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.19 (C_{Pyrrrol}), 151.87 (CO), 166.26 (C_{Pyrrrol}) ppm.

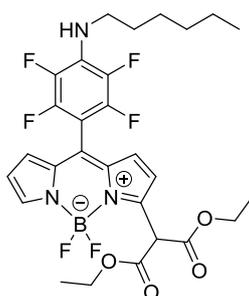
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.94 (m_C, *J* = 14.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -144.42 (m_C, *J* = 29.5 Hz, 2 F, BF₂), -140.71 (m_C, *J* = 14.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₆H₂₆BF₆N₃NaO₄⁺ [M+Na]⁺ 592.1813, gef. 592.1881; *m/z* ber. für C₂₆H₂₆BF₆KN₃O₄⁺ [M+K]⁺ 608.1552, gef. 608.1621.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 503 (4.53), 525 (4.81) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 540 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

3-(Bis(ethoxycarbonyl)methyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-hexyl-1-amino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (100m)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (100 mg, 0.23 mmol) in DMF (3 mL) gelöst und mit Na₂CO₃ (48 mg, 0.46 mmol, 2 Äq.) sowie Malonsäurediethylester (35 µL, 0.24 mmol, 1.1 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (30 mg, 22%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Schmelzpunkt: 80-82 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.30 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 1.32-1.35 (m, 4 H, CH₂), 1.37-1.44 (m, 2 H, CH₂), 1.62-1.69 (m, 2 H, CH₂), 3.50 (m, 2 H, CH₂), 4.17 (br s, 1 H, NH), 4.28 (dd, *J* = 7.1, 1.0 Hz, 4 H, CH₂), 5.44 (s, 1 H, CH), 6.52 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 6.70 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 6.86 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 6.89 (d, *J* = 4.2 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 7.85 (br s, 1 H, H_{pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.06 (CH₃), 14.08 (CH₃), 22.66 (CH₂), 26.40 (CH₂), 30.94 (CH₂), 31.54 (CH₂), 45.73 (t, *J*_{C-F} = 4.0 Hz, CH₂), 52.47 (CH), 62.59 (CH₂), 98.39 (t, *J*_{C-F} = 18.1 Hz, Ar-C_{ipso}), 119.10 (C_{pyrrol}), 120.31 (C_{pyrrol}), 130.37 (Ar-C_{para}), 130.52 (C_{pyrrol}), 131.12 (C_{pyrrol}), 135.22 (C_{meso}), 136.80 (dd, *J*_{C-F} = 243.1, 16.5 Hz, Ar-C_{meta}), 144.84 (C_{pyrrol}), 144.81 (dd, *J*_{C-F} = 252.2, 9.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 152.46 (CO), 166.13 (C_{pyrrol}) ppm.

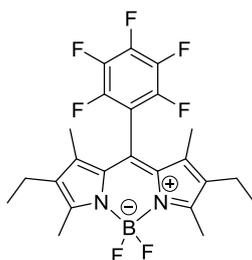
¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -159.86 (dd, *J* = 16.3 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.22 (m_C, *J* = 30.8 Hz, 2 F, BF₂) -139.67 (d, *J* = 15.2 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₈H₃₀BF₆N₃NaO₄⁺ [M+Na]⁺ 620.2126, gef. 620.2173.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.81), 523 (5.13) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 535 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-(pentafluorphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (106)



Das Kryptopyrrol **108** (2.74 mL, 2.50 g, 20.2 mmol, 2 Äq.) und PFP-Aldehyd (1.25 mL, 1.98 g, 10.1 mmol) wurden in DCM gelöst und 10 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von TFA (80 µL, 0.10 mmol) wurde die Lösung 10 min bei RT gerührt. Weitere 5 min wurden nach der Zugabe von DDQ (2.30 g, 10.1 mmol) gerührt. Zuletzt wurde BF₃·OEt₂ (13.8 mL, 111 mmol, 11 Äq.) hinzugegeben, bevor die Reaktion nach 10 min mit der Zugabe von Wasser gestoppt. Die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) ergab zwei Fraktionen. Die

erste Fraktion ergab das gewünschte BODIPY (410 mg, 9%) und die zweite Fraktion ergab das *meso*-unsubstituierte Produkt (220 mg, 7%).

4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-(pentafluorphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (106):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.52 (s, 6 H, CH₃), 2.34 (q, J = 7.6 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 2.55 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -159.83 – -159.67 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -150.98 (t, J = 20.9 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -145.65 (m_C, J = 32.4 Hz, 2 F, BF₂), -139.14 (dd, J = 22.7, 7.9 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₂₃H₂₂BF₇N₂Na⁺ [M+Na]⁺ 493.1656, gef. 493.1659.

4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (109):

Schmelzpunkt: 112-115 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 2.16 (s, 6 H, CH₃), 2.38 (q, J = 4 H, 7.6 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 2.49 (s, 6 H, CH₃), 6.94 (s, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 9.45 (CH₃), 12.60 (CH₃), 14.64 (CH₃), 17.35 (CH₂), 118.64 (CH), 131.69 (C_{Pyrrrol}), 132.49 (C_{Pyrrrol}), 136.71 (C_{Pyrrrol}), 154.73 (C_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -146.24 (m_C, J = 33.5 Hz, 2 F, BF₂) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₁₇H₂₃BF₂N₂Na⁺ [M+Na]⁺ 327.1815, gef. 327.1826; m/z ber. für C₁₇H₂₃BFN₂ [M-F]⁻ 285.1938, gef. 285.1944.

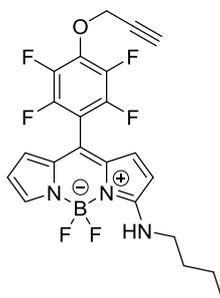
UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 500 (4.39), 532 (4.72) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{\max} = 539 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 500 nm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[188]

4.2.3 Einführung von Aminen

3-(*N*-Butylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113a)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (101 mg, 255 μmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit *n*-Butylamin (1.20 ml, 12.1 mmol, 48 Äq.) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das gewünschte Produkt als roten Feststoff (21 mg, 17%).

Schmelzpunkt: 43-45 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 3 H, CH_3), 1.48 – 1.42 (m, 2 H, CH_2), 1.74 – 1.65 (m, 2 H, CH_2), 2.62 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.44 (q, J = 6.8 Hz, 2 H, CH_2), 4.96 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2), 6.26–6.28 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.32 (dd, J = 3.7, 2.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.47 (d, J = 6.4 Hz, 1 H, NH), 6.82 (d, J = 5.1 Hz, 1H, H_{Pyrrol}), 7.39 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 13.69 (CH_3), 19.80 (CH_2), 32.20 (CH_2), 44.79 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 61.79 (CH_2), 77.66 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 108.48 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.7 Hz, Ar- C_{ipso}), 112.25 (C_{Pyrrol}), 113.79 (C_{Pyrrol}), 118.35 (C_{Pyrrol}), 131.30 (C_{Pyrrol}), 131.46, 134.97 (C_{Pyrrol}), 134.73 (C_{meso}), 136.44 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 13.7 Hz, Ar- C_{para}), 141.59 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 250.1, 15.3 Hz, Ar- C_{meta}), 145.01 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 249.9 Hz, Ar- C_{ortho}), 162.53 (C_{Pyrrol}) ppm.

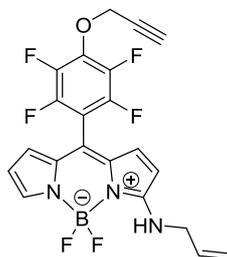
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -154.63 (m_{C} , J = 22.7, 8.0 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.76 (m_{C} , J = 31.1 Hz, 2 F, BF_2), -138.76 (m_{C} , J = 22.3, 7.8 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 488.1339, gef. 488.1415.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.34), 492 (4.35) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 538 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 470 nm.

3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113b)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (102 mg, 247 μmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit Allylamin (0.91 mL, 12.1 mmol, 50 Äq.) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das gewünschte Produkt als roten Feststoff (25 mg, 21%).

Schmelzpunkt: 121-123 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.63 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.06 (t, J = 5.6 Hz, 2 H, NHCH_2), 4.97 (d, J = 2.5 Hz, 2 H, OCH_2), 5.31 (dd, J = 10.3, 0.6 Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.37 (dd, J = 17.1, 0.6 Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.88-5.97 (m, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.24 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.29 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.34 (dd, J = 3.7, 2.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.60 (br s, 1 H, NH), 6.82 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.42 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 46.92 (CH_2), 61.79 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 3.8 Hz, CH_2NH), 76.91 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.68 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 108.37 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.7 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 112.25 (C_{Pyrrol}), 113.98 (C_{Pyrrol}), 118.31 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.86 (C_{Pyrrol}), 131.34 ($\alpha\text{-C}$), 131.92 (C_{Pyrrol}), 132.46 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.63 (C_{Pyrrol}), 134.93 (C_{meso}), 136.48 (t, J = 12.4 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 141.59 (dd, J = 250.1, 15.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.89 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 249.8 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 162.67 (C_{Pyrrol}) ppm.

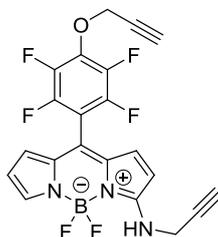
$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3): δ = -154.58 (m_{C} , J = 20.8, 6.8 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -148.67 (m, 2 F, BF_2), -138.76 (m_{C} , J = 16.4, 9.5 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 472.1026, gef. 472,1041.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$] = 480 (4.35), 592 (4.37) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 539 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 480 nm.

3-(*N*-Propynylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen (100c)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 255 μmol) und Propargylamin (0.78 mL, 12.1 mmol, 48 Äq.) in DMF (4 mL) gelöst und 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (21 mg, 19%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) erhalten.

Schmelzpunkt: 196-198 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.41 (t, J = 2.5 Hz, 1 H, CH), 2.63 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, CH), 4.20 (d, J = 2.6 Hz, 2 H, CH_2), 4.97 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2), 6.34-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.36-6.37 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.86 (d, J = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.44 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 34.19 (CH_2), 61.80 (CH_2), 74.24 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 76.89 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.47 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.71 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 111.73 (C_{Pyrrol}), 114.41 (C_{Pyrrol}), 119.98 (C_{Pyrrol}), 132.98 (C_{Pyrrol}), 134.97 (C_{Pyrrol}), 162.09 (C_{Pyrrol}) ppm.

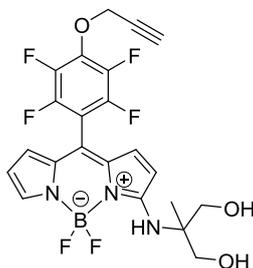
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -154.45 (m_{C} , J = 14.0 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.57 – -148.45 (m, 2 F, BF_2), -138.70 (m_{C} , J = 13.4 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 470.0840, gef. 470.0893.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log(\epsilon/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$] = 480 (4.32), 500 (4.36) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 539 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 460 nm.

3-(*N*-2-amino-2-methyl-1,3-dihydroxypropyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynyloxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113k)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95a** (100 mg, 0.25 mmol) und 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol (788 mg, 7.5 mmol, 30 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/EtOAc = 1:1) und das gewünschte Produkt als grüner Feststoff (20 mg, 16%) isoliert.

Schmelzpunkt: 50-53 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 3 H, CH₃), 2.63 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 3.01 (br s, 2 H, OH), 3.78 (q, *J* = 11.2 Hz, 4 H, CH₂OH), 4.97 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 6.26-6.28 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.30-6.33 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.39 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.79 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.37-7.39 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.45-7.47 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 20.03 (CH₃), 68.17 (CH₂OH), 61.80 (CH₂), 76.90 (C≡CH), 77.68 (C≡CH), 108.34 (t, *J*_{C-F} = 18.5 Hz, Ar-C_{ipso}), 114.02 (C_{Pyrrrol}), 114.37 (C_{Pyrrrol}), 118.72 (C_{Pyrrrol}), 131.34 (α-C), 131.88 (C_{Pyrrrol}), 134.00 (C_{meso}), 134.98 (C_{Pyrrrol}), 141.58 (d, *J*_{C-F} = 256.3 Hz, Ar-C_{meta}), 144.69 (d, *J*_{C-F} = 250.0 Hz, Ar-C_{ortho}), 161.65 (C_{Pyrrrol}) ppm.

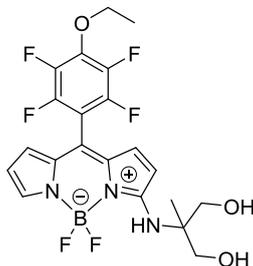
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -154.52 (m_c, *J* = 20.9, 6.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.42 – -148.00 (m, 2 F, BF₂), -138.92 (m_c, *J* = 20.9, 6.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₂H₁₈BF₆N₃NaO₃+ [M+Na]⁺ 520.1238, gef. 520.1256.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 496 (4.64) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 543 nm bei λ_{Anregung} = 480 nm.

3-(*N*-2-Amino-2-methyl-1,3-dihydroxypropyl)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-ethoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen (113I)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit 2-Methyl-2-amino-1,3-propandiol (370 mg, 3.51 mmol, 13 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/EtOAc = 1:1) und das gewünschte Produkt wurde als grüner Feststoff (35 mg, 27%) erhalten.

Schmelzpunkt: 103-105 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (s, 3 H, CH₂CH₃), 1.47 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 3.27 (br s, 2 H, OH), 3.74 (q, *J* = 11.3 Hz, 4 H, CH₂OH), 4.40 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 6.28-6.30 (m, 1 H, H_{pyrrol}), 6.37 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 6.77 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{pyrrol}), 7.34-7.36 (m, 1 H, H_{pyrrol}), 7.40-7.44 (m, 1 H, H_{pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 15.52 (CH₂CH₃), 19.90 (CH₃), 67.91 (CH₂OH), 71.10 (CH₂CH₃), 106.73 (t, *J* = 18.9 Hz, Ar-C_{ipso}), 113.85 (C_{pyrrol}), 114.31 (C_{pyrrol}), 118.58 (C_{pyrrol}), 131.38 (α-C), 131.56 (C_{pyrrol}), 134.01 (C_{meso}), 135.00 (C_{pyrrol}), 138.31 (Ar-C_{para}), 141.11 (dd, *J*_{C-F} = 248.5, 14.8 Hz, Ar-C_{meta}), 144.95 (d, *J*_{C-F} = 248.8 Hz, Ar-C_{ortho}), 161.58 (C_{pyrrol}) ppm.

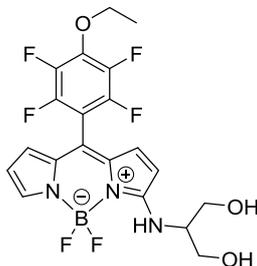
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.13 (dd, *J* = 22.4, 7.1 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.40 – -147.60 (m, 2 F, BF₂), -139.53 (dd, *J* = 22.5, 6.7 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₁H₂₀BF₆N₃NaO₃ [M+Na]⁺ 510.1400, gef. 510.1404.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 480 (4.32) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 539 nm bei λ_{Anregung} = 460 nm.

3-(*N*-2-Hydroxy-1-(hydroxymethyl)-amino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-ethoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen (113m)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **95b** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit 2-Amino-1,3-propandiol (355 mg, 3.90 mmol, 15 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff (13 mg, 11%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/EtOAc = 1:1) erhalten.

Schmelzpunkt: 82-85 °C.

¹H-NMR (700 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.46 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 2.86 (br s, 2 H, OH), 3.87-3.94 (m, 4 H, CH₂), 4.00 (br s, 1 H, NH), 4.44 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, CH₂), 6.27 (dd, *J* = 3.6, 2.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.31 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.76 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.17-7.19 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.28-7.29 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.23-7.26 (s, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 14.82 (CH₃), 58.51 (CH), 61.26 (CH₂OH), 71.12 (CH₂), 107.12 (t, *J*_{C-F} = 19.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 112.67 (C_{Pyrrrol}), 115.56 (C_{Pyrrrol}), 116.52 (C_{Pyrrrol}), 129.52 (C_{Pyrrrol}), 134.74 (C_{Pyrrrol}), 135.45 (C_{meso}), 138.11 (t, *J*_{C-F} = 12.3 Hz, Ar-C_{para}), 141.48 (dt, *J*_{C-F} = 245.6, 15.1 Hz, Ar-C_{meta}), 145.12 (d, *J*_{C-F} = 244.3 Hz, Ar-C_{ortho}), 163.54 (C_{Pyrrrol}) ppm.

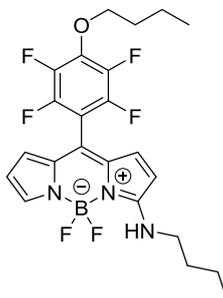
¹⁹F-NMR (376 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -156.13 (dd, *J* = 21.6, 7.5 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.50 – -148.00 (m_C, *J* = 21.6 Hz, BF₂), -139.52 (dd, *J* = 20.4, 6.3 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₀H₁₈BF₆N₃NaO₃⁺ [M+Na]⁺ 496.1238, gef. 496.1229.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 492 (4.68) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 539 nm bei λ_{Anregung} = 480 nm.

3-(*N*-Butylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(butyl-1-oxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113o)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (150 mg, 364 μmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit *n*-Butylamin (0.65 ml, 10.9 mmol, 30 Äq.) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl (27 mg, 15%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.95-1.03 (m, 6 H, CH_3), 1.44-1.48 (m, 2 H, CH_2), 1.52-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.66-1.74 (m, 2 H, CH_2), 1.78-1.84 (m, 2 H, CH_2), 3.45 (q, J = 6.8 Hz, 2 H, CH_2), 4.33 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, CH_2), 6.26 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.28 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.32 (dd, J = 3.3, 2.6 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.46 (br s, 1 H, NH), 6.83 (d, J = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.39 (m, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 13.69 (CH_3), 13.78 (CH_3), 18.88 (CH_2), 19.81 (CH_2), 30.38 (CH_2), 32.05 (CH_2), 44.77 (CH_2), 75.24 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 3.3 Hz, CH_2), 112.05 (C_{Pyrrol}), 113.74 (C_{Pyrrol}), 118.45 (C_{Pyrrol}), 131.39 (C_{meso}), 135.04 (C_{Pyrrol}), 162.46 (C_{Pyrrol}) ppm.

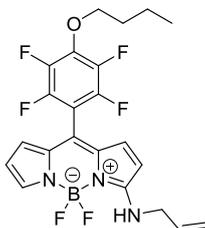
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -156.24 (m_{C} , J = 21.3, 8.0 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -148.83 (m_{C} , J = 30.1 Hz, 2 F, BF_2), -139.33 (m_{C} , J = 21.9, 8.0 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 506.1809, gef. 506.1837.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 482 (4.43), 491 (4.44) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 537 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 470 nm.

3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(butyl-1-oxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113p)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (102 mg, 247 μmol) und Allylamine (0.91 ml, 12.1 mmol, 49 Äq.) in DMF (3.5 mL) gelöst und die Lösung wurde 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff in 21% Ausbeute (24 mg) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) erhalten.

Schmelzpunkt: 118 -120 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3 H, CH_3), 1.49-1.58 (m, 2 H, CH_2), 1.78-1.84 (m, 2 H, CH_2), 4.06 (t, J = 5.6 Hz, 2 H, CH_2), 4.33 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, CH_2), 5.33 (dd, J = 30.3, 13.7 Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.89-5.97 (m, 1 H, CH), 6.23 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.30 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.32-6.33 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.58 (br s, 1 H, NH), 6.82 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.41 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 13.78 (CH_3), 18.87 (CH_2), 32.04 (CH_2), 46.89 (CH_2), 75.25 (CH_2), 106.73 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.7 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 112.08 (C_{Pyrrol}), 113.92 (C_{Pyrrol}), 118.27 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.93 (C_{Pyrrol}), 131.50 (C_{Pyrrol}), 132.50 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 134.69 (C_{meso}), 135.00 (C_{Pyrrol}), 138.68 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 13.8 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 141.18 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 241.9 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 145.08 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 237.9 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 162.61 (C_{Pyrrol}) ppm.

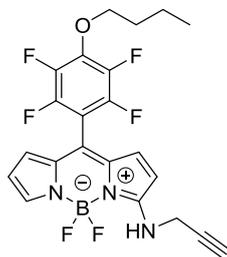
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -155.92 – -156.88 (m, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -148.75 (m, 2 F, BF_2), -139.32 (dd, J = 20.4, 5.8 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 490.1496, gef. 490.1516.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.51), 493 (4.53) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 538 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 470 nm.

3-(N-Propynylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(butyl-1-oxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (113q)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99a** (106 mg, 256 μmol) in DMF (3.5 mL) gelöst und mit Propargylamin (0.78 ml, 12.1 mmol, 48 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM nach DCM/EtOAc= 99:1) mit anschließender Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergab das gewünschte Produkt (6 mg, 5%).

Schmelzpunkt: 149 -151 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 3 H, CH_3), 1.25-1.26 (m, 2 H, CH_2), 1.54-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.80-4.84 (m, 2 H, CH_2), 2.41 (t, J = 2.5 Hz, 1 H, CH), 4.20-4.21 (m, 2 H, CH_2), 4.34 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 6.33 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.34 (br s, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.56 (br s, 1 H, NH), 6.89 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.44 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 13.70 (CH_3), 18.80 (CH_2), 29.70 (CH_2), 31.98 (CH_2), 34.10 (CH_2), 75.19 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.43 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 106.46 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.6 Hz, Ar- C_{ipso}), 111.44 (C_{Pyrrol}), 114.27 (C_{Pyrrol}), 119.99 (C_{Pyrrol}), 131.56 ($\alpha\text{-C}$), 132.84 (C_{Pyrrol}), 134.44 (C_{meso}), 134.96 (C_{Pyrrol}), 139.75 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 11.9 Hz, Ar- C_{para}), 141.07 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 248.5, 15.0 Hz, Ar- C_{meta}), 144.17 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 249.9 Hz, Ar- C_{ortho}), 161.90 (C_{Pyrrol}) ppm.

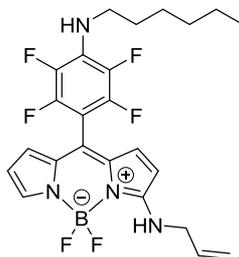
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -156.07 (dd, J = 22.8, 7.9 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.64 (m, 2 F, BF_2), -139.27 (dd, J = 23.4, 7.8 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{N}_3\text{ONa}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 488.1339, gef. 488.1351.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.36), 500 (4.41) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 538 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 480 nm.

3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-hexylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (114b)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99b** (100 mg, 0.23 mmol) in DMF (3 mL) gelöst, mit Allylamin (0.3 mL, 6.90 mmol, 30 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (5 mg, 4%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Schmelzpunkt: 58-60 °C.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, 3 H, CH₃), 1.33-1.37 (m, 4 H, CH₂), 1.38-1.43 (m, 2 H, CH₂), 1.62-1.67 (m, 2 H, CH₂), 3.47 (q, *J* = 13.8 Hz, 2 H, CH₂), 3.97 (br s, 1 H, NH), 4.06 (t, *J* = 5.7 Hz, 2 H, CH₂), 5.30 (dd, *J* = 10.4, 0.6 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.37 (dd, *J* = 17.1, 0.6 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.90-5.95 (m, 1 H, HC=CH₂), 6.20 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.32 (dd, *J* = 3.7, 2.3 Hz, H_{Pyrrrol}), 6.35 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.51 (br s, 1 H, NH), 6.87 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.39-7.40 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 14.00 (CH₃), 22.58 (CH₂), 26.33 (CH₂), 30.85 (CH₂), 31.42 (CH₂), 45.18 (t, *J*_{C-F} = 4.0 Hz, CH₂), 46.79 (CH₂), 99.77 (t, *J*_{C-F} = 18.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 111.36 (C_{Pyrrrol}), 113.67 (C_{Pyrrrol}), 118.08 (C=CH₂), 119.08 (C_{Pyrrrol}), 129.13 (t, *J*_{C-F} = 11.2 Hz, Ar-C_{para}), 131.51 (C_{Pyrrrol}), 131.95 (α-C), 132.53 (CH₂), 134.80 (CH_{meso}), 135.20 (C_{Pyrrrol}), 136.97 (dd, *J*_{C-F} = 241.2, 17.3 Hz, Ar-C_{meta}), 145.05 (d, *J*_{C-F} = 240.1 Hz, Ar-C_{ortho}), 162.16 (C_{Pyrrrol}) ppm.

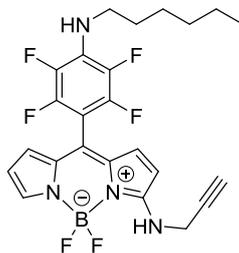
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.16 (d, *J* = 16.4 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -149.00 – -148.70 (m_C, 2 F, BF₂), -140.76 (d, *J* = 14.7 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₄H₂₅BF₆N₄Na [M+Na]⁺ 517.1969, gef. 517.2005.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 491 (4.75) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 536 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

3-(*N*-Propynylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-hexylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diazas-indacen (114c)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **99b** (100 mg, 0.23 mmol) und Propargylamin (0.44 mL, 6.90 mmol, 30 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (18 mg, 16%) isoliert.

Schmelzpunkt: 89-92 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.32-1.36 (m, 4 H, CH₂), 1.37-1.40 (m, 2 H, CH₂), 1.61-1.69 (m, 2 H, CH₂), 2.40 (t, *J* = 2.5 Hz, 1 H, C≡CH), 3.47 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 4.01 (br s, 1 H, NH), 4.19 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 2 H, H₂C≡CH), 6.31 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.33 (dd, *J* = 3.7, 2.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.39 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.53 (br s, 1 H, NH), 6.91 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.42 (d, *J* = 0.8 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (CH₃), 22.66 (CH₂), 26.40 (CH₂), 30.92 (CH₂), 31.55 (CH₂), 34.11 (H₂C≡CH), 45.86 (t, *J*_{C-F} = 4.1 Hz, CH₂), 74.03 (C≡CH), 77.67 (C≡CH), 99.58 (t, *J*_{C-F} = 18.7 Hz, Ar-C_{ipso}), 111.00 (C_{Pyrrrol}), 114.12 (C_{Pyrrrol}), 120.17 (C_{Pyrrrol}), 129.33 (t, *J*_{C-F} = 11.1 Hz, Ar-C_{para}), 132.50 (C_{Pyrrrol}), 134.74 (C_{meso}), 135.32, (C_{Pyrrrol}), 137.02 (dd, *J*_{C-F} = 238.9, 19.7 Hz, Ar-C_{meta}), 145.12 (d, *J*_{C-F} = 234.6 Hz, Ar-C_{ortho}), 161.72 (C_{Pyrrrol}) ppm.

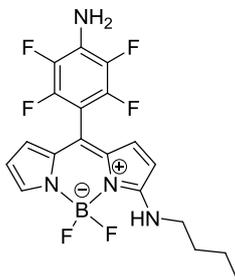
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.10 (d, *J* = 15.7 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.65 (m_C, *J* = 30.0 Hz, 2 F, BF₂), -140.69 (d, *J* = 15.3 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₄H₂₃BF₆N₄Na⁺ [M+Na]⁺ 515.1812, gef. 515.1831.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 480 (4.62), 501 (4.66) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 538 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

3-(*N*-Butylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-amino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (116a)



Methode A: Das BODIPY **115** (100 mg, 0.26 mmol) wurde in DMF (5 mL) gelöst und mit *n*-Butylamin (51 μ L, 0.52 mmol, 2 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei RT gerührt. Ein DC zeigte noch Startmaterial, so dass mehr *n*-Butylamin (51 μ L, 0.52 mmol, 2 Äq.) zur Lösung zugefügt wurde und es wurde weitere 24 h gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (20 mg, 17%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Methode B: Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **115** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF (5 mL) gelöst, mit *n*-Butylamin (1.28 mL, 13 mmol, 50 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff in 17% Ausbeute (20 mg) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Schmelzpunkt: 53-54°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.45 (dq, J = 14.6, 7.4 Hz, 2 CH₂), 1.64-1.75 (m, 2 H, CH₂NH), 3.43 (dd, J = 13.5, 6.9 Hz, 2 H, CH₂), 4.19 (br s, 2 H, NH₂), 6.24 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.28-6.33 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.38-6.44 (br s, 1 H, NH), 6.85 (dd, J = 4.8 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.36-7.38 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.73 (CH₃), 19.87 (CH₂), 32.29 (CH₂), 44.75 (CH₂NH), 100.71 (t, J_{C-F} = 18.7 Hz, Ar-C_{ipso}), 111.74 (C_{Pyrrrol}), 113.69 (C_{Pyrrrol}), 116.96 (C_{meso}), 118.51 (C_{Pyrrrol}), 127.32 (t, J_{C-F} = 14.0 Hz, Ar-C_{para}), 131.13 (C_{Pyrrrol}), 131.94 (α -C), 135.17 (α -C), 135.37 (C_{Pyrrrol}), 136.45 (d, J_{C-F} = 258.1 Hz, Ar-C_{meta}), 144.97 (d, J_{C-F} = 255.5 Hz, Ar-C_{ortho}), 162.41 (C_{Pyrrrol}) ppm.

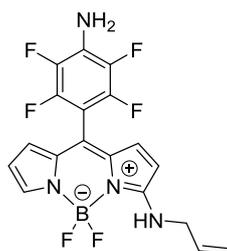
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -161.24 – -161.05 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.90 (q, J = 31.2 Hz, 2 F BF₂), -140.65 (dd, J = 21.7, 6.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{19}H_{17}BF_6N_4Na^+$ $[M+Na]^+$ 449.1343, gef. 449.1414; m/z ber. für $C_{19}H_{17}BF_6KN_4^+$ $[M+K]^+$ 465.1082, gef. 465.1185.

UV/Vis (DCM): λ_{max} $[\log \epsilon (L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})] = 488 (4.58) nm.$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 536 nm$ bei $\lambda_{Anregung} = 500 nm.$

3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-aminophenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen (116b)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **115** (100 mg, 0.26 mmol) in DMF (3 mL) gelöst und mit Allylamin (0.58 mL, 7.8 mmol, 30 Äq.) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt als grünen Feststoff in 19% Ausbeute (20 mg).

Schmelzpunkt: 142-144 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.03$ - 4.08 (m, 2 H, CH_2), 4.21 (br s, 2 H, NH_2), 5.30 (dd, $J = 10.3, 0.8$ Hz, 1 H, $C=CH_2$), 5.36 (dd, $J = 17.1, 0.8$ Hz, 1 H, $C=CH_2$), 5.87-5.98 (m, 1 H, CH), 6.21 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.33 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.54 (br s, 1 H, NH), 6.85 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.40 (t, $J = 1.5$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 46.81$ (CH_2), 100.54 (t, $J_{C-F} = 18.6$ Hz, Ar- C_{ipso}), 118.19 ($C=CH_2$), 111.66 (C_{Pyrrol}), 113.2 (C_{Pyrrol}), 119.07 (C_{Pyrrol}), 127.45 (t, $J_{C-F} = 14.0$ Hz, Ar- C_{para}), 131.53 (C_{Pyrrol}), 132.54 (α -C), 134.91 (C_{meso}), 135.27 (C_{Pyrrol}), 136.46 (dd, $J_{C-F} = 236.4, 18.8$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.71 (d, $J_{C-F} = 234.6$ Hz, Ar- C_{ortho}), 162.47 (C_{Pyrrol}) ppm.

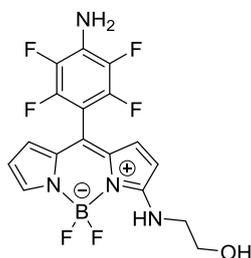
^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -161.25$ – -161.05 (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.90 – -148.50 (m_C , $J = 30.7$ Hz, 2 F, BF_2), -140.70 – -140.65 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{18}H_{13}BF_6N_4Na^+$ $[M+Na]^+$ 433.1030, gef. 433.1063.

UV/Vis (DCM): λ_{max} $[\log \epsilon (L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})] = 490 (4.68) nm.$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 536 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 470 \text{ nm}$.

3-(N-2-Hydroxyethylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-aminophenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (116c)



Unter Sauerstoffatmosphäre wurde das BODIPY **115** (100 mg, 0.26 mmol) und Ethanolamin (0.77 mL, 3.0 mmol, 50 Äq.) in DMF (3 mL) gelöst und 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/EtOAc = 4:1) und das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff (15 mg, 14%) erhalten.

Schmelzpunkt: 57-60 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.74\text{-}3.78$ (m, 2 H, CH_2), 3.86 (t, $J_{\text{C-F}} = 5.2 \text{ Hz}$, CH_2), 4.32 (br m, 2 H, NH), 6.23-6.25 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.29-6.31 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.73 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.19 (d, $J_{\text{C-F}} = 5.0 \text{ Hz}$, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.26 (s, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.38 (br s, 1 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 47.01$ (CH_2), 60.78 (CH_2), 98.65 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.36 \text{ Hz}$, Ar- C_{ipso}), 112.56 (C_{Pyrrol}), 114.41 (C_{Pyrrol}), 116.53 (C_{Pyrrol}), 128.97 (m, Ar- C_{para}), 129.32 (C_{Pyrrol}), 135.07 (C_{Pyrrol}), 135.86 (C_{meso}), 136.21 (dd, $J_{\text{C-F}} = 237.7, 19.6 \text{ Hz}$, Ar- C_{meta}), 144.91 (d, $J_{\text{C-F}} = 241.3 \text{ Hz}$, Ar- C_{ortho}), 163.47 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -161.09$ (m_{C} , $J = 19.1, 5.8 \text{ Hz}$, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.50 – -148.10 (m, 2 F, BF_2), -140.80 – -140.68 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

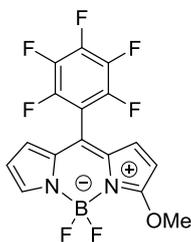
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{BF}_6\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M-H}]^+$ 413.1008, gef. 413.1599.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.40) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 536 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 460 \text{ nm}$.

4.2.4 Einführung von Alkoholen

3-Methoxy-8-(pentafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (121a)



Bei 0 °C wurde das PFP-Dipyrran **27** (1.00 g, 3.20 mmol) in DCM (160 mL) gelöst, DDQ (1.00 g, 4.40 mmol, 1.4 Äq.) wurde hinzugefügt und die Lösung wurde 45 min gerührt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde wieder in DCM (100 mL) aufgenommen, mit FeCl₃·6H₂O (3.00 g, 11.09 mmol, 3.5 Äq.), welches in MeOH (100 mL) gelöst war versetzt und schließlich mit TEA (5.00 mL, 67.6 mmol, 21 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für 14 h Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser mehrere Male gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde in DCM (150 mL) gelöst, mit DIPEA (3.7 mL, 22.4 mmol, 7 Äq.) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von BF₃·OEt₂ (4.25 mL, 35.2 mmol, 11 Äq.) wurde für weitere 30 min gerührt bevor die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt wurde. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) ergaben das gewünschte Produkt in Form von rot-goldenen Kristallen (290 mg, 23%).

Schmelzpunkt: 127-130 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.20 (s, 3 H, CH₃), 6.22 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.43 (dd, *J* = 4.0, 2.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.52 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.87 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.69 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 59.73 (OCH₃), 106.17 (C_{Pyrrol}), 108.01 (t, *J* = 12.1 Hz, Ar-C_{para}), 116.79 (C_{Pyrrol}), 124.64 (C_{Pyrrol}), 132.17 (C_{meso}), 134.11 (C_{Pyrrol}), 136.67 (t, *J*_{C-F} = 12.6 Hz, Ar-C_{para}), 139.23 (C_{Pyrrol}), 142.17 (d, *J*_{C-F} = 250.6 Hz, Ar-C_{meta}), 144.65 (d, *J*_{C-F} = 246.8 Hz, Ar-C_{ortho}), 170.71 (C_{Pyrrol}) ppm.

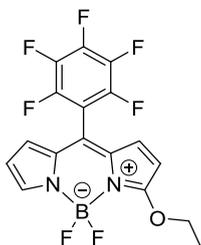
¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -159.78 – -159.63 (m, 2 F, Ar-F_{meta}), -150.17 (t, *J* = 20.9 Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -147.64 (m_C, *J*_{C-F} = 28.0 Hz, 2 F, BF₂), -136.95 (m_C, *J* = 15.1 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₁₆H₈BF₇N₂NaO⁺ [M+Na]⁺ 411.0510, gef. 411.0538.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.40), 509 (4.69) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{\max} = 531.5 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 500 nm.

3-Ethoxy-8-(pentafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (121b)



PFP-Dipyrran **27** (1.00 g, 3.20 mmol) wurde in DCM (160 mL) gelöst, DDQ (1.00 g, 4.40 mmol, 1.4 Äq.) wurde hinzugefügt und die Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und eingengt. Der trockene Rückstand wurde wieder in DCM (100 mL) aufgenommen, mit $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.00 g, 11.09 mmol, 3.5 Äq.) versetzt, welches in EtOH (100 mL) gelöst war und schließlich wurde TEA (5.00 mL, 67.6 mmol, 21 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 14 h Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde in DCM (150 mL) gelöst, mit DIPEA (3.7 mL, 22.4 mmol, 7 Äq.) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (4.25 mL, 35.2 mmol, 11 Äq.) wurde für weitere 30 min gerührt bevor die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt wurde. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) ergaben das gewünschte Produkt in Form von rot-goldenen Kristallen (30 mg, 3%).

Schmelzpunkt: 138-140 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.57 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, CH_3), 4.46 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, CH_2), 6.20 (d, J = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.40-6.42 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.49 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.86 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.65 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 14.71 (CH_3), 69.35 (CH_2), 107.03 (C_{Pyrrol}), 108.27 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.5 Hz, C_{ipso}), 116.47 (C_{Pyrrol}), 124.12 (C_{Pyrrol}), 131.01 ($\alpha\text{-C}$), 132.09 (C_{meso}), 134.20 (C_{Pyrrol}), 138.77 (C_{Pyrrol}), 136.76 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 14.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 142.13 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 257.6 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.87 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 252.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 170.23 (C_{Pyrrol}) ppm.

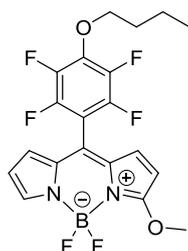
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.90 - -159.70$ ($m_C, J = 24.1$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -150.31 (t, $J = 20.9$ Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -147.73 ($m_C, J = 27.7$ Hz, 2 F, BF₂), -136.99 ($m_C, J = 15.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{BF}_7\text{N}_2\text{NaO}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 425.0667, gef. 425.0732.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 483 (4.42), 511 (4.71) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 533$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500$ nm.

3-Methoxy-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-butoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (121d)



Das Dipyrran **118** (3.27 g, 8.92 mmol) wurde in DCM (200 mL) gelöst, DDQ ((2.50 g, 11.0 mmol, 1.23 Äq.) wurde hinzugefügt und die Lösung wurde 45 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und eingengt. Der trockene Rückstand wurde wieder in DCM (250 mL) aufgenommen, mit $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8.40 g, 31.2 mmol, 3.5 Äq.) versetzt, welches in MeOH (250 mL) gelöst war und schließlich wurde TEA (14.0 mL, 187 mmol, 21 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 14 h Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser mehrere Male gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde in DCM (400 mL) gelöst, mit DIPEA (10.0 mL, 62.4 mmol, 7 Äq.) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (11.0 mL, 98.1 mmol, 11 Äq.) wurde für weitere 30 min gerührt bevor die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt wurde. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) ergaben das gewünschte Produkt in Form von rot-goldenen Kristallen (340 mg, 3%).

Schmelzpunkt: 132-135 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.45-1.55 (m, 2 H, CH_2), 1.75-1.85 (m, 2 H, CH_2), 4.13 (s, 3 H, OCH_3), 4.33 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.19 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.36-6.40 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.53 (d, $J = 3.5$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.89 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.61 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.77$ (CH_3), 18.85 (CH_2), 32.03 (CH_2), 59.76 (OCH_3), 75.37 (OCH_2), 106.17 (C_{pyrrol}), 116.31 (C_{pyrrol}), 132.37 (C_{meso}), 134.66 (C_{pyrrol}), 138.47 (C_{pyrrol}), 139.31 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.7$ Hz, Ar- C_{para}), 141.03 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.1, 14.6$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.87 (d, $J_{\text{C-F}} = 248.9$ Hz, Ar- C_{ortho}), 170.71 (C_{pyrrol}) ppm.

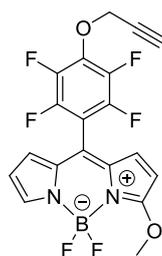
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.79$ (m_c , $J = 15.3$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -147.44 (m_c , $J = 26.6$ Hz, 2 F, BF_2), $-139.55 - -139.40$ (m_c , 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

ESI-TOF (HRMS): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}_2^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 465.1179, gef. 465.1207.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.42), 509 (4.68) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 538$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500$ nm.

3-Methoxy-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(prop-2-ynoxy)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (121e)



Bei 0 °C wurde das Dipyrran **30b** (1.37 g, 3.93 mmol) in DCM (160 mL) gelöst, DDQ (1.24 g, 5.50 mmol, 1.4 Äq.) wurde hinzugefügt und die Lösung wurde 1 h gerührt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und eingengt. Der trockene Rückstand wurde wieder in DCM (120 mL) aufgenommen, mit $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.71 g, 13.7 mmol, 3.5 Äq.) versetzt, welches in MeOH (120 mL) gelöst war und schließlich wurde TEA (6.79 mL, 67.2 mmol, 21 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 16 h Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde in DCM (184 mL) gelöst, mit DIPEA (4.54 mL, 27.5 mmol, 7 Äq.) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (5.21 mL, 43.2 mmol, 11 Äq.) wurde für weitere 30 min gerührt bevor die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt wurde. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt in Form von rot-goldenen Kristallen (190 mg, 11%).

Schmelzpunkt: 153-155 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.64 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.18 (s, 3 H, CH_3), 4.99 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2), 6.19 (d, J = 4.9 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.40-6.42 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.54 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.90 (d, J = 4.8 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.68 (s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 59.61 (OCH_3), 61.82 (CH_2), 76.87 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.85 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 105.73 (C_{Pyrrol}), 107.39 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.5 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 116.60 (C_{Pyrrol}), 124.87 (C_{Pyrrol}), 131.15 ($\alpha\text{-C}$), 132.33 (C_{meso}), 134.46 (C_{Pyrrol}), 137.07 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 10.7 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 139.15 (C_{Pyrrol}), 141.50 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 250.1, 15.8 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.78 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 248.7 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 170.53 (C_{Pyrrol}) ppm.

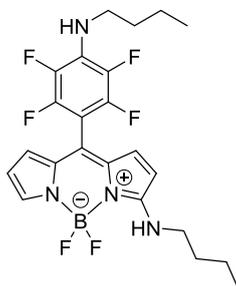
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -154.04 (m_{C} , J = 20.0, 5.7 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -147.67 (m_{C} , J = 27.8 Hz, 2 F, BF_2), -138.56 (m_{C} , J = 20.4, 6.1 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}_2^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 447.0710, gef. 447.0683.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 480 (4.51), 509 (4.78) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 530.8 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 500 nm.

3-(*N*-Butylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-butylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (122a)



Das BODIPY **121a** (100 mg, 0.25 mmol) wurde in DMSO (3 mL) gelöst, mit *n*-Butylamin (0.19 mL, 146 mg, 2.00 mmol, 8 Äq.) versetzt und 3 h bei 60 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (70 mg, 56%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan, 1:1 nach 3:1) erhalten.

Schmelzpunkt: 63-65 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.94-1.00 (m, 6 H, CH_3), 1.40-1.50 (m, 4 H, CH_2), 1.60-1.75 (m, 4 H, CH_2), 3.40-3.50 (m, 4 H, CH_2), 3.99 (br s, 1 H, NH), 6.23 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.30-6.34 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.42 (br s, 1 H, NH), 6.87 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.36-7.38 (m, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.67$ (CH_3), 13.84 (CH_3), 19.96 (CH_2), 19.81 (CH_2), 32.27 (CH_2), 33.05 (CH_2), 44.60 (CH_2), 45.51 (t, $J_{\text{C-F}} = 4.0$ Hz, CH_2), 99.97 (t, $J_{\text{C-F}} = 18.9$ Hz, Ar- C_{ipso}), 111.56 (C_{Pyrrol}), 113.53 (C_{Pyrrol}), 118.57 (C_{Pyrrol}), 129.15 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.2$ Hz, Ar- C_{para}), 130.91 (C_{Pyrrol}), 135.05 (C_{meso}), 135.27 (C_{Pyrrol}), 137.04 (dd, $J_{\text{C-F}} = 239.8, 16.3$ Hz, Ar- C_{meta}), 145.14 (dd, $J_{\text{C-F}} = 253.7, 8.9$ Hz, Ar- C_{ortho}), 162.23 (C_{Pyrrol}) ppm.

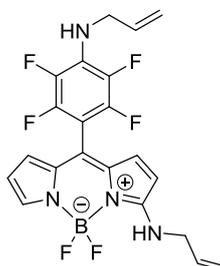
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -160.18$ (m_{C} , $J = 16.4$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.87 (m_{C} , $J = 29.3$ Hz, 2 F, BF_2), -140.81 (m_{C} , $J = 15.3$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BF}_6\text{N}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 483.2149, gef. 483.2184; m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_6\text{N}_4\text{Na}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 505.1969, gef. 505.2006; m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_6\text{KN}_4^+$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 521.1708, gef. 521.1744.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 490 (4.70) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 537$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500$ nm.

3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-allylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (112b)



Das BODIPY **121a** (100 mg, 0.25 mmol) wurde in DMSO (3 mL) gelöst, mit Allylamin (46 μL , 35 mg, 2.00 mmol, 8 Äq.) versetzt und 22 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (90 mg, 80%) erhalten.

Schmelzpunkt: 97-100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.02$ -4.10 (m, 4 H, CH_2), 4.15 (br s, 1 H, NH), 5.23 (dd, $J = 10.2, 1.1$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.27-5.38 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.86-6.02 (m, 2 H, CH), 6.02 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.31-6.36 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.55 (br s, 1 H, NH), 6.86 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.39 (br s, 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.87$ (CH_2), 48.04 (CH_2), 100.50 (t, $J = 18.9$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 111.76 (C_{Pyrrol}), 113.77 (C_{Pyrrol}), 117.25 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.10 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.96 (C_{Pyrrol}), 129.63 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 131.97 (C_{meso}), 132.61 (CH), 134.94 (CH), 134.95 (C_{Pyrrol}), 135.23 (C_{Pyrrol}), 137.27 (dd, $J_{\text{C-F}} = 240.3$, 16.5 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 145.96 (d, $J_{\text{C-F}} = 244.1$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 162.47 (C_{Pyrrol}) ppm.

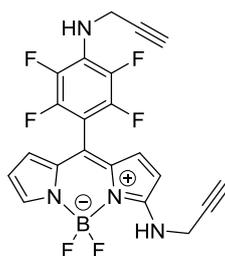
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.25$ (m_{C} , $J = 15.9$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -148.47 (m_{C} , $J = 29.9$ Hz, 2 F, BF_2), -140.53 (m_{C} , $J = 15.3$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{N}_4\text{Na}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 473.1343, gef. 473.1335.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 495 (4.83) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500$ nm.

3-(*N*-Prop-2-ynylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-prop-2-ynylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (122c)



Das BODIPY **121a** (100 mg, 0.25 mmol) wurde in DMSO (3 mL) gelöst und mit Propargylamin (0.12 mL, 110 mg, 2.00 mmol, 8 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 3 h bei 60 °C gerührt. Eine DC zeigte keine Umsetzung des Startmaterials, so dass die Lösung bei 80 °C für weitere 8 h gerührt wurde. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (48 mg, 42%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 3:1$) erhalten.

Schmelzpunkt: 147-150 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 2.75$ (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.89 (t, $J = 2.5$ Hz, 1 $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.24 - 4.28 (m, 2 H, CH_2), 4.47 (dd, $J = 6.2, 2.5$ Hz, 2 H, CH_2), 5.89 (br s, 1 H, NH), 6.25 - 6.28 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.34 (d, $J = 3.3$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.72 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.21 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.28 - 7.30 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.74 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 33.61$ (CH_2), 34.57 (CH_2), 72.55 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 73.60 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 79.23 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 80.87 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 100.86 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.2$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 113.11 (C_{Pyrrol}), 113.75 (C_{Pyrrol}), 117.93 (C_{Pyrrol}),

128.47 (t, $J_{C-F} = 11.8$ Hz, Ar- C_{para}), 130.77 (C_{Pyrrol}), 131.63 (C_{meso}), 135.59 (C_{Pyrrol}), 137.81 (dd, $J = 237.5$, 11.7 Hz, Ar- C_{meta}), 145.17 (d, $J_{C-F} = 241.8$ Hz Ar- C_{ortho}), 162.91 (C_{Pyrrol}) ppm.

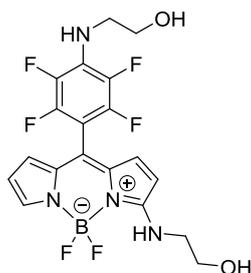
^{19}F -NMR (376 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta = -159.85$ (m_C , $J = 15.9$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -148.30 (m_C , $J = 29.5$ Hz, 2 F, BF_2), -143.31 (m_C , $J = 14.0$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{21}H_{13}BF_6N_4Na^+$ $[M+Na]^+$ 469.1030, gef. 469.1005; m/z ber. für $C_{21}H_{13}BF_6KN_4^+$ $[M+K]^+$ 485.0769, gef. 485.0795.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 480 (4.73), 500 (4.77) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 539$ nm bei $\lambda_{Anregung} = 500$ nm.

3-(*N*-2-Hydroxyethylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(*N*-2-hydroxyethylamino)phenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (122d)



Das BODIPY **121a** (100 mg, 0.25 mmol) wurde in DMSO (3 mL) gelöst, mit 2-Ethanolamin (0.16 mL, 122 mg, 2.00 mmol, 8 Äq.) versetzt und 3 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 95:5) und das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff in 65% Ausbeute (75 mg) erhalten.

Schmelzpunkt: 95-97 °C.

1H -NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta = 3.56$ -3.64 (m, 2 H, ArNHCH₂), 3.69-3.76 (m, 2 H, CH₂), 3.76-3.80 (m, 2 H, CH₂), 3.82-3.88 (m, 2 H, CH₂), 4.10 (br s, 1 H, OH), 4.37 (br s, 1 H, OH), 5.36 (br s, 1 H, NH), 6.22-6.25 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.27-6.30 (m, 1 H, H_{Pyrrol}), 6.70 (d, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.15 (d, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.25 (br s, 1 H, H_{Pyrrol}), 7.41 (br s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta = 47.14$ (CH₂), 47.62 (t, $J_{C-F} = 3.8$ Hz, ArNHCH₂), 60.83 (CH₂), 61.10 (CH₂), 99.48 (t, $J_{C-F} = 19.3$ Hz, Ar- C_{ipso}), 112.67 (C_{Pyrrol}), 114.66 (C_{Pyrrol}), 116.53 (C_{Pyrrol}), 129.44 (C_{Pyrrol}), 129.51 (t, $J_{C-F} = 11.4$ Hz, Ar- C_{para}), 135.07 (C_{Pyrrol}), 135.85 (C_{meso}), 137.33 (dd, $J_{C-F} = 236.7$, 14.9 Hz, Ar- C_{meta}), 145.38 (d, $J_{C-F} = 241.3$ Hz, Ar- C_{ortho}), 163.67 (C_{Pyrrol}) ppm.

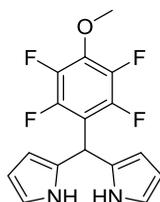
^{19}F -NMR (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -161.26$ (m_c , $J = 16.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -147.96 (m_c , $J = 31.1$ Hz, 2 F, BF₂), -143.91 (m_c , $J = 16.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{N}_4\text{NaO}_2^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 481.1241, gef. 481.1278; m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{KN}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 497.0980, gef. 497.0989.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 493 (4.73) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 545$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 500$ nm.

5-[2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxy]dipyrran



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrran **27** (2.00 g, 6.40 mmol) in trockenem THF (12 mL) gelöst und mit frisch pulverisiertem KOH (1.79 g, 32 mmol, 15 Äq.) und MeOH (2.60 mL, 2.05 g, 64.0 mmol, 10 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (1.05 g, 51%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.05$ (t, $J = 1.3$ Hz, 3 H, CH₃), 5.87 (s, 1 H, CH_{meso}), 6.01-6.04 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.15 (dd, $J = 6.0, 2.7$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.71-6.73 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 8.14 (br s, 2 H, NH) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.07$ (C_{meso}), 62.21 (CH₃), 107.55 (C_{pyrrol}), 108.64 (C_{pyrrol}), 113.91 (Ar-C_{ipso}), 118.00 (C_{pyrrol}), 128.83 (α -C), 137.52 (m, Ar-C_{para}), 141.22 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.4, 17.6$ Hz, Ar-C_{meta}), 145.17 (d, $J_{\text{C-F}} = 244.9$ Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -157.09$ (m_c , $J = 21.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.09 (m_c , $J = 14.9$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 325.0959, gef. 325.0965.

8-[4-Methoxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (124)

Unter Argonatmosphäre wurde 5-[2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxy]dipyrran (1.05 g, 3.23 mmol) in DCM (50 mL) gelöst, mit DDQ (730 mg, 3.23 mmol, 1 Äq.) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von DIPEA (3.74 mL, 22.6 mmol, 7 Äq.) wurde 5 min gerührt. Nach der Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (6.85 mL, 35.6 mmol, 11 Äq.) wurde die Lösung weitere 15 min gerührt bevor die Reaktion durch die Zugabe von Wasser gestoppt wurde. Die organische Phase wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt in Form von rot-goldenen Kristallen (730 mg, 61%) erhalten.

Schmelzpunkt: 99-101 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.21 (t, J = 1.7 Hz, 3 H, OCH_3), 6.56 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.85 (d, J = 4.1 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.96 (br s, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 62.27 (OCH_3), 105.64 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 119.57 (C_{Pyrrol}), 130.74 (C_{Pyrrol}), 135.19 (C_{meso}), 140.21 (t, J = 18.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 140.59 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 247.9, 17.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.74 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 244.6 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 146.21 (C_{Pyrrol}) ppm.

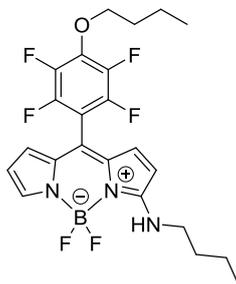
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -156.09 – -155.95 (m, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -144.86 (m_{C} , J = 28.2 Hz, 2 F, BF_2), -138.59 – -138.45 (m, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BF}_6\text{N}_2\text{NaO}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 393.0604, gef. 393.0604.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 495 (4.53), 515 (4.76) nm.

Fluoreszenz: λ_{max} = 533 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 500 nm.

**3-(*N*-Butylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-butoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen
(126a)**



Unter Argonatmosphäre wurde das BODIPY **121d** (140 mg, 0.32 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Butylamin (0.25 mL, 2.56 mmol, 8 Äq.) versetzt und 16 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt als oranger Feststoff in 56% Ausbeute (87 mg).

Schmelzpunkt: 97-99 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.93-1.03 (m, 6 H, CH₃), 1.40-1.48 (m, 2 H, CH₂), 1.48-1.60 (m, 2 H, CH₂), 1.64-1.72 (m, 2 H, CH₂), 1.76-1.84 (m, 2 H, CH₂), 3.40-3.46 (m, 2 H, CH₂), 4.33 (t, *J* = 6.50 Hz, 2 H, CH₂), 6.25-6.29 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.31-6.33 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.83 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.37-7.39 (m, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.61 (CH₃), 13.76 (CH₃), 18.88 (CH₂), 19.77 (CH₂), 32.05 (CH₂), 32.10 (CH₂), 44.84 (CH₂), 75.23 (CH₂), 106.87 (t, *J*_{C-F} = 18.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 112.15 (C_{Pyrrrol}), 113.63 (C_{Pyrrrol}), 118.31 (C_{Pyrrrol}), 131.27 (C_{Pyrrrol}), 135.00 (C_{meso}), 138.63 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 141.14 (dd, *J*_{C-F} = 248.6, 14.9, Ar-C_{meta}), 144.76 (m, *J*_{C-F} = 248.8, Ar-C_{ortho}), 162.59 (C_{Pyrrrol}) ppm.

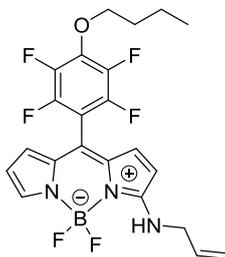
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.25 (m_C, *J* = 21.9, 7.3 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.76 (m_C, *J* = 29.6 Hz, 2 F, BF₂), -139.41 (m_C, *J* = 22.5, 7.6 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₃H₂₄BF₆N₃NaO⁺ [M+Na]⁺ 506.1809, gef. 506.1817.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 495 (4.75) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 555 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

**3-(*N*-Allylamino)-8-[2,3,5,6-tetrafluor-4-butoxyphenyl]-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen
(126b)**



Unter Argonatmosphäre wurde das BODIPY **121d** (95 mg, 0.21 mmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Allylamin (0.13 mL, 97 mg, 1.71 mmol, 8 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 5 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt (83 mg, 85%) wurde als oranger Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) erhalten.

Schmelzpunkt: 95-97 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.50-1.60 (m, 2 H, CH₂), 1.75-1.85 (m, 2 H, CH₂), 4.03-4.08 (m, 2 H, CH₂), 4.33 (t, *J* = 6.55 Hz, 2 H, CH₂), 5.33 (dd, *J* = 24.3, 13.7 Hz, 2 H, HC=CH₂), 5.85-5.95 (m, 1 H, CH), 6.23 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 6.29-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.82 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, H_{Pyrrrol}), 7.41 (br s, 1 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.70 (CH₃), 18.85 (CH₂), 32.07 (CH₂), 46.73 (CH₂), 75.26 (CH₂), 106.79 (t, *J*_{C-F} = 18.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.27 (C=CH₂), 112.10 (C_{Pyrrrol}), 113.84 (C_{Pyrrrol}), 132.56 (CH), 118.83 (C_{Pyrrrol}), 131.61 (C_{Pyrrrol}), 134.77 (C_{Pyrrrol}), 135.05 (C_{meso}), 138.73 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 141.17 (d, *J*_{C-F} = 248.7, 14.9 Hz, Ar-C_{meta}), 145.00 (d, *J*_{C-F} = 248.8 Hz, Ar-C_{ortho}), 162.61 (C_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.19 (m_C, *J* = 21.8, 7.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -148.68 (m_C, *J* = 29.8 Hz, 2 F, BF₂), -139.38 (m_C, *J* = 22.6, 7.4 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₂H₁₉BF₆N₃O⁺ [M-H]⁺ 466.1525, gef. 466.1557.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 490 (4.81) nm.

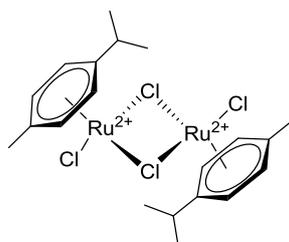
Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 543 nm bei λ_{Anregung} = 500 nm.

4.3 Dipyrriine als Liganden für homo- und heteroleptische Metallkomplexe

a) Synthese heteroleptischer Komplexe

4.3.1 Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe: [Ru(dpm)(bpy)₂]

Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II) Dimer (177)



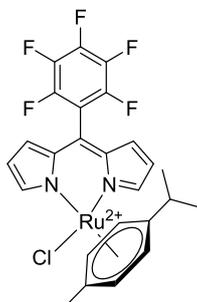
Unter Argonatmosphäre wurde RuCl₃·3H₂O (190 mg, 0.73 mmol) in trockenem EtOH (20 mL) gelöst, α-Phellandren (1.00 g, 7.33 mmol, 10 Äq.) wurde zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 h Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt, der Niederschlag wurde filtriert und mehrere Male mit EtOH gewaschen. Das gewünschte Produkt wurde in Form von orangen Kristallen erhalten (165 mg, 68%).

In einer Testreaktion wurde das Reaktionsgemisch auch für 2 h (48%), 3 h (58 %) oder 5 h (16%) Rückfluss gekocht. Die Ausbeuten waren jedoch geringer.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (d, *J* = 1.40 Hz, 6 H, CHCH₃), 1.27 (d, *J* = 1.4 Hz, 6 H, CHCH₃), 2.14 (s, 6 H, CH₃), 2.85-2.95 (m, 2 H, CH), 5.33 (d, *J* = 6.0 Hz, 4 H, Ar-H), 5.46 (d, *J* = 6.0 Hz, 4 H, Ar-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[259]

[(η⁶-*p*-Cymol)ruthenium(Cl)(5-pentafluorphenyl)dipyrriin] (135a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer **177** (100 mg, 0.16 mmol) und Dipyrriin **97** (100 mg, 0.32 mmol) in DCM (3 mL) gelöst und mit DIPEA (2.0 mL, 1.14 mmol, 7 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wurde die organische

Phase mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde nach Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) in Form von roten Kristallen erhalten (180 mg, 94%).

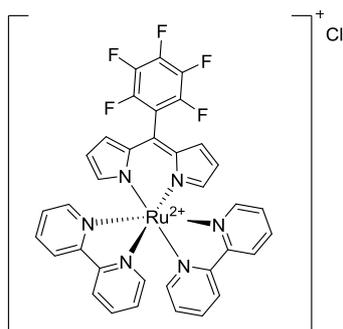
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3CHCH_3), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 2.50-2.53 (m, 1 H, CH), 5.23-5.27 (m, 2 H, Ar-H), 5.31 (d, $J = 6.1$ Hz, 2 H, Ar-H), 6.48-6.50 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 8.01-8.04 (m, 2 H, H_{pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -161.81 - -161.63$ (m_c , $J = 23.2, 9.1$ Hz, 1 F, Ar-F_{meta}), -160.99 – -160.83 (m_c , $J = 1$ F, Ar-F_{meta}), 153.00 (m_c , $J = 20.9$ Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -139.36 (m_c , $J = 22.3$ Hz, 1 F, Ar-F_{ortho}), 137.36 (m_c , $J = 23.4$ Hz, 1 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 454 (4.49), 504 (4.57) nm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[255]

[Bis(2,2'-bipyridyl)-(5-pentafluorphenyl)dipyrinato]ruthenium(II) Chlorid (178)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyririn **97** (180 mg, 0.31 mmol) in trockenem EtOH (20 mL) gelöst, mit 2,2'-Bipyridin (97 mg, 0.62 mmol, 2 Äq.) versetzt und 24 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM nach DCM/MeOH = 8:1) und das gewünschte Produkt wurde als schwarz-grüner Feststoff (160 mg, 68%) erhalten.

Schmelzpunkt: 168-170 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.29$ (dd, $J = 4.4, 1.4$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.37 (t, $J = 1.3$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.53 (d, $J = 4.3$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 7.25-7.32 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.65 (dd, $J = 5.6, 0.7$ Hz, 2 H, H_{bipyrr}), 7.89-7.95 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.97-8.02 (m, 2 H, H_{bipyrr}), 8.71-8.79 (m, 4 H, H_{bipyrr}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 113.39$ (t, $J_{\text{C-F}} = 19.3$ Hz, Ar- C_{ipso}), 119.67 (C_{Pyrrol}), 126.34 (C_{bipyr}), 126.81 (C_{bipyr}), 129.77 (C_{Pyrrol}), 134.47 (C_{meso}), 136.18 (C_{bipyr}), 136.88 (C_{bipyr}), 138.32 (t, $J_{\text{C-F}} = 15.5$ Hz, Ar- C_{para}), 141.33 (d, $J_{\text{C-F}} = 242.8$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.68 (d, $J_{\text{C-F}} = 244.9$ Hz, Ar- C_{ortho}), 150.74 (C_{Pyrrol}), 150.58 (C_{bipyr}), 151.82 (C_{bipyr}), 157.39 (C_{bipyr}), 158.17 (C_{bipyr}) ppm.

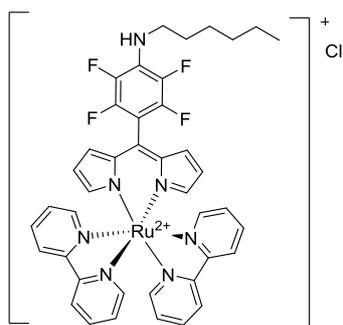
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -161.20 - -161.00$ (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -152.91 (t, $J = 20.8$ Hz, 1 F, Ar- F_{para}), -139.88 - -139.76 (m, $J = 23.1, 6.7$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{N}_6\text{Ru}^+ [\text{M}]^+$ 723.0864, gef. 723.0900.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 471 (4.66), 513 (4.07) nm.

4.3.2 Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{dpm})(\text{bpy})_2]$ -Komplexes mit Nucleophilen

[Bis(2,2'-bipyridyl)-(4-*N*-hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]ruthenium(II) Chlorid (179a)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 92 μmol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Hexylamin (0.2 mL, 154 mg, 1.52 mmol, 16 Äq.) versetzt und 1 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt (33 mg, 43%) wurde als schwarzer Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) erhalten.

Schmelzpunkt: 157-160 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 1.30-1.45 (m, 4 H, CH_2), 1.60-1.70 (m, 4 H, CH_2), 3.42-3.49 (m, 2 H, CH_2), 3.82 (br s, 1 H, NH), 6.28 (dd, $J = 4.4, 1.4$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.34-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.67 (d, $J = 4.3$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.30 (dd, $J = 12.9, 6.4$ Hz, 4 H, H_{bipyr}), 7.68 (d, $J = 5.5$ Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.88-7.93 (m, 2 H, H_{bipyr}), 7.99 (d, $J = 6.1$ Hz, 4 H, H_{bipyr}), 8.63 (dd, $J = 14.0, 8.1$ Hz, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

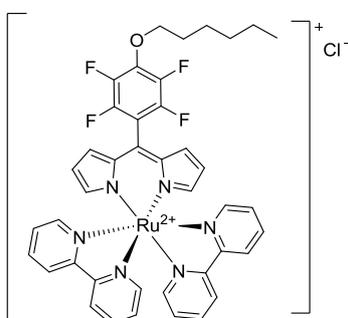
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.08$ (CH_3), 22.65 (CH_2), 26.42 (CH_2), 30.90 (CH_2), 31.56 (CH_2), 46.01 (CH_2), 119.02 (C_{Pyrrol}), 124.01 (C_{bipyrr}), 124.07 (C_{bipyrr}), 126.30 (C_{bipyrr}), 126.81 (C_{bipyrr}), 130.39 (C_{Pyrrol}), 135.60 (C_{bipyrr}), 135.85 (C_{bipyrr}), 136.63 (C_{bipyrr}), 150.00 (C_{Pyrrol}), 150.69 (C_{bipyrr}), 152.05 (C_{bipyrr}), 157.37 (C_{bipyrr}), 158.15 (C_{bipyrr}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -160.60 - -160.48$ (m_c , $J = 16.3$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -143.29 (m_c , $J = 15.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{N}_7\text{Ru}^+$ $[\text{M}]^+$ 804.2006, gef. 804.2046.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 469 (4.68), 515 (4.07) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(hexyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179b)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 90 μmol) in trockenen THF (3 mL) gelöst und mit frisch pulverisiertem KOH (6.00 mg, 117 μmol , 1.3 Äq.) und Hexanol (20 μL , 135 μmol , 13 mg, 1.5 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) ergaben das gewünschte Produkt in Form von schwarzen Kristallen (20 mg, 26%).

Schmelzpunkt: 137-140°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.30-1.40 (m, 4 H, CH_2), 1.45-1.55 (m, 2 H, CH_2), 1.80-1.85 (m, 2 H, CH_2), 4.32 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2), 6.29 (dd, $J = 1.2, 4.5$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.36-6.39 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.59 (d, $J = 4.1$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.26-7.32 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.68 (d, $J = 5.0$ Hz, 2 H, H_{bipyrr}), 7.88-7.94 (m, 2 H, H_{bipyrr}), 7.94-8.00 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 8.67 (dd, $J = 12.1, 8.3$ Hz, 4 H, H_{bipyrr}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.98$ (CH_3), 22.54 (CH_2), 25.22 (CH_2), 29.92 (CH_2), 31.42 (CH_2), 75.53 (CH_2), 111.27 (t, $J_{\text{C-F}} = 13.1$ Hz, Ar-C_{ipso}), 119.28 (C_{Pyrrol}), 124.11 (C_{bipyrr}), 126.26 (C_{bipyrr}), 126.75 (C_{bipyrr}), 130.02 (C_{Pyrrol}), 134.85 (C_{meso}), 135.83 (C_{bipyrr}), 136.68 (C_{bipyrr}), 138.06 (m, Ar-C_{para}), 140.76 (dd, $J_{\text{C-F}} =$

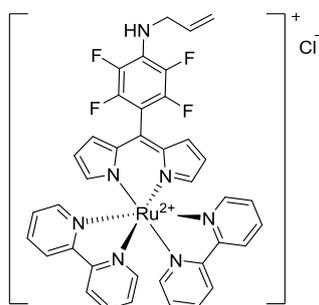
248.6, 13.1 Hz, Ar-C_{meta}), 144.76 (d, $J_{C-F} = 247.7$ Hz, Ar-C_{ortho}), 150.33 (C_{bipyr}), 150.61 (C_{pyrrol}), 151.90 (C_{bipyr}), 157.33 (C_{bipyr}), 158.10 (C_{bipyr}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -156.90$ – -156.74 (m_c, $J_{C-F} = 22.5, 6.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -142.01 – -141.89 (m_c, $J_{C-F} = 22.5, 6.7$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₄₁H₃₅F₄N₆ORu⁺ [M]⁺ 805.1852, gef. 805.1837.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 469 (4.84), 515 (4.19) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(N-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179c)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 90 μ mol) in DMSO (3 mL) gelöst, mit Allylamin (0.13 mL, 105 mg, 1.84 mmol, 20 Äq.) versetzt und die Lösung wurde für 1 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das gewünschte Produkt als schwarzen Feststoff (31 mg, 43%).

Schmelzpunkt: 172-175 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.04$ - 4.16 (m, 2 H, CH₂), 5.21 (dd, $J = 10.3, 0.9$ Hz, 1 H, C=CH₂), 5.30 (dd, $J = 17.1, 1.2$ Hz, 1 H, C=CH₂), 5.92- 6.02 (m, 1 H, CH), 6.27 (dd, $J = 4.4, 1.2$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.33- 6.35 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.65 (d, $J = 4.2$ Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 7.24- 7.32 (m, 4 H, H_{bipyr}), 7.66 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.89 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.94- 7.95 (m, 4 H, H_{bipyr}), 8.60- 8.72 (m, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

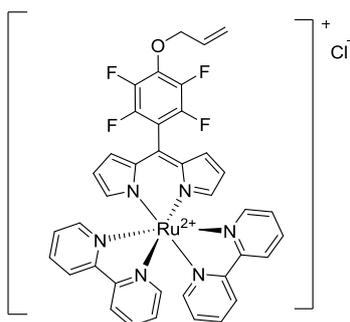
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 48.16$ (CH₂), 105.40 (t, $J_{C-F} = 20.0$ Hz, Ar-C_{ipso}), 117.16 (C=CH₂), 119.07 (C_{pyrrol}), 124.12 (C_{bipyr}), 124.15 (C_{bipyr}), 126.30 (C_{bipyr}), 126.76 (C_{bipyr}), 128.05 (t, $J = 11.8$ Hz, Ar-C_{para}), 130.31 (C_{pyrrol}), 131.34 (C_{bipyr}), 135.03 (CH), 135.50 (C_{meso}), 135.93 (C_{bipyr}), 136.66 (C_{bipyr}), 136.95 (d, $J_{C-F} = 245.3$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.89 (d, $J_{C-F} = 243.5$ Hz, Ar-C_{ortho}), 150.05 (C_{pyrrol}), 150.63 (C_{bipyr}), 151.98 (C_{bipyr}), 157.36 (C_{bipyr}), 158.17 (C_{bipyr}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.74 - -159.58$ (m_c , $J = 17.2$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), $-143.21 - -143.00$ (m_c , $J = 15.6$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{N}_7\text{Ru}^+$ $[\text{M}]^+$ 760.75, gef. 760.1416.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 469 (4.53), 518 (3.92) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179d)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 92 μmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst und mit frisch pulverisiertem KOH (7 mg, 0.12 mmol, 1.3 Äq.) sowie Allylalkohol (0.1 mL, 10 mg, 0.18 mmol, 2 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und umkristallisiert (DCM/*n*-Pentan), so dass das gewünschte Produkt als schwarzer Feststoff (59 mg, 80%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.82$ (d, $J = 6.1$ Hz, 2 H, CH_2), 5.35 (dd, $J = 10.3, 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.44 (dd, $J = 17.1, 1.3$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.00-6.10 (m, 1 H, CH), 6.29 (dd, $J = 4.4, 1.4$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.36-6.37 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.57 (d, $J = 4.3$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.26-7.33 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.67 (d, $J = 5.5$ Hz, 2 H, H_{bipyrr}), 7.88-7.94 (m, 2 H, H_{bipyrr}), 7.94-8.02 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 8.69-8.77 (m, 4 H, H_{bipyrr}) ppm.

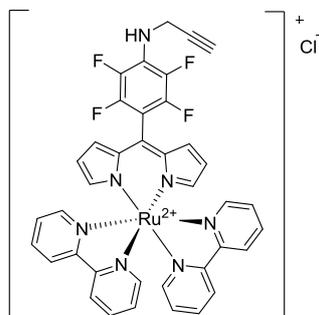
^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.56$ (CH_2), 111.87 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.7$ Hz, Ar-C_{para}), 119.38 (C_{Pyrrol}), 120.32 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 124.28 (C_{bipyrr}), 124.32 (C_{bipyrr}), 126.32 (C_{bipyrr}), 126.80 (C_{bipyrr}), 130.02 (C_{Pyrrol}), 134.84 (C_{meso}), 136.05 (C_{bipyrr}), 136.78 (C_{bipyrr}), 137.17 (m, Ar-C_{para}), 140.95 (dd, $J_{\text{C-F}} = 250.0, 18.0$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.73 (d, $J_{\text{C-F}} = 249.0$ Hz, Ar-C_{ortho}), 150.42 (C_{bipyrr}), 150.60 (C_{Pyrrol}), 157.39 (C_{bipyrr}), 158.17 (C_{bipyrr}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.10 - -155.95$ (m_c , $J = 22.6, 7.8$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), $-141.84 - -141.72$ (m_c , $J = 23.1, 7.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{38}H_{27}F_4N_6ORu^+$ $[M]^+$ 761.1220, gef. 761.1290.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 469 (4.85), 516 (4.26) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179e)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 90 μ mol) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst, mit Propargylamin (198 mg, 3.60 mmol, 0.23 mL, 40 Äq.) versetzt und bei 80 °C für 7 h gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (29 mg, 41%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.33 (t, J = 1.5 Hz, 1 H $C\equiv CH$), 4.22-4.24 (m, 2 H, CH_2), 6.29 (dd, J = 4.4, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.36-6.38 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.65 (d, J = 4.2 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.28-7.32 (m, 4 H, H_{bipy}), 7.69 (d, J = 4.8 Hz, 2 H, H_{bipy}), 7.90-7.95 (m, 2 H, H_{bipy}), 7.96-8.01 (m, 4 H, H_{bipy}), 8.63-8.70 (m, 4 H, H_{bipy}) ppm.

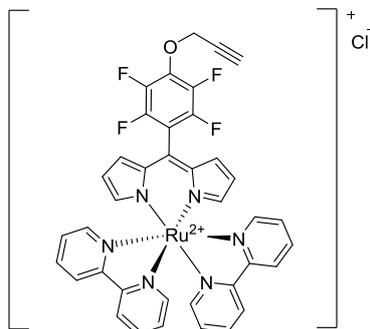
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.73 (CH_2), 72.81 ($C\equiv CH$), 80.07 ($C\equiv CH$), 119.17 (C_{Pyrrol}), 124.17 (C_{bipy}), 124.23 (C_{bipy}), 126.31 (C_{bipy}), 126.80 (C_{bipy}), 130.27 (C_{Pyrrol}), 131.02 (C_{bipy}), 135.33 (C_{meso}), 135.93 (C_{bipy}), 136.70 (C_{bipy}), 150.17 (C_{Pyrrol}), 150.62 (C_{bipy}), 152.00 (C_{bipy}), 157.39 (C_{bipy}), 158.17 (C_{bipy}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ = -158.50 – -158.36 (m, 2 F, Ar- F_{meta}), -142.58 – -142.46 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{38}H_{26}F_4N_7Ru^+$ $[M]^+$ 758.1224, gef. 758.1291.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 469 (4.53), 518 (3.92) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179f)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (70 mg, 92 μmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst und mit frisch pulverisiertem KOH (7 mg, 0.12 mmol, 1.3 Äq.) und Propargylalkohol (0.1 mL, 100 mg, 0.18 mmol, 2 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und Umkristallisation (DCM/*n*-Pentan) ergaben das gewünschte Produkt als schwarzen Feststoff (45 mg, 62%).

Schmelzpunkt: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.62 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, CH), 4.99-5.00 (m, 2 H, CH_2), 6.30 (dd, J = 4.4, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.37-6.39 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.58 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.28-7.34 (m, 4 H, H_{bipyr}), 7.69 (d, J = 5.6 Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.88-7.95 (m, 2 H, H_{bipyr}), 7.95-8.01 (m, 4 H, H_{bipyr}), 8.62-8.69 (m, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

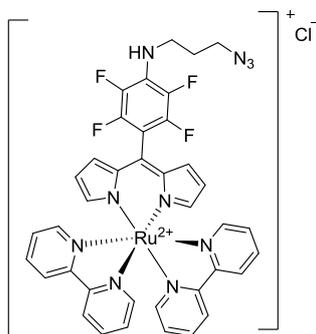
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 22.32 (CH), 61.73 (CH_2), 119.38 (C_{Pyrrol}), 124.06 (C_{bipyr}), 124.08 (C_{bipyr}), 126.25 (C_{bipyr}), 126.76 (C_{bipyr}), 129.91 (C_{Pyrrol}), 134.67 (C_{meso}), 135.95 (C_{bipyr}), 136.67 (C_{bipyr}), 150.42 (C_{bipyr}), 150.63 (C_{Pyrrol}), 151.88 (C_{bipyr}), 157.33 (C_{bipyr}), 158.07 (C_{bipyr}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -155.21 (m_c , J = 22.7, 8.4 Hz, Ar- F_{meta}), -141.37 (m_c , J = 22.8, 8.2 Hz, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{N}_6\text{ORu}^{2+}$ $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$ 760.1137, gef. 760.1109.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 469 (4.53), 518 (3.92) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl)-(4-(*N*-3-azidopropylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrinato)]ruthenium(II) Chlorid (179g)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (100 mg, 0.13 mmol) und Amin (5.25 g, 5.27 mmol, 40 Äq.) in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und die Lösung wurde 6 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und umkristallisiert (DCM/*n*-Pentan), so dass das gewünschte Produkt als schwarzer Feststoff (49 mg, 45%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 150-155 °C.

IR (ATM): $\nu = 1545$ (N₃) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.90$ -1.98 (m, 2 H, CH₂), 3.45-3.51 (m, 2 H, CH₂), 3.55-3.61 (m, 2 H, CH₂), 4.20 (br s, 1 H, NH), 6.27 (d, $J = 4.3$ Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.33-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.64 (d, $J = 4.0$ Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.26-7.30 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.67 (d, $J = 5.3$ Hz, 2 H, H_{bipyrr}), 7.84-7.92 (m, 2 H, H_{bipyrr}), 7.92-8.00 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 8.50-8.60 (m, 4 H, H_{bipyrr}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 29.98$ (CH₃), 43.37 (CH₂), 49.14 (CH₂), 105.20 (t, $J_{C-F} = 19.8$ Hz, Ar-C_{ipso}), 119.09 (C_{Pyrrrol}), 123.94 (C_{bipyrr}), 126.32 (C_{bipyrr}), 126.77 (C_{bipyrr}), 128.15 (t, $J_{C-F} = 11.1$ Hz, Ar-C_{para}), 130.33 (C_{Pyrrrol}), 135.50 (C_{meso}), 135.91 (C_{bipyrr}), 136.61 (C_{bipyrr}), 136.75 (d, $J_{C-F} = 231.8$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.89 (d, $J_{C-F} = 255$ Hz, Ar-C_{ortho}), 150.06 (C_{Pyrrrol}), 150.71 (C_{bipyrr}), 152.00 (C_{bipyrr}), 157.33 (C_{bipyrr}), 158.15 (C_{bipyrr}) ppm.

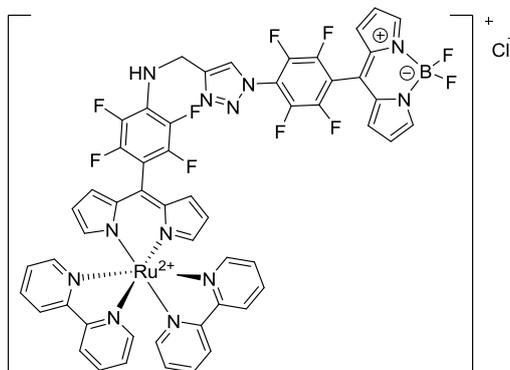
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -160.21$ (m, $J = 16.8$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -142.91 (m, $J = 16.9$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₃₈H₂₉F₄N₁₀Ru⁺ [M]⁺ 803.1551, gef. 803.1559.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 468 (3.81) nm.

4.3.3 Synthese mehrkerniger Ruthenium(II)-Komplexe

Reaktion des [Bis(2,2'-bipyridyl)-(4-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato]-ruthenium(II) Chlorid (**179e**) mit 8-(Azido-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (**115**)



Ein Gemisch des Komplexes **179e** (35 mg, 44 μmol), des BODIPYs **115** (33 mg, 88 μmol , 2 Äq.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mg, 22 μmol , 50 mol%) und NaAsc (52 mg, 264 μmol , 6 Äq.) wurden in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 8:1) ergab das gewünschte Produkt als schwarzen Feststoff (25 mg, 48%).

Schmelzpunkt: > 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 4.94 (d, J = 6.7 Hz, 2 H, CH_2), 6.27 (dd, J = 4.4, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.34-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.60 (d, J = 4.1 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.63 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.94 (d, J = 4.0 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.29-7.32 (m, 4 H, H_{bipyr}), 7.69 (d, J = 5.6 Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.88-7.92 (m, 2 H, H_{bipyr}), 7.94-7.97 (m, 2 H, H_{bipyr}), 7.98-7.99 (m, 2 H, H_{bipyr}), 8.00 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 8.29 (s, 1 H, $\text{H}_{\text{triazol}}$), 8.57-8.63 (m, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

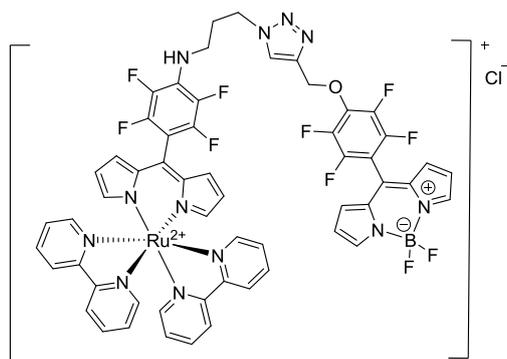
$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): δ = 41.03 (CH_2), 119.08 (C_{Pyrrol}), 120.11 (C_{Pyrrol}), 123.63 (C_{bipyr}), 124.93 ($\text{C}_{\text{triazol}}$), 126.29 (C_{bipyr}), 126.70 (C_{bipyr}), 130.28 (C_{Pyrrol}), 130.61 (C_{Pyrrol}), 134.59 (C_{meso}), 135.36 (C_{meso}), 135.82 (C_{bipyr}), 136.52 (C_{bipyr}), 141.73 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 259.4, 15.0 Hz, Ar- C_{meta}), 144.69 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 247.7, 51.3 Hz, Ar- C_{ortho}), 146.97 (C_{bipyr}), 150.02 (C_{Pyrrol}), 150.64 (C_{bipyr}), 151.99 (C_{bipyr}), 157.22 (C_{bipyr}), 158.08 (C_{bipyr}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -158.59 (m_c , J = 17.0 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -144.67 (m_c , J = 28.2 Hz, 2 F, BF_2), -144.02 (m_c , J = 22.5, 10.2 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -142.61 (m_c , J = 16.9 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}), -135.09 (m_c , $J_{\text{C-F}}$ = 22.5, 10.2 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{53}H_{32}BF_{10}N_{12}Ru^+$ $[M]^+$ 1139.1844, gef. 1139.1956.

UV/Vis (DCM): λ_{max} $[\log \epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$ = 470 (4.83), 520 (4.76) nm.

Reaktion des [Bis(2,2'-bipyridyl)-(4-azidopropylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato]-ruthenium(II) Chlorid (179g) mit 8-(4-N-Prop-2-ynylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (95a)



Ein Gemisch des Komplexes **179g** (34 mg, 40 μmol), des BODIPYs **95a** (32 mg, 81 μmol , 2 Äq.), $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mg, 40 μmol , 1 Äq.) und NaAsc (47 mg, 240 μmol , 6 Äq.) wurde in trockenem DMSO (3 mL) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 8:1) und das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (11 mg, 22%) isoliert.

Schmelzpunkt: 151-155 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, CH_2), 2.33-2.37 (m, 2 H, CH_2), 2.64 (s, 1 H, NH), 4.65 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, CH_2), 5.54 (br s, 1 H, NH), 6.28 (dd, J = 4.4, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.33-6.35 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.44 (dd, J = 4.2, 1.7 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.55 (d, J = 4.0 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.67 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.86 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.28-7.32 (m, 4 H, H_{bipy}), 7.69 (d, J = 5.4 Hz, 2 H, H_{bipy}), 7.86-7.89 (m, 2 H, H_{bipy}), 7.91-7.94 (m, 2 H, H_{bipy}), 7.98 (s, 1 H, $\text{H}_{\text{triazol}}$), 8.00 (d, J = 5.6 Hz, 2 H, H_{bipy}), 8.43-8.47 (m, 4 H, H_{bipy}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte keine aussagekräftige Interpretation.

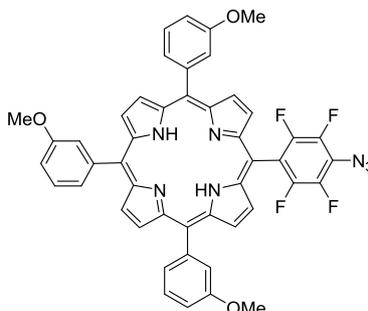
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -159.96 (m_c , J = 15.0 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -153.94 (m_c , J = 19.8, 5.7 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -144.77 (m_c , J = 28.3 Hz, 2 F, BF_2), -142.77 (m_c , J = 14.9 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$), -138.30 (m_c , J = 13.9 Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{56}H_{38}BF_{10}N_{12}ORu [M]^+$ 1197.2268, gef. 1197.2311.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 470 (4.93), 517 (5.01) nm.

Fluoreszenz (DCM): λ_{\max} = 535 nm bei $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 400 nm.

5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(4-*N*-azido-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)porphyrin



Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **39** (200 mg, 0.25 mmol) in DMF (10 mL) gelöst, mit Natriumazid (45 mg, 0.64 mmol, 3 Äq.) versetzt und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit EtOAc verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und umkristallisiert (DCM/*n*-Pentan), so dass das gewünschte Produkt als violetter Feststoff (185 mg, 90%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

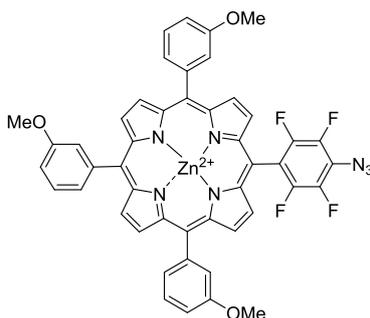
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.77 (br s, 2 H, NH), 3.99 (s, 9 H, CH_2), 7.33-7.37 (m, 3 H, Ar-H), 7.62-7.68 (m, 3 H, Ar-H), 7.78-7.84 (m, 6 H, Ar-H), 8.80 (d, J = 4.6 Hz, 2 H, β -H), 8.88-8.92 (m, 4 H, β -H), 8.99 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, β -H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.67 (CH_3), 113.77 (Ar-C), 120.55 (Ar-C), 120.68 (Ar-C), 127.60 (Ar-C), 127.67 (Ar-C), 142.98 (Ar-C), 143.15 (Ar-C), 158.00 (C-O) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ = -152.15 (m_c , J = 23.2, 9.9 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -137.32 — -137.14 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{47}H_{32}F_4N_7O_3^+ [M+H]$ 818.2497, gef. 818.2545.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 419 (5.23), 514 (4.16), 547 (3.72), 588 (3.66), 654 (3.30) nm.

{5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(4-*N*-azido-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrinato}zink (II) (182)

Das 5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(4-*N*-azido-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrin (170 mg, 0.21 mmol) wurde in einem Gemisch aus DCM (3 mL) und MeOH (3 mL) gelöst und mit Zn(OAc)₂·2H₂O (1.68 g, 7.65 mmol, 38 Äq.) und Na(OAc)₂·3H₂O (870 mg, 1.06 mmol, 5.3 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als violetter Feststoff (70 mg, 38%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) und Umkristallisation (DCM/*n*-Hexan) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

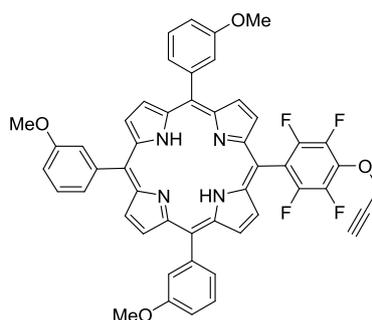
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.14 (s, 9 H, OCH₃), 7.25-7.30 (m, 4 H, Ar-H), 7.55-7.65 (m, 4 H, Ar-H), 7.69-7.75 (m, 4 H, Ar-H), 7.77-7.83 (m, 4 H, Ar-H), 8.87 (d, *J* = 4.4 Hz, 2 H, β-H), 8.95-8.99 (m, 4 H, β-H), 9.05 (d, *J* = 4.6 Hz, 2 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 30.96 (CH₃), 113.63 (Ar-C), 120.43 (Ar-C), 121.55 (Ar-C), 122.58 (Ar-C), 127.40 (Ar-C), 127.46 (Ar-C), 127.67 (Ar-C), 129.81 (β-C), 132.22 (β-C), 132.58 (β-C), 157.83 (CO), 157.89 (CO) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -152.36 (m_C, *J* = 22.4, 8.2 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -137.55– -137.40 (m_C, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* calc for C₄₇H₃₀F₄N₇O₃Zn⁺ [M+H]⁺ 880.1632, gef. 880.1608.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 419 (5.23), 514 (4.16) nm.

5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(5-(4-prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)porphyrin

Unter Argonatmosphäre wurde das Porphyrin **39** (300 mg, 0.37 mmol) in trockenem THF (10 mL) gelöst und frisch pulverisiertem KOH (525 mg, 1.0 mmol, 2.6 Äq.) sowie Propargylalkohol (62 mg, 1.12 mmol, 3 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 48 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) und umkristallisiert (DCM/*n*-Pentan), so dass das gewünschte Produkt als violetter Feststoff (214 mg, 69%) isoliert wurde.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -2.71 (br s, 2 H, NH), 4.01 (s, 9 H, CH₃), 7.35-7.37 (m, 1 H, Ar-H), 7.37-7.39 (m, 2 H, Ar-H), 7.65-7.71 (m, 3 H, Ar-H), 7.81-7.89 (m, 6 H, Ar-H), 8.86 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, β-H), 8.93-8.96 (m, 4 H, β-H), 9.04 (d, *J* = 4.8 Hz, β-H) ppm.

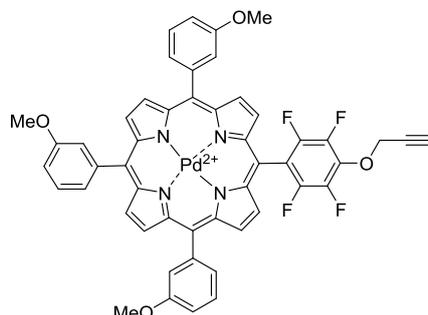
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 55.38 (OCH₃), 61.77 (CH₂), 77.29 (C≡H), 77.76 (C≡H), 113.89 (Ar-C), 116.41 (t, *J*_{C-F} = 19.8 Hz, Ar-C_{ipso}), 120.62 (Ar-C), 121.73 (Ar-C), 127.64 (Ar-C), 127.80 (Ar-C), 136.48 (t, *J*_{C-F} = 13.6 Hz, Ar-C_{para}), 141.56 (dd, *J*_{C-F} = 252.4, 12.9 Hz, Ar-C_{meta}), 143.32 (Ar-C), 143.19 (Ar-C), 146.78 (d, *J*_{C-F} = 250.0 Hz, Ar-C_{ortho}), 158.08 (COCH₃), 158.14 (COCH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -156.06 (m_c, *J* = 20.4 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -138.50– -138.30 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₀H₃₅F₄N₄O₄⁺ [M+H]⁺ 831.2589, gef. 831.2613.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 417 (5.23), 513 (4.41), 547 (3.83), 588 (3.86), 643 (3.38) nm.

{5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-[(4-prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-porphyrinato}-palladium(II) (183)



Unter Argonatmosphäre wurde das 5,10,15-Tris(3-methoxyphenyl)-20-(5-(4-prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)porphyrin (167 mg, 0.20 mmol) in einem Gemisch aus DCM (9.0 mL) und MeOH (1.0 mL) gelöst und mit Pd(OAc)₂ (160 mg, 0.70 mmol, 3.5 Äq.) sowie Na(OAc)₂·3H₂O (14 mg, 0.10 mmol, 50 mol%) versetzt. Die Lösung wurde 6 h bei RT gerührt, mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) gereinigt und das gewünschte Produkt wurde als violetter Feststoff (75 mg, 40%) isoliert.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.97 (s, 9 H, CH₃), 7.38 (d, *J* = 8.3 Hz, 3 H, Ar-H), 7.63-7.70 (m, 3 H, Ar-H), 7.71-7.81 (m, 6 H, Ar-H), 8.85-8.88 (m, 4 H, β-H), 8.94 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H, β-H), 9.09 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H, β-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 55.60 (CH₃), 113.91 (Ar-C), 114.00 (Ar-C), 120.03 (Ar-C), 127.29 (Ar-C), 127.67 (Ar-C), 127.70 (Ar-C), 129.24 (β-C), 131.21 (β-C), 131.48 (β-C), 132.42 (β-C) ppm.

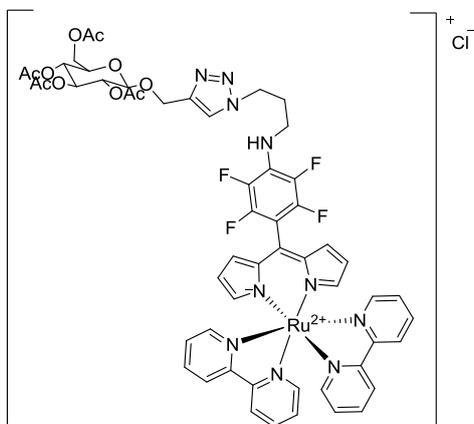
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -164.16 (m_C, *J* = 15.0 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -142.95 – -142.65 (m, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₀H₃₃F₄N₄O₄Pd⁺ [M+H]⁺ 935.1467, gef. 935.0866.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 417 (5.23), 513 (4.41), 547 (3.83) nm.

4.3.4 Substitution mit Kohlenhydraten

Reaktion des [Bis(2,2'-bipyridyl)-(4-*N*-azidopropylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-dipyrrinato]ruthenium(II) Chlorid (179g) mit 2-Propynyl-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **179g** (49 mg, 58 μ mol) in trockenem DMSO (5 mL) gelöst und mit NaAsc (69 mg, 348 μ mol, 6 Äq.), CuSO₄·5H₂O (7 mg, 29 μ mol, 50 mol%) und Glucosealkin (44 mg, 116 μ mol, 2 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (28 mg, 41%) isoliert.

Schmelzpunkt: 135-138 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.96-2.00 (m, 9 H, OAc), 2.06 (s, 3 H, OAc), 2.26-2.31 (m, 2 H, CH₂), 3.45-3.56 (m, 2 H, CH₂), 3.72-3.78 (m, 2 H, CH₂), 4.16 (dd, J = 12.4, 2.3 Hz, 2 H, CH₂), 4.25 (dd, J = 12.4, 4.6 Hz, 1 H, H_{glucose}), 4.58 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, CH₂), 4.69 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, H_{glucose}), 4.83 (s, 1 H, CH), 4.97-5.01 (m, 1 H, H_{glucose}), 5.05-5.11 (m, 1 H, H_{glucose}), 5.15-5.21 (m, 1 H, H_{glucose}), 6.25 (dd, J = 4.4, 1.3 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.31-6.33 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.64 (d, J = 4.4 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 7.20-7.30 (m, 4 H, H_{bipyr}), 7.65 (d, J = 5.2 Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.84-7.90 (m, 2 H, H_{bipyr}), 7.92-7.98 (m, 4 H, H_{bipyr}), 8.58-8.66 (m, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

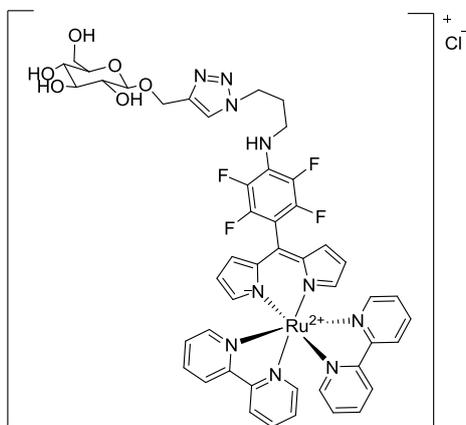
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 20.68 (OCH₃), 20.78 (OCH₃), 31.36 (CH₂), 41.09 (CH₂), 47.62 (CH₂), 61.90 (CH₂), 63.02 (C_{glucose}), 68.41 (C_{glucose}), 71.32 (C_{glucose}), 71.96 (C_{glucose}), 72.88 (C_{glucose}), 99.91 (C_{glucose}), 119.10 (C_{pyrrol}), 123.64 (C_{bipyr}), 124.04 (C_{bipyr}), 124.07 (C_{bipyr}), 126.35 (C_{bipyr}), 126.75 (C_{bipyr}), 130.44 (C_{pyrrol}), 135.55 (C_{bipyr}), 135.92 (C_{meso}), 136.62 (C_{bipyr}), 150.01 (C_{pyrrol}), 150.64 (C_{bipyr}), 152.03 (C_{bipyr}), 157.31, (C_{bipyr}), 158.18 (C_{bipyr}), 169.56 (CO), 170.24 (CO), 170.80 (CO) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -159.94 (m_C, J = 17.5 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), 143.06 (m_C, J_{C-F} = 16.9 Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{55}H_{51}F_4N_{10}O_{10}Ru^+$ $[M]^+$ 1189.2775; gef. 1189.2776

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 469 (4.39), 517 (3.69) nm.

Entschützung des Komplexes 185



Der Komplex **185** (100 mg, 84 μ mol) wurde in MeOH (5 mL) gelöst, mit Natriummethanolat (0.05 M, 5.25 mL, 0.42 mmol) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (49 mg, 57%) isoliert.

Schmelzpunkt: 185-187 °C.

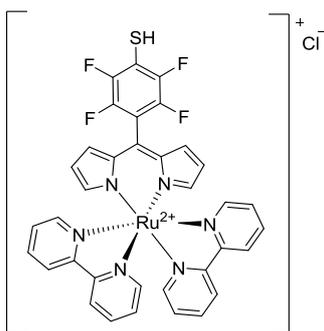
1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): δ = 2.98 (s, 10 H, CH_2), 4.60-4.65 (m, 4 H, OH), 6.28 (dd, J = 4.4, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.39-6.41 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.62 (d, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.31-7.39 (m, 4 H, H_{bipy}), 7.81 (d, J = 5.5 Hz, 2 H, H_{bipy}), 7.91-8.02 (m, 6 H, H_{bipy}), 8.53-8.59 (m, 4 H, H_{bipy}) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_3OD): δ = 35.74 (CH_2), 61.75 ($C_{glucose}$), 73.73 ($C_{glucose}$), 73.73 ($C_{glucose}$), 76.64 ($C_{glucose}$), 76.72 ($C_{glucose}$), 118.79 (C_{Pyrrol}), 123.33 (C_{bipy}), 123.39 (C_{bipy}), 126.15 (C_{bipy}), 126.53 (C_{bipy}), 129.91 (C_{Pyrrol}), 135.61 (C_{bipy}), 135.73 (C_{bipy}), 136.25 (C_{bipy}), 144.50 (C_{meso}), 149.82 (C_{Pyrrol}), 150.90 (C_{bipy}), 151.91 (C_{bipy}), 157.52 (C_{bipy}), 158.37 (C_{bipy}), 163.62 (C_{bipy}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CD_3OD): δ = -162.38 (m_c , J = 15.2 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -145.90 (m_c , J = 15.1 Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{47}H_{43}F_4N_{10}O_6Ru^+$ $[M]^+$ 1021.2352, gef. 1021.2342.

UV/Vis (Aceton): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 467 (4.80), 504 (4.29) nm.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(thiol)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato)]ruthenium(II) Chlorid (187)

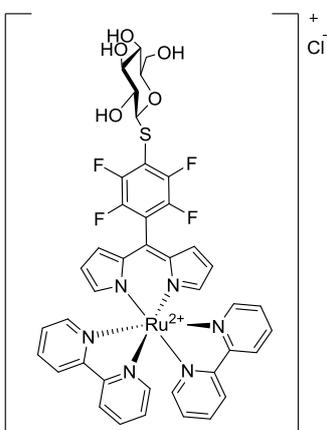
Testreaktion: Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** in trockenem DMF gelöst und 1-Thio- β -D-glucose Natriumsalz versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und per Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen isoliert. Die ersten beiden Fraktionen entsprechen dem Thio-substituierten Produkt **187**, die dritte Fraktion entspricht dem gewünschte Thio-glykosylierten Produkt **188**.

[Bis(2,2'-bipyridyl(4-(thiol)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato)]ruthenium(II) Chlorid (187):

$^1\text{H-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = 4.89 (br s, 1 H, SH), 6.24 (dd, J = 4.5, 1.3 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 6.32-6.36 (m, 2 H, H_{pyrrol}), 6.21 (dd, J = 4.3 Hz, 2 H, H_{pyrrol}), 7.27-7.29 (m, 4 H, H_{bipyrr}), 7.65 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, H_{bipyrr}), 7.85-7.96 (m, 8 H, H_{bipyrr}), 8.57 (t, J = 7.9 Hz, 4 H, H_{bipyrr}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -139.19 (m_c , J = 24.6, 11.6 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -132.88 (m_c , J = 24.4, 12.1 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_6\text{RuS}^+ [\text{M}]^+$ 737.0685, gef. 737.0733.

[Bis(2,2'-bipyridyl)-(1-thio- β -D-glucosyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato)]ruthenium(II) Chlorid (188)

Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **178** (100 mg, 0.13 mmol) in trockenem DMF (3 mL), mit 1-Thio- β -D-glukose Natriumsalz (37 mg, 0.17 mmol, 1.3 Äq.) versetzt und 10 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum entfernt und der trockene Rückstand mehrmals mit Toluol versetzt und im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (60 mg, 50%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) erhalten.

Schmelzpunkt: 220-223 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 3.32-3.38 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{glucose}}$), 3.40-3.46 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{glucose}}$), 3.58-3.63 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{glucose}}$), 4.90-4.96 (m, 2 H, CH_2), 6.31 (dd, J = 4.5, 1.3 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.44-6.45 (m, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.63 (d, J = 4.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.33-7.38 (m, 4 H, H_{bipyr}), 7.83 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, H_{bipyr}), 7.90-8.05 (m, 6 H, H_{bipyr}), 8.58 (t, J = 8.2 Hz, 4 H, H_{bipyr}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3OD): δ = 61.46 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 70.16 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 74.44 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 78.25 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 81.13 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 81.15 ($\text{C}_{\text{glucose}}$), 85.50 (CH_2), 112.46 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 20.6 Hz, Ar- C_{ipso}), 119.31 (C_{Pyrrol}), 126.20 (C_{bipyr}), 126.62 (C_{bipyr}), 129.75 (C_{Pyrrol}), 134.37 (C_{meso}), 135.86 (C_{bipyr}), 136.40 (C_{bipyr}), 144.39 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 247.3, 15.8 Hz, Ar- C_{meta}), 146.91 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 247.0, 15.6 Hz, Ar- C_{ortho}), 150.44 (C_{Pyrrol}), 150.94 (C_{bipyr}), 151.87 (C_{bipyr}), 157.54 (C_{bipyr}), 158.33 (C_{bipyr}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): δ = -142.96 (m_{C} , J = 24.3, 11.3 Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -134.40 – -134.22 (m, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

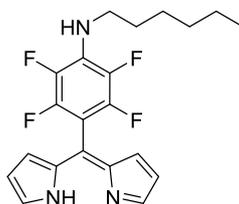
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{RuS}^+ [\text{M}]^+$ 899.1213, gef. 899.1230.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 440 (4.56), 468 (4.90) nm.

b) Synthese der homoleptischen Komplexe

4.3.5 Synthese funktionalisierter Dipyrriene

5-[4-(*N*-Hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (**190a**)



Ein Gemisch aus dem Dipyrrian **189a** (603 mg, 1.53 mmol) und DDQ (452 mg, 1.99 mmol, 1.3 Äq.) wurde in THF (5 mL) gelöst und 20 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert und

im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM) und das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff (200 mg, 34%) isoliert.

Schmelzpunkt: 55-57 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.30-1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.60-1.70 (m, 2 H, CH₂), 3.44-3.51 (m, 2 H, CH₂), 3.95 (br s, 1 H, NH), 6.39 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.58 (d, *J* = 4.2 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.61-7.63 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

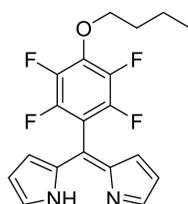
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃), 22.66 (CH₂), 26.42 (CH₂), 30.92 (CH₂), 31.57 (CH₂), 45.94 (t, *J*_{C-F} = 4.0 Hz, CH₂), 102.79 (t, *J*_{C-F} = 19.3 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.40 (C_{Pyrrrol}), 127.55 (C_{Pyrrrol}), 128.94 (t, *J*_{C-F} = 11.4 Hz, Ar-C_{para}), 136.94 (dd, *J*_{C-F} = 236.3, 13.1 Hz, Ar-C_{meta}), 141.11 (C_{meso}), 144.66 (C_{Pyrrrol}), 144.93 (d, *J*_{C-F} = 243.6 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.45 (m_c, *J* = 16.9 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -141.70 (m_c, *J* = 15.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₂₁H₂₂F₄N₃⁺ [M+H]⁺ 392.1744, gef. 392.1739.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 433 (4.59) nm.

5-[(4-Butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (190b)



Das Dipyrran **42** (654 mg, 1.78 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst, mit DDQ (526 mg, 2.32 mg, 1.3 Äq.) versetzt und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM). Das Dipyrrin wurde als gelbes Öl (260 mg, 40%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.50-1.60 (m, 2 H, CH₂), 1.78-1.88 (m, 2 H, CH₂), 4.34 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H, CH₂), 6.41 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.52 (d, *J* = 4.2 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.63-7.65 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

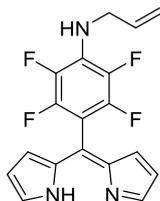
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.79 (CH₃), 18.89 (CH₂), 32.06 (CH₂), 75.22 (CH₂), 109.54 (t, *J*_{C-F} = 19.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.74 (C_{Pyrrrol}), 127.27 (C_{Pyrrrol}), 138.42 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 145.09 (C_{Pyrrrol}), 140.95 (dd, *J*_{C-F} = 248.5, 15.0 Hz, Ar-C_{meta}), 145.21 (d, *J*_{C-F} = 249.0 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.54$ (m_c , $J = 14.3$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -140.42 (m_c , $J = 22.6, 7.9$ Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 365.1272, gef. 365.1277.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 431 (4.62) nm.

5-[(4-*N*-Prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrin (190c)



Das Dipyrin **30d** (320 mg, 0.91 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst, mit DDQ (270 mg, 1.19 mmol, 1.3 Äq.) versetzt und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl erhalten (122 mg, 38%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.07$ -4.11 (m, 2 H, CH_2), 5.23 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.31 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.90-6.00 (m, 1 H, CH), 6.39 (dd, $J = 4.2, 1.0$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.57 (d, $J = 4.1$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.60-7.64 (m, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

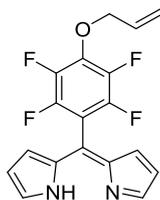
^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.09$ (CH_2), 103.50 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.2$ Hz, Ar-C_{ipso}), 117.12 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.38 (C_{Pyrrol}), 127.41 (C_{Pyrrol}), 128.30 (t, $J_{\text{C-F}} = 11.3$ Hz, Ar-C_{para}), 134.91 (CH), 137.04 (dd, $J = 240.2, 16.5$ Hz, Ar-C_{meta}), 144.73 (C_{Pyrrol}), 144.99 (d, $J_{\text{C-F}} = 245.7$ Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.55$ (m_c , $J = 15.0$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), 141.16 (m_c , $J = 19.7, 5.1$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z calc for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 348.1118, gef. 348.1131.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 431 (4.65) nm.

5-[(4-Prop-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrin (190d)



Das Dipyrrian **30a** (372 mg, 1.07 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst, mit DDQ (315 mg, 1.38 mmol, 1.3 Äq.) versetzt und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (300 mg, 80%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.83 (d, *J* = 6.1 Hz, 2 H, CH₂), 5.37 (dd, *J* = 10.3, 1.2 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.46 (dd, *J* = 17.1, 1.4 Hz, 1 H, C=CH₂), 6.05-6.15 (m, 1 H, CH), 6.41 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.50 (d, *J* = 3.6 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}), 7.64 (t, *J* = 1.1 Hz, 2 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

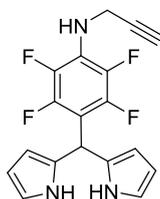
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 75.45 (CH₂), 118.77 (C_{Pyrrrol}), 110.01 (t, *J*_{C-F} = 19.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 120.31 (C=CH₂), 127.11 (C_{Pyrrrol}), 132.16 (CH), 137.43 (C_{meso}), 137.34 (m, Ar-C_{para}), 141.01 (dd, *J*_{C-F} = 248.6, 15.2 Hz, Ar-C_{meta}), 144.93 (d, *J*_{C-F} = 243.9 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.06 (C_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -155.08 (m_c, *J* = 22.4, 8.1 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -140.28 (m_c, *J* = 21.9, 7.8 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* calc for C₁₈H₁₃F₄N₂O⁺ [M+H]⁺ 349.0959, gef. 349.1002.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 430 (4.65) nm.

5-[4-(*N*-Prop-2-ynyl-1-amino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrian (**189b**)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrrian **27** (500 mg, 1.60 mmol) in trockenem DMSO (4 ml) gelöst, mit Propargylamin (5.0 ml, 78.1 mmol 50 Äq.) versetzt und 3 d bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc = 3:1, nach 2:1) und das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (520 mg, 94%) isoliert.

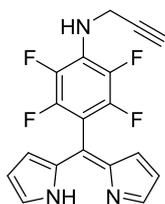
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH), 4.02 (br s, 1 H, NH), 4.11-4.15 (m, 2 H, CH₂), 5.88 (s, 1 H, H_{meso}), 6.03-6.06 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.15-6.19 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 6.69-6.72 (m, 2 H, H_{Pyrrrol}), 8.11 (br s, 2 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.0$ (C_{meso}), 35.8 (CH_2), 72.7 (CH), 80.3 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 107.4 (C_{Pyrrol}), 108.6 (C_{Pyrrol}), 109.5 (t, $J_{\text{C-F}} = 16.5$ Hz, Ar- C_{ipso}), 117.9 (C_{Pyrrol}), 125.7 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.1$ Hz, Ar- C_{para}), 138.3 (dd, $J_{\text{C-F}} = 240.8, 16.6$ Hz, Ar- C_{meta}), 145.0 (d, $J_{\text{C-F}} = 243.0$ Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -157.71$ (m_{C} , $J = 21.8, 7.5$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -143.48 (m_{C} , $J = 14.8$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3^+$ $[\text{M-H}]^+$ 346.0967, gef. 346.0964.

5-[4-(*N*-Prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (190e)



Ein Gemisch aus dem Dipyrran **189b** (913 mg, 2.63 mmol) und DDQ (776 mg, 3.40 mmol, 1.3 Äq.) wurde in THF (10 mL) gelöst und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) ergab das gewünschte Produkt als gelbes Öl (640 mg, 70%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.20 - 4.25 (m, 2 H, CH_2), 6.40 (dd, $J = 4.20, 1.4$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.56 (d, $J = 4.2$ Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.62 - 7.62 (m, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

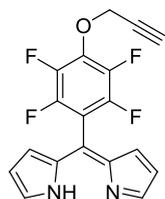
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.30$ (CH_2), 72.79 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 79.92 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 105.03 (m, Ar- C_{ipso}), 118.16 (C_{Pyrrol}), 127.39 (C_{Pyrrol}), 140.54 (C_{meso}), 144.78 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -158.33$ (m_{C} , $J = 21.9, 7.7$ Hz, 2 F, Ar- F_{meta}), -140.95 (dd, $J = 21.2, 7.1$ Hz, 2 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3^+$ $[\text{M+H}]^+$ 346.0962, gef. 346.0973.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 432 (4.45) nm.

5-[(4-Prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]dipyrrin (190f)



Ein Gemisch des Dipyrrans **30b** (568 mg, 1.63 mmol) und DDQ (481 mg, 2.11 mmol, 1.3 Äq.) wurde in THF (10 mL) gelöst und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) und das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (250 mg, 44%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.64 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, CH), 4.98 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 6.41 (dd, 4.2, 1.4 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 6.51 (d, *J* = 4.1 Hz, 2 H, H_{Pyrrol}), 7.64-7.66 (m, 2 H, H_{Pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 61.77 (CH₂), 76.92 (C≡CH), 77.62 (C≡CH), 111.15 (t, *J*_{C-F} = 19.1 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.84 (C_{Pyrrol}), 127.20 (C_{Pyrrol}), 136.20 (m, Ar-C_{para}), 140.55 (C_{meso}), 141.40 (d, *J*_{C-F} = 265.5 Hz, Ar-C_{meta}), 144.83 (d, *J*_{C-F} = 255.3 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.22 (C_{Pyrrol}) ppm.

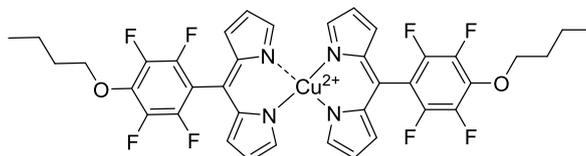
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -155.01 (m_c, *J* = 22.7, 8.4 Hz, 2 F, Ar-F_{meta}), -139.89 (m_c, *J* = 22.4, 8.3 Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₁₈H₁₁F₄N₂O⁺ [M+H]⁺ 347.0802, gef. 347.0809.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 431 (4.62) nm.

4.3.6 Synthese von Bis(dipyrrinato)-Komplexen

Bis[5-{4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}]dipyrrinato]kupfer(II) (191a)



Ein Gemisch aus dem Dipyrrin **42** (270 mg, 0.74 mmol, 2.3 Äq) und CuSO₄·5H₂O (80 mg, 0.32 mmol) wurde in DMSO (5 mL) gelöst und 5 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde in Form von grünen Kristallen (219 mg, 86%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

Schmelzpunkt: 170-175 °C.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 0.95 (t, *J* = 6.1 Hz, 6 H, CH₃), 1.49 (br s, 4 H, CH₂), 1.76 (br s, 4 H, CH₂), 4.28 (br s, 4 H, CH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -158.80 – -158.60 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -144.00 – -143.3 (m, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{19}H_{17}F_4N_2O^+$ $[L+H]^+$ 365.1272, gef. 365.1271; m/z ber. für $C_{38}H_{31}CuF_8N_4O_2^+$ $[M+H]^+$ 790.1610, gef. 790.1578; m/z ber. für $C_{38}H_{30}CuF_8N_4NaO_2^+$ $[M+Na]^+$ 812.1429, gef. 812.1401; m/z ber. für $C_{38}H_{30}CuF_8KN_4O_2^+$ $[M+K]^+$ 828.1169, gef. 828.1136.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 476 (4.98), 504 (4.69) nm.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{30}CuF_8N_4O_2$ (789.1): ber. 57.76 (C), 3.83 (H), 7.09 (N); gef. 57.80 (C), 4.12 (H), 7.10 (N).

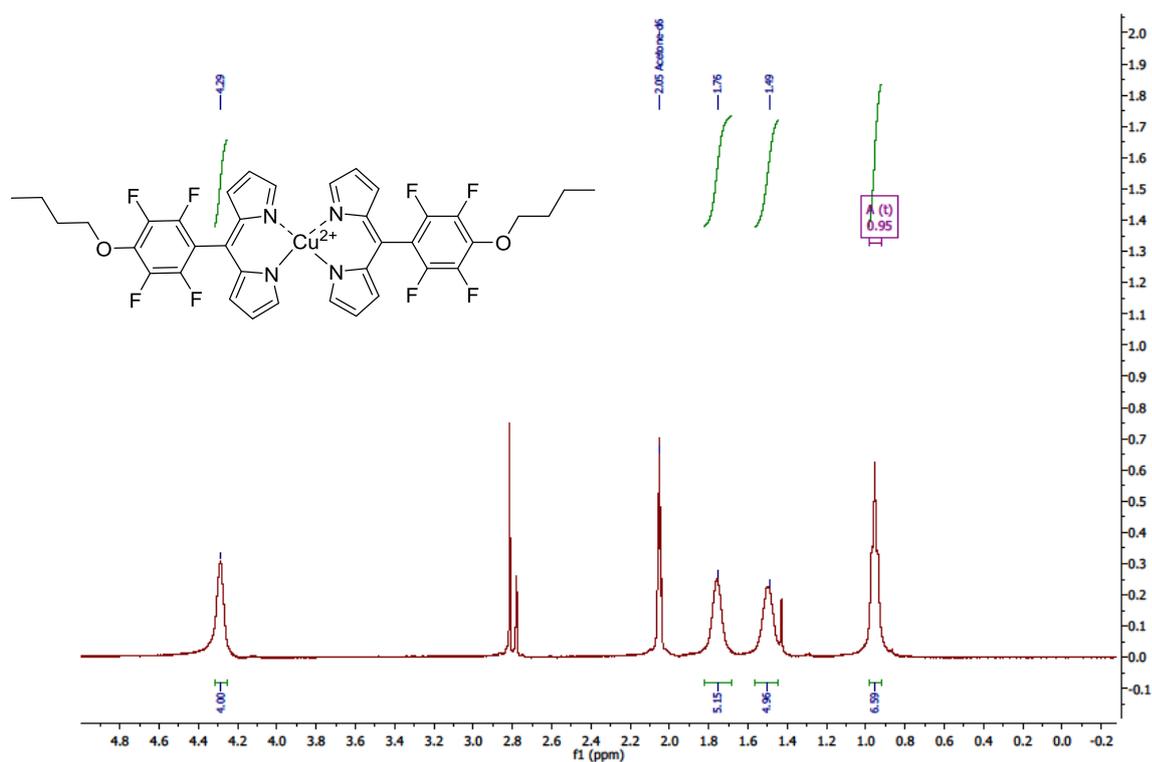


Abbildung 97. 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) des Komplexes **191a**.

4. Experimentelle Daten

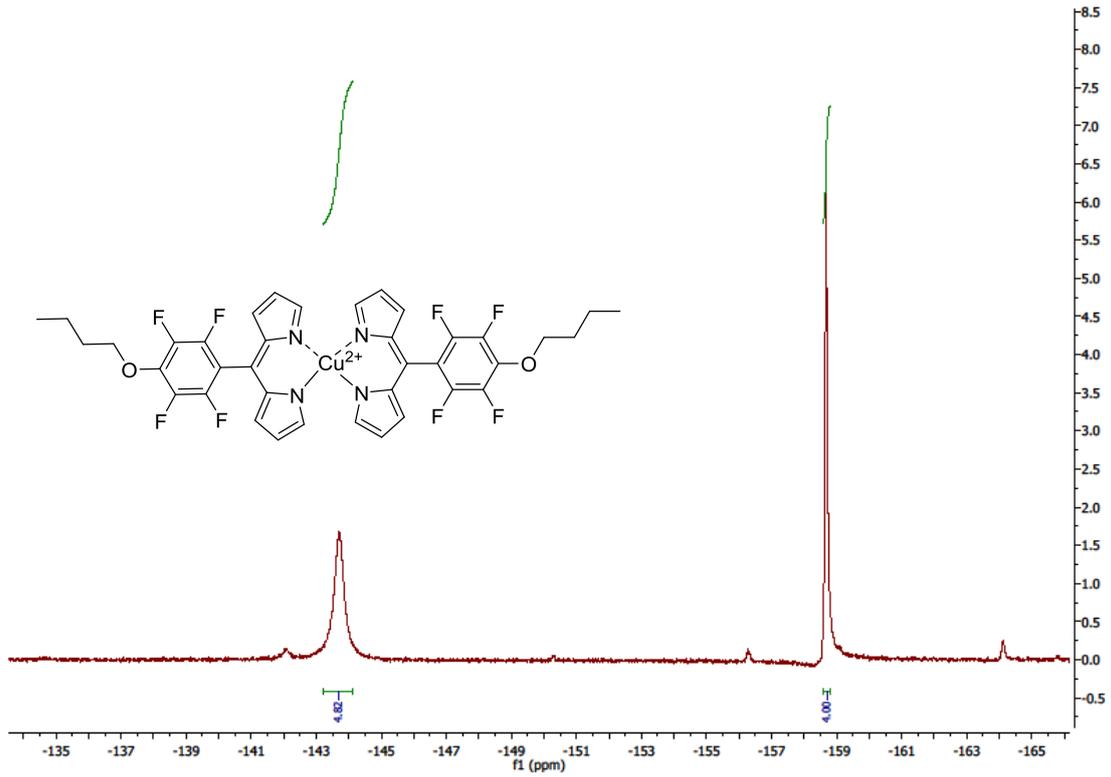


Abbildung 98. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des Komplexes **191b**.

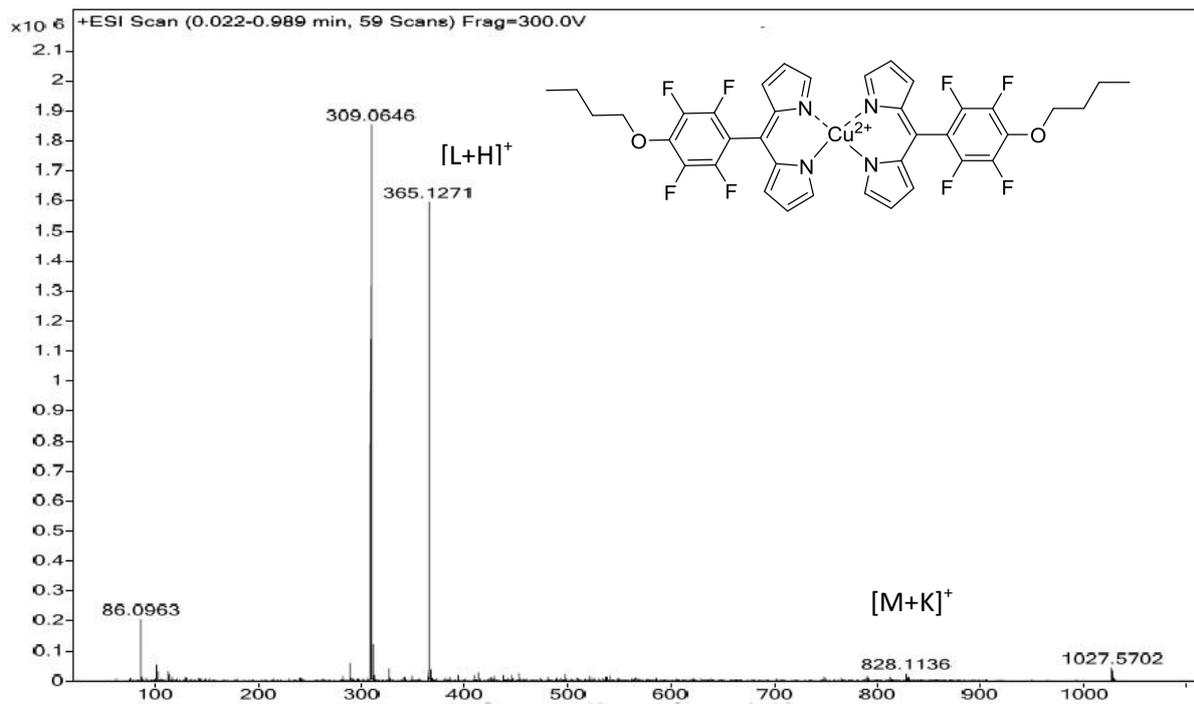


Abbildung 99. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes **191a**.

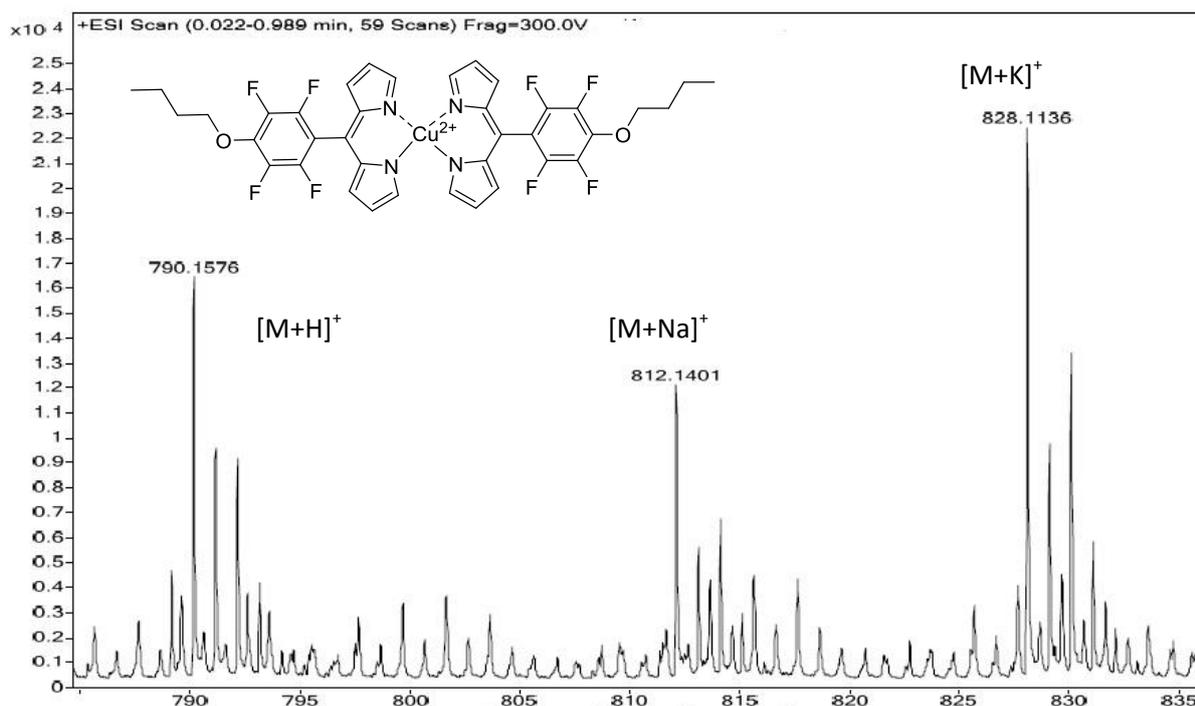


Abbildung 100. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes **191a**.

Bis[5-{4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl}dipyrinato]kupfer(II) (**191b**)



Das Dipyrin **30b** (150 mg, 0.43 mmol, 2.5 Äq.) wurde in DMSO (3 mL) gelöst, mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (42 mg, 0.17 mmol) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) und mit *n*-Pentan gewaschen, so dass grüne Kristalle des gewünschten Produktes (120 mg, 94%) erhalten wurden.

Schmelzpunkt: 178-180 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.20$ (br s, 2 H, CH), 4.95 (br s, 4 H, CH_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -157.3$ -157.0 (m, 4 F, Ar- F_{meta}), -143.6 – -143.0 (m, 4 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}^+ [\text{L}]^+$ 347.0802, gef. 347.0834; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{CuF}_8\text{N}_4\text{NaO}_2^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 776.0490, gef. 776.0534.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 476 (4.80), 504 (4.50) nm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{CuF}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (753.0): ber. 57.34 (C), 2.41 (H), 7.43 (H); gef. 57.06 (C), 2.87 (H), 7.74 (N).

Kristalldaten: $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{CuF}_8\text{N}_4\text{O}_2$, $M_r = 754.08$, monoklin, C 1 2/c 1, $a = 24.3474(12)$ Å, $b = 7.5456(4)$ Å, $c = 33.8490(17)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.7065(16)$ Å, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6197.6(5)$ Å³, $T = 100.01$ K, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.490$, 53486 Reflektionen gemessen, 6633 unique ($R_{\text{int}} = 0.0688$), welche in allen Berechnungen verwendet wurden. Der finale wR_2 -Wert war 0.0957 (alle Daten), und R_1 war 0.0450 [$I > 2\sigma(I)$]. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

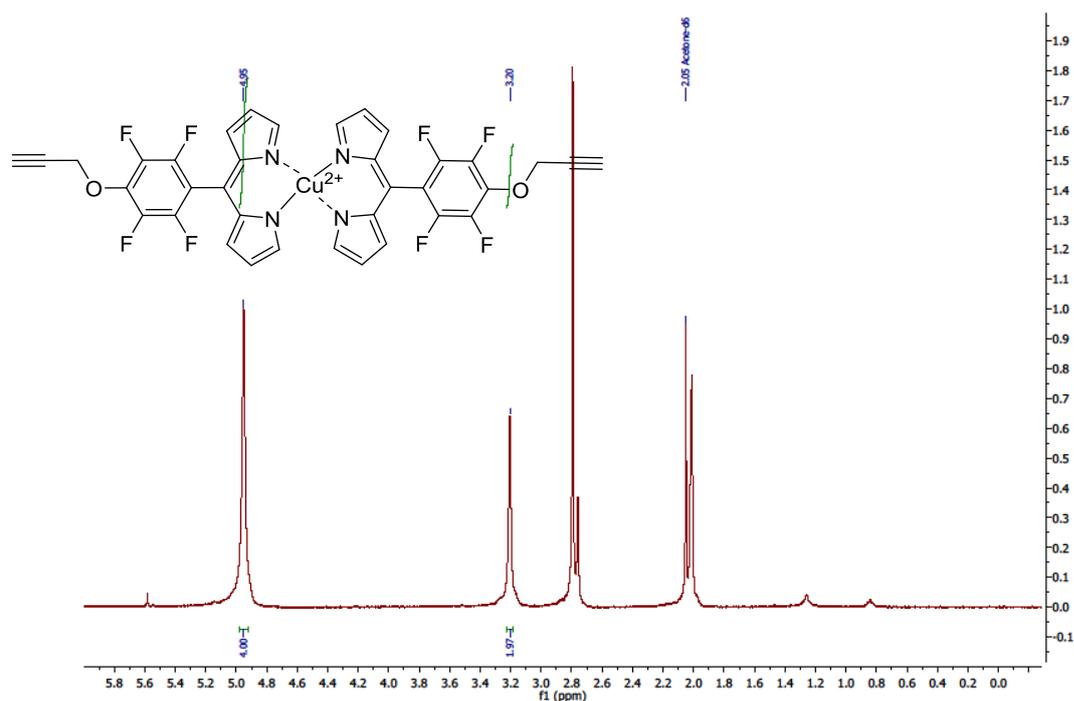


Abbildung 101. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **191b**.

4. Experimentelle Daten

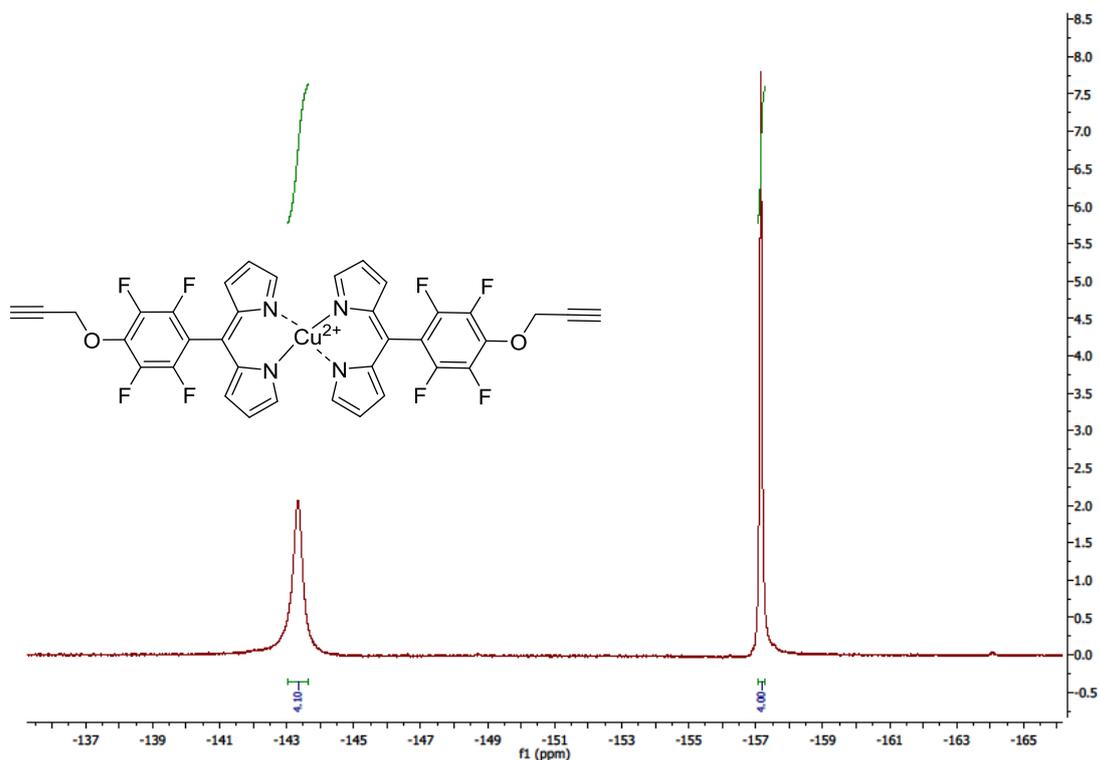


Abbildung 102. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **191b**.

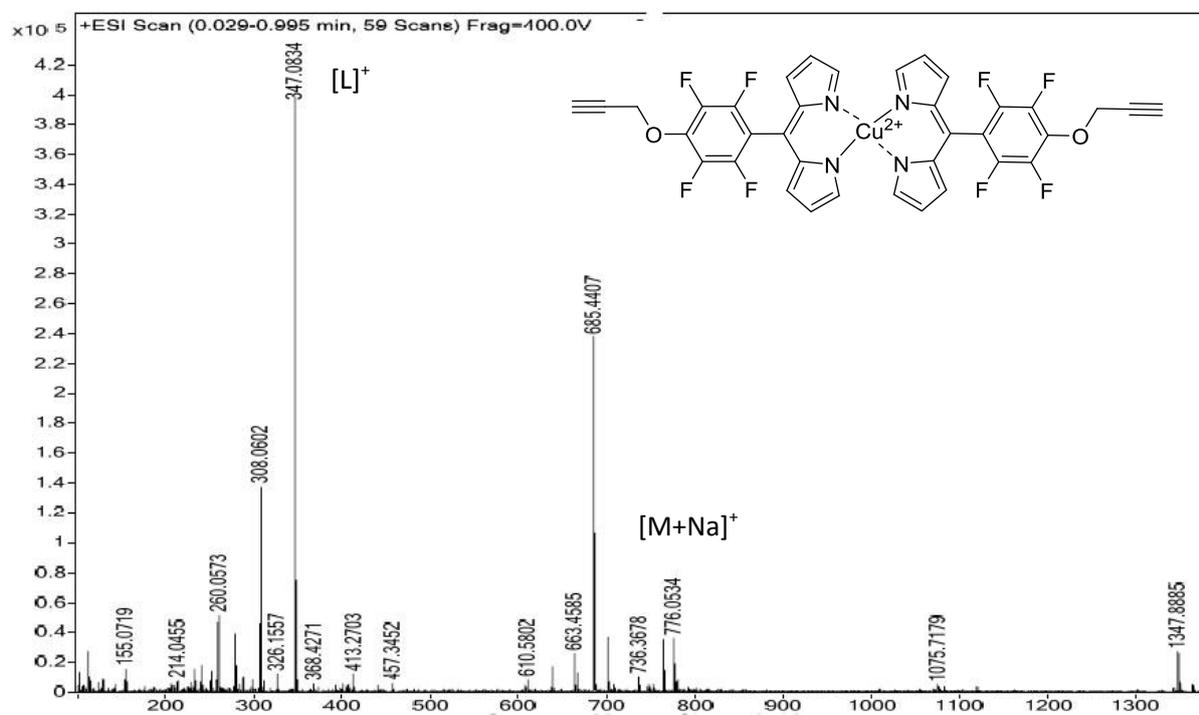


Abbildung 103. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes **191b**

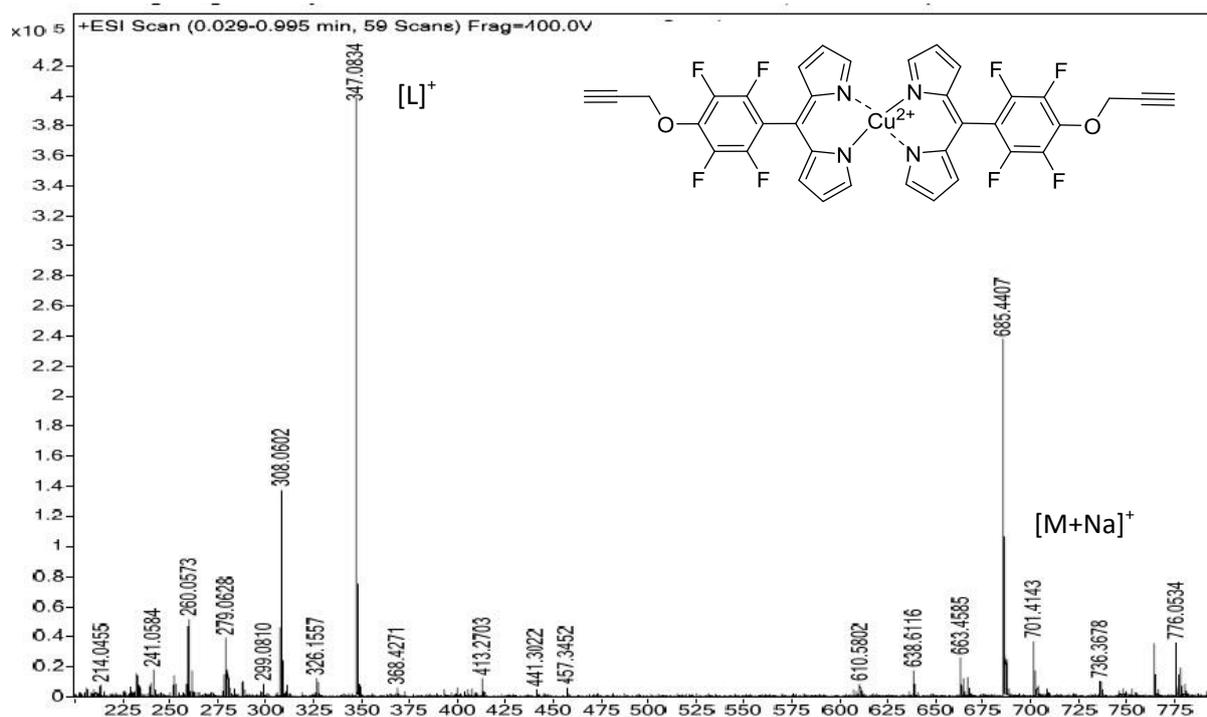
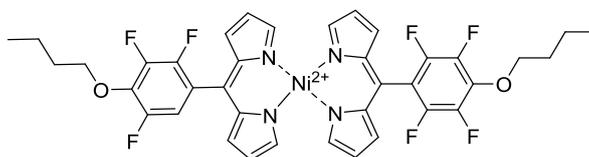


Abbildung 104. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 191b.

Bis[5-{4-(butyl-1-oxyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrrinato]nickel(II) (192a)



Das Dipyrrin **42** (55 mg, 0.15 mmol, 2.5 Äq.) wurde in DMSO (5 mL) gelöst, mit $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (15 mg, 0.06 mmol) versetzt und das Gemisch wurde 10 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) ergab das gewünschte Produkt als grünen Feststoff (20 mg, 42%).

Schmelzpunkt: 185-187 °C.

1H -NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 1.03 (t, J = 7.2 Hz, 6 H, CH_3), 1.60 (d, J = 6.7 Hz, 4 H, CH_2), 1.84-1.94 (m, 4 H, CH_2), 4.42-4.50 (m, 4 H, CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = -158.9 – -158.4 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -143.5 – -143.0 (m, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ES-TOF): m/z ber. für $C_{38}H_{31}F_8N_4NiO_2^+$ $[M+H]^+$ 785.1667, gef. 785.1650.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 450 (4.03), 486 (4.15) nm.

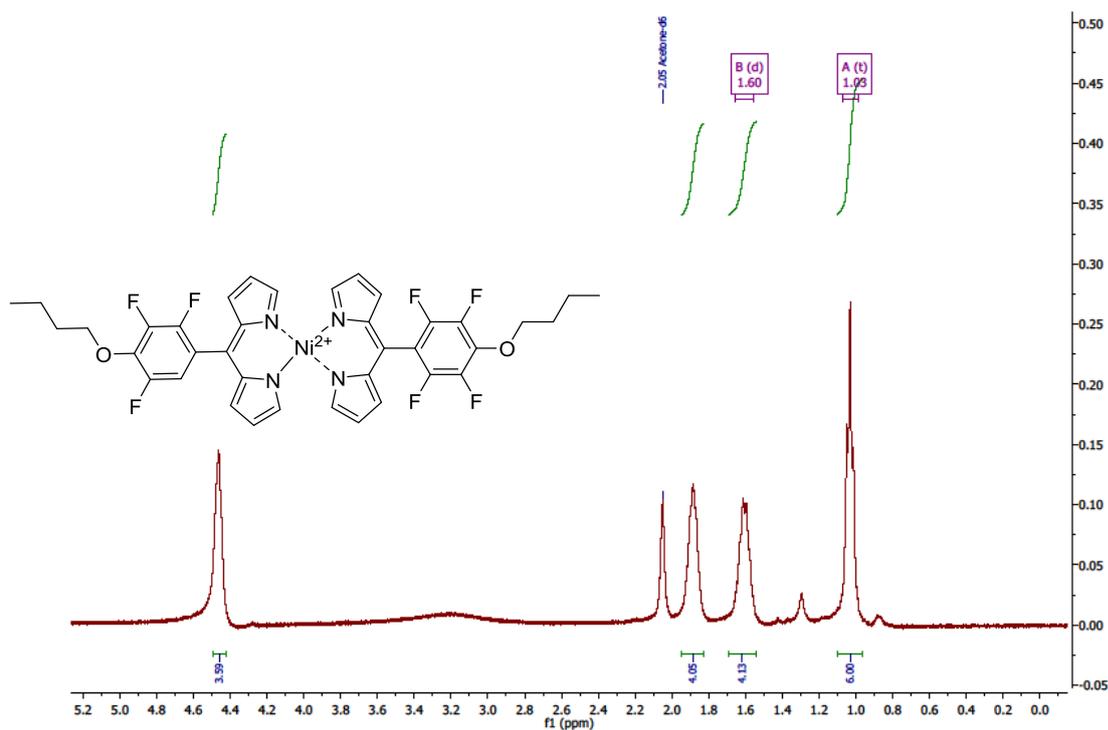


Abbildung 105. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, (CD₃)₂CO) des Komplexes 192a.

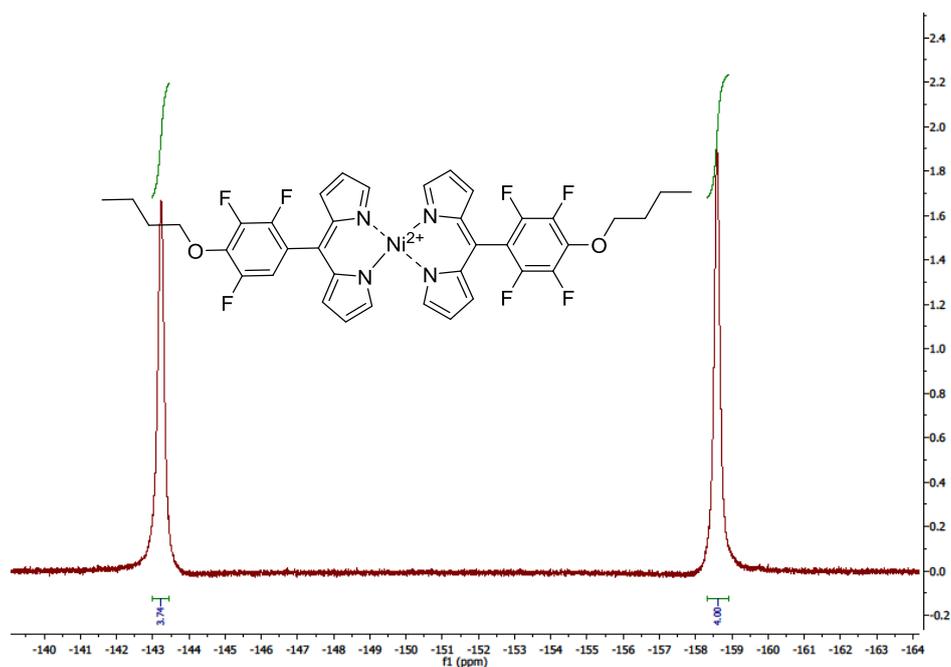


Abbildung 106. ¹⁹F-NMR-Spektrum (376 MHz, (CD₃)₂CO) des Komplexes 192a.

4. Experimentelle Daten

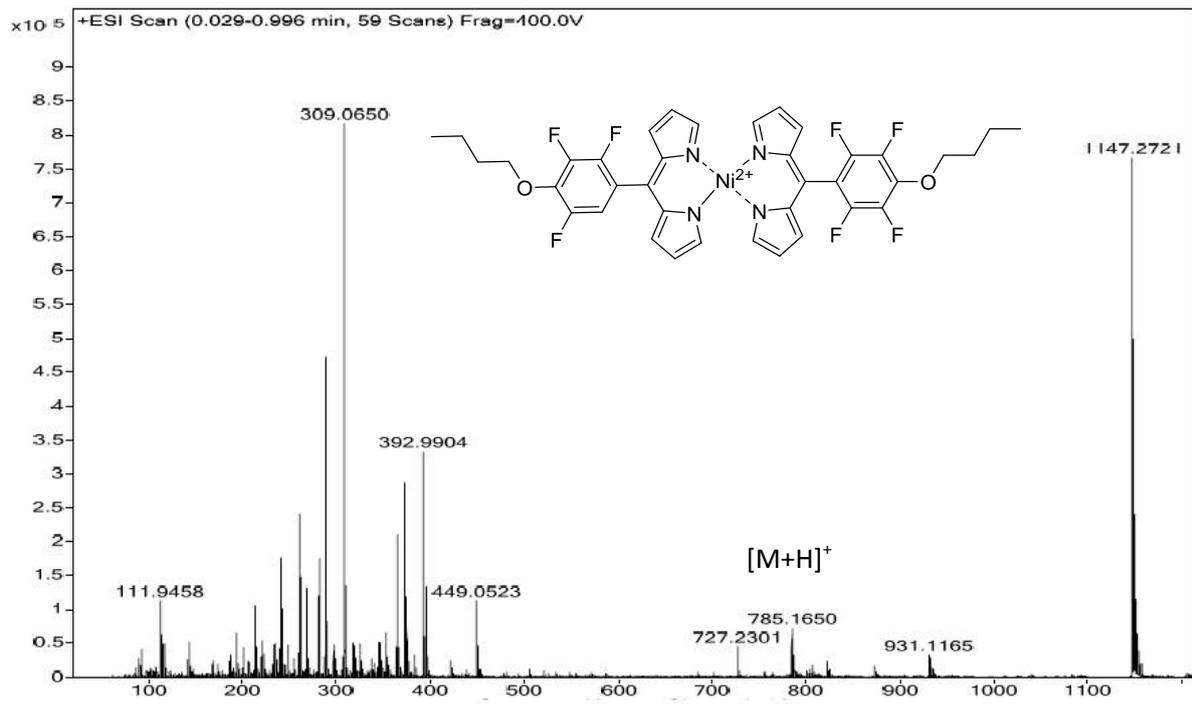


Abbildung 107. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192a.

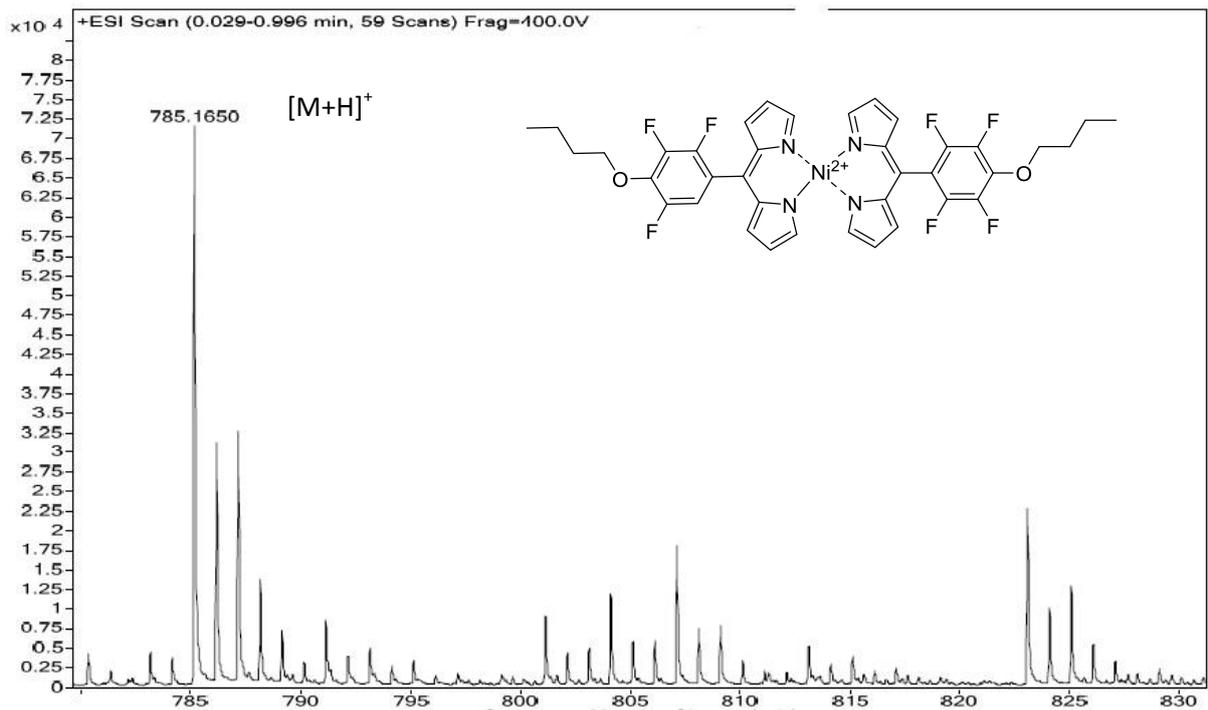


Abbildung 108. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192a.

Bis[5-{4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrrinato]nickel(II) (192b)

Ein Gemisch des Dipyrrins **30b** (150 mg, 0.43 mmol, 2.5 Äq.) und Ni(OAc)₂·4H₂O (42 mg, 0.17 mmol) wurde in DMSO (3 mL) gelöst und 5 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1), mit *n*-Pentan gewaschen und das gewünschte Produkt wurde in Form von grünen Kristallen (100 mg, 78%) isoliert.

Schmelzpunkt: 153-155 °C.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.38-3.40 (m, 2 H, C≡CH), 5.18-5.20 (m, 4 H, CH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -157.19 – -157.07 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -142.85 – -142.65 (m, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* calc for C₁₈H₁₁F₄N₂O⁺ [L+H]⁺ 347.0802, gef. 347.0827; *m/z* ber.

für C₃₆H₁₉F₈N₄NiO₂⁺ [M+H]⁺ 749.0728, gef. 749.0767; *m/z* ber. für C₃₆H₁₈F₈N₄NaNiO₂⁺ [M+Na]⁺

772.2358, gef. 771.0583.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 450 (4.60), 483 (4.71) nm.

Elementaranalyse für C₃₆H₁₈F₈N₄NiO₂ (748.0): ber. für 57.71 (C), 2.42 (H), 7.48 (N); gef. 57.73 (C), 2.54 (H), 7.94 (N).

Kristalldaten für C₃₆H₁₈F₈N₄NiO₂, *M_r* = 749.25, Triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 7.4099(5) Å, *b* = 11.3308(8) Å, *c* = 18.4534(12) Å, α = 96.040(2)°, β = 98.745(2)°, γ = 95.504(2)°, *V* = 1512.93(18) Å³, *T* = 100 K, *Z* = 2, μ(Mo-Kα) = 0.270, 49244 gemessene Reflektionen, 6435 unique (*R*_{int} = 0.0315), welche in allen Berechnungen verwendet wurden. The finale *wR*₂-Wert war 0.0830 (alle Daten) und *R*₁ war 0.0304 [*I* > 2σ(*I*)]. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

4. Experimentelle Daten

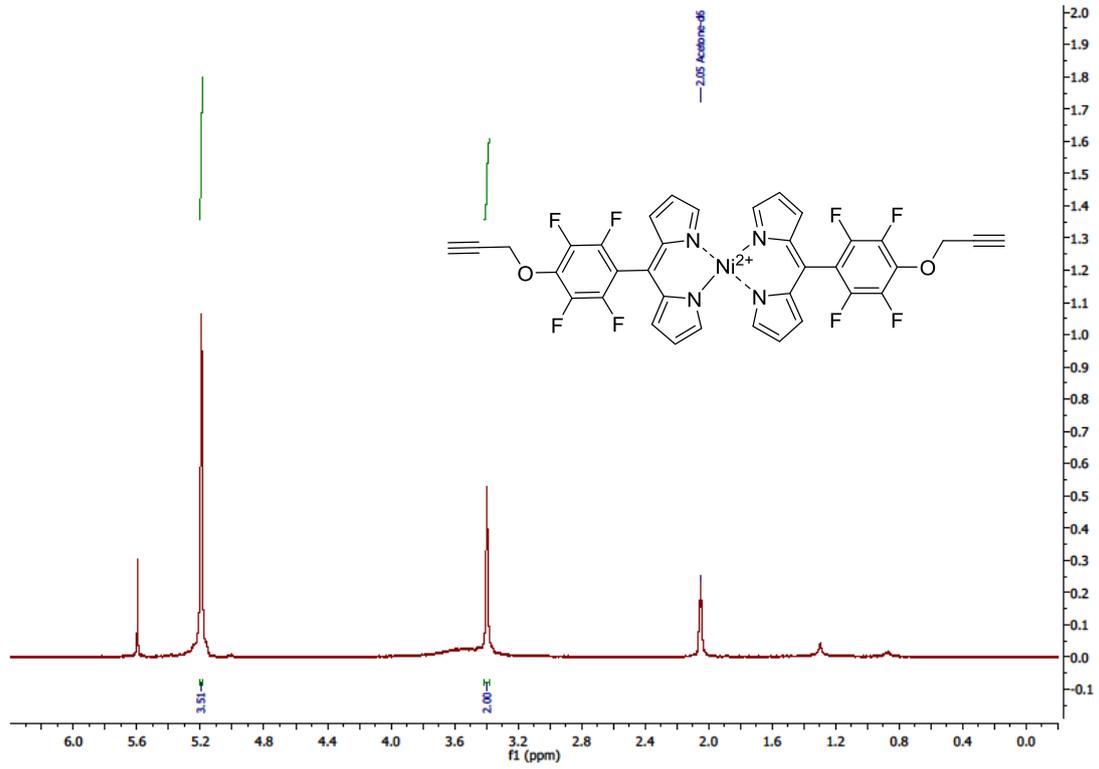


Abbildung 109. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **192b**.

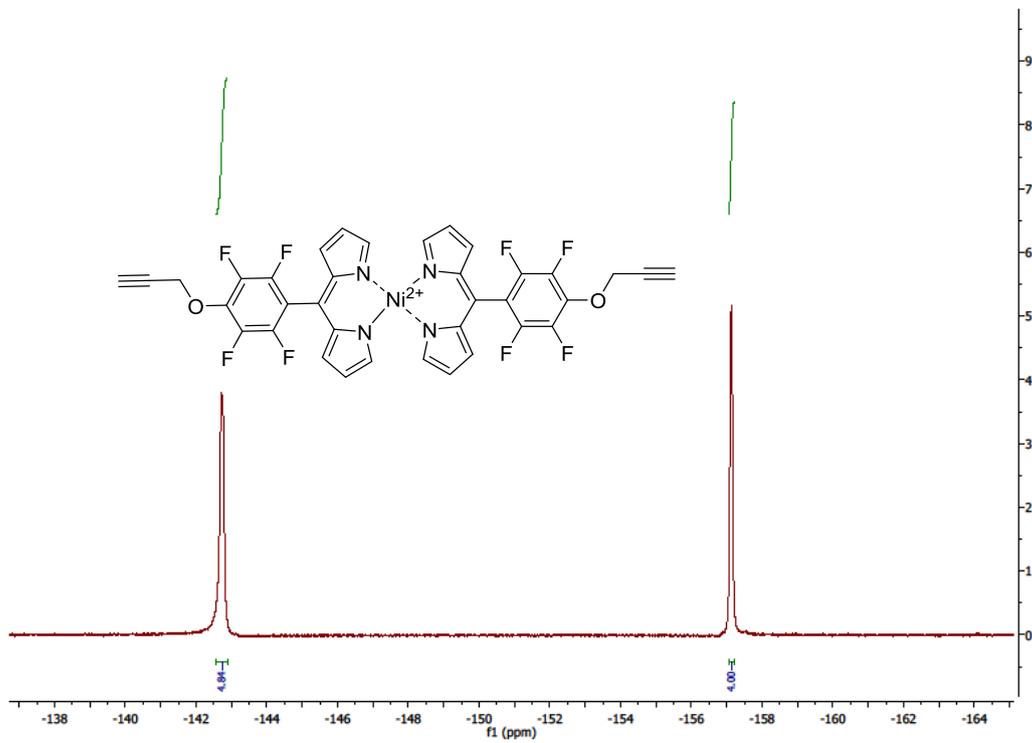


Abbildung 110. $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **192b**.

4. Experimentelle Daten

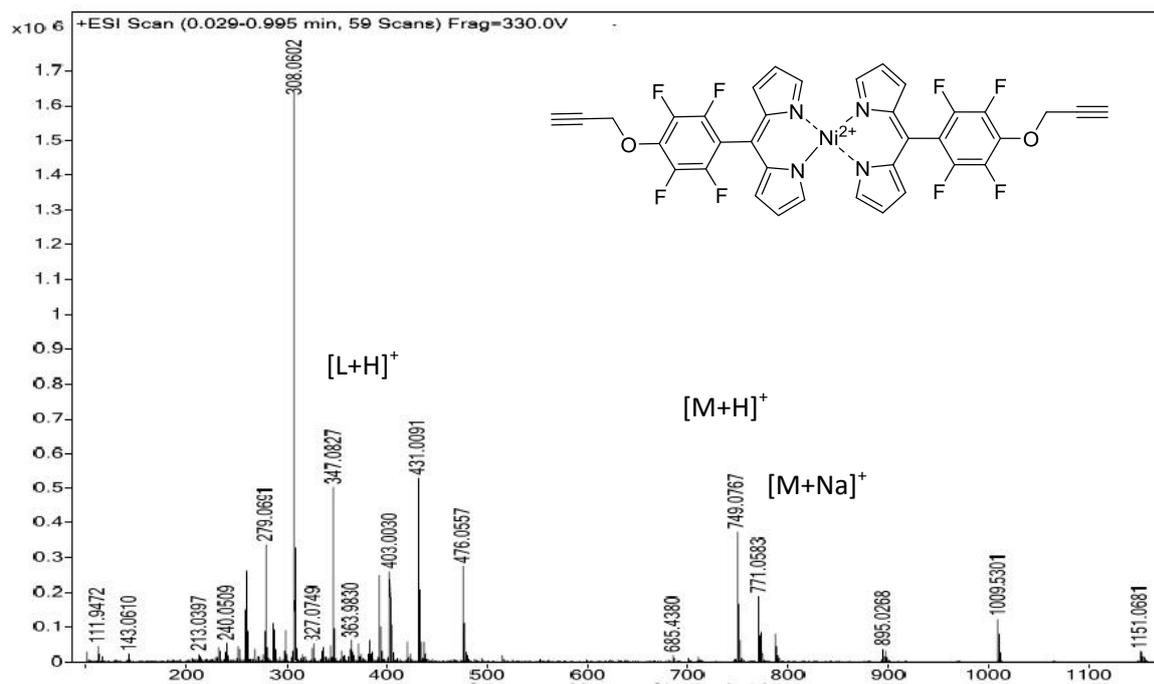


Abbildung 111. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192b.

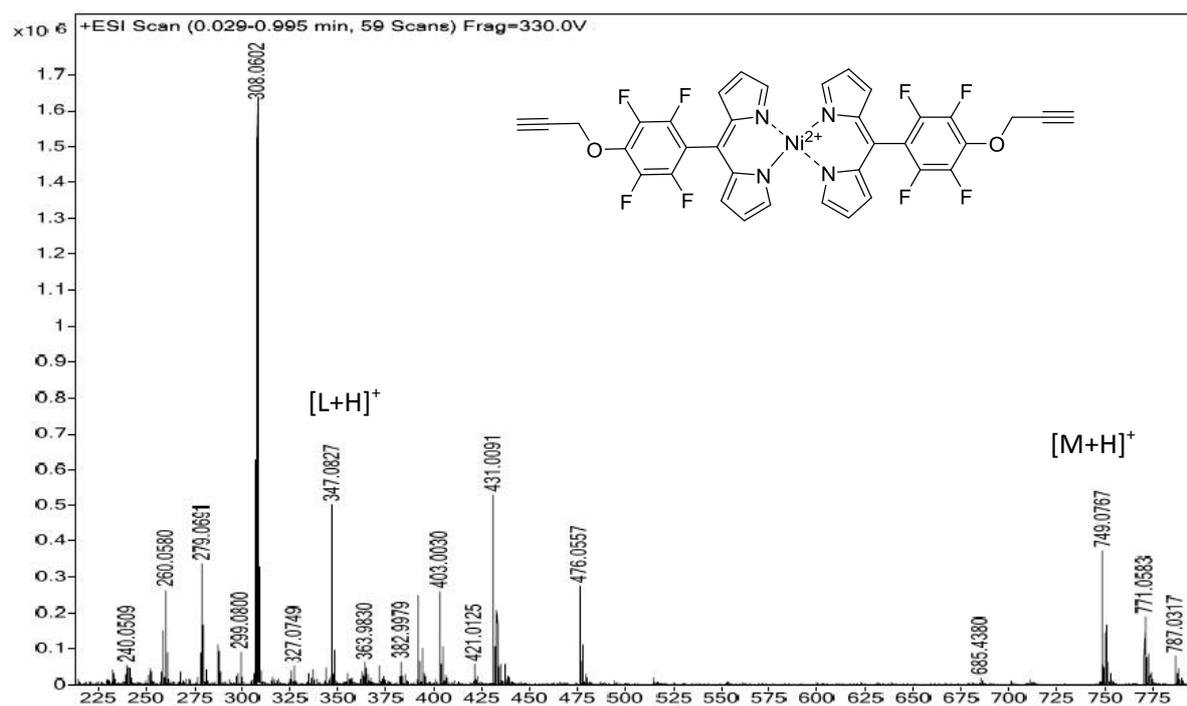
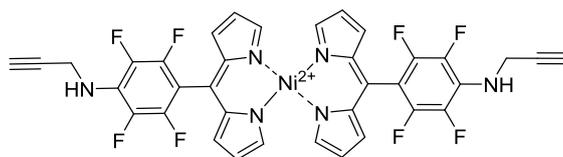


Abbildung 112. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192b.

Bis[5-{4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrrinato] nickel(II) (192c)

Das Dipyrrin **189b** (55 mg, 0.15 mmol, 2.5 Äq.) wurde in DMSO (3 mL) gelöst, mit Ni(OAc)₂·4H₂O (15 mg, 60 µmol) versetzt und die Lösung wurde 5 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) und das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen. Rot-grüne Kristalle (25 mg, 42%) des Dipyrrins wurden isoliert.

Schmelzpunkt: 195-200 °C.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.85-2.89 (m, 2 H, CH), 4.33 (d, *J* = 4.3 Hz, 4 H, CH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -160.36 – -160.16 (m, 4 F, Ar-F_{meta}), -144.14 – -143.90 (m, 4 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₁₈H₁₂F₄N₃⁺ [L+H]⁺ 346.0962, gef. 346.0981; *m/z* ber. für C₃₆H₂₁F₈N₆Ni⁺ [M+H]⁺ 747.1048, gef. 747.1065.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 450 (5.03), 483 (5.15) nm.

Elementaranalyse für C₃₆H₂₀F₈N₆Ni (746.0): ber. 57.86 (C), 2.70 (H), 11.25 (N); gef. 57.89 (C), 2.76 (H), 11.29 (N).

4. Experimentelle Daten

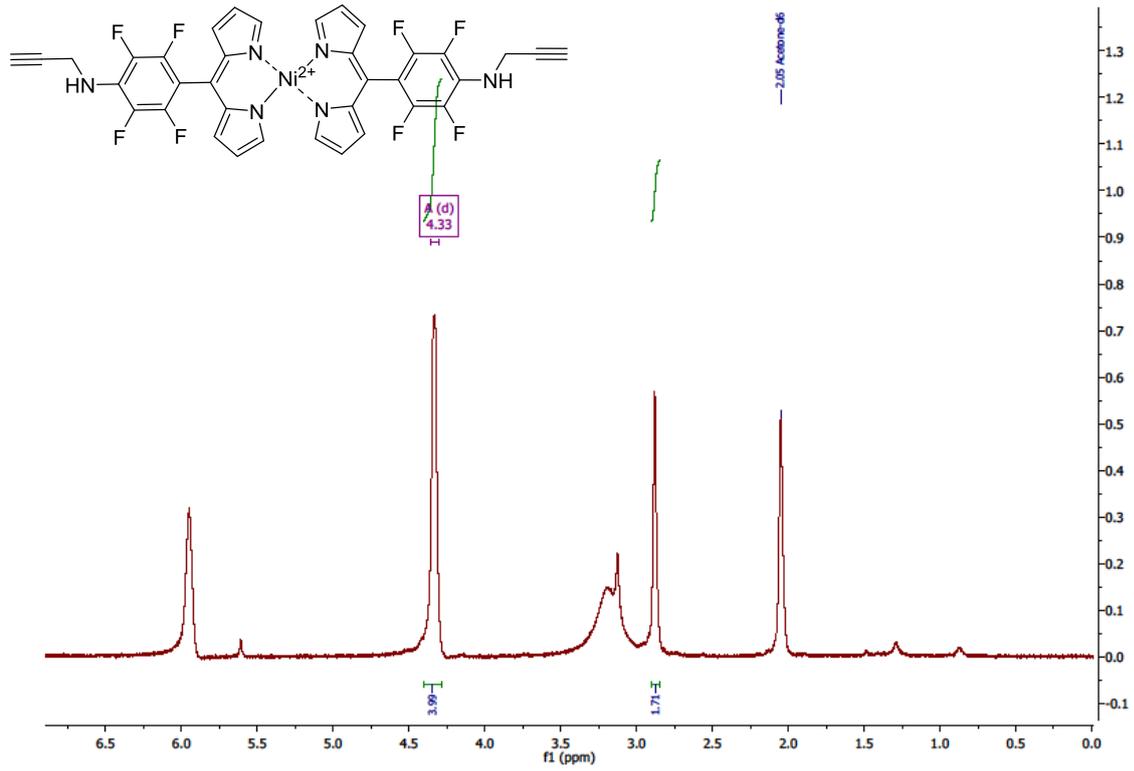


Abbildung 113. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **192c**.

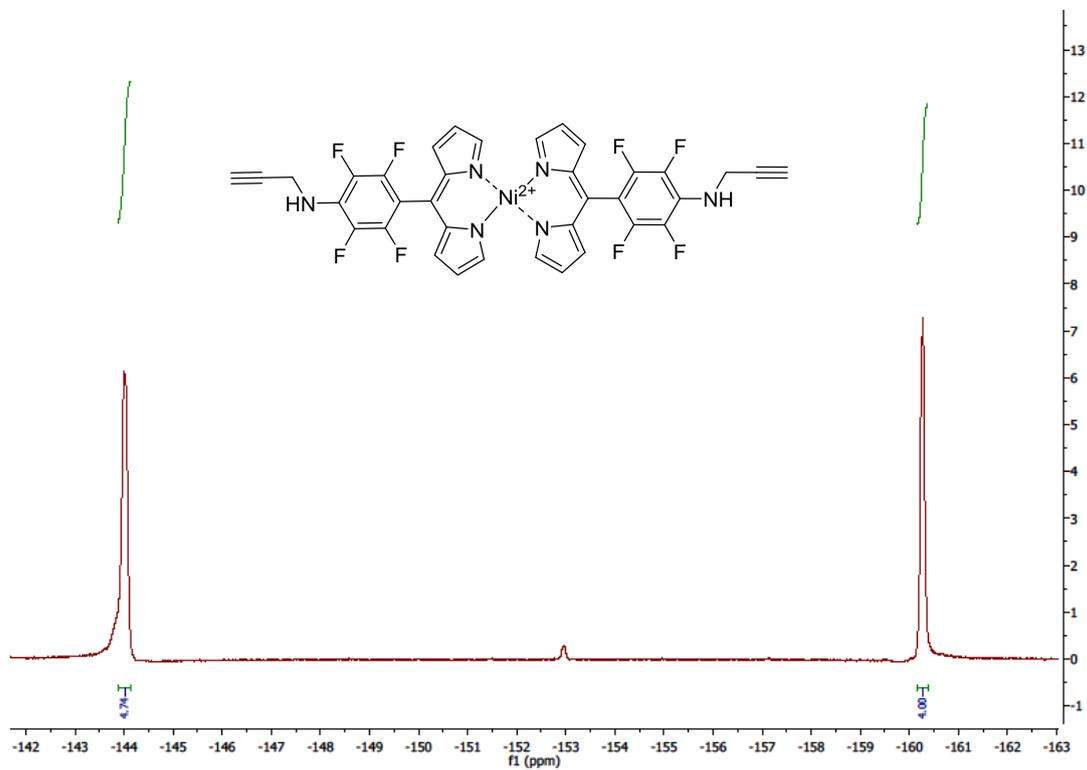


Abbildung 114. $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) des Komplexes **192c**.

4. Experimentelle Daten

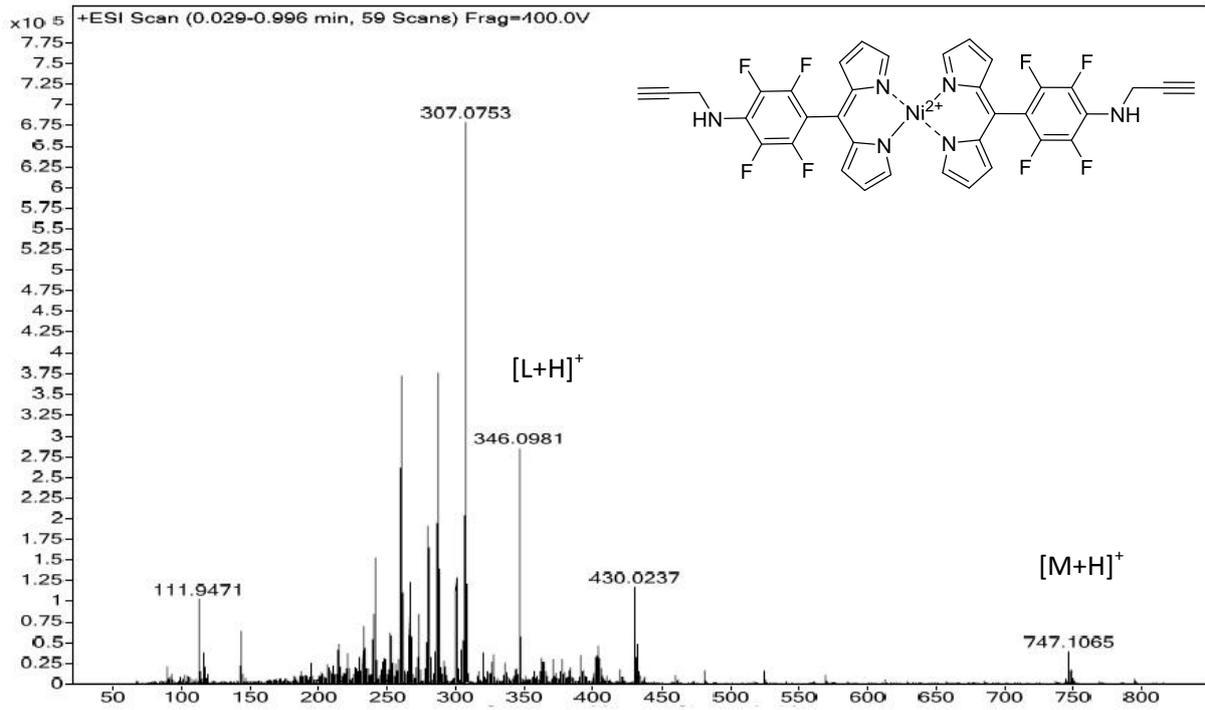


Abbildung 115. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192c.

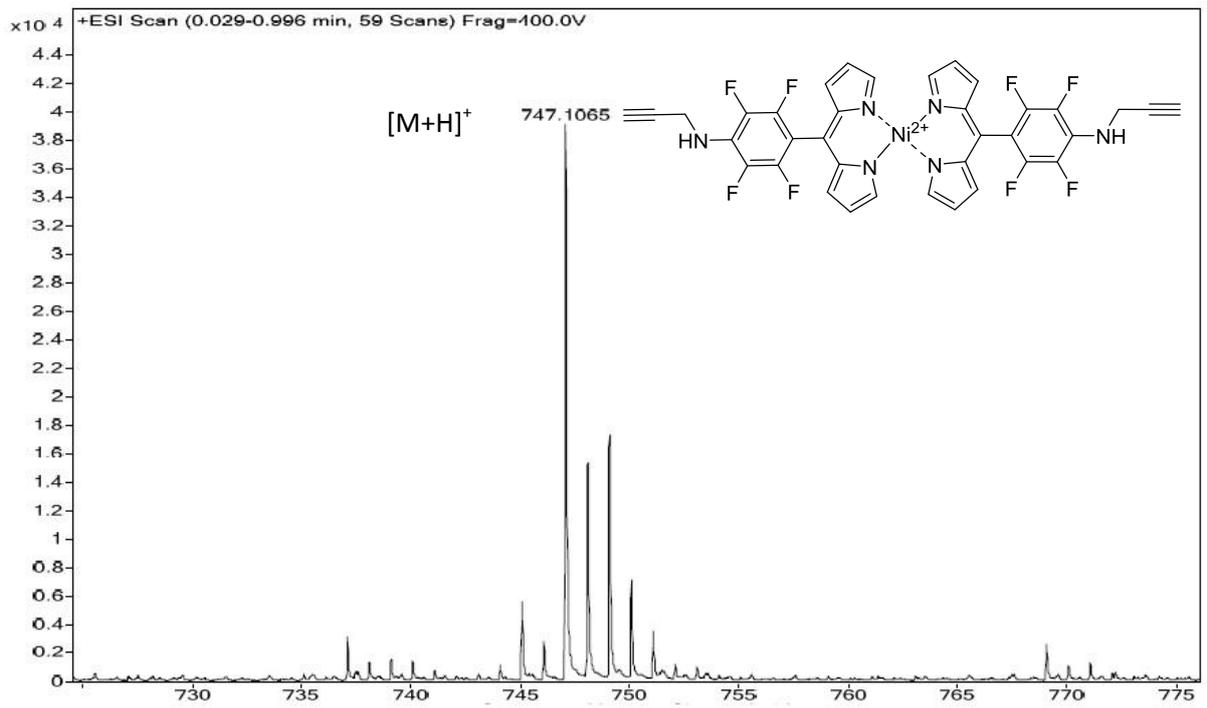


Abbildung 116. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes 192c.

Bis[5-(4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato]zink(II) (193)

Ein Gemisch des Dipyrrins **30b** (100 mg, 0.28 mmol) und $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (161 mg, 0.28 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und 15 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde zur Trockne eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$). Das gewünschte Produkt wurde mit *n*-Pentan gewaschen, so dass das Produkt als oranger Feststoff (51 mg, 47%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 182-185 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.65$ (t, $J = 2.3$ Hz, 2 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.00 (d, $J = 2.1$ Hz, 4 H, CH_2), 6.45 (d, $J = 4.1$ Hz, 4 H, H_{Pyrrol}), 6.69 (d, $J = 4.1$ Hz, 4 H, H_{Pyrrol}), 7.55-7.58 (m, 4 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.82$ (CH_2), 76.95 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.65 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 118.56 (C_{Pyrrol}), 131.39 (C_{Pyrrol}), 139.80 (C_{meso}), 151.54 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.19$ (m_c , $J = 22.7, 8.4$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -140.61 (m_c , $J = 23.2, 8.0$ Hz, 4 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_+$ $[\text{L}+\text{H}]^+$ 347.0802, gef. 347.0826; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{19}\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 755.0666, gef. 755.5752; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{N}_4\text{NaO}_2\text{Zn}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 777.0486, gef. 777.0499.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 475 (4.88), 495 (5.07) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 526$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 450$ nm.

4. Experimentelle Daten

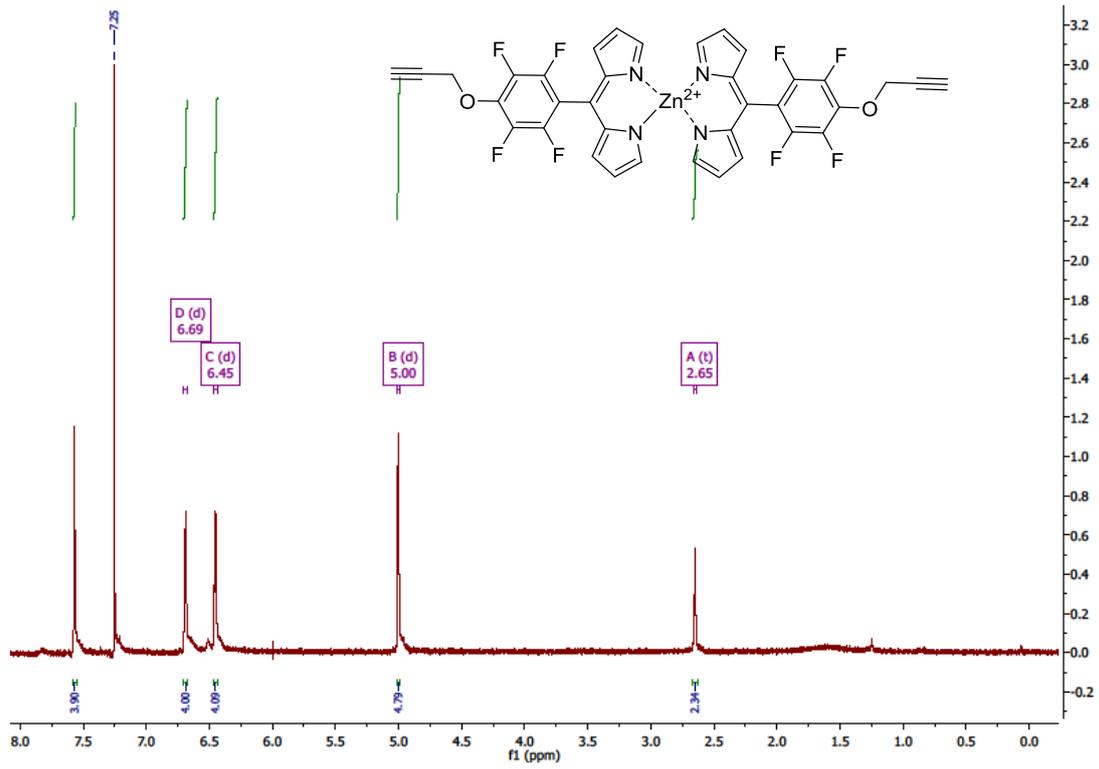


Abbildung 117. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des Komplexes **193**.

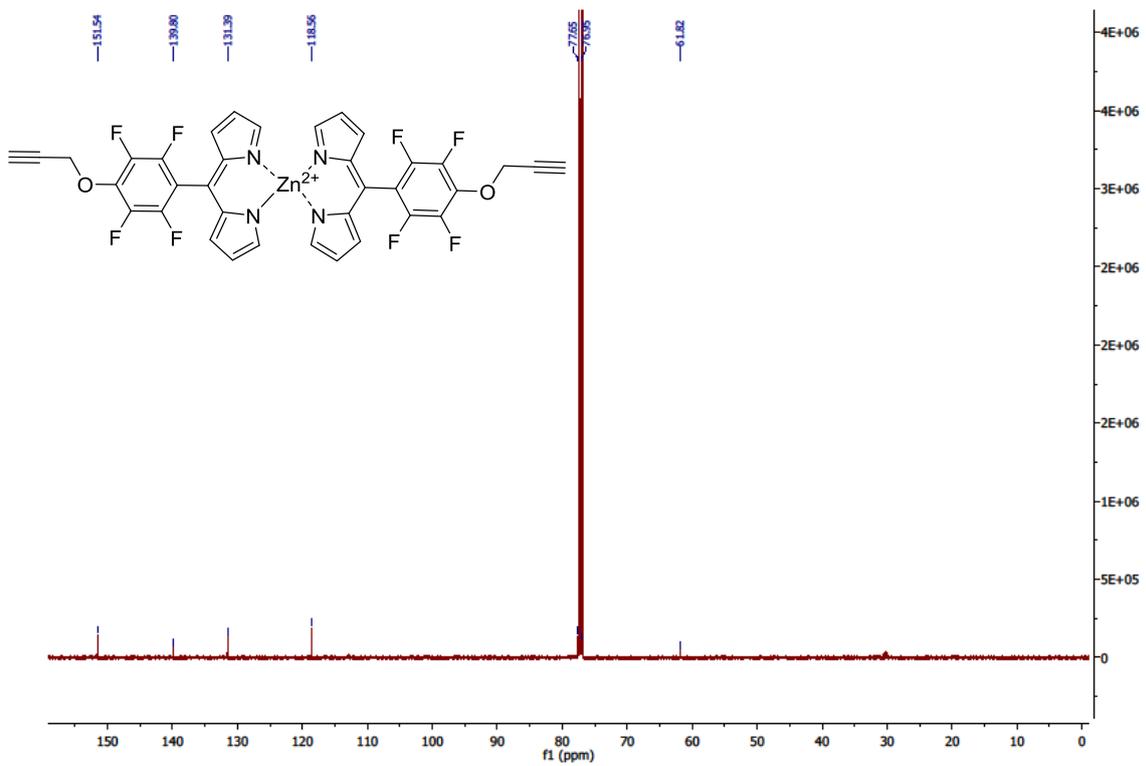


Abbildung 118. ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3) des Komplexes **193**.

4. Experimentelle Daten

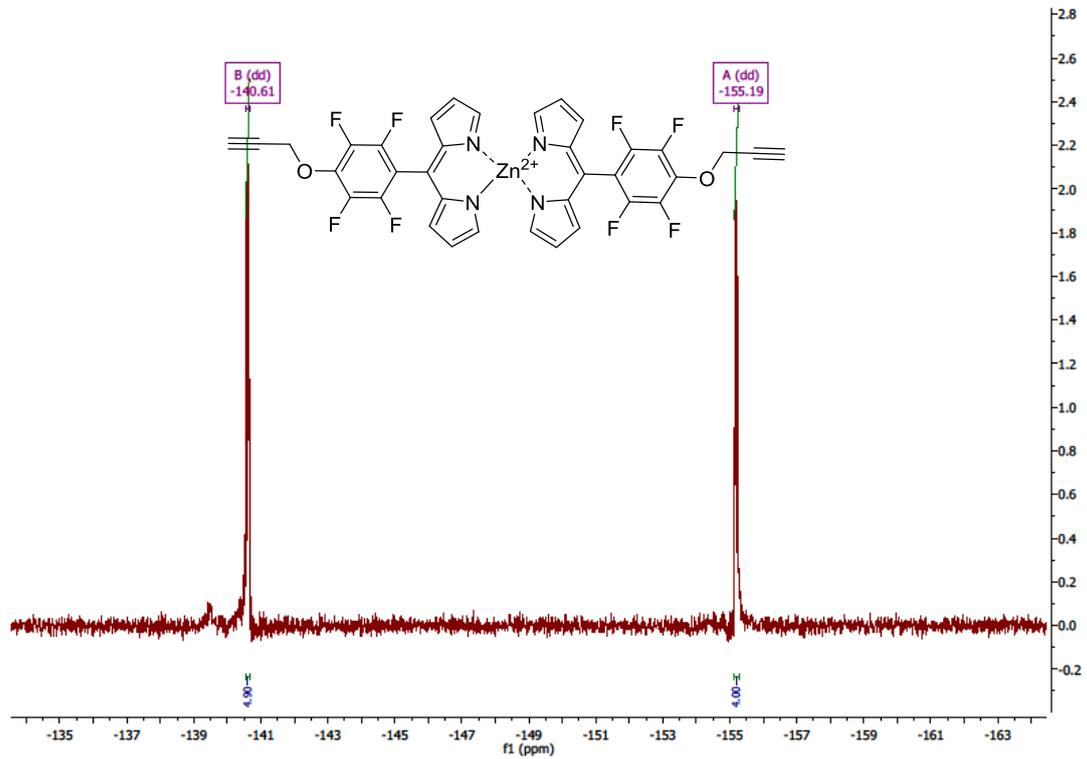


Abbildung 119. ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CDCl_3) des Komplexes **193**.

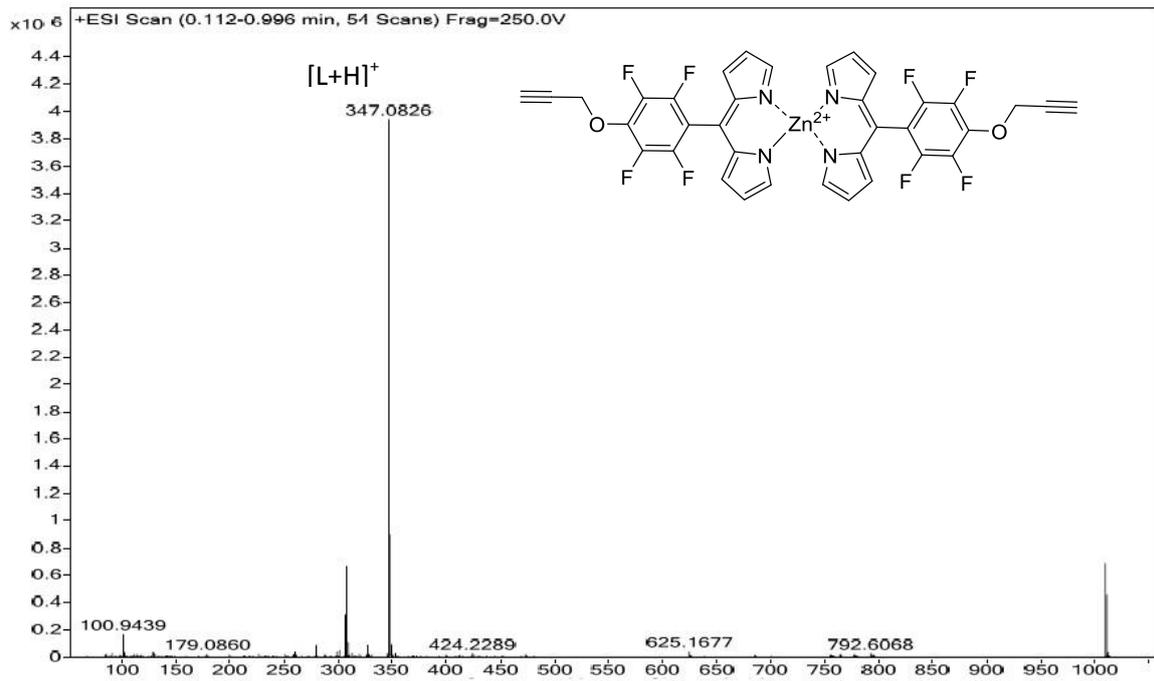


Abbildung 120. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes **193**.

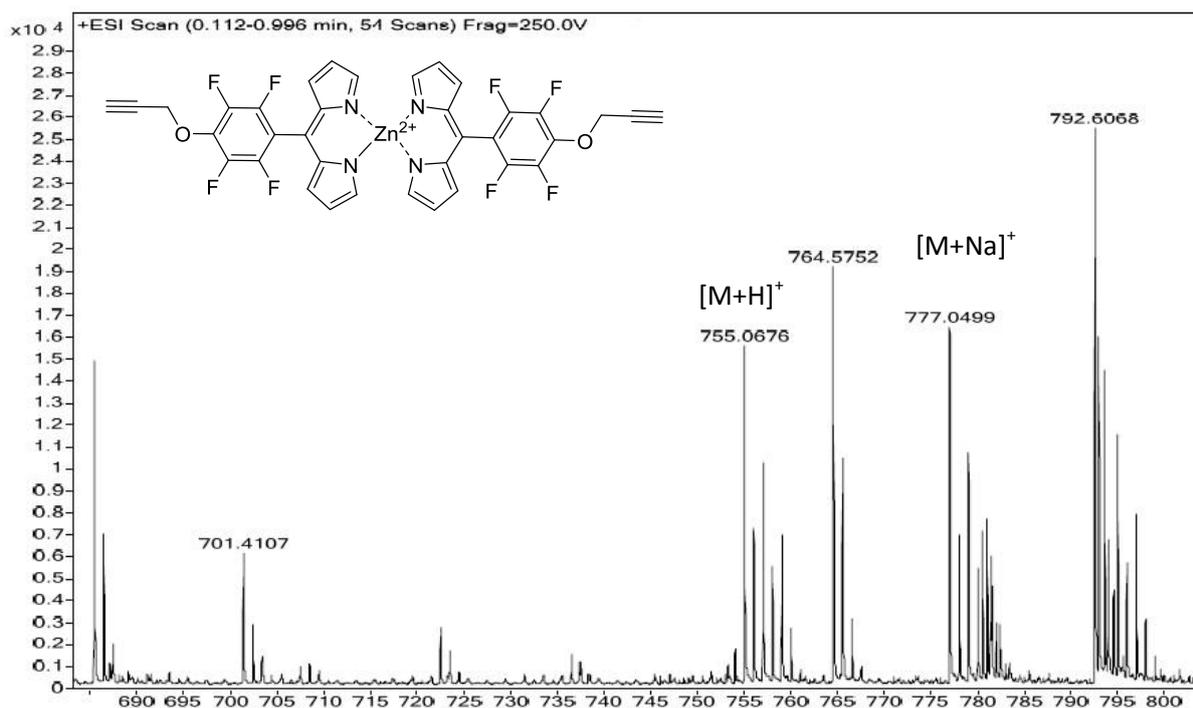
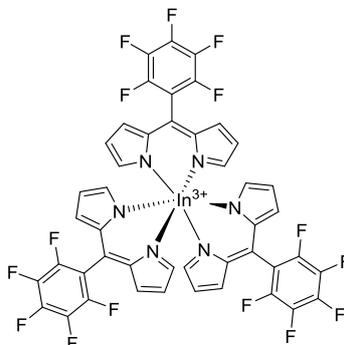


Abbildung 121. HRMS-Spektrum (ESI-TOF) des Komplexes **193**.

4.3.7 Synthese der Tris(dipyrrinato)-Komplexe

Tris[(5-pentafluorphenyl)dipyrrinato]indium(III) (**197**)



Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrrin **97** (100 mg, 0.32 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst, InCl₃ (23 mg, 0.10 mmol) and DIPEA (186 mg, 1.44 mmol, 14 Äq.) wurden zugefügt und die Lösung wurde 6 h Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM), so dass das gewünschte Produkt in Form von orangen Kristallen (146 mg, 44%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.39 (dd, *J* = 4.2, 1.3 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.61 (d, *J* = 4.1 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.18-7.20 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 113.63$ (t, $J_{\text{C-F}} = 18.0$ Hz, Ar- C_{ipso}), 118.63 (C_{Pyrrol}), 132.43 (C_{Pyrrol}), 136.24 (t, $J_{\text{C-F}} = 14.0$ Hz, Ar- C_{para}), 138.26 (t, $J_{\text{C-F}} = 13.5$ Hz, Ar- C_{para}), 139.74 (C_{meso}), 141.57 (d, $J_{\text{C-F}} = 259.5$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.72 (d, $J_{\text{C-F}} = 250.3$ Hz, Ar- C_{ortho}), 151.52 (C_{Pyrrol}) ppm.

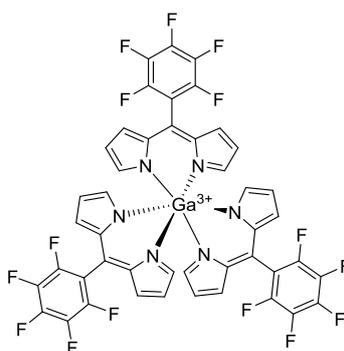
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -161.22 - -161.06$ (m, 6 F, Ar- F_{meta}), -152.66 (t, $J = 20.8$ Hz, 3 F, Ar- F_{para}), -139.06 (m, $J = 23.5, 6.7$ Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{InN}_4^+$ $[\text{M-L}]^+$ 732.9941, gef. 732.9961; m/z ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{InKN}_6^+$ $[\text{M+K}]^+$ 1081.0024, gef. 1081.0078.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 455 (5.17), 508 (4.94) nm.

Kristalldaten: $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{InN}_6$ ($M = 1042.47$ g/mol): monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (no. 14), $a = 10.5034(8)$ Å, $b = 13.5594(11)$ Å, $c = 28.179(2)$ Å, $\beta = 93.7280(10)^\circ$, $V = 4004.7(5)$ Å³, $Z = 4$, $T = 100.04$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.704$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.729$ g/cm³, 49555 gemessene Reflektionen ($2.896^\circ \leq 2\theta \leq 50.752^\circ$), 7365 unique ($R_{\text{int}} = 0.0162$, $R_{\text{sigma}} = 0.0096$) wurden in alle Berechnungen verwendet. The finale R_1 war 0.0204 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.0469 (alle Daten). Die zusätzlichen kristallographischen Daten können in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* unentgeltlich unter CCDC 1841034 einzusehen. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

Tris[(5-pentafluorphenyl)dipyrrinato]gallium(III) (198)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **97** (486 mg, 1.56 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst, GaCl_3 (89 mg, 0.50 mmol) and DIPEA (2.3 mL, 7.00 mmol, 14 Äq.) wurden zugefügt und 6 h Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingengt und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM). Das gewünschte Produkt wurde in Form von orangen Kristallen (311 mg, 48%) erhalten.

Schmelzpunkt: 236-240 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.33$ (dd, $J = 4.2, 1.4$ Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.58 (d, $J = 4.1$ Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.96-6.98 (m, 6 H, H_{pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 112.93$ (t, $J_{\text{C-F}} = 19.5$ Hz, Ar- C_{ipso}), 118.10. (C_{pyrrol}), 131.23 (C_{pyrrol}), 136.31 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.9$ Hz, Ar- C_{para}), 138.33 (C_{meso}), 141.53 (d, $J_{\text{C-F}} = 255.5$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.68 (d, $J_{\text{C-F}} = 246.5$ Hz, Ar- C_{ortho}), 150.40 (C_{pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -161.15$ — -161.00 (m, 6 F, Ar- F_{meta}), -152.50 (t, $J = 20.8$ Hz, 3 F, Ar- F_{para}), -139.05 — -138.90 (m, $J = 15.3$ Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

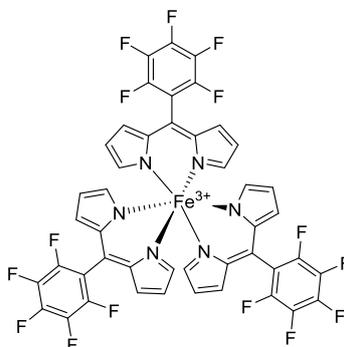
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{GaKN}_6^+$ $[\text{M}+\text{K}]^+$: 1035.0241, gef. 1035.0245; m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{GaN}_4^+$ $[\text{M-L}]^+$ 687.0158, gef. 687.0165.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 457 (4.92), 509 (4.83) nm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{GaN}_6$ (996.0): ber. 54.19 (C), 1.82 (H), 8.43 (N), gef. 54.23 (C), 2.05 (H), 8.72 (N).

Kristalldaten: $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{GaN}_6$ ($M = 997.37$ g/mol): orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn (no. 61), $a = 25.7650(8)$ Å, $b = 8.8371(3)$ Å, $c = 35.7783(11)$ Å, $V = 8146.3(5)$ Å³, $Z = 8$, $T = 100(2)$ K, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.940$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.626$ g/cm³, 52826 wurden gemessen ($4.94^\circ \leq 2\theta \leq 136.586^\circ$), 7436 unique ($R_{\text{int}} = 0.0834$, $R_{\text{sigma}} = 0.0519$) welche in allen Berechnungen verwendet wurden. Der finale R_1 war 0.0477 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.1234 (alle Daten). Unter der CCDC 1841036 können zusätzliche kristallographische Daten unentgeltlich in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* eingesehen werden. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

Tris[(5-pentafluorphenyl)dipyrrinato]eisen(III) (161)



Methode A: Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrrin **97** (200 mg, 0.64 mmol) in MeOH (20 mL) gelöst, $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (320 mg, 1.61 mmol, 2.5 Äq.) und DIPEA (208 mg, 1.61 mmol, 2.5 Äq.) wurden

zugefügt und 1 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM), das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen, so dass schwarze Kristalle (120 mg, 57%) des gewünschten Produktes erhalten wurden.

Methode B: Unter Argonatmosphäre wurde das PFP-Dipyrin **97** (100 mg, 0.32 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (10 mL) gelöst, mit FeCl₃·6H₂O (27 mg, 0.10 mmol) und DIPEA (0.24 mL, 186 mg, 1.44 mmol, 14 Äq.) versetzt und 30 min bei 50 °C gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (60 mg, 61%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM) erhalten.

Schmelzpunkt: 240-245 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -28.47 (br s, 3 H, NH), -7.48 (m, 6 H, H_{Pyrrrol}), -5.98 (m, 6 H, H_{Pyrrrol}), 7.28 (m, 6 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -159.82 – -159.62 (m, 6 F, Ar-F_{meta}), -151.40 (t, *J*_{C-F} = 20.7 Hz, 3 F, Ar-F_{para}), -138.38 – -135.20 (m, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

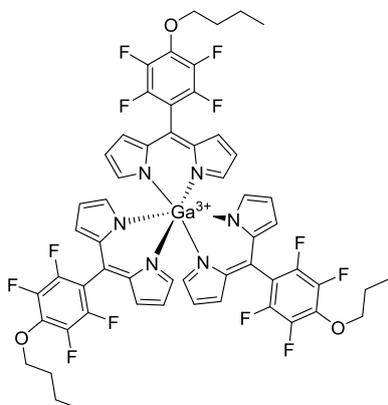
HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₃₀H₁₂F₁₀FeN₄⁺ [M-L]⁺ 674,0252, gef. 674.0262; *m/z* ber. für C₄₅H₁₈F₁₅FeKN₆⁺ [M+K]⁺ 1022.0334, gef. 1022.0342.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 450 (4.81), 500 (4.70) nm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[246]

4.3.8 Funktionalisierung der Tris(dipyrinato)-Komplexe

Tris[5-{4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrinato]gallium(III) (**201a**)



Methode A: Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **198** (50 mg, 50 μmol) in trockenem THF gelöst, frisch pulverisiertes KOH (42 mg, 0.75 mmol, 15 Äq.) und Butanol (90 μL , 74 mg, 1.00 mmol, 20 Äq.) wurden zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (29 mg, 50%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:2$) erhalten.

Methode B: Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190b** (130 mg, 0.35 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst, mit GaCl_3 (20 mg, 0.11 mmol) und DIPEA (40 μL , 46 mg, 0.35 mmol, 3.1 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 12 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) ergab das gewünschte Produkt als oranger Feststoff (38 mg, 30%).

Schmelzpunkt: 208-210 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (t, $J = 7.4$ Hz, 9 H, CH_3), 1.50-1.58 (m, 6 H, CH_2), 1.78-1.86 (m, 6 H, CH_2), 4.33 (t, $J = 6.4$ Hz, 6 H, CH_2), 6.30 (dd, $J = 4.2, 1.5$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.62 (d, $J = 4.0$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.96-6.98 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.84$ (CH_3), 18.91 (CH_2), 32.07 (CH_2), 75.26 (CH_2), 111.05 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.6$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 117.91 (C_{Pyrrol}), 131.34 (C_{Pyrrol}), 138.32 (t, $J_{\text{C-F}} = 13.5$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 138.74 (C_{meso}), 140.79 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.2, 14.7$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.81 (d, $J_{\text{C-F}} = 235.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 150.24 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.93$ (m_c , $J = 21.4, 7.3$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -141.05 (m_c , $J = 21.7, 7.3$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

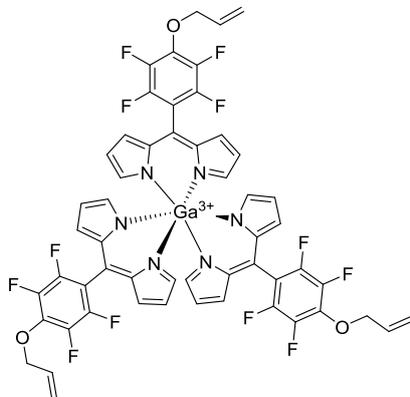
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{GaN}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M-L}]^+$ 795.1497, gef. 795.1492; m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{GaN}_6\text{NaO}_3^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1181.2510, gef. 1181.2491.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 457 (4.95), 508 (4.86) nm.

Kristalldaten: $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{GaN}_6\text{O}_3$ ($M = 1159.71$ g/mol): trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$ (no. 148), $a = 24.0883(10)$ Å, $c = 15.2527(7)$ Å, $V = 7664.6(7)$ Å³, $Z = 6$, $T = 100(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.635$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.508$ g/cm³, 93276 gemessene Reflektionen ($3.308^\circ \leq 2\theta \leq 63.016^\circ$), 5684 unique ($R_{\text{int}} = 0.0443$, $R_{\text{sigma}} = 0.0247$) welche in allen Berechnungen verwendet wurden. Der finale R_1 war 0.0341 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.0778 (alle Daten). Unter der CCDC 1841035 können zusätzliche spektroskopische Daten unentgeltlich aus der *Cambridge Crystallographic Data Centre* entnommen werden. Die

Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

Tris[5-(4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]gallium(III) (201b)



Methode A: Unter Argonatmosphäre wurde ein Gemisch des [Ga(dpm)₃]-Komplexes **198** (50 mg, 50 µmol), frisch pulverisiertes KOH (26 mg, 1.5 mmol, 30 Äq.) und Allylalkohol (68 µl, 58 mg, 1 mmol, 20 Äq.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) und das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (14 mg, 25%) isoliert.

Methode B: Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190d** (100 mg, 0.287 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst, mit GaCl₃ (16 mg, 0.09 mmol) und DIPEA (40 µL, 37 mg, 0.287 mmol, 3.1 Äq) versetzt und 4 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 3:1) ergab das gewünschte Produkt in Form von orangen Kristalle (58 mg, 57%).

Schmelzpunkt: 209-216 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.82 (d, *J* = 6.0 Hz, 6 H, CH₂), 5.36 (dd, *J* = 10.3, 1.1 Hz, 3 H, C=CH₂), 5.45 (dd, *J* = 17.1, 1.4 Hz, 3 H, C=CH₂), 6.10-6.15 (m, 3 H, CH), 6.30 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.60 (d, *J* = 4.0 Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.95-6.98 (m, 6 H, H_{pyrrol}) ppm.

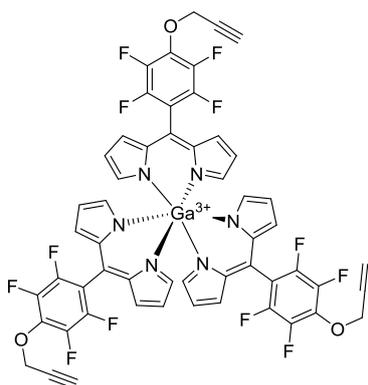
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 75.53 (CH₂), 111.55 (t, *J*_{C-F} = 19.5 Hz, Ar-C_{ipso}), 117.88 (C_{pyrrol}), 120.34 (C=CH₂), 131.29 (C_{pyrrol}), 132.23 (CH), 138.58 (C_{meso}), 137.27 (t, *J*_{C-F} = 11.9 Hz, Ar-C_{para}), 140.91 (dd, *J*_{C-F} = 249.1, 14.8 Hz, Ar-C_{meta}), 144.81 (d, *J*_{C-F} = 247.6 Hz, Ar-C_{ortho}), 150.26 (C_{pyrrol}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.04$ (m_c , $J = 22.4, 7.7$ Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -140.90 (m_c , $J = 23.1, 7.3$ Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{GaN}_6\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1133.1571, gef. 1133.1576; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_8\text{GaN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{L}]^+$ 763.0871, gef. 763.0891.

UV/Vis (DCM): λ_{max} $[\log \epsilon (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})] = 456$ (4.94), 508 (4.89) nm.

Tris[5-(4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato]gallium(III) (201c)



Methode A: Unter Argonatmosphäre wurde ein Gemisch aus dem $[\text{Ga}(\text{dpm})_3]$ -Komplex **198** (50 mg, 50 μmol), Propargylalkohol (0.10 mL, 105 mg, 210 μmol , 4.2 Äq.) und frisch pulverisiertes KOH (10 mg, 170 μmol , 3.5 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst. Nach 16 h zeigte eine DC drei Produkte, so dass weiteres KOH (10 mg, 170 μmol , 3.5 Äq.) und Alkohol (0.10 mL, 105 mg, 210 μmol , 4.2 Äq.) zugefügt wurden. Nach weiteren 24 h wurde die Lösung mit DCM verdünnt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Orange Kristalle (30 mg, 54%) des gewünschten Produktes wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

Methode B: Unter Argonatmosphäre wurde das substituierte Dipyrrin **190f** (100 mg, 0.28 mmol, 3.1 Äq.), GaCl_3 (16 mg, 90 μmol) and DIPEA (37 mg, 40 μL , 288 μmol , 14 Äq.) in trockenem THF gelöst und 12 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Orange Kristalle (23 mg, 23%) wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

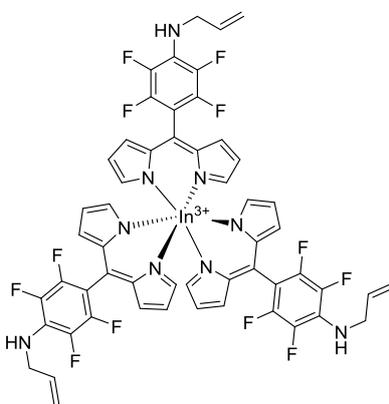
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.90$ (t, $J = 2.4$ Hz, 3 H, CH), 5.25 (d, $J = 2.4$ Hz, 6 H, CH_2), 6.59 (dd, $J = 4.1, 1.3$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.89 (d, $J = 4.2$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.53-7.54 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.72$ (CH_2), 76.91 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.63 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 112.59 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.5$ Hz, Ar- C_{ipso}), 118.12 (C_{Pyrrol}), 131.30 (C_{Pyrrol}), 136.07 (m, Ar- C_{para}), 138.47 (C_{meso}), 141.22 (d, $J_{\text{C-F}} = 259.7$ Hz, Ar- C_{meta}), 144.65 (d, $J_{\text{C-F}} = 240.2$ Hz, Ar- C_{ortho}), 150.35 (C_{Pyrrol}) ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3):** $\delta = -155.24$ (m_{C} , $J = 21.5, 7.2$ Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -140.50 (m_{C} , $J = 21.8, 7.3$ Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{GaN}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M-L}]^+$ 759.0558, gef. 759.0551; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{GaKN}_6\text{O}_3^+$ $[\text{M+K}]^+$ 1143.0840, gef. 1143.0817.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 457 (5.09), 508 (5.05) nm.

Tris[5-(4-(*N*-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]indium(III) (202a)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190c** (150 mg, 0.43 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst und mit InCl_3 (31 mg, 0.14 mmol) und DIPEA (73 μL , 0.43 mmol, 3.1 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 24 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) und das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (63 mg, 42%) erhalten.

^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.05\text{-}4.15$ (m, 6 H, CH_2), 5.24 (dd, $J = 10.3, 0.6$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.32 (dd, $J = 17.2, 1.1$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), $5.93\text{-}6.04$ (m, 3 H, CH), 6.40 (dd, $J = 4.2, 1.4$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.58 (d, $J = 4.2$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), $7.61\text{-}7.64$ (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

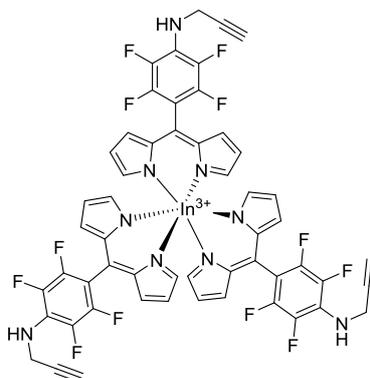
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.13$ (t, $J_{\text{C-F}} = 4.5$ Hz, CH_2), 103.58 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.2$ Hz, Ar- C_{ipso}), 117.20 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 118.47 (C_{Pyrrol}), 126.25 (t, $J_{\text{C-F}} = 2.1$ Hz, Ar- C_{para}), 127.51 (C_{Pyrrol}), 135.00 (CH), 137.23 (d, $J_{\text{C-F}} = 240.0$ Hz, Ar- C_{meta}), 141.10 (C_{meso}), 144.75 (C_{Pyrrol}), 145.02 (d, $J_{\text{C-F}} = 245.0$ Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -159.55$ (m_{C} , $J = 14.4$ Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -141.46 (m_{C} , $J = 20.1, 5.7$ Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{54}H_{36}F_{12}InN_9Na^+$ $[M+Na]^+$ 1176.1833, gef. 1176.1857; m/z ber. für $C_{54}H_{36}F_{12}InKN_9^+$ $[M+K]^+$ 1192.1572, gef. 1192.1594.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 437 (4.92) nm.

Tris[5-{4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl}dipyrrinato]indium(III) (202b)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190e** (120 mg, 0.34 mmol, 3.1 Äq), $InCl_3$ (25 mg, 0.11 mmol) und DIPEA (60 μ L, 44 mg, 0.34 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und 24 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) ergab das gewünschte Produkt als rotes Öl (100 mg, 79%).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.34-2.36 (m, 3 H, $C\equiv CH$), 4.20-4.25 (m, 6 H, CH_2), 6.41 (dd, J = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.57 (d, J = 4.2 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.63-7.65 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

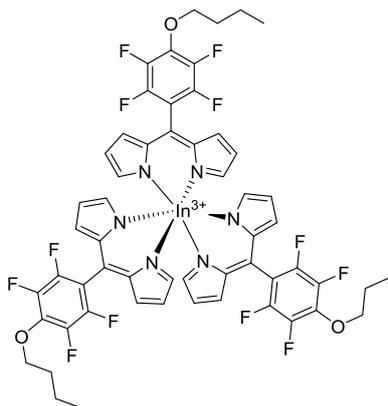
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.47 (CH_2), 80.08 ($C\equiv CH$), 72.86 ($C\equiv CH$), 105.33 (t, J_{C-F} = 19.1 Hz, Ar- C_{ipso}), 118.59 (C_{Pyrrol}), 125.88 (t, J_{C-F} = 2.0 Hz, Ar- C_{para}), 127.43 (C_{Pyrrol}), 137.87 (d, J_{C-F} = 241.2 Hz, Ar- C_{meta}), 141.06 (C_{meso}), 144.90 (C_{Pyrrol}), 145.05 (d, J_{C-F} = 246.4 Hz, Ar- C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ = -158.33 (m_c , J = 21.3, 7.4 Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -140.95 (m_c , J = 13.5, 9.8 Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $C_{54}H_{30}F_{12}InN_9Na^+$ $[M+Na]^+$ 1170.1364, gef. 1170.1367; m/z ber. für $C_{54}H_{30}F_{12}InKN_9^+$ $[M+K]^+$ 1186.1103, gef. 1186.1107.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] = 438 (5.06) nm.

Tris[5-{4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl}dipyrrinato]indium(III) (202c)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrin **190b** (116 mg, 0.31 mmol, 3.1 Äq.), InCl_3 (22 mg, 0.10 mmol) und DIPEA (41 mg, 50 μL , 0.31 mmol, 3.1 Äq) in trockenem THF (5 mL) gelöst und für 12 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) und das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff in 6% (8 mg) Ausbeute isoliert.

Schmelzpunkt: 105-110 °C.

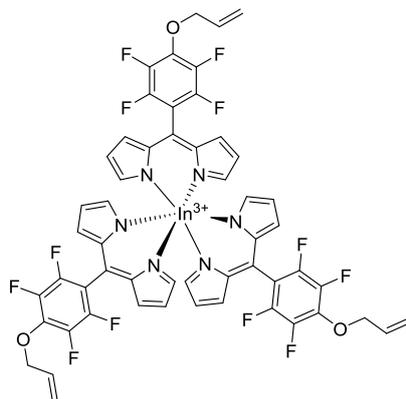
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.01$ (t, $J = 7.4$ Hz, 9 H, CH_3), 1.50-1.60 (m, 6 H, CH_2), 1.79-1.84 (m, 6 H, CH_2), 4.33 (t, $J = 6.6$ Hz, 6 H, CH_2), 6.38 (dd, $J = 4.2, 1.4$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.65 (d, $J = 4.2$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.00-7.20 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubt keine eindeutige Interpretation.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.97$ (m_c , $J = 22.3, 7.9$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -141.16 (m_c , $J = 22.4, 8.1$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{InN}_6\text{NaO}_3^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1227.2293, gef. 1227.2282; m/z calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{InN}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M-L}]^+$ ber. für 841.1280, gef. 841.1274.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 449 (4.67), 506 (4.51) nm.

Tris[5-{4-(prop-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrrinato]indium(III) (202d)

Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190d** (50 mg, 0.14 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst, mit InCl_3 (10 mg, 0.04 mmol) und DIPEA (23 μmol , 0.14 mmol, 3.1 Äq.) versetzt und 4 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Orange Kristalle wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 3:1$) in 56% (30 mg) Ausbeute erhalten.

Schmelzpunkt: 222-230 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.82$ (d, $J = 6.2$ Hz, 6 H, CH_2), 5.36 (dd, $J = 10.3, 0.8$ Hz, 6 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.45 (dd, $J = 17.1, 1.4$ Hz, 6 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.02-6.14 (m, 3 H, CH), 6.37 (dd, $J = 4.2, 1.2$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.62 (d, $J = 4.0$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.18-7.20 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.53$ (CH_2), 112.25 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.5$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 118.29 (C_{Pyrrol}), 120.35 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 132.23 (CH), 132.51 (C_{Pyrrol}), 140.01 (C_{meso}), 151.23 (C_{Pyrrol}), 137.21 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.1$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 140.69 (d, $J_{\text{C-F}} = 239.6$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.80 (d, $J_{\text{C-F}} = 243.0$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.09$ (m_{c} , $J = 22.3, 7.4$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -141.02 (m_{c} , $J = 21.4, 7.2$ Hz, 2 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

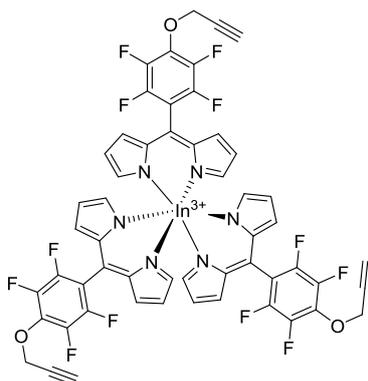
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{InN}_6\text{NaO}_3^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$ 1179.1354, gef. 1179.1337; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_8\text{InN}_4\text{O}_2^+ [\text{M-L}]^+$ 809.0654, gef. 809.0633.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 455 (4.71), 507 (4.45) nm.

Kristalldaten: $\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{InN}_6\text{O}_3$ ($M = 1156.68$ g/mol): trigonal, Raumgruppe $\bar{R}3$ (no. 148), $a = 23.433(3)$ Å, $c = 15.332(5)$ Å, $V = 7291(3)$ Å³, $Z = 6$, $T = 100(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.585$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.581$ g/cm³, 48936 gemessene Reflektionen ($4.814^\circ \leq 2\theta \leq 52.582^\circ$), 3274 unique ($R_{\text{int}} = 0.0954$, $R_{\text{sigma}} = 0.0385$)

welche in allen Berechnungen verwendet wurden. Der finale R_1 war 0.0308 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.0656 (alle Daten). Unter der CCDC 1841032 können zusätzliche spektroskopische Daten unentgeltlich aus der *Cambridge Crystallographic Data Centre* entnommen werden. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

Tris[5-(4-(prop-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato]indium(III) (202e)



Unter Argonatmosphäre wurde ein Gemisch des Dipyrrens **190e** (100 mg, 0.288 mmol, 3.1 Äq.), InCl_3 (32 mg, 90 μmol) und DIPEA (40 μL , 37 mg, 0.288 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst und 12 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) ergab das gewünschte Produkt als gelben Feststoff (86 mg, 83%).

Schmelzpunkt: 70-75 °C.

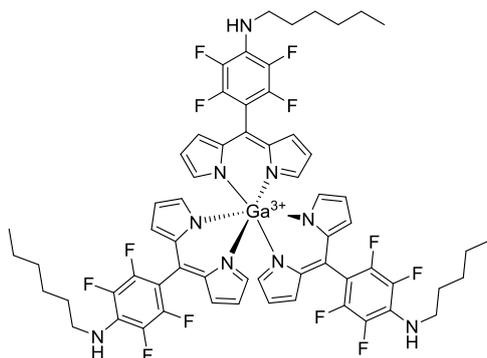
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.64$ (t, $J = 2.4$ Hz, 3 H, CH), 4.98 (d, $J = 2.4$ Hz, 6 H, CH_2), 6.41 (dd, $J = 4.2, 1.5$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.51 (d, $J = 4.2$ Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.64-7.66 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.82$ (CH_2), 76.93 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.64 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 111.17 (t, $J_{\text{C-F}} = 19.2$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 118.87 (C_{Pyrrol}), 124.91 (C_{meso}), 127.18 (C_{Pyrrol}), 136.21 (t, $J_{\text{C-F}} = 12.3$ Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 140.64 (C_{meso}), 141.26 (m, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 144.95 (m, $\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$), 145.24 (C_{Pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -155.08 - -154.96$ (m, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), $-139.95 - -139.83$ (m, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{InKN}_6\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 1189.0623, gef. 1189.0607.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 432 (4.98) nm.

Tris[5-{4-(*N*-hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrinato]gallium(III) (200)

Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyririn **190a** (100 mg, 0.25 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst mit GaCl₃ (14 mg, 80 μmol) und DIPEA (22 mg, 0.25 mmol, 3.1 Äq.) versetzt und 16 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) und das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (121 mg, 97%) erhalten.

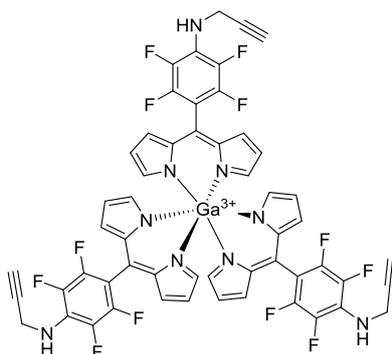
Schmelzpunkt: 55-60 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 9 H, CH₃), 1.30-1.45 (m, 18 H, CH₂), 1.60-1.70 (m, 6 H, CH₂), 3.43-3.51 (m, 6 H, CH₂), 6.39 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{Pyrrrol}), 6.59 (d, *J* = 4.2, 0.8 Hz, 6 H, H_{Pyrrrol}), 7.61-7.62 (m, 6 H, H_{Pyrrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (CH₃), 22.68 (CH₂), 26.43 (CH₂), 30.82 (CH₂), 31.50 (CH₂), 45.99 (CH₂), 102.82 (t, *J*_{C-F} = 19.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.42 (C_{Pyrrrol}), 127.50 (C_{Pyrrrol}), 128.96 (t, *J*_{C-F} = 11.3 Hz, Ar-C_{para}), 136.98 (dd, *J*_{C-F} = 239.3, 16.4 Hz, Ar-C_{meta}), 141.20 (C_{meso}), 145.02 (d, *J*_{C-F} = 245.7 Hz, Ar-C_{ortho}), 144.67 (C_{Pyrrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -160.45 (m_c, *J* = 16.8 Hz, Ar-F_{meta}), -141.70 (m_c, *J* = 14.9 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 433 (4.96) nm.

Tris[5-(4-(*N*-prop-2-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato]gallium(III) (203b)


Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190e** (125 mg, 0.36 mmol, 3.1 Äq.), GaCl₃ (20 mg, 0.11 mmol) und DIPEA (60 µL, 0.36 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem THF gelöst und 24 h Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit DCM verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl (96 mg, 75%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

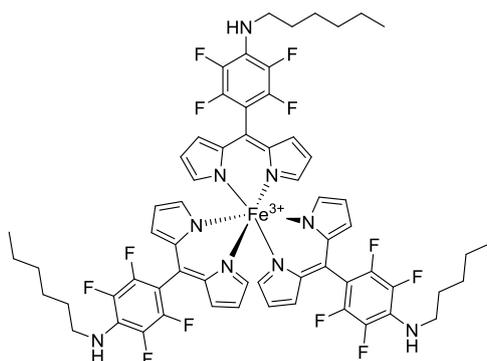
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (t, *J* = 2.3 Hz, 3 H, C≡CH), 4.20-4.24 (m, 6 H, CH₂), 6.41 (dd, *J* = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.58 (d, *J* = 4.1 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.62-7.64 (m, 6 H, H_{Pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 35.67 (CH₂), 72.86 (C≡CH), 80.09 (C≡CH), 105.31 (t, *J*_{C-F} = 19.2 Hz, Ar-C_{ipso}), 118.59 (C_{Pyrrol}), 125.89 (t, *J*_{C-F} = 2.1 Hz, Ar-C_{para}), 127.44 (C_{Pyrrol}), 137.86 (d, *J*_{C-F} = 241.3 Hz, Ar-C_{meta}), 141.00 (C_{meso}), 144.90 (C_{Pyrrol}), 145.05 (m, *J*_{C-F} = 246.4 Hz, Ar-C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -158.33 (m_c, *J* = 22.2, 7.6 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -140.97 (m_c, *J* = 21.9, 7.7 Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* ber. für C₅₄H₃₀F₁₂GaNa₉Na₊ [M+Na]⁺ 1124.1581, gef. 1124.1566.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 455 (5.04), 511 (5.08) nm.

Tris[5-(4-(*N*-hexylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)dipyrrinato]eisen(III) (204a)


Unter Argonatmosphäre wurde ein Gemisch des Dipyrrens **190a** (100 mg, 0.255 mmol, 3.1 Äq.), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22 mg, 82 μmol) und DIPEA (0.19 mL, 1.14 mmol, 14 Äq.) in trockenem MeOH gelöst und 1.5 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingeeengt und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:2). Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (24 mg, 21%) isoliert.

Schmelzpunkt: 205-208 °C.

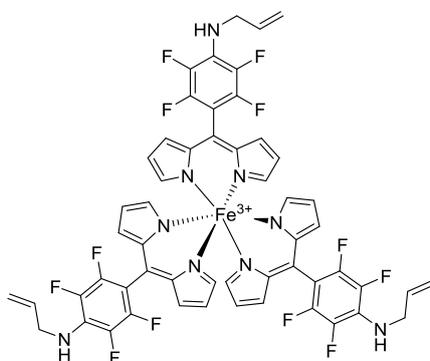
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -29.55 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.44 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -6.43 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 1.18 (t, J = 7.1 Hz, 9 H, CH_3), 1.60-1.75 (m, 12 H, CH_2), 1.85-1.95 (m, 6 H, CH_2), 2.20-2.30 (m, 6 H, CH_2), 4.15-4.20 (m, 6 H, CH_2), 4.83 (br s, 3 H, NH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -159.65 (m_c , J = 18.3 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -138.52 (m_c , J = 16.5 Hz, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_8\text{FeN}_6^+$ $[\text{M-L}]^+$ 836.2536, gef. 836.2548; m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{F}_{12}\text{FeN}_9\text{Na}$ $[\text{M+Na}]^+$ 1249.4027, gef. 1249.4057.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 449 (4.72), 500 (4.60) nm.

Tris[5-(4-(*N*-prop-2-enylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]eisen(III) (**204b**)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrren **190c** (99 mg, 0.28 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (5 mL) gelöst, mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24 mg, 92 μmol) und DIPEA (0.21 mL, 166 mg, 1.28 mmol, 14 Äq.) gelöst und 3 d bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (30 mg, 30%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

Schmelzpunkt: 225-230 °C.

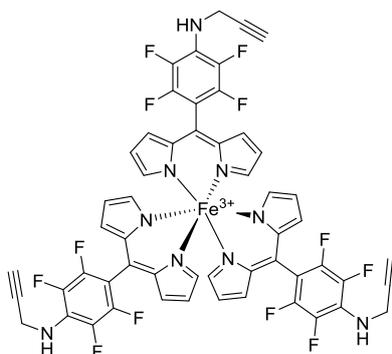
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -29.54$ (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.50 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.41 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 4.77 (t, $J = 5.9$ Hz, 6 H, CH_2), 4.97 (br s, 3 H, NH), 5.68 (dd, $J = 10.3, 0.8$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.88 (dd, $J = 10.3, 0.8$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.50 - 6.62 (m, 3 H, CH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -158.44$ (m_c , $J = 18.4$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), 138 - 27 (m_c , $J = 17.2$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{F}_8\text{FeN}_6^+$ $[\text{M-L}]^+$ 748.1284, gef. 748.1302; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{F}_{12}\text{FeN}_9^+$ $[\text{M-H}]^+$ 1093.2173, gef. 1093.2187; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{FeN}_9\text{Na}^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1117.2149, gef. 1117.2166; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{FeKN}_9^+$ $[\text{M+K}]^+$ 1133.1889, gef. 1133.1904.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 450 (5.16), 500 (5.01) nm.

Tris[5-(4-(*N*-prop-ynylamino)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato]eisen(III) (204c)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyririn **190e** (130 mg, 0.37 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (5 ml) gelöst und mit DIPEA (0.28 mL, 216 mg, 1.68 mmol, 14 Äq.) und $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (32 mg, 0.12 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 50 °C gelöst und anschließend wurde das Lösungsmittel zur Trockne eingengt. Eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{DCM}/n\text{-Hexan} = 1:1$) ergab das gewünschte Produkt als roten Feststoff (27 mg, 66%).

Schmelzpunkt: > 300 °C.

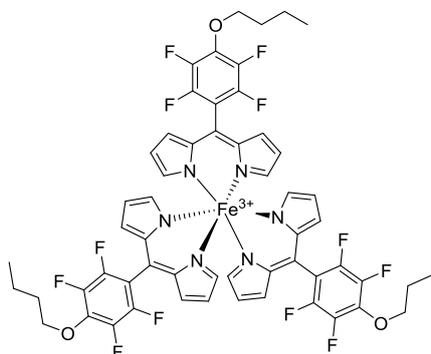
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -29.47$ (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.57 (m, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.36 (m, 6 H, H_{Pyrrol}), 2.82 (t, $J = 2.3$ Hz, 3 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.88 - 4.92 (m, 6 H, CH_2), 5.04 - 5.12 (m, 3 H, NH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -157.20$ (m_c , $J = 18.2$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -137.77 (m_c , $J = 16.3$ Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{FeN}_9\text{Na}^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1111.1674, gef. 1111.1738; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{FeKN}_9^+$ $[\text{M+K}]^+$ 1127.1414, gef. 1127.1476.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 448 (4.86), 500 (4.74) nm.

Tris[5-{4-(butyl-1-oxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl}dipyrinato]eisen(III) (204d)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyririn **190b** (91 mg, 240 μmol , 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (10 mL) gelöst, mit $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (21 mg, 80 μmol) und DIPEA (0.6 mL, 1.12 mmol, 14 Äq.) versetzt und die Lösung wurde 30 min bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingeeengt und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1). Das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff in 41% (38 mg) Ausbeute isoliert.

Schmelzpunkt: 235-238 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -29.14 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.65 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -6.36 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 1.37 (t, J = 7.4 Hz, 9 H, CH_3), 1.98-2.10 (m, 6 H, CH_2), 2.34-2.42 (m, 6 H, CH_2), 5.10 (t, J = 6.4 Hz, 6 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 14.20 (CH_3), 19.42 (CH_2), 32.62 (CH_2), 43.87 (C_{Pyrrol}), 75.97 (CH_2), 108.31 ($\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 126.28 (C_{meso}), 134.20 (C_{Pyrrol}), 136.16 ($\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 143.40 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 249.5, 54.7 Hz, Ar-C) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -155.62 (m_c , J = 18.0 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{meta}}$), -137.32 (m_c , J = 16.5 Hz, 6 F, $\text{Ar-F}_{\text{ortho}}$) ppm.

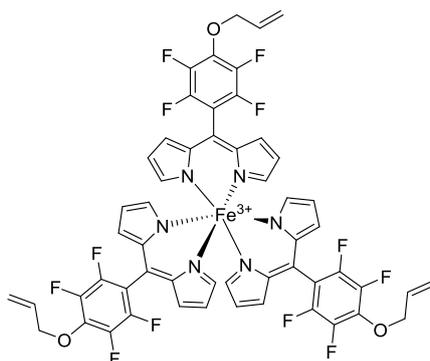
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{FeN}_4\text{O}_2^+$ [M-L] $^+$ 782.1590, gef. 782.1567; m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{NaO}_3^+$ [M+Na] $^+$ 1168.2603, gef. 1168.2582.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 451 (4.69), 505 (4.55) nm.

Kristalldaten: $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_3$ (M = 1145.84 g/mol): trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$ (no. 148), a = 24.0020(11) Å, c = 15.1852(9) Å, V = 7576.1(8) Å³, Z = 6, T = 100.01 K, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 3.253 mm⁻¹, D_{calc} = 1.507 g/cm³, 31292 gemessene Reflektionen ($7.21^\circ \leq 2\theta \leq 138.4^\circ$), 3129 unique (R_{int} = 0.1428, R_{sigma} =

0.0980) welche in allen Berechnungen verwendet. Der finale R_1 war 0.0605 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.1686 (alle Data). Unter der CCDC 1841033 können zusätzliche spektroskopische Daten unentgeltlich aus der *Cambridge Crystallographic Data Centre* entnommen werden. Die Molekülstruktur wurde gemessen, gelöst und verfeinert durch K. J. Flanagan am Trinity College Dublin in der Arbeitsgruppe von M. O. Senge.

Tris[5-{4-(prop-2-enyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrrinato]eisen(III) (204e)



Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190d** (161 mg, 0.46 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (10 mL) gelöst, mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mg, 0.14 mmol) und DIPEA (20 μL , 16 mg, 2.08 mmol, 14 Äq.) versetzt und 1 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:2). Das gewünschte Produkt wurde als grüner Feststoff in 65% (106 mg) Ausbeute erhalten.

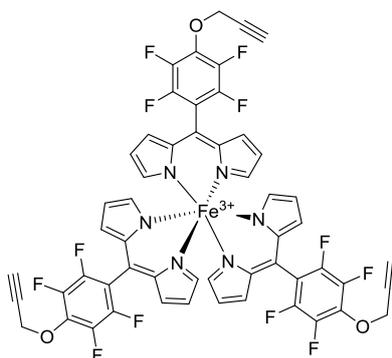
Schmelzpunkt: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -29.54 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.72 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -6.39 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 5.58 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, CH_2), 5.84 (dd, J = 17.2, 13 Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.04 (dd, J = 17.2, 13 Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.64-6.76 (m, 3 H, CH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -154.72 (m_c , J = 17.7 Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -137.19 (m_c , J = 16.4 Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{FeKN}_6\text{O}_3^+$ [$\text{M}+\text{K}$] $^+$ 1136.1404, gef. 1136.1371; m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_8\text{FeN}_4\text{O}_2^+$ [$\text{M}-\text{L}$] $^+$ 750.0964, gef. 750.0938.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 450 (3.83) nm.

Tris[5-(4-(prop-2-ynoxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]eisen(III) (204f)

Unter Argonatmosphäre wurde das Dipyrrin **190f** (100 mg, 0.28 mmol, 3.1 Äq.) in trockenem MeOH (8 mL) gelöst und mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mg, 90 μmol) sowie DIPEA (0.2 mL, 162 mg, 1.26 mmol, 14 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei 50 °C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel zur Trockne eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff (20 mg, 20%) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, DCM/*n*-Hexan = 1:1) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = -29.47 (br s, 6 H, H_{pyrrol}), -7.78 (br s, 6 H, H_{pyrrol}), -6.33 (br s, 6 H, H_{pyrrol}), 3.15-3.20 (m, 3 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.65-5.73 (m, 6 H, CH_2) ppm.

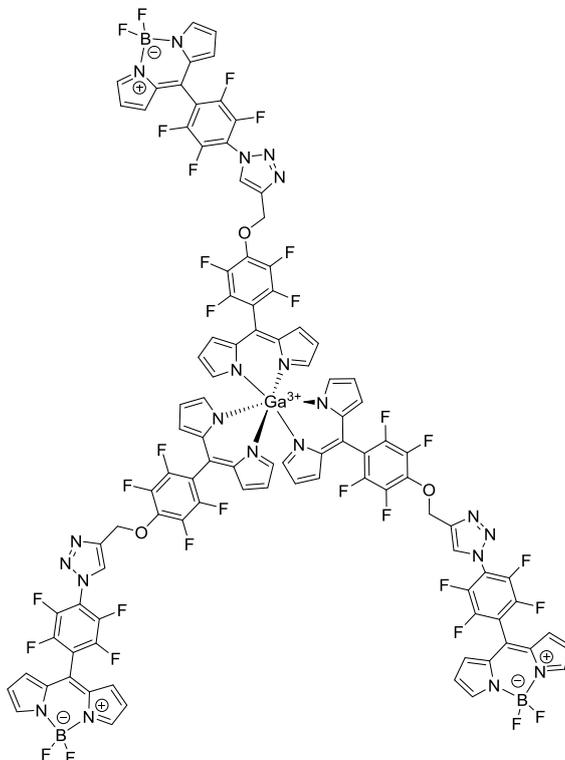
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -153.92 (m_c , J = 17.9 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -136.80 (m_c , J = 17.0 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{FeN}_4\text{O}_2^+$ $[\text{M-L}]^+$ 746.0651, gef. 746.0640; m/z ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{NaO}_3^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1114.1200, gef. 1114.1181.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)] = 445 (4.63), 450 (3.57) nm.

4.3.9 Synthese mehrkerniger Tris(dipyrrinato)-Komplexe

Reaktion des Tris-[5-(4-(prop-2-ynyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]gallium(III) (**201c**) mit 8-(4-Azido-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (**115**)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **201c** (117 mg, 0.10 mmol) in trockenem DMSO (5 mL) gelöst und mit dem BODIPY-Azid **115** (129 mg, 0.34 mmol, 3.2 Äq.), NaAsc (374 mg, 1.89 mmol, 18 Äq.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (26 mg, 0.11 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde mit DCM versetzt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM), so dass das gewünschte Produkt in Form von roten Kristallen (48 mg, 20%) erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 97-100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.64 (s, 6 H, CH_2), 6.40 (dd, J = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.50 (d, J = 4.2 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.61 (d, J = 4.2 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 6.88 (d, J = 4.2 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.63-7.65 (m, 6 H, H_{Pyrrol}), 7.99-8.02 (m, 6 H, H_{Pyrrol}), 8.21 (s, 3 H, $\text{H}_{\text{triazol}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 67.58 (CH_2), 111.21 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 19.2 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 114.73 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 18.0 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{ipso}}$), 118.89 (C_{Pyrrol}), 120.33 (C_{Pyrrol}), 125.87 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 127.33 (C_{Pyrrol}), 130.50 (C_{Pyrrol}), 136.90 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 12.1 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 140.33 (C_{meso}), 141.50 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 265.1, 15.7 Hz, $\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 141.67 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 265.1,

15.7 Hz, Ar-C_{meta}), 143.74 (C_{meso}), 144.53 (d, $J_{C-F} = 249.2$ Hz, Ar-C_{ortho}), 145.05 (d, $J_{C-F} = 249.2$ Hz, Ar-C_{ortho}), 145.31 (C_{pyrrol}), 147.20 (C_{pyrrol}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -155.37$ (m_c, $J = 21.3, 7.3$ Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), 144.63 (m_c, $J = 28.0$ Hz, 6 F, BF₂), 144.04 (m_c, $J = 22.3, 10.8$ Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -139.45 (m_c, $J = 21.4, 7.3$ Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}), -134.49 (m_c, $J = 22.4, 10.9$ Hz, 6 F, Ar-F_{ortho}) ppm.

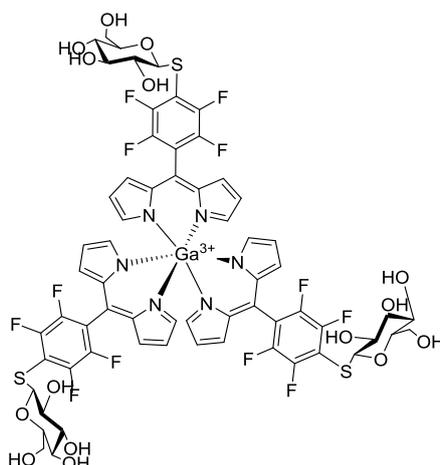
HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für C₃₃H₁₇BF₁₀N₇O⁺ [M+H]⁺ 728.1422, gef. 728.1462.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} [log ϵ (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 432 (4.89), 500 (4.92), 520 (5.16) nm.

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\max} = 545$ nm bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 400$ nm.

4.3.10 Substitution mit Kohlenhydraten

Tris[5-(4-(β -D-thioglycosyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]gallium(III) (208a)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **198** (67 mg, 67 μ mol) und β -D-Thioglyucose Natriumsalz (55 mg, 0.25 mmol, 3.7 Äq.) in trockenem DMF (5 mL) gelöst und 40 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde zur Trockne eingeeengt und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 8:2) gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff in 49% (50 mg) Ausbeute erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.25$ -3.45 (m, 22 H, H_{glucose}), 3.57-3.63 (m, 3 H, H_{glucose}), 3.77-3.79 (m, 2 H, H_{glucose}), 3.80-3.82 (m, 1 H, H_{glucose}), 4.90-4.94 (m, 6 H, CH₂), 6.32 (dd, $J = 4.2, 1.4$ Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.71 (d, $J = 4.1$ Hz, H_{pyrrol}), 6.93-6.96 (m, 6 H, H_{pyrrol}) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃OD): $\delta = 61.46$ (C_{glucose}), 70.17 (C_{glucose}), 74.44 (C_{glucose}), 78.24 (C_{glucose}), 81.11 (C_{glucose}), 81.13 (C_{glucose}), 85.34 (CH₂), 85.42 (CH₂), 112.82 (Ar-C_{ipso}), 117.77 (C_{pyrrol}), 130.36 (Ar-C_{para}),

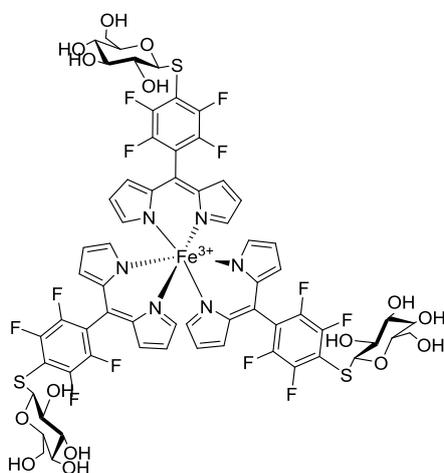
131.36, (C_{PyrroI}), 138.19 (C_{meso}), 144.37 (dd, $J = 253.0, 16.4$ Hz, Ar- C_{meta}), 146.93 (dd, $J = 244.2, 16.9$ Hz, Ar- C_{ortho}), 149.94 (C_{PyrroI}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): $\delta = -142.47$ ($m_c, J = 24.3, 11.3$ Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -134.60 — -134.30 (m, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{F}_8\text{GaN}_4\text{O}_{10}\text{S}_2^+$ $[\text{M-L}]^+$ 1039.0844, gef. 1039.0765; m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{GaN}_6\text{NaO}_{15}\text{S}_3^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1547.1531, gef. 1547.1420.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 453 (4.89), 505 (4.82) nm.

Tris[5-(4-(β -D-thioglycosyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrrinato]eisen(III) (208b)



Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **161** (61 mg, 62 μmol) in trockenem DMF (5 mL) gelöst, mit β -D-Thioglyucose Natriumsalz (57 mg, 0.26 mmol, 4.2 Äq.) versetzt und 40 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15). Das Produkt wurde als schwarzer Feststoff (20 mg, 21%) erhalten.

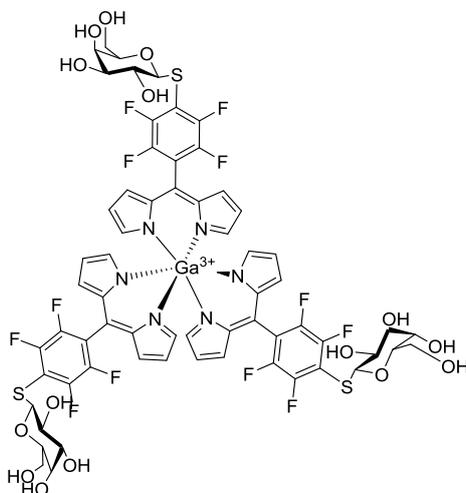
Schmelzpunkt: 175-180°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -26.88$ (br s, 6 H, H_{PyrroI}), -5.02 (d, $J = 14.7$ Hz, 6 H, H_{PyrroI}), -4.18 (br s, 6 H, H_{PyrroI}), 5.74-5.80 (m, 2 H, CH), 5.86-5.92 (m, 1 H, CH), 6.00-6.30 (m, 16 H, CH, OH), 6.40 -6.50 (m, 2 H, CH_2), 6.60-6.70 (m, 2 H, CH_2), 8.01-8.10 (m, 2 H, CH_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -138.95$ — -138.65 (m, 6 F, Ar- F_{meta}), -133.35 (m, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{NaO}_{15}\text{S}_3^+$ $[\text{M+Na}]^+$ 1534.1630, gef. 1534.1611.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 453 (4.67), 500 (4.59) nm.

Tris[5-{4-(β -D-thiogalactosyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl}dipyrinato]gallium(III) (209a)

Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **198** (74 mg, 74 μ mol) in trockenem DMF (5 mL) gelöst und mit β -D-Thiogalactose Natriumsalz (73 mg, 0.33 mmol, 4.5 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde 1.5 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und das gewünschte Produkt wurde als schwarzer Feststoff (100 mg, 88%) erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

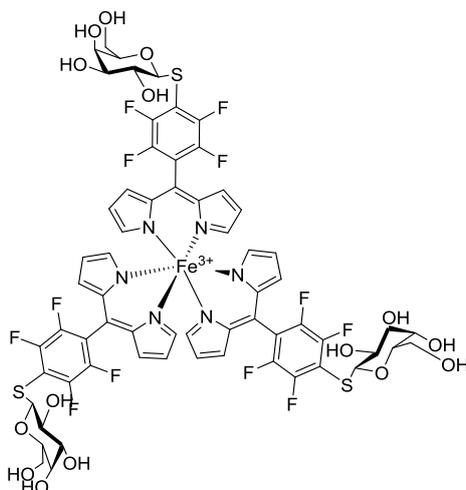
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 2.81 (d, J = 0.6 Hz, 3 H, CH_2), 2.94 (d, J = 0.6 Hz, 3 H, CH_2), 3.26-3.28 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{galactose}}$), 3.50-3.56 (m, 9 H, $\text{H}_{\text{galactose}}$), 3.62-3.65 (m, 9 H, $\text{H}_{\text{galactose}}$), 3.88-3.90 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{galactose}}$), 6.30 (dd, J = 4.2, 1.4 Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.69 (d, J = 4.1 Hz, 6 H, H_{pyrrol}), 6.90-6.92 (m, 6 H, H_{pyrrol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3OD): δ = 30.58 (CH_2), 35.90 (CH_2), 61.39 ($\text{C}_{\text{galactose}}$), 61.47 ($\text{C}_{\text{galactose}}$), 69.38 ($\text{C}_{\text{galactose}}$), 71.35 ($\text{C}_{\text{galactose}}$), 74.83 ($\text{C}_{\text{galactose}}$), 112.82 (t, $J_{\text{C-F}}$ = 20.5 Hz, Ar- C_{ipso}), 117.90 (C_{pyrrol}), 131.42 (C_{pyrrol}), 138.19 (C_{meso}), 144.32 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 248.5, 16.0 Hz, Ar- C_{meta}), 147.06 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 246.6, 13.6 Hz, Ar- C_{ortho}), 150.00 (C_{pyrrol}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): δ = -142.37 (m_c , J = 24.3, 11.1 Hz, 6 F, Ar- F_{meta}), -133.82 (m_c , J = 24.1, 11.1 Hz, 6 F, Ar- F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-TOF): m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{GaN}_6\text{NaO}_{15}\text{S}_3^+ [\text{M}+\text{K}]^+$ 1547.1531, gef. 1547.1522.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [$\log \epsilon$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] = 453 (5.02), 506 (4.99) nm.

Tris[5-(4-(β-D-thiogalactosyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)dipyrinato]eisen(III) (209b)


Unter Argonatmosphäre wurde der Komplex **161** (100 mg, 0.10 mmol) in trockenem DMF (5 mL) gelöst und mit β-D-Thiogalactose Natriumsalz (93 mg, 0.43 mmol, 4.5 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockne eingedunstet. Der trockene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, DCM/MeOH = 85:15) und das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (50 mg, 32%) isoliert.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -29.19 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), -7.41 (d, *J* = 17.0 Hz, 6 H, H_{Pyrrol}), -6.55 (br s, 6 H, H_{Pyrrol}), 3.48-3.51 (m, 4 H, H_{galactose}), 3.56-3.59 (m, 4 H, H_{galactose}), 3.66-3.70 (m, 4 H, H_{galactose}), 4.40 (s, 2 H, CH₂), 4.42 (s, 2 H, CH₂), 4.57-4.59 (br s, 12 H, OH) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -138.87 (*m_c*, *J* = 18.5 Hz, 6 F, Ar-F_{meta}), -132.97 (*m_c*, *J* = 19.6 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

HRMS (ESI-MS): *m/z* ber. für C₆₃H₅₁F₁₂FeN₆NaO₁₅S₃⁺ [M+Na]⁺ 1534.1625, gef. 1534.1659.

UV/Vis (DCM): λ_{max} [log ε (L·mol⁻¹·cm⁻¹)] = 455 (4.99), 508 (4.90) nm.

5. Literatur

- [1] a) H. R. A. Golf, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 982–985; b) M. Ortwerth, Masterarbeit, *Freie Universität Berlin*, **2014**.
- [2] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–330.
- [3] C. Heidelberger, N. K. Chaudhuri, P. Danneberg, D. Mooren, L. Griesbach, R. Duschinsky, R. J. Schnitzer, *Nature* **1957**, *179*, 663–665.
- [4] a) J. Wang, M. Sánchez-Rosello, J. L. Aceña, C. d. Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432–2506; b) W. K. Hagman, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359–4369; c) C. Isanbor, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 303–319; d) K. L. Kirk, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1013–1029; e) F. M. D. Ismail, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *118*, 27–33.
- [5] a) M. Morgenthaler, E. Schweizer, A. Hoffmann-Röder, F. Benini, R. E. Martin, G. Jaeschke, B. Wagner, H. Fischer, S. Bendels, D. Zimmerli, J. Schneider, F. Diederich, M. Kansy, K. Müller, *Chem. Med. Chem.* **2007**, *2*, 1100–1115; b) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881–1886; c) W. K. Hagman, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359–4369; d) P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley VCH GmbH & Co, **2004**, 2. Edition.
- [6] a) N. A. Meanwell, *Chem. Res. Toxicol.* **2011**, *24*, 1420–1456; b) T. W. Johnson, K. R. Dress, M. Edwards, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5560–5564.
- [7] B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 3–11.
- [8] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319.
- [9] D. O'Hagan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **1997**, 645–652.
- [10] H.-J. Böhm, D. Banner, S. Bendels, M. Kansy, B. Kuhn, K. Müller, U. Obst-Sander, M. Stahl, *Chem. Bio. Chem.* **2004**, *5*, 637–643.
- [11] G. Ribeiro Morais, R. A. Falconer, I. Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1401–1414.
- [12] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R. K. Pandey, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340–362.
- [13] A. P. Castano, P. Mroz, M. R. Hamblin, *Nature Rev.* **2006**, *6*, 535–545.
- [14] J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue, T. Hasan, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2795–2838.
- [15] S. Singh, A. Aggarwal, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, G. Arianna, K. Tiwari, C. M. Drain, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10261–10306.
- [16] a) L. B. Josefsen, R. W. Boyle, *Theranostics* **2012**, *2*, 916–966; b) W. M. Sharman, C. M. Allen, J. E. v. Lier, *Drug Disc Today* **1999**, *4*, 507–517.
- [17] a) B. C. Wilson, M. S. Patterson, *Phys. Med. Biol.* **2008**, *53*, R61–R109; b) R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19–33.

- [18] A. P. Castano, T. N. Demidova, M. R. Hamblin, *Photodiag. Photodyn. Ther.* **2004**, *1*, 279–293.
- [19] K. Szaciłowski, W. Macyk, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell, G. Stochel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2647–2694.
- [20] E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151–4202.
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 7. Auflage **2005**.
- [22] a) M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R. K. Pandey, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340–362; b) L. B. Josefsen, R. W. Boyle, *Met. Based Drugs* **2008**, *2008*, 1–24.
- [23] D. Schulte-Frohlinde, H. Hermann, *Ber. d. Bunsengesell.* **1977**, *81*, 562–567.
- [24] Y. Lili, S. Han, S. Lei, Z. GuoLiang, L. HaiYang, W. Hui, J. LiangNian, *Sci China Phy Mech Astron* **2010**, *53*, 1491–1496.
- [25] Für allgemeine Literatur zu Singulett-Sauerstoff siehe: a) P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3181–3209; b) M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 351–371; c) E. L. Clennan, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9151–9179.
- [26] S. G. Awuah, Y. You, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 11169–11183.
- [27] V. Carré, O. Gaud, I. Sylvain, O. Bourdon, M. Spiro, J. Blais, R. Granet, P. Krausz, M. Guillonot, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *48*, 57–62.
- [28] a) Y. N. Konan, R. Gurny, E. Allémann, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **2002**, *66*, 89–106; b) R. W. Boyle, D. Dolphin, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 469–485.
- [29] a) G. Fülling, D. Schröder, B. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1519–1521; *Angew. Chem*, **1989**, *101*, 1550–1552; b) P. Maillard, S. Gaspard, J. L. Guerquin-Kern, M. Momenteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9125–9127.
- [30] R. Bonnett, G. Martínez, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9513–9547.
- [31] M. A. Filatov, M. O. Senge, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2016**, *1*, 258–272.
- [32] M. A. Filatov, S. Karuthedath, P. M. Polestshuk, H. Savoie, K. J. Flanagan, C. Sy, E. Sitte, M. Telitchko, F. Laquai, R. W. Boyle, M. O. Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6282–6285.
- [33] a) P. Boufflet, A. Casey, Y. Xia, P. N. Stavrinouc, M. Heeney, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2215–2225; b) A. Pažitný, T. Solčán, D. Végh, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 267–294.
- [34] a) J. Kvičala, M. Beneš, O. Paleta, V. Král, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 132–1337; b) D. Samaroo, M. Vinodu, X. Chen, C. M. Drain, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 998–1011.
- [35] a) D. T. Gryko, D. Gryko, C.-H. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3780–3789; b) P. A. Gale, P. Anzenbacher Jr., J. L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 57–102; c) M. H. Beyzavi, D. Lentz, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6203–6208; d) M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1943–1960; e) S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373;

- Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4432–4464; f) J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300–311; g) D. T. Gryko, B. Koszarna, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 350–357; h) M. Susuki, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3943–3946; i) B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864–2872; j) C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
- [36] a) H. Fischer, A. Stachel, *Z. Physiol. Chem.* **1939**, *258*, 121–136; b) H. Fischer, H. W. Haberland, *Z. Physiol. Chem.* **1935**, *232*, 236–258.
- [37] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [38] a) G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 701–711; b) S. Shanmugathasan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025–1046.
- [39] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O’Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
- [40] N. A. M. Pereira, T. M. V. D. Pinho e Melo, *Org. Prep. Proc. Int.* **2014**, *46*, 183–213.
- [41] Z. Guo, P. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1512–1531; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 610–1630.
- [42] a) E. Wexselblatt, E. Yavin, D. Gibson, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *393*, 75–83; b) M. A. Fuertes, C. Alonso, J. M. Pérez, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 645–662; c) S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1153–1181.
- [43] a) C. G. Hartinger, P. J. Dyson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 391–401; b) A. Garoufis, S. K. Hadjidakou, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1384–1397; c) K. H. Thompson, C. Orvig, *Science* **2003**, 936–939; d) M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Frasca, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2511–2533; e) J. Reedijk, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 236–240.
- [44] a) M. Zaki, F. Arjmand, S. Tabassum, *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *444*, 1–22; b) N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1384–1397; c) P. CA Bruijninx, P. J. Sadler, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 197–206; d) D. R. Williams, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 203–213.
- [45] K. Dralle Mjos, C. Orvig, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4540–4563.
- [46] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 941–944; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 963–966.
- [47] R. Cini, G. Tamasi, S. Defazio, M. Corsini, P. Zanella, L. Messori, G. Marcon, F. Piccioli, P. Orioli, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8038–8052.
- [48] a) C. G. Hartinger, N. Metzler-Nolte, P. J. Dyson, *Organometallics* **2012**, *31*, 5677–5685; b) N. Graf, S. J. Lippard, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 993–1004; c) L. Ronconi, P. J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1633–1648; d) T. Storr, K. H. Thompson, C. Orvig, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 534–544.

- [49] a) T. Gianferrara, I. Bratsos, E. Alessio, *Dalton Trans.* **2009**, 7588–7598; b) T. W. Hambley, *Dalton Trans.* **2007**, 4929–4937.
- [50] Y. Kai Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **2005**, 4764–4776.
- [51] Z. Abada, S. Cojean, S. Pomel, L. Ferrié, B. Akagah, A. Tuan Lormier, P. M. Loiseau, B. Figadère, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *67*, 158–165.
- [52] a) C. Siang Kue, S. Yin Ng, S. Hui Voon, A. Kamkaew, L. Y. Chung, L. Voon Kiewe, H. Boon Lee, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, ASAP, DOI: 10.1039/c8pp00113h; b) B. Bertrand, K. Passador, C. Goze, F. Denat, E. Bodio, M. Salmain, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *358*, 108–124; c) A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77–88.
- [53] a) T. Kowada, H. Maeda, K. Kikuchi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4953–4972; b) N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130–1172.
- [54] T. Sun, X. Guan, M. Zheng, X. Jing, Z. Xie, *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 430–433.
- [55] M. A. Miller, B. Askevold, K. S. Yang, R. H. Kohler, R. Weissleder, *ChemMedChem.* **2014**, *9*, 1131–1135.
- [56] A. Bhattacharyya, A. Dixit, S. Banerjee, B. Roy, A. Kumar, A. A. Karande, A. R. Chakravarty, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 104474–104482.
- [57] a) Lottner C., R. Knuechel, G. Bernhardt, H. Brunner, *Canc. Lett.* **2004**, *203*, 171–180; b) Y.-S. Kim, R. Song, D. Hyun Kim, M. Jin Junc, Y. Soo Sohn, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 1753–1760; c) C. Lottner, K.-C. Bart, G. Bernhardt, H. Brunner, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2064–2078; d) C. Lottner, K.-C. Bart, G. Bernhardt, H. Brunner, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2079–2089.
- [58] a) D. Wang, S. J. Lippard, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2005**, *4*, 307–320; b) E. R. Jamieson, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2467–2498.
- [59] W. H. Ang, P. J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4003–4018.
- [60] a) M. Pernot, T. Bastogne, N. P. E. Barry, B. Therrien, G. Koellensperger, S. Hann, V. Reshetov, M. Barberi-Heyob, *J. Photochem. Photobiol. B* **2012**, *117*, 80–89; b) J. P. Johnpeter, F. Schmitt, E. Denoyelle-Di-Muro, G. Wagnieres, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *393*, 246–251; c) J.-X. Zhang, J.-W. Zhou, C.-F. Chan, T. C.-K. Lau, D. W. J. Kwong, H.-L. Tam, N.-K. Mak, K.-L. Wong, W.-K. Wong, *Bioconjugate Chem.* **2012**, *23*, 1623–1638; d) F. Schmitt, P. Govindaswamy, O. Zava, G. Süß-Fink, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 101–109; e) K. Davia, D. King, Y. Hong, S. Swavey, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 584–586; f) F. Schmitt, P. Govindaswamy, G. Süß-Fink, W. Han Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1811–1816.

- [61] a) G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3–25; Für Beispiele siehe: b) M. Ganeshpandian, R. Loganathan, E. Suresh, A. Riyasdeen, M. Abdulkadher Akbarshad, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1203–1219; c) B. Wu, M. S. Ong, M. Groessler, Z. Adhireksan, C. G. Hartinger, P. J. Dyson, C. Davey, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3562–3566; d) S. Chatterjee, S. Kundu, A. Bhattacharyya, C. G. Hartinger, P. J. Dyson, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 1149–1155; e) S. K. Singh, S. Joshi, A. R. Singh, J. K. Saxena, D. S. Pandey, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10869–10876.
- [62] a) R. Prasad Paitandi, R. Kumar Gupta, R. Shikha Singh, G. Sharma, B. Koch, D. Shankar Pandey, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *84*, 17–29; b) R. Kumar Gupta, R. Pandey, G. Sharma, R. Prasad, B. Koch, S. Srikrishna, P.-Z. Li, Q. Xu, D. Shankar Pandey, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3687–3698; c) H. Liu, P. J. Sadler, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 349–359; d) H. Chen, J. A. Parkinson, S. Parsons, R. A. Coxall, R. O. Gould, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3064–3082.
- [63] R. Prasad Paitandi, R. Shikha Singh, S. Mukhopadhyay, G. Sharma, B. Koch, P. Vishnoi, D. Shankar Pandey, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *454*, 117–127.
- [64] N. J. Patel, Y. Chen, P. Joshi, P. Pera, H. Baumann, J. R. Missert, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, R. R. Nani, M. J. Schnermann, P. Chen, J. Zhu, K. M. Kadish, R. K. Pandey, *Bioconjugate Chem.* **2016**, *27*, 667–680
- [65] a) T. Maisch, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, *9*, 974–983; b) H. F. Chambers, F. R. DeLeo, *Nat. Rev. Microbiol.* **2009**, *7*, 629–641.
- [66] J. v. Heijenoort, *Glycobiology* **2001**, *11*, 25R–36R.
- [67] G. Budin, H. J. Chung, H. Lee, R. Weissleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7752–7755; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7872–7875.
- [68] G. Jori, S. B. Brown, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 403–405.
- [69] M. Merchat, G. Bertoloni, P. Giacomoni, A. Villanueva, G. Jori, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1996**, *32*, 153–157.
- [70] A. Minnock, D. I. Vernon, J. Schofield, J. Griffiths, J. H. Parish, S. T. Brown, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1996**, *32*, 159–164.
- [71] B. Szyszko, M. J. Białek, E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2839–2909.
- [72] a) J. F. B. Barata, M. Graça P. M. S. Neves, M. Amparo F. Faustino, A. C. Tomé, A. S. J. Cavaleiro, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3192–3253; b) N. V. S. Dinesh, K. Bhupathiraju, W. Rizvi, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 389–408.

- [73] a) M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. M. O'Brien, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17031–17063; b) M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2006**, 243–256.
- [74] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 507–526
- [75] a) H. Ali, J. E. v. Lier, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2379–2450; b) R. Tanaka, A. Tanaka, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2007**, 58, 321–346; c) C. T. Walsh, S. Garneau-Tsodikova, A. R. Howard-Jones, *Nat. Prod. Rep.* **2006**, 23, 517–531; d) F. J. Leeper, *Nat. Prod. Rep.* **1989**, 6, 171–203.
- [76] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **1987**, 4, 77–87.
- [77] F. Sadat Alavi, M. Gheidi, M. Zahedi, N. Safari, U. Ryde, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 8283–8291.
- [78] J. Čvorovic, S. Passamonti, *Front. Pharmacol.* **2017**, 8, 1–17.
- [79] a) B. Kräutler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4882–4907; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4964–4990; b) B. Kräutler, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6227–6238.
- [80] a) H. Lu, N. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 6184–6261; b) M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.* **1961**, 6, 138–163; c) R. J. P. Williams, *Chem. Rev.* **1956**, 56, 299–328; d) P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 386–391.
- [81] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 2323–2330.
- [82] W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3717–3797.
- [83] a) C.-M. Che, V. K.-Y. Lo, C.-Y. Zhou, J.-S. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1950–1975; b) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411–1456; c) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83–126.
- [84] a) R. Paolesse, S. Nardis, D. Monti, M. Stefanelli, C. D. Natale, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2517–2583; b) C. M. Drain, A. Varotto, I. Radivojevic, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1630–1658; c) M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. Ni Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2737–2774.
- [85] a) M. Urbani, M. Grätzel, M. Khaja Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12330–12396; b) L.-L. Li, E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 291–304; c) W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1363–1379; d) Y.-C. Chang, C.-L. Wang, T.-Y. Pan, S.-H. Hong, C.-M. Lan, H.-H. Kuo, C.-F. Lo, H.-Y. Hsu, C.-Y. Lin, E. W.-G. Diau, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8910–8912.
- [86] M. R. Detty, S. L. Gibson, S. J. Wagner, *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 3897–3915.
- [87] a) C. Moylan, E. M. Scanlan, M. O. Senge, *Curr. Med. Chem.* **2015**, 22, 2238–2348; b) A. Aggarwal, S. Thompson, S. Singh, B. Newton, A. Moore, R. Gao, X. Gu, S. Mukherjee, C. M. Drain, *Photochem. Photobiol.* **2014**, 90, 419–430; c) R. Daly, G. Vaz, A. M. Davies, M. O. Senge, E. M. Scanlan, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14671–14679; d) S. Hirohara, M. Nishida, K. Sharyo, M. Obata, T. Ando, M. Tanihara, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 1526–1535; e) S.

- Hirohara, M. Obata, H. Alitomo, K. Sharyo, S.-i. Ogata, C. Ohtsuki, S. Yano, T. Ando, M. Tanihara, *Biol. Pharm. Bull.* **2008**, *31*, 2265–2272; f) I. Laville, S. Pigaglio, J.-C. Blais, F. Doz, B. Loock, P. Maillard, D. S. Grierson, J. Blais, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2558–2567; g) X. Chen, L. Hui, D. A. Foster, C. M. Drain, *Biochemistry* **2004**, *43*, 10918–10929; h) I. Sylvain, R. Zerrouki, R. Granet, Y. M. Huang, J.-F. Lagorce, M. Guilloton, J.-C. Blais, P. Krausz, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 57–69.
- [88] a) C. Moylan, A. M. K. Sweed, Y. M. Shaker, E. M. Scanlan, M. O. Senge, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4145–4153; b) S. Pisarek, K. Maximova, D. Gryko, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6685–6715.
- [89] a) M. O. Senge, *Photodiag. Photodyn. Ther.* **2012**, *9*, 170–179; b) M. O. Senge, J. C. Brandt, *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 1240–1296; c) S. Mitra, T. H. Foster, *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 849–859. Für ein exemplarisches Beispiel der Temoporphin-Synthese siehe: d) D. Aicher, S. Gräfe, C. B. W. Stark, A. Wiehe, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 5808–5811
- [90] T. Goslinski, J. Piskorz, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2011**, *12*, 304–321.
- [91] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625–627.
- [92] Eintrag zu Propansäure in der GESTIS-Stoffdatenbank.
- [93] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476–476.
- [94] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969–4970.
- [95] a) A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14638–14658; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14848–14868; b) M. T. Huynh, C. W. Anson, A. C. Cavell, S. S. Stahl, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15903–15910.
- [96] H. Fischer, W. Gleim, *Just. Liebig Ann. Chem.* **1935**, *521*, 157–160.
- [97] S. Taniguchia, H. Hasegawab, M. Nishimurab, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, *1*, 73–74.
- [98] S. Neya, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1057–1058.
- [99] P. Dharma Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323–7344.
- [100] a) D. K. Dogutan, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6187–6201; b) D. K. Dogutan, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6728–6742; c) D. K. Dogutan, S. H. H. Zaidi, P. Thamvongkit, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7701–7714; d) S. H. H. Zaidi, F. M. Fico, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Devel.* **2006**, *10*, 118–134.
- [101] a) S. H. H. Zaidi, R. S. Loewe, B. A. Clark, M. J. Jacob, J. S. Lindsey, *Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 304–314; b) C.-H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A. A. Bothner-By, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11645–11672.

- [102] M. O. Senge, Y. M. Shaker, M. Pinteá, C. Ryppa, S. S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237–258.
- [103] C. Brückner, J. J. Poskany, C. K. Johnson, Ross W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, 2, 455–465.
- [104] G. R. Geier III, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11435–11444.
- [105] F. Rahman Kooriyaden, S. Sujatha, B. Varghese, C. Arunkumar, *J. Fluor. Chem.* **2015**, 170, 10–16.
- [106] a) D. S. Sharada, A. Z. Muresan, K. Muthukumaran, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3500–3510; b) S.-I. Tamaru, L. Yu, W. J. Youngblood, K. Muthukumaran, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 765–777; c) S. Huma, H. Zaidi, K. Muthukumaran, S.-I. Tamaru, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8356–8365.
- [107] a) M. O. Senge, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 733–743; b) W. W. Kalish, M. O. Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1107–1109; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1156–1159.
- [108] A. Nowak-Król, R. Plamont, G. Canard, J. Andeme Edzang, D. T. Gryko, T. Silviu Balaban, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1488–1498.
- [109] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145–3149.
- [110] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620–1629.
- [111] a) A. Ghosh, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3798–3881; b) I. Aviv-Harel, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8382–8394.
- [112] a) M. Guo, Y. Chen, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2018**, 17, 259–284; b) G. W. Craig, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, 1, 1–20.
- [113] a) I. Aviva, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2007**, 1987–1999; b) Z. Gross, A. Mahammed, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2883–2887; c) K. M. Kadish, L. Frémond, Z. Ou, J. Shao, C. Shi, F. C. Anson, F. Burdet, C. P. Gros, J. -M. Barbe, R. Guillard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5625–5631; d) Z. Gross, H. B. Gray, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 165–170; e) Z. Gross, L. Simkhovich, N. Galili, *Chem. Commun.* **1999**, 599–600.
- [114] a) J.-M. Barbe, G. Canard, S. Brandès, R. Guillard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3103–3106; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3163–3166; b) J.-M. Barbe, G. Canard, S. Brandès, F. Jérôme, G. Dubois, R. Guillard, *Dalton Trans.* **2004**, 1208–1214.
- [115] R. D. Teo, J. Youn Hwang, J. Termini, Z. Gross, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2711–2729.
- [116] A. Mahammed, J. J. Weaver, H. B. Gray, M. Abdelasa, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2077–2079.
- [117] Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1427–1429; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1530–1533.

- [118] L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 235–238.
- [119] G. R. Geier III, J. F. B. Chick, J. B. Callinan, C. G. Reid, W. P. Auguscinski, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4159–4169.
- [120] T. Ding, E. A. Alemán, D. A. Modarelli, C. J. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7411–7417.
- [121] C. Tardieux, C. P. Gros, R. Guillard, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 965–970.
- [122] a) L. Simkhovich, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6136–6138; b) G. Golubkov, Z. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4507–4510; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4645–4648; c) Z. Gross, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 733–738; d) G. Golubkov, J. Bendix, H. B. Gray, A. Mahammed, I. Goldberg, A. J. DiBilio, Z. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2132–2134; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2190–2192; e) A. Ghosh, T. Wondimagegn, A. B. J. Parusel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5100–5104; f) L. Simkhovich, N. Galili, I. Saltsman, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2704–2705; g) A. E. Meier-Callahan, H. B. Gray, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3605–3607; h) J. Bendix, I. J. Dmochowski, H. B. Gray, A. Mahammed, L. Simkhovich, Z. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4048–4051; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4214–4217.
- [123] B. Bursa, D. Wróbel, B. Barszcz, M. Kotkowiak, O. Vakuliuk, D. T. Gryko, Ł. Kolanowski, M. Baraniak, G. Lota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7216–7228.
- [124] a) B. Ventura, A. D. Esposti, B. Koszarna, D. T. Gryko, L. Flamigni, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1559–1566; b) T. Hashimoto, Y.-K. Choe, H. Nakano, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1894–1904.
- [125] L. Flamigni, D. T. Gryko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1635–1646.
- [126] Y. Lili, S. Han, S. Lei, Z. GuoLiang, L. HaiYang, W. Hui, J. LiangNian, *Sci China Phys Mech Astron*, **2010**, *53*, 1491–1496.
- [127] R. Orłowski, D. Gryko, D. T. Gryko, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3102–3137.
- [128] B. Koszarna, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3707–3717.
- [129] R. P. Briñas, C. Brückner, *Synlett* **2001**, *3*, 442–444.
- [130] L. Vamshi Krishna Kandala, T. Kaur, M. Ravikanth, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 19878–19884.
- [131] J.-W. Ka, W.-S. Cho, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8121–8125.
- [132] a) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2584–2640; b) T. Sarma, P. K. Panda, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2785–2838; c) J. Mack, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3444–3478; d) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; e) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267–2340.
- [133] a) Y. Mo Sung, J. Oh, W. Kim, H. Mori, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11856–11859; b) K. Suk Kim, Z. Seok Yoon, A. Butler Ricks, J.-Y. Shin, S. Mori, J. Sankar, S.

- Saito, Y. Mee Jung, M. R. Wasielewski, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4498–4506; c) T. Kyu Ahn, J. Ho Kwon, D. Yun Kim, D. Won Cho, D. Hong Jeong, S. Keun Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12856–12861.
- [134] S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 78–82; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 82–86.
- [135] a) M. Stępień, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4288–4340; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376–4430; b) J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. Min Lim, Z. Seok Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751–2767; c) M. Alonso, P. Geerlings, F. de Proft, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10916–10928; d) J. Min Lim, Z. Seok Yoon, J.-Y. Shin, K. Suk Kim, M.-C. Yoon, D. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, 261–273; e) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. Suk Kim, Z. Seok Yoon, J.-Y. Shin, J. Min Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579.
- [136] a) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191; b) M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. C. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* **1999**, 385–386.
- [137] a) M. Alonso, B. Pinter, P. Geerlings, F. De Proft, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17631–17638; b) S. Shimizu, A. Osuka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1319–1335.
- [138] J. Leroy, A. Bondon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 417–433.
- [139] F. R. Longo, M. G. Finarelli, J. B. Kim *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 927–931.
- [140] a) R. Soman, S. Sujatha, S. De, V. C. Rojisha, P. Parameswaran, B. Varghese, C. Arunkumar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2653–2662; b) J. C. P. Grancho, M. M. Pereira, M. d. G. Miguel, A. M. R. Gonsalves, H. D. Burrows, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 249–256; c) D. J. Quimby, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111–5117; d) J. B. Kim, J. J. Leonard, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3986–3992.
- [141] J. A. S. Cavaleiro, H. Gerner, P. S. S. Lacerda, J.G. MacDonald, G. Mark, M. G. P. M. S. Neves, R. S. Nohr, H.-P. Schuchmann, C. v. Sonntag, A. C. Tomé, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *144*, 131–140.
- [142] S. K. Pandey, A. L. Gryshuk, A. Graham, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. P. Dobhal, G. Zheng, Z. Ou, R. Zhan, K. M. Kadish, A. Oseroff, S. Ramaprasad, R. K. Pandey, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10059–10073.
- [143] S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2910–3043.
- [144] J. I. T. Costa, A. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 1116–1133.

- [145] a) J. Tüxen, S. Eibenberger, S. Gerlich, M. Arndt, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4823–4833; b) K. J. Elgie, M. Scobie, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2753–2757; c) S. J. Shaw, K. J. Elgie, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1595–1596; d) P. Battionia, O. Brigaud, H. Desvauxb, D. Mansuya, T. G. Traylorc, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2893–2896.
- [146] a) J. Králová, T. Bříza, I. Moserová, B. Dolenský, P. Vašek, P. Poučková, Z. Kejík, R. Kaplánek, P. Martásek, M. Dvořák, V. Král, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 5964–5973; b) D. Samaroo, C. E. Soll, L. J. Todaro, C. M. Drain, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4985–4988; c) J. E. McClure, L. Baudouin, D. Mansuy, L. G. Marzilli, *Biopolymers*, **1997**, *42*, 203–217; d) K. M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B. C. Han, M. M. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8364–8368.
- [147] H. R. A. Golf, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1548–1568.
- [148] a) M. Li, Y. Niu, W. Zhu, J. Mack, G. Fomo, T. Nyokong, X. Liang, *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 523–531; b) B. Bursa, B. Barszcz, W. Bednarski, J. P. Lewtak, D. Koszelewski, O. Vakuliuk, D. T. Gryko, Danuta Wróbel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 7411–7423; c) W. Bocian, P. Paluch, A. Nowak-Król, D. T. Gryko, M. Potrzebowski, J. Śniechowska, J. Sitkowski, E. Bednarek, L. Kozerski, *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 167–171; d) S. Szymanski, P. Paluch, D. T. Gryko, A. Nowak-Król, W. Bocian, J. Sitkowski, B. Koszarna, J. Śniechowska, M. J. Potrzebowski, L. Kozerski, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1720–1730; e) E. Stavitski, A. Berg, T. Ganguly, A. Mahammed, Z. Gross, H. Levanon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6886–6890.
- [149] J. F. B. Barata, M. Graca, P. M. S. Neves, A. C. Tome, M. Amparo, F. Faustino, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1537–1540.
- [150] a) F. Faschinger, S. Aichhorn, M. Himmelsbach, W. Schoefberger, *Synthesis* **2014**, *46*, 3085–3096; b) M. Schmidlehner, F. Faschinger, L. M. Reith, M. Ertl, W. Schoefberger, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 395–405; c) T. Hori, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2379–2386.
- [151] a) J. F. B. Barata, A. Zamarrón, M. G. P. M. S. Neves, M. A. F. Faustino, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, B. Röder, A. Juarranz, F. Sanz-Rodríguez, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *92*, 135–144; b) H. R. A. Golf, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5133–5143.
- [152] a) T. Yoneda, T. Kim, T. Soya, S. Neya, J. Oh, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4413–4417; b) M. Suzuki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4597–4601.
- [153] F. Figueira, A. S. F. Farinha, P. V. Muteto, M. D. Poletto, H. Verli, M. T. S. R. Gomes, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. P. C. Tomé, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2181–2184.
- [154] C. S. Gutsche, Masterarbeit, *Freie Universität Berlin*, **2014**.

- [155] Für die Umsetzung von Propargylethern in Alkoxyallene siehe: S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 916–924.
- [156] C. S. Gutsche, M. Ortwerth, S. Gräfe, K. J. Flanagan, M. O. Senge, H.-U. Reissig, N. Kulak, A. Wiehe, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13953–13964.
- [157] L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1241–1244.
- [158] a) B. Chauvin, B. I. Iorga, P. Chaminade, J.-L. Paul, P. Maillard, P. Prognon, A. Kasselouri, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2013**, *83*, 244–252; b) E. S. Nyman, P. H. Hynnien, *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *73*, 1–28; c) A. Wiehe, E. J. Simonenko, M. O. Senge, B. Röder, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 758–761.
- [159] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [160] a) K. Tram, H. Yan, H. A. Jenkins, S. Vassiliev, D. Bruce, *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 392–395; b) A. Schmitt, B. Hinkeldy, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 755–758.
- [161] H. Lu, J. Mack, Y. Yanga, Z. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778–4823.
- [162] a) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219; b) L. Wang, B. Verbelen, C. Tonnelé, D. Beljonne, R. Lazzaroni, V. Leen, W. Dehaen, N. Boens, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 835–847; c) E. Lager, J. Liu, A. Aguilar-Aguilar, B. Zhong Tang, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2053–2058; d) J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806.
- [163] Für Möglichkeiten zur Bildung des Triplett-Zustandes beim BODIPYs siehe: J. Zhao, K. Xu, W. Yang, Z. Wang, F. Zhong, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8904–8939.
- [164] a) J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323–5351; b) R. Sharma, H. B. Gobeze, T. Chatterjee, P. A. Karr, F. D'Souza, M. Ravikanth, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 24111–24114; c) N. Epelde-Elezcano, V. Martínez-Martínez, E. Peña-Cabrera, C. F. A. Gómez-Durán, I. López Arbeloa, S. Lacombe, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 41991–41998; d) M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, W. A. Massad, H. A. Montejano, N. A. García, I. López Arbeloa, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 1153–1162.
- [165] L. D. Lavis, R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.* **2008**, *3*, 142–155.
- [166] Y. Ni, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3774–3791.
- [167] K. Chansaenpak, B. Vabre, F. P. Gabbai, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 954–971.
- [168] a) O. Galangau, C. Dumas-Verdes, R. Méallet-Renault, G. Clavier, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4546–4553; b) J. Catalán, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5951–5960; c) H. Sunahara, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5597–5604; d) H. Ling Kee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyongkit, W. J. Youngblood, M. E. Calder, L. Ramos, B. C. Noll, D. F. Bocian, W. R. Scheidt, R. R. Birge, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20433–20443; e) K.

- Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385–387; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 396–399; f) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211–10220.
- [169] a) A. Loudet, R. Bandichhor, K. Burgess, A. Palma, S. O. McDonnell, M. J. Hall, D. F. O’Shea, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4771–4774; b) W. L. Zhao, E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7254–7263.
- [170] a) S. Chibani, A. D. Laurent, B. Le Guennic, D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4574–4582; b) B. P. Wittmershaus, J. J. Skibicki, J. B. McLafferty, Y.-Z. Zhang, S. Swan, *J. Fluores.* **2001**, *11*, 119–128.
- [171] A. Gorman, J. Killoran, C. O’Shea, T. Kenna, W. M. Gallagher, D. F. O’Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619–10631.
- [172] A. Treibs, F. H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- [173] I. J. Arroyo, R. Hu, G. Merino, B. Zhong Tang, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5719–5722.
- [174] J. A. v. Koeveringe, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 55–58.
- [175] E. V. Rumyantsev, Y. S. Marfin, E. V. Antina, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2010**, *59*, 1890–1895.
- [176] L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, L. He, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 622–661.
- [177] I. Esnal, I. Valois-Escamilla, C. F. A. Gómez-Durán, A. Urías-Benavides, M. L. Betancourt-Mendiola, I. López-Arbeloa, J. Bañuelos, I. García-Moreno, A. Costela, E. Peña-Cabrera, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 4134–4142.
- [178] a) V. Lakshmi, M. Rajeswara Rao, M. Ravikanth, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2501–2517; b) N. Boens, B. Verbelen, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6577–6595.
- [179] Z. Feng, L. Jiao, Y. Feng, C. Yu, N. Chen, Y. Wei, X. Mu, E. Hao, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6281–6291.
- [180] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [181] a) H. Prokopcov, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2276–2286; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2312–2322; b) L. S. Liebeskind, J. Srogl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11260–11261.
- [182] H. Yang, H. Li, R. Wittenberg, M. Egi, W. Huang, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1132–1140.
- [183] a) Y. Yu, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3554–3557; b) L. S. Liebeskind, J. Srogl, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 979–981.
- [184] H. Prokopcov, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3674–3676; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3732–3734.

- [185] X. Zhou, Q. Wu, Y. Yu, C. Yu, E. Hao, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 736–739.
- [186] T. Venkateshwar Goud, A. Tutar, J.-F. Biellmann, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5084–5091.
- [187] a) C. F. A. Gómez-Durán, I. Esnal, I. Valois-Escamilla, A. Urías-Benavides, J. Bañuelos, I. López Arbeloa, I. García-Moreno, E. Peña-Cabrera, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1048–1061; b) L. Betancourt-Mendiola, I. Valois-Escamilla, T. Arbeloa, J. Bañuelos, I. López Arbeloa, J. O. Flores-Rizo, R. Hu, E. Lager, C. F. A. Gómez-Durán, J. L. Belmonte-Vázquez, M. R. Martínez-González, I. J. Arroyo, C. A. Osorio-Martínez, E. Alvarado-Martínez, A. Urías-Benavides, B. D. Gutiérrez-Ramos, B. Zhong Tang, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5771–5782; c) R. Gotor, P. Gaviña, L. E. Ochando, K. Chulvi, A. Lorente, R. Martínez-Mañez, A. M. Costero, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15975–15982; d) R. I. Roacho, A. J. Metta-Magaña, E. Peña-Cabrera, K. H. Pannell, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 345–351; e) I. J. Arroyo, R. Hub, B. Z. Tang, F. I. López, E. Peña-Cabrera, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7244–7250; f) J. Han, O. Gonzalez, A. Aguilar-Aguilar, E. Peña-Cabrera, K. Burgess, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 34–36; g) E. Peña-Cabrera, A. Aguilar-Aguilar, M. González-Domínguez, E. Lager, R. Zamudio-Vázquez, J. Godoy-Vargas, F. Villanueva-García, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3985–3988.
- [188] S. Banfi, G. Nasini, S. Zaza, E. Caruso, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4845–4856.
- [189] M. Maükosza, K. Wojciechowski, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2631–2666.
- [190] V. Leen, V. Z. Gonzalvo, W. M. Deborggraeve, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4908–4910.
- [191] V. Leen, M. v. d. Auweraer, N. Boens, W. Dehaen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1470–1473.
- [192] J. G. Knight, R. B. Alnoman, P. G. Waddell, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3819–3829.
- [193] A. B. Scharf, T. A. Betley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6837–6845.
- [194] S. R. Halper, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Dalton Trans.* **2007**, 1067–1074.
- [195] a) J.-Y. Shin, D. Dolphin, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2483–2487; b) J.-Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2032–2035.
- [196] R. K. Gupta, R. Pandey, S. Sharma, D. S. Pandey, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8556–8566.
- [197] V. Leen, P. Yuan, L. Wang, N. Boens, W. Dehaen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6150–6153.
- [198] a) R. I. Roacho, A. Metta-Magaña, M. M. Portillo, E. Peña-Cabrera, K. H. Pannell, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4245–4250; b) C. A. Osorio-Martínez, A. Urías-Benavides, C. F. A. Gómez-Durán, J. Bañuelos, I. Esnal, I. López Arbeloa, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5434–5438; c) J. Bañuelos, V. Martin, C. F. A. Gómez-Durán, I. J. Arroyo-Córdoba, E. Peña-Cabrera, I. García-Moreno, A. Costela, M. E. Pérez-Ojeda, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7261–7270; d) C. F. A. Gómez-Durán, I. García-Moreno, A. Costela, V. Martin, R. Sastre, J.

- Bañuelos, F. López Arbeloa, I. López Arbeloa, E. Peña-Cabrera, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5103–5105.
- [199] J. O. Flores-Rizo, I. Esnal, C. A. Osorio-Martínez, C. F. A. Gómez-Durán, J. Bañuelos, I. López Arbeloa, K. H. Pannell, A. Metta-Magaña, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5867–5877.
- [200] a) R. I. Roacho, A. Metta-Magaña, J. L. Belmonte-Vazquez, E. Peña-Cabrera, K. H. Pannell, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 234–239; b) R. I. Roacho, A. Metta-Magaña, E. Peña-Cabrera, K. Pannell, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 995–999.
- [201] B. D. Gutiérrez-Ramos, J. Bañuelos, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, P. E. González-Navarro, K. Wrobel, L. Cerdán, I. García-Moreno, A. Costela, E. Peña-Cabrera, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1755–1764.
- [202] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2011.
- [203] T. Bura, R. Ziesel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3072–3075.
- [204] a) A. M. Courtis, S. A. Santos, Y. Guan, J. A. Hendricks, B. Ghosh, D. M. Szantai-Kis, S. A. Reis, J. V. Shah, R. Mazitschek, *Bioconjugate Chem.* **2014**, *25*, 1043–1051; b) J. A. Hendricks, E. J. Keliher, D. Wan, S. A. Hilderbrand, R. Weissleder, R. Mazitschek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4603–4606; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4681–4684.
- [205] J. Xu, L. Zhu, Q. Wang, L. Zeng, X. Hu, B. Fu, Z. Sun, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5800–5805.
- [206] M. Jurow, C. Farley, C. Pabon, B. Hageman, A. Dolora, C. M. Drain, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4731–4733.
- [207] S. Ahmed, E. Davoust, H. Savoie, A. N. Boa, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6045–6047.
- [208] M. R. Martinez-Gonzalez, A. Urías-Benavides, E. Alvarado-Martínez, J. C. Lopez, A. M. Gómez, M d. Rio, I. Garcia, A. Costela, J. Bañuelos, T. Arbeloa, I. Lopez Arbeloa, E. Peña-Cabrera, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5659–5663.
- [209] D. A. Smithen, A. E. G. Baker, M. Offman, S. M. Crawford, T. S. Cameron, A. Thompson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3439–3453.
- [210] J. A. Melanson, D. A. Smithen, T. Stanley Cameron, A. Thompson, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 688–694.
- [211] a) T. Lundrigan, T. Stanley Cameron, A. Thompson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7028–7031; b) V. Lakshmi, T. Chatterjee, M. Ravikanth, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2105–2110.
- [212] J. Urieta, B. L. Maroto, F. Moreno, A. R. Agarrabeitia, M. J. Ortiz, S. de la Moya, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 68676–68680.

- [213] Für Beispiele dieser Komplexe siehe: a) B. Štefane, F. Požgan, E. Kim, E. Choi, J.-C. Ribierre, J. W. Wu, M. Ponce-Vargas, B. Le Guennic, D. Jacquemin, G. Canard, E. Zaborova, F. Fages, A. D'Aléo, *Dyes and Pigments*. **2017**, *141*, 38–47; b) G. Canard, M. Ponce-Vargas, D. Jacquemin, B. Le Guennic, A. Felouat, M. Rivoal, E. Zaborova, A. D'Aléo, F. Fages, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 10132–10142; c) X. Zhang, R. Lu, J. Jia, X. Liu, P. Xue, D. Xu, H. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8419–8421; d) A. Felouat, A. D'Aléo, F. Fages, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4446–4455; e) I. V. Kravtsov, P. A. Belyakov, S. V. Baranin, V. A. Dorokhov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, *56*, 1651–1565; f) Y. L. Chow, C. I. Johansson, Y.-H. Zhang, R. Gautron, L. Yang, A. Rassat, S.-Z. Yang, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 7–16.
- [214] Q. Chen, Y.-Z. Zhu, Q.-J. Fan, S.-C. Zhang, J.-Y. Zheng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1590–1593.
- [215] U. Grothe, Masterarbeit, *Freie Universität Berlin*, **2016**.
- [216] Für einen möglichen Mechanismus siehe: H. A. Ardakani, R. K. Smalley, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *30*, 4765–4768.
- [217] C. Tahtaoui, C. Thomas, F. Rohmer, P. Klotz, G. Duportail, Y. Mély, D. Bonnet, M. Hibert, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 269–272.
- [218] a) N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8113–8127; b) M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* **2008**, 183–194; c) A. R. Timerbaev, C. G. Hartinger, S. S. Aleksenko, B. K. Keppler, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2224–2248; d) E. Wong, C. M. Giandomenico, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2451–2466.
- [219] M. D. Hall, T. W. Hambley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 49–67.
- [220] a) B. R. Hoffmeister, M. S. Adib-Razavi, M. A. Jakupec, M. Galanski, B. K. Keppler, *Chem. Biodivers.* **2012**, *9*, 1840–1848; b) E. Reisner, V. B. Arion, B. K. Keppler, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 1569–1583.
- [221] a) S. H. v. Rijt, P. J. Sadler, *Drug Discovery Today* **2009**, *14*, 1089–1097; b) P. J. Dyson, G. Sava, *Dalton Trans.* **2006**, 1929–1933; c) J. Reedijk, *Chem Commun.* **1996**, 801–806.
- [222] P. Schluga, C. G. Hartinger, A. Egger, E. Reisner, M. Galanski, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* **2006**, 1796–1802.
- [223] a) M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 209–233; b) C. S. Allardyce, P. J. Dyson, *Platinum Met. Rev.* **2001**, *45*, 62–69.
- [224] a) G. Hartinger, S. Zorbas-Seifried, M. A. Jakupec, B. Kynast, H. Zorbas, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 891–904; b) L. Trynda-Lemiesz, A. Karaczyn, B. K. Keppler, H. Kozlowski, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 341–346.
- [225] P. Ponka, C. Nam Lok, *Int. J. Biochem. Cell. Biol.* **1999**, *31*, 1111–1137.
- [226] A. Bergamo, P. J. Dyson, G. Sava, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *360*, 17–33.

- [227] a) J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1303–1312; b) Y. Jung, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1387–1407.
- [228] A. Jakupec, E. Reisner, A. Eichinger, M. Pongratz, V. B. Arion, M. Galanski, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 2831–2837.
- [229] a) C. G. Hartinger, M. A. Jakupca, S. Zorbass-Seifrieda, M. Groessla, A. Egger, W. Bergerd, H. Zorbasc, P. J. Dyson, B. K. Keppler, *Chem. Biodiv.* **2008**, *5*, 2140–2155; b) G. Mestroni, E. Alessio, G. Sava, S. Pacor, M. Coluccia, A. Boccarelli, *Met.-Based Drugs* **1994**, *1*, 41–63; Für ein Beispiel siehe: c) J. M. Rademaker-Lakhai, D. v. d. Bongard, D. Pluim, J. H. Beijnen, J. H. M. Schellens, *Clin. Can. Res.* **2004**, *10*, 3717–3727.
- [230] a) A. Egger, V. B. Arion, E. Reisner, B. Cebrián-Losantos, S. Shova, G. Trettenhahn, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 122–132; b) J. Malina, O. Novakova, B. K. Keppler, E. Alessio, V. Brabec, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 435–444.
- [231] G. Sava, A. Bergamo, S. Zorzet, B. Gava, C. Casarsa, M. Cocchietto, A. Furlani, V. Scarcia, B. Serli, E. Iengo, E. Alessio, G. Mestroni, *Eur. J. Canc.* **2002**, *38*, 427–435.
- [232] A. Küng, T. Pieper, B. K. Keppler, *J. Chromatogr. B* **2001**, *759*, 81–89.
- [233] L. R. Bernstein, *Pharmacol. Rev.* **1998**, *50*, 665–682.
- [234] L. R. Bernstein, T. Tanner, C. Godfrey, B. Noll, *Met.-Based Drugs*, **2000**, *7*, 33–47.
- [235] a) H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.* **2007**, 4751–4759; b) H. H. Thorp, *Chem. Biol.* **1998**, *5*, R125–R127.
- [236] A. I. Anzellotti, N. P. Farrell, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1629–1651.
- [237] a) V. P. Singh, A. Katiyar, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 3200–3212; b) Z. H. Chohan, M. Arif, M. Sarfraz, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 294–302; c) Z. H. Chohan, C. T. Supuran, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 1207–1214.
- [238] a) T. S. Basu Baul, S. Kundu, A. Linden, N. Raviprakash, S. K. Mannac, M. F. C. Guedes da Silva, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1191–1202; b) P. F. Liguori, A. Valentini, M. Palma, A. Bellusci, S. Bernardini, M. Ghedini, M. L. Panno, C. Pettinari, F. Marchetti, A. Crispini, D. Pucci, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4205–4212; c) X. Sheng, X. Guo, X. M. Lu, G. Y. Lu, Y. Shao, F. Liu, Q. Xu, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 490–498; d) D. Miyamoto, N. Endo, N. Oku, Y. Arima, T. Suzuki, Y. Suzuki, *Biol. Pharm. Bull.*, **1998**, *21*, 1258–1262.
- [239] V. Milacic, J. Taraba, Q. Ping Dou, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6256–6258.
- [240] a) B. Elias, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1627–1641; b) E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147–155; c) C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, J. M. Kelly, *J. Photochem. Photobiol. B* **1997**, *40*, 91–106; d) J. D. Knoll, B. A. Albani, C. Turro, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2280–2287.

- [241] a) U. Schatzschneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1451–1467; Für Beispiele siehe: b) T. Sainuddin, J. McCain, M. Pinto, H. Yin, J. Gibson, M. Hetu, S. A. McFarland, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 83–95; c) A. Frei, R. Rubbiani, S. Tubafard, O. Blacque, P. Anstaett, A. Felgenträger, T. Maisch, L. Spiccia, G. Gasser, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 7280–7292; d) R. Lincoln, L. Kohler, S. Monro, H. Yin, M. Stephenson, R. Zong, A. Chouai, C. Dorsey, R. Hennigar, R. P. Thummel, S. A. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17161–17175; e) M. A. Sgambellone, A. David, R. N. Garner, K. R. Dunbar, C. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11274–11282; f) E. Wachter, D. K. Heidary, B. S. Howerton, S. Parkin, E. C. Glazer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9649–9651.
- [242] a) X. Zhao, M. Li, W. Sun, J. Fan, J. Du, X. Peng, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7038–7041; b) U. Schatzschneider, J. Niesel, I. Ott, R. Gust, H. Alborzina, S. Wölfl, *ChemMedChem.* **2008**, *3*, 1104–1109.
- [243] Y. Sun, L. E. Joyce, N. M. Dickson, C. Turro, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2426–2428.
- [244] H. Fischer, M. Schubert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 610–617.
- [245] S. Guski, M. Albrecht, T. Willms, M. Albrecht, T. Nabeshima, F. Pan, R. Puttreddy, K. Rissanen, *Chem Commun.* **2017**, *53*, 3213–3215.
- [246] J.-Y. Shin, B. O. Patrick, S. B. Son, J. R. Hahn, D. Dolphin, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1004–1013.
- [247] a) T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831–1861; b) J.-Y. Shin, D. Dolphin, B. O. Patrick, *Crystal Growth & Design*, **2004**, *4*, 659–661.
- [248] C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182–2193.
- [249] L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629–6647.
- [250] T. M. McLean, J. L. Moody, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 446–455.
- [251] C. Bronner, S. A. Baudron, M. Wais Hosseini, C. A. Strassert, A. Guenet, L. De Cola, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 180–184.
- [252] a) E. R. King, E. T. Hennessy, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917–4923; b) E. R. King, T. A. Betley, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2361–2363.
- [253] S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 13–15.
- [254] M. Yadav, A. Kumar Singh, B. Maiti, D. Shankar Pandey, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7593–7603.
- [255] G. Li, A. Yella, D. G. Brown, S. I. Gorelsky, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5417–5419.
- [256] a) G. Li, K. Hu, K. C. D. Robson, S. I. Gorelsky, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2173–2181; b) G. Li, L. Ray, E. N. Glass, K. Kovnir, A. Khoroshutin, S. I.

- Gorelsky, M. Shatruk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1614–1624; c) G. Li, P. G. Bomben, K. C. D. Robson, S. I. Gorelsky, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8790–8792.
- [257] a) G. Süß-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2007**, *26*, 766–774; b) T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.
- [258] a) B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3773–3776; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3833–3836; b) H. Chen, J. A. Parkinson, R. E. Morris, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 173–186.
- [259] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233–241.
- [260] a) G. Gupta, A. Garci, B. S. Murray, P. J. Dyson, G. Fabre, P. Trouillas, F. Giannini, J. Furrer, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 15457–15463; b) W. Ginzinger, G. Muhlgassner, V. B. Arion, M. A. Jakupec, A. Roller, M. Galanski, M. Reithofer, W. Berger, B. J. Keppler, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3398–3413; c) G. S. Smith, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10793–10800; d) G. Süß-Fink, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 1673–1688; e) A. Dorcier, P. J. Dyson, C. Goessens, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, I. Tavernelli, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2114–2123.
- [261] a) T. Bugarcic, A. Habtemariam, J. Stepankova, P. Heringova, J. Kasparkova, R. J. Deeth, R. D. L. Johnstone, A. Prescimone, A. Parkin, S. Persons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11470–11486; b) A. Habtemariam, M. Melchart, R. Fernandez, S. Parsons, I. D. H. Oswald, A. Parkin, F. P. A. Fabbiani, J. E. Davidson, A. Dawson, R. E. Aird, D. I. Jodrell, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6858–6868; c) R. E. Morris, R. E. Aird, P. S. Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N. D. Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D. I. Jodrell, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 3616–3621.
- [262] C. Brückner, Y. Zhang, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 279–286.
- [263] a) Y. Wang, Z. Xue, Y. Dong, W. Zhu, *Polyhedron*, **2015**, *102*, 578–582; b) I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2664–2665; c) S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4661–4669.
- [264] a) M. Tsuchiya, R. Sakamoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, Y. Hattori, K. Sugimoto, E. Nishibori, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5732–5734; b) R. Sakamoto, T. Iwashima, J. F. Kögel, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5666–5677; c) Q. Miao, J.-Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **2009**, 2541–2543.
- [265] N. A. Dudina, A. Y. Nikonova, Y. V. Antina, M. B. Berezin, A. I. Vyugin, *Chem. Heterocyc. Comp.* **2014**, *49*, 1740–1747.
- [266] A. Bessette, J. G. Ferreira, M. Giguère, F. Bélanger, D. Désilets, G. S. Hanan, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12132–12141.

- [267] a) R. Toyoda, M. Tsuchiya, R. Sakamoto, R. Matsuoka, K.-H. Wu, Y. Hattori, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15103–15106; b) R. Sakamoto, T. Iwashima, M. Tsuchiya, R. Toyoda, R. Matsuoka, J. F. Kögel, S. Kusaka, K. Hoshiko, T. Yagi, T. Nagayama, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15357–15371; c) S. A. Baudron, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7498–7509.
- [268] S. R. Halper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486–488.
- [269] a) S. J. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2007**, 4881–4883; b) J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11213–11223; c) V. S. Thoi, J. R. Stork, D. Magde, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10688–10697; d) S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255–15268; e) D. L. Murphy, M. R. Malachowski, C. F. Campana, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2005**, 5506–5508; f) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [270] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *5*, 5974–5978; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124.
- [271] a) P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268; b) A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260–6266; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6400–6406.
- [272] S. M. Cohen, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, *11*, 115–120.
- [273] S. Das, I. Gupta, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *60*, 54–60.
- [274] S. Kusaka, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3275–3277.
- [275] E. Leushina, K. Tikhomirova, A. Permyakova, P. Ilin, M. Terenina, A. Anisimov, A. Khoroshutin, *Dyes and Pigments* **2016**, *129*, 149–155.
- [276] D. Perl, S. W. Bisset, S. G. Telfer, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2440–2443.
- [277] a) M. G. Vander Heiden, L. C. Cantley, C. B. Thompson, *Science* **2009**, *324*, 1029–1033; b) R. E. Airley, A. Mobasheri, *Chemotherapy* **2007**, *53*, 233–256; c) Z. Chen, W. Lu, C. Garcia-Prieto, P. Huang, *J. Bioenerg. Biomembr.* **2007**, *39*, 267–274; d) J.-w. Kim, C. V. Dang, *Cancer Res.* **2006**, *66*, 8927–8930; e) O. Warburg, *Science* **1956**, *123*, 309–314.
- [278] a) M. J. Boyer, I.F. Tannock, *Cancer Res.* **1992**, *52*, 4441–4447; b) P. Vaupel, F. Kallinowski, P. Okunieff, *Cancer Res.* **1989**, *49*, 6449–6465; c) J. L. W.-H., J. Haveman, H. S. Reinhold, *Radiotherapy and Oncology*, **1984**, *2*, 343–366.
- [279] a) Y. C. Lee, R. T. Lee, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 321–327; b) M. Monsigny, A.-C. Roche, C. Kieda, P. Midoux, *Biochimie* **1988**, *70*, 1633–1649.

- [280] a) O. B. Locos, C. C. Heindl, A. Corral, M. O. Senge, E. M. Scanlan, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1026–1028; Für Literatur zum Thema Multivalenz siehe: b) C. Fasting, C. A. Schalley, M. Weber, O. Seitz, S. Hecht, B. Kokschi, J. Dervede, C. Graf, E.-W. Knapp, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10472–10498; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10622–10650.
- [281] S. Hirohara, M. Obata, H. Alitomo, K. Sharyo, T. Ando, S. Yano, M. Tanihara, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 944–952.
- [282] a) J. P. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, A. F. Mendonça, I. N. Pegado, R. Duarte, M. L. Valdeira, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3878–3888; b) V. Sol, P. Branland, R. Granet, C. Kaldapa, B. Verneuil, P. Krausz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 3007–3010.
- [283] C. G. Hartinger, A. A. Nazarov, S. M. Ashraf, P. J. Dyson, B. K. Keppler, *Curr. Med. Chem.* **2008**, *15*, 2574–2591.
- [284] a) D. Steinborn, H. Junicke, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4283–4317; b) B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149; c) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 113–156; d) S. J. Angyal, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 415–428; Für einige Beispiele siehe: e) L. Nagya, A. Szorcsik, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 1–12; f) J. M. Harrowfield, M. Mocerino, B. W. Skelton, W. Wei, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 783–797.
- [285] a) J. K.-H. Hui, Z. Yu, T. Mirfakhrai, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13456–13465; b) T. Storr, M. Merkel, G. X. Song-Zhao, L. E. Scott, D. E. Green, M. L. Bowen, K. H. Thompson, B. O. Patrick, H. J. Schugar, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7453–7463.
- [286] Y. S. Chen, M. J. Heeg, P. G. Braunschweiger, W. H. Xie, P. G. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1768–1769; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1882–1884.
- [287] a) J. Möker, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* **2012**, *348*, 14–26; b) J. Möker, U. Salge-Bartels, J. Thiem, *J. Carbohydr. Chem.* **2012**, *31*, 702–710; c) J. Möcker, J. Thiem, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4842–4847.
- [288] D. L. Ma, T. Y. T. Shum, F. Y. Zhang, C. M. Che, M. S. Yang, *Chem. Commun.* **2005**, 4675–4677.
- [289] a) G. A. Barron, H. Moseley, J. A. Woods, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **2013**, *126*, 87–96; b) J. Schwiertz, A. Wiehe, S. Gräfe, B. Gitter, M. Epple, *Biomaterials* **2009**, *30*, 3324–3331.
- [290] a) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571; b) R. Berg, B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2715–2750.
- [291] H. R. A. Golf, A. M. Oltmanns, D. H. Trieu, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4224–4237.
- [292] Y. Yu, Y. Li, S. Chen, T. Liu, H. Liu, Y. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4287–4292.
- [293] P. Pasetto, X. Chen, C. M. Drain, R. W. Franck, *Chem. Commun.* **2001**, 81–82.

- [294] D. Prasannan, C. Arunkumar, *New J. Chem.* **2017**, 41, 11190–11200.
- [295] C. S. Gutsche, S. Gräfe, B. Gitter, K. J. Flanagan, M. O. Senge, N. Kulak, A. Wiehe, *Dalton Trans.* **2018**, ASAP. DOI: 10.1039/c8dt03059f.
- [296] M. Suzuki, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 196–202.

Danksagung

Von ganzem Herzen danke ich Dr. Arno Wiehe für seine Unterstützung, seine Anregungen, seine Ratschläge und Erfahrungen. Nicht zuletzt bin ich dankbar für sein immer offenes Ohr und sein Vertrauen.

Mein Dank gilt gleichermaßen auch Prof. Dr. Nora Kulak für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, womit Sie diese Arbeit erst ermöglichte. Bedanken möchte ich mich auf für die vielen Kommentare und Hinweise beim Anfertigen der Manuskripte.

Prof. Dr. Mathias O. Senge danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und seine damit verbundene Reise nach Berlin. Dankbar bin ich ebenso für die Möglichkeit der Röntgenstrukturanalysen in seiner Arbeitsgruppe und die tolle Zusammenarbeit beim Anfertigen der Manuskripte

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Hans-Ulrich Reißig für die hilfreichen Anregungen und Korrekturen der Manuskripte. Ich durfte von seinen Erfahrungen profitieren.

Desweiteren danke ich Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke für die Einführung in das Thema der Ruthenium(II)-Komplexe.

Herzlich danke ich Keith J. Flanagan vom Trinity College in Dublin für die Anfertigung der großartigen Molekülstrukturen und die tolle Zusammenarbeit beim Anfertigen der Manuskripte

Dankbar bin ich Dr. Susanna Gräfe, Dr. Burkhard Gitter und allen anderen Mitarbeitern der biolitec research GmbH für die Durchführung und Auswertung der Zell- und Bakterientests.

Prof. Dr. Volker Albrecht danke ich für die Übernahme der Kosten der benötigten Arbeitsmaterialien.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, der Massenspektroskopie und der Elementaranalyse danke ich herzlich für die zügige und gewissenhafte Aufnahme der zahlreichen Analysen und Spektren.

Für die experimentelle Unterstützung danke ich Maria Mathieu, Lutz Fischer, Falk Wenzlaff und Vivien Fehn. Ich hoffe, dass ich Euch gut beraten und unterstützen konnte.

Lebenslauf

Aus Datenschutzgründen entfällt der Lebenslauf in der Online-Version.