

**Synthese von
Porphyrin- und Chlorinderivaten zur
Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen
und
Darstellung von Porphyrin-Fulleren-Dyaden**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen
im März 2000 vorgelegt

von

Michael Wedel

Bremen 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz-Peter Montforts
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 31.03.2000

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen in der Zeit von Juli 1997 bis Januar 2000 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr gute Betreuung sowie die exzellenten experimentellen Bedingungen.

Herrn Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Aus der instrumentalanalytischen Abteilung von Prof. Dr. Dieter Leibfritz danke ich Frau Inge Erxleben, Herrn Dr. Peter Schulze sowie Herrn Dr. Thomas Dülcks für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dipl.-Ing. Johannes Stelten für seine Hilfsbereitschaft bei diversen NMR-Experimenten.

Frau Anngret Lincke danke ich für die Durchführung der HPLC-Analytik.

Herrn Dr. Franz Meyer-Posner von der Firma Bruker-Daltonik GmbH sowie Herrn Dr. Luftmann, Universität Münster, Institut für Organische Chemie, bin ich für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Sergei Smirnov, New Mexico State University, Las Cruces, USA, danke ich für die photophysikalischen Messungen der Porphyrin-Fulleren-Dyaden.

Frau Prof. Luisa Abrantes, Universidad Lisboa, Portugal, Herrn Prof. Dr. Lorenz Walder, Universität Osnabrück, sowie Herrn Dr. Serge Cosnier, Université Joseph Fourier, Grenoble, Frankreich, bin ich für die im Rahmen des COST-Projektes durchgeführte Modifizierung und Charakterisierung der jeweiligen Elektroden zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Andreas Hartwig, Fraunhofer Institut für angewandte Materialforschung, Bremen, danke ich für die Untersuchung der modifizierten Goldoberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bedanken, mit denen ich zusammengearbeitet habe insbesondere bei Herrn Dr. Lothar Bore, Herrn Dipl.-Chem. Jordi Ceron, Herrn Dipl.-Chem. Jörn Duwenhorst, Frau Dr. Martina Glasenapp-Breiling, Frau Dr. Franziska Löwer, Herrn Dipl.-Chem. René Manski, Herrn Dr. Francesc Pont, Herrn Dipl.-Chem. Klaus Rischka, Frau Christel Tietjen und Herrn Dr. Andreas Walter sowie ganz besonders meinem Laborkollegen Herrn Dipl.-Chem. Olaf Kutzki. Frau Daniela Meyer danke ich für ihre engagierte Mitarbeit während ihres Forschungspraktikums.

Meine Eltern, Frau Brunhild Wedel und Herrn Erwin Wedel, danke ich für die während meiner Ausbildungszeit erhaltene Unterstützung.

Teil 1

1	BIOLOGISCHE FUNKTIONEN PORPHINOIDER METALLKOMPLEXE.....	1
1.1	Eisen-Komplexe	1
1.2	Nicht-Eisen-Komplexe.....	4
2	BIOMIMETISCHE PORPHINOIDE KATALYSATOREN	7
2.1	Katalytische Epoxidierungen.....	7
2.2	Katalytische Hydroxylierungen.....	10
2.3	Nitrit-Reduktase.....	11
2.4	Modell einer Coenzym B ₁₂ -Methyltransferase.....	11
3	IMMOBILISIERUNG VON ORGANISCHEN MOLEKÜLEN AUF ELEKTRODENOBERFLÄCHEN.....	12
3.1	Elektropolymerisation.....	12
3.2	Oberflächenkoordination.....	13
4	AUFGABENSTELLUNG UND SYNTHESKONZEPT	16
4.1	Porphyrine und Chlorine zur Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen.....	16
4.2	Konzept zur Synthese von Porphyrin- und Chlorinpyrrolestern.....	16
4.3	Konzept zur Synthese von Porphyrin- und Chlorinphosphonaten.....	20
4.4	Konzept zur Synthese von Porphyrindisulfiden.....	22
5	DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESEN	23
5.1	Synthese von Porphyrinpyrrolestern	23
5.2	Synthese von Porphyrinphosphonaten.....	26
5.3	Synthese eines Porphyrindisulfids	28
5.4	Synthese von Chlorinderivaten.....	30
5.5	Synthese von Chlorinpyrrolestern.....	33
5.6	Synthese eines Chlorindialkohols	34
5.7	Synthese eines Chlorinphosphonates	35
5.8	Immobilisierung von Porphyrin- und Chlorinderivaten an Elektrodenober- flächen und Eigenschaften der modifizierten Elektroden.....	38
5.8.1	Cyclovoltammogramme.....	38
5.8.2	Detektion von 1,2-Dibromethan.....	40
5.8.3	Katalytische Epoxidierung von Ethylen mit Luftsauerstoff.....	41
5.8.4	Cyanid-Detektion in organischer und wässriger Phase.....	42
5.8.5	Immobilisierung auf Goldoberflächen.....	44

Teil 2

6	PORPHYRIN-FULLEREN-DYADEN.....	45
6.1	Einleitung	45
6.2	Reaktivität der Fullerene	45
6.2.1	Nucleophile Additionen.....	46
6.2.2	Cycloadditionen.....	48

6.3	Physikalische und Spektroskopische Eigenschaften der Fullereene	49
6.4	Donor-Fulleren-Dyaden.....	50
7	AUFGABENSTELLUNG UND SYNTHESKONZEPT	53
7.1	Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dyaden.....	53
8	DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN	55
8.1	Synthese der Porphyrinmalonester.....	55
8.2	Verknüpfung der Malonester mit C₆₀ durch Bingel-Reaktion.....	56
8.3	Spektroskopische Eigenschaften der Porphyrin-Fulleren-Dyaden.....	57
9	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	60
9.1	Synthese immobilisierbarer Porphyrine	60
9.2	Synthese immobilisierbarer Chlorine	62
9.3	Synthese eines Chlorinphosphonates	62
9.4	Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dyaden.....	64
9.5	Ausblick.....	64
10	EXPERIMENTELLER TEIL.....	65
10.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	65
10.1.1	Analytik.....	65
10.1.2	Chromatographie.....	66
10.1.3	Qualität verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel.....	67
10.1.4	Formelbilder und Abkürzungen.....	67
10.2	Synthese von Porphyrinphosphonsäuren.....	68
10.2.1	Darstellung von 3,3'-[2,7,12,18-Tetramethyl-porphyrin-13,17-diyl]-dipropion- säure-dimethylester (26).....	68
10.2.2	Darstellung von 13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrin (42)	70
10.2.3	Darstellung von [13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-zink(II) (64).....	72
10.2.4	Darstellung von 13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrin (43)	73
10.2.5	Darstellung von [13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-kobalt(II) (44).....	75
10.2.6	Darstellung von [13,17-Bis(3-phosphonylpropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-kobalt(II) (46).....	76
10.2.7	Darstellung von [13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-eisen(III)-chlorid (45)	78
10.2.8	Darstellung von [13,17-Bis(3-phosphonylpropyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-eisen(III)-chlorid (47)	79
10.3	Synthese von Porphyrinpyrrolestern	81
10.3.1	Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-kobalt(II) (29).....	81
10.3.2	Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl- porphyrinato]-eisen(III)-chlorid (27)	82

10.3.3	Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonylethyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato]-mangan(III)-chlorid (28).....	84
10.3.4	Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonylethyl]-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato}-kobalt(II) (33).....	86
10.3.5	Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonylethyl]-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato}-eisen(III)-chlorid (31).....	88
10.3.6	Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonylethyl]-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato}-mangan(III)-chlorid (32).....	90
10.4	Synthese von Chlorinderivaten.....	92
10.4.1	Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonylethyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato]-kupfer(II) (70).....	92
10.4.2	Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonylethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-3-(1-oxoethyl)-porphyrinato]-kupfer(II) (71) und dem 8-(1-Oxoethyl)-Konstitutionsisomeren (72).....	93
10.4.3	Darstellung von 3,3'-[2,7,12,18-Tetramethyl-3-(1-oxoethyl)-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (73) und dem 8-(1-Oxoethyl)-Konstitutionsisomeren (74).....	95
10.4.4	Darstellung von (±)-3,3'-[3(<i>RS</i>)-(1-Hydroxyethyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (<i>rac</i> - 75).....	98
10.4.5	Darstellung von (±)-3,3'-[8(<i>RS</i>)-(1-Hydroxyethyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (<i>rac</i> - 76).....	100
10.4.6	Darstellung von (±)-3,3'-[(<i>cis</i> -2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-2-(Dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22 <i>H</i> ,24 <i>H</i> -porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (<i>rac</i> - 34 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 34 b)....	102
10.4.7	Darstellung von (±)-3,3'-[(<i>cis</i> -7 <i>RS</i> ,8 <i>SR</i>)-7-(Dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (<i>rac</i> - 48 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 48 b)....	105
10.5	Synthese von Chlorinpyrrolestern.....	109
10.5.1	Darstellung von (±)-3,3'-[(<i>cis</i> -2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-2-(Dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22 <i>H</i> ,24 <i>H</i> -porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure (<i>rac</i> - 35 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 35 b).....	109
10.5.2	Darstellung von (±)-{13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonylethyl]-(<i>cis</i> -2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-3-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22 <i>H</i> ,24 <i>H</i> -porphyrinato}-mangan(III)-chlorid (<i>rac</i> - 40 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 40 b).....	111
10.5.3	Darstellung von (±)-{13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonylethyl]-(<i>cis</i> -2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-3-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22 <i>H</i> ,24 <i>H</i> -porphyrinato}-eisen(III)-chlorid (<i>rac</i> - 39 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 39 b).....	113
10.6	Synthese eines Chlorindialkohols	115
10.6.1	Darstellung von (±)-[13,17-Bis(2-methoxycarbonylethyl)-(<i>cis</i> -7 <i>RS</i> ,8 <i>SR</i>)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrinato]-kobalt(II) (<i>rac</i> - 79 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 79 b).....	115
10.6.2	Darstellung von (±)-[13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-(<i>cis</i> -7 <i>RS</i> ,8 <i>SR</i>)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrinato]-kobalt(II) (<i>rac</i> - 80 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 80 b).....	117

10.7	Synthese eines Chlorinphosphonates mit einer Modellverbindung	119
10.7.1	Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(3-brompropyl)-(cis-2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-2-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22H,24H-porphyrinato]-nickel(II) (<i>rac</i> - 83 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 83 b) sowie (\pm)-[13,17-Bis(3-brompropyl)-(cis-7 <i>RS</i> ,8 <i>SR</i>)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21H,23H-porphyrinato]-nickel(II) (<i>rac</i> - 84 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 84 b).....	119
10.7.2	Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(3-diethoxyphosphonylpropyl)-(cis-2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-2-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22H,24H-porphyrinato]-nickel(II) (<i>rac</i> - 87 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 87 b) sowie (\pm)-[13,17-Bis(3-diethoxyphosphonylpropyl)-(cis-7 <i>RS</i> ,8 <i>SR</i>)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21H,23H-porphyrinato]-nickel(II) (<i>rac</i> - 88 a) und dem <i>trans</i> -Isomeren (<i>rac</i> - 88 b)	121
10.8	Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyaden.....	123
10.8.1	Darstellung von [3,7,12,17-Tetramethyl-2,18-(propanoxypropanoxypropano)-21H,23H-porphin-29,31-dionato(2-)]-zink (99).....	123
10.8.2	Darstellung von 3,7,12,17-Tetramethyl-2,18-(propanoxypropanoxypropano)-21H,23H-porphin-29,31-dion (100)	125
10.8.3	Darstellung von {3'',7'',12'',17''-Tetramethylspiro[3'H-cyclopropa-[1,9][5,6]-fulleren-C ₆₀ I _h -3',30''-[2,18]-(propanoxypropanoxypropano)-[21H,23H]-porphin]-29'',31''-dionato(2-)}-zink (101)	127
10.8.4	Darstellung von 3'',7'',12'',17''-Tetramethylspiro[3'H-cyclopropa-[1,9][5,6]-fulleren-C ₆₀ I _h -3',30''-[2,18]-(propanoxypropanoxypropano)-[21H,23H]-porphin]-29'',31''-dion (102).....	129
11	LITERATURVERZEICHNIS.....	131

1 BIOLOGISCHE FUNKTIONEN PORPHINOIDER METALLKOMPLEXE

1.1 Eisen-Komplexe

Porphinoide Eisenkomplexe sind in der Natur weitverbreitet und nehmen eine Vielzahl unterschiedlicher Aufgaben wahr, die sich im wesentlichen in Oxidationen, Reduktionen und Transportfunktionen einteilen lassen. Eines der am besten untersuchten Transport-Proteine ist das Hämoglobin,^[1] ein tetrameres Protein, das für den Sauerstofftransport im Blut vieler Organismen verantwortlich ist. Das Myoglobin^[1] ist dagegen ein monomeres Protein und für den Sauerstofftransport im Muskel verantwortlich. Bei Meeressäugtieren wie Walen oder Robben dient es auch als Sauerstoffspeicher. Als prosthetische Gruppe ist in jedem Globin-Monomer ein Häm-Molekül (**1**) vorhanden. Das Eisen(II) ist im Protein von fünf Stickstoff-Liganden quadratisch-pyramidal umgeben. Die Grundfläche bilden die vier Pyrrol-Stickstoffe des Porphyrins und das fünfte Stickstoffatom ist ein Histidin-Rest des Globins. Diese Abschirmung des Eisens ist notwendig, da es sonst bei der koordinativen Bindung von Sauerstoff zur Oxidation zum Eisen(III) kommen würde. Die Eisen(III)-Form (auch Methämoglobin genannt) ist nicht mehr zur reversiblen Sauerstoffbindung in der Lage. Bei der Sauerstoffbindung wird die sechste Koordinationsstelle des Eisens besetzt, womit sich eine oktaedrische Ligandenanordnung ergibt. Außerdem kommt es zu einer strukturellen Änderung der Tertiär- und Quartärstruktur des Proteins.

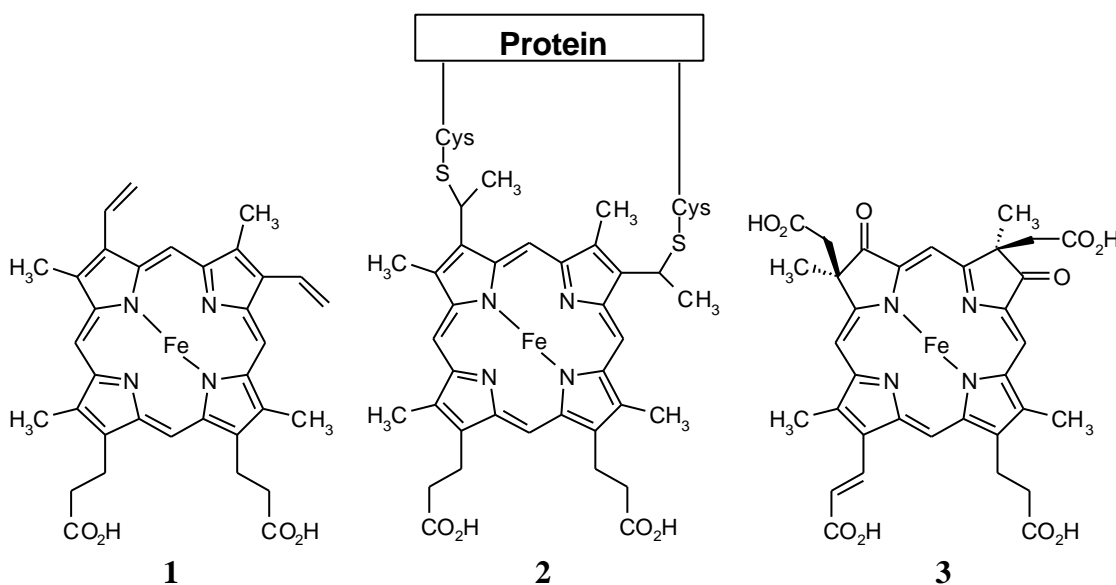
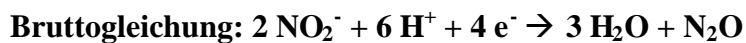


Abb. 1: Strukturen von Häm *b* (**1**), Häm *c* (**2**) und Häm *d*₁ (**3**).

Die Redox-Eigenschaften der Häm-Proteine beruhen dagegen ganz wesentlich auf dem Wechsel der Oxidationsstufen des Eisens. Durch die umgebende Proteinmatrix hat die Natur eine exakte Abstimmung der Redoxpotentiale geschaffen und damit die Grundlage für

komplexe Vorgänge gelegt, wie z.B. in der Atmungskette. Das in chemoautotrophen Bakterien,^[2] wie *Pseudomonas aeruginosa* oder *Paracoccus denitrificans*, vorkommende Cytochrom *cd₁* enthält zwei porphinoide Eisen-Komplexe, die senkrecht zueinander stehen. Zum einen Häm *c* (**2**), das über zwei Thioetherbrücke kovalent mit dem Protein verbunden ist, und zum anderen Häm *d₁* (**3**), ein Isobakteriochlorin. Cytochrom *cd₁* ist in der Lage Nitrit zu reduzieren, wobei Substratbindung und Reduktion am Häm *d₁* erfolgen und über das Häm *c* der Elektronentransport von den Cofaktoren stattfindet. Kinetische Untersuchungen mit isotopenmarkiertem Nitrit haben gezeigt, daß die Reduktion am Cytochrom *cd₁* nur bis zum NO stattfindet.^[3a] Wie die Weiterreduktion und letztendlich die Freisetzung von Distickstoffmonoxid als Endprodukt dieses Prozesses stattfindet ist noch nicht vollständig geklärt.



In diesem Zusammenhang muß auch das Sirohäm (**4**) erwähnt werden. Sirohäm ist das erste isolierte, natürlich vorkommende Isobakteriochlorin.^[4] Es kommt als prosthetische Gruppe in vielen Nitrit- und Sulfit-Reduktasen von Bakterien und Pflanzen vor.^[5,6] Die metallfreie Form, das Sirohydrochlorin (**5**), auch Faktor II genannt, ist als Dihydroderivat eine wichtige Zwischenstufe in der Vitamin B₁₂-Synthese.^[7]

Die Nitrit-Reduktase von *Neurospora crassa* reduziert Nitrit in einem 6-Elektronen-Prozeß zu Ammoniak.^[5] Der vorgeschlagene Elektronenfluß verläuft dabei von NADPH über FAD zum Sirohäm.



In Sulfit-Reduktasen übernimmt Sirohäm als prosthetische Gruppe die Reduktion von Sulfit zu Sulfid in einem 6-Elektronen-Prozeß. Als weitere Cofaktoren dienen hierbei NADPH, FAD und FMN.

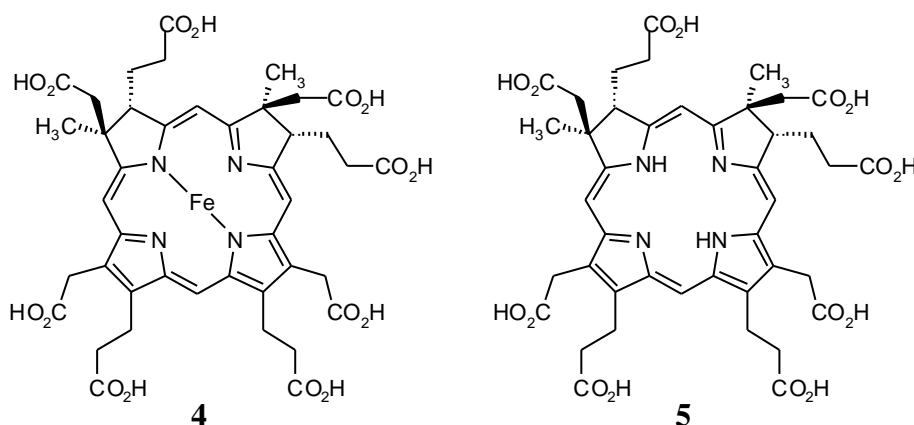
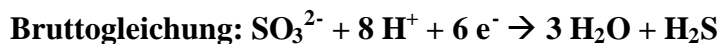


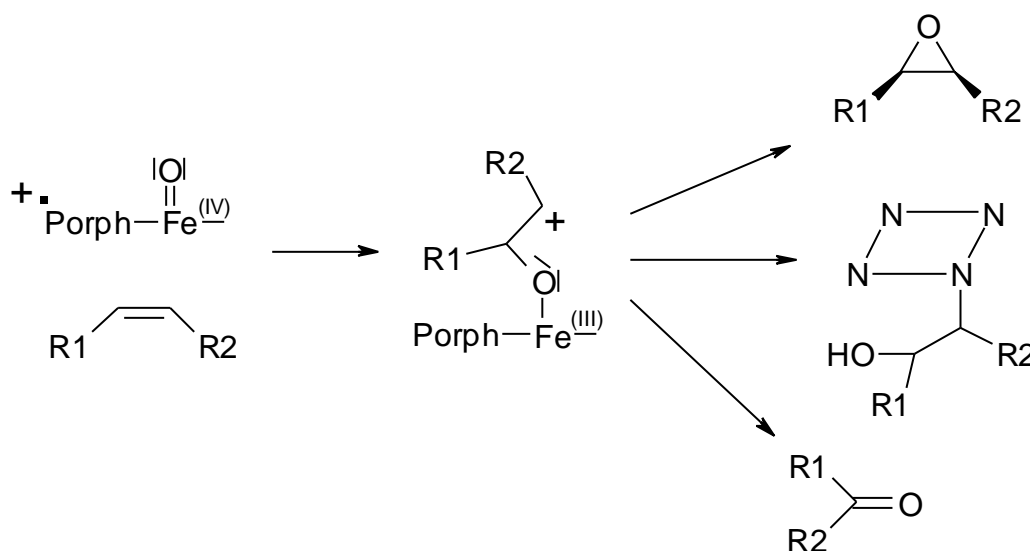
Abb. 2: Strukturen von Sirohäm (**4**) und Sirohydrochlorin (**5**).

Eine weitverbreitete Klasse von Enzymen sind die Cytochrome P450.^[8] Hierbei handelt es sich um membrangebundene Monooxygenasen, die folgende Reaktionen katalysieren: Die Hydroxylierung von CH-Bindungen, die Epoxidierung von Doppelbindungen und Oxidationen an Heteroatomen wie Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Es sind über 70 verschiedene Cytochrom P450-Enzyme bekannt. Allen gemeinsam ist das Häm (1) als prosthetische Gruppe. Die fünfte Koordinationsstelle am Eisen wird im Protein von einem Cystein eingenommen. Die Proteinstruktur konnte sehr genau anhand der Röntgenstruktur eines Campher metabolisierenden Cytochrom P450 (P450_{cam}) aus *Pseudomonas putida* ermittelt werden.^[8b]

Aufgrund ihrer Reaktivität sind die Cytochrome P450 für die Entgiftungsmechanismen in Lebewesen verantwortlich. So findet man beim Menschen die höchsten Cytochrom-Konzentrationen in der Leber. Im Grundzustand ist Cyt P450 ein hexa-koordinierter low-spin Eisen(III)-Komplex mit Wasser als sechstem Liganden. Bei der Substratbindung wird das Wasser entfernt und es entsteht ein high-spin penta-koordinierter Eisen(III)-Komplex. Nach der Reduktion zu Eisen(II) kann Sauerstoff gebunden werden, der bis zum Peroxid weiterreduziert wird. Die Ausbildung der eigentlichen reaktiven Spezies, eines Oxo-Eisen(IV)-Porphyrinradikalkations, verläuft vermutlich über die heterolytische Bindungsspaltung des Peroxids. In Meerrettich-Peroxidase und Katalase konnte diese Zwischenstufe nachgewiesen werden und wird dort als „Compound I“ bezeichnet.^[8c]

Für die Hydroxylierung von CH-Bindungen nimmt man eine radikalische Wasserstoffentfernung an. Die Hydroxyl-Eisen(IV)-Verbindung kann dann mit dem Kohlenstoffradikal zum Alkohol rekombinieren, wobei gleichzeitig das Cyt P450 in seinen Grundzustand übergeht.^[8c]

Bei der Epoxidierung nimmt man als Übergangszustand ein Carbokation an (vgl. Schema 1), da als Nebenprodukte auch N-alkylierte Porphyrine und Umlagerungsprodukte entstehen.^[8c]



Schema 1: Vorgeschlagerener Mechanismus der Epoxidierung mit Cytochrom P450-Enzymen.^[8c] Bildung des Produktes und der Nebenprodukte.

1.2 Nicht-Eisen-Komplexe

Auch porphinoide Nicht-Eisen-Komplexe sind für elementar wichtige Prozesse in der Natur verantwortlich. Als erstes sei hier die pflanzliche und bakterielle Photosynthese genannt.^[1,9] Bei diesem Prozess wird die auf die Erde einfallende solare Strahlung in chemische Energie umgewandelt und als Biomasse gespeichert. Dieser Prozeß findet in den Photosystemen der Bakterien und Pflanzen statt. Die beteiligten pflanzlichen Pigmente sind hierbei Chlorophyll a (**6**) und b (**7**) sowie die nur in Bakterien vorkommenden Bakteriochlorophyll a (**8**) und b (**9**).

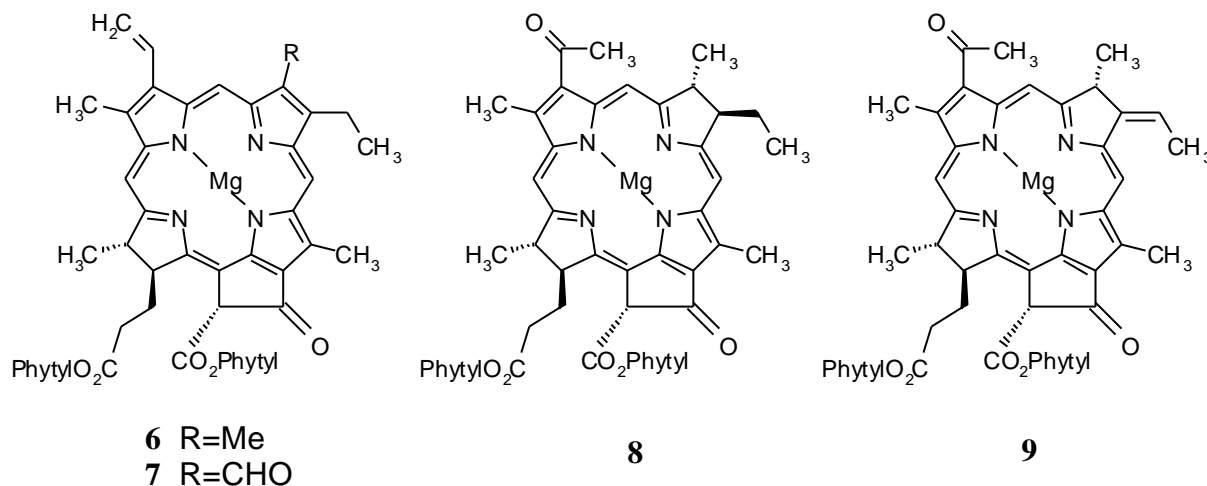
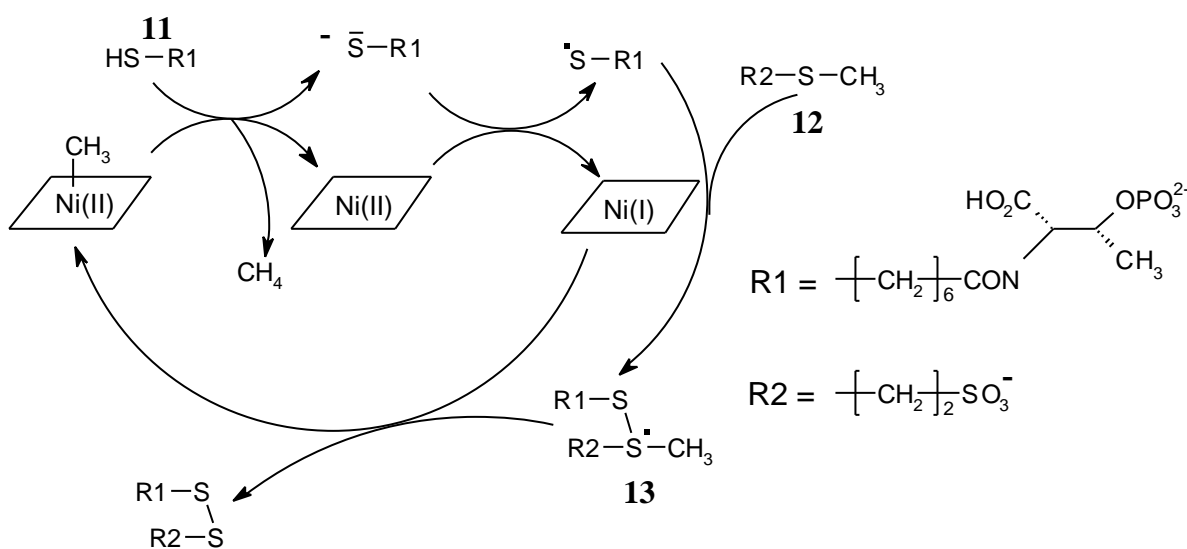
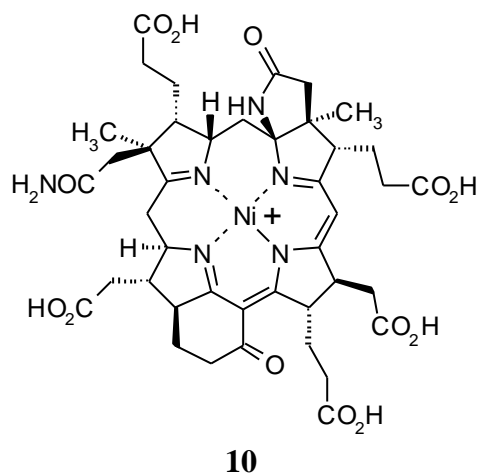


Abb. 3: Strukturen von Chlorophyll a (**6**), Chlorophyll b (**7**), Bakteriochlorophyll a (**8**) und Bakteriochlorophyll b (**9**).

Durch den partiell gesättigten Chromophor absorbieren die (Bakterio)-Chlorophylle sehr stark im roten Bereich des Spektrums, wo auch die Sonnenstrahlung am intensivsten ist.

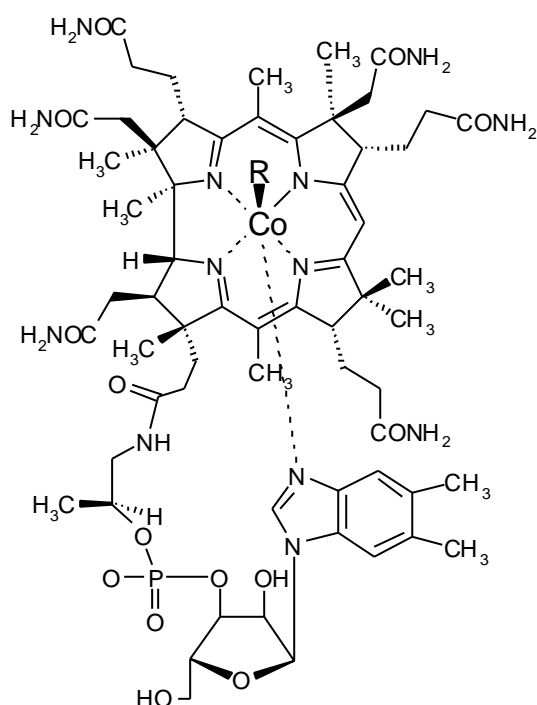


Schema 2: Mechanismus der Methanbildung in methanogenen Bakterien.



Einige Archaeobakterien nutzen zur Energiegewinnung die Oxidation von Methanol zu Methan. Dieser Prozess ist von dem Nickel-tetrahydrocorphinat **10**, Faktor F430, als Coenzym abhängig. Die Methanbildung erfolgt dabei durch Reaktion des methylierten Nickel-Komplexes mit N-(7-Mercaptoheptanoyl)-O-phosphono-L-Threonin (**11**) (vgl. Schema 2). Das dabei entstehende Thiolat kann Nickel(II) zu Nickel(I) reduzieren. Durch Reaktion mit Methyl-Coenzym M (**12**) bildet sich das Addukt-Radikal **13**, welches dann wieder mit Nickel(I) zu dem methylierten Nickel-Komplex reagiert.

Abb. 4: Struktur von Faktor F430.



14 R = CN Vitamin B₁₂

15 R = Me Methylcobalamin

16 R =

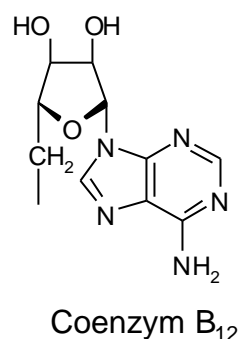
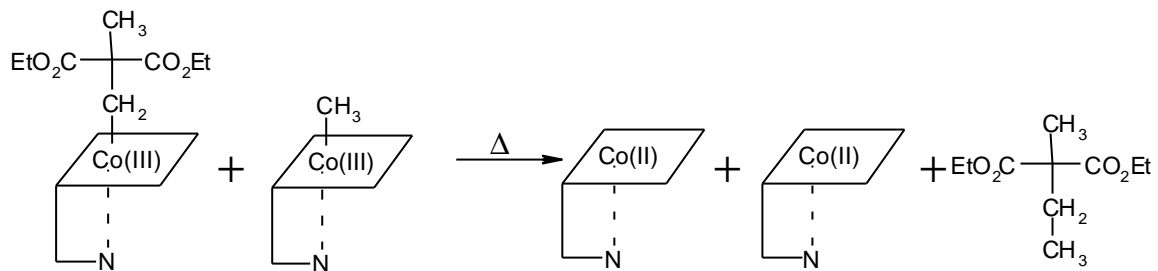


Abb. 5: Strukturen von Vitamin B₁₂ (**14**), Methylcobalamin (**15**) und Coenzym B₁₂ (**16**).

An der Methylierung von Coenzym M ist Vitamin B₁₂ (**14**) beteiligt. Vitamin B₁₂ und seine Derivate sind essentiell für die folgenden drei Reaktionstypen: intramolekulare Umlagerungen (z.B. Glutamat-Mutase, Methyl-Malonyl-CoA-Mutase), Methylierungen (z.B. Methionin-Synthese, Methyl-Coenzym M-Synthese) und Reduktionen (Ribonucleotide zu Desoxyribonucleotiden).^[1] Das Kobalt kann in diesen Reaktionen die Oxidationsstufen +1, +2 und +3 einnehmen. Vitamin B₁₂ und seine Derivate werden nur von Bakterien biosynthetisiert und Säugetiere müssen diese essentiellen Verbindungen deshalb mit der Nahrung aufnehmen.

Die Vitamin B₁₂-abhängige Methylgruppenübertragung läuft über eine zweifache nucleophile Substitution ab. Bei der Methionin-Synthese wird z.B. die Methylgruppe von N⁵-Methyltetrahydrofolat auf Homocystein übertragen. Isotopenexperimente haben gezeigt, daß hierbei eine zweifache Substitution unter Nettoretention stattfindet.^[10] Neuere Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch eine radikalische Methylgruppenübertragung unter Retention, zumindest in bakteriellen Systemen, stattfinden kann.^[11] Das solche radikalischen Methylübertragungen mit Vitamin B₁₂-Derivaten möglich sind, konnte an einem Modellsystem von *Kräutler et al.* gezeigt werden.^[12]



Schema 3: Reaktionsschema des Modellsystems von *Kräutler et al.* zur radikalischen Methylgruppenübertragung.

2 BIOMIMETISCHE PORPHINOIDE KATALYSATOREN

Die in der Natur weitverbreiteten porphinoide Metallkomplexe nehmen eine Vielzahl elementar wichtiger Aufgaben wahr. Exemplarisch seien hier die Photosynthese und die Monooxygenase-Aktivität von Cytochrom P450-Enzymen genannt (vgl. Kapitel 1). Aus diesem Grund bietet die Nachahmung solcher Systeme die Möglichkeit, viele interessante Reaktionen und Reaktivitäten zu erschließen.

2.1 Katalytische Epoxidierungen

Die Nachahmung der Monooxygenase-Aktivität von Cytochrom P450-Enzymen ist in der Literatur mit einer Vielzahl von Metalloporphyrinen beschrieben.^[13] Als Metalle wurden neben dem im Enzym vorkommendem Eisen^[14] auch Mangan,^[15] Chrom^[16] und Ruthenium^[17] verwendet. Der vom Enzym genutzte molekulare Sauerstoff wurde häufig durch externe Oxidantien wie Iodosylbenzol,^[18,14a,14d] Natriumhypochlorit,^[19] Peroxosulfate,^[13] Peroxocarbonsäuren^[13] und Wasserstoffperoxid^[20] ersetzt. Es sind aber auch Arbeiten bekannt, in denen molekularer Sauerstoff für die Erzeugung der hochvalenten Oxo-Metall-Verbindungen genutzt wurde.^[15d,15e]

Es konnten auch asymmetrische Reaktionen mit chiralen Metallo-Porphyrinen durchgeführt werden.^[14d] So wurden mit dem chiralen *meso*-substituierten Eisen-Porphyrin **17** verschiedene Alkene mit Iodosylbenzol stereospezifisch epoxidiert. Die Phenylringe befinden sich dabei in einer $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -Konfiguration. Es konnte gezeigt werden, daß nur diese alternierende Anordnung (C_2 -Symmetrie) zu einer asymmetrischen Induktion führt.

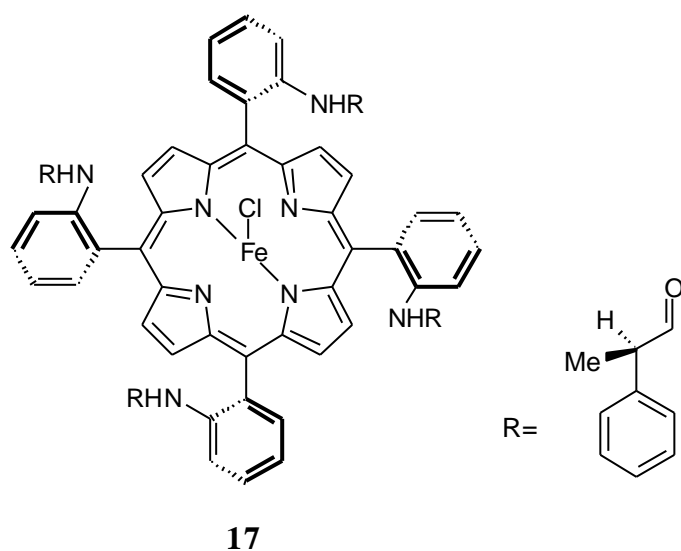


Abb. 6: Struktur des chiralen Porphyrins **17**.

Weiterhin sind in der Literatur auch Systeme beschrieben, in denen die Metalloporphyrine auf verschiedenen Trägern fixiert wurden. Hierbei kamen Ionentauscher, Zeolithe, Kieselgel und

auch Tone zum Einsatz.^[13] Ebenso konnte eine Immobilisierung von polymerisierbare Seitenketten tragenden Metalloporphyrinen auf Elektrodenoberflächen erreicht werden.^[21d] Exemplarisch seien hier die Mangan-Porphyrine **18** und **19** aufgeführt. In Verbindung mit der Cyclovoltammetrie konnten verschiedene Substrate mit Luftsauerstoff epoxidiert und hydroxyliert werden. Die immobilisierten oder auf Trägern fixierten Metalloporphyrine zeigten eine größere Stabilität unter den oxidativen Bedingungen als vergleichbare Systeme in Lösung.

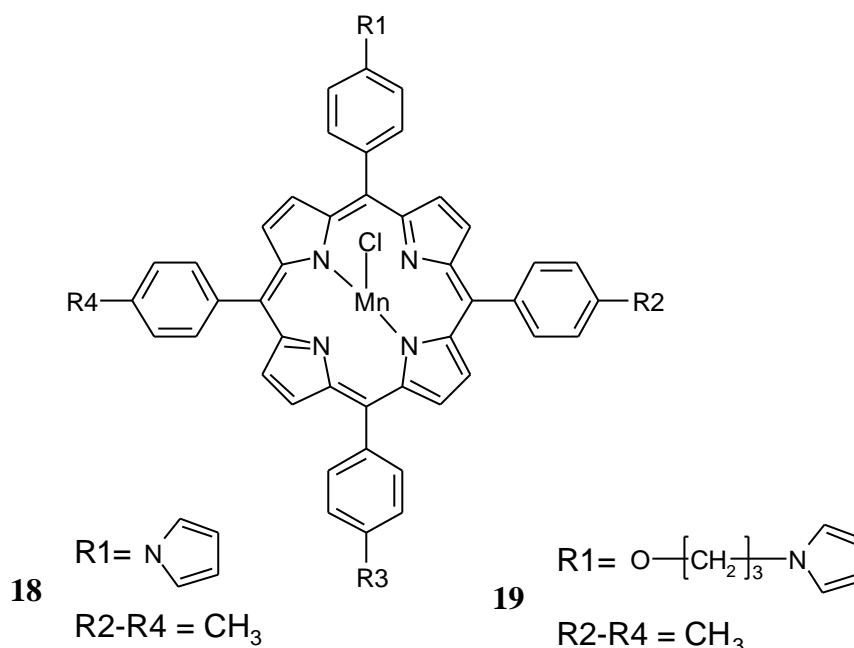


Abb. 7: Strukturen der immobilisierbaren Mangan-Porphyrine **18** und **19**.

2.1.1 Mechanismus der Epoxidierung

Für die Epoxidierung von Alkenen mit Oxo-Metall-Porphyrinen können verschiedene Zwischenprodukte oder Übergangszustände formuliert werden (vgl. Abb. 8). So z.B. die Ausbildung eines Metallaoxetans **I**, eines Kohlenstoffradikals **II**, eines Carbokations **III**, eines π -Radikalkations **IV** sowie eine konzertierte Sauerstoff-Übertragung **V**.

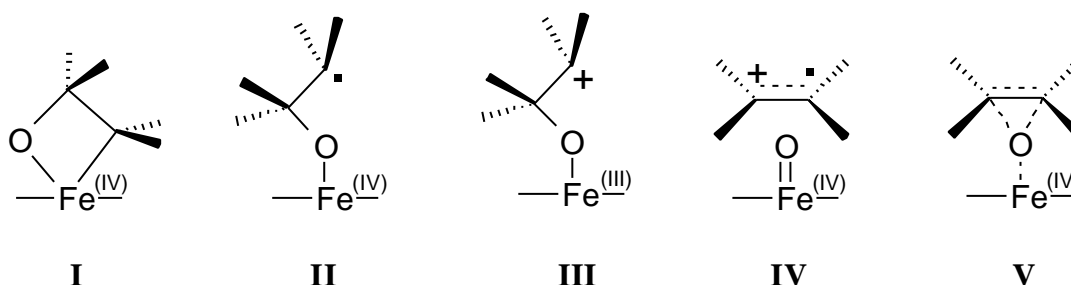


Abb. 8: Mögliche Zwischenprodukte oder Übergangszustände für die Epoxidierung von Alkenen mit Eisen-Porphyrinen (nach Lit. [22]).

Die Metallaoxetan-Struktur **I** würde durch eine [2+2] Cycloaddition entstehen. Durch eine konzertierte reduktive Eliminierung würde das Epoxid gebildet, wobei gleichzeitig ein Eisen(III)-Porphyrin entstünde. MO-Berechnungen an einem Octa-Brom-Eisen-Tetraphenylporphyrin haben gezeigt, daß es bei der Vierringbildung zu Wechselwirkungen mit dem Porphyrinring kommt und somit die Anordnung **I** aus sterisch Gründen unmöglich ist.

Die Radikalstruktur **II** konnte aufgrund von experimentellen Daten ausgeschlossen werden. So entsteht bei der Reaktion von verschiedenen Metallo-Porphyrinen in Gegenwart von Iodosylbenzol mit Radikalfängern wie (*Z*)-1,2-Bis(*trans*-2,*trans*-3-diphenylcyclopropyl)-ethen (**20**) in hohen Ausbeuten das entsprechende *cis*-Epoxid **21**. Die bei einer intermediären Radikalbildung zu erwartenden Umlagerungen der Cyclopropylringe zu Allylsystemen konnten nicht beobachtet werden.

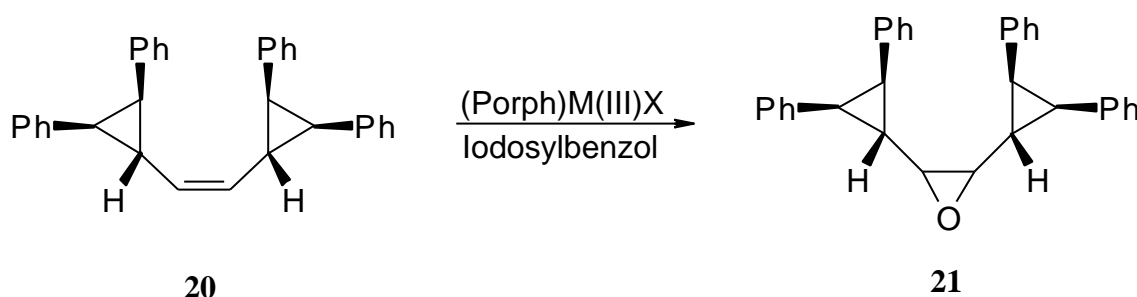


Abb. 9: Epoxidierung eines Radikalfängers.

Aus kinetischen Messungen konnte auch die Struktur **III** als Übergangszustand ausgeschlossen werden. Bei Vergleich der $\log k$ -Werte bezüglich der Ausbildung von Carbokationen an substituierten Styrolen, z.B. während elektrophilen Additionen, ergaben sich starke Abweichungen zu den gefunden $\log k$ -Werten bei der Epoxidierung dieser Styrole. Somit kann die Ausbildung von Struktur **III** nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Epoxidierung sein.

Bei der Berechnung der ΔG -Werte für den Übergangszustand der Epoxidierung ($\Delta G_{\text{ÜT}}$) und einem Vergleich mit den ΔG -Werten für die Struktur **IV** (ΔG_{IV}) findet man eine starke Destabilisierung von **IV** gegenüber dem tatsächlichen Übergangszustand (über 20 kcal/mol), womit **IV** auch auszuschließen ist.

Als möglicher Übergangszustand der Epoxidierung mit Oxo-Metall-Porphyrinen kann also Struktur **V** angenommen werden. Die Reaktion läßt sich nach dem in Abb. 10 gezeigten Schema beschreiben. In dem Oxo-Eisen(IV)-Porphyrin- π -Kation als reaktiver Spezies hat der Sauerstoff potentiellen Triplett-Charakter. Die Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt führt zu einem Spinwechsel am Sauerstoff, der sowohl durch den Schweratomeffekt des Eisens als auch durch das ungepaarte Elektronensystem des Porphyrin- π -Kations begünstigt wird. Der weitere Reaktionsverlauf hängt von den relativen Geschwindigkeiten der konzertierte Sauerstoff-Insertion (i) und der

Ausbildung eines Carbokations (ii) ab. Über das Carbokation lassen sich, wie gezeigt, die durch Umlagerungen entstehenden Nebenprodukte formulieren.

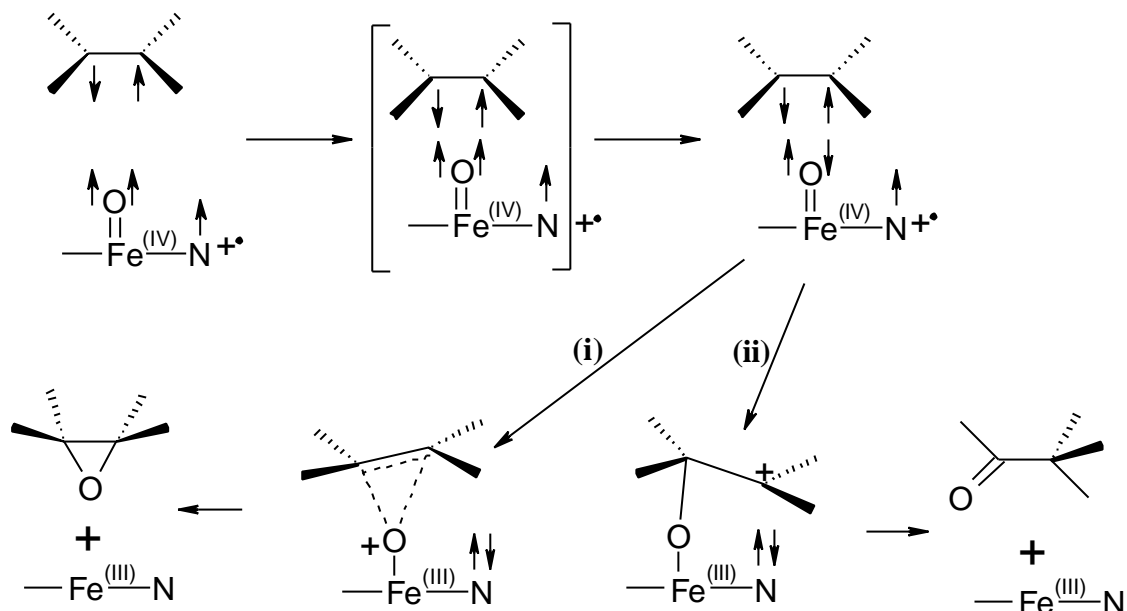


Abb. 10: Mechanismus der Epoxidierung über eine konzertierte Sauerstoff-Insertion.^[22]

2.2 Katalytische Hydroxylierungen

Auch die Fähigkeit der Cytochrom P450-Enzyme zur Hydroxylierung verschiedener Substrate konnte durch die Synthese von Modellsystemen nachgeahmt werden.^[13] Von *Breslow et al.* wurden dazu die Porphyrine **22** und **23** hergestellt.^[23] Durch die β -Cyclodextrine kommt es zu einer Positionierung der Substrate über dem „Reaktionszentrum“. Auf diesem Wege konnte die regioselektive Hydroxylierung eines Steroid-Derivates erreicht werden.

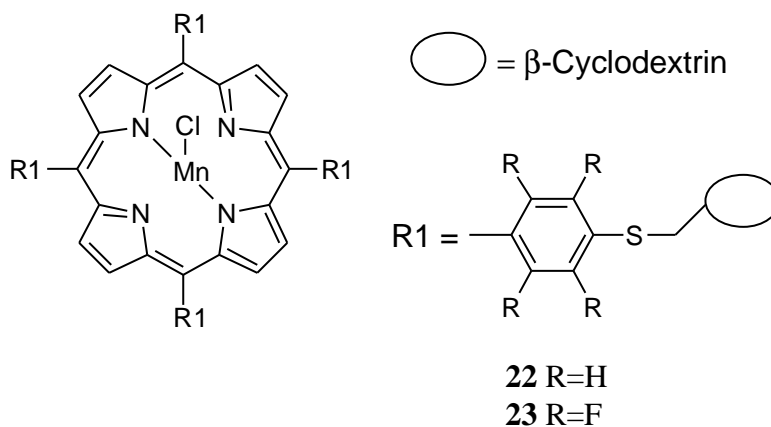


Abb. 11: P450-Modellsysteme zur katalytischen Hydroxylierung.

2.3 Nitrit-Reduktase

Die von Cytochrom *cd₁* in Bakterien vermittelte Reduktion von Nitrit zu Distickstoffmonoxid konnte mit einem auf Elektrodenoberflächen immobilisierten Eisen-Tetraphenylporphyrin mittels Cyclovoltammetrie simuliert werden.^[21a] Die einzelnen Schritte sind schematisch in Abb. 12 gezeigt. Das Eisen(III) wird elektrochemisch zu Eisen(II) reduziert. Bei Zugabe von Nitrit kommt es zur Ausbildung eines Nitrosylkomplexes unter Abspaltung von Wasser. Das Nitrosylkation kann durch einen Elektronentransfer vom Eisen zum NO-Radikal reduziert werden. Der dabei entstandene Eisen(III)-NO-Komplex kann durch Cyclovoltammetrie detektiert werden.

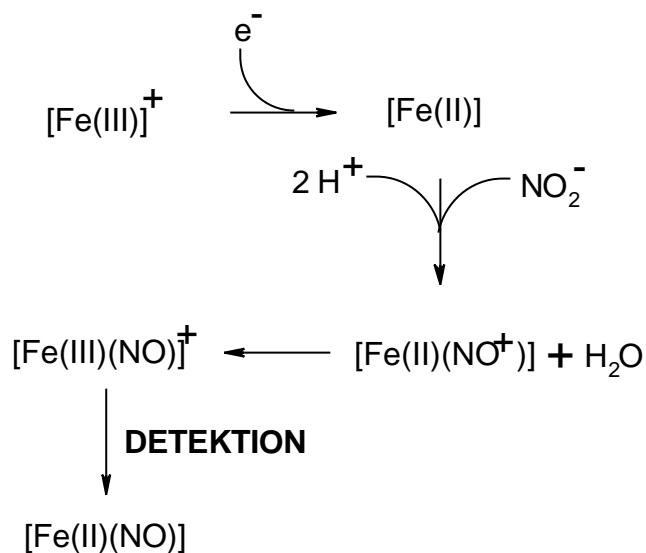


Abb. 12: Reaktionsschema eines Eisen-Porphyrins als Modell einer Nitrit-Reduktase.

2.4 Modell einer Coenzym B₁₂-Methyltransferase

Von den verschiedenen Reaktionen, die von Vitamin B₁₂-abhängigen Enzymen katalysiert werden (vgl. Kapitel 1.2), konnte die Methionin-Synthase-Aktivität in Modellsystemen nachgeahmt werden (vgl. Abb. 13).^[24] Der Katalysezyklus besteht aus zwei Halbreaktionen, wobei im ersten Teil ein Methyltransfer von *N,N*-Dimethylanilin in Gegenwart von Zn(II) auf ein supernucleophiles Co(I)-Corrin erfolgt. Das isolierte Co(III)-Methylcorrin konnte dann in der zweiten Teilreaktion seine Methylgruppe auf Hexanthiol übertragen. Mit diesem Modellsystem konnte auch die in der Literatur beschriebene Notwendigkeit der Anwesenheit von Zn(II) als Aktivator bei der Methylgruppenübertragung von Methanol auf Co(I) in methanogenen Bakterien experimentell bestätigt werden.^[24,25]

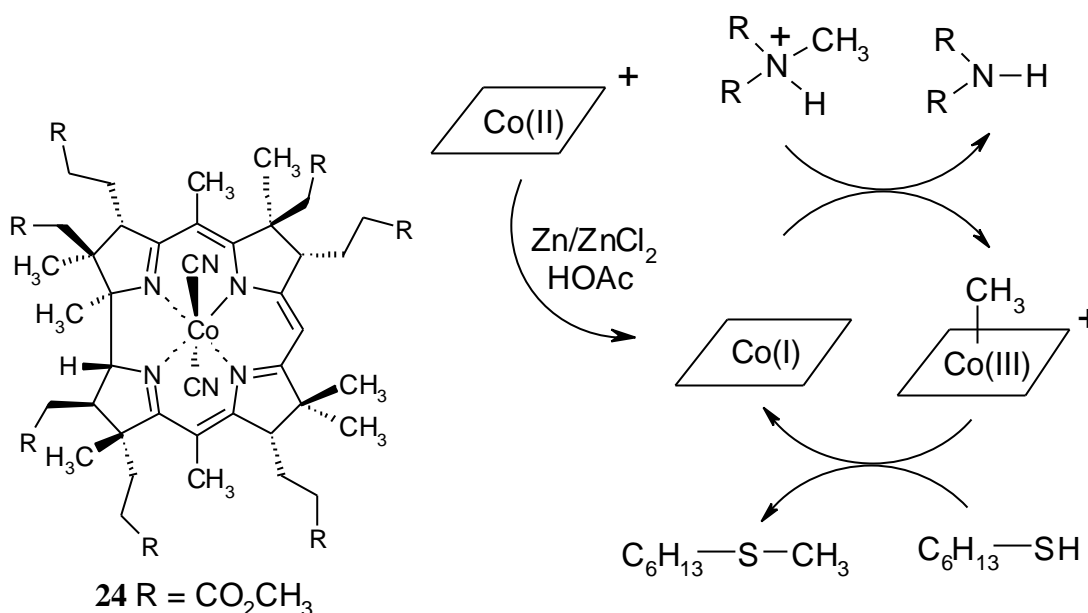


Abb. 13: Dicyano-Co(III)-cobyrynsäureheptamethylester **24** als Modellverbindung einer Methyltransferase und Katalysezyklus zur Methylierung von Hexanthiol.

3 IMMOBILISIERUNG VON ORGANISCHEN MOLEKÜLEN AUF ELEKTRODENOBERFLÄCHEN

Durch die Bindung funktioneller Einheiten an Elektrodenoberflächen ergeben sich in Verbindung mit der Cyclovoltammetrie interessante Möglichkeiten zum Aufbau von Enzymmodellsystemen,^[26a] Sensoren^[26b,c] oder auch Elektrochromophoren.^[26d-f] Grundsätzlich kann man zwei unterschiedliche Methoden zur Immobilisierung unterscheiden: Die Elektropolymerisation und die Oberflächenkoordination.

3.1 Elektropolymerisation

Die Modifizierung von Elektrodenoberflächen durch Elektropolymerisation bietet die Möglichkeit, eine hohe Dichte aktiver Zentren auf der Elektrode zu erzeugen. Ebenso ist die Schichtdicke leicht kontrollierbar.

Als elektropolymerisierbare Gruppen kamen z.B. Phenole zum Einsatz. Hierbei konnten Peptide mit N-terminalen 3-Hydroxy-phenyllessigsäure-Gruppen, bei denen die Hydroxy-Funktion des Phenols durch eine photolytisch abspaltbare Schutzgruppe maskiert war, durch Einstrahlung von Licht während der anodischen Oxidation auf einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE) immobilisiert werden. Die Immobilisierung konnte anschließend durch Bindung fluoreszenzaktiver Antikörper an das Peptid sichtbar gemacht werden.^[26a]

Es wurden auch Vinylgruppen zur Elektropolymerisation genutzt. So konnte Hämin durch anodische Oxidation der Vinylgruppen auf einer Glaskohlenstoffelektrode immobilisiert werden.^[21a]

Desweiteren wurden N-substituierte Pyrrole als elektropolymerisierbare Verbindungen genutzt. Auf diesem Wege konnte z.B. eine Vielzahl von porphinoide Strukturen auf Elektrodenoberflächen immobilisiert werden (vgl. Kapitel 2.1).^[21a,c-k] Hierbei war das Pyrrol immer kovalent mit dem Makrocyclus verknüpft. In der Literatur sind aber auch Verbindungen beschrieben, die über elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen an eine Polypyrrolmatrix koordinieren. So konnten quartärnierte Tetrapyridylporphyrine an einer Carboxylgruppen-tragenden Polypyrrolmatrix immobilisiert werden.^[21a]

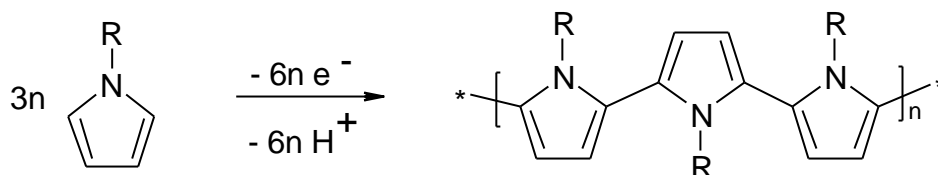


Abb. 14: Oxidative Polymerisation von N-substituierten Pyrrolen.

3.2 Oberflächenkoordination

Die Oberflächenkoordination beruht auf der hohen Affinität bestimmter funktioneller Gruppen zu der jeweiligen Elektrodenoberfläche. Die Immobilisierung erreicht man im einfachsten Fall durch das „Dip-Coating“. Hierbei wird die zu immobilisierende Substanz gelöst und anschließend die Elektrode in die „Coating-Lösung“ eingetaucht. Diese Methode wird z.B. für die Immobilisierung von Disulfiden oder Thiolen auf Goldoberflächen angewendet, wobei die Immobilisierung auf der Ausbildung von Gold(I)-Thiolaten beruht.

Falls die Substrate lange Alkylketten besitzen, kommt es zur Ausbildung sogenannter „self-assembled monolayers“ (SAMs). Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten entstehen so hochgeordnete Strukturen.

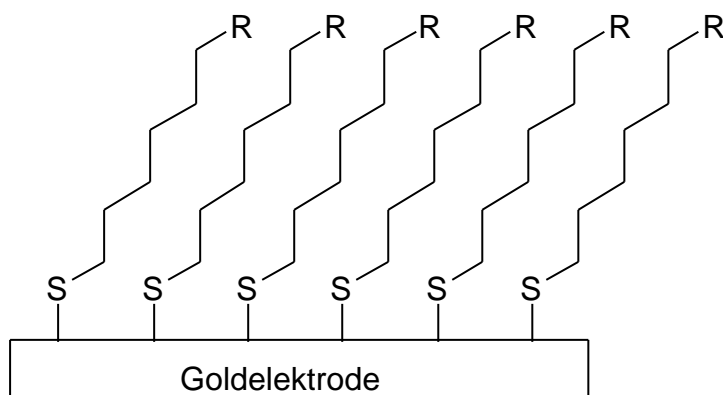


Abb. 15: Monoschicht-Bildung eines Alkanthiols auf einer Goldoberfläche.

An Goldoberflächen konnte z.B. ein de-novo synthetisiertes Protein über einen Cysteamin-Succinimid-Spacer gebunden werden. In das Protein wurde danach Hämin eingelagert. In Gegenwart einer Nitrat-Reduktase aus *E. coli* konnte eine Reduktion von Nitrat durchgeführt werden, wobei der Elektronenfluß von der Elektrode über das Protein zur Nitratreduktase verlief.^[26a]

Weiterhin konnten auch S-geschützte Thiole zur Immobilisierung von Tetraphenylporphyrinen auf Goldoberflächen genutzt werden.^[27] Die Schutzgruppen (u.a. Acetyl, Cyano, Benzyl) spalten sich hierbei durch den Kontakt des Thiols mit der Goldoberfläche ab.

Es besteht auch die Möglichkeit, zuerst eine Monoschicht eines Thiols herzustellen und das eigentliche Substrat dann in einem zweiten Schritt über Wasserstoffbrücken oder auch elektrostatische Wechselwirkungen an die vorgefertigte Monoschicht zu binden.^[28]

Als weiteres Elektrodenmaterial zur Oberflächenkoordination kann auch nanokristallines Titandioxid eingesetzt werden. Titandioxid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3 eV und somit im sichtbaren Bereich des Lichts transparent. Die Partikelgröße von nanokristallinem Titandioxid liegt im Bereich von 1-1000 nm. Zur Herstellung werden „Dip-Coating“, Sol-Gel-Synthesen, Elektrophorese und Dampf-Phasen-Techniken verwendet. Aufgrund seines nach Pearson „harten“ Charakters zeigt Titandioxid eine hohe Affinität zu Carboxylaten, Salicylaten und vor allem Phosphonaten.

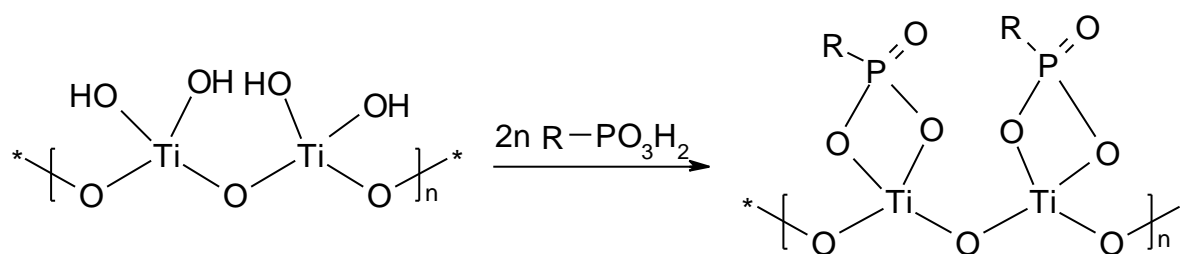


Abb. 16: Modell für die Phosphonatbindung an einer Titandioxid-Oberfläche.

Über Phosphonate konnten unter anderem Viologenderivate an Titandioxid gebunden werden. Beim Anlegen eines negativen Potentials wird das Viologen zu einer farbigen Verbindung reduziert. Mit solchen Systemen können elektrisch verdunkelbare Fenster konstruiert werden (Elektrochromie).^[26e]

Weitere Anwendungsmöglichkeiten liegen in der Photochromie, der Elektrokatalyse und der Sensorik.^[26b,c,e]

Im folgenden seien kurz zwei Sonderfälle der Oberflächenkoordination erwähnt. Zum einen konnte ein Kobalt-Tetraphenylporphyrin dadurch immobilisiert werden, daß eine Lösung auf eine Graphitfolie gegeben wurde. Die Lösung wurde teilweise von der Graphitfolie aufgesogen. Die so modifizierten Elektroden konnten als Sensor für Halogenkohlenwasserstoffe wie DDT oder PCP eingesetzt werden.^[29]

Der andere Sonderfall kombiniert die Methoden der Polymerisation und der Oberflächenkoordination. Hierbei wurde zuerst eine Poly(γ -ethyl-L-glutamat)-Aminosäurematrix hergestellt. Durch Aminolyse mit einem Aminoimidazol konnte ein Teil der γ -Estergruppen zu den Imidazolamiden umgesetzt werden. Die Beschichtung der Elektrode mit der Poly(aminosäure)-Matrix geschah durch „spray-coating“. Über die Imidazolgruppen konnte nun ein Eisenporphyrin an die Elektrode koordiniert werden.^[30]

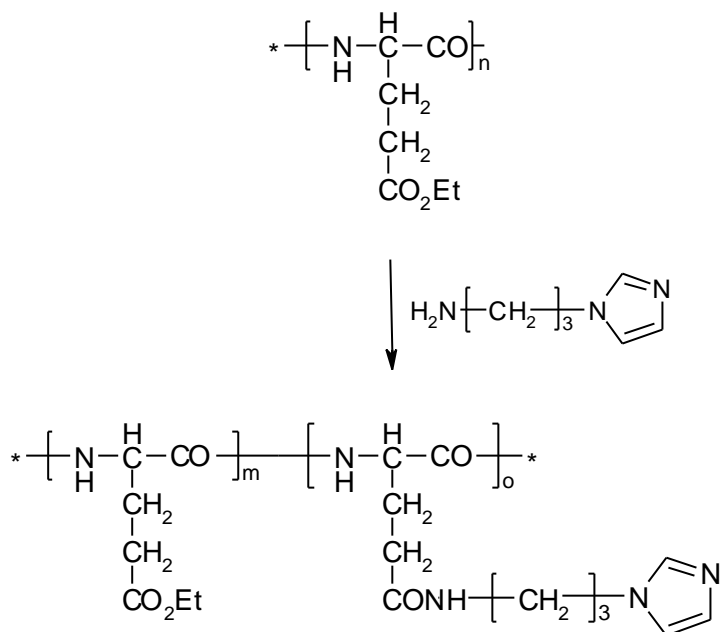


Abb. 17: Partielle Aminolyse der γ -Ethylester mit 1-(3-Aminopropyl)-imidazol.

4 AUFGABENSTELLUNG UND SYNTHESKONZEPT

4.1 Porphyrine und Chlorine zur Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen

Ein Aspekt dieser Arbeit sollte die Synthese substituierter Metallo-Porphyrine und -Chlorine sein, die sich zur Immobilisierung auf Elektrodenflächen eignen. Abhängig vom Metallatom sollten sich auf diesem Wege unterschiedliche Reaktivitäten der modifizierten Elektroden ergeben. So könnte man mit Kobalt als Zentralatom einen Sensor für Alkylhalogenide herstellen. Durch Cyclovoltammetrie sollte ein kontrollierter Wechsel der Oxidationsstufen des Kobalts bis zum Co(I) möglich sein. Dieses „Supernucleophil“ könnte dann mit Alkylhalogeniden abreagieren. Auf diesem Wege ergäbe sich eine direkte Verknüpfung eines chemischen mit einem elektrischen Signal.

Mit Eisen und Mangan als Zentralatom sollten sich biomimetische Cytochrom P450 Systeme realisieren lassen. Durch die Erzeugung hochvalenter Oxo-Eisen- und Oxo-Mangan-Verbindungen könnte man unter anderem Epoxidierungen an Alkenen durchführen. Ein weiterer Aspekt wäre z.B. die Nachahmung der Nitrit-Reduktase in chemoautotrophen Bakterien.

Im Rahmen eines COST-Projektes¹ mit dem Titel „*Redox chemistry and catalysis in the microenvironment of electrode surfaces*“ sollte ein synthetischer Zugang zu immobilisierbaren Porphyrinen und Chlorinen gefunden werden. Hierbei sollten die Ergebnisse früherer Arbeiten aus unserem Arbeitskreis^[31] berücksichtigt werden. Ferner sollten die modifizierten Elektroden über Cyclovoltammetrie charakterisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin getestet werden.

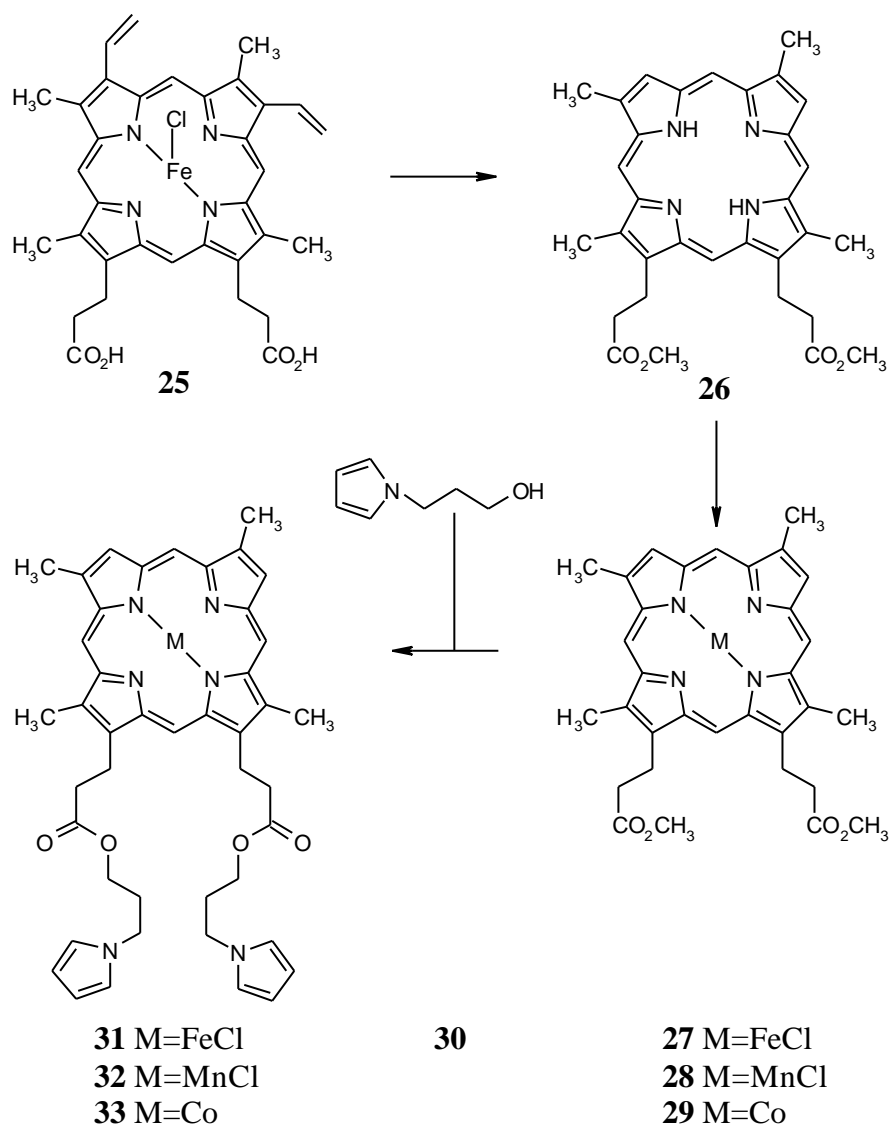
4.2 Konzept zur Synthese von Porphyrin- und Chlorinpyrrolestern

Im Rahmen des COST-Projektes war als Elektrodenoberfläche unter anderem Kohlenstoff vorgesehen. Auf Kohlenstoff konnten eine Reihe von Verbindungen durch Elektropolymerisation immobilisiert werden (vgl. Kapitel 3.1). Als elektropolymerisierbare Gruppen wurden Vinylgruppen^[21a] oder auch Phenole^[21b] verwendet. Weiterhin wird in der Literatur sehr häufig der Einsatz von Pyrrolen^[21c-k] als elektropolymerisierbare Gruppen beschrieben. Durch die Möglichkeit der Substitution am Pyrrolstickstoff können über entsprechende Spacer redoxaktive Moleküle an die Polypyrrolmatrix gebunden werden.

Vor diesem Hintergrund wurde der folgende Syntheseweg zur Darstellung von Porphyrinpyrrolestern entworfen.

¹ European cooperation in the field of scientific and technical research

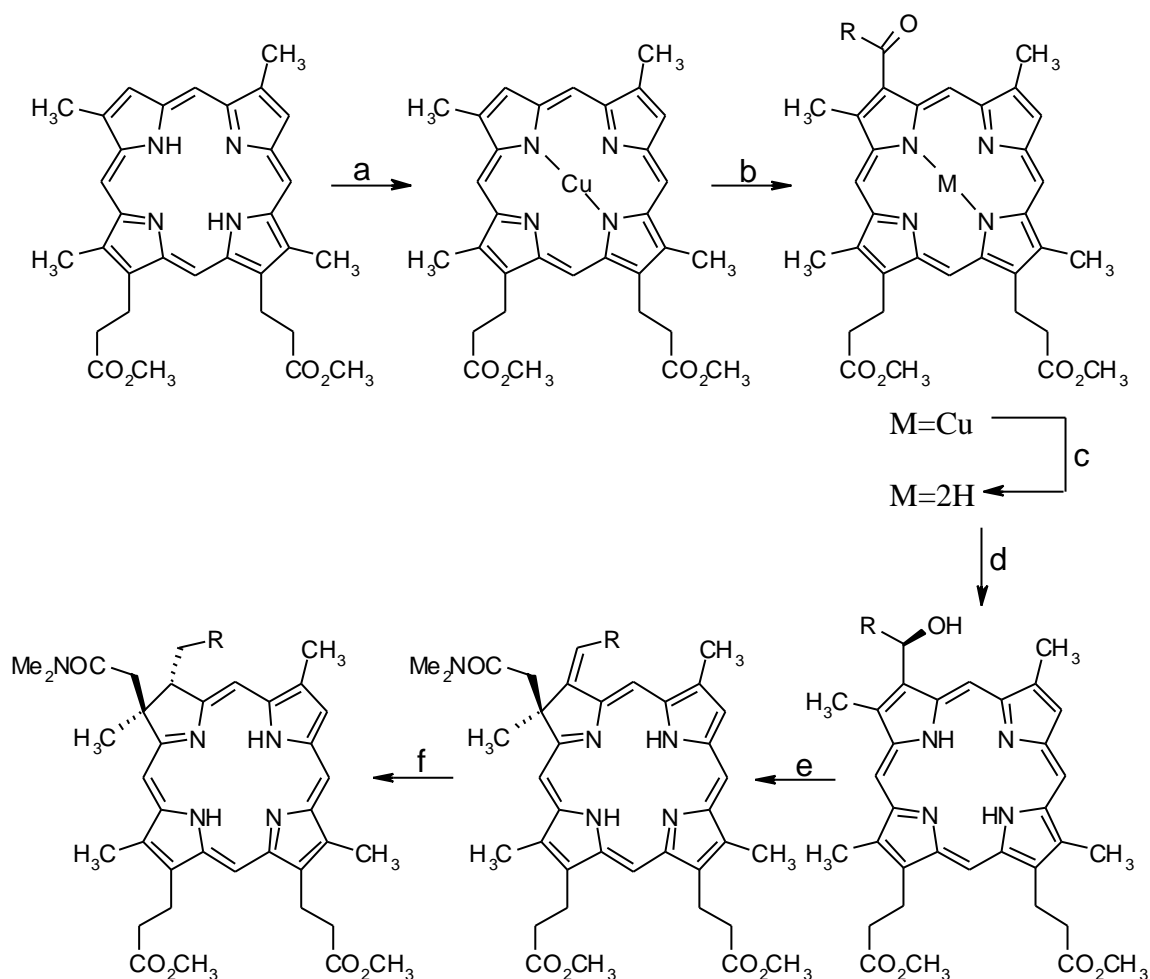
Als gemeinsames Edukt aller im Folgenden beschriebenen Synthesen sollte das aus Schlachthausabfällen gut zugängliche und praktisch unbegrenzt verfügbare Hämin (**25**) eingesetzt werden. Aufgrund seiner strukturellen Nähe zu den prosthetischen Gruppen in natürlich vorkommenden Häm-Enzymen stellt es einen idealen Precursor für biomimetische Systeme dar. Der erste Reaktionsschritt sollte die Überführung des Hämins in Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) unter bekannten Reaktionsbedingungen sein.^[32] Danach sollten Komplexierungen mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig, Mangan(II)-chlorid in DMF und Kobalt(II)-acetylacetonat in THF zu den Eisen-, Mangan- und Cobalt-Porphyrinen **27**, **28** und **29** erfolgen. Die Verknüpfung mit einem elektropolymerisierbaren Pyrrol war über die Propionsäureseitenkette vorgesehen. Hierzu wäre zuerst eine Hydrolyse der Methylester mit Kalilauge nötig, um anschließend die Carbonsäuren mit dem Pyrrolalkohol **30** zu verestern. Die Veresterung konnte mit dem System PPA/DMAP/NEt₃¹ an einem Nickel-Porphyrin bereits erfolgreich durchgeführt werden und sollte auch hier zum Einsatz kommen.



Schema 4: Konzept zur Darstellung der Porphyrinpyrrolester.

¹ Propylphosphonsäureanhydrid, 4-(*N,N*-Dimethyl-amino)-pyridin, Triethylamin.

Da für die Synthese der Chlorine ebenfalls Deuteroporphyrin-IX-dimethylester als Edukt genutzt werden sollte, wurde ein partialsynthetischer Zugang zum Chlorinchromophor gewählt. Hierbei konnte auf eine in unserem Laboratorium entwickelte Methode zurückgegriffen werden.^[33] Aus α -Hydroxyalkyl-porphyrinen entstehen in einer Amidacetal-Claisen-Umlagerung geminal dialkylierte Chlorine mit einer exocyclischen Doppelbindung, die hydriert werden kann. Somit erhält man die stabileren gesättigten Chlorine. Bei der Hydrierung entsteht ein *cis/trans*-Isomerengemisch welches sich durch eine Protonierung je nach Bedingungen sowohl zum *cis*-Isomer als auch zum *trans*-Isomer umsetzen lässt.^[34] Im Rahmen dieser Arbeit wurden aber die *cis/trans*-Isomerengemische verwendet.



a) Cu(OAc)₂·H₂O, MeOH/CHCl₃, Rfl., 4 h, **b)** z. B. Ac₂O, SnCl₄, CH₂Cl₂, 0 °C, 20 s. (R=CH₃), **c)** konz. H₂SO₄, RT, 1 h, **d)** NaBH₄, MeOH, CH₂Cl₂, RT, 20 min., **e)** *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal, *o*-Xylol, Molekularsieb 3 Å, RT->155 °C, 2.5 h, **f)** Pd(OAc)₂, THF/H₂O, HSi(OEt)₃, RT, 15 min.

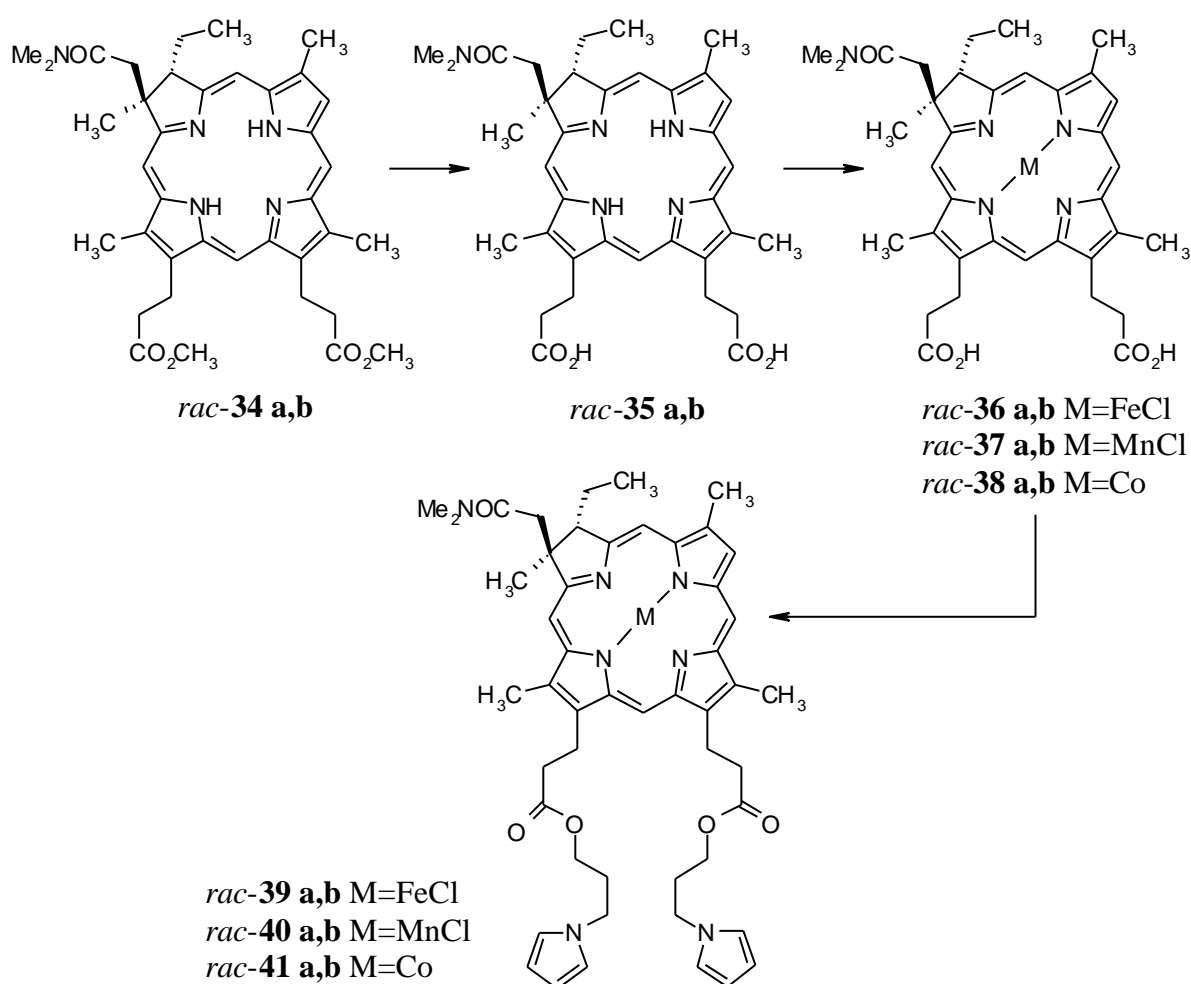
Scheme 5: Chlorinsynthese durch Amidacetal-Claisen-Umlagerung.¹

Die α -Hydroxyalkyl-porphyrine sind in vier Reaktionsschritten aus Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) zugänglich. Zuerst ist eine Komplexierung mit Kupfer erforderlich, um

¹ Die Chlorinsynthese ist am Beispiel des 3-Isomeren gezeigt. Es sind aber auch die 8-Isomere auf dem gleichen Reaktionsweg zugänglich.

unerwünschte Nebenreaktionen bei der folgenden Friedel-Crafts-Acylierung mit Orthoformiaten, Acetanhydrid oder höheren Carbonsäureanhydriden zu vermeiden und eine selektive Acylierung in der 3- und 8-Position am Porphyrin zu erreichen. Nach der anschließenden Dekomplexierung mit konzentrierter Schwefelsäure können die Acylverbindungen mit Natriumborhydrid zu den α -Hydroxyalkyl-porphyrinen reduziert werden.

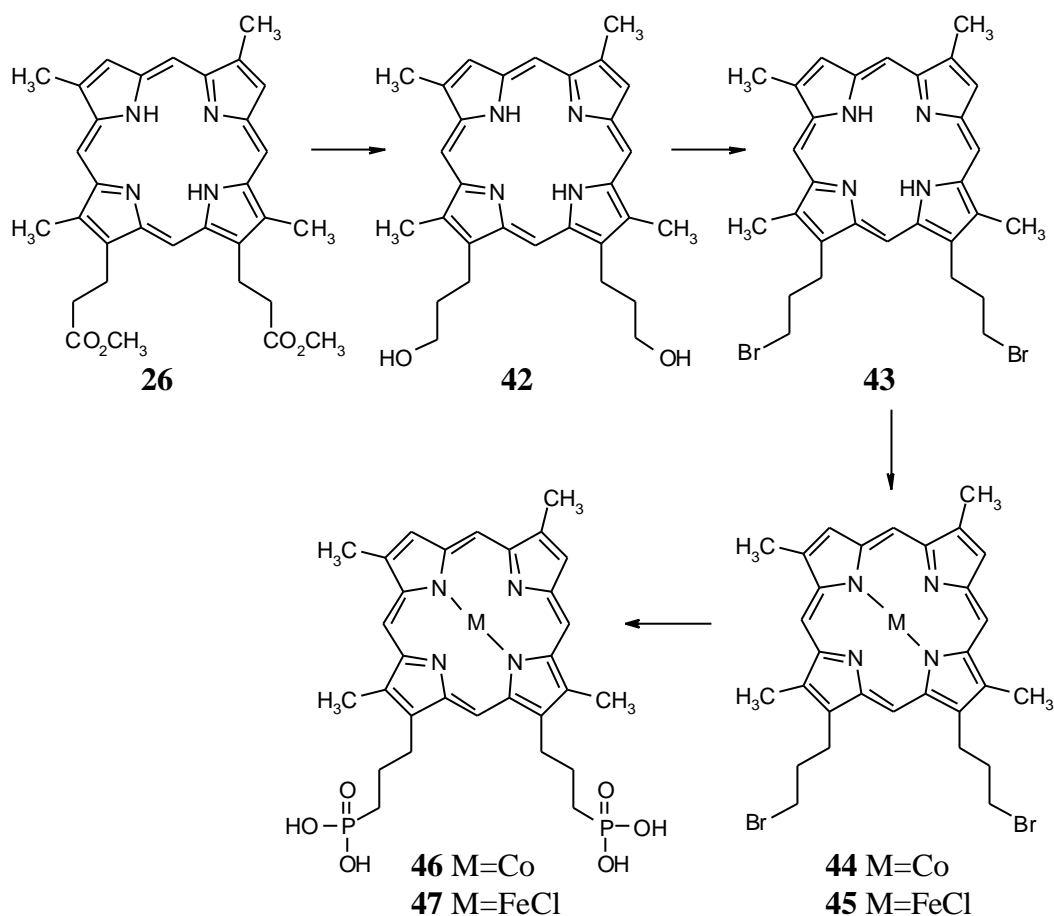
Mit der Amidacetal-Claisen-Umlagerung war ein Zugang zu den Chlorinen vorhanden, so daß der folgende Syntheseweg zur Darstellung von Chlorinpyrrolestern geplant wurde. Da aus früheren Arbeiten^[34] bekannt war, daß sich die freien Carbonsäuren der Chlorine sehr gut isolieren lassen, sollte der erste Reaktionsschritt die Esterhydrolyse der Chlorinmethylester *rac-34 a,b* mit Kalilauge sein. In die Chlorincarbonsäuren *rac-35 a,b* sollten sich dann, analog zu den Porphyrinen, Eisen, Mangan und Kobalt einbauen lassen. Der letzte Syntheseschritt bestünde wiederum in der Veresterung mit dem Pyrrolalkohol **30**, wodurch man zu den Chlorinpyrrolestern *rac-39 a,b*, *rac-40 a,b* und *rac-41 a,b* gelangen würde.



Schema 6: Konzept zur Darstellung der Chlorinpyrrolester.

4.3 Konzept zur Synthese von Porphyrin- und Chlorinphosphonaten

Im Rahmen des COST-Projektes war als weitere Elektrodenoberfläche nanokristallines Titandioxid vorgesehen. Da Titandioxid eine große Affinität zu Carboxylaten, Salicylaten und besonders Phosphonaten (vgl. Kapitel 3.2) hat, sollten zur Modifizierung entsprechender Elektrodenoberflächen Porphyrine und Chlorine mit einer Phosphonsäuregruppe zum Einsatz kommen. Hierbei konnte für die Porphyrine auf in früheren Arbeiten entwickelte Synthesen aufgebaut werden.^[31] Somit wurde der folgende Syntheseweg zur Darstellung von Porphyrinphosphonaten konzipiert.

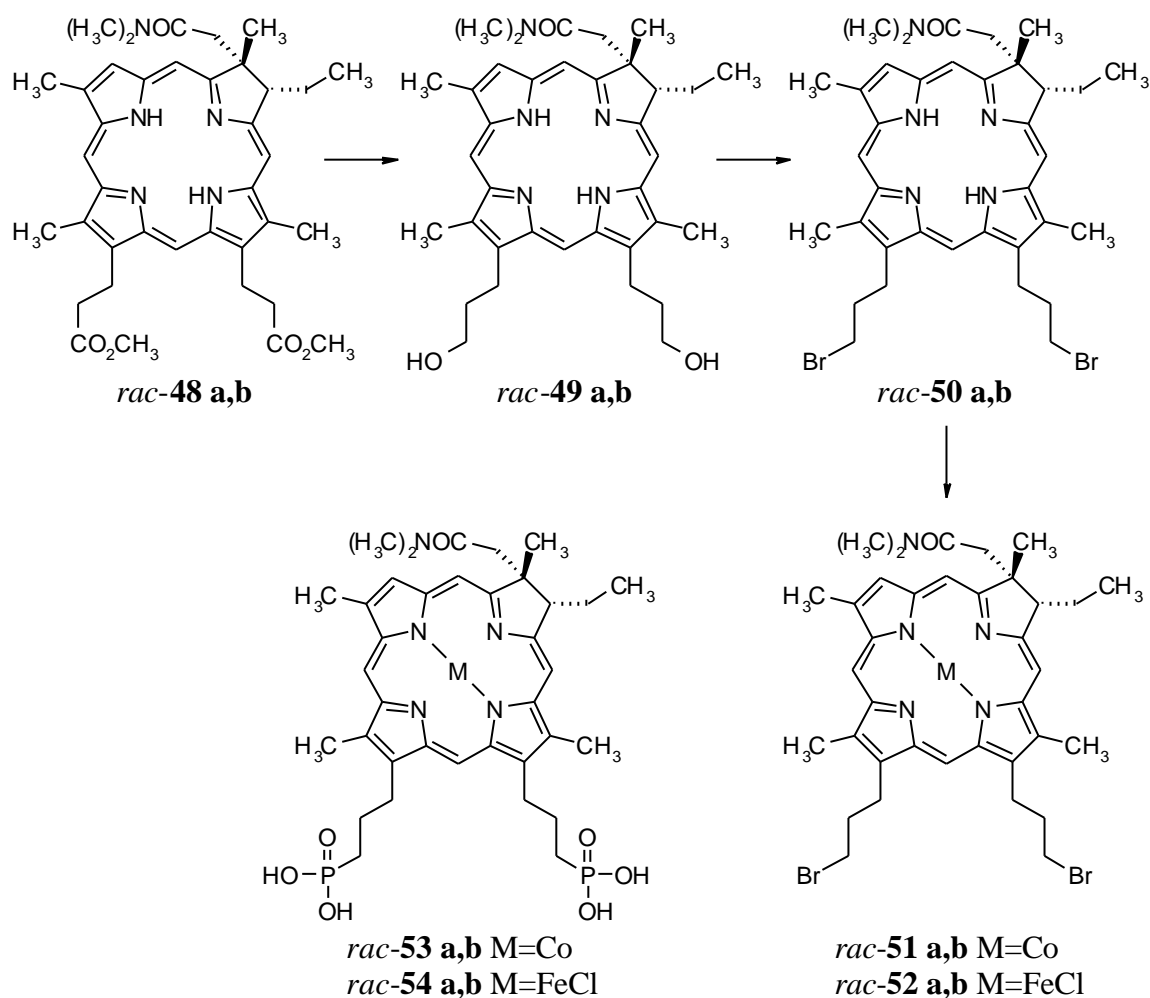


Schema 7: Konzept zur Darstellung von Porphyrinphosphonaten.

In einem ersten Reaktionsschritt wird Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) mit Lithiumaluminiumhydrid zum Dialkohol **42** reduziert. Da die Phosphonatgruppe über eine *Arbusov-Reaktion* eingeführt werden sollte, müßte der Alkohol **42** in das Bromid **43** überführt werden. In früheren Arbeiten^[31a] geschah dies in einem Zwei-Stufen-Prozess über eine Aktivierung mit Tosylchlorid und anschließender Substitution mit KBr/[18]-Krone-6 in Aceton. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, war außerdem eine vorhergehende Komplexierung des Porphyrins nötig. Diese Reaktionssequenz sollte nun dahingehend verbessert werden, daß eine direkte Überführung des Alkohols **42** in das Bromid **43** erfolgt.

Diese direkte Substitution sollte unter *Appel-Bedingungen* mit dem System Triphenylphosphin/Tetrabrommethan möglich sein.^[35] Für die Phosphonate war eine Komplexierung mit Eisen und Kobalt vorgesehen. Im letzten Reaktionsschritt sollte die Umsetzung der Metallo-Porphyrine **44** und **45** mit Tris(trimethylsilyl)-phosphit zu den Phosphonsäuren **46** und **47** möglich sein.

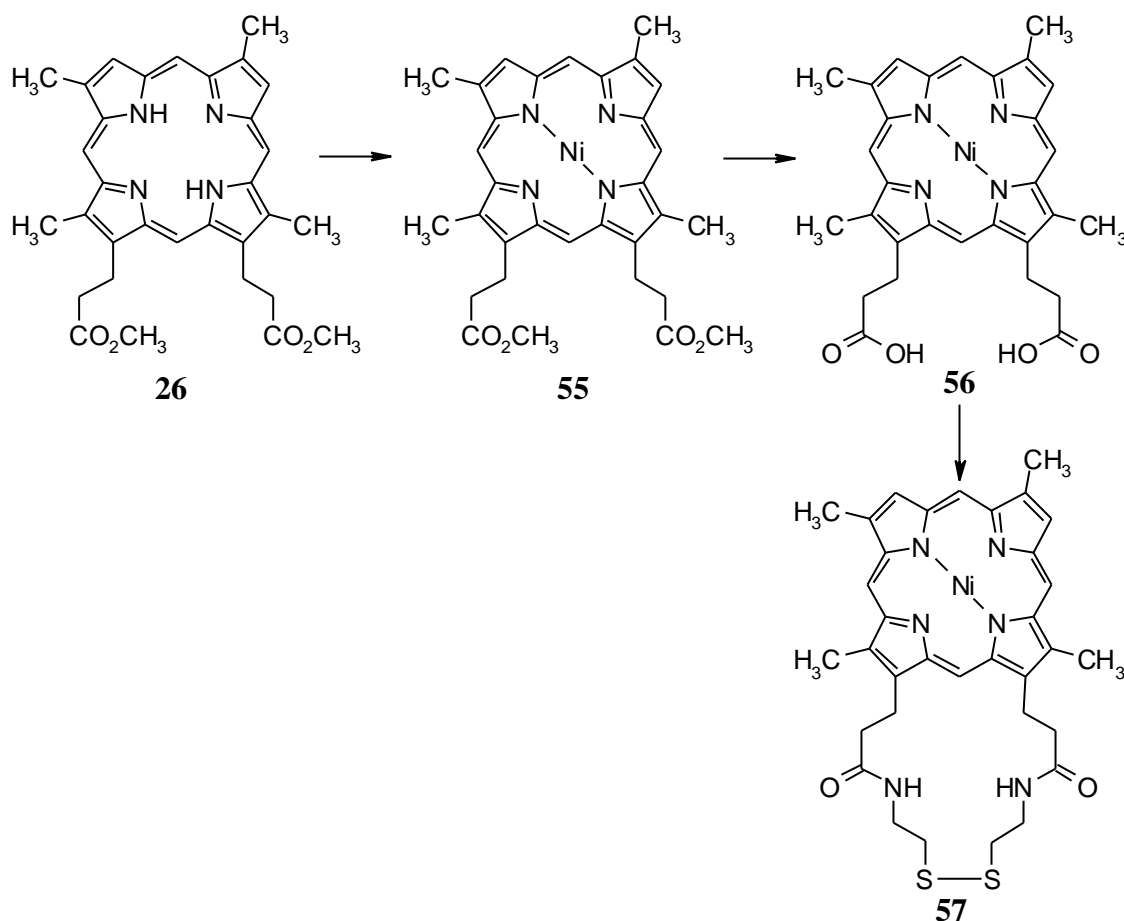
Für die Synthese entsprechender Chlorinphosphonsäuren sollte ein analoger Zugang gewählt werden. Ausgehend von den Chlorinen *rac*-**48 a,b** müßte der erste Schritt wiederum die Reduktion der Ester zum Alkohol sein. Allerdings ist bei den Chlorinen aufgrund der Amidfunktion im Molekül eine Methode für die selektive Reduktion der Esterfunktion notwendig. Diese Selektivität sollte sich mit Lithiumborhydrid erreichen lassen.^[36] Die Überführung der Chlorinalkohole *rac*-**49 a,b** in die Bromide *rac*-**50 a,b** sollte wie bei den Porphyrinen mit den *Appel-Bedingungen* erfolgen. In die Bromide *rac*-**50 a,b** könnten dann wieder Eisen und Kobalt eingebaut werden. Der letzte Reaktionsschritt bestünde wiederum in der *Arbuzov-Reaktion* der Metallo-Chlorine *rac*-**51 a,b** und *rac*-**52 a,b** mit Tris(trimethylsilyl)-phosphit zu den Chlorinphosphonsäuren *rac*-**53 a,b** und *rac*-**54 a,b**.



Schema 8: Konzept zur Darstellung der Chlorinphosphonate.

4.4 Konzept zur Synthese von Porphyrindisulfiden

Als weitere Elektrodenoberfläche sollte Gold zum Einsatz kommen. Auf Gold lassen sich Thiole und auch Disulfide unter Bildung von Gold(I)-Thiolaten abscheiden (vgl. Kapitel 3.2). Um einen Zugang zur Immobilisierung von porphinoiden Strukturen auf Goldoberflächen zu eröffnen, sollte ein Porphyrin mit einer Disulfideinheit nach folgendem Synthesepfad synthetisiert werden.



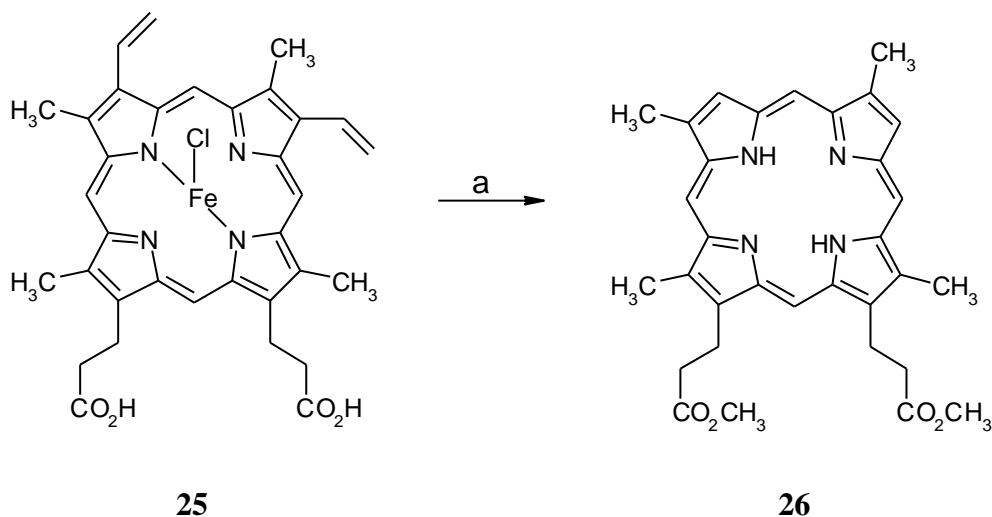
Schema 9: Konzept zur Darstellung eines Porphyrindisulfides.

Auch hier war die Propionsäureseitenkette zur Modifizierung des Porphyrins vorgesehen. In einem ersten Schritt sollte Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (26) mit Nickel(II)-acetylacetonat metalliert werden. Nickel wurde für Modelluntersuchungen gewählt, da es sehr stabil im Porphyrin gebunden ist, in MS-Untersuchungen ein charakteristisches Isotopenmuster aufweist und, im Gegensatz zu den Co(II)-, Fe(III)- und Mn(III)-Komplexen, diamagnetisch ist und somit NMR-Untersuchungen möglich sind. Der nächste Schritt bestünde in einer Esterhydrolyse mit Kalilauge zur freien Carbonsäure 56. Die Aktivierung der Carbonsäure über das gemischte Anhydrid mit Chlorameisensäureestern konnte schon in früheren Arbeiten mit Erfolg zur Anknüpfung eines Amins genutzt werden.^[34,37] Durch die Reaktion des *in-situ* hergestellten gemischten Anhydrids mit Cystamin würde man dann zu dem Porphyrindisulfid 57 gelangen.

5 DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN

5.1 Synthese von Porphyrinpyrrolestern

Gemäß dem Syntheseplan sollte Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) als Edukt aller Synthesen zum Einsatz kommen. Deuteroporphyrin-IX-dimethylester lässt sich in einer zweistufigen Synthese aus dem aus Schlachthausabfällen praktisch unbegrenzt verfügbarem Hämin (**25**) herstellen.^[32] Hierbei werden im ersten Reaktionsschritt in einer Resorcin-Schmelze (*Schumm-Reaktion*) die Vinyl-Gruppen des Hämins entfernt. Anschließend wird in einer reduktiven Dekomplexierung mit Eisen(II)-sulfat unter Einleitung von HCl-Gas das Eisen ausgebaut. Mit Methanol als Lösungsmittel kommt es unter den sauren Reaktionsbedingungen außerdem zu einer Veresterung der Propionsäureseitenketten zu den Methylestern.



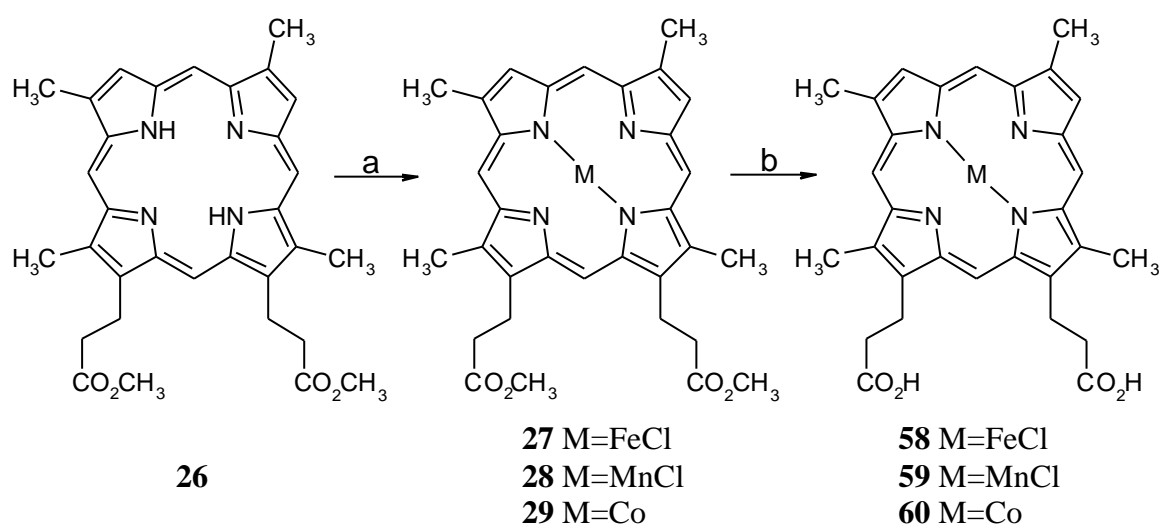
a) 1.) Resorcin, 165 °C, 45 Min., Ether, 2.) MeOH, Pyridin, FeSO₄*7H₂O, HCl-Gas, 0 °C, 4 h, Chr., **26** (67 %).

Schema 10: Darstellung von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) aus Hämin (**25**).

Für die folgenden Komplezierungen konnten literaturbekannte Verfahren eingesetzt werden (vgl. Schema 11).^[38] So wurde Eisen mittels Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Eisessig eingebaut. Mangan konnte in siedendem DMF mit Mangan(II)-chlorid eingebaut werden, wobei gleichzeitig eine Oxidation zum stabilerem Mn(III) stattfindet. Kobalt konnte mit Kobalt(II)-acetylacetonat in siedendem THF eingebaut werden. Unter den recht drastischen Reaktionsbedingungen des Eisen- bzw. Manganeinbaus kam es in einzelnen Fällen zu einer partiellen Esterhydrolyse. Da die freien Carbonsäuren sehr polare Verbindungen darstellen, war eine Unterscheidung der Ester von den Hydrolyseprodukten mittels DC sehr gut möglich. Die freien Carbonsäuren ließen sich problemlos mit Diazomethan zu den Methylestern zurückverestern.

Die folgenden Esterhydrolysen zu den freien Carbonsäuren ließen sich für die drei Metallo-Porphyrine **27**, **28** und **29** problemlos in einem Zweiphasensystem mit THF und 5 M KOH unter Rückfluß realisieren. Bei der in früheren Arbeiten^[31a] beschriebenen Aufarbeitung solcher Porphyrincarbonsäuren kam es allerdings zu Problemen. So konnten nach der Überführung der jeweiligen Reaktionslösungen in eine pH 4-Pufferlösung und nach Einstellung eines pH-Wertes von 2-3 die Carbonsäuren nicht mit *tert.*-Butyl-methylether extrahiert werden, sondern sie verblieben in der wäßrigen Phase. Dieses Verhalten deutete auf eine stark erhöhte Polarität gegenüber den in früheren Arbeiten verwendeten Nickel- oder Kupfer-Deuteroporphyrinen hin.

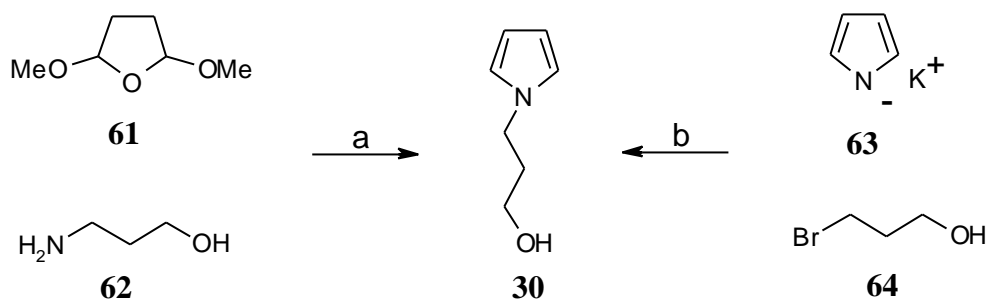
Da aber beobachtet wurde, daß bei der Einstellung des pH-Wertes auf 2-3 die Carbonsäuren teilweise ausfielen, wurde die Isolierung auf folgendem Wege versucht. Hierzu versetzte man die alkalischen Reaktionslösungen mit einem Überschuß an 5 M Salzsäure sowie *tert.*-Butyl-methylether. Die Carbonsäuren schieden sich als Niederschlag an der Phasengrenze ab und konnten durch einfache Filtration isoliert werden. Die Filter wurden anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet und die Carbonsäuren **58**, **59** und **60** roh weiter eingesetzt.



a) FeCl₃, NaOAc, HOAc, Rfl., 18 h, Chr., **27** (95 %) bzw. MnCl₂, DMF, Rfl., 18 h, **28** (95 %) bzw. Co(acac)₂, THF, Rfl., 19 h, Chr., **29** (95 %), b) 5 M KOH, THF, Rfl., 18 h, 5 M HCl, Filtr., roh weiter eingesetzt.

Schema 11: Synthese der Porphyrincarbonsäuren **58**, **59** und **60**.

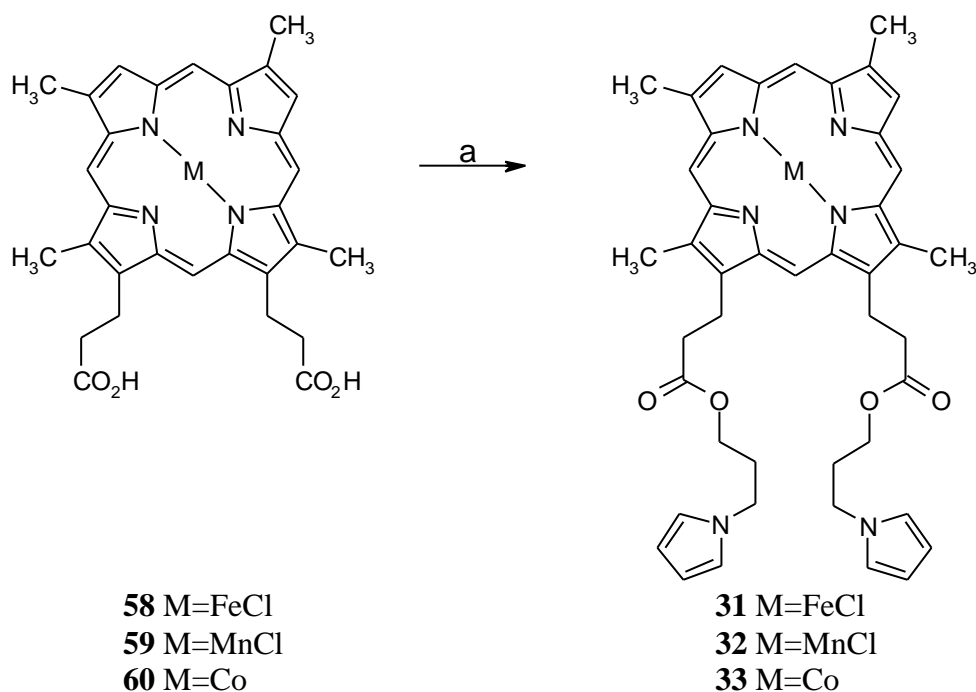
Für die geplante Veresterung mit dem Pyrrolalkohol **30** konnte eine bekannte Veresterungsmethode mit Propylphosphonsäureanhydrid (PPA) als Aktivierungsreagenz in Gegenwart von Triethylamin und 4-(*N,N*-Dimethylamino)-pyridin (DMAP) als basischem Acylierungskatalysator genutzt werden.^[39,31a] Der Pyrrolalkohol **30** ist nach literaturbekanntem Verfahren^[40] entweder aus 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran **61** und 3-Amino-propanol (**62**) oder aus Pyrrolyl-kalium (**63**) und 3-Brom-propanol (**64**) leicht zugänglich (vgl. Schema 12).



a) 1.) HOAc, **62** zutropfen, 0 °C, **61** zugeben, Dest., 2.) MeOH, 20 %ige NaOH, RT, 1 h, Dest., **30** (46 %), b) **63**, DMSO, THF, **64** zutropfen, RT, H₂O, Ether, Chr., **30** (53 %).

Schema 12: Synthese des Pyrrolalkohols **30**.¹

Die Veresterung der als Rohprodukt eingesetzten Porphyrincarbonsäuren **58**, **59** und **60** mit PPA gelang problemlos und führte zu den Porphyrinpyrrolestern **31**, **32** und **33** in 59 %, 57 % bzw. 55 % Ausbeute (bezogen auf die Carbonsäuren **58**, **59** und **60**).



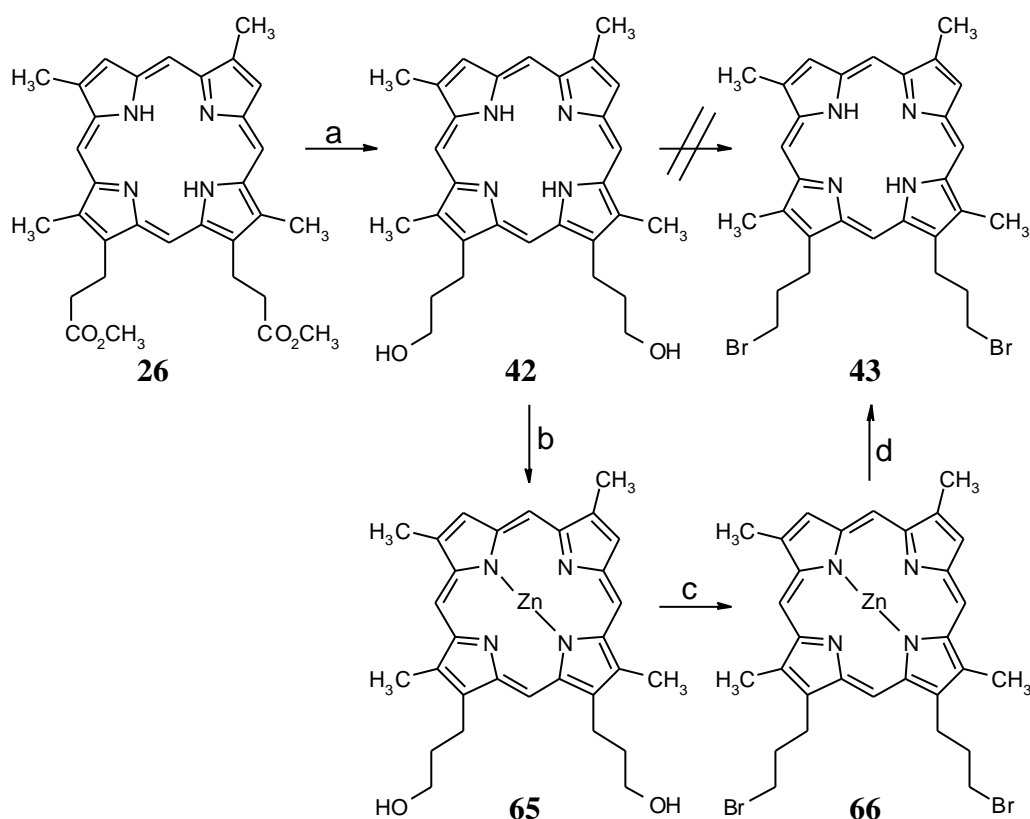
a) **30**, DMAP, THF, NEt₃, 0 °C, PPA, 30 Min., RT, 12 h, Chr., Krist., **31** (59 %), **32** (57 %), **33** (55 %).

Schema 13: Synthese der Porphyrinpyrrolester **31**, **32** und **33**.

¹ Der Pyrrolalkohol **30** muß bei – 18 °C gelagert werden, da sonst Zersetzung auftritt (erkennbar an einer sich intensivierenden Gelbverfärbung).

5.2 Synthese von Porphyrinphosphonaten

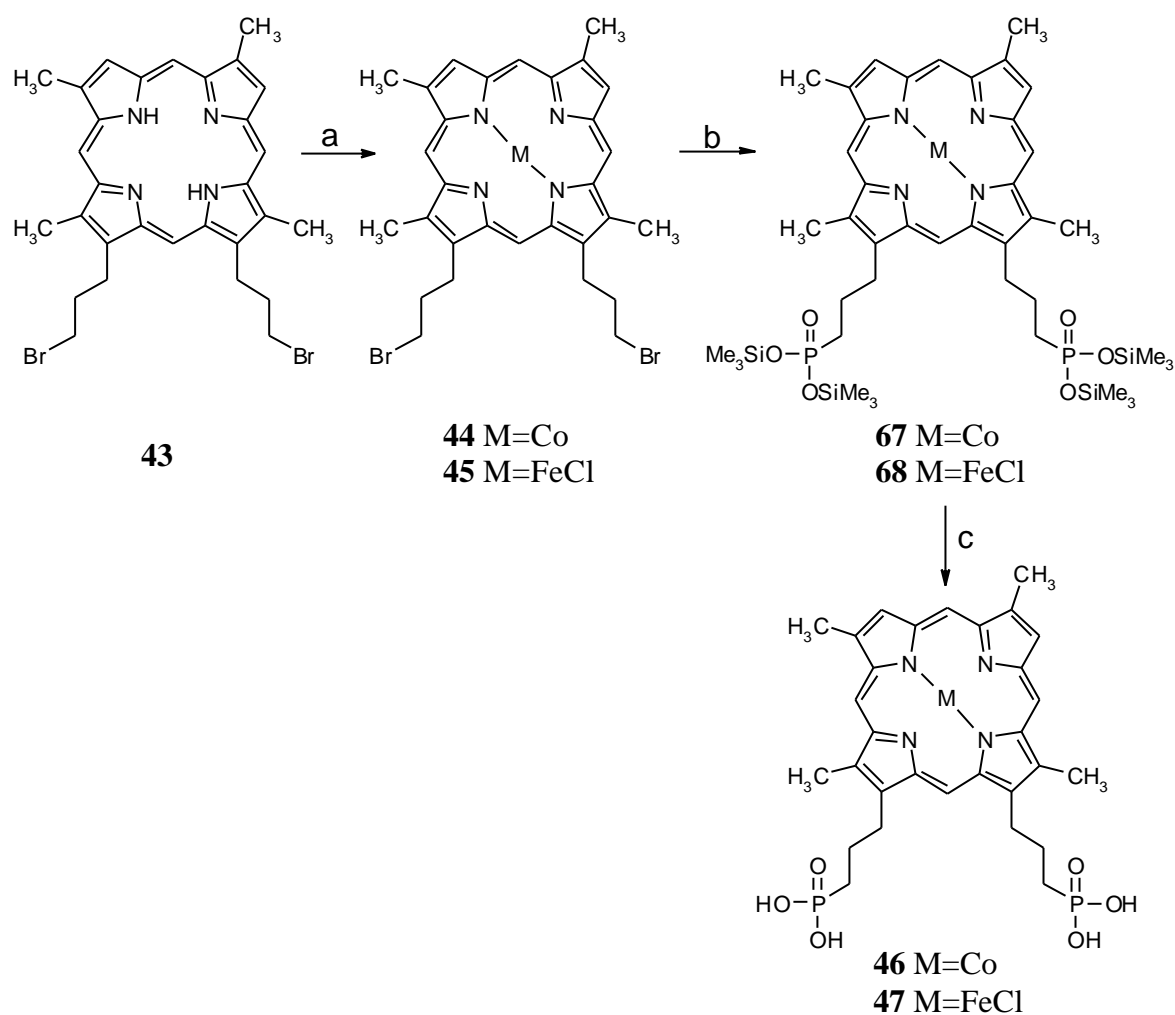
Nach dem Syntheseplan sollte das für die abschließende *Arbuzov-Reaktion* benötigte Bromid durch eine direkte Substitution des Porphyrinalkohols **42** erreicht werden. Der Alkohol **42** ist über eine Reduktion der Estergruppen von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) mit Lithiumaluminiumhydrid in THF unter Rückfluß in 87 % Ausbeute erhältlich.^[41] Die Überführung des Alkohols in das Bromid **43** wurde unter *Appel-Bedingungen* versucht.^[35] Bei der Umsetzung des Alkohols **42** mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphin in Dichlormethan konnte aber keine Produktbildung beobachtet werden. DC-Kontrollen zeigten vielmehr die Bildung eines polaren Rückstandes an. Vor dem Hintergrund früherer Ergebnisse^[31a] zur Tosylierung eines metallfreien Porphyrinalkohols lag die Vermutung nahe, daß die Pyrrolstickstoffatome aufgrund ihrer Nucleophilie die Reaktion beeinträchtigen. Deshalb sollten die Pyrrolstickstoffatome durch Komplexierung geschützt werden. Die für die Porphyrinphosphonate vorgesehenen Metalle Kobalt und Eisen sollten aber möglichst erst auf der Stufe des Bromids eingebaut werden. Aus diesem Grund mußte das zum Schutz vorgesehene Metall zwei Bedingungen erfüllen. Zum einen mußte es einfach einzubauen und zum anderen leicht wieder entfernbar sein. Diese Eigenschaften besitzt z.B. Zink. Es läßt sich in Form seines Acetylacetonates einfach in den Macrocyclus einbauen und mit verdünnter Salzsäure ebenso wieder ausbauen.^[31b]



a) LiAlH_4 , THF, Rfl., 4 h, **42** (87 %), **b)** $\text{Zn}(\text{acac})_2$, THF, Rfl., Chr., **65** (66 %), **c)** CBr_4 , CH_2Cl_2 , 0 °C, Ph_3P , RT, 12 h, **d)** CH_2Cl_2 , 5 M HCl, RT, 1.5 h, Chr., **43** (76 %).

Schema 14: Synthese des metallfreien Porphyrinbromids **43**.

Die Komplexierung von **42** konnte mit Zink(II)-acetylacetonat in THF unter Rückfluß in 66 % Ausbeute realisiert werden. Das Zink-Porphyrin **65** wurde wiederum mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphin in Dichlormethan umgesetzt. Eine DC-Kontrolle zeigte, daß neben dem erwartetem Zink-Porphyrinbromid **66** auch schon das metallfreie Porphyrin **43** gebildet wurde. Eine Erklärung hierfür wäre die Entstehung von Bromwasserstoff während der Reaktion. Aufgrund seiner Säurestärke kann so eine Dekomplexierung erfolgen. Da das Zink sowieso wieder ausgebaut werden sollte, wurde die Reaktionslösung vom Lösungsmittel befreit und das mit Dichlormethan und 5 M Salzsäure versetzt.^[31b] Nach 90 Minuten intensivem Rühren konnte das metallfreie Bromid **43** in 76 % Ausbeute isoliert werden (vgl. Schema 14).



a) Co(acac)₂, THF, Rfl., 19 h, Chr., **44** (90 %) bzw. FeCl₃, NaOAc, HOAc, Rfl., 18 h, Chr., **45** (87 %),
 b) P(OSiMe₃)₃, Rfl., 4 h, Kugelrohr, c) MeOH, H₂O, RT, 12 h, Krist., **46** (71 %) bzw. **47** (67 %).

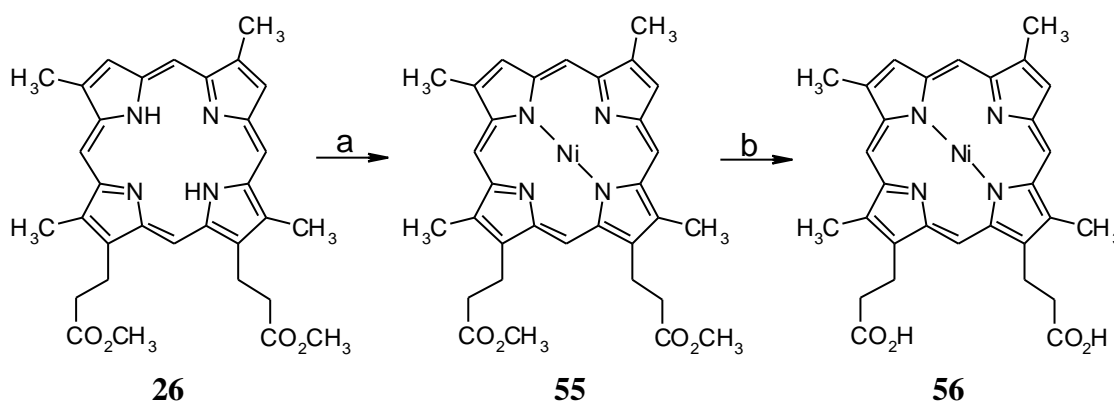
Schema 15: Synthese der Porphyrinphosphonsäuren **46** und **47**.

Mit dem metallfreien Bromid **43** stand nun eine ideale Verbindung zur Synthese der Metallo-Porphyrinphosphonsäuren zur Verfügung. Für die Komplexierungen mit Eisen und Kobalt wurden die bei den Porphyrinpyrroleestern bewährten Bedingungen genutzt. So konnte **43** mit

Kobalt(II)-acetylacetonat in THF unter Rückfluß sowie mit Eisen(III)-chlorid und Natriumacetat in Eisessig unter Rückfluß zu den Metallo-Porphyrinen **44** und **45** in 90 % bzw. 88 % Ausbeute umgesetzt werden. Die folgende *Arbuzov-Reaktion* mit Tris(trimethylsilyl)-phosphit^[42] unter Rückfluß ergab die sehr hydrolyseempfindlichen Silylester **67** und **68**, die sofort durch Hydrolyse^[43] mit Methanol/Wasser zu den Phosphonsäuren **46** und **47** in 71 % bzw. 67 % Ausbeute umgesetzt wurden (vgl. Schema 15).

5.3 Synthese eines Porphyrindisulfids¹

Für die Synthese des Porphyrindisulfid-Amids **57** war gemäß dem Synthesepplan zuerst eine Komplexierung von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) mit Nickel(II)-acetylacetonat in THF unter Rückfluß erforderlich. Man erhielt das Nickel-Deuteroporphyrin **55** in 70 % Ausbeute. Die nachfolgende Esterhydrolyse gelang, wie bei den Porphyrinpyrroleestern beschrieben, mit 5 M KOH und THF unter Rückfluß. Die Carbonsäure **56** ließ sich in 93 % Ausbeute isolieren (vgl. Schema 16)



a) Ni(acac)₂, THF, Rfl., 72 h, Chr., **55** (70 %), b) 5 M KOH, THF, Rfl., 18 h, **56** (93 %).

Schema 16: Synthese der Nickel-Porphyrincarbonsäure **56**.

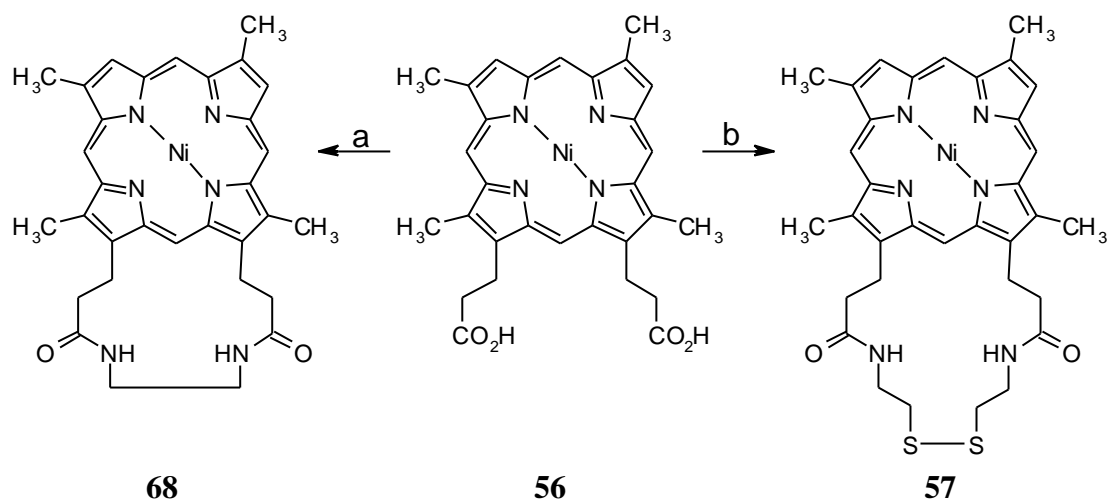
Um die Reaktionsbedingungen zur Anknüpfung von Cystamin² zu testen, wurde Ethylendiamin als Modellsystem gewählt. Die Aktivierung der Carbonsäure gelang mit Chlorameisensäureisobutylester^[34,37] und ließ sich durch DC-Kontrolle sehr gut verfolgen. Das gemischte Anhydrid wurde dann tropfenweise mit einer Lösung von Ethylendiamin in THF versetzt und ergab das Ethylendiamin-verbrückte Nickel-Porphyrin **68** in 18 % Ausbeute (vgl. Schema 17). Die genutzten Reaktionsbedingungen wurden daraufhin auch zur Verknüpfung der Carbonsäure mit Cystamin³ eingesetzt. Nach der Aktivierung über das

¹ Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden im Rahmen eines Forschungspraktikums von Daniela Meyer erarbeitet.

² Bis-(2-aminoethyl)-disulfid.

³ Cystamin läßt sich leicht aus kommerziell erhältlichem Cystamin-Dihydrochlorid durch Umsetzung mit Kaliumhydroxid-Lösung herstellen.

gemischte Anhydrid und Zugabe einer Lösung von Cystamin in THF konnte das Cystamin-
verbrückte Nickel-Porphyrin **57** in 58 % Ausbeute isoliert werden.

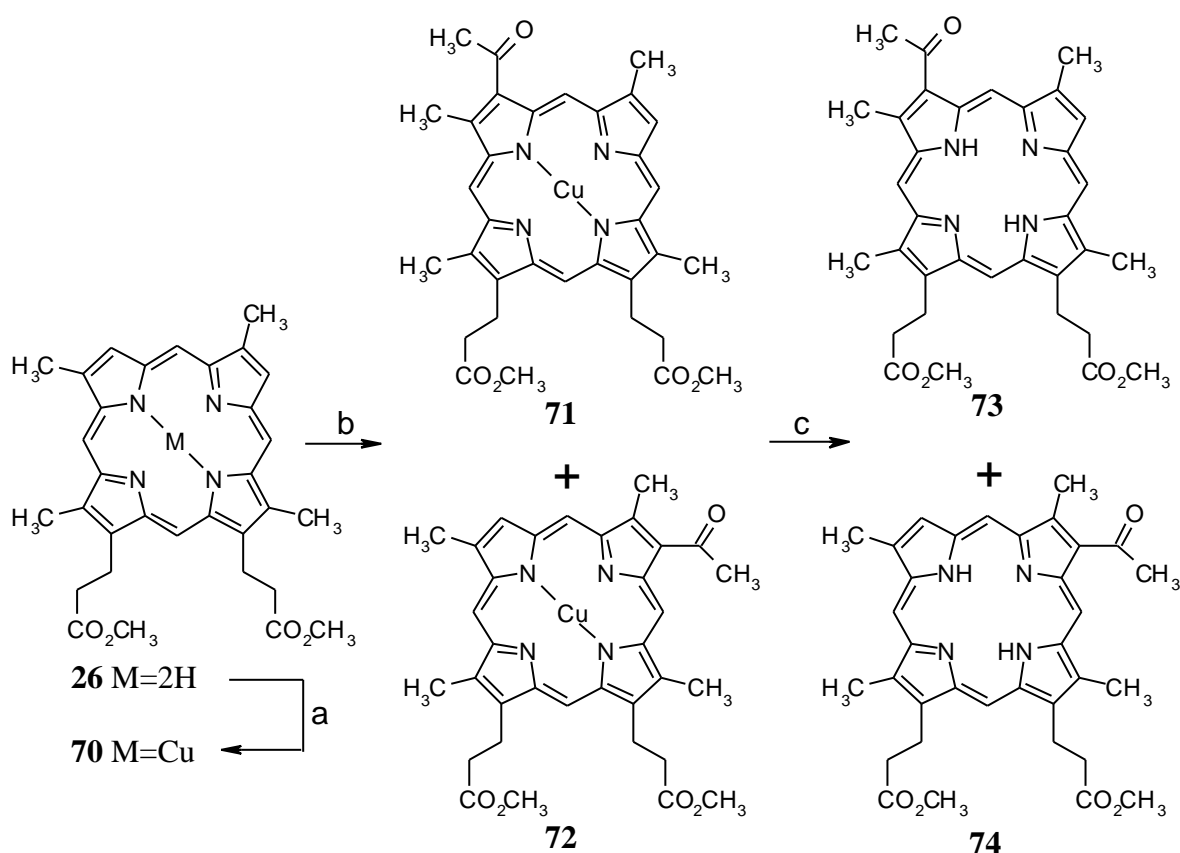


a) 1.) Isobutylchloroformiat, NEt₃, THF, - 15 °C, 1 h, 2.) 1,2-Diaminoethan (in THF), RT, 2.5 h, Chr., **69** (18 %), **b**) 1.) Isobutylchloroformiat, NEt₃, THF, - 15 °C, 1 h, 2.) Cystamin (in THF), RT, 2.5 h, Chr., **57** (58 %).

Schema 17: Synthese der aminverbrückten Porphyrine **68** und **57**.

5.4 Synthese von Chlorinderivaten

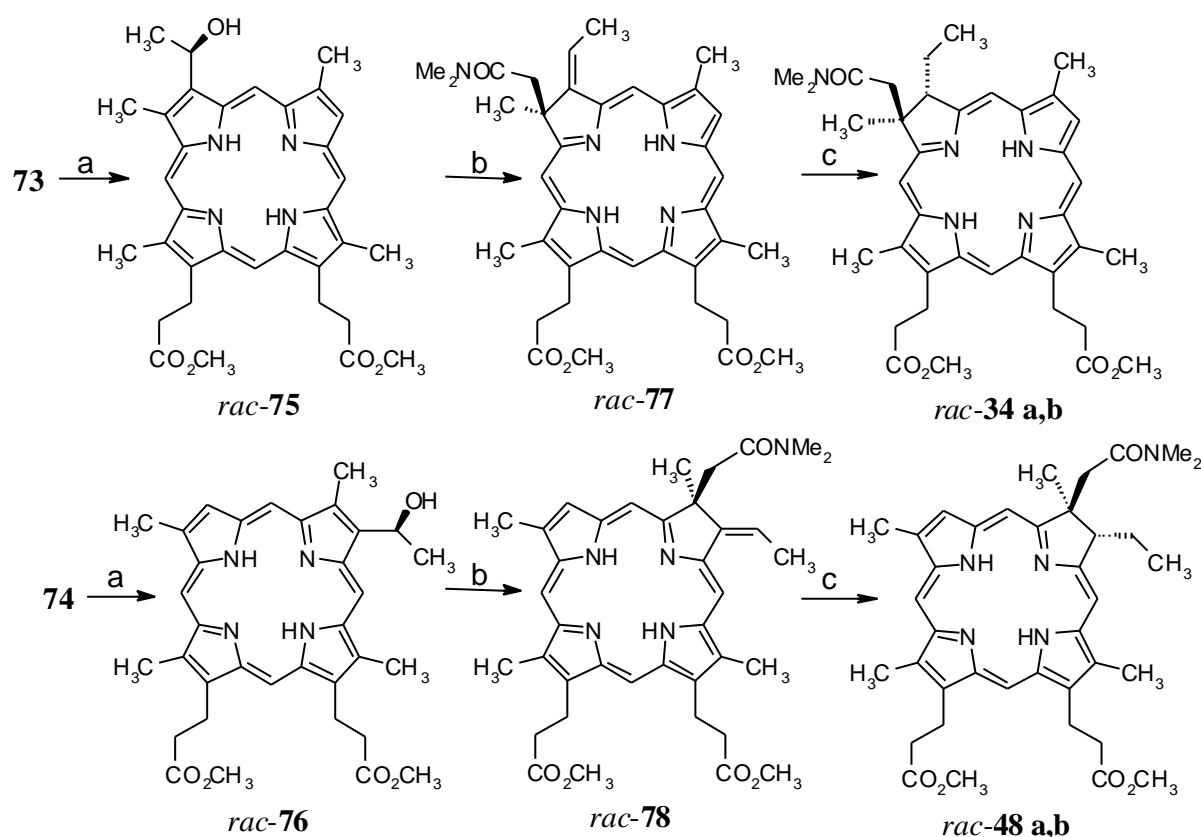
Für den partialsynthetischen Zugang zu den Chlorinen konnte eine in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Amidacetal-Claisenumlagerung genutzt werden.^[33] Hierbei war es zunächst erforderlich, Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) mit Kupferacetat in einer Methanol/Chloroform-Lösung unter Rückfluß zu komplexieren. Das in 99 % Ausbeute erhaltene Kupfer-Porphyrin **70** wurde dann mit Acetanhydrid und Zinntetrachlorid in einer Friedel-Crafts-Acylierung zu den konstitutionsisomeren Monoacyl-Porphyrinen **71** und **72** umgesetzt. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen dahingehend verbessert, daß nur 1.2 Äquivalente Zinntetrachlorid eingesetzt wurden. Bei den in früheren Arbeiten^[32a,34] verwendeten Mengen (bis zu 100 Äquivalente) war die Produktzusammensetzung sehr stark von den Reaktionszeiten abhängig. Das Hauptproblem stellt hierbei die mögliche Bisacylierung dar. Unter den optimierten Bedingungen konnte nur wenig Bisacylierung beobachtet werden. Ferner liegt die Ausbeute der Monoacyl-Porphyrine **71** und **72** bei 52 %. Es konnten außerdem 23 % des eingesetzten Eduktes **70** reisoliert werden.



a) Cu(OAc)₂·H₂O, CHCl₃, MeOH, Rfl., 2 h, Krist., **70** (99 %), **b)** Ac₂O, CH₂Cl₂, 0 °C, SnCl₄, 4 Min., Chr., **71** und **72** (52 %), **c)** TFA, konz. H₂SO₄, RT, 1 h, CH₂N₂, RT, 30 Min., Chr., **73** und **74** (72 %).

Schema 18: Synthese der konstitutionsisomeren Acylporphyrine **73** und **74**.

Zur Trennung der Konstitutionsisomere war zunächst ein Metallausbau erforderlich, da sich die Kupfer-Porphyrine nur sehr schlecht trennen lassen. Hierzu wurde ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Trifluoressigsäure zur Dekomplexierung eingesetzt. Da es unter den Reaktionsbedingungen zu einer partiellen Esterhydrolyse kam, war eine Rückveresterung mit etherischer Diazomethanlösung notwendig. Die metallfreien Porphyrine **73** und **74** wurden in 72 % Ausbeute isoliert. Die folgende Trennung der Konstitutionsisomere konnte gegenüber der apparativ aufwendigen, früher genutzten MPL-Chromatographie durch eine einfachere Methode ersetzt werden. Hierbei erfolgte die Trennung an einer Stufensäule¹ mit Aluminiumoxid als stationärer und Dichlormethan als mobiler Phase. Pro Trennung lassen sich 40-60 mg 3-Acylporphyrin **73** (aus 500 mg Gemisch), gegenüber 20-30 mg (aus 150 mg Gemisch) bei der MPLC, isolieren.



a) CH₂Cl₂, 0 °C, NaBH₄/MeOH, RT, 30 Min., Chr., *rac-75* (86 %) bzw. *rac-76* (70 %), **b)** *o*-Xylol, *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal, Molekularsieb 3 Å, RT->155 °C, 2,5 h, Chr., *rac-77* (59 %) bzw. *rac-78* (38 %), **c)** Pd(OAc)₂, HSi(OEt)₃, THF, H₂O, H₂, RT, 15 Min., Chr., *rac-34 a,b* (93 %) bzw. *rac-48 a,b* (78 %).

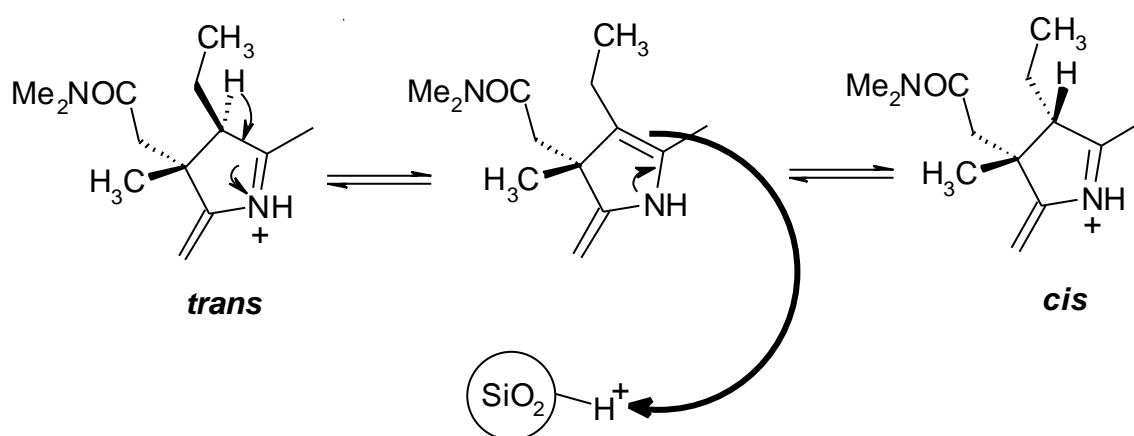
Schema 19: Synthese der Ethylchlorine *rac-34 a,b* und *rac-48 a,b*.

Mit Natriumborhydrid in Dichlormethan/Methanol ließen sich die Acylporphyrine zu den α -Hydroxyethyl-porphyrinen *rac-75* und *rac-76* in 86 % bzw. 70 % Ausbeute reduzieren. Die Amidacetal-Claisenumlagerung der α -Hydroxyethyl-porphyrine nach der *Eschenmoser-Meerwein-Variante*^[44] mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal in *o*-Xylol führte zu den

¹ Durchmesser der Stufen: 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm, je 10 cm lang.

Chlorinen *rac-77* und *rac-78* mit exocyclischer Doppelbindung. Die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung ergibt sich aus dem Übergangszustand der Claisenumlagerung, in dem die Methylgruppe eine quasi-äquatoriale Position einnimmt.^[32a,34] Da die exocyclischen Doppelbindungen leicht photoinduziert oxidieren und isomerisieren, war eine Hydrierung zu den stabileren Chlorinen *rac-34 a,b* und *rac-48 a,b* notwendig.¹ Die Hydrierung erfolgt durch die *in-situ*-Bildung von dispergiertem Palladiummetall auf einer Polysiloxan-Matrix aus Triethoxysilan und Palladium(II)-acetat. Der benötigte Wasserstoff wird dabei aus dem Lösungsmittelgemisch THF/Wasser generiert.^[45] Es hat sich aber gezeigt, daß die Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre wesentlich bessere Ergebnisse liefert. Bei der Hydrierung kommt es zur Bildung eines *cis/trans*-Isomerengemisches, wobei das *cis/trans*-Verhältnis zwischen 3:1 und 5:1 liegt. Dies ergibt sich aus der bevorzugten Hydrierung von der sterisch weniger gehinderten Seite der exocyclischen Doppelbindung. Ausgehend von den Porphyrinen *rac-75* und *rac-76* erhielt man die Chlorine *rac-34 a,b* und *rac-48 a,b* in 55 % bzw 30 % Ausbeute (vgl. Schema 19).

Das *cis/trans*-Verhältnis läßt sich durch eine Protonierung je nach Bedingungen sowohl zum *cis*- als auch zum *trans*-Isomer verschieben. Zur Anreicherung des *trans*-Isomers wird das Chlorin in einer methanolischen *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung unter Rückfluß erhitzt.^[34] Zur Anreicherung des *cis*-Isomers wird das Chlorin in einer methanolischen *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung mit Kieselgel bei Raumtemperatur gerührt.^[34b] In beiden Fällen kommt es zur Protonierung einer intermediär gebildeten Enamindoppelbindung. Durch das Kieselgel erfolgt die Protonierung von der sterisch weniger gehinderten Seite, was zur Anreicherung des *cis*-Isomers führt.

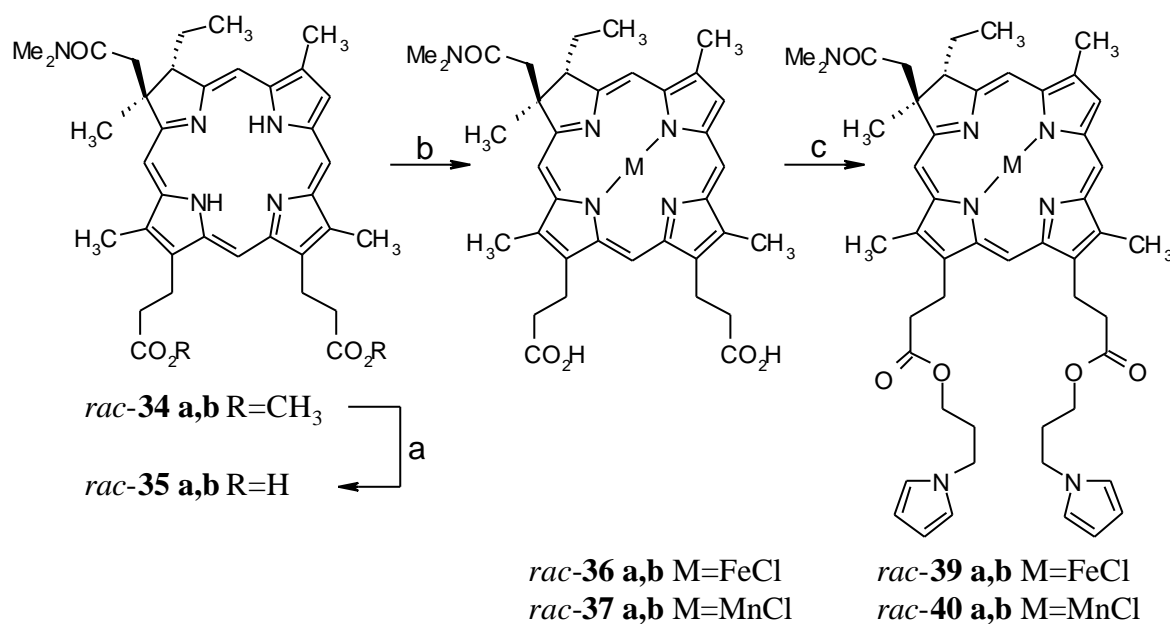


Schema 20: Modell der säurekatalysierten Äquilibrierung zum *cis*-Isomer.^[34b]

¹ *rac-ZZ a* steht im folgenden immer für das jeweilige *cis*-Isomer und *rac-ZZ b* für das *trans*-Isomer.

5.5 Synthese von Chlorinpyrrolestern

Gemäß dem Synthesepplan sollte der Metalleinbau bei den Chlorinen erst auf der Stufe der Chlorincarbonsäuren stattfinden. Somit bestand der erste Reaktionsschritt in der Überführung der Chlorinmethylester *rac-34 a,b* in die Chlorincarbonsäuren *rac-35 a,b*. Diese ließen sich nach Hydrolyse mit 5 M KOH und THF unter Rückfluß in 92 % Ausbeute isolieren. Da die bei den Porphyrinpyrrolestern zur Komplexierung verwendeten Reaktionsbedingungen recht drastisch waren, sollten für die Chlorine mildere Bedingungen zum Einsatz kommen. Bei einer von *Inoue et al.* beschriebenen Methode^[38b] zur Komplexierung von Porphyrinen wurden MCl_2 -Salze und Methanol/Chloroform-Mischungen mit 2,6-Lutidin als Katalysator bei maximal 60 °C verwendet. Die Umsetzung der Chlorincarbonsäuren *rac-35 a,b* mit Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-chlorid in Methanol/Chloroform und 2,6-Lutidin unter Rückfluß ergab die Metallo-Chlorine *rac-36 a,b* und *rac-37 a,b*. Der Metalleinbau ist sehr gut über das Fehlen der Fluoreszenz der komplexierten Chlorine kontrollierbar. Wegen der großen Polarität dieser Verbindungen (vgl. Porphyrinpyrrolester, Kapitel 5.1) wurde zur Aufarbeitung lediglich das Lösungsmittel entfernt. Für die anstehende Veresterung konnte wieder das System PPA/DMAP/Triethylamin zur Aktivierung genutzt werden. Man erhielt die Chlorinpyrrolester *rac-39 a,b* und *rac-40 a,b* in 94 % bzw. 66 % Ausbeute.



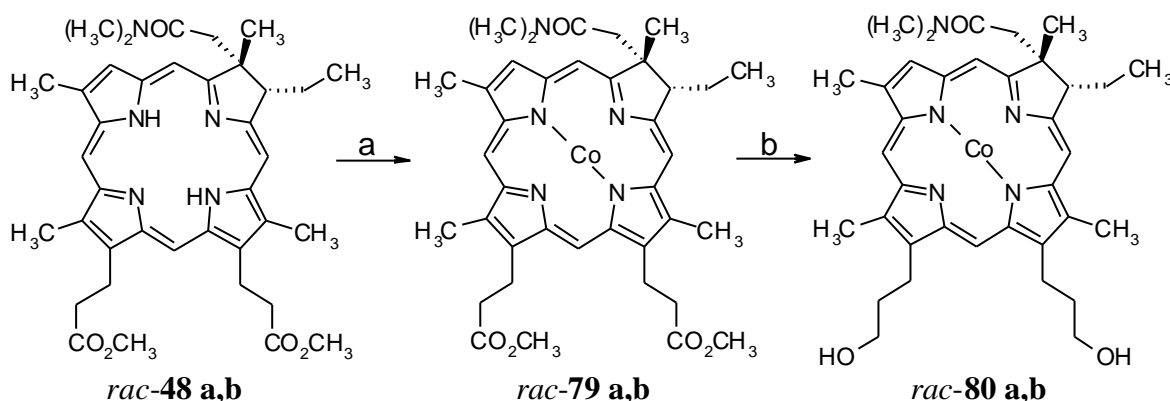
a) 5 M KOH, THF, Rfl., 17 h, Chr., *rac-35 a,b* (92 %), b) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ bzw. $MnCl_2$, MeOH, $CHCl_3$, 2,6-Lutidin, 60 °C, 16 h, Dest., c) THF, DMAP, **30**¹, NEt_3 , 0 °C, PPA, 30 Min., RT, 18 h, Chr., *rac-39 a,b* (94 %) bzw. *rac-40 a,b* (66 %).

Schema 21: Synthese der Chlorinpyrrolester *rac-39 a,b* und *rac-40 a,b*.

¹ 3-(1-Pyrrolyl)-propanol.

5.6 Synthese eines Chlorindialkohols

Die im Synthesepan vorgesehene direkte Überführung eines metallfreien Chlorinalkohols in das entsprechende Bromid (vgl. Kapitel 4.3) erschien unter Berücksichtigung der bei den Porphyrinphosphonaten erzielten Ergebnisse (vgl. Kapitel 5.2) wenig erfolgversprechend. Da bekannt war, daß die Bromierung unter *Appel-Bedingungen* nur mit Metalloporphyrinen möglich ist, sollte auch bei den Chlorinen zunächst eine Komplexierung durchgeführt werden. Allerdings schied Zink als Metall aus, da es aus Chlorinen extrem leicht wieder ausgebaut werden kann und somit keine geeignete „Schutzgruppe“ für die Pyrrol-Stickstoffatome darstellt. Deshalb wurde gleich zu Beginn der Synthese das ohnehin vorgesehene Kobalt in die Ethylchlorine *rac-48 a,b* eingebaut. Mit Kobalt(II)-acetylacetonat in THF unter Rückfluß erhielt man die Kobalt-Chlorine *rac-79 a,b* in 98 % Ausbeute. Die selektive Reduktion der Estergruppen in Gegenwart der Amidfunktion des Chlorins gelang mit Lithiumborhydrid^[36] in THF.¹ Die Chlorinalkohole *rac-80 a,b* ließen sich in 54 % Ausbeute isolieren.



a) $\text{Co}(\text{acac})_2$, THF, Rfl., 18 h, Chr., *rac-79 a,b* (98 %), b) LiBH_4 , THF, Rfl., 2 h, Chr., *rac-80 a,b* (54 %).

Schema 22: Synthese der Chlorinalkohole *rac-80 a,b*.

Die anstehende Überführung des Alkohols in das Bromid wurde zunächst an dem Gemisch der konstitutionsisomeren Nickel-Chlorinalkohole *rac-81 a,b* und *rac-82 a,b* als Modellverbindung untersucht (s. Kapitel 5.7).

¹ Die selektive Reduktion wurde von Daniela Meyer im Rahmen eines Forschungspraktikums erarbeitet.

5.7 Synthese eines Chlorinphosphonates

Die Anwendung der bei den Porphyrinphosphonaten bewährten *Appel-Bedingungen* (vgl. Kapitel 5.2) auf die Nickel-Chlorinalkohole *rac-81 a,b* und *rac-82 a,b* führte nicht wie erwartet zu den Chlorinbromiden *rac-83 a,b* und *rac-84 a,b*. Es konnte lediglich das Edukt reisoliert werden. Auch der Wechsel zu Acetonitril als Lösungsmittel hatte keinen Erfolg. Eine Temperaturerhöhung führte lediglich zur Zersetzung des Eduktes. Aus diesem Grund wurden andere Bromierungsmethoden untersucht. Bei der Reaktion mit Triphenylphosphoniumdibromid^[46a] in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnte ebenso nur Edukt reisoliert werden, wie bei der Umsetzung mit 40 %iger Bromwasserstoffsäure^[46b] in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur. Bei einer Temperaturerhöhung auf 80 °C konnte im DC die Bildung einer unpolaren Verbindung beobachtet werden. Allerdings ließ sich im MS keine Produktbildung nachweisen. Mit Phosphortribromid^[46c] und Thionylbromid^[46d] in 1,2-Dichlorethan kam es wiederum zur Zersetzung des Eduktes (vgl. Tabelle 1).

Da eine direkte Überführung der Alkoholfunktion in das Bromid unter den aufgeführten Bedingungen nicht möglich war, wurde versucht, den Alkohol durch Tosylierung zu aktivieren. Die Umsetzung mit Tosylchlorid ergab die Nickel-Chlorintosylate *rac-85 a,b* und *rac-86 a,b*. Auch hier wurden verschiedene Reaktionsbedingungen zur Bromierung untersucht. Zum einen wurde das Nucleophil variiert, Tetrabutylammoniumbromid oder Kaliumbromid und [18]-Krone-6, und zum anderen das Lösungsmittel. So wurden polare, aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril, Aceton, DMSO, DMF und Dichlormethan sowie Ethanol und Trifluorethanol als protische Lösungsmittel eingesetzt.^[36b] In allen Fällen konnte kein Produkt isoliert werden (vgl. Tabelle 1).

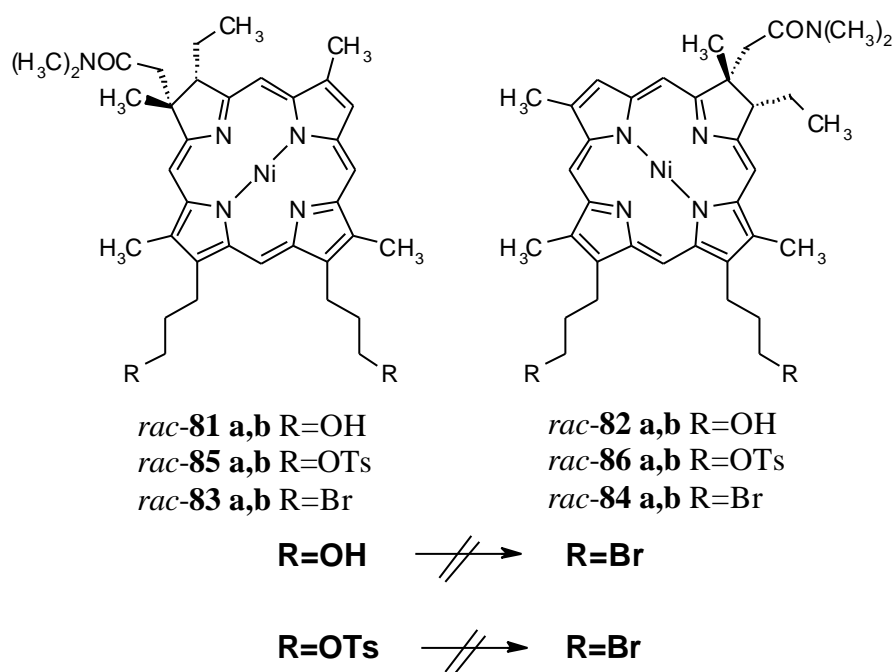


Abb. 18: Versuche zur Darstellung der Bromide *rac-83 a,b* und *rac-84 a,b*.

Edukt	Reaktionsbedingungen	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Beobachtung
Alkohol	CBr ₄ /Ph ₃ P	CH ₂ Cl ₂	20	Nur Edukt
	CBr ₄ /Ph ₃ P	CH ₂ Cl ₂	40	Polarer Rückstand
	PH ₃ PBr ₂	CH ₂ Cl ₂	20	Nur Edukt
	40%ige HBr	1,2-Dichlorethan	20	Nur Edukt
	40%ige HBr	1,2-Dichlorethan	80	Unpolare Fraktion, aber im MS kein Produkt
	PBr ₃	1,2-Dichlorethan	20	Polarer Rückstand
	SOBr ₂	1,2-Dichlorethan	20	Polarer Rückstand
Tosylat	18K6/KBr	Aceton	20	Nur Edukt
	18K6/KBr	Acetonitril	20	Nur Edukt
	18K6/KBr	Acetonitril	82	Polarer Rückstand
	18K6/KBr	Ethanol	20	Nur Edukt
	18K6/KBr	Ethanol	78	Nur Edukt
	18K6/KBr	Trifluorethanol	20	Nur Edukt
	18K6/KBr	Trifluorethanol	80	Polarer Rückstand
	NBu ₄ Br	DMF	20	Nur Edukt
	NBu ₄ Br	DMSO	20	Nur Edukt
	NBu ₄ Br	CH ₂ Cl ₂	20	Nur Edukt
	NBu ₄ Br	CH ₂ Cl ₂	40	Polarer Rückstand

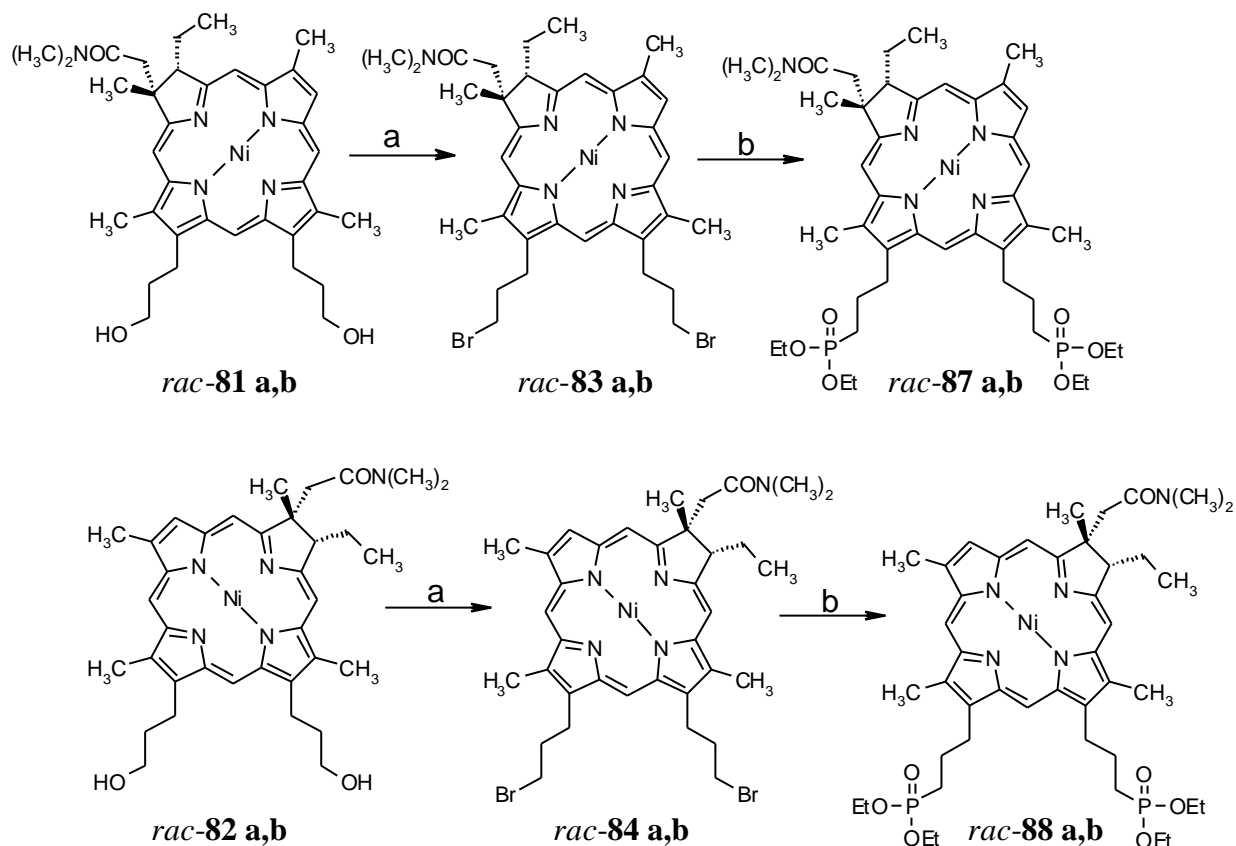
Tabelle 1: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Nickel-Chlorinbromide *rac-83 a,b* und *rac-84 a,b*.

Als nächste Möglichkeit kam eine Erhöhung der Abgangsgruppenqualität in Betracht. Noch bessere Abgangsgruppen als Tosylat sind z.B. Fluorsulfonat oder Trifluormethansulfonat. Bei der Umsetzung der Alkohole *rac-81 a,b* und *rac-82 a,b* mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei -20 °C konnte die Bildung des Triflats mittels DC verfolgt werden. Allerdings erwiesen sich die Verbindungen als nicht sehr stabil und schon nach 30 Minuten bei -20 °C war kein Triflat mehr zu detektieren. Da die Aktivierung aber prinzipiell funktionierte, sollte es möglich sein, durch gleichzeitige Zugabe eines Nucleophils in einer Eintopfreaktion zum Bromid zu gelangen.

Bei Aktivierung der Alkoholfunktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter gleichzeitiger Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid bei -20 °C ließen sich nun die Bromide *rac-83 a,b* und *rac-84 a,b* in 78 % Ausbeute isolieren (vgl. Schema 23).

Mit den Bromiden konnte nun die weitere Umsetzung zu den Phosphonaten untersucht werden. Da von den Porphyrinphosphonsäuren bekannt war, daß es sich um sehr polare Verbindungen handelt, wurde die folgende *Arbuzov-Reaktion* mit Triethylphosphit unter

Rückfluß durchgeführt. Die bei der Umsetzung in 21 % Ausbeute entstandenen hydrolysestabilen Phosphonsäureethylester *rac-87 a,b* und *rac-88 a,b* ließen sich wie erwartet problemlos chromatographisch reinigen.



a) NBu_4Br , CH_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$, NEt_3 , Tf_2O , $\rightarrow \text{RT}$, Chr., *rac-83 a,b* und *rac-84 a,b* (78 %), b) $\text{P}(\text{OEt})_3$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, Kugelrohr, Chr., *rac-87 a,b* und *rac-88 a,b* (21 %).

Schema 23: Synthese der Chlorinphosphonsäureethylester *rac-87 a,b* und *rac-88 a,b*.

Die freien Phosphonsäuren sollten sich, analog den Porphyrinen (vgl. Kapitel 5.2), mit Tris(trimethylsilyl)-phosphit als Reagenz bei der *Arbuzov-Reaktion* erhalten lassen. Somit sollten sich in Zukunft auch Chlorine auf Titandioxid immobilisieren lassen.

5.8 Immobilisierung von Porphyrin- und Chlorinderivaten an Elektrodenoberflächen und Eigenschaften der modifizierten Elektroden

5.8.1 Cyclovoltammogramme

Eine Charakterisierung der für die Immobilisierung vorgesehenen und synthetisierten Verbindungen ist mittels Cyclovoltammetrie möglich. In Abb. 19 ist beispielhaft das Cyclovoltammogramm des Porphyrinpyrrolesters **89** in Lösung gezeigt.¹

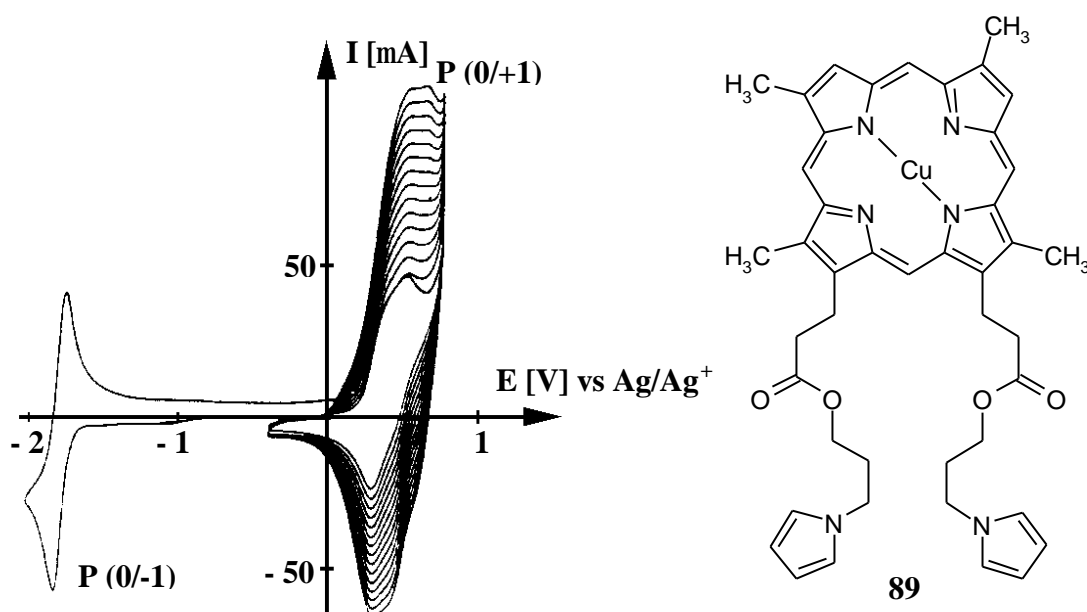


Abb. 19: Oxidative Polymerisation von **89** (1 mM) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4$ an einer Glaskohlenstoffelektrode, $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Im ersten „scan“ (bis -2.1 V) erkennt man das reversible Redoxpaar der Reduktion des Porphyrins in sein Radikalanion $\text{P}(0/-1)$ bei $E_{1/2} = -1.81 \text{ V}$. Durch wiederholtes Abfahren des Potentialbereichs von -0.4 V bis $+0.75 \text{ V}$ kommt es zu einer oxidativen Polymerisation der Pyrrolgruppen und somit zu einer Abscheidung des Porphyrins auf der Elektrode. Dies ist an dem Anstieg des reversiblen Redoxpaares für die Porphyrin-Oxidation in sein Radikalkation $\text{P}(0/+1)$ bei $E_{1/2} = +0.39 \text{ V}$ zu erkennen. Die Polymerisationsausbeuten sind für alle synthetisierten Verbindungen wesentlich höher (32-67 %) als bei den in der Literatur oft beschriebenen Tetraphenylporphyrin-Derivaten (1.5-6 %).^[21 f,g] Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist das Vorhandensein der **zwei** Pyrrolgruppen in räumlicher Nähe zueinander.

¹ **89** wurde von Dr. Andreas Walter im Rahmen seiner Dissertation hergestellt.^[31a]

In Abb. 20 ist das Cyclovoltammogramm des Mangan-Porphyrinpyrrolesters **32** in Lösung zu sehen. Man erkennt wieder das reversible Redoxpaar der P(0/-1)-Reduktion bei $E_{1/2} = -2.0$ V. Im Gegensatz zur Kupfer-Verbindung **89** sieht man einen zusätzlichen reversiblen Peak bei $E_{1/2} = -0.71$ V, der dem Redoxpaar der Mn(III)/Mn(II)-Reduktion zuzuordnen ist.

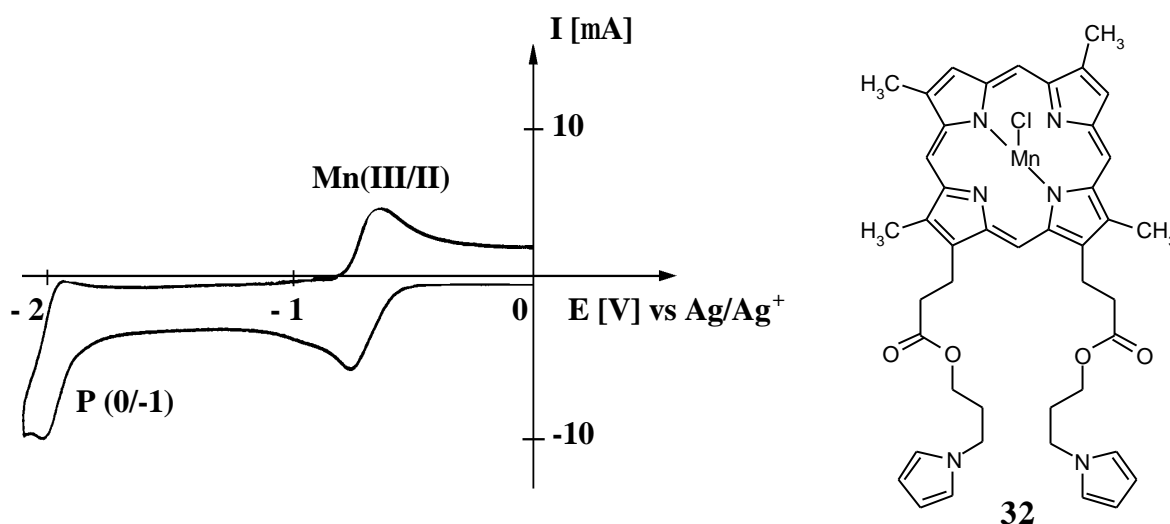


Abb. 20: Cyclovoltammogramm von **32** (1 mM) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4$ an einer Platinelektrode, $v = 100 \text{ mV/s}$.

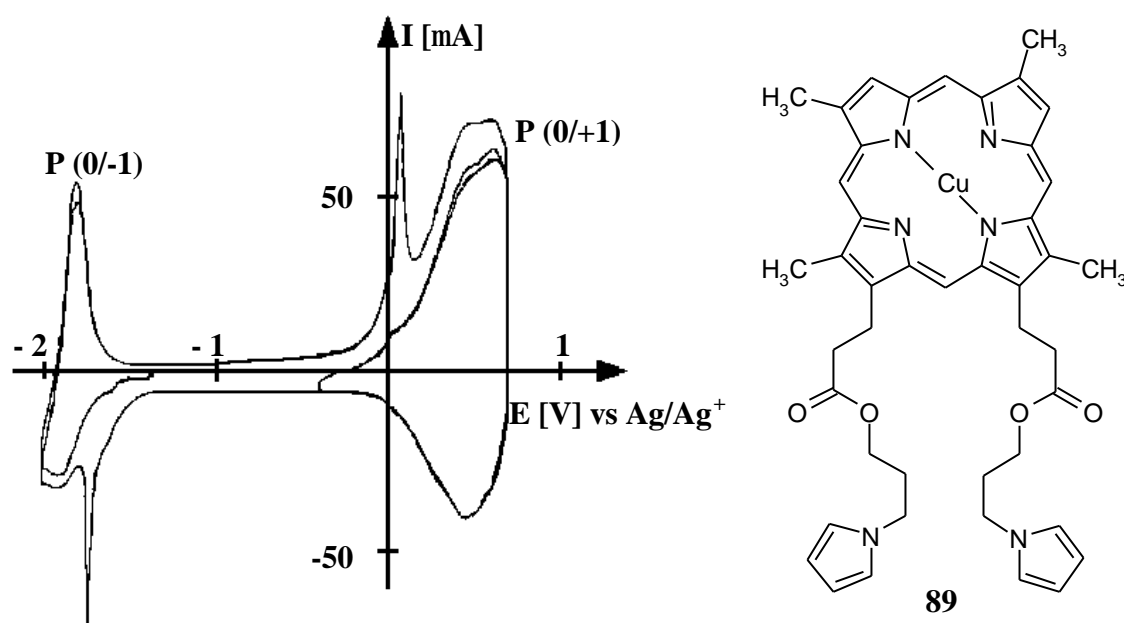


Abb. 21: Cyclovoltammogramm einer poly-**89** Glaskohlenstoffelektrode (potentiostatisch, $E = 0.75 \text{ V}$, $Q = 1 \text{ mC}$) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4$, $\Gamma_{89} = 6.7 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$, $v = 100 \text{ mV/s}$.

Eine Polymerisation der Pyrrolgruppen ist auch durch potentiostatische Elektrolyse bei $E = +0.75 \text{ V}$ möglich. In Abb. 21 ist das Cyclovoltammogramm einer mit **89** (hergestellt von Dr. Andreas Walter)^[31a] modifizierten Elektrode zu sehen. Neben den Redoxpaaren der Porphyrin-Reduktion und Porphyrin-Oxidation erkennt man jeweils einen intensiven Präpeak.

Der kathodische (anodische) Präpeak ist nur im ersten „scan“ vorhanden, wenn das Potential bei den folgenden „scans“ auf den negativen (positiven) Bereich beschränkt bleibt. Allerdings können die Präpeaks wieder hergestellt werden, indem man das Potential auf den positiven (negativen) Bereich erweitert. Diese Präpeaks und ihr elektrochemisches Verhalten sind eine charakteristische Eigenschaft von funktionalisierten Polypyrrol-Filmen.^[21g]

5.8.2 Detektion von 1,2-Dibromethan

Die Immobilisierung der Kobalt-Porphyrinphosphonsäure **46** auf einer Titandioxid-Elektrode wurde nach der „Dip-Coating“-Methode aus ca. 10^{-5} M „Coating“-Lösungen durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2).¹ Zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration wurde die Methode der Quarz-Mikrowaage verwendet.^[47] Hierbei wird die Elektrode vor der Immobilisierung auf einen Schwingquartz montiert. Durch die Immobilisierung des Porphyrins kommt es zu einer Frequenzänderung, die von der Oberflächenkonzentration abhängig ist. Mit dieser Methode wurde eine Oberflächenkonzentration von 3×10^{-8} mol/cm² bestimmt.

Die modifizierte Elektrode wurde daraufhin auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet. Das für Kobalt-Porphyrine typische Redoxpotential des Co(II)/Co(I)-Paares liegt im Bereich von -0.7 V bis -0.9 V.^[21h,i] Mit der modifizierten Elektrode konnten in diesem Potentialbereich aber keine eindeutigen Peaks erhalten werden. Um dennoch zu testen, ob Kobalt(I)-Verbindungen entstehen, wurde 1,2-Dibromethan zugesetzt. Das in Abb. 22 gezeigte Cyclovoltammogramm zeigt das elektrochemische Verhalten der Elektrode bei Zugabe von 0.1 μ l (**I**) sowie bei Zugabe von 0.5 μ l (**II**) 1,2-Dibromethan in 5 ml DMF. Aus dem Anstieg des Stromflusses kann man auf das Vorhandensein von Kobalt(I) zurückschließen.

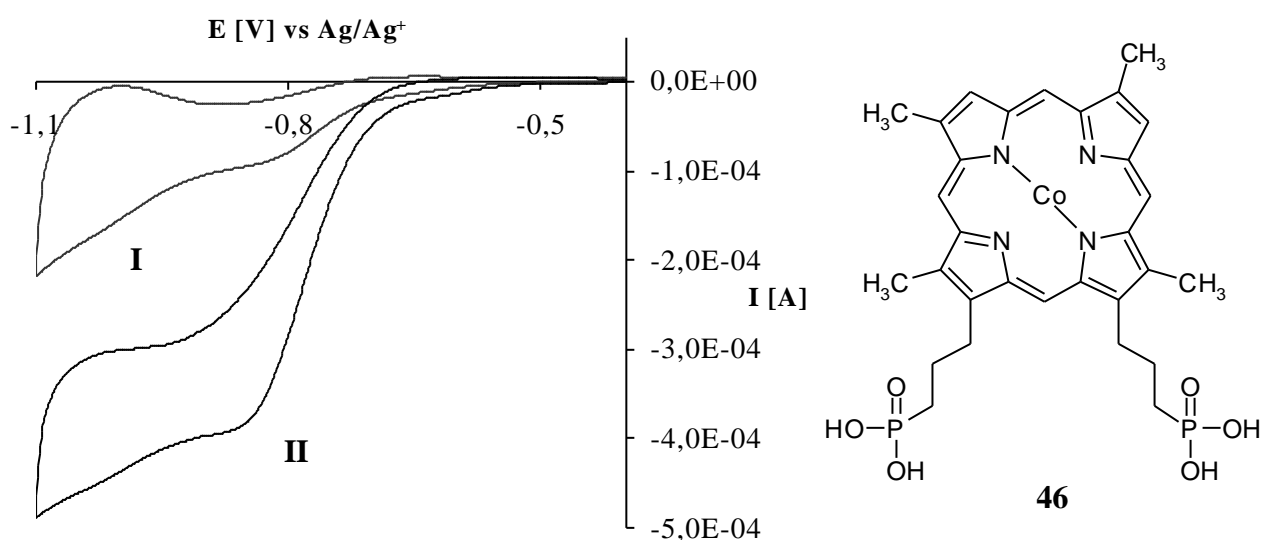


Abb. 22: Cyclovoltammogramme einer mit **46** modifizierten Titandioxidelektrode, Schichtdicke 4.2 μ m, $\Gamma_{46} = 3 \times 10^{-8}$ mol/cm². 0.3 M LiClO₄ in DMF, $v = 10$ mV/s, **I**: Zugabe von 0.1 μ l, **II**: Zugabe von 0.5 μ l (**II**) 1,2-Dibromethan in 5 ml DMF.

¹ Das Eisen-Porphyrin **47** konnte aufgrund seiner Schwerlöslichkeit bis jetzt noch nicht immobilisiert werden.

Mit den modifizierten Elektroden hat man also prinzipiell einen Sensor für Alkylhalogenide oder allgemein für Elektrophile in der Hand. Weiterführende Untersuchungen müssen nun zeigen, wo die Nachweisgrenzen der Methode liegen und inwieweit die Strukturen der detektierten Verbindungen einen Einfluß auf die Potentiallage haben.

5.8.3 Katalytische Epoxidierung von Ethylen mit Luftsauerstoff

In Abb. 23 sind Cyclovoltammogramme von einer mit dem Mangan-Porphyrinpyrrolester **32** modifizierten Elektrode in Gegenwart von 1-Methylimidazol als axialer Base aufgeführt. „Scan“ **I** wurde in sauerstofffreiem Dichlormethan aufgenommen. Man erkennt das reversible System der Mn(III)/Mn(II)-Reduktion bei $E_{1/2} = -0.31$ V. Dieses Potential ist in guter Übereinstimmung mit dem Mn(III)/Mn(II)-Redox-Paar von Polypyrrolfilmen verschiedener Mangan-Tetraphenylporphyrine.^[21d,e,j] „Scan“ **II** zeigt das Verhalten der Elektrode in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung. Man erkennt einen geringen Anstieg des Stromflusses, der wahrscheinlich durch die Mangan-vermittelte Reduktion von Sauerstoff zustande kommt. Bei „scan“ **III** wurde zusätzlich eine 50 mM Benzoesäureanhydrid-Lösung zugegeben. Man sieht einen sehr starken Anstieg des Stromflusses, der durch die Benzoesäureanhydrid-vermittelte Aktivierung des Sauerstoffs zustande kommt. Hierbei kann sich eine hochvalente Oxo-Mangan-Verbindung ausbilden ($Mn^V=O$), die bei dem anliegenden Potential sofort wieder reduziert wird.

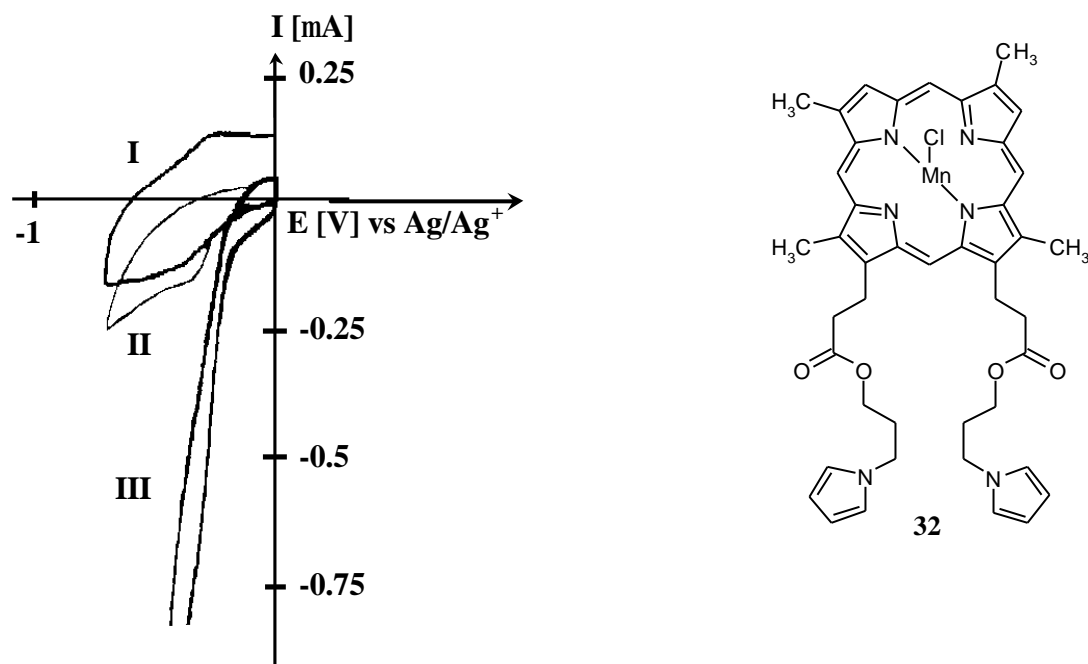


Abb. 23: Cyclovoltammogramme einer poly-**32**-Elektrode (potentiostatisch, $E = 0.8$ V, $Q = 0.3$ mC) in $CH_2Cl_2 + 0.1$ M $NBu_4ClO_4 + 5$ mM 1-Methylimidazol, $v = 10$ mV/s, **I**: ohne O_2 , **II**: mit O_2 , **III**: mit O_2 und 50 mM Benzoesäureanhydrid.

Da solche hochvalenten Oxo-Mangan-Verbindungen schon zur Epoxidierung verschiedener Alkene eingesetzt wurden,^[15a,d] war die Frage, ob auch mit den poly-**32**-Elektroden eine Epoxidierung möglich wäre.

In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, daß die Epoxidierung von Ethylen mit Luftsauerstoff möglich ist. In Abb. 24 ist der Katalysecyclus dieser Reaktion dargestellt. Durch Aufnahme eines Elektrons wird Mangan(III) zu Mangan(II) reduziert (**I**). Unter Aufnahme eines weiteren Elektrons bildet sich in Gegenwart von Luftsauerstoff ein Peroxid (**II**), welches sofort mit zugesetztem Benzoesäureanhydrid reagiert. So kann sich die reaktive Oxo-Mangan(V)-Spezies ausbilden (**III**) und mit dem Ethylen zu Ethylenoxid reagieren (**IV**). Die regenerierte Elektrode steht für einen neuen Cyclus zur Verfügung.

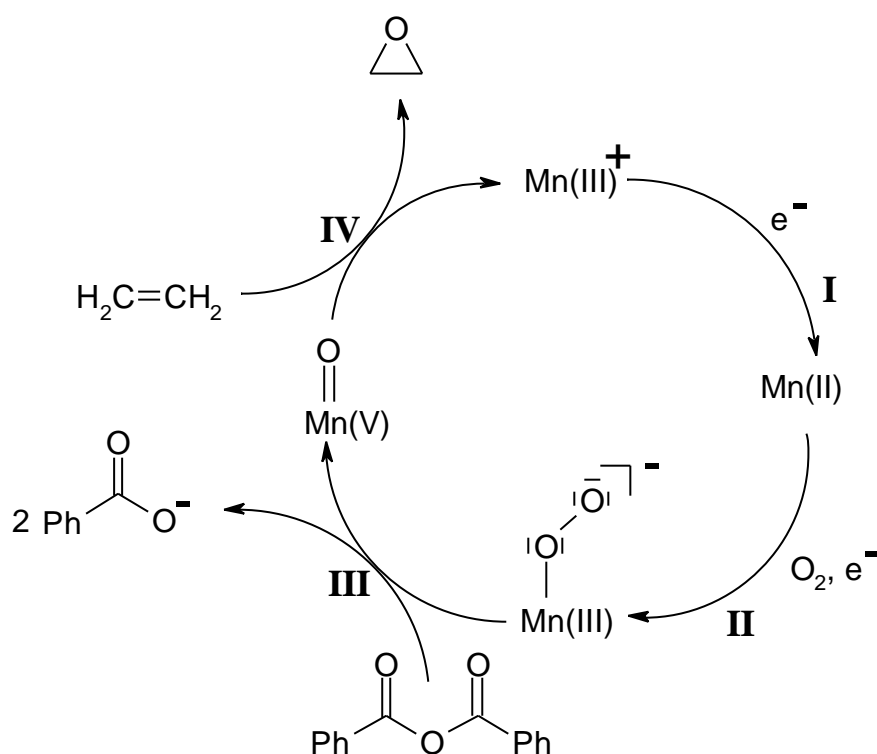


Abb. 24: Katalysecyclus der Reaktion von Ethylen mit Luftsauerstoff an einer poly-**32**-Elektrode.

5.8.4 Cyanid-Detektion in organischer und wäßriger Phase

Die große Affinität von Cyanid zu Eisen-Verbindungen (z.B. Hämoglobin) eröffnet die Möglichkeit, Eisen-Porphyrine als Sensoren für Cyanid zu nutzen. In Abb. 25 sind die Cyclovoltammogramme einer poly-**31**-Elektrode zu sehen. In „scan“ **I** erkennt man bei $E_{1/2} = -0.71$ V als sehr schwaches Signal das Fe(III/II)-Redoxpaar, gefolgt von einem ausgeprägtem reversiblen Redoxpaar bei $E_{1/2} = -1.57$ V. Dieses wurde der Fe(II/I)-Reduktion zugeordnet. 30 Minuten nach der Zugabe von Cyanid wurde „scan“ **II** aufgenommen. Die beiden Redoxpaare aus dem ersten „scan“ sind verschwunden und ein neues, stabiles

Redoxpaar bei $E_{1/2} = -1.06$ V ist entstanden. Aufgrund der starken Cyanidbindung an das Eisen würde man einen stark negativen Shift der jeweiligen Redoxpaare erwarten. Somit kann das neu entstandene Redoxpaar der Fe(III/II)-Reduktion zugeordnet werden.

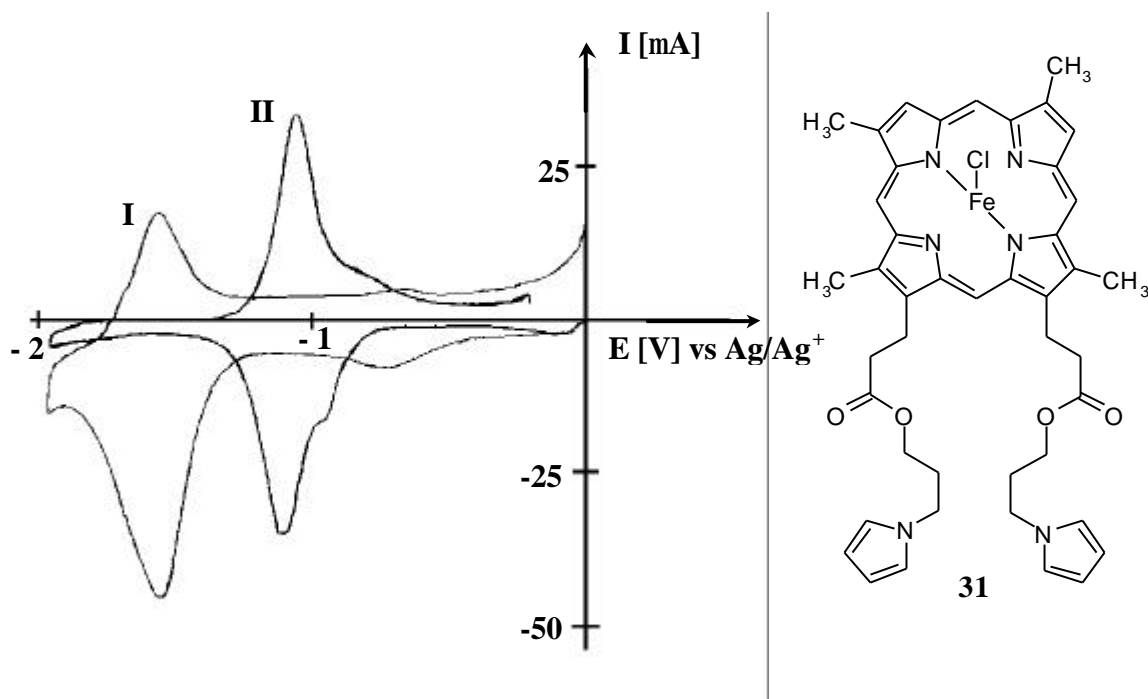


Abb. 25: Cyclovoltammogramme einer poly-**31**-Elektrode, $\Gamma_{31} = 4.1 \times 10^{-9}$ mol/cm², CH₃CN + 0.1 M NBu₄ClO₄, $v = 100$ mV/s, **I**: ohne Cyanid, **II**: mit 1 mM Cyanid.

Für weitergehende Untersuchungen wurden vier unterschiedlich dicke poly-**31**-Elektroden durch potentiostatische Elektrolyse hergestellt. Die übertragenen Ladungen lagen im Bereich von 0.25 mC bis 2 mC. Nach 30 Minuten Einwirken von Cyanid wurden wieder Cyclovoltammogramme aufgenommen. Es zeigte sich immer der in Abb. 25/„scan“ **II** wiedergegebene Potentialverlauf. Interessanterweise nahmen mit der Dicke der Polymerschicht auch die gemessenen Ladungen unter dem Fe(III/II)-System zu. Dies spricht dafür, daß die Cyanidbindung nicht nur an der Elektrodenoberfläche, sondern in der gesamten Polymerschicht stattfindet.

Weiterhin wurde die Möglichkeit der Cyanid-Detektion in wäßriger Phase untersucht. Hierzu wurde eine poly-**31**-Elektrode in sauerstofffreiem Phosphatpuffer (pH = 7) vermessen (vgl. Abb. 26). Bei der Messung im Potentialbereich zwischen 0 V bis -1.2 V ist kein Peakssystem zu erkennen. Durch die Zugabe von Cyanid entsteht ein reversibles Peakssystem bei $E_{1/2} = -0.54$ V, das mit jedem Scan ansteigt. Es ist anzunehmen, daß dieses Peakssystem dem Fe(III/II)-Redoxpaar mit Cyanid als Ligandem entspricht.

Die aufgeführten Ergebnisse stellen die Möglichkeiten der modifizierten Elektroden zur Cyanid-Detektion sowohl in organischer als auch in wäßriger Phase dar. Weiterführende Untersuchungen müssen zum Ziel haben, Nachweisgrenzen zu bestimmen und quantitative Messungen durchzuführen.

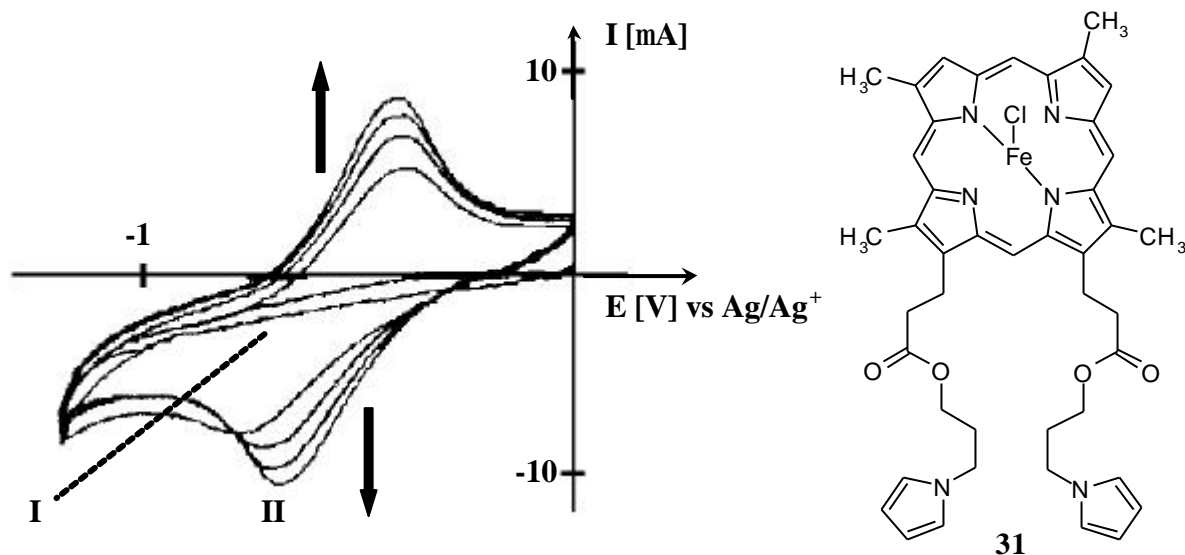


Abb. 26: Cyclovoltammogramme einer poly-**31**-Elektrode, $\Gamma_{31} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$, Phosphatpuffer (pH = 7), $\nu = 100 \text{ mV/s}$, **I**: ohne Cyanid, **II**: mit 5 mM Cyanid.

5.8.5 Immobilisierung auf Goldoberflächen

Das Nickel-Porphyrin **57** wurde aus ca. 10^{-5} M „Coating“-Lösungen auf einer Goldoberfläche immobilisiert. Anschließend wurde die Oberfläche mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Hierdurch konnte die Immobilisierung des Porphyrins bestätigt werden. Der Schwefel liegt zum größten Teil als Thiolat vor; der Anteil an Sulfonat ist sehr viel kleiner als 20 %. Ferner konnte das Ni/N-Verhältnis von 1/6 bestätigt werden, wobei das Nickel komplexchemisch gebunden ist. Weiterhin wurde eine große Menge an Iodid detektiert, dessen Herkunft noch geklärt werden muß.

Weiterführende Messungen müssen zum Ziel haben die elektrochemische Stabilität der modifizierten Oberfläche bzw. die Oberflächenkonzentration des Porphyrins zu bestimmen.

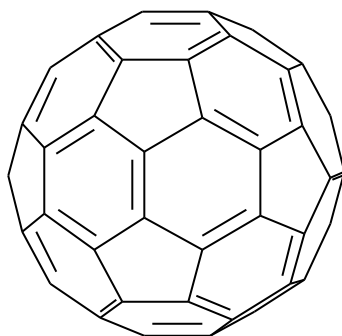
6 PORPHYRIN-FULLEREN-DYADEN

6.1 Einleitung

Für den synthetisch arbeitenden Chemiker war elementarer Kohlenstoff lange Zeit relativ uninteressant. Dies änderte sich schlagartig als im Jahre 1985 *H. W. Kroto, R. E. Smalley und R. F. Curl* das C_{60} als Kohlenstoffcluster bei ihren massenspektrometrischen Untersuchungen identifizierten.^[48] Allerdings wurden bereits im Jahr 1984 bei der Laserverdampfung von Graphit Kohlenstoffcluster C_n mit $n = 30-190$ gefunden,^[49] und schon im Jahre 1970 erstmals die Struktur von C_{60} mit der I_h -Symmetrie beschrieben.^[50]

Es dauerte aber noch fünf weitere Jahre, bis durch die Arbeiten von *Krättschmer und Huffman* eine Methode gefunden wurde, um Fullerene in größeren Mengen herzustellen.^[51] Hierbei wird Graphit in einer Heliumatmosphäre im Lichtbogen verdampft und wieder abgekühlt.

Das Bauprinzip der Fullerene ergibt sich aus dem Euler'schen Theorem, welches besagt, daß man zum Schließen eines sphärischen Netzwerkes aus Sechsecken 12 Fünfecke benötigt. Jedes Fulleren besitzt $2(10+M)$ Kohlenstoffatome, was 12 Fünfecken und M Sechsecken entspricht. Allerdings ist erst C_{60} ($M=20$) ein stabiles Fulleren, weil erst hier die sogenannte „Fünfeckregel“ erfüllt ist, die besagt, daß direkt benachbarte Fünfringe zu einer Destabilisierung führen.



90

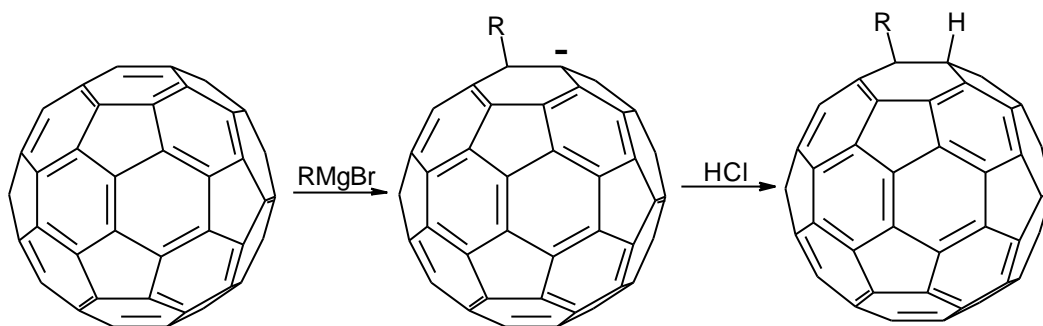
Abb. 27: Struktur von C_{60} .

6.2 Reaktivität der Fullerene^[9,51]

Die Fullerene stellen relativ elektronegative Systeme dar. Ferner gibt es zwei unterschiedliche Bindungsarten zwischen den Kohlenstoffatomen. Zum einen die Bindungen zwischen Fünf- und Sechsringen (5-6-Bindungen) und zum anderen die Bindungen zwischen zwei Sechsringen (6-6-Bindungen). Berechnungen und auch Strukturdaten zeigen, daß die 5-6-Bindungen in C_{60} länger sind als die 6-6-Bindungen, die größeren Doppelbindungscharakter besitzen. Aus diesem Grund kann man C_{60} auch als ein elektronenarmes Polyolefin auffassen, mit dem entsprechende Reaktionen durchgeführt werden können.

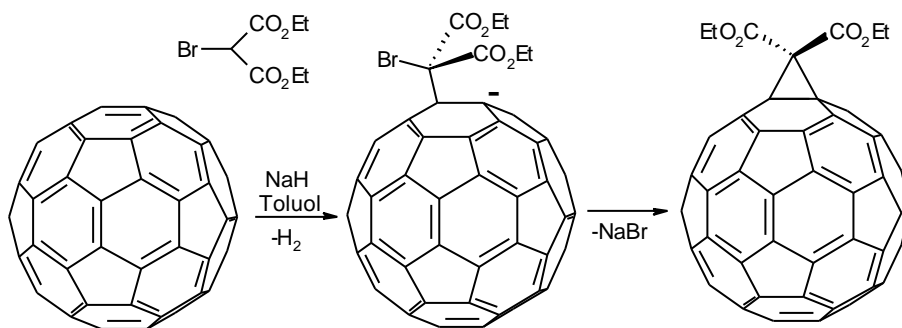
6.2.1 Nucleophile Additionen^[51,52]

C_{60} reagiert mit Organolithium-Verbindungen ebenso wie mit Grignard-Verbindungen zu den primären Intermediaten $R_nC_{60}^{n-}$. Diese können z.B. mit Salzsäure „gequencht“ werden und führen dann zu den Hydrofulleren-Derivaten vom Typ $C_{60}H_nR_n$. Man erhält bei diesen Additionen grundsätzlich die thermodynamisch stabileren 1,2-Additionsprodukte. Die intermediär auftretenden 1,4-Verbindungen, welche besonders bei sterisch anspruchsvollen Resten R entstehen können, isomerisieren anschließend zu den 1,2-Verbindungen.



Schema 24: Addition von Grignard-Verbindungen an C_{60} .

Eine in der Literatur häufig beschriebene Methode zur Modifizierung von Fullerenen ist die Cyclopropanierung, die nach ihrem Entdecker auch *Bingel-Reaktion* genannt wird.^[53] Hierbei wird auch ein Kohlenstoffnucleophil an C_{60} addiert, welches aber zusätzlich noch eine Abgangsgruppe enthält. Als Kohlenstoffnucleophile können α -Halogenmalonester aber auch andere α -Halogen-Carbonylverbindungen wie z.B. Methyl-2-chlor-acetylacetat oder Bromacetophenon eingesetzt werden. In Gegenwart einer Base, wie NaH oder auch DBU¹, wird in einem ersten Schritt die Carbonylverbindung an der CH-aziden Position deprotoniert. Das entstandene Kohlenstoffnucleophil greift dann das Fulleren an. Das dabei entstehende Fullerenanion kann dann in einer S_Ni -Reaktion am Halogen-Kohlenstoffatom angreifen und den Cyclopropanring bilden. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bingel-Reaktion immer an den 6-6-Bindungen stattfindet und daß immer die Norcaradienstruktur und nicht ein Methanoannulen gebildet wird.^[53]



Schema 25: Mechanismus der Bingel-Reaktion.

¹ 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

In neueren Arbeiten^[54] werden die α -Halogen-Carbonylverbindungen fast ausschließlich *in-situ* erzeugt. Hierbei wird zunächst die Carbonylverbindung zusammen mit dem Fulleren und Iod gelöst. Durch die Zugabe von DBU kann die Carbonylverbindung deprotoniert werden und das Iod in einer elektrophilen Reaktion angreifen. So erhält man *in-situ* eine α -Halogen-Carbonylverbindung, die dann wie oben beschrieben weiterreagieren kann.

Wie schon bei den Grignard-Verbindungen ist auch bei der *Bingel-Reaktion* und bei den im folgenden beschriebenen Cycloadditionen eine Mehrfachfunktionalisierung möglich. Die Bisfunktionalisierung z.B. mit Diethylmalonat an C_{60} ergibt acht theoretisch mögliche Konstitutionsisomere, die in der folgenden Abbildung aufgeführt sind.

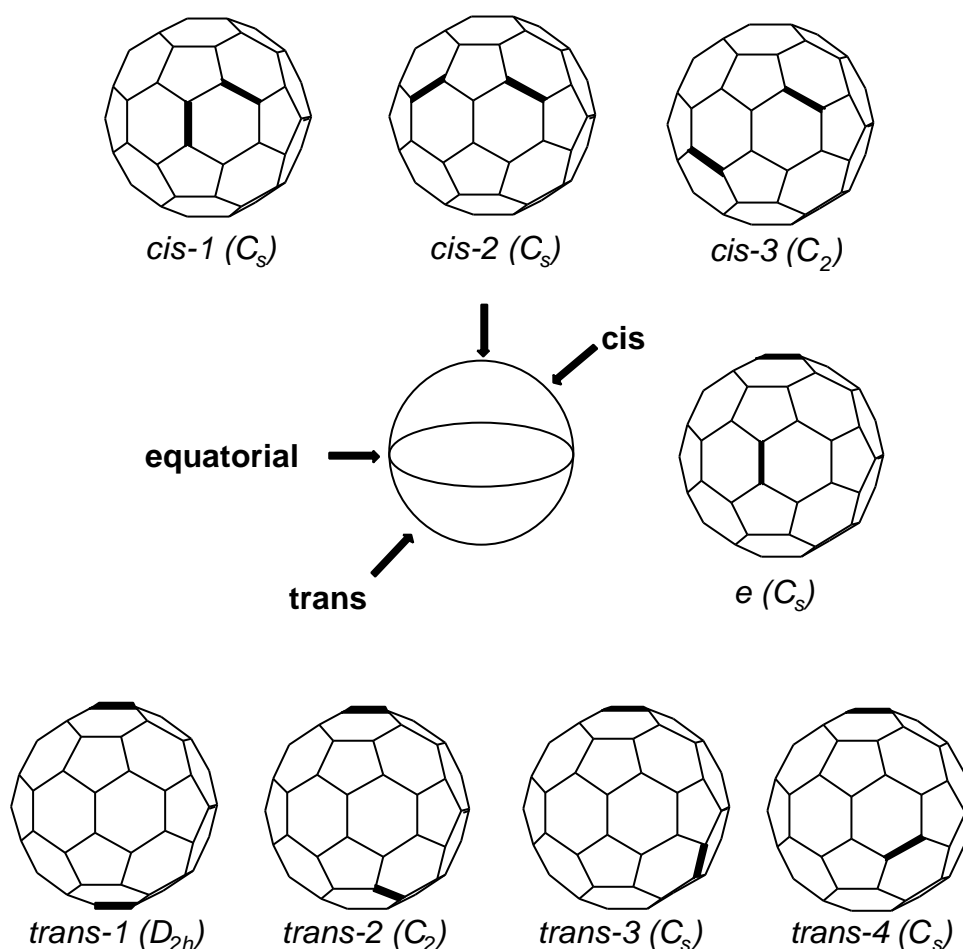


Abb. 28: Substitutionsmuster an C_{60} und Symmetrie der Isomere.¹

Eine Dreifachfunktionalisierung führt schon zu 46 möglichen Isomeren. Diese Mehrfachfunktionalisierungen werden mit Hilfe einer speziellen Nomenklatur charakterisiert. So werden Zweitadditionen in der selben Hemisphäre mit *cis*, solche am Äquator mit *e* und solche in der anderen Hemisphäre mit *trans* gekennzeichnet. Allerdings wird eine *cis-1*-Addition so gut wie nie beobachtet, wohingegen die *e*- und die *trans-3*-Additionen mit Abstand am häufigsten sind.^[51]

¹ Die Symmetrie hat nur Gültigkeit bei gleichen und symmetrischen Substituenten.

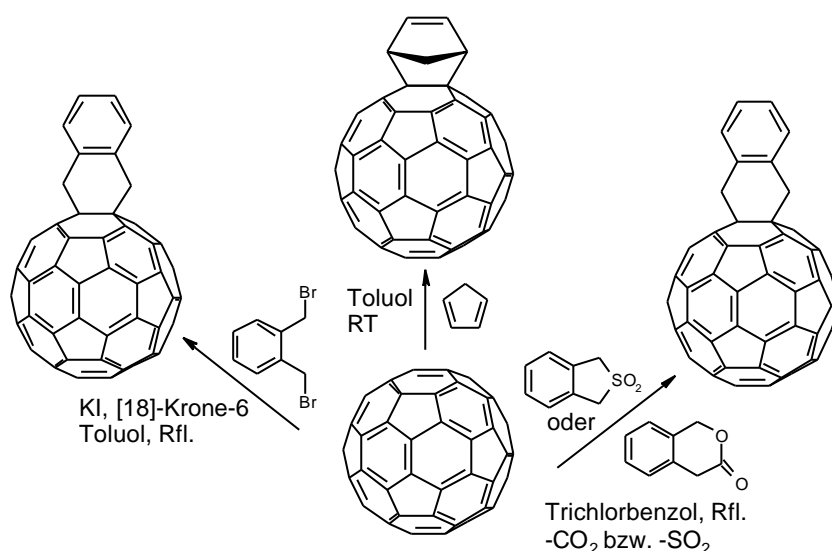
Die anellierte Cyclopropanringe sind sehr stabil und können weder thermisch noch durch chemische Methoden entfernt werden. Allerdings ist es möglich durch elektrochemische Methoden den Cyclopropanring in einer Retro-Bingel-Reaktion zu entfernen.^[55] Hierbei wird durch potentiostatische Elektrolyse bei ca. -1.5 V (gegen SCE)¹ zum einen das Fullerene zum Dianion reduziert und gleichzeitig der Cyclopropanring abgespalten, wobei diese Reaktion auch auf Mehrfachaddukte und höhere Fullerene anwendbar ist.

6.2.2 Cycloadditionen^[51,52]

Die 6-6-Bindungen in C₆₀ reagieren als En-Komponente, Dienophil oder Dipolarophil in diversen Cycloadditionen wie Diels-Alder-Reaktionen, 3+2-, 2+2- und 2+1-Cycloadditionen. Somit repräsentieren die Cycloadditionen an Fullerene eine hervorragende Methode zur Funktionalisierung dieser Moleküle.

6.2.2.1 [4+2]-Cycloadditionen

Eine oft genutzte Funktionalisierung ist die Diels-Alder-Reaktion. Hier reagiert das Fullerene als Dienophil mit einer Vielzahl von Dienkomponenten. Neben den klassischen Dienkomponenten findet auch häufig die *in-situ*-Generierung von *ortho*-Chinodimethanen als Dienkomponenten Anwendung.^[56]



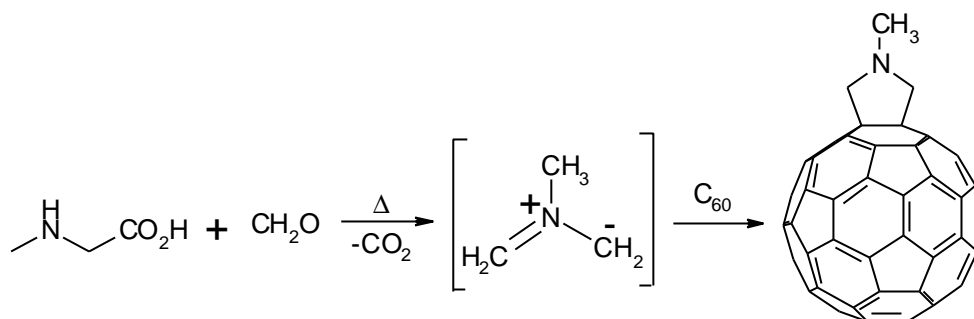
Schema 26: Verschiedene Möglichkeiten der Diels-Alder-Reaktion mit C₆₀.

6.2.2.2 [3+2]-Cycloadditionen^[51,52]

Die Reaktion von C₆₀ mit Diazoverbindungen wie Diazomethanen, Diazoacetaten oder Diazoamiden führt zu Methanofullerenen. Diese Reaktionen wurden intensiv von *Wudl et al.*

¹ SCE: gesättigte Kalomelektrode.

untersucht.^[52] Einen weiteren Reaktionsweg eröffnen die Azomethin-Ylide.^[57] Diese Verbindungen werden *in-situ* aus einer α -Amino-Carbonsäure und einem Aldehyd erzeugt.



Schema 27: Mechanismus der Azomethin-Ylid-Addition.

Die Azomethin-Ylid-Additionen bieten den Vorteil, daß eine Vielzahl von funktionellen Gruppen im Molekül toleriert wird und daß eine Vielzahl von Amino-Carbonsäuren und Aldehyden eingesetzt werden kann.

6.3 Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Fullerene

Die physikalischen Eigenschaften der Fullerene wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper überwiegend an C_{60} und C_{70} bestimmt, da diese Fullerene bei der Herstellung von der Menge her am häufigsten gebildet werden. Unter anderem wurde die Bildungsenthalpie von C_{60} bestimmt.^[51] Sie liegt bei 42.51 kJ/mol pro C-Atom; damit stellen die Fullerene die instabilste Kohlenstoffmodifikation dar.¹

Ein großes Problem in der Fullerenchemie ist häufig die schlechte Löslichkeit der Fullerene und ihrer Derivate in gängigen organischen Lösungsmitteln.^[51] So sind Fullerene in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder auch THF praktisch unlöslich. Wenig bessere Lösungseigenschaften für Fullerene haben die Alkane, wobei die Löslichkeit mit der Kettenlänge steigt. Aber erst beim Wechsel zu aromatischen Lösungsmitteln erreicht man Löslichkeiten für Fullerene von > 1 mg/ml. So hat man Löslichkeiten von 2.8 mg/ml für Toluol und von 27 mg/ml für 1,2-Dichlorbenzol ermittelt.

Aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems zeigt das UV/Vis-Spektrum^[58] von C_{60} einige starke Absorptionen im Bereich von 190 bis 410 nm. Hierbei handelt es sich um erlaubte Übergänge. Ferner gibt es im sichtbaren Bereich des Spektrums noch einige sehr intensitätsschwache, verbotene Übergänge. Diese Übergänge sind allerdings für die violette Farbe des C_{60} in Lösung verantwortlich.

Aufgrund der Ikosaeder-Struktur des C_{60} sollte das ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal aufweisen, was auch experimentell bestätigt werden konnte (Signallage bei 143 ppm).^[58] Das

¹ Die Bildungsenthalpie von Graphit liegt bei 0 kJ/mol und die von Diamant bei 1.67 kJ/mol.

C_{70} hat aufgrund seiner D_{5h} -Symmetrie fünf NMR-Signale, die die fünf verschiedenen chemischen Umgebungen widerspiegeln.^[58]

Das IR-Spektrum von C_{60} zeigt nur vier Banden, die im Bereich von 1500 bis 500 cm^{-1} liegen.^[51] Diese Tatsache ist insofern von Bedeutung, als daß die Entdeckung von C_{60} auf der Detektion dieser Banden beruht.^[59]

Theoretische Berechnungen^[60] an C_{60} zeigten neben einem sechsfach entarteten HOMO ein dreifach entartetes LUMO, welches energetisch vergleichsweise tief liegt. Durch Cyclovoltammetrie konnten alle möglichen Reduktionen bis zum Hexaanion¹ realisiert werden.^[61] Hierbei konnte auch gezeigt werden, daß die Reduktionen reversibel verlaufen und daß die erzeugten Anionen mehrere Tage in Lösung stabil sind.

6.4 Donor-Fulleren-Dyaden

Aufgrund ihrer interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften und besonders wegen ihrer Elektronenakzeptorfähigkeit, wurden die Fullerene für die Synthese einer Vielzahl von Donor-Akzeptor-Verbindungen genutzt. Mit solchen Verbindungen als Modellsystemen können zum Beispiel die Vorgänge bei der Ladungstrennung im photosynthetischen Reaktionszentrum^[1,62] simuliert werden. Die Fullerene haben gegenüber den in solchen Modellsystemen häufig verwendeten Chinon-Akzeptoren^[63] den Vorteil, daß sie bis zu sechs Elektronen aufnehmen können und daß ihre Reorganisationsenergie sehr klein ist, was nach der *Marcus-Theorie*^[64] dazu führt, daß die Ladungstrennung beschleunigt und die Ladungsrekombination verlangsamt wird.

Als Elektronendonoren wurden sehr häufig Porphyrine eingesetzt. In neueren Arbeiten wurde auch versucht die in natürlichen Photosystemen vorkommenden Chlorine als Donoren einzusetzen.^[65]

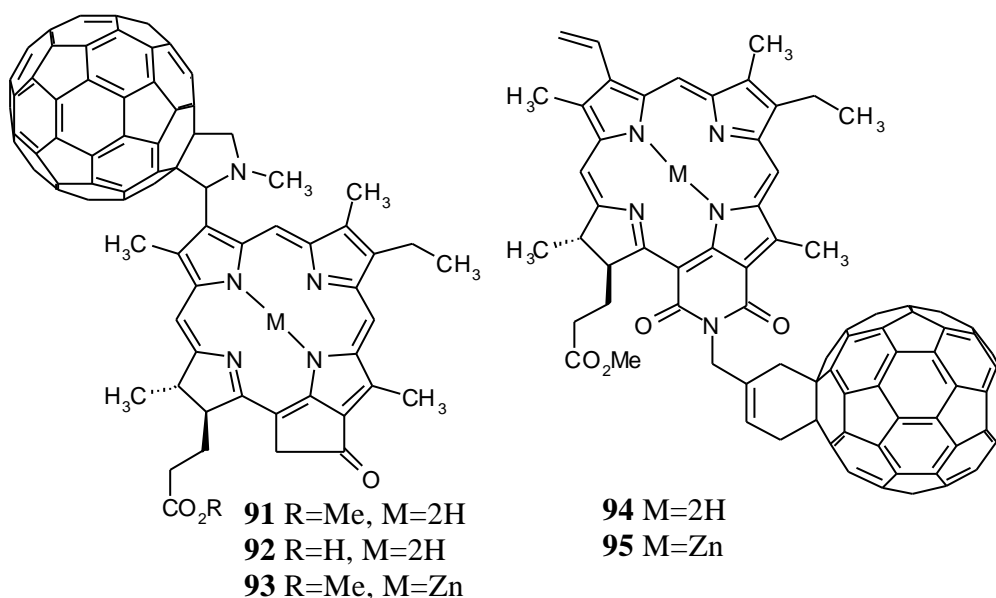


Abb. 29: Dyaden mit Chlorinen als Donor-Komponente.

¹ Die Redoxpotentiale variieren je nach Lösungsmittel und Elektrolyt, wobei das erste Reduktionspotential im allgemeinen bei ca. -0.3 V und das sechste Reduktionspotential bei ca. -3.3 V liegt (gegen SCE).

Für die Funktionalisierung des Fullerenes in solchen Dyaden sind die folgenden Reaktionen genutzt worden:

Bingel-Reaktion

3+2-Cycloadditionen

Diels-Alder-Reaktionen

Nitren-Additionen^[66]

So konnte von *Safonov, Baran und Schuster* die Dyade **94** in einer Bingel-Reaktion hergestellt werden. Durch die Zugabe von Alkalisalz-Lösungen wurde versucht, die Polyetherbrücke als eine Art Kronenether zur Komplexierung zu nutzen. Hierdurch hätte man die Möglichkeit, Porphyrin und Fulleren in räumliche Nähe zueinander zu bringen. Wie UV/Vis-Messungen zeigten, trat aber keinerlei Komplexbildung mit den zugesetzten Salzen auf. Trotz der großen Entfernung kommt es aber immer noch zu einer Wechselwirkung im angeregten Zustand, was durch die partielle Lumineszenzlöschung belegt wurde.^[67]

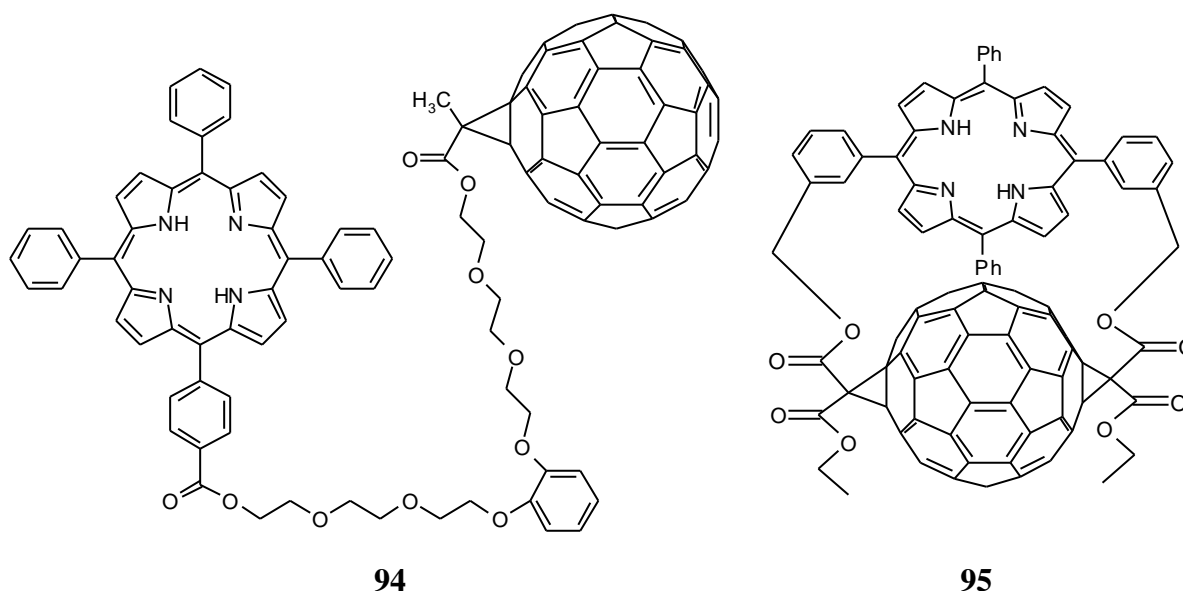


Abb. 30: Dyaden mit Porphyrin als Donor-Komponente. Herstellung durch einfache bzw. doppelte Bingel-Reaktion.

Eine wesentlich bessere Wechselwirkung sowohl im angeregten als auch im Grundzustand erreicht man, wenn man Donor und Akzeptor schon von vornherein in räumliche Nähe zueinander bringt. Dies konnte in der Dyade **95** von *Diederich et al.* durch eine Bisfunktionalisierung am Fulleren erreicht werden.^[68] Durch die Wechselwirkung im Grundzustand ergibt sich im UV/Vis-Spektrum ein bathochromer Shift sowohl der Soret- als auch der Q-Banden. Gleichzeitig beobachtet man eine fast quantitative Fluoreszenzlöschung.

Räumliche Nähe haben Donor und Akzeptor auch in den Dyaden **96** und **97**, die durch 3+2-Cycloaddition von *Boyd und Reed et al.* hergestellt wurden.^[69] Hier beobachtet man ebenfalls eine Wechselwirkung im Grundzustand und im angeregten Zustand. Allerdings ist die Wechselwirkung im Grundzustand nicht sehr stark was man an dem geringen bathochromen Shift von nur 5 nm erkennt. Ferner wurde noch die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes bestimmt. Sie lag für die Dyade **96** bei 50 ps und für **97** bei 290 ps in Benzonitril. In Toluol konnte dagegen keine Ladungstrennung beobachtet werden, sondern nur ein Energietransfer.

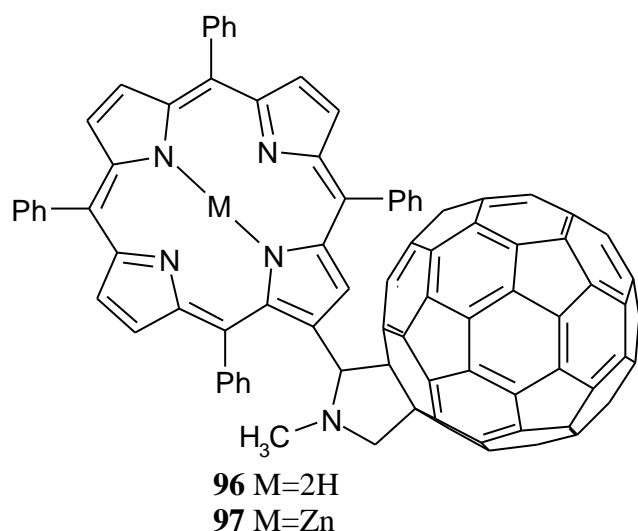


Abb. 31: Über 3+2-Cycloaddition hergestellte Porphyrin-Fulleren-Dyaden.

Eine noch längere Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes konnte in dem von *Imahori und Sakata et al.* durch eine Diels-Alder-Reaktion synthetisierten System **98** gemessen werden.^[70] Sie lag in THF bei 500 ps. Außerdem war die Ladungstrennung sechsmal schneller und die Ladungsrekombination wesentlich langsamer (1/25) als bei dem entsprechenden System mit einem Chinon als Akzeptor.

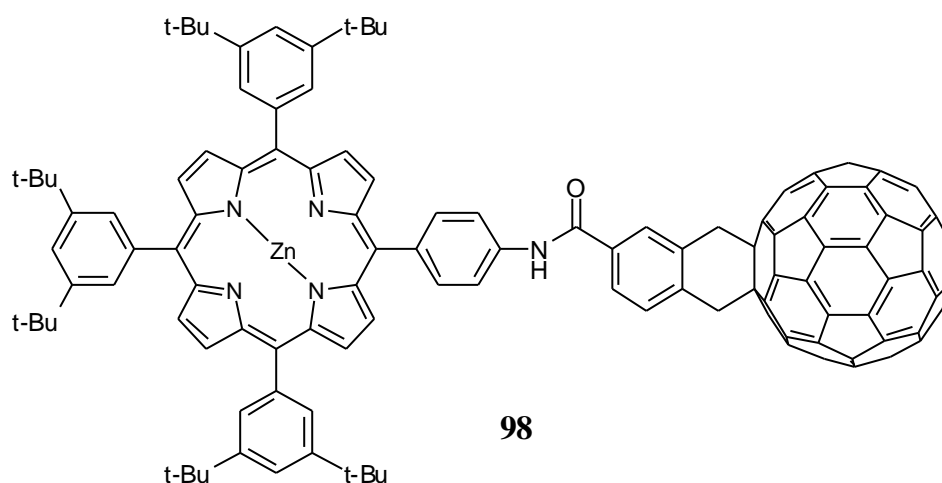


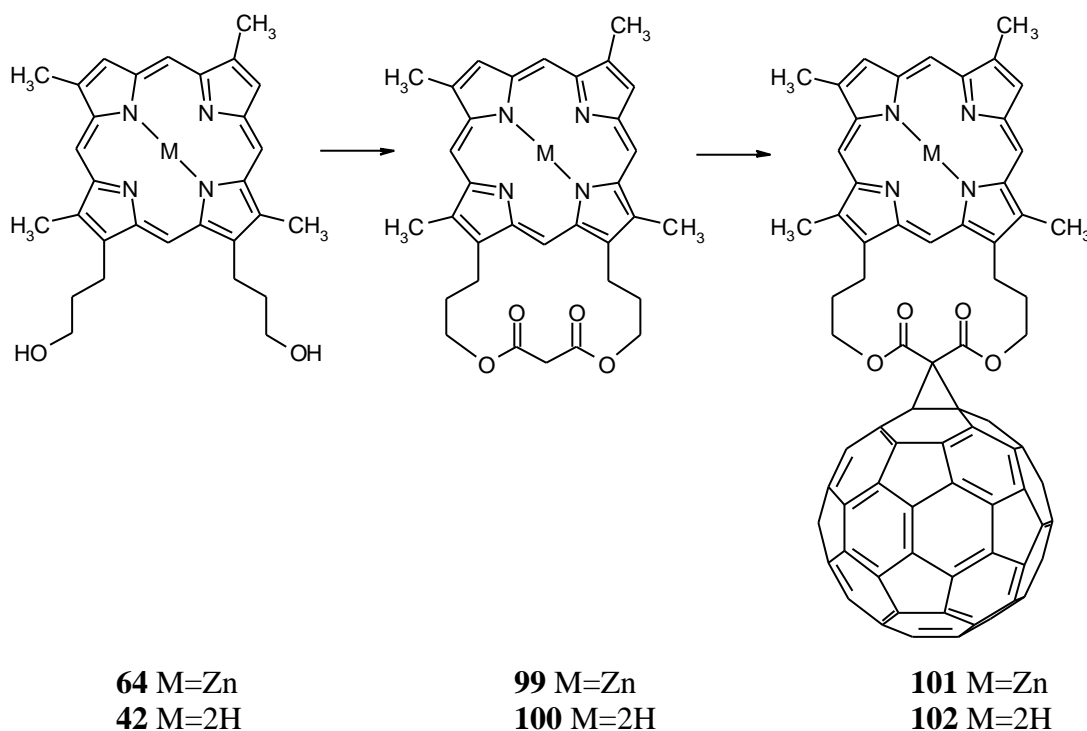
Abb. 32: Über Diels-Alder-Reaktion hergestellte Porphyrin-Fulleren-Dyade.

7 AUFGABENSTELLUNG UND SYNTHESKONZEPT

7.1 Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dyaden

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit sollte die Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dyaden sein. In solchen Dyaden^[71] kann es durch Bestrahlung mit Licht zu einem Energie- und/oder Elektronentransfer vom Porphyrindonor auf den Fullerenakzeptor kommen. Der Fullerenakzeptor hat gegenüber den häufig eingesetzten Chinonakzeptoren^[63] den Vorteil, daß er bis zu sechs Elektronen aufnehmen kann (vgl. Kapitel 6.3). Weiterhin haben solche Dyaden den Vorteil, daß man über den Fullerenteil, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, weitere funktionelle Gruppen einführen kann. Dieses könnte man dazu nutzen, um wie im Falle der in Kapitel 5 beschriebenen Porphyrine und Chlorine zu Strukturen zu kommen, die sich auf verschiedenen Elektrodenoberflächen immobilisieren lassen. Mit solchen immobilisierten Dyaden sollte sich bei Bestrahlung mit Licht ein Photostrom messen lassen. Somit hätte man ein System, mit dem sich, ähnlich wie bei der Photosynthese, die Umwandlung von Sonnenenergie in „nutzbare“ Energie realisieren lassen sollte.

Die Aufgabe bestand nun darin, einen geeigneten synthetischen Zugang zu solchen Porphyrin-Fulleren-Dyaden zu finden. Hierbei sollten die bereits auf dem Gebiet der immobilisierbaren Porphyrine und Chlorine erzielten Ergebnisse berücksichtigt werden. Unter dieser Voraussetzung wurde der folgende Syntheseweg entworfen.



Schema 28: Konzept zur Darstellung der Porphyrin-Fulleren-Dyaden **101** und **102**.

Die Synthese der Dyaden sollte über eine Bingel-Reaktion realisiert werden. Da in der Literatur häufig Malonsäureesterderivate als Edukte für die Bingel-Reaktion Verwendung finden, bot es sich an, die schon bekannten Porphyrinalkohole **64**^[41] und **42**^[31b] als Alkoholkomponente eines Malonsäureesters zu verwenden. Die Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyaden sollte ferner sowohl mit als auch ohne Zink erfolgen. Somit hätte man die Möglichkeit den Einfluß des Zentralatoms auf einen Energie- und/oder Elektronentransfer untersuchen zu können.^[68]

Hierzu müßten die Porphyrinalkohole **64** und **62** zunächst mit Malonsäure verestert werden. Dies sollte für das Porphyrin **64** mit dem bewährten System^[31a] PPA/DMAP/Triethylamin¹ möglich sein. Um die Schwierigkeiten bei der Veresterung metallfreier Porphyrine, wie **42**, mit PPA zu vermeiden,^[31a] war hier die Umsetzung mit Malonsäuredichlorid vorgesehen. Mit den Porphyrinmalonestern **99** und **100** könnten nun Bingel-Reaktionen^[53,54] an Fullerenen durchgeführt werden. Dies würde dann zu den gewünschten Porphyrin-Fulleren-Dyaden **101** und **102** führen.

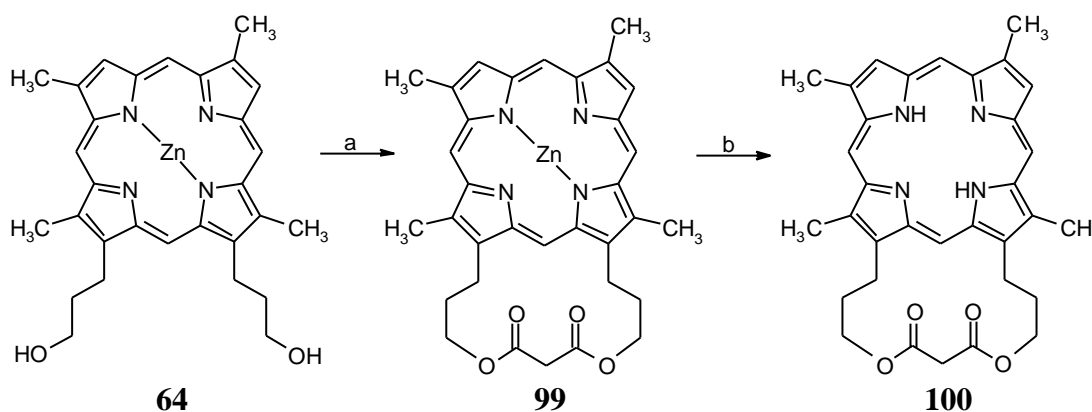
¹ PPA: Propylphosphonsäureanhydrid, DMAP: 4-(*N,N*-Dimethylamino)-pyridin.

8 DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN

8.1 Synthese der Porphyrinmalonester

Durch den in Kapitel 5.2 beschriebenen Syntheseweg für Porphyrinphosphonsäurederivate stand mit dem Zink-Porphyrin **64** ein geeignetes Edukt für die Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyaden gemäß dem Synthesepan (vgl. Kapitel 7.1) zur Verfügung.

Das Zink-Porphyrin **64** wurde mit Propylphosphonsäureanhydrid und Triethylamin in THF unter Katalyse von DMAP mit Malonsäure verestert. Obwohl die Veresterung die Bildung eines 16-gliedrigen Ringsystems erfordert, konnte der Ester **99** sehr einfach in 48 % Ausbeute erhalten werden. Wahrscheinlich begünstigt die Rigidität des Porphyrins, das Teil des Bislactons ist, die Bildung des makrocyclischen Ringsystems.



a) THF, PPA, NEt₃, DMAP, 1 Äq. Malonsäure, 0 °C, 90 Min., Chr., Krist., **99** (48 %) ; **b)** CH₂Cl₂, TFA, RT, 30 Sek., Chr., **100** (98 %).

Schema 29: Darstellung der Porphyrinmalonester **99** und **100**.

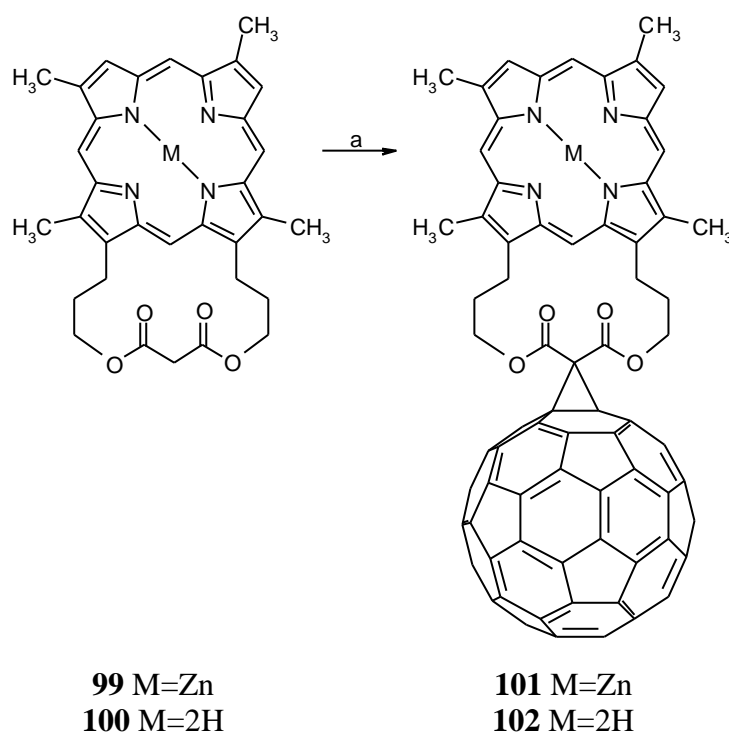
Zur Synthese des metallfreien Porphyrinmalonesters **100** wurde zuerst eine Veresterung mit Malonsäuredichlorid versucht. Der Weg über das Säurechlorid wurde gewählt, da bekannt war, daß es bei der Veresterung metallfreier Porphyrine mit PPA zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt (vgl. Kapitel 5.1).^[31a] Allerdings gelang die Veresterung mit dem Säurechlorid nicht. Aus diesem Grund wurde versucht, das Porphyrin **100** durch Dekomplexierung aus dem gut zugänglichen Porphyrinmalonester **99** zu erhalten. Die Dekomplexierung von **99** wurde zuerst mit 5 M Salzsäure (vgl. Kapitel 5.2) in einem Zweiphasen-System mit Dichlormethan versucht. Hierbei kam es aber zu einer partiellen Zersetzung des Esters und das gewünschte Produkt **100** konnte nur in 52 % Ausbeute isoliert werden. Eine wesentliche Verbesserung brachte hier der Übergang zu Trifluoressigsäure zur Dekomplexierung. Der Metallausbau erfolgte unmittelbar nach Zugabe der Säure und ist sehr

gut an einem Farbumschlag von rot nach violett zu erkennen. Unter diesen Bedingungen konnte der metallfreie Porphyrinmalonester **100** in 98 % Ausbeute erhalten werden.¹

8.2 Verknüpfung der Malonester mit C₆₀ durch Bingel-Reaktion

Mit den Malonestern **99** und **100** standen nun zwei Verbindungen zur Verfügung, die für die Bingel-Reaktion geeignet sein sollten. Die Umsetzungen wurden nach einer modifizierten Variante^[54c] der ursprünglichen Bingel-Reaktion^[53] durchgeführt. Hierbei werden die benötigten α -Halogen-Carbonylverbindungen durch *in-situ*-Halogenierung^[54] erzeugt (vgl. Kapitel 6.2.1).

Für die Bingel-Reaktion wurde zuerst das Porphyrin **99** in Toluol gelöst und anschließend mit je einem Äquivalent C₆₀ und Iod versetzt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Fulleren ging hierbei nicht alles C₆₀ in Lösung. Die Reaktion wurde durch Zugabe von vier Äquivalenten DBU „gestartet“ und man konnte die Porphyrin-Fulleren-Dyade **101** in 34 % Ausbeute erhalten.



a) Toluol, 1 Äq. C₆₀, 1 Äq. I₂, 4 Äq. DBU, RT (**99** 2h, **100** 4h), Chr., **100** (34 %), **101** (38 %).

Schema 30: Darstellung der Porphyrin-Fulleren-Dyaden **100** und **101**.

Bei dieser Reaktionsführung ist es außerdem möglich, nicht umgesetztes C₆₀ und das porphinoide Edukt zu reisolieren. Ferner ist die auf den ersten Blick recht gering erscheinende Ausbeute von 34 % verglichen mit anderen Bingel-Reaktionen, wie z.B. dem sehr einfachen

¹ Interessanterweise hat das metallfreie Porphyrin **100** gegenüber dem metallierten Porphyrin **99** einen größeren R_F-Wert bei gegebenen DC-Bedingungen.

System Diethylmalonat mit C_{60} (Ausbeute: 45 %), noch als relativ hoch anzusehen. Um dennoch eine Optimierung zu erreichen wurde versucht, die Reaktion in 1,2-Dichlorbenzol durchzuführen. Aufgrund der besseren Löslichkeit von C_{60} in 1,2-Dichlorbenzol sollten sich auf diesem Wege mögliche Probleme bei der heterogenen Reaktion in Toluol beseitigen lassen. Wie erwartet ließen sich alle Reaktionskomponenten problemlos lösen. Bei der Zugabe von DBU fand allerdings ein zuvor nicht beobachteter Farbumschlag von tiefviolett nach braun statt. Aus dieser Reaktionslösung ließen sich weder C_{60} noch das porphinoide Edukt noch das gewünschte Produkt isolieren. Für die Synthese der metallfreien Porphyrin-Fulleren-Dyade **102** wurden deshalb die bewährten Reaktionsbedingungen mit Toluol als Lösungsmittel verwendet. Hierbei konnte die Dyade **102** in 38 % Ausbeute erhalten werden. Ein Vergleich der Löslichkeitseigenschaften zeigt, daß die metallfreie Dyade **102** wesentlich schwerer löslich ist als die metallierte, was z.B. dazu führt, daß es schon in den gesammelten Fraktionen bei der Chromatographie zu einer Kristallisation kommt, die vermutlich auf eine Adduktbildung zwischen dem Porphyrin- und dem Fullereanteil zurückzuführen ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde von *Aida et al.* gemacht.^[72] Sie nutzten diesen Effekt gezielt aus um C_{60} -Moleküle mit einem Zink-Porphyrindimer als Einschlußverbindungen einzufangen.

8.3 Spektroskopische Eigenschaften der Porphyrin-Fulleren-Dyaden

Um die Effektivität des Energie- und/oder Elektronentransfers vom Porphyrindonor auf den Fullerenakzeptor zu untersuchen, wurden von den Porphyrin-Fulleren-Dyaden Lumineszenzspektren und UV/Vis-Spektren aufgenommen. An dem UV/Vis-Spektrum der Dyade **101** erkennt man, daß es sich um eine Superposition von Fulleren- und Porphyrinspektrum handelt. Das deutet darauf hin, daß es im Grundzustand keine Wechselwirkungen zwischen Porphyrin und Fulleren gibt.

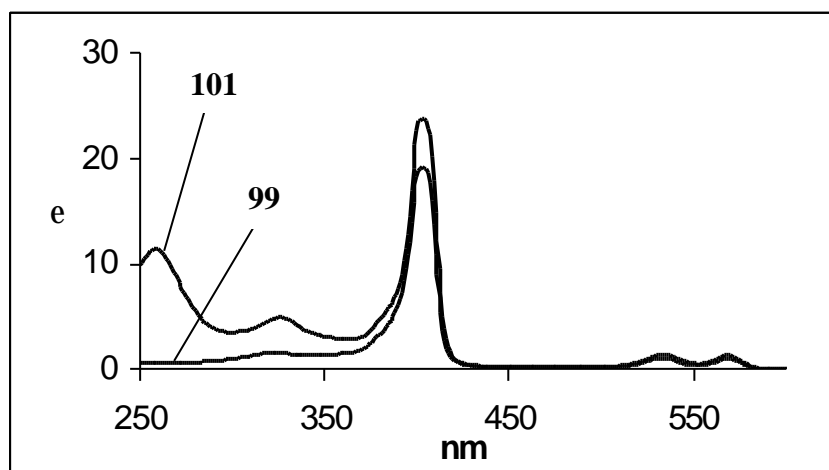


Abb. 33: UV/Vis-Spektren der Dyade **101** und des Porphyrinmalonesters **99**.¹

¹ ϵ in [$10^5 \cdot \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$], ca. 10^{-5} M Lösungen in CHCl_3 .

Die gemessenen Lumineszenzspektren zeigen hingegen eine starke Lumineszenzlöschung bei den Dyaden,^[73] wobei diese Löschung konzentrationsunabhängig ist. Dies deutet auf einen intramolekularen Energie- oder Elektronentransfer hin.

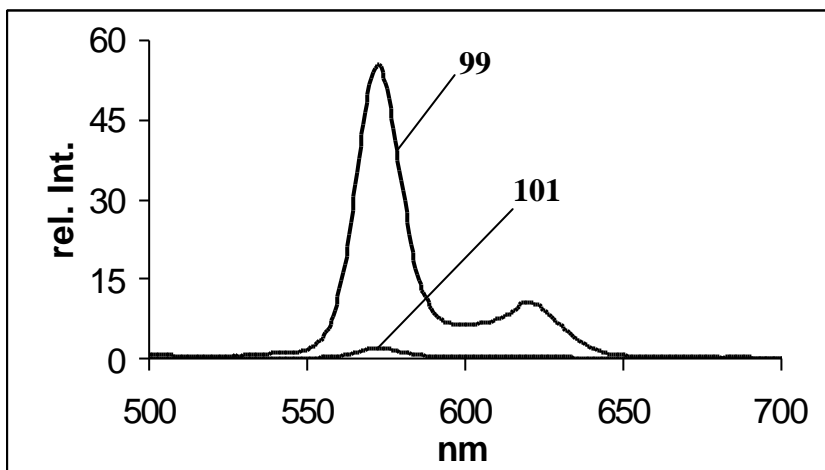


Abb. 34: Lumineszenzspektren der Dyade **101** und des Porphyrinmalonesters **99**.¹

Für weiterführende photophysikalische Messungen wurde die Dyade **101** in der Arbeitsgruppe von S. Smirnov, New Mexico State University, untersucht.

Erste Experimente zeigen, daß es nach der Anregung des Porphyrinchromophors mit einem Laser² zur Bildung des ersten angeregten Singulett-Zustandes kommt. Durch einen Energietransfer zum Fullerenakzeptor bildet sich daraufhin dessen angeregter Singulett-zustand.

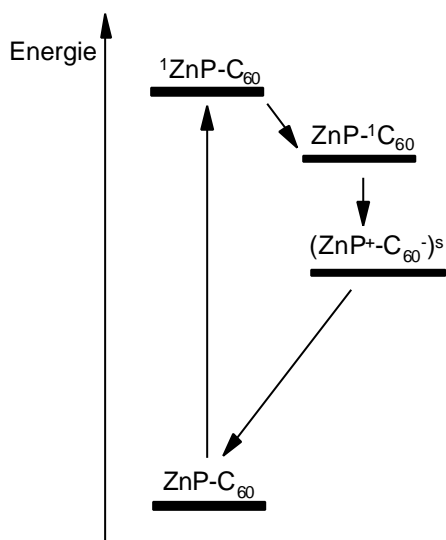


Abb. 35: Mögliche Übergänge bei der Anregung der Dyade **101**.

¹ Messungen in CHCl_3 , Konzentration von **99** ca. 10^{-5} M und von **101** ca. 10^{-7} M. Die Anregung erfolgte jeweils bei der Soret-Bande.

² Die Anregung erfolgte bei Raumtemperatur bei den Q-Banden des Porphyrins (532 und 559 nm). Eine Beschreibung des apparativen Aufbaus findet man in Lit. [74].

Im folgenden kann es dann zur Übertragung eines Elektrons vom Porphyrindonor auf den Fullerenakzeptor und somit zur Ausbildung des ladungstrennten Zustandes kommen.¹

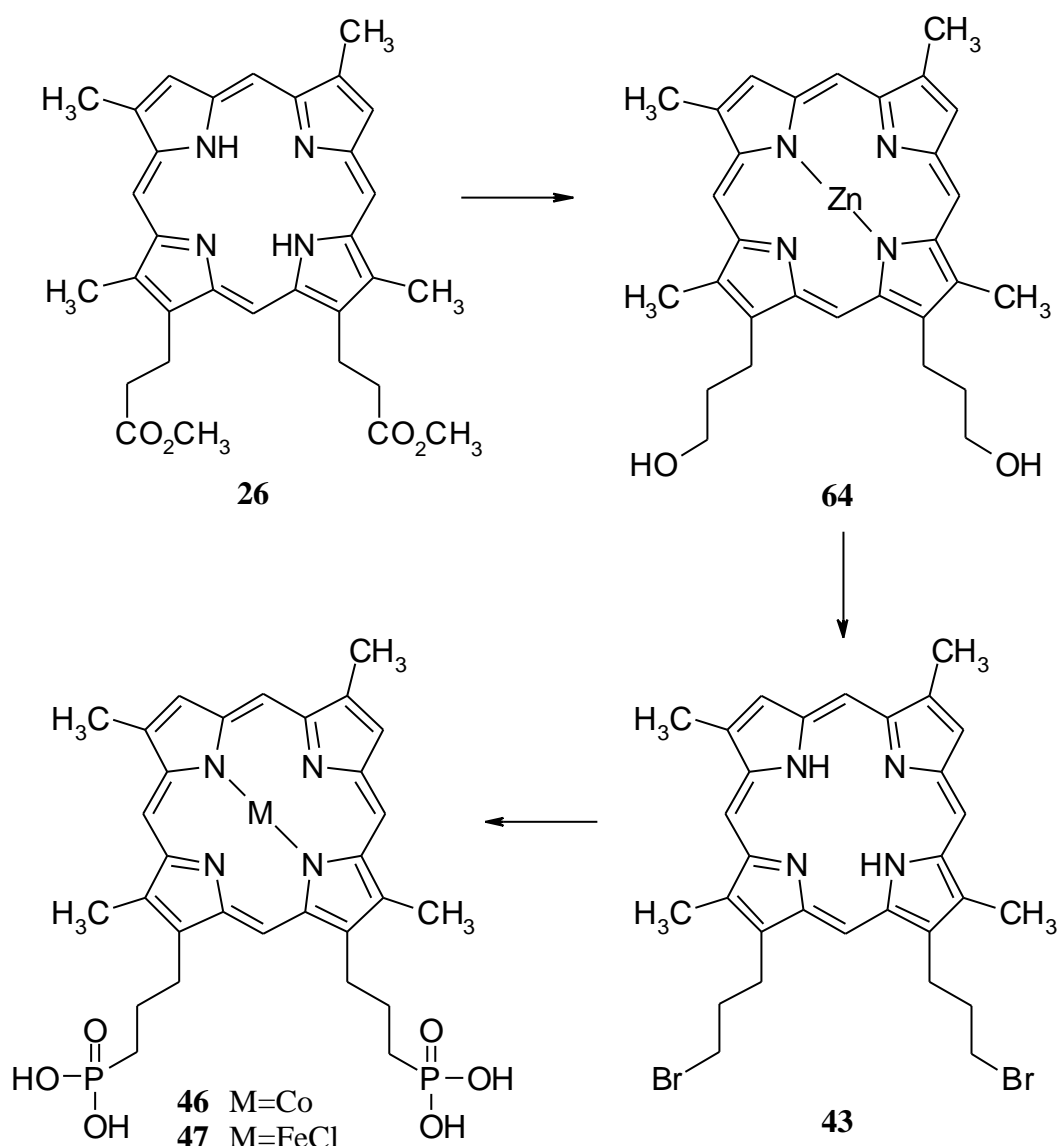
Für die Berechnungen wurde die Annahme gemacht, daß das Molekül im Grundzustand kein Dipolmoment besitzt und daß durch die Anregung ein Dipolmoment (μ_s) entsteht, welches unmittelbar nach der Anregung gebildet wird. Durch das anliegende elektrische Feld werden die gebildeten Dipole ausgerichtet. Die Zeit, bis sich die Dipole ausgerichtet haben (Rotationszeit τ_r) wurde für Toluol zu 1.1 ± 0.2 ns bestimmt. Außerdem konnte die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes in Toluol zu 5.2 ± 0.5 ns bestimmt werden (bei einer Quantenausbeute für die Ladungstrennung von $\Phi > 95$ %). Weiterhin wurde das Dipolmoment μ_s zu 75 ± 4 D bestimmt, was einem Abstand der Ladungen von 15.6 ± 0.8 Å entspricht.

¹ Grundsätzlich ist hier, wie auch in den vorherigen Schritten, durch Inter System Crossing die Bildung der entsprechenden Triplett-Zustände möglich. Diese Unterscheidung ist Gegenstand weiterführender Messungen.

9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

9.1 Synthese immobilisierbarer Porphyrine

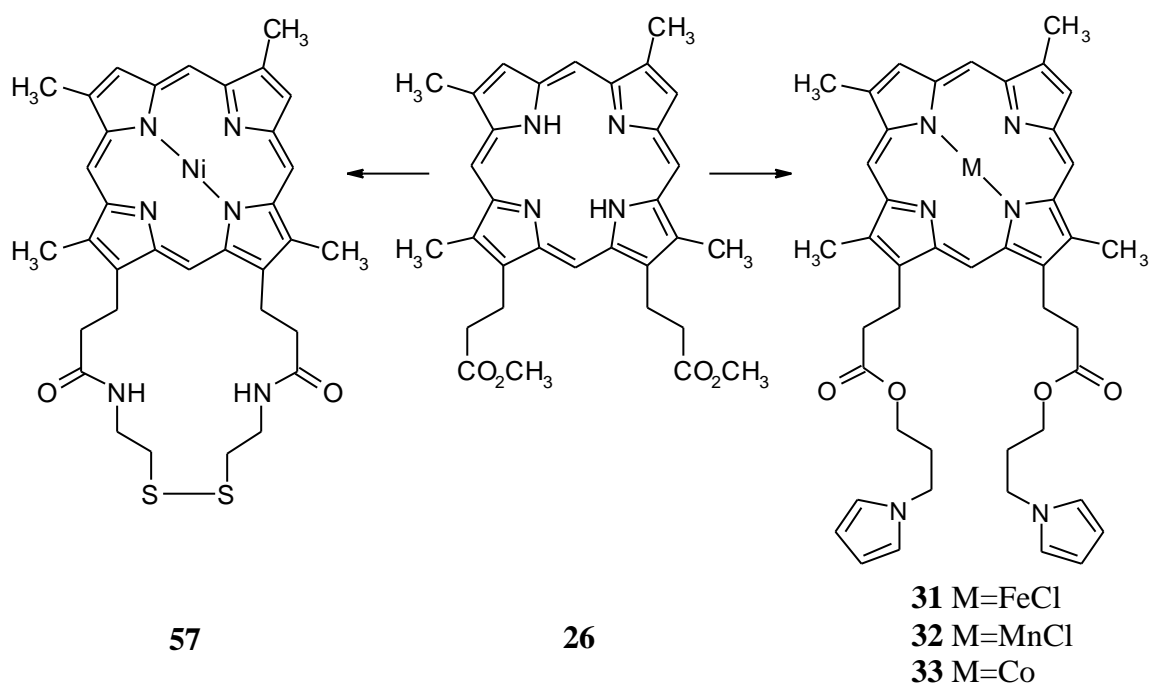
Ausgehend von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) konnten drei verschiedene Zugänge zu immobilisierbaren Porphyrinen erarbeitet werden. Zum einen konnten die Porphyrinphosphonsäuren **46** und **47** in 27.8 % (Co) bzw. 25.4 % (Fe) Gesamtausbeute¹ erhalten werden. Gegenüber früheren Versuchen^[31a] gelang auch die direkte Überführung des Zink-Porphyrinalkohols **64** in das metallfreie Porphyrinbromid **43**. Mit **43** hat man eine ideale Vorstufe zur Synthese weiterer Metalloporphyrinphosphonate in der Hand. Ferner wurde **46** mit Erfolg auf Titandioxidelektroden immobilisiert. Die modifizierten Elektroden konnten als Sensor für 1,2-Dibromethan eingesetzt werden.



Schema 31: Synthese der Porphyrinphosphonate.

¹ Die Gesamtausbeuten beziehen sich auf Deuteroporphyrin-IX-dimethylester.

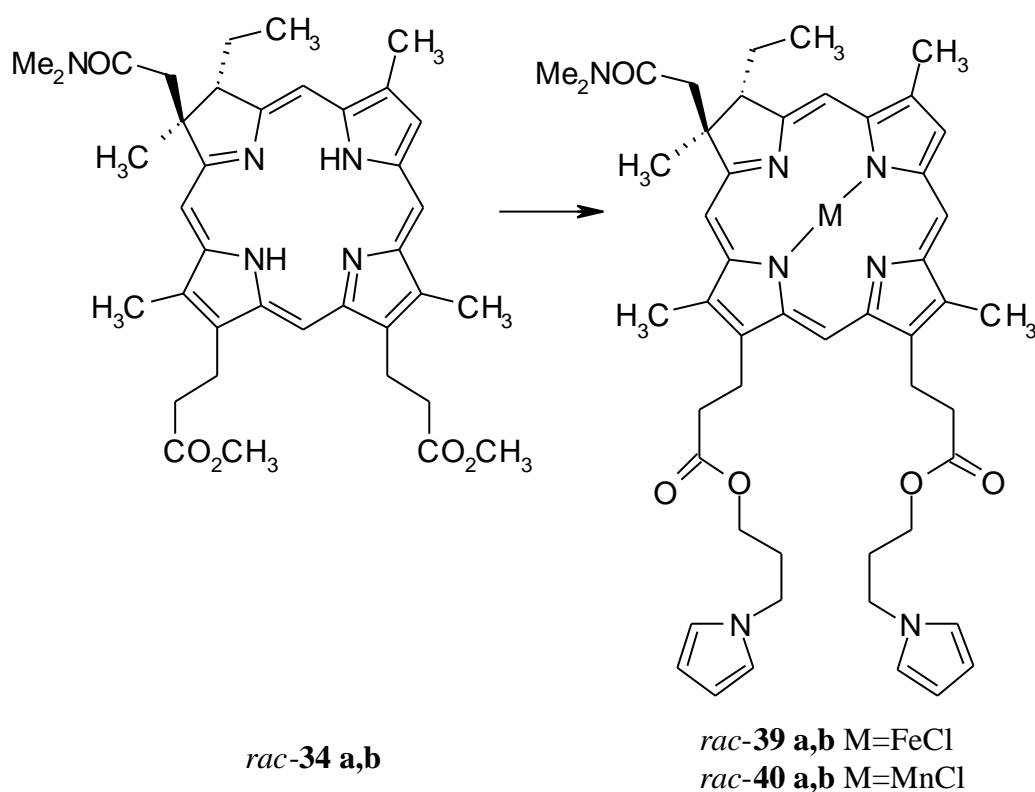
Desweiteren wurden die elektropolymerisierbaren Porphyrinpyrrolester **31**, **32** und **33** in 56.4 % (Fe), 53.4 % (Mn) bzw. 52.3 % (Co) Gesamtausbeute erhalten. Die Porphyrinpyrrolester **31** und **32** konnten erfolgreich zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen eingesetzt werden. Hierbei zeigte sich, daß sowohl die Polymerisationsausbeuten als auch die Stabilität der Elektroden wesentlich besser sind als bei den in der Literatur häufig beschriebenen *meso*-substituierten Porphyrinen. Mit den modifizierten Elektroden wurde die Epoxidierung von Ethylen mit molekularem Sauerstoff (mit **32**) oder auch die Detektion von Cyanid sowohl in organischer als auch in wäßriger Phase durchgeführt (mit **31**). Ferner wurde das Porphyrindisulfid **57** als Modellverbindung für an Goldoberflächen immobilisierbare porphinoide Strukturen in 37.7 % Gesamtausbeute synthetisiert und erfolgreich auf einer Goldoberfläche immobilisiert.



Schema 32: Synthese der Porphyrinpyrrolester **31**, **32**, **33** und des Porphyrindisulfids **57**.

9.2 Synthese immobilisierbarer Chlorine

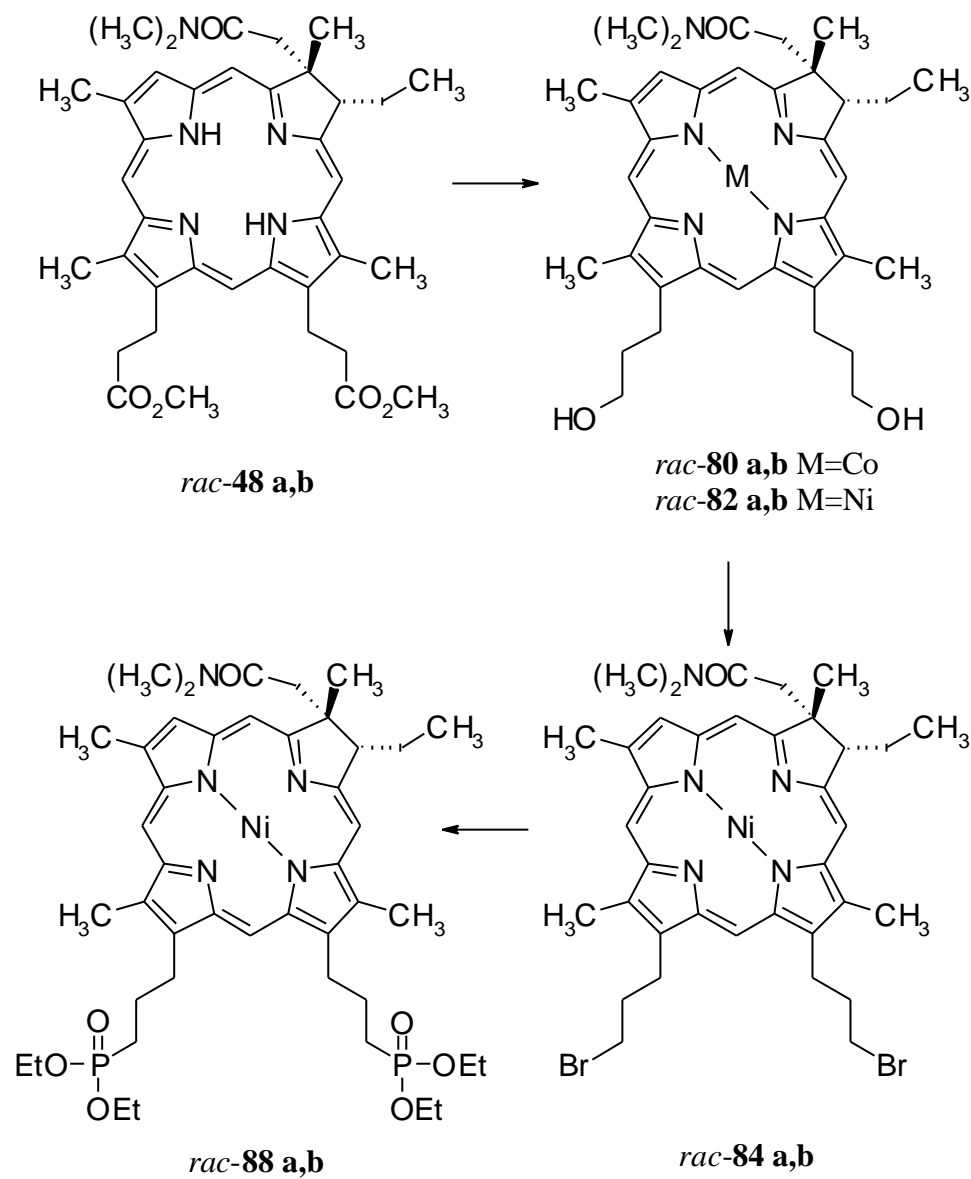
Für den partialsynthetischen Zugang zu den Chlorinen konnte auf eine in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Amidacetal-Claisen-Umlagerung zurückgegriffen werden. Im Verlauf der Synthese konnten Ausbeuten von Reaktionen und Trennungen gegenüber früheren Versuchen verbessert werden. Die Chlorine *rac-34 a,b* konnten zu den elektropolymerisierbaren Chlorinpyrrolestern *rac-39 a,b* und *rac-40 a,b* in 15.2 % (Fe) bzw. 10.5 % (Mn) Gesamtausbeute umgesetzt werden.



Schema 33: Synthese der elektropolymerisierbaren Chlorinpyrrolester.

9.3 Synthese eines Chlorinphosphonates

Ausgehend von den Chlorinen *rac-48 a,b* gelang die Synthese der Kobalt-Chlorinalkohole *rac-80 a,b* durch Metalleinbau und selektive Reduktion in 52.9 % Ausbeute. Die Überführung der Alkoholfunktion in ein Bromid konnte an den Nickel-Chlorinen *rac-81 a,b* und *rac-82 a,b* als Modellsystem ebenso erfolgreich durchgeführt werden wie die anschließende *Arbuzov-Reaktion* zu den Chlorinphosphonaten *rac-87 a,b* und *rac-88 a,b*. Damit ist ein Syntheseweg zur Darstellung von Chlorinen eröffnet, die auf Titandioxid immobilisiert werden können.

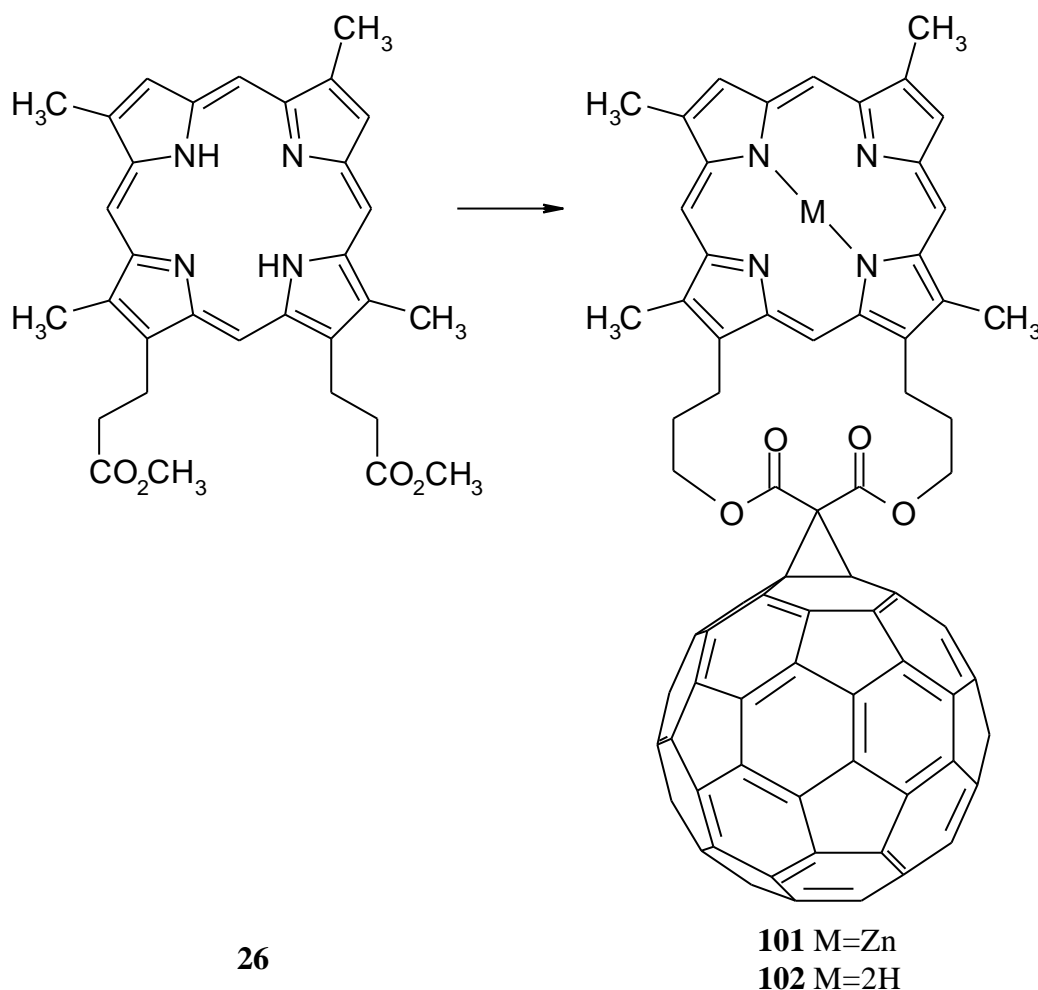


Schema 34: Synthese von Chlorinphosphonaten.¹

¹ Der Übersichtlichkeit wegen ist nur das 8-Isomer der Nickel-Chlorine aufgeführt.

9.4 Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dyaden

Die Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyaden **101** und **102** konnte ausgehend von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester in 9.4 % bzw. 10.2 % Gesamtausbeute realisiert werden. Die Dyaden zeigen eine effektive Lumineszenzlöschung. Für die Dyade **101** konnte außerdem nachgewiesen werden, daß bei elektronischer Anregung des Porphyrins mit einem Laser ein Elektronentransfer zum Fulleren stattfindet.



9.5 Ausblick

Um die Porphyrin-Fulleren-Dyaden effektiv zu nutzen, wäre es interessant über eine Zweitfunktionalisierung am Fulleren eine Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen zu erreichen. Somit könnte man den unter Bestrahlung auftretenden Photostrom abführen und letztendlich Lichtenergie in elektrische Energie umwandeln.

Für weiterführende photophysikalische Messungen könnte man durch eine Zweitfunktionalisierung am Fulleren Alkylsubstituenten mit polaren Endgruppen anbringen. Hierdurch sollte sich ein größeres Dipolmoment im Grundzustand ergeben und somit eine bessere Vororientierung der Moleküle im elektrischen Feld.

10 EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

10.1.1 Analytik

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden an einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp sowie an einem Heiztischmikroskop nach Kofler der Firma Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.-

Infrarotspektroskopie (IR): Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Paragon 500 FT-Infrarotspektrometer aufgenommen. Die Auflösung betrug 4.0 cm^{-1} . Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s..... stark
m..... mittelstark
w..... wenig intensiv
br..... breites Signal

Zugeordnete Banden ohne weitere Anmerkung sind Valenzschwingungen, Deformationsschwingungen wurden mit δ bezeichnet.-

UV/Vis-Spektroskopie (UV/Vis): Die Messungen erfolgten aus etwa 10^{-5} molaren Lösungen im angegebenen Lösungsmittel an folgenden Geräten:

Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer ¹

Kontron Uvikon 810 mit Recorder 21 ²

Varian Cary 50-Spektrometer ³

λ_{max} = Absorptionsmaximum (nm), ϵ = molarer Extinktionskoeffizient, sh = Schulter.-

Fluoreszenzspektroskopie: Die Messungen erfolgten bei der jeweils angegebenen Konzentration c im angegebenen Lösungsmittel an einem Perkin-Elmer LS50-Spektrometer.

λ_{max} (Intensität der Emission) = Emissionsmaximum (nm), λ_{exc} = Anregungswellenlänge (nm).-

Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR): Die Spektren wurden an einem Bruker AM 360 bzw. an einem Bruker DPX-200 Avance im jeweils angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm (bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard) angegeben. Die Feinstruktur der Signale wurde mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multipllett und br = breites Signal charakterisiert. Die Kopplungskonstanten ^xJ (x = Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen) beziehen sich auf ¹H,¹H-Kopplungen.-

Massenspektrometrie (MS): Die Massenspektren wurden an einem doppelfokussierendem Massenspektrometer MAT 8200 der Firma Finnigan MAT, an einem Biflex III der Firma Bruker-Daltonik GmbH (MALDI-TOF, Phosphonsäuren) und an einem Lazarus III DE der Universität Münster (MALDI-TOF, Fullerenverbindungen) aufgenommen. Elektronenstoßionisation wurde mit EI, direkte chemische Ionisation mit DCI und Fast-Atom-Bombardment mit FAB abgekürzt.

Die Ionisierungsenergie bei der EI betrug 70 eV bei einer Quelltemperatur von 200 °C. Die Probenezufuhr war, sofern nicht anders angegeben, direkt. Ferner ist die Verdampfungstemperatur angegeben.

Bei den DCI-Spektren ist die lineare Heizrate in mA/s sowie das Reaktandgas angegeben.

Die FAB-Spektren wurden durch Beschuß mit 8 keV Xenon erhalten (FAB Ion Gun der Firma Ion Tech, UK). Die verwendete Matrix ist jeweils angegeben.

Für die matrixassistenten Laserdesorptions-/Ionisations-time-of-flight (MALDI-TOF)-Spektren wurde die zu messende Substanz in Chloroform (Fullerenverbindungen) bzw. in DMSO (Phosphonsäuren) angelöst und anschließend mit der angegebenen Matrix verdünnt.

Zur Auswertung wurde das Spektrum mit der prozentual größten Molekülpeakgruppe herangezogen. Aufgeführt sind alle Peaks mit mehr als 10 % relativer Intensität ($m/z > 400$) und solche, die für die Strukturbestimmung relevant sind. Weiterhin sind sämtliche Matrixsignal nicht aufgeführt.-

Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS): Die Bestimmung der Präzisionsmassen erfolgte an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer MAT 8200 der Firma Finnigan MAT nach der Peak-matching-Methode bzw. durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie an einem Biflex III der Firma Bruker-Daltonik GmbH (Phosphonsäuren) und an einem Lazarus III DE der Universität Münster (Fullerenverbindungen).-

10.1.2 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC): DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm (Riedel-de-Haën) sowie Aluminiumoxid-Platten Polygram ALOX N/UV₂₅₄, 0.2 mm (Machery-Nagel). Die Platten wurden von 20x20 cm auf ca. 5x10 cm geschnitten. Die Markierung der Chromatogramme erfolgte im Fluoreszenzgerät bei 254 nm bzw. 366 nm.-

Flash-Chromatographie: Kieselgel 32-63 μm 60 Å (ICN Biomedicals). Die Säulen wurden nach der Slurry-Methode (Aufschlännen des Adsorbens) mit Überdruck gepackt. Die Trennungen erfolgten bei Normaldruck oder leichtem Überdruck.-

Säulen-Chromatographie: Aluminiumoxid (Alox) neutral, Aktivität II-III nach Brockmann (ICN Biomedicals). Die Säulen wurden nach der Sedimentationsmethode (Vorlegen der mobilen Phase) gepackt.-

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC): Knauer mit Pumpe 64, Zweikanal-Potentiometerschreiber BBC Metrawatt Servogor 120, UV-Spektrometer Knauer. Angegeben sind stationäre Phase, mobile Phase, Pumpenleistung und Detektionsweise.-

10.1.3 Qualität verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel

Reagenzien: Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen, Fluka, Merck, Merck-Schuchardt, Aldrich, Janssen oder Riedel-de-Haën in der Qualität „zur Synthese“ oder höher bezogen.

Im Text mit * gekennzeichnete Reagenzien wurden wie folgt gereinigt:

Triethylamin..... von CaH_2 destilliert, Lagerung über Molekularsieb 4\AA
Triethoxysilan..... am Kugelrohr destilliert, unter Argon gelagert.-

Lösungs- und Laufmittel: Für die Dünnschicht- und Säulenchromatographie wurden die Laufmittel in technischer Qualität verwendet. Wasserfreie Lösungsmittel sind im Text mit * gekennzeichnet und wurden wie folgt getrocknet:

Dichlormethan..... destilliert von P_4O_{10}
o-Xylol..... destilliert von CaH_2
Tetrahydrofuran... destilliert von Na/Benzophenon
Toluol..... destilliert von Na/Benzophenon.-

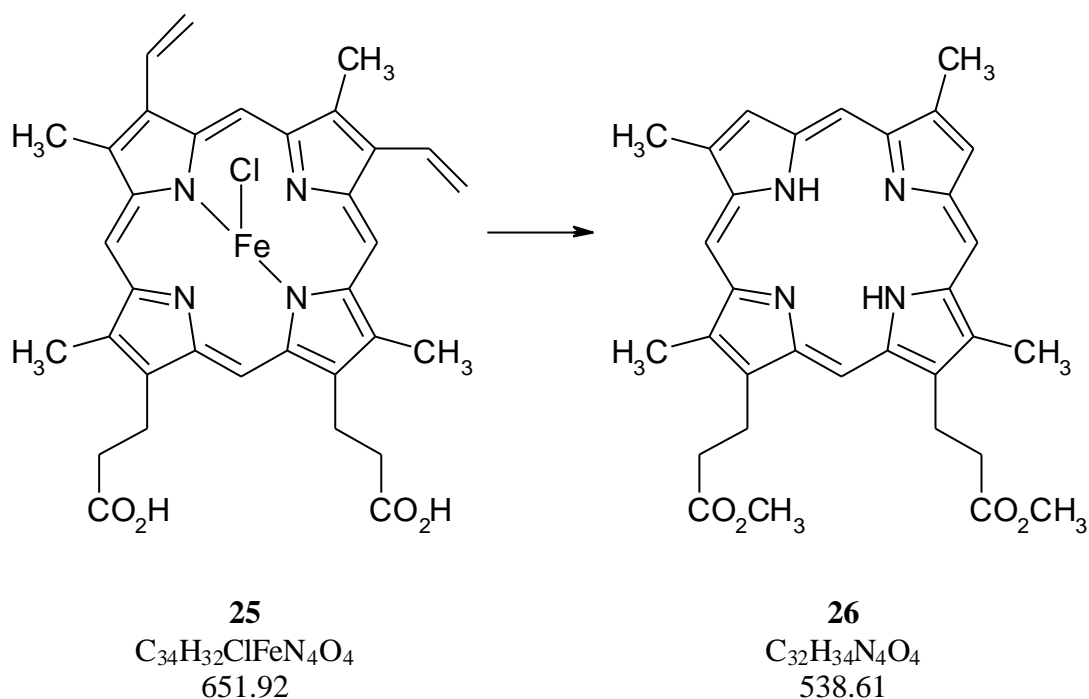
10.1.4 Formelbilder und Abkürzungen

Alle im folgenden Abschnitt dargestellten chiralen Formelbilder repräsentieren racemische Gemische. In solchen Fällen ist die arabische Ziffer mit dem Präfix „rac-“ versehen. Die verwendeten Abkürzungen orientieren sich an den allgemeinen Vorgaben für die *Angewandte Chemie*.^[75] Als weitere Abkürzungen wurden verwendet:

d. Th. der Theorie
Akt..... Aktivität
Äq..... Äquivalente
BRN..... Beilstein-Registriernummer
CAS..... CAS-Registriernummer
NBA Nitrobenzylalkohol.-

10.2 Synthese von Porphyrinphosphonsäuren

10.2.1 Darstellung von 3,3'-[2,7,12,18-Tetramethyl-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (**26**)^[32]



5.00 g 70-80 %iges Hämin (5.75 mmol bei 75 % Gehalt) wurden zusammen mit 20 g Resorcin (181.60 mmol, 32.0 Äq.) in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer unter Argon auf einem Metallbad für 45 Minuten auf 165 °C erhitzt. Durch den Rückflußkühler ließ man vorsichtig 150 ml Ether zu der heißen Schmelze¹ fließen. Die braune Suspension wurde durch eine Nutsche filtriert und der zähe Rückstand solange mit Ether gewaschen bis ein braunschwarzes Pulver zurückblieb. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Etherresten an der Ölpumpe getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt löste man in einer Mischung aus 30 ml Pyridin und 100 ml Methanol. Zu der tiefroten Lösung gab man 25.0 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, kühlte auf 0 °C und leitete bei dieser Temperatur vier Stunden lang trockenes HCl-Gas ein.

Die Lösung wurde auf Eis gegossen und erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Wattfiltration getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt über 500 ml Aluminiumoxid (Akt. II-III, neutral, 5 cm Säule) mit Dichlormethan filtriert. Man erhielt **26** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 2.08 g (3.86 mmol, 67.1 % d. Th.)-

¹ Die Etherzugabe muß sofort erfolgen, da sich beim Abkühlen ein glasartiger Feststoff bildet, der absolut unlöslich ist.

Schmelzpunkt: 222-223 °C.-

DC (Alox, CH₂Cl₂): R_f = 0.57.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3312 cm⁻¹ (w, NH), 2940 (w, CH), 2905 (w, CH), 1728 (s, C=O), 1437 (m, δ (CH₂)), 1365 (m, δ (CH₃)), 1299 (m), 1195 (m), 1171 (s, C-O), 1106 (m), 980 (m), 844 (m), 737 (s), 676 (m).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 400 nm (181009), 496 (14455), 530 (8405), 566 (6475), 620 (4346).-

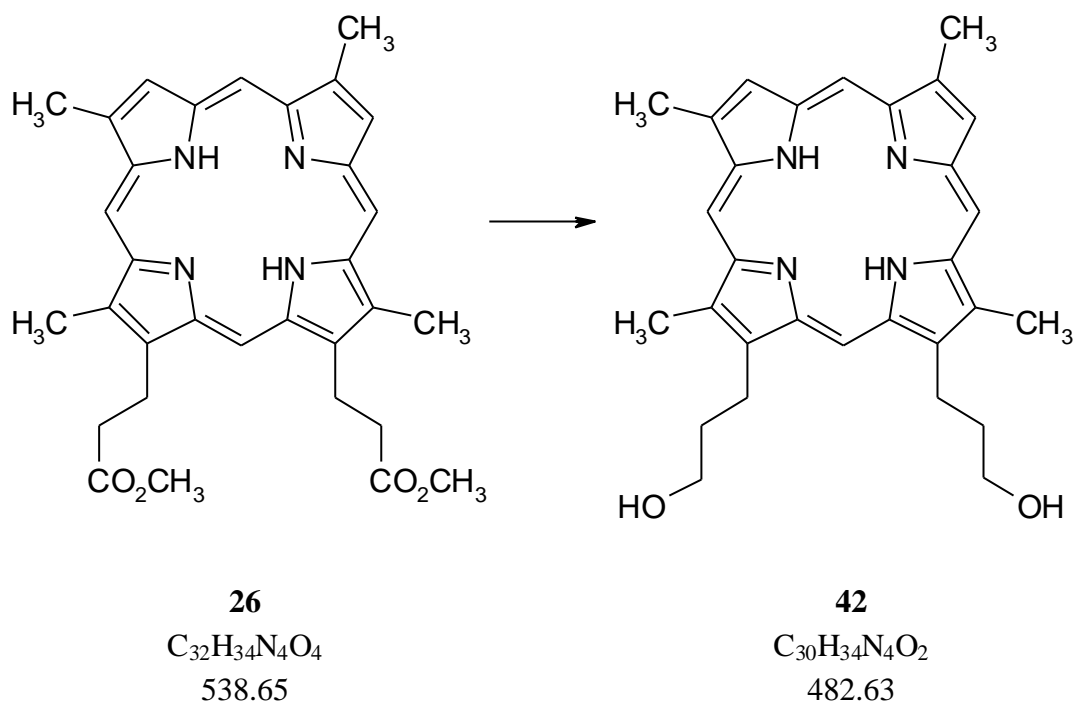
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = -3.88 (s, 2H), 3.29 (t, 4H, ³J = 7.92 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.63 (s, 3H, 12-CH₃), 3.65, 3.66, 3.67 (3 s, je 3H, 18-CH₃ und OCH₃), 3.73 (s, 3H, 7-CH₃), 3.75 (s, 3H, 2-CH₃), 4.43 (q, 4H, ³J = 7.73 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 9.08 (s, 1H, 8-H), 9.10 (s, 1H, 3-H), 10.03 (s, 1H, 10-H), 10.07 (s, 1H, 5-H), 10.09 (s, 1H, 15-H), 10.13 (s, 1H, 20-H).-

MS (EI, 371 °C): m/z (% relative Intensität): 538 (100) [M⁺], 479 (5) [M⁺-CO₂CH₃], 465 (45) [M⁺-CH₂CO₂CH₃], 392 (12) [M⁺-2 CH₂CO₂CH₃].-

CAS: 10589-94-3.-

BRN: 635089.

10.2.2 Darstellung von 13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrin (**42**)^[41]



2.06 g (3.82 mmol) Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) sowie 579.9 mg (15.28 mmol, 4.0 Äq.) $LiAlH_4$ wurden unter Argon mit 230 ml THF* versetzt. Anschließend ließ man 4 Stunden unter Rückfluß rühren.

Um überschüssiges Reagenz zu zerstören wurden vorsichtig 2 ml Wasser zugegeben und weitere 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der bräunlich-violette Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt gab man zur Aufreinigung in eine Extraktionshülse und erhitzte für 5 Tage in einer Soxhletapparatur mit Ethanol unter Rückfluß, wobei die Lithium- und Aluminiumsalze in der Extraktionshülse zurückblieben. Die ethanolische Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt den Alkohol **42** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 1.60 g (3.32 mmol, 86.9 % d. Th.)-

Schmelzpunkt: > 350 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2/THF (3+2)): $R_f = 0.37$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3449\text{ cm}^{-1}$ (s br, OH), 3322 (m, NH), 2934 (m, CH), 2859 (m, CH), 1637 (w, C=C), 1559 (w, C=C), 1402 (m, $\delta(CH_2)$), 1375 (m, $\delta(CH_3)$), 1228 (w), 1199 (w), 1135 (w), 1107 (w), 1061 (m), 1039 (m), 1001 (m), 843 (m), 742 (m), 534 (s).-

UV/Vis² (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 399 nm (109310), 497 (14568), 530 (11297), 565 (9910), 619 (8027).-

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): δ = -4.05 (s, 2H, NH), 2.40 (m, 4H, Propyl), 3.44 (dd, 4H, ³J = 6.93, ³J = 4.55 Hz, Propyl), 3.62, 3.66, 3.73, 3.77 (4 s, je 3H, Methyl), 4.15 (m, 4H, Propyl), 4.84 (t, 2H, ³J = 4.55 Hz, OH), 9.33, 9.35 (2 s, je 1H, 3-, 8-H), 10.29, 10.30, 10.32, 10.33 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

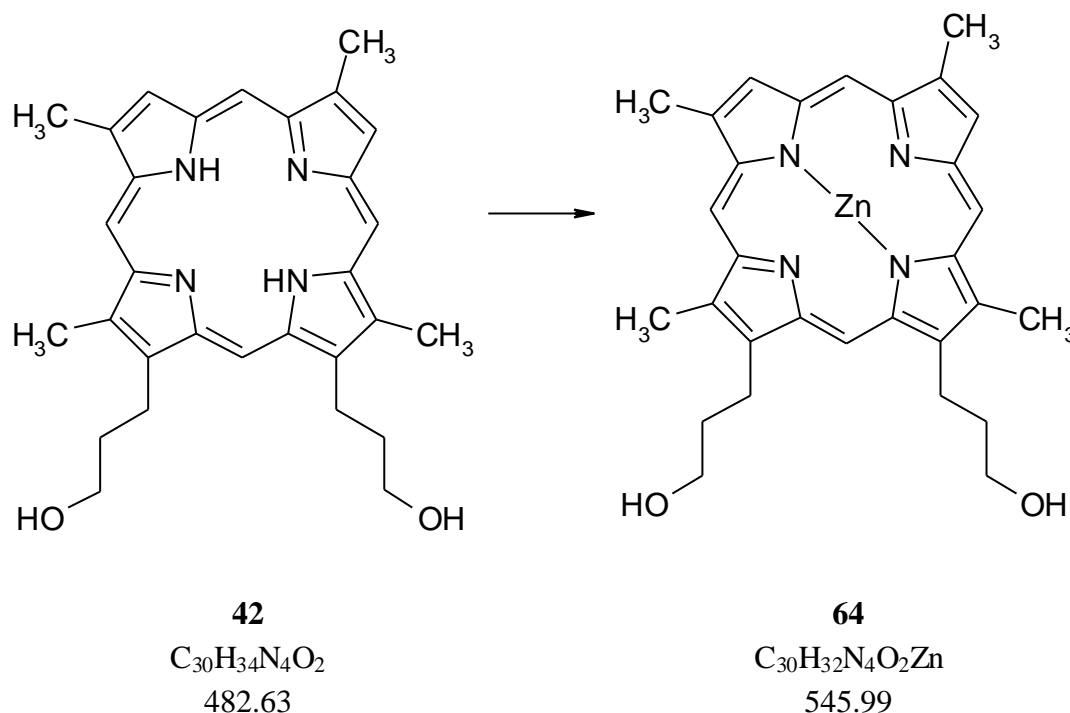
MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 484 (14), 483 (28), 482 (100) [M⁻], 481 (4), 480 (15).-

Präzisionsmasse: C₃₀H₃₄N₄O₂: berechnet: 482.26880
 gefunden: 482.26819.-

CAS: 223138-50-9.-

BRN: 8094532.

10.2.3 Darstellung von [13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato]-zink(II) (**64**)



1.59 g (3.30 mmol) des Alkohols **42** wurden mit 5.0 g (19.10 mmol, 5.8 Äq.) Zn(II)-acetylacetonat versetzt und unter Ar in 150 ml THF gelöst. Die rote Lösung erhitze man unter Lichtschutz für 17 Stunden unter Rückfluß.

Die nun tiefrote Lösung überführte man mit Chloroform in einen Scheidetrichter und wusch fünfmal mit ges. Natriumchloridlösung. Man filtrierte über Aluminiumoxid (Akt. II-III, neutral) und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das erhaltene Rohprodukt wurde an 600 ml Kieselgel mit Dichlormethan/THF (3+2) (5 cm Säule) chromatographiert. Man erhielt **64** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 1.18 g (2.16 mmol, 65.5 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 328-330 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2/THF (3+2)): $R_f = 0.52$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3273\text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 2913 (m, CH), 2858 (m, CH), 1673 (w, C=C), 1610 (w, C=C), 1432 (m, $\delta(CH_2)$), 1375 (w, $\delta(CH_3)$), 1306 (w), 1236 (m), 1134 (m), 1057 (m), 1034 (s), 1020 (s), 981 (m), 847 (s), 836 (s), 745 (m), 678 (m).-

UV/Vis² ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 323 nm (28357), 401 (224454), 532 (18648) 567 (18744).-

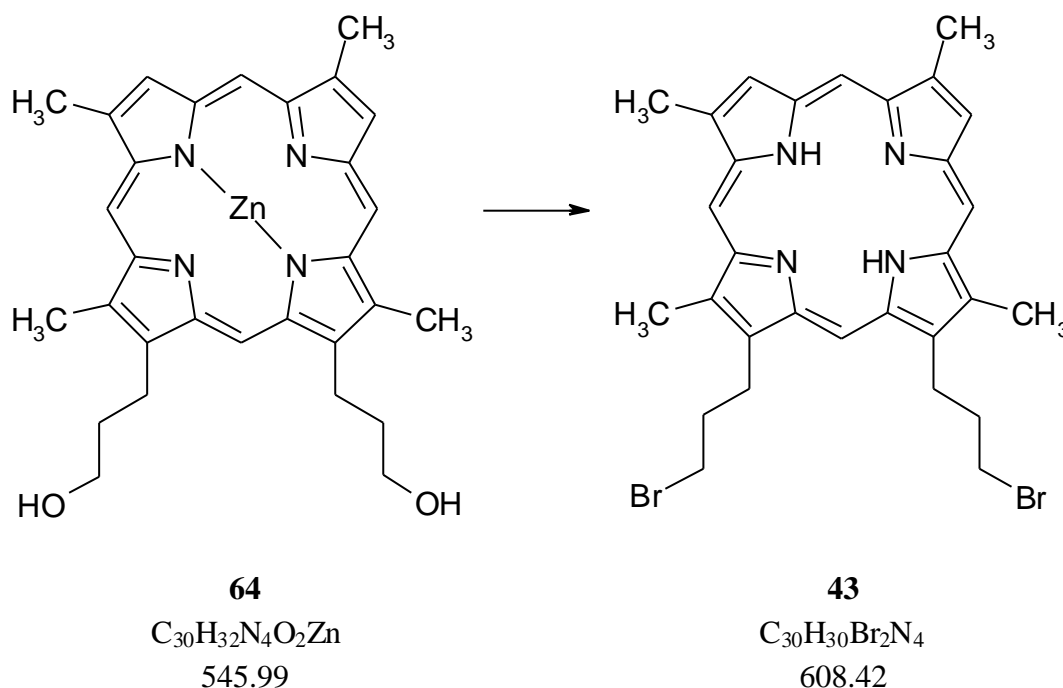
¹H-NMR (360 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 2.40 (quint, 4H, ³J = 6.63 Hz, Propyl), 3.58, 3.62, 3.70, 3.74 (4 s, je 3H, Methyl), 3.80 (q, 4H, ³J = 5.84 Hz, Propyl), 4.10 (t, 4H, ³J = 5.83 Hz, Propyl), 4.79 (t, 2H, ³J = 5.04 Hz, OH), 9.19, 9.21 (2 s, je 1H, 3-, 8-H), 10.06, 10.11, 10.14, 10.16 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (DCI pos., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 550 (14), 549 (39), 548 (33), 547 (68) [M+H⁺, ⁶⁶Zn], 546 (44), 545 (100) [M+H⁺], 544 (24), 543 (13).-

Präzisionsmasse: C₃₀H₃₂N₄O₂Zn: berechnet: 544.18170
gefunden: 544.18166.-

CAS: 249558-00-7.

10.2.4 Darstellung von 13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrin (43)



50.0 mg (90.6 μ mol) des Alkohols **64** wurden unter Argon in 20 ml Dichlormethan* gelöst. Nach der Zugabe von 83.6 mg (0.25 mmol, 2.8 Äq.) Tetrabrommethan ließ man 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren und kühlte die Lösung auf 0 °C ab. Bei dieser Temperatur gab man 132.2 mg (0.50 mmol, 5.6 Äq.) Triphenylphosphin zu und ließ 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser, 50 ml 1 N Salzsäure sowie mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase trocknete man durch Wattefiltration und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer

entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 20 ml 5 N Salzsäure versetzt. Nach 1.5 stündigem intensiven Rühren bei Raumtemperatur wurde die wäßrige Phase verworfen und die organische Phase zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Zur Trocknung wurde die organische Phase durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur weiteren Reinigung chromatographierte man das Rohprodukt an 80 ml Kieselgel mit Dichlormethan (2 cm Säule). Man erhielt das metallfreie Dibromid **43** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 41.8 mg (68.7 μmol , 76.3 % d.Th.).-

Schmelzpunkt: > 350 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2): $R_f = 0.78$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3311 \text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 3068 (w, CH), 2963 (w, CH), 2908 (w, CH), 2845 (w, CH), 1636 (w, C=C), 1457 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1420 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1357 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1294 (w), 1256 (m), 1229 (w), 1106 (m), 978 (w), 945 (w), 848 (s), 731 (s), 692 (w), 558 (w).-

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -4.00$ (s, 2H, NH), 2.79 (m, 4H, Propyl), 3.69, 3.73, 3.77, 3.90 (4 s, je 3H, Methyl), 3.91, 3.93 (2 t, je 2H, $^3J = 5.15 \text{ Hz}$, Propyl), 4.27 (m, 4H, Propyl), 9.34, 9.36 (2 s, je 1H, 3-, 8-H), 10.27, 10.33, 10.33, 10.35 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

UV/Vis¹ (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 398 nm (177637), 495 (16108), 528 (8273), 564 (7713), 617 (4638).-

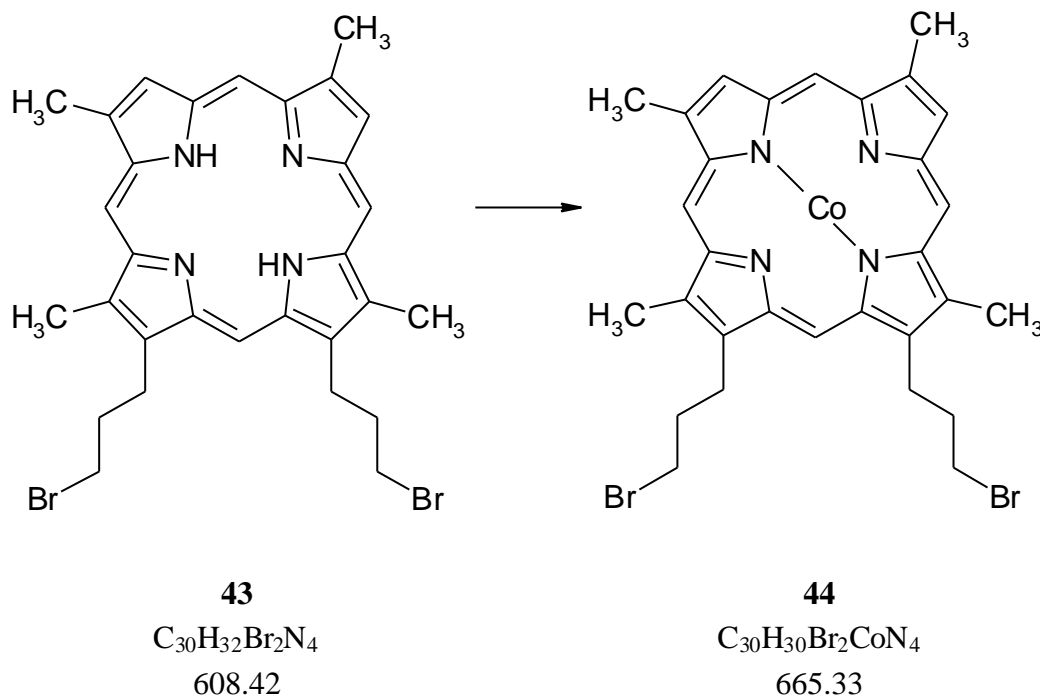
MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 611 (18), 610 (51) [M^- , $^{81}\text{Br}_2$], 609 (35), 608 (92) [M^- , $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$], 607 (15), 606 (55) [M^-], 529 (36), 528 (98), 527 (41) [M^- , ^{79}Br], 526 (100), 448 (8) [M^- , $^{79}\text{Br}_2$], 446 (14).-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4^{79}\text{Br}_2$: berechnet: 606.09937
gefunden: 606.09883.-

CAS: 1126636-02-9.-

BRN: 8094596.

10.2.5 Darstellung von [13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato]-kobalt(II) (**44**)



50.0 mg (82.2 μ mol) des metallfreien Porphyrins **43** löste man unter Argon in 30 ml THF. Nach Zugabe von 70.0 mg Kobalt(II)-acetylacetonat (0.27 mmol, 3.3 Äq.) erhitzte man unter Lichtausschluß für 19 Stunden unter Rückfluß.

Die nun tiefrote Lösung wurde mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und fünfmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend filtrierte man über wenig Aluminiumoxid (Akt. II-III, neutral) und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde an 100 ml Kieselgel mit Dichlormethan (3 cm Säule) chromatographiert. Man erhielt **44** als rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 49.2 mg (73.9 μ mol, 89.9 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 227-228 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2/THF (3+2)): $R_f = 0.79$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435\text{ cm}^{-1}$ (m br, H_2O), 2916 (m, CH), 2846 (m, CH), 1720 (w, C=C), 1689 (w, C=C), 1640 (w, C=C), 1427 (m, $\delta(CH_2)$), 1370 (w, $\delta(CH_3)$), 1325 (m), 1250 (s), 1144 (m), 1117 (m), 1020 (m), 980 (m), 945 (m), 839 (s), 728 (m), 666 (s), 555 (w).-

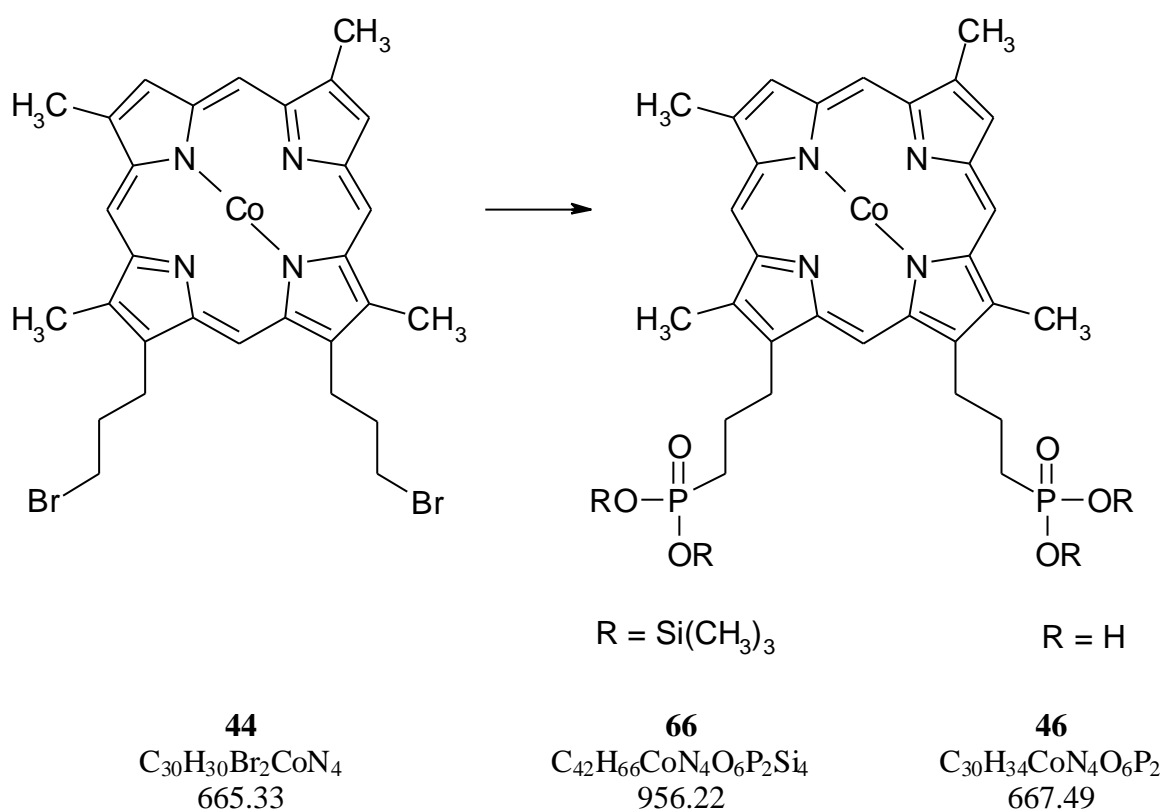
UV/Vis² ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 323 nm (25535), 391 (162693), 531 (14962, sh), 549 (18054), 617 (7082).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI, neg., NH₃, 8mA/s): 668 (16), 667 (52), 666 (34), 665 (100) [M⁻, ⁷⁹Br⁸¹Br], 664 (17), 663 (48) [M⁻], 585 (24) [665-H⁷⁹Br], 583 (22) [665-H⁸¹Br].-

Präzisionsmasse: C₃₀H₃₀⁷⁹Br₂CoN₄: berechnet: 663.01691
gefunden: 663.01613.

10.2.6 Darstellung von [13,17-Bis(3-phosphonylpropyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-kobalt(II) (46)



21.0 mg Dibromid **44** (31.6 μmol) wurden unter einer Argon-Glocke mit 6 ml Tris(trimethylsilyl)-phosphit (5.36 g, 17.8 mmol, 600 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde kurz im Ultraschallbad behandelt¹ und für vier Stunden unter Argon auf 150 °C erhitzt.

Um überschüssiges Reagenz zu entfernen, wurde die tiefrote Lösung am Kugelrohr im Ölpumpenvakuum bei 80 °C destilliert. Den so erhaltenen, leicht öligen, Silylester **66** hydrolysierte man anschließend mit 16 ml Methanol und 4 ml Wasser durch Rühren bei Raumtemperatur für 12 Stunden. Die dunkelrote Lösung wurde am Rotationsverdampfer im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und der schwarze Rückstand aus

¹ Eine vollständige Lösung erhält man erst durch das Erhitzen.

Methanol/Diethylether isotherm umkristallisiert. Man erhielt die Phosphonsäure **46** als schwarzes Pulver.

Ausbeute: 15.0 mg (22.5 μmol , 71.2 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: > 350 °C.-

DC (Kieselgel, Methanol): $R_f = 0.00$.-

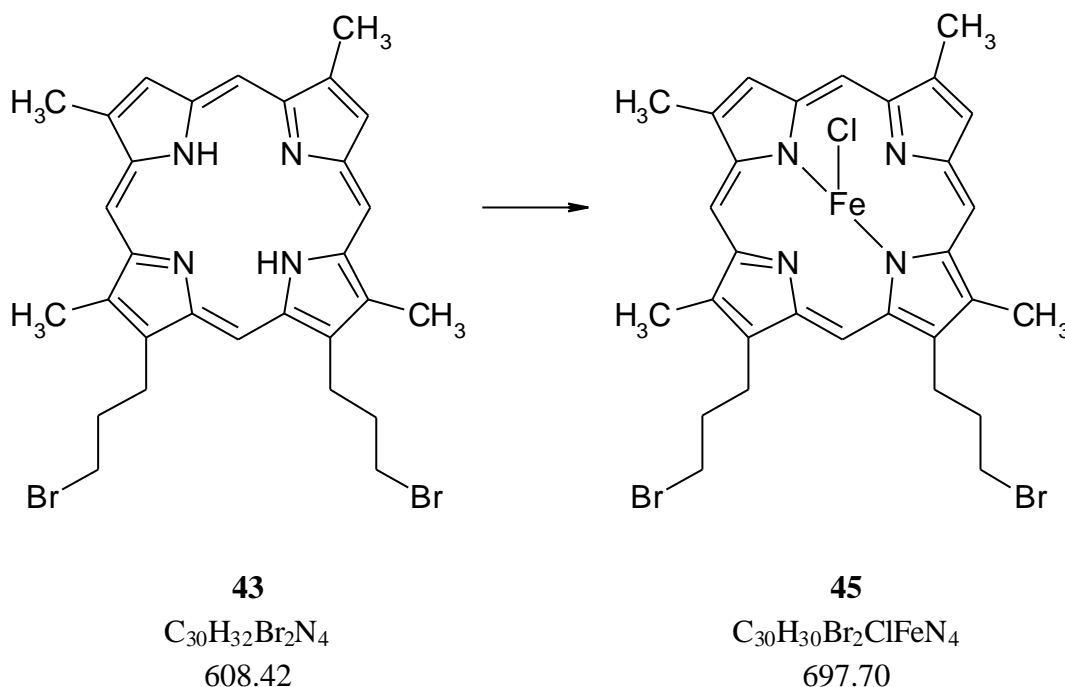
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3407 \text{ cm}^{-1}$ (m, H_2O), 2940 (m, CH), 2905 (m, CH), 2867 (m, CH), 1592 (m, C=C), 1455 (w), 1150 (s, P=O), 1118 (s), 980 (s, P=O), 934 (s), 848 (w), 750 (w), 668 (w).-

UV/Vis² (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 408 nm (47276), 495 (7427), 524 (8431), 556 (8230), 614 (4918).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (MALDI-TOF, pos., Matrix: Sinapinsäure): m/z : 667.17 [M^+], 633.24, 611.25.

10.2.7 Darstellung von [13,17-Bis(3-brompropyl)-2,7,12,18-tetramethylporphyrinato]-eisen(III)-chlorid (**45**)



50.0 mg (0.31 mmol, 3.8 Äq.) wasserfreies Eisen-(III)-chlorid wurden mit 25.0 mg (0.30 mmol, 3.7 Äq.) Natriumacetat in 20 ml Eisessig gelöst. Anschließend wurden 50.0 mg (82.2 μ mol) Deuteroporphyrin-IX-dibromid **43** in eine Extraktionshülse gegeben und in einer Soxhlett-Apparatur unter Argon für 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte braune Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch zweimal 30 ml Wasser sowie einmal mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der braune Rückstand an 30 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (4+1) (2 cm Säule) chromatographiert. Nach Kristallisation aus Dichlormethan / *n*-Pentan erhielt man das Eisenporphyrin **45** als dunkelbraunen Feststoff.

Ausbeute: 50.4 mg (72.2 μ mol, 87.8 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: >350 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂): R_f = 0.48.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2918 cm⁻¹ (w, CH), 2851 (w, CH), 1700 (s, CO), 1626 (w, C=C), 1456 (m, δ (CH₂)), 1411 (w), 1335 (m, δ (CH₃)), 1299 (w), 1278 (m), 1221 (w), 1150 (w), 1122 (w), 1068 (w), 1053 (w), 938 (m), 846 (m), 752 (w), 703 (w).-

UV/Vis² (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 381 nm (62471), 483 (10103), 528 (9710), 572 (6398), 628 (5669).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

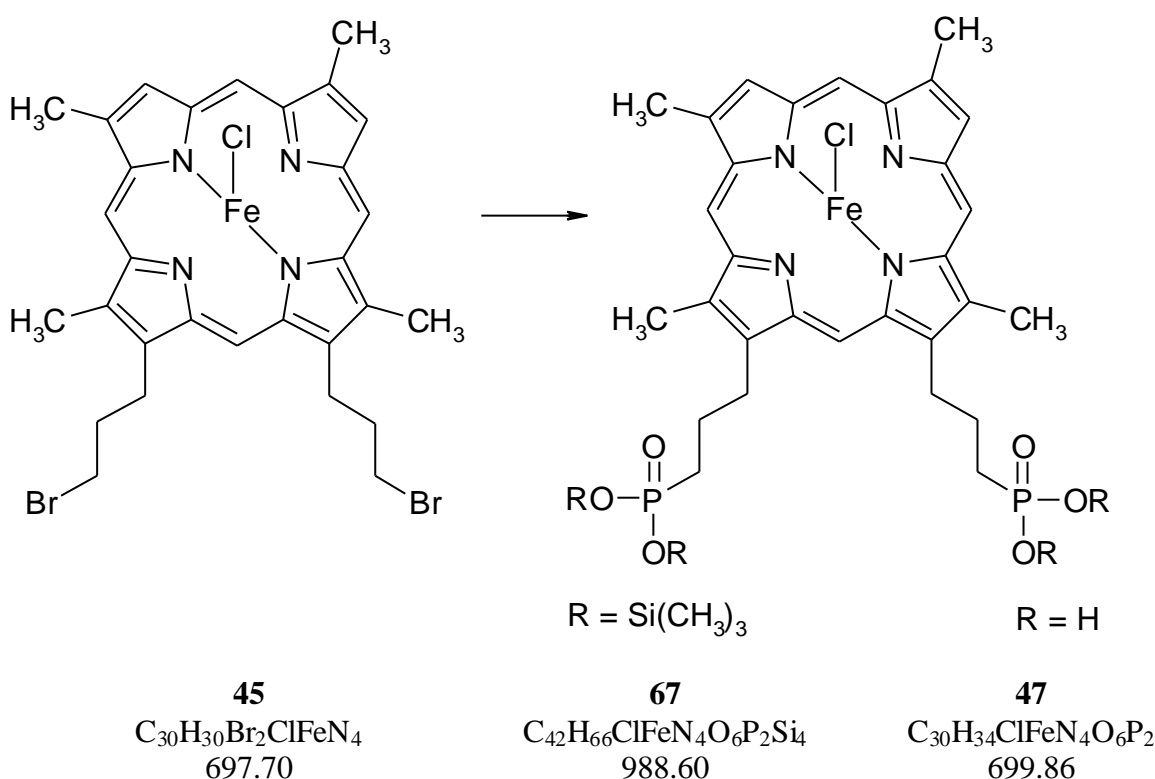
MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 699 (2) [M⁻, ⁵⁶Fe³⁷Cl⁷⁹Br⁸¹Br], 697 (2) [M⁻, ⁵⁶Fe³⁵Cl⁷⁹Br⁸¹Br], 695 (1) [M⁻, ⁵⁶Fe³⁵Cl⁷⁹Br₂], 664 (4), 662 (6) [697-³⁵Cl], 660 (3), 620 (4), 618 (6) [697-⁷⁹Br], 616 (5).-

Präzisionsmasse: C₃₀H₃₀⁷⁹Br₂⁵⁶FeN₄:

berechnet: 660.01868

gefunden: 660.01904.

10.2.8 Darstellung von [13,17-Bis(3-phosphonylpropyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-eisen(III)-chlorid (**47**)



20.0 mg Dibromid **45** (28.7 μmol) wurden unter einer Argon-Glocke mit 5 ml Tris(trimethylsilyl)-phosphit (14.96 mmol, 520 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde kurz im Ultraschallbad behandelt¹ und für vier Stunden unter Argon auf 150 °C erhitzt.

Um überschüssiges Reagenz zu entfernen wurde die tiefrote Lösung am Kugelrohr im Ölpumpenvakuum bei 80 °C destilliert. Den so erhaltenen, leicht öligen Silylester **67** hydrolysierte man anschließend mit 8 ml Methanol und 2 ml Wasser durch Rühren bei Raumtemperatur für 12 Stunden. Die dunkelrote Lösung wurde am Rotationsverdampfer im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und der schwarze Rückstand aus

¹ Eine vollständige Lösung erhält man erst durch das Erhitzen.

Methanol/Chloroform isotherm umkristallisiert. Man erhielt die Phosphonsäure **47** als schwarzes Pulver.

Ausbeute: 13.4 mg (19.1 μmol , 66.6 % d.Th.)-

Schmelzpunkt: >350 °C.-

DC (Kieselgel, Methanol): $R_f = 0.00$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3385 \text{ cm}^{-1}$ (m, H₂O), 2926 (m, CH), 2905 (m, CH), 1664 (m), 1540 (m), 1457 (m), 1129 (s, P=O), 1060 (s), 936 (s, P=O), 526 (w).-

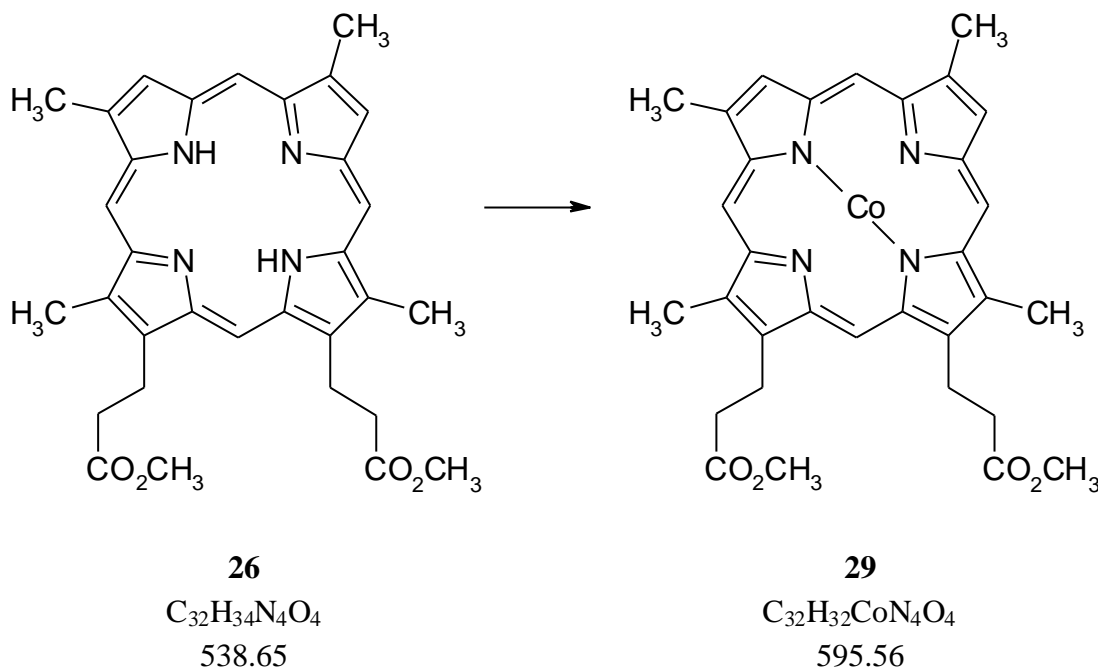
UV/Vis² (MeOH + 5 Tropfen 1 N NaOH): λ_{max} (ϵ) = 344 nm (16848), 392 (30685), 468 (5020), 568 (3273).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (MALDI-TOF, pos., Matrix: Sinapinsäure): m/z : 664.14 [$\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}$].

10.3 Synthese von Porphyrinpyrrolestern

10.3.1 Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl)ethyl]-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-kobalt(II) (**29**)



1.00 g (1.86 mmol) des metallfreien Porphyrins **26** wurden unter Stickstoff in 100 ml THF* gelöst. Nach Zugabe von 2.4 g Kobalt(II)-acetylacetonat (9.28 mmol, 5.0 Äq.) erhitzte man unter Lichtausschluß für 19 Stunden unter Rückfluß.

Die nun tiefrote Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt über 120 ml Aluminiumoxid mit Dichlormethan (Akt. II-III, neutral) (3 cm Säule) filtriert. Man erhielt **29** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 1.05 g (1.77 mmol, 95.3 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 272-274 °C.-

DC (Alox, CH_2Cl_2): $R_f = 0.55$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2913 (w, CH), 2853 (w, CH), 1726 (s, CO), 1439 (m, $\delta(CH_2)$), 1364 (m, $\delta(CH_3)$), 1329 (w), 1289 (m), 1249 (m), 1207 (m), 1176 (m), 1132 (w), 1120 (w), 1022 (w), 983 (w), 944 (w), 907 (w), 896 (w), 852 (w), 832 (m), 753 (w).-

UV/Vis³ ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 392 nm (217257), 516 (10407), 550 (18722).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

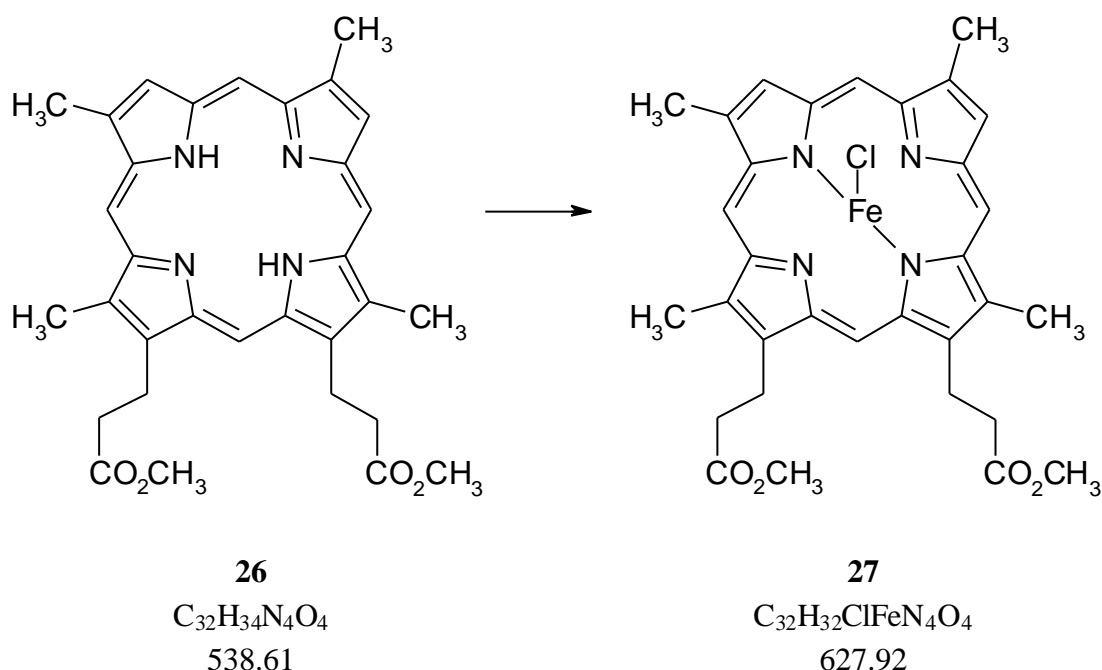
MS (EI, 284 °C): *m/z* (% relative Intensität): 596 (38), 595 (100) [M^+], 523 (20), 522 (59) [$M^+ - CH_2CO_2CH_3$].-

Präzisionsmasse: $C_{32}H_{32}CoN_4O_4$: berechnet: 595.17554
 gefunden: 595.17510.-

CAS: 15892-11-2.-

BRN: 1200839.

10.3.2 Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl)ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-eisen(III)-chlorid (**27**)^[38a]



300.0 mg (1.85 mmol, 3.3 Äq.) wasserfreies Eisen-(III)-chlorid wurden mit 150.0 mg (1.80 mmol, 3.2 Äq.) Natriumacetat in 120 ml Eisessig gelöst. Anschließend wurden 300.0 mg (0.56 mmol) Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) in eine Extraktionshülse gegeben und in einer Soxhlett-Apparatur für 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte braune Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch zweimal 100 ml Wasser sowie einmal mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der braune Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet¹. Der Rückstand wurde an 80 ml Aluminiumoxid (Akt. II-III, neutral, 3 cm Säule) mit

¹ Eine in einigen Ansätzen beobachtete partielle Esterspaltung ($R_f = 0.00$) machte eine Nachveresterung mit Diazomethan notwendig. Vorschrift siehe **10.3.3**

Dichlormethan/Methanol (15+1) chromatographiert. Nach Kristallisation aus Dichlormethan / *n*-Pentan erhielt man das Eisenporphyrin **27** in Form von violetten Kristallen.

Ausbeute: 332.6 mg (0.53 mmol, 95.0 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 105 - 107 °C.-

DC (Alox, CH₂Cl₂/Methanol (15+1)): R_f = 0.93.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947 cm⁻¹ (w, CH), 2913 (w, CH), 2855 (w, CH), 1735 (s, CO), 1435 (m, δ (CH₂)), 1356 (m, δ (CH₃)), 1234 (w), 1196 (m), 1166 (m), 1121 (m), 1057 (w), 1016 (m), 969 (m), 897 (m), 845 (m), 753 (m).-

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 392 nm (69899, br), 534 (7405), 564 (4933, sh), 634 (3109).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

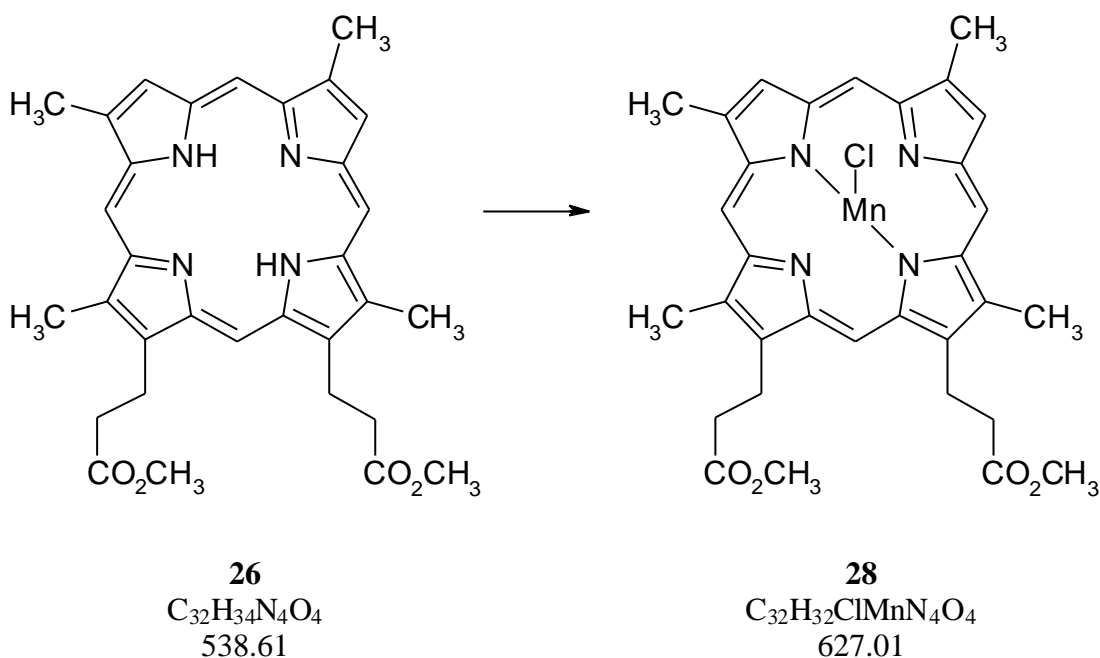
MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 629 (15) [M⁺, ⁵⁶Fe³⁷Cl], 628 (14), 627 (40) [M⁺, ⁵⁶Fe³⁵Cl], 594 (14), 593 (44), 592 (100) [M⁻³⁵Cl].-

Präzisionsmasse: C₃₂H₃₂⁵⁶FeN₄O₄:
berechnet: 592.17731
gefunden: 592.17823.-

CAS: 19442-32-1.-

BRN: 5717468.

10.3.3 Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-mangan(III)-chlorid (**28**)



200.0 mg Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**26**) (0.37 mmol) wurden in 100 ml DMF unter Erhitzen vollständig gelöst. Man gab daraufhin 232.0 mg $MnCl_2$ (1.85 mmol, 5.0 Äq.) zu und ließ 18 Stunden unter Rückfluß rühren.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rotbraune Lösung in 50 ml eiskalte gesättigte NaCl-Lösung gegossen und mit Dichlormethan erschöpfend extrahiert. Die organischen Extrakte wurden noch zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und über Watte filtriert. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und Reste von DMF am Kugelrohr im Ölpumpenvakuum bei 85 °C. Da es unter den recht drastischen Reaktionsbedingungen zu einer partiellen Esterhydrolyse¹ kam, war eine Rückveresterung mit Diazomethan notwendig. Hierzu wurde der braune Rückstand in wenig Dichlormethan angelöst, mit 20 ml etherischer Diazomethanlösung versetzt und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer und erhielt das Manganoporphyrin **28** als dunkelbraunen Feststoff.

Ausbeute: 218.2 mg (0.35 mmol, 94.6 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: > 350 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methanol (8+1)): $R_f = 0.60$.-

¹ Im DC an einem Peak bei $R_f = 0.00$ zu erkennen.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm^{-1} (w, CH), 2920 (w, CH), 2852 (w, CH), 1728 (s, CO), 1541 (w), 1508 (w), 1457 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1362 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1257 (m), 1215 (m), 1171 (m), 1023 (w), 977 (w), 877 (w), 848 (w).-

UV/Vis³ (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 354 nm (73838, br), 395 (18519, sh), 426 (14313), 472 (67829), 560 (10837), 587 (3996).-

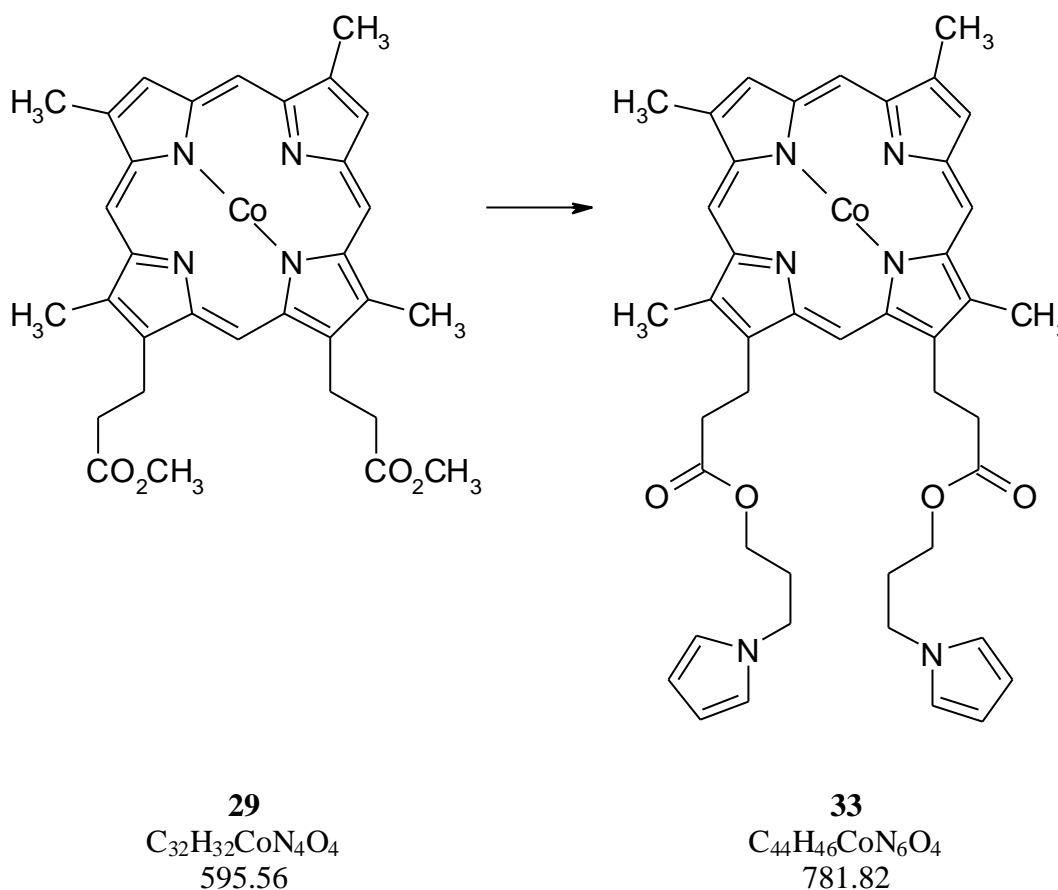
¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 629 (18), 628 (44) [M^+ , ^{37}Cl], 627 (40), 626 (100) [M^+ , ^{35}Cl], 592 (23), 591 (81) [M^- , ^{35}Cl].-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}^{35}\text{Cl}^{55}\text{MnN}_4\text{O}_4$: berechnet 626.14923
gefunden 626.15052.-

CAS: 32535-80-1.

10.3.4 Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonyl-ethyl]-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato}-kobalt(II) (33)



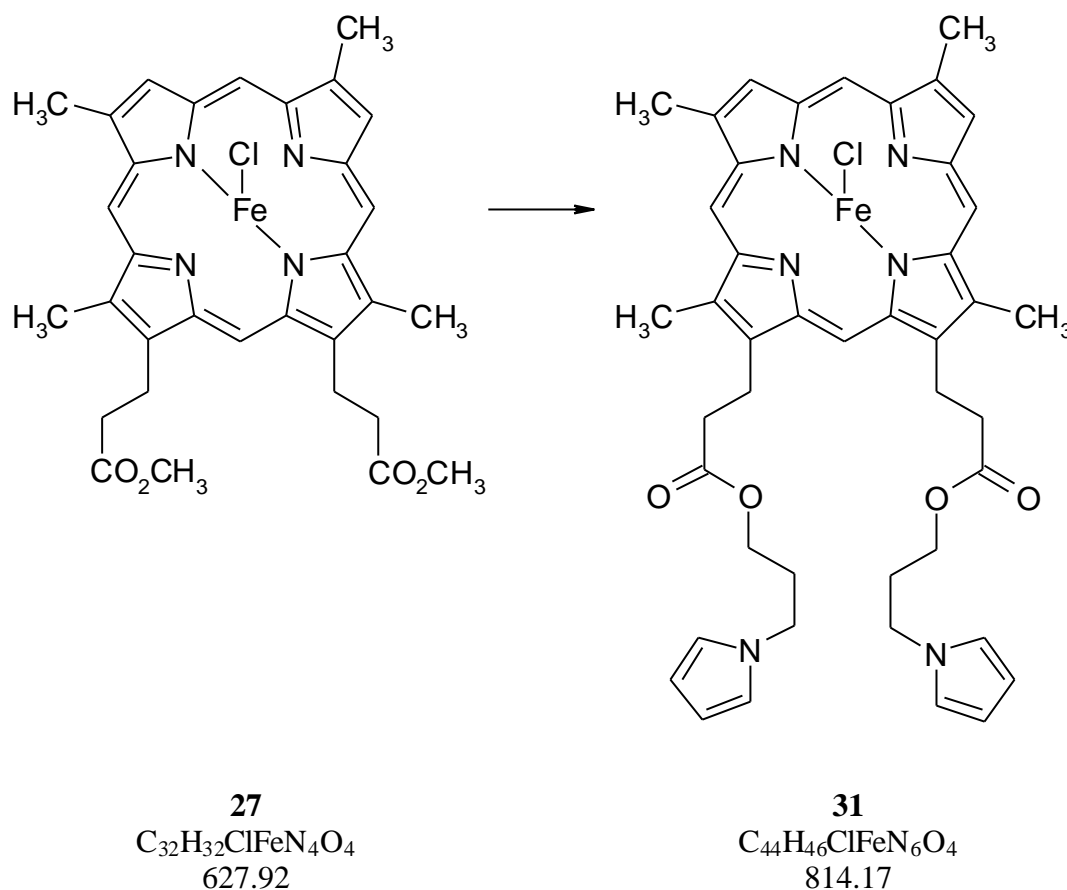
200.0 mg (0.34 mmol) des Esters **29** wurden in 20 ml THF gelöst und mit 20 ml 5 M Kalilauge versetzt. Die Lösung ließ man unter Argon bei 70 °C für 18 Stunden rühren.

Zur Aufarbeitung wurde vorsichtig mit 25 ml 5 N Salzsäure sowie 20 ml *tert.*-Butylmethylether versetzt, wobei das Produkt an der Phasengrenze ausfiel. Die Suspension filtrierte man durch einen Büchnertrichter und wusch den Rückstand mit wenig Wasser. Nach der Trocknung des Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhielt man die Carbonsäure als schwarzen Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung für die Veresterung eingesetzt wurde.

21.4 mg (37.7 μ mol) der Carbonsäure wurden zusammen mit 63.0 mg (0.50 mmol, 13.3 Äq.) 3-(1-Pyrrolyl)-propanol und 13.0 mg (0.11 mmol, 2.9 Äq.) DMAP in 10 ml THF* gelöst. Man ließ 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren, gab dann 3 ml Triethylamin* zu und kühlte die Lösung auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wurden 0.42 ml (0.72 mmol, 19.1 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zugegeben und weitere 30 Minuten bei 0 °C rühren gelassen. Anschließend ließ man die Lösung noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung überführte man mit 50 ml Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch viermal mit 1 N Salzsäure sowie einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 100 ml Aluminiumoxid

10.3.5 Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonyl-ethyl]-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato}-eisen(III)-chlorid (**31**)



164.5 mg (0.26 mmol) des Esters **27** wurden in 15 ml THF gelöst und mit 15 ml 5 M Kalilauge versetzt. Die Lösung ließ man unter Argon bei 70 °C für 22 Stunden rühren.

Zur Aufarbeitung wurde die farblose THF-Phase verworfen und die wäßrige Phase vorsichtig mit 18 ml 5 N Salzsäure sowie 20 ml *tert.*-Butyl-methylether versetzt, wobei das Produkt an der Phasengrenze ausfiel. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und nochmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen filtrierte man durch einen Büchnertrichter und wusch den Rückstand mit wenig Wasser. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und zusammen mit dem Filtrationsrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt die Carbonsäure als schwarzen Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung für die Veresterung eingesetzt wurde.

37.7 mg (62.8 µmol) der Carbonsäure wurden zusammen mit 110.1 mg (0.88 mmol, 14.0 Äq.) 3-(1-Pyrrolyl)-propanol und 21.5 mg (0.17 mmol, 2.7 Äq.) DMAP* gelöst. Man ließ 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren, gab dann 3 ml Triethylamin* zu und kühlte die Lösung auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wurden 0.74 ml (1.26 mmol, 20.1 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zugegeben und weitere 30 Minuten bei 0 °C rühren gelassen. Anschließend ließ man die Lösung noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung überführte man mit 50 ml Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch viermal mit 1 N Salzsäure sowie einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 160 ml Kieselgel (3 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (15+1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Xylol erhielt man den Ester **31** als metallisch glänzenden, schwarzbraunen Feststoff.

Ausbeute: 30.4 mg (37.3 μmol , 59.4 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 262-265 °C.-

DC (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ (15+1)): $R_f = 0.41$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2923 (w, CH), 2854 (w, CH), 1732 (s, CO), 1636 (w, C=C), 1499 (w), 1458 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1364 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1273 (m), 1236 (m), 1166 (m), 1124 (w), 1089 (w), 1053 (w), 1030 (w), 1012 (w), 967 (w), 851 (w), 726 (w).-

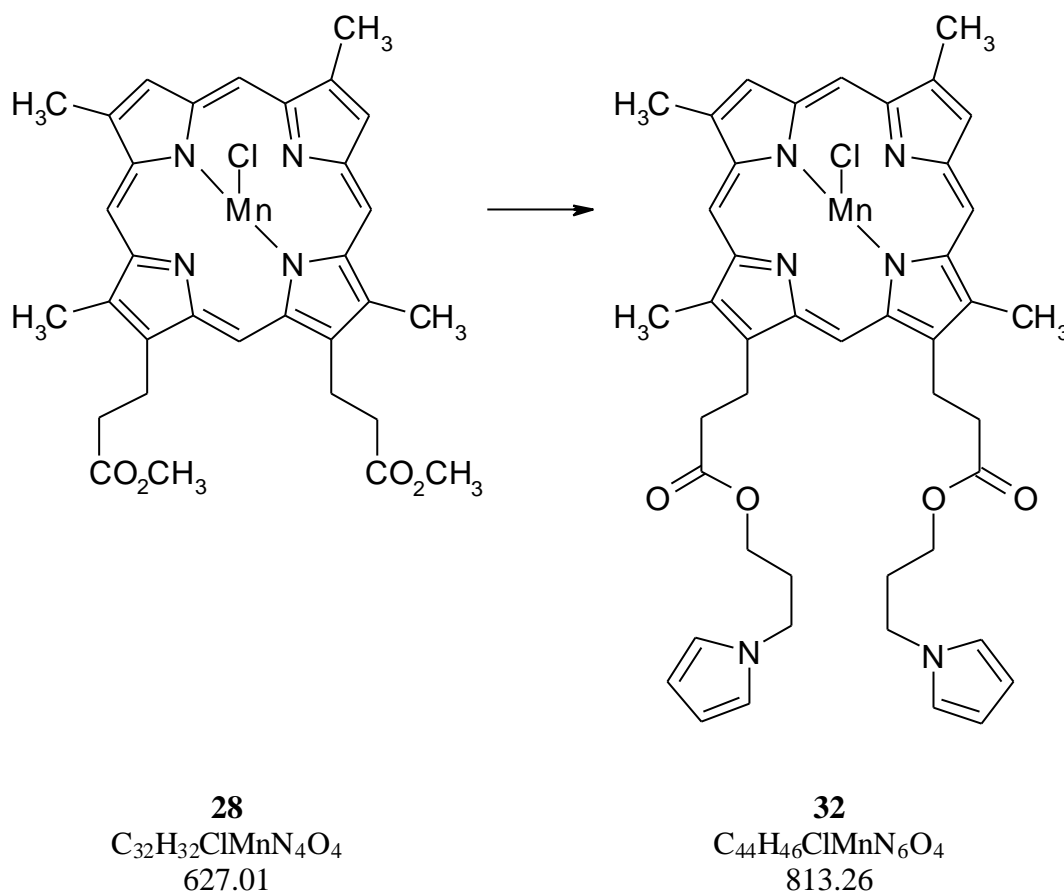
UV/Vis² (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380 nm (42077), 400 (40544), 499 (5829), 534 (5459), 628 (2522).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 815 (4), 814 (4), 813 (8) [M^- , $^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}$], 780 (17), 779 (55), 778 (100) [M^- - ^{35}Cl].-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}^{56}\text{FeN}_6\text{O}_4$: berechnet: 778.29297
gefunden: 778.29620.

10.3.6 Darstellung von {13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonyl-ethyl]-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato}-mangan(III)-chlorid (**32**)



50.0 mg (79.7 μ mol) des Esters **28** wurden in 10 ml THF gelöst und mit 10 ml 5 M Kalilauge versetzt. Die Lösung ließ man unter Argon bei 70 °C für 22 Stunden rühren.

Zur Aufarbeitung wurde die farblose THF-Phase verworfen und die wäßrige Phase vorsichtig mit 15 ml 5 N Salzsäure sowie 20 ml *tert.*-Butyl-methylether versetzt, wobei das Produkt an der Phasengrenze ausfiel. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und nochmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen filtrierte man durch einen Büchnertrichter und wusch den Rückstand mit wenig Wasser. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und zusammen mit dem Filtrationsrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt die Carbonsäure als schwarzen Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung für die Veresterung eingesetzt wurde.

22.7 mg (37.9 μ mol) der Carbonsäure wurden zusammen mit 66.6 mg (0.53 mmol, 14.0 Äq.) 3-(1-Pyrrolyl)-propanol und 13.1 mg (0.11 mmol, 2.8 Äq.) DMAP in 20 ml THF* gelöst. Man ließ 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren, gab dann 3 ml Triethylamin zu und kühlte die Lösung auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wurden 0.4 ml (0.68 mmol, 17.9 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zugegeben und weitere 30 Minuten bei 0 °C rühren gelassen. Anschließend wurde die Lösung noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung überführte man mit 50 ml Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch viermal mit 1 N Salzsäure sowie einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 40 ml Aluminiumoxid (Akt. II-III, neutral, 2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (4+1) gereinigt. Man erhielt den Ester **32** als metallisch glänzenden, dunkelbraunen Feststoff.

Ausbeute: 17.4 mg (21.4 μmol , 56.5 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 87-89 °C.-

DC (Alox, CH_2Cl_2 /Methanol (4+1)): $R_f = 0.79$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2919 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH), 2847 (w, CH), 1727 (s, CO), 1630 (w, C=C), 1500 (w), 1439 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1382 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1275 (m), 1240 (w), 1166 (s), 1133 (s), 1086 (m), 1056 (m), 1024 (s), 973 (m), 845 (w), 724 (s), 612 (w).-

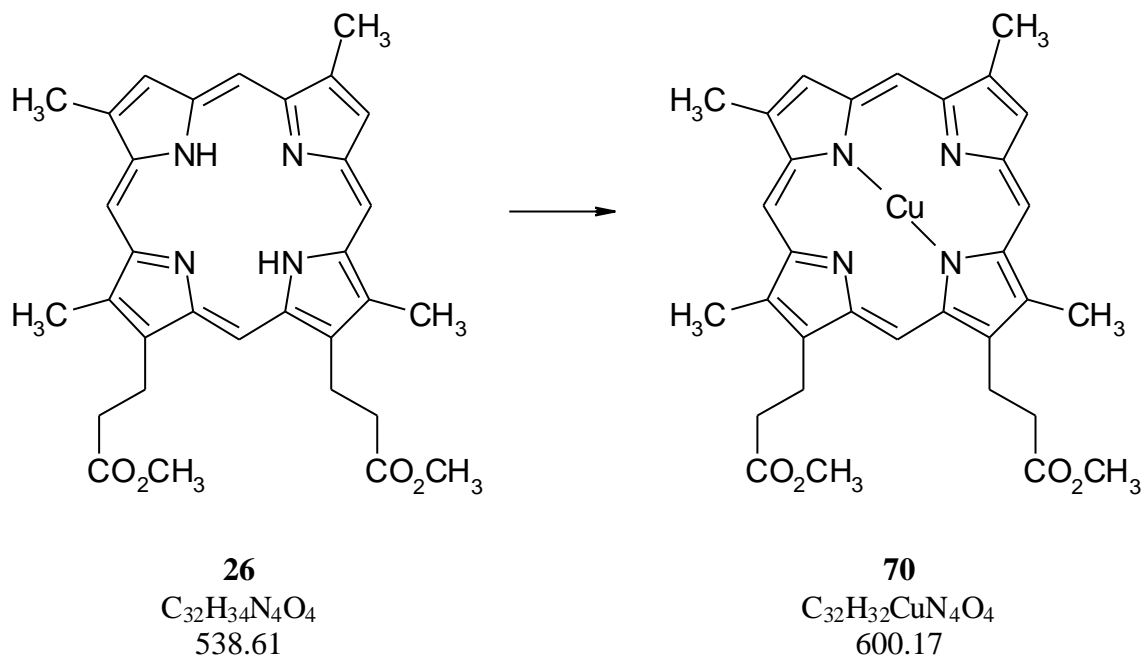
UV/Vis² (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 352 nm (53789), 458 (46742), 472 (28775, sh), 552 (11549).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 812 (8) [M^-], 777 (84) [M^{-35}Cl], 719 (18), 684 (100), 626 (11), 591 (38).-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{MnN}_6\text{O}_4$: berechnet: 777.29608
gefunden: 777.29610.

10.4 Synthese von Chlorinderivaten

10.4.1 Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrinato]-kupfer(II) (**70**)^[34]

4.00 g (7.43 mmol) Deuteroporphyrin **26** wurden in 400 ml Chloroform gelöst und mit einer heißen Lösung von 1.70 g (8.30 mmol, 1.1 Äq.) Kupfer(II)-acetat-monohydrat in 500 ml Methanol versetzt. Die Lösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 600 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Nach Wattefiltration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Man erhielt das Porphyrin **70** als roten Feststoff.

Ausbeute: 4.40 g (7.40 mmol, 99.6 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 236-237 °C .-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (19+1)): $R_f = 0.65$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2942$ (w, CH), 2918, (w, CH), 2853 (w, CH), 1727 (s, C=O), 1440 (m, $\delta(CH_2)$), 1363 (m, $\delta(CH_3)$), 1290 (m), 1242 (m), 1206 (s), 1176 (s), 1133 (m), 1120 (w), 1020 (w), 984 (w), 936 (w), 896 (w), 851 (w), 832 (m), 752 (w).-

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 398 nm (235020), 524 (8992), 560 (14737).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

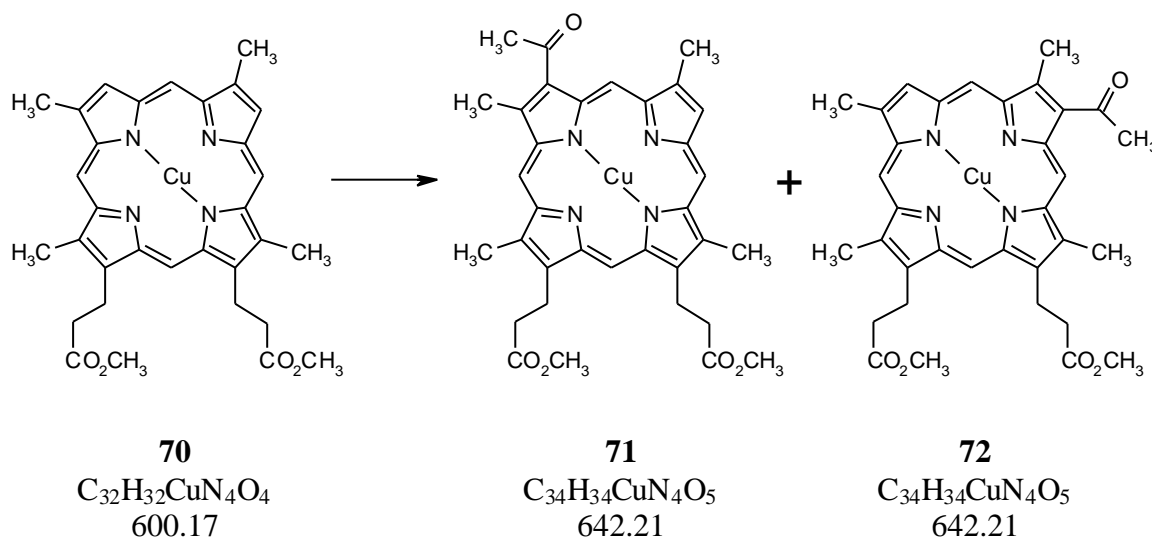
MS (EI, 277 °C): *m/z* (% relative Intensität): 599 (100) [M⁺], 526 (24) [M⁺-CH₂CO₂CH₃], 453 (18) [M⁺-2 CH₂CO₂CH₃].-

Präzisionsmasse: C₃₂H₃₂CuN₄O₄: berechnet: 599.17194
gefunden: 599.17164.-

CAS: 14376-24-0.-

BRN: 1200840.

10.4.2 Darstellung von [13,17-Bis(2-methoxycarbonyl)ethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-3-(1-oxoethyl)-porphyrinato]-kupfer(II) (**71**) und dem 8-(1-Oxoethyl)-Konstitutionsisomeren (**72**)



5.35 g (8.91 mmol) des Kupferporphyrins **70** wurden unter Argon in 350 ml Dichlormethan* suspendiert und nach Zugabe von 8.4 ml (89.10 mmol, 10.0 Äq.) Acetanhydrid kurz im Ultraschallbad behandelt. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und über ein Septum mit 1.26 ml (10.68 mmol, 1.2 Äq.) Zinn(IV)-chlorid versetzt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün stattfand. Man ließ 4 Minuten rühren und goß die Lösung auf 400 ml Eis. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und nach Filtration durch Watte am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Entfernung von Acetanhydridresten wurde der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum bei 65 °C am Kugelrohr destilliert. Es schloß sich eine Chromatographie an 1300 ml Aluminiumoxid (neutral, Akt. II-III, 7 cm

Säule) mit Dichlormethan an. Hierbei konnten neben 1.21 g (2.01 mmol) Edukt die Acetylporphyrine **71** und **72** als dunkelrote Feststoffe isoliert werden.

Ausbeute: 2.95 g (4.59 mmol, 51.6 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 205 - 207 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (6+1)): R_f = 0.84 (Edukt), 0.53 (monoacetyliertes Produkt), 0.45 (diacetyliertes Produkt).-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w, CH), 2914, (w, CH), 2850 (w, CH), 1716 (s, CO, Ester), 1645 (m, CO, Acetyl), 1520 (w, C=C), 1436 (m, δ (CH₂)), 1359 (m, δ (CH₃)), 1282 (m), 1242 (m), 1198 (m), 1161 (m), 1122 (m), 1059 (w), 923 (m), 896 (w), 844 (w), 754 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 408 nm (189280), 534 (9404), 580 (15759).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (EI, 291 °C): *m/z* (% relative Intensität): 641 (100) [M⁺], 570 (15), 568 (30) [M⁺-CH₂CO₂CH₃], 495 (12) [M⁺-2 CH₂CO₂CH₃].-

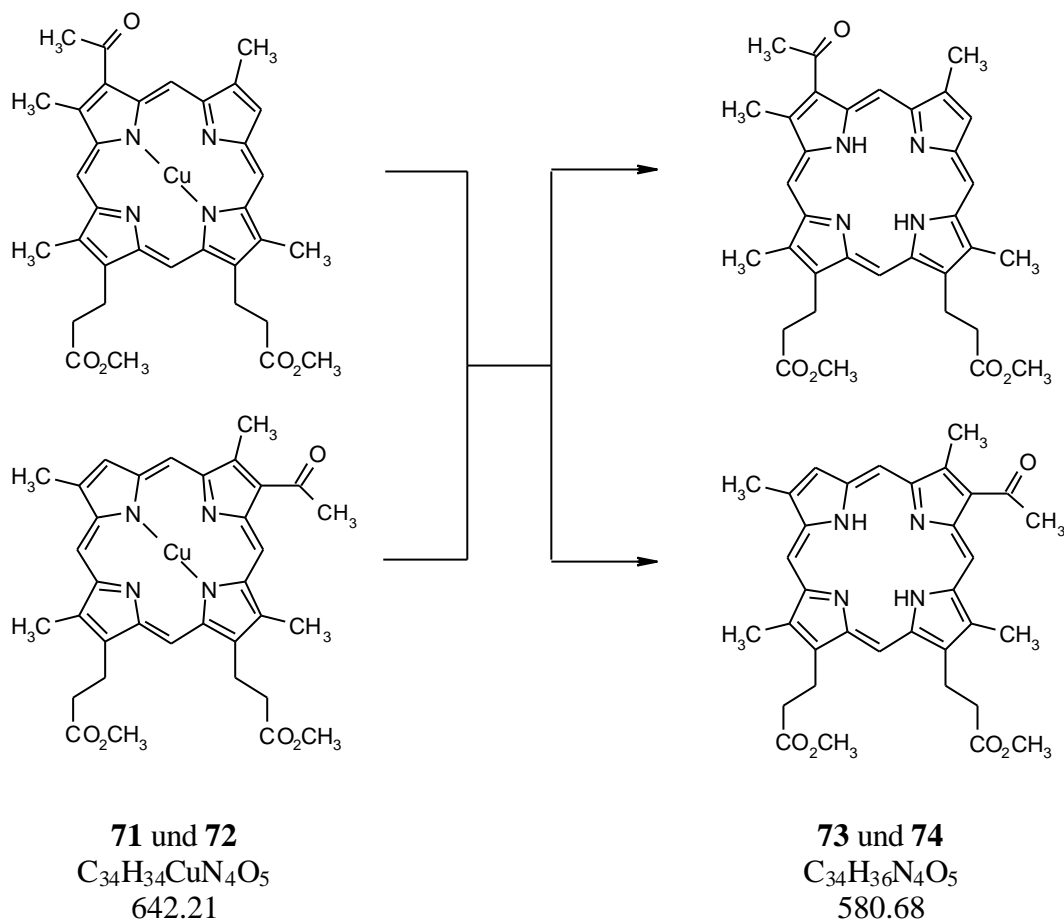
Präzisionsmasse: C₃₄H₃₄CuN₄O₅: berechnet: 641.18250
 gefunden: 641.18357.-

CAS (71): 74822-24-5.-

CAS (72): 74822-25-6.-

BRN (72): 4646639.

10.4.3 Darstellung von 3,3'-[2,7,12,18-Tetramethyl-3-(1-oxoethyl)-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (**73**) und dem 8-(1-Oxoethyl)-Konstitutionsisomeren (**74**)



2.95 g (4.59 mmol) der Kupferporphyrine **71** und **72** wurden unter Argon mit 17 ml Trifluoressigsäure und 100 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 400 ml Eis gegossen und mit Dichlormethan¹ extrahiert. Nach Filtration der organischen Phasen über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand löste man zur Rückveresterung in wenig Dichlormethan an und gab 60 ml etherische Diazomethanlösung zu. Man ließ 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die anschließende Chromatographie an 300 ml Kieselgel (5 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat (6+1) ergab die metallfreien Porphyrine **73** und **74** als rotbraunen Feststoff.

Eine Trennung der Regioisomere ist durch MPLC oder mit einer Stufensäule möglich. Die MPLC-Trennungen erfolgten auf einer 700x56 mm Säule an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat 10+1. Es wurde eine Vorsäule (100x10 mm) verwendet. Pro Trennung wurden 150 mg Porphyrin in 10 ml Laufmittel gelöst und aufgetragen. Die Flußrate

betrug 10 ml/min. Unter diesen Bedingungen konnten pro Trennung ca. 15 mg reines 3- und 10 mg reines 8-Isomer erhalten werden.

Die Trennungen auf der Stufensäule (Durchmesser der Stufen: 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm, je 10 cm lang) erfolgten an Aluminiumoxid mit Dichlormethan ohne Druck. Hierbei wurden 500 mg Porphyrin in 2 ml Dichlormethan gelöst und aufgetragen. Unter diesen Bedingungen wird das 3-Isomer zuerst eluiert. Pro Trennung konnten 40-60 mg reines 3-Isomer erhalten werden.

Ausbeute: 1.92 g (3.31 mmol, 72.1 % d. Th., bezogen auf das 3/8-Gemisch).-

3-Isomer:

Schmelzpunkt: 240 - 242 °C (Lit. ^[34]: 240 °C).-

DC (Alox, CH₂Cl₂): R_f = 0.48.-

HPLC (Nucleosil 50-10, CH₂Cl₂/Dioxan (97.5/2.5), 1 ml/min, UV 405 nm): t_R = 5.5 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3301 cm⁻¹ (w, NH), 2950 (w, CH), 2922 (w, CH), 2845 (w, CH), 1742 (s, C=O), 1638 (s, C=O, Acetyl), 1525 (w), 1435 (m, δ (CH₂)), 1360 (m, δ (CH₃)), 1280 (m), 1236 (m), 1190 (m), 1159 (s), 1103 (m), 1052 (m), 966 (w), 944 (w), 927 (w), 904(w), 845 (m), 740 (m), 676 (m), 614 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 410 nm (154728), 510 (8845), 548 (10831), 576 (6528), 634 (1373).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -3.67 (s, 2H, NH), 3.30 (m, 4H, CH₂ α zu Carbonyl), 3.35 (s, 3H, Acetyl), 3.57, 3.67, 3.70, 3.72, (4 s, je 3H, Methyl), 3.80 (d, 3H, ⁴J = 0.78 Hz, 7-Methyl), 3.93 (s, 3H, Methyl), 4.35, 4.48 (2 t, je 2H, ³J = 7.73 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 9.15 (s, 1H, 8-H), 9.99, 10.04, 10.21, 10.87 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 277 °C): m/z (% relative Intensität): 580 (100) [M⁺], 507 (34) [M⁺ - CH₂CO₂CH₃], 434 (7) [M⁺ - 2 CH₂CO₂CH₃].-

Präzisionsmasse: C₃₄H₃₆N₄O₅: berechnet: 580.26855
 gefunden: 580.26754.-

¹ Um eine bessere Extraktion zu erreichen, kann die Polarität der organischen Phase durch Zugabe von Methanol (ca. 1:10) gesteigert werden.

CAS: 15295-27-9.-

BRN: 381510.

8-Isomer:

Schmelzpunkt: 209 - 212 °C (Lit. ^[34]: 212 °C).-

DC (Alox, CH₂Cl₂): R_f = 0.40.-

HPLC (Nucleosil 50-10, CH₂Cl₂/Dioxan (97.5/2.5), 1 ml/min, UV 405 nm): t_R = 6 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3327 cm⁻¹ (w, NH), 2951 (w, CH), 2914 (w, CH), 2860 (w, CH), 1736 (s, C=O), 1643 (s, C=O, Acetyl), 1536 (w), 1436 (m, δ (CH₂)), 1363 (m, δ (CH₃)), 1295 (m), 1229 (w), 1199 (s), 1171 (m), 1108 (m), 1049 (w), 979 (w), 946 (w), 904(w), 846 (w), 734 (m), 682 (w), 613 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 410 nm (181950), 510 (10370), 548 (12778), 576 (7804), 634 (1723).-

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = -3.64 (s, 2H, NH), 3.30 (m, 4H, CH₂ α zu Carbonyl), 3.35 (s, 3H, Acetyl), 3.60 (s, 3H, 18-CH₃), 3.67 (s, 3H, 17-OCH₃), 3.69 (s, 3H, 13-OCH₃), 3.73 (s, 3H, 12-CH₃), 3.81 (s, 3H, 2-CH₃), 3.93 (s, 3H, 7-CH₃), 4.37 (t, 2H, ³J = 7.83 Hz, 17-CH₂ β zu Carbonyl), 4.49 (t, 2H, ³J = 7.83 Hz, 13-CH₂ β zu Carbonyl), 9.21 (s, 1H, 3-H), 10.08 (s, 1H, 15-H), 10.09 (s, 1H, 20-H), 10.19 (s, 1H, 5-H), 10.86 (s, 1H, 10-H).-

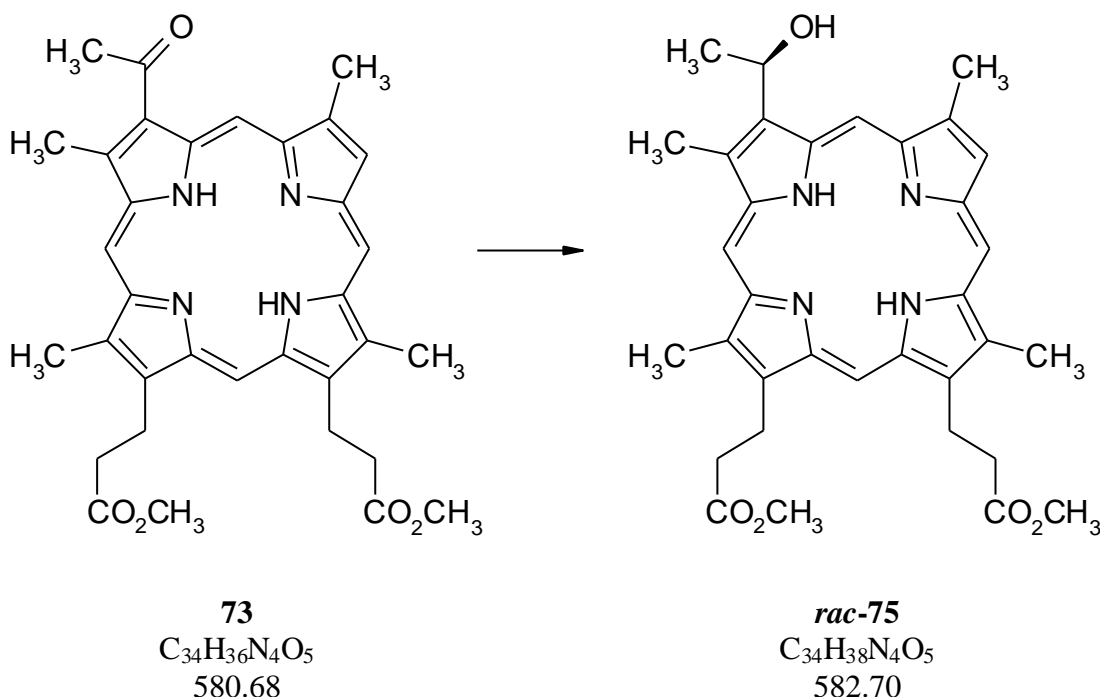
MS (EI, 324 °C): *m/z* (% relative Intensität): 580 (100) [M⁺], 507 (47) [M⁺ - CH₂CO₂CH₃], 434 (11) [M⁺ - 2 CH₂CO₂CH₃].-

Präzisionsmasse: C₃₄H₃₆N₄O₅: berechnet: 580.26855
gefunden: 580.26754.-

CAS: 15295-25-7.-

BRN: 381728.

10.4.4 Darstellung von (\pm)-3,3'-[3(*RS*)-(1-Hydroxyethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (*rac*-75)^[34]



323.2 mg (0.56 mmol) des 3-Acylporphyrins **73** wurden unter Argon in 40 ml Dichlormethan* gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man eine Suspension von 211.8 mg (5.60 mmol, 10.0 Äq.) NaBH₄ in 20 ml eiskaltem Methanol* zu und rührte anschließend bei Raumtemperatur. Nach vollständiger Reduktion (ca. 60 Minuten, DC-Kontrolle) wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Eisessig abgebrochen.

Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend chromatographierte man an 100 ml Kieselgel (3 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (15+1) und erhielt das Hydroxyethyl-porphyrin *rac*-**75** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 276.5 mg (0.48 mmol, 85.7 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 232-233 °C (Lit. ^[34]: 233-234 °C).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (15+1)): R_f = 0.45.-

HPLC (Nucleosil 50-10, CH₂Cl₂/Dioxan (90/10), 1 ml/min, UV 405 nm): t_R = 5.25 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} (m, OH), 3314 (m, NH), 2975 (w, CH), 2945 (w, CH), 2917 (w, CH), 2861 (w, CH), 1730 (s, C=O), 1435 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1363 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1297 (w), 1270 (w), 1228 (w), 1196 (m), 1162 (s), 1102 (w), 1069 (m), 981 (w), 916 (w), 868 (w), 837 (w), 744 (m), 704 (w), 676 (m).-

UV/Vis³ (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 400 nm (174981), 498 (13304), 533 (7980), 567 (5867), 621 (3683).-

¹H-NMR (360 MHz, CDCl_3): δ = -3.83 (s, 2H, NH), 2.27 (d, 3H, $^3J = 6.58$ Hz, Ethyl- CH_3), 2.63 (s, br., 1H, OH), 3.2 (s, 3H, 2- CH_3), 3.3 (t, 4H, $^3J = 7.55$ Hz, CH_2 α zu Carbonyl), 3.63 (s, 3H, 18- CH_3), 3.67 (s, 3H, 12- CH_3), 3.69 (s, 3H, 7- CH_3), 3.76 (s, 6H, OCH_3), 4.19 (t, 2H, 17- CH_2 β zu Carbonyl), 4.28 (t, 2H, 13- CH_2 β zu Carbonyl), 6.54 (q, 1H, $^3J = 6.07$ Hz, Ethyl-CH), 9.13 (s, 1H, 8-H), 10.06 (s, 1H, 20-H), 10.09 (s, 1H, 15-H), 10.12 (s, 1H, 10-H), 10.54 (s, 1H, 5-H).-

MS (EI, 321 °C): m/z (% relative Intensität): 582 (15) [M^+], 564 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 491 (33) [$564^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$].-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$:

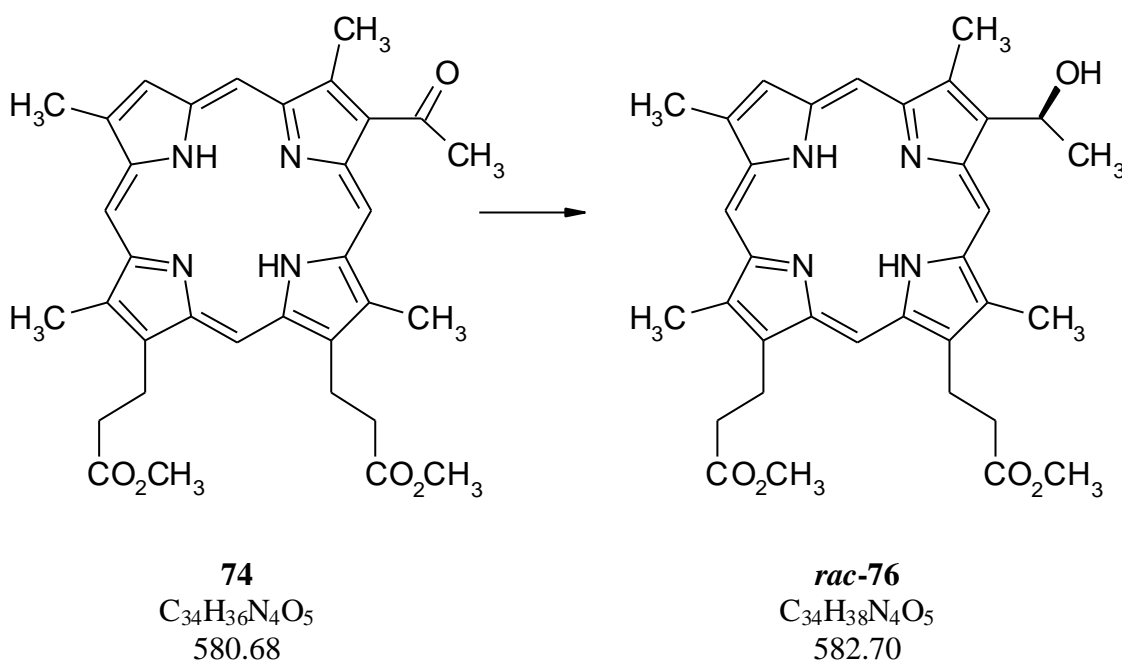
berechnet: 582.28424

gefunden: Bestätigung ± 4 ppm.-

CAS: 63148-21-0.-

BRN: 381732.

10.4.5 Darstellung von (\pm)-3,3'-[8(*RS*)-(1-Hydroxyethyl)-2,7,12,18-tetramethyl-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (*rac*-76)^[34]



68.2 mg (0.12 mmol) des 8-Acylporphyrins **74** wurden unter Argon in 30 ml Dichlormethan* gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man eine Suspension von 44.3 mg (1.20 mmol, 10.0 Äq.) NaBH₄ in 20 ml eiskaltem Methanol* zu und rührte bei Raumtemperatur. Nach vollständiger Reduktion (DC-Kontrolle, ca. 30 Minuten) wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Eisessig abgebrochen.

Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend chromatographierte man an 60 ml Kieselgel (3 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (15+1) und erhielt das Hydroxyethyl-porphyrin *rac*-**76** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 48.9 mg (83.9 μ mol, 69.9 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 242-244 °C (Lit. ^[34]: 242-244 °C).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (15+1)): R_f = 0.49.-

HPLC (Nucleosil 50-10, CH₂Cl₂/Dioxan (90/10), 1 ml/min, UV 405 nm): t_R = 6.2 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 cm⁻¹ (m, OH), 3317 (m, NH), 2976 (w, CH), 2947 (w, CH), 2916 (w, CH), 2859 (w, CH), 1743 (s, C=O), 1436 (m, δ (CH₂)), 1362 (w, δ (CH₃)), 1257 (m), 1199 (w),

1167 (w), 1104 (w), 1077 (w), 1069 (w), 1017 (w), 982 (w), 917 (w), 870 (w), 840 (w), 742 (m), 703 (w), 675 (m).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 400 nm (148455), 498 (11447), 533 (7056), 568 (5217), 621 (3254).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -3.68 (s, 2H, NH), 2.40 (d, 3H, ³J = 7.09 Hz, Ethyl-CH₃), 2.79 (s, br., 1H, OH), 3.39 (t, 4H, ³J = 7.43 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.77, 3.78, 3.79, 3.88, (4 s, 18H, Methyl), 4.54 (t, 4H, ³J = 7.53 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 4.56 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 6.70 (q, 1H, ³J = 6.59 Hz, Ethyl-CH), 9.23 (s, 1H, 3-H), 10.17, 10.23, 10.25, 10.64 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 282 °C): m/z (% relative Intensität): 582 (100) [M⁺], 564 (38) [M⁺ - H₂O], 509 (13) [M⁺ - CH₂CO₂CH₃], 491 (8) [564 - CH₂CO₂CH₃].-

Präzisionsmasse: C₃₄H₃₈N₄O₅:

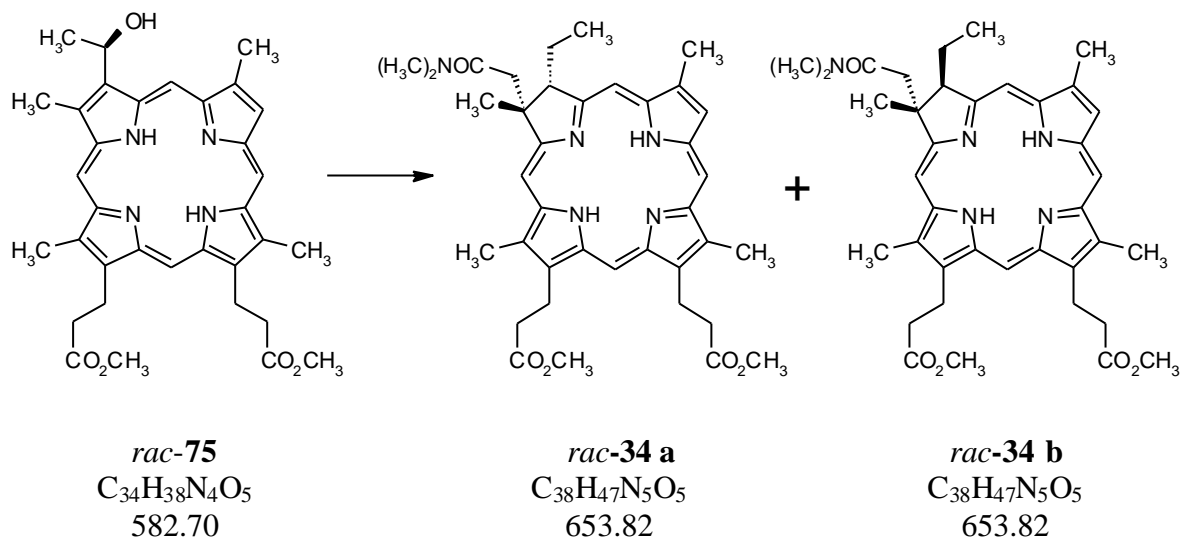
berechnet: 582.28424

gefunden: Bestätigung \pm 5 ppm.-

CAS: 15295-26-8.-

BRN: 381722.

10.4.6 Darstellung von (\pm)-3,3'-[(*cis*-2*RS*,3*SR*)-2-(Dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (*rac*-**34 a**) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-**34 b**)^[33]



276.5 mg (0.48 mmol) des 3-Hydroxyethyl-porphyrins *rac*-**75** wurden unter Argon in 40 ml *o*-Xylo^{*} gelöst und anschließend mit 6 ml (40.50 mmol, 85 Äq.) *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal versetzt. Unter Lichtausschluß wurde in einer Soxhlett-Apparatur, die mit Molekularsieb 3 Å gefüllt war, innerhalb von 15 Minuten von Raumtemperatur auf 115 °C erhitzt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Dann wurde innerhalb von 25 Minuten auf 155 °C erhitzt und diese Temperatur für 90 Minuten gehalten.

Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer bei 90 °C im Ölpumpenvakuum. Den Rückstand chromatographierte man an 100 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat (6+1)¹. Man erhielt 181.8 mg (0.28 mmol, 59 % d. Th.) des Produkts der Claisen-Umlagerung als *Z/E*-Isomerengemisch² *rac*-**77 a,b** als braun-grünen Feststoff, der ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt wurde.

181.8 mg (0.28 mmol) der *Z/E*-isomeren Chlorine *rac*-**77 a,b** wurden in 9 ml THF^{*} gelöst und mit 13.4 mg (64.4 μmol, 0.23 Äq.) Palladium(II)-acetat sowie 1.8 ml Wasser versetzt. Der Reaktionskolben wurde mit Wasserstoff begast und anschließend spritzte man 0.48 ml (2.60 mmol, 9.3 Äq.) Triethoxysilan dazu³. Unter Lichtausschluß ließ man 15 Minuten bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und mit Methylacetat bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen. Den Rückstand chromatographierte man an Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat (6+1) und erhielt die

¹ Zuerst eluiert man eine rote Vorfraktion.

² DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (5+1)): R_f = 0.48.

³ Es findet ein Farbumschlag nach dunkelgrün statt.

3-Ethylchlorine *rac*-**34 a,b** als *cis/trans*-Isomerengemisch, wobei das *cis*-Isomer je nach Ansatz zwischen 5:1 und 2:1 im Überschuß entsteht.¹

Ausbeute: 168.6 mg (0.26 mmol, 92.9 % d. Th., bezogen auf das *cis/trans*-Gemisch).-

3-cis-Ethylchlorin *rac*-34 a:^[34b]

Schmelzpunkt: 122 - 123 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ethylacetat (4+1)): R_f = 0.22.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/Wasser (85/15), 1,5 ml/min, UV 405 nm): t_R = 18.5 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3344 cm⁻¹ (m, NH), 2919 (m, CH), 2851 (w, CH), 1736 (s, C=O), 1692 (w); 1634 (s, C=O, Amid), 1613 (s), 1436 (m, δ (CH₂)), 1396 (w), 1356 (w, δ (CH₃)), 1260 (w), 1199 (m), 1163 (m), 1104 (w), 1076 (w), 1051 (w), 1021 (w), 976 (w), 944 (w), 920 (w), 883 (w), 853 (w), 722 (w), 673 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 392 nm (154881), 490 (151355), 645 (48977).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.45 (s, 2H, NH), 1.25 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz, Ethyl-CH₃), 1.74 (s, 3H, Amid-CH₃), 2.27 (s, 3H, 2-CH₃), 2.48 (m, 2H, Ethyl-CH₂), 2.85 (s, 3H, Amid-CH₃), 3.24, 3.28 (2 t, je 2H, ³J = 7.8 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.29 (d, A-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.8 Hz, CH₂-CON), 3.47, 3.54 (2 s, je 3H, 12-, 18-CH₃), 3.55 (d, B-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.8 Hz, CH₂-CON), 3.62 (d, 3H, ⁴J = 1.0 Hz, 7-CH₃), 3.72, 3.76 (2 s, je 3H, OCH₃), 4.27, 4.41 (2 t, je 2H, ³J = 7.85 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 4.73 (t, 1H, ³J = 6.6 Hz, 3-H), 9.00 (s, 1H, 8-H), 8.85, 9.08, 9.76, 9.80 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 240 °C): *m/z* (% relative Intensität): 653 (23) [M⁺], 567 (100) [M⁺ - C₄H₈NO].-

CAS: 101544-05-2.-

BRN: 7247079.

¹ Diese Verhältnis läßt sich durch eine säurekatalysierte Äquilibrierung sowohl zum *trans*-Isomer^[34] als auch zum *cis*-Isomer (s. 10.4.7) verschieben. Für analytische Zwecke können die Diastereomere durch Chromatographie an 20 ml Kieselgel (1 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat/Methanol (65+3.6+0.4) getrennt werden. Das *cis*-Isomer stellt unter diesen Bedingungen die unpolarere Komponente dar.

3-trans-Ethylchlorin rac-34 b:^[34b]

Schmelzpunkt: 242 -244 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ethylacetat (6+1)): R_f = 0.22.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/Wasser (85/15), 1,5 ml/min, UV 405 nm): t_R = 22.7 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3345 cm⁻¹ (m, NH), 2945 (m, CH), 2875 (w, CH), 1735 (s, C=O), 1685 (m); 1645 (s, C=O, Amid), 1635 (s), 1615 (s), 1575 (m), 1435 (m, δ (CH₂)), 1395 (w), 1360 (m, δ (CH₃)), 1260 (w), 1200 (w), 1165 (m), 1105 (m), 1080 (w), 1055 (w), 1021 (w), 975 (w), 920 (m), 885 (w), 855 (w), 730 (w), 680 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 392 nm (154881), 490 (151355), 645 (48977).-

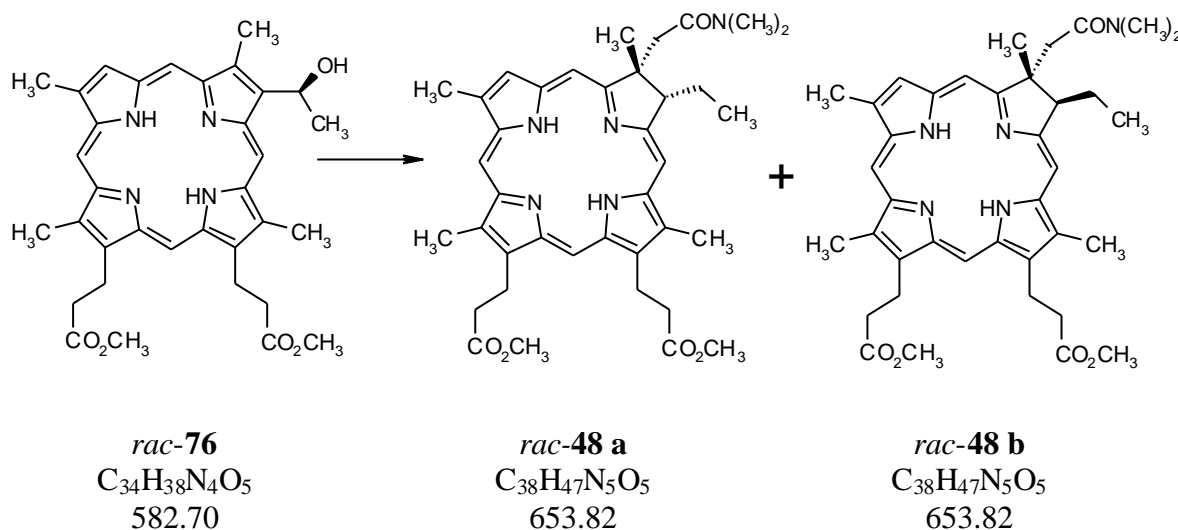
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.48 (s, 2H, NH), 0.83 (t, 3H, ³J = 7.4 Hz, Ethyl-CH₃), 1.67 (s, 3H, 2-CH₃), 2.08 (m, 2H, Ethyl-CH₂), 2.58, 2.73 (2 s, je 3H, Amid-CH₃), 2.78 (d, A-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.8 Hz, CH₂-CON), 3.10 (d, B-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.8 Hz, CH₂-CON), 3.24, 3.28 (2 t, je 2H, ³J = 7.8 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.48, 3.55 (2 s, je 3H, 12-, 18-CH₃), 3.61 (d, 3H, ⁴J = 0.8 Hz, 7-CH₃), 3.74, 3.75 (2 s, je 3H, OCH₃), 4.28, 4.42 (2 t, je 2H, ³J = 7.85 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 4.92 (t, 1H, ³J = 6.2 Hz, 3-H), 8.91 (s, 1H, 8-H), 9.00, 9.07, 9.77, 9.83 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 240 °C): m/z (% relative Intensität): 653 (50) [M⁺], 567 (100) [M⁺ - C₄H₈NO].-

CAS: 159247-91-3.-

BRN: 7247078.

10.4.7 Darstellung von (\pm)-3,3'-[(*cis*-7*RS*,8*SR*)-7-(Dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21*H*,23*H*-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure-dimethylester (*rac*-48 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-48 b)^[33]



243.8 mg (0.42 mmol) des 8-Hydroxyethyl-porphyrins *rac*-76 wurden unter Argon in 15 ml *o*-Xylol* gelöst und anschließend mit 15 ml (101.30 mmol, 242 Äq.) *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal versetzt. Unter Lichtausschluß wurde in einer Soxhlett-Apparatur, die mit Molekularsieb 3 Å gefüllt war, innerhalb von 15 Minuten von Raumtemperatur auf 115 °C erhitzt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Dann wurde innerhalb von 25 Minuten auf 155 °C erhitzt und diese Temperatur für 90 Minuten gehalten.

Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer bei 90 °C im Ölpumpenvakuum. Den Rückstand chromatographierte man an 100 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat (6+1)¹. Man erhielt 105.2 mg (0.16 mmol, 38.3 % d. Th.) des Produkts der Claisen-Umlagerung als *Z/E*-Isomerengemisch² *rac*-78 a,b als braun-grünen Feststoff, der ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt wurde.

105.2 mg (0.16 mmol) der *Z/E*-isomeren Chlorine *rac*-78 a,b wurden in 5 ml THF* gelöst und mit 8.3 mg (36.8 µmol, 0.23 Äq.) Palladium(II)-acetat sowie 1 ml Wasser versetzt. Der Reaktionskolben wurde mit Wasserstoff begast und anschließend spritzte man 0.28 ml (1.49 mmol, 9.3 Äq.) Triethoxysilan dazu.³ Unter Lichtausschluß ließ man 15 Minuten bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und mit Methylacetat bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen. Den Rückstand chromatographierte man an Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat (6+1) und erhielt die 8-

¹ Zuerst eluiert man eine rote Vorfraktion.

² DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (5+1)): R_f = 0.48.

³ Es findet ein Farbumschlag nach dunkelgrün statt.

Ethylchlorine *rac*-**48 a,b** als *cis/trans*-Isomerengemisch, wobei das *cis*-Isomer je nach Ansatz zwischen 5:1 und 2:1 im Überschuß entsteht.

Durch eine säurekatalysierte Äquibrierung läßt sich dieses Verhältnis sowohl zum *cis*- als auch zum *trans*-Isomeren^[32,34] verschieben.

Äquibrierung zum *cis*-Isomeren:

81.3 mg der *cis/trans*-isomeren Chlorine *rac*-**48 a,b** wurden unter Argon in 50 ml einer 0.15 M Lösung von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure¹ in Methanol* gelöst. Nach der Zugabe von 150 mg Kieselgel ließ man die blaue Lösung unter Lichtausschluß für 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Entfernung des Kieselgels wurde die Lösung über Watte filtriert und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach erneuter Wattefiltration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der grüne Rückstand an 60 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methylacetat/Methanol (75+3.6+0.4) chromatographiert.² Nach einer blauen und einer grünen Vorfraktion ließen sich durch geeignete Fraktionswahl 32.5 mg (49.7 µmol, 40.1 % d. Th.) reines *cis*-Isomer isolieren.³

Ausbeute: 81.3 mg (0.12 mmol, 77.5 % d. Th., bezogen auf das *cis/trans*-Gemisch).-

8-cis-Ethylchlorin rac-48 a:

Schmelzpunkt: 232 - 234 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ethylacetat (4+1)): R_f = 0.25.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/Wasser (85/15), 1,5 ml/min, UV 405 nm): t_R = 21.4 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3343 cm⁻¹ (m, NH), 2953 (w, CH), 2926 (w, CH), 2871 (w, CH), 1736 (s, C=O), 1643 (s, C=O, Amid), 1613 (s), 1542 (w), 1523 (w), 1493 (w), 1458 (w), 1437 (w, δ(CH₂)), 1396 (m), 1263 (w), 1248 (w), 1199 (m), 1160 (m), 1108 (m), 1088 (w), 1052 (w), 1010 (w), 977 (w), 944 (w), 923 (w), 892 (w), 846 (w), 828 (w), 731 (w), 718 (m), 704 (w), 675 (w), 661 (w), 630 (w).-

¹ Die wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure erhält man durch Erhitzen des Monohydrats in Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur, die mit Molekularsieb 3 Å gefüllt ist.

² Ein DC mit diesem Laufmittelgemisch erfordert eine zweifache Entwicklung, um die Isomere genau zu unterscheiden.

³ Das *cis*-Isomer stellt die unpolare Komponente dar.

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 392 nm (177827), 490 (11481), 644 (45708).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.35 (s, 2H, NH), 1.18 (t, 3H, ³J = 7.4 Hz, Ethyl-CH₃), 1.90 (s, 3H, Amid-CH₃), 2.19 (s, 3H, 7-CH₃), 2.43 (m, 2H, Ethyl-CH₂), 2.89 (s, 3H, Amid-CH₃), 3.24, 3.28 (2 t, je 2H, ³J = 8.2 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.31 (d, A-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.7 Hz, CH₂-CON), 3.50, 3.53 (2 s, je 3H, 12-, 18-CH₃), 3.60 (d, B-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.7 Hz, CH₂-CON), 3.70 (d, 3H, ⁴J = 0.9 Hz, 2-CH₃), 3.74, 3.75 (2 s, je 3H, OCH₃), 4.27, 4.40 (2 t, je 2H, ³J = 7.9, 7.6 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 4.72 (t, 1H, ³J = 6.9 Hz, 3-H), 8.70 (s, 1H, 3-H), 8.77, 9.03, 9.78, 9.83 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 260 °C): m/z (% relative Intensität): 653 (100) [M⁺], 567 (44) [M⁺ - C₄H₈NO].-

Präzisionsmasse: C₃₈H₄₇N₅O₅: berechnet: 653.35773
 gefunden: 653.35872.-

CAS: 159153-18-1.-

BRN: 7071582.

8-trans-Ethylchlorin rac-48 b:^[34b]

Schmelzpunkt: 184 -187 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ethylacetat (6+1)): R_f = 0.22.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/Wasser (85/15), 1,5 ml/min, UV 405 nm): t_R = 17.9 min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹ (m, NH), 2950 (m, CH), 2926 (w, CH), 2871 (w, CH), 1735 (s, C=O), 1630 (s, C=O, Amid), 1605 (s), 1540 (m), 1520 (w), 1490 (m), 1475 (m), 1435 (w, δ (CH₂)), 1420 (w), 1395 (m), 1360 (m), 1265 (w), 1235 (w), 1200 (w), 1170 (w), 1130 (w), 1075 (w), 1050 (w), 975 (w), 950 (w), 920 (m), 885 (w), 730 (m), 705 (m), 670 (m).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 392 nm (154881), 490 (15135), 644 (48977).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -2.37 (s, 2H, NH), 0.80 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz, Ethyl-CH₃), 1.63 (s, 3H, Amid-CH₃), 2.05, 2.37 (2 m, je 1H, Ethyl-CH₂), 2.50 (s, 3H, 7-CH₃), 2.69 (s, 3H, Amid-CH₃), 2.75 (d, A-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.9 Hz, CH₂-CON), 3.01 (d, B-Teil eines AB-Systems, ²J = 14.9 Hz, CH₂-CON), 3.22, 3.26 (2 t, je 2H, ³J = 8.5, 8.8 Hz, CH₂ α zu Carbonyl), 3.48, 3.50 (2 s, je 3H, 12-, 18-CH₃), 3.67 (d, 3H, ⁴J = 0.9 Hz, 2-CH₃), 3.73, 3.75 (s,

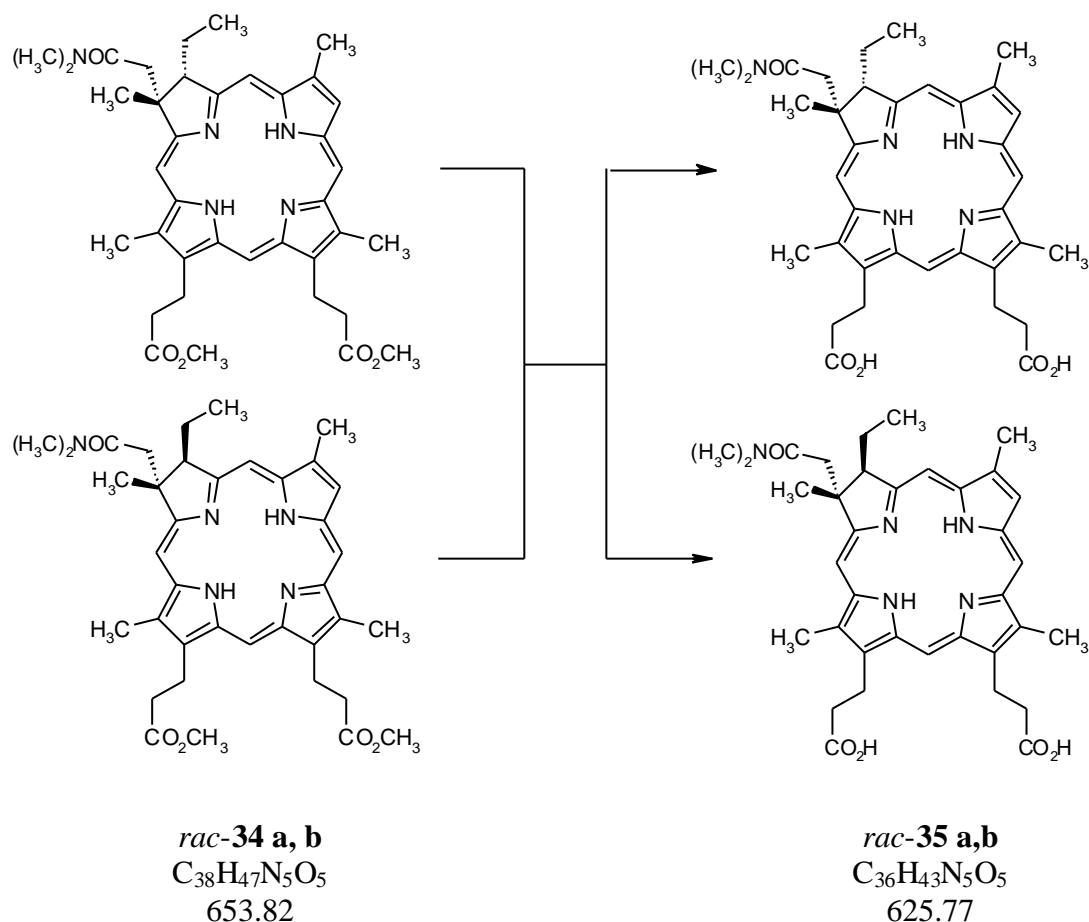
6H, OCH₃), 4.24, 4.38 (2 t, je 2H, ³J = 7.9, 7.6 Hz, CH₂ β zu Carbonyl), 4.87 (t, 1H, ³J = 5.8 Hz, 8-H), 8.68 (s, 1H, 3-H), 8.80, 8.98, 9.75, 9.81 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 240 °C): *m/z* (% relative Intensität): 653 (56) [M⁺], 567 (100) [M⁺ - C₄H₈NO].-

CAS: 159153-19-2.-

BRN: 7071581.

10.5 Synthese von Chlorinpyrrolestern

10.5.1 Darstellung von (\pm)-3,3'-[(*cis*-2*RS*,3*SR*)-2-(Dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrin-13,17-diyl]-dipropionsäure (*rac*-35 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-35 b)^[34]

168.6 mg (0.26 mmol) der 3-Ethylchlorine *rac*-34 a,b wurden unter Argon in 20 ml THF gelöst und anschließend mit 30 ml 5 M KOH versetzt. Unter Lichtausschluß ließ man 17 Stunden bei 70 °C rühren.

Die Reaktionslösung wurde in ein Becherglas überführt, welches 50 ml einer pH4-Pufferlösung enthielt. Anschließend stellte man mit 1 M Salzsäure einen pH-Wert von 2-3 ein und extrahierte die wäßrige Phase mit *tert.*-Butyl-methylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Watte filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Den dunkelgrünen Rückstand chromatographierte man an 50 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (8+1). Zu analytischen Zwecken wurde eine Probe aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert und man erhielt die freien Carbonsäuren *rac*-35 a,b als schwarze Plättchen.

Ausbeute: 149.8 mg (0.24 mmol, 92.3 % d. Th.)-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (8+1)): R_f = 0.51.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3344 cm⁻¹ (w, NH), 2962 (m, CH), 2926 (m, CH), 2874 (w, CH), 1716 (m, C=O), 1707 (m, C=O), 1614 (s, C=O, Amid), 1559 (w), 1541 (w), 1522 (w), 1507 (w), 1457 (w, δ (CH₂)), 1397 (m, δ (CH₃)), 1260 (w), 1233 (w), 1203 (m), 1152 (w), 1105 (w), 1070 (w), 1047 (w), 971 (w), 920 (w), 884 (w), 855 (m), 835 (w), 721 (w), 671 (w), 621 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 393 nm (110977), 491 (7781), 593 (3909), 645 (28890).-

¹H-NMR: Mit dem *cis/trans*-Gemisch sind keine eindeutigen Zuordnungen möglich.-

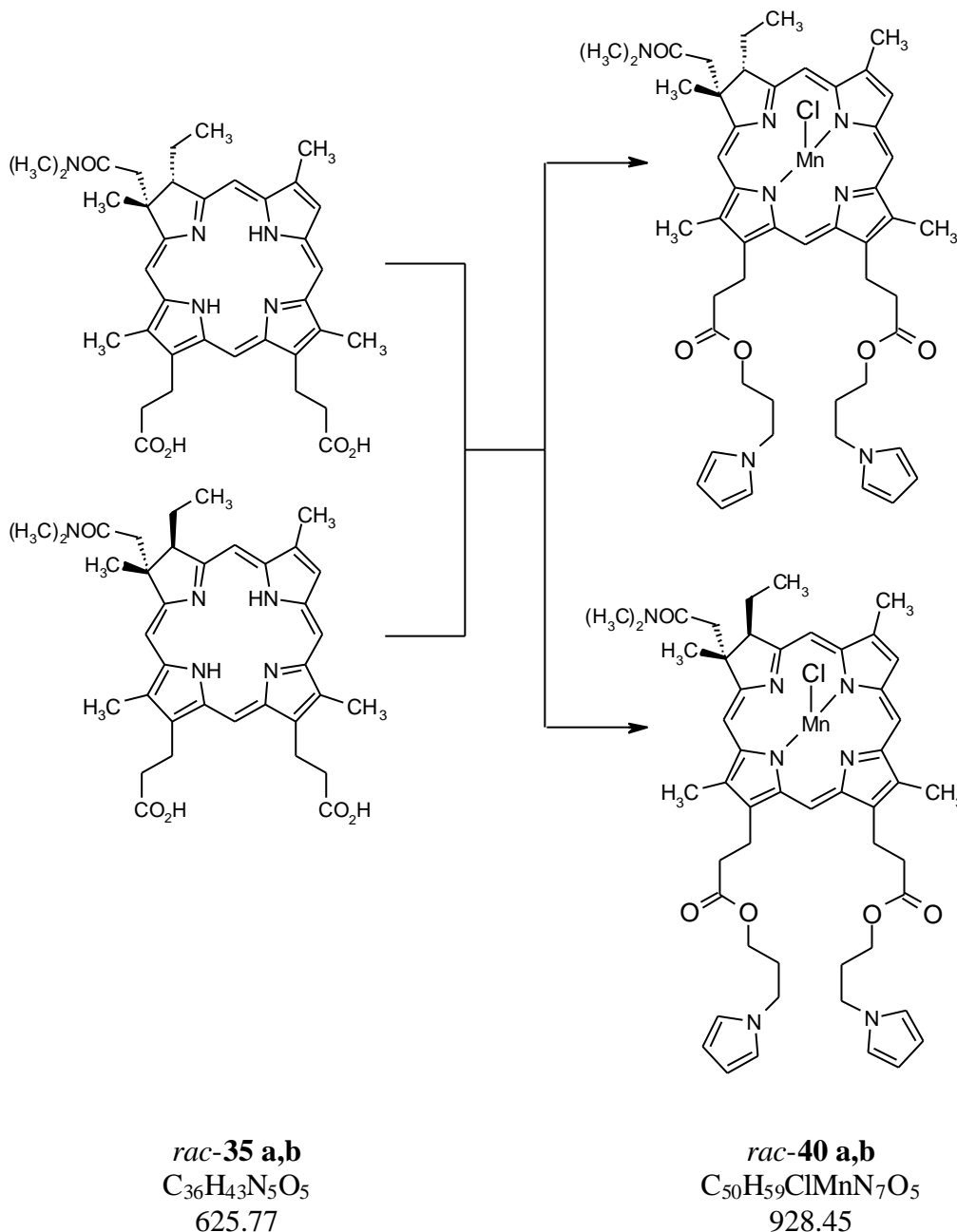
MS (DCI pos., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 626 (67) [M⁺+H], 538 (15) [M⁺ - C₄H₉NO], 88 (100) [C₄H₉NO+H⁺].-

Präzisionsmasse: C₃₆H₄₃N₅O₅: berechnet: 625.32642
 gefunden: Bestätigung \pm 5 ppm.-

CAS (*rac*-35 a): 165391-92-4.-

CAS (*rac*-35 b): 165391-93-5.

10.5.2 Darstellung von (\pm)-{13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonyl-ethyl]}-(*cis*-2*RS*,3*SR*)-3-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrinato}-mangan(III)-chlorid (*rac*-40 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-40 b)



17.9 mg (28.6 μ mol) 3-*cis/trans*-Ethylchlorindicarbonsäure *rac*-35 a,b wurden unter Argon in 15 ml Chloroform gelöst. Anschließend wurden 73.0 mg (0.58 mmol, 20 Äq.) Mangan(II)-chlorid und 15 ml Methanol zugesetzt. Die tiefblaue Lösung wurde nun mit 1 ml 2,6-Lutidin versetzt¹ und unter Lichtausschluß bei 60 °C für 16 Stunden gerührt.² Danach wurde das

¹ Es muß soviel Lutidin zugesetzt werden, daß ein Farbumschlag nach grün stattfindet.

² Eine Reaktionskontrolle ist sehr gut über die Fluoreszenzlöschung des metallhaltigen Chlorins im DC bei 366 nm möglich.

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fünf Stunden an der Ölpumpe getrocknet.

Zur Veresterung löste man den Rückstand in 20 ml THF* und gab unter Argon 10.5 mg (85.8 μmol , 3 Äq.) DMAP sowie 142.5 mg (1.14 mmol, 40 Äq.) 3-(1-Pyrrolyl)-propanol zu. Die Reaktionslösung wurde mit 3 ml Triethylamin* versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man 0.34 ml (0.57 mmol, 20 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zu und ließ 30 Minuten bei 0 °C sowie 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan versetzt und je einmal mit 0.5 M Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organischen Phasen filtrierte man über Watte und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 80 ml Kieselgel (2 cm Säule) chromatographiert. Hierbei wurde zuerst mit Dichlormethan/Methanol (8+1) eine grüne Vorfraktion sowie Reste an Lutidin entfernt und anschließend mit Dichlormethan/Methanol (4+1) das Produkt eluiert. Man erhielt die Chlorinpyrrolester *rac*-**40 a,b** als dunkelgrüne Feststoffe.

Ausbeute: 17.6 mg (19.0 μmol , 65.5 % d. Th.).-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methanol (8+1)): $R_f = 0.54$.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/THF (88/12), 1,5 ml/min, UV 405 nm): $t_R = 28$ min.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2929$ cm^{-1} (m, CH), 2874 (w, CH), 1730 (s, C=O), 1676 (w), 1636 (s, C=O, Amid), 1598 (m), 1500 (w), 1458 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1397 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1384 (m), 1322 (w), 1283 (m), 1211 (m), 1166 (m), 1141 (m), 1090 (w), 1058 (w), 1024 (w), 97 (w), 925 (w), 860 (w), 726 (m), 621 (w).-

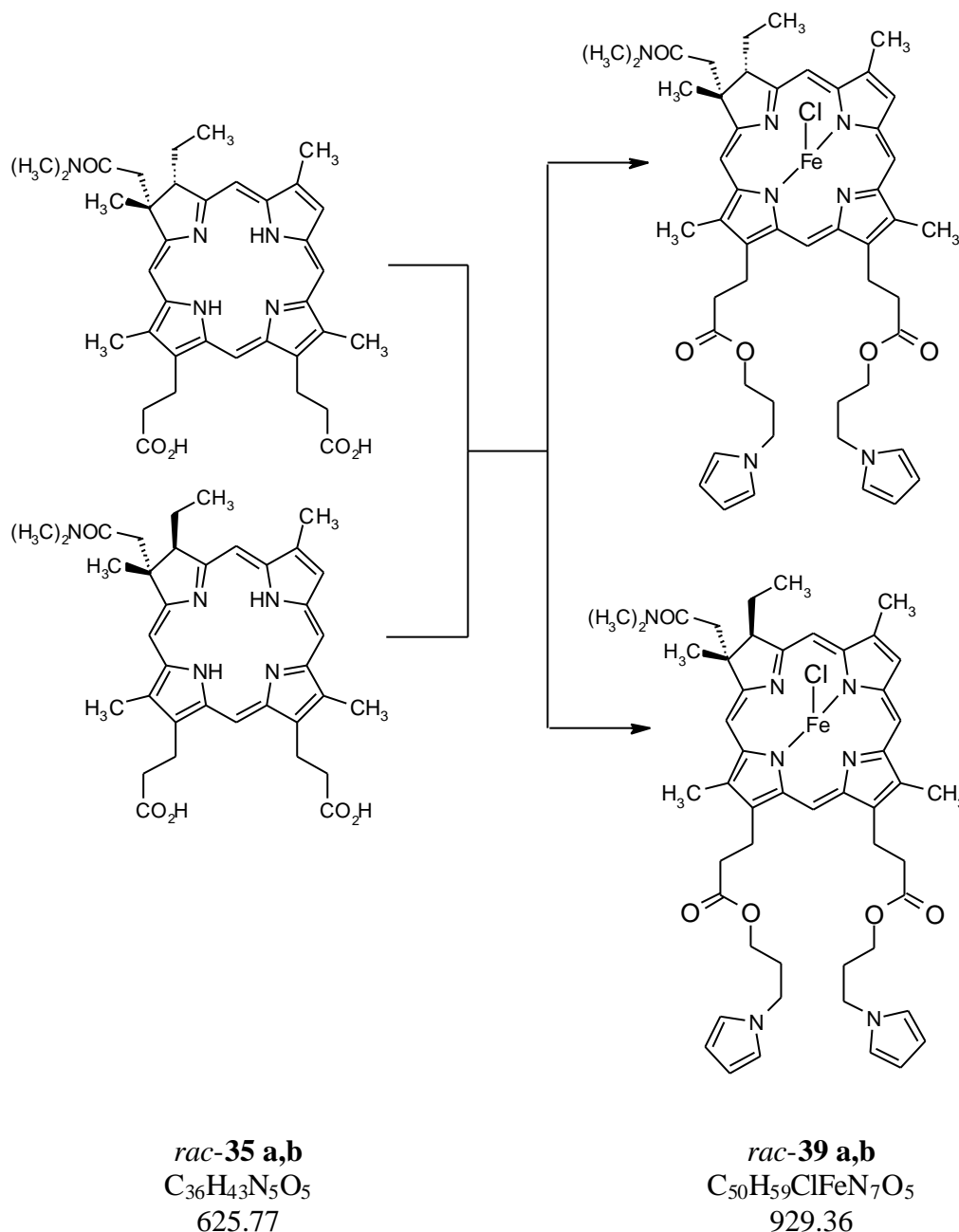
UV/Vis³ (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 365 nm (83332), 438 (36502), 485 (21766), 527 (9185), 611 (9125, sh), 654 (31527).-

NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 891 (15) [$\text{M}^- - \text{H}^{35}\text{Cl}$], 889 (13), 839 (5) [$\text{M}^- - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$], 805 (31), 804 [$891^- - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$].-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{MnN}_7\text{O}_5$: berechnet: 891.38800
 gefunden: Bestätigung ± 5 ppm.

10.5.3 Darstellung von (\pm)-{13,17-Bis[2-(3-(1-pyrrolyl)-propoxy)-carbonyl-ethyl]}-(*cis*-2*RS*,3*SR*)-3-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrinato}-eisen(III)-chlorid (*rac*-39 a**) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-**39 b**)**



23.7 mg (37.9 μ mol) 3-*cis/trans*-Ethylchlorindicarbonsäure *rac*-**35 a,b** wurden unter Argon in 15 ml Chloroform gelöst. Anschließend gab man 151.0 mg (0.76 mmol, 20 Äq.) Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat und 15 ml Methanol zu. Die tiefblaue Lösung wurde nun mit 1 ml 2,6-Lutidin versetzt¹ und unter Lichtausschluß bei 60 °C für 16 Stunden gerührt.² Danach

¹ Es muß soviel Lutidin zugesetzt werden, daß ein Farbumschlag nach grün stattfindet.

² Eine Reaktionskontrolle ist sehr gut über die Fluoreszenzlöschung des metallhaltigen Chlorins im DC bei 366 nm möglich.

entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trocknete den Rückstand fünf Stunden an der Ölpumpe.

Zur Veresterung löste man den Rückstand in 20 ml THF* und gab unter Argon 14 mg (0.11 mmol, 2.9 Äq.) DMAP sowie 190.0 mg (1.52 mmol, 40.1 Äq.) 3-(1-Pyrrolyl)-propanol zu. Die Reaktionslösung wurde mit 3 ml Triethylamin* versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man 0.45 ml (0.76 mmol, 20.0 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zu und ließ 30 Minuten bei 0 °C sowie 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan versetzt und einmal mit 0.5 M Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organischen Phasen filtrierte man über Watte filtriert und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 80 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (8+1) chromatographiert und man erhielt die Chlorinpyrrolester *rac*-**39 a,b** als grünen Feststoff.

Ausbeute: 33.3 mg (35.8 µmol, 94.4 % d. Th.).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (8+1)): R_f = 0.35.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH/THF (88/12), 1,5 ml/min, UV 405 nm): t_R = 31.5 min.-

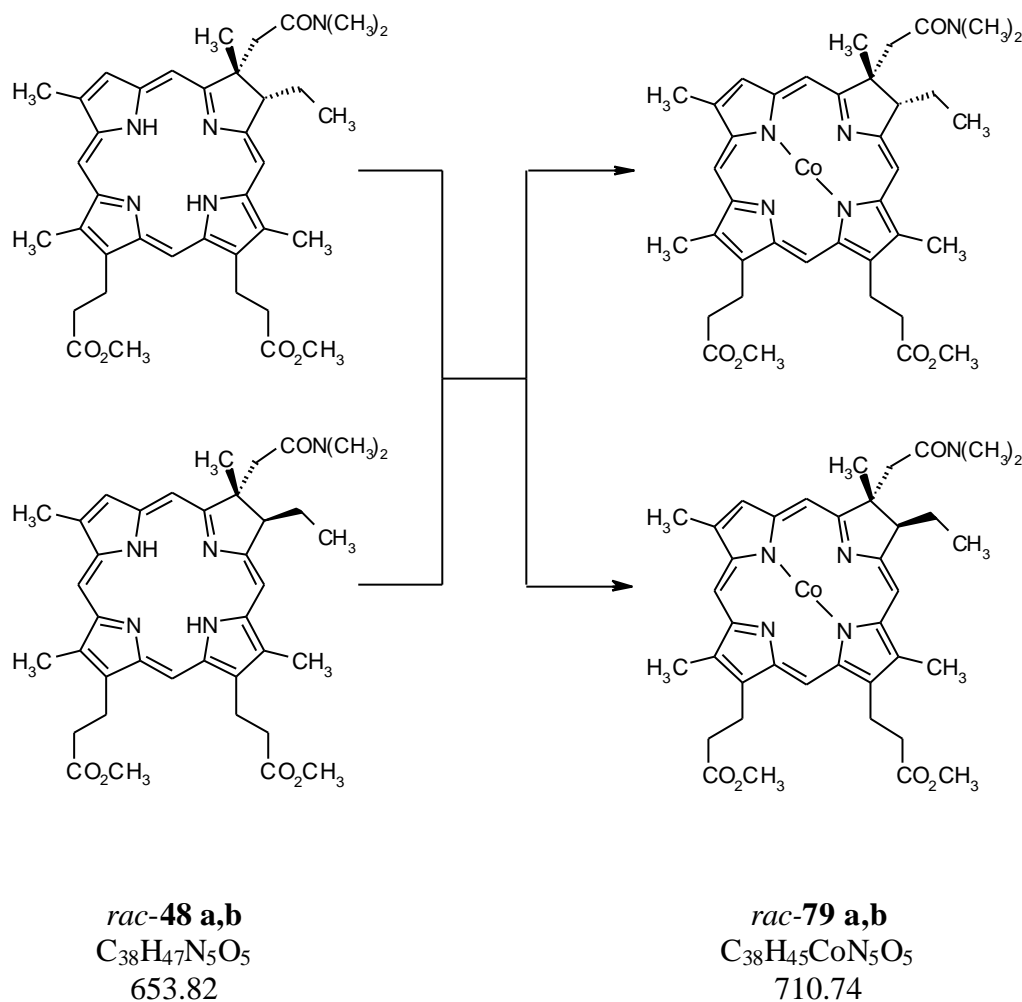
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (s, CH), 2855 (s, CH), 1734 (s, C=O), 1626 (s, C=O, Amid), 1500 (w), 1456 (m, δ(CH₂)), 1395 (m, δ(CH₃)), 1377 (m), 1263 (m), 1210 (m), 1162 (m), 1140 (m), 1114 (m), 1088 (m), 1013 (m), 965 (w), 860 (w), 820 (w), 724 (m), 618 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 384 nm (60860), 464 (12797, sh), 559 (8016), 606 (9581), 664 (7728).-

NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 927 (4) [⁵⁶Fe, M⁻-H], 894 (17), 893 (29) [⁵⁶Fe, M⁻³⁵Cl], 892 (16), 840 (3) [⁶⁶Fe, M-H-C₄H₉NO], 806 (23), 805 (23) [893⁻-H-C₄H₉NO].

10.6 Synthese eines Chlorindialkohols

10.6.1 Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-(cis-7RS, 8SR)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21H,23H-porphyrinato]-kobalt(II) (*rac*-79 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-79 b)


27.0 mg (41.3 μ mol) der 8-Ethylchlorine *rac*-48 a,b wurden unter Argon in 10 ml THF* gelöst und anschließend mit 54.0 mg (0.21 mmol, 5.1 Äq.) Kobalt(II)-acetylacetonat versetzt. Unter Lichtausschluß wurde 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser sowie mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an 50 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (8+1) chromatographiert. Man erhielt die Kobalt-Chlorine *rac*-79 a,b als bräunlich-grüne Feststoffe.

Ausbeute: 28.4 mg (40.0 μ mol, 97.6 % d. Th.).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (8+1)): R_f = 0.64.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926 cm⁻¹ (s, CH), 2851 (m, CH), 1736 (s, C=O), 1627 (s, C=O, Amid), 1575 (s), 1520 (m), 1496 (w), 1436 (m, δ (CH₂)), 1384 (m), 1361 (m, δ (CH₃)), 1311 (m), 1270 (m), 1244 (m), 1167 (m), 1120 (m), 1088 (m), 988 (w), 970 (w), 936 (w), 892 (w), 844 (w), 818 (w), 745 (w), 668 (w).-

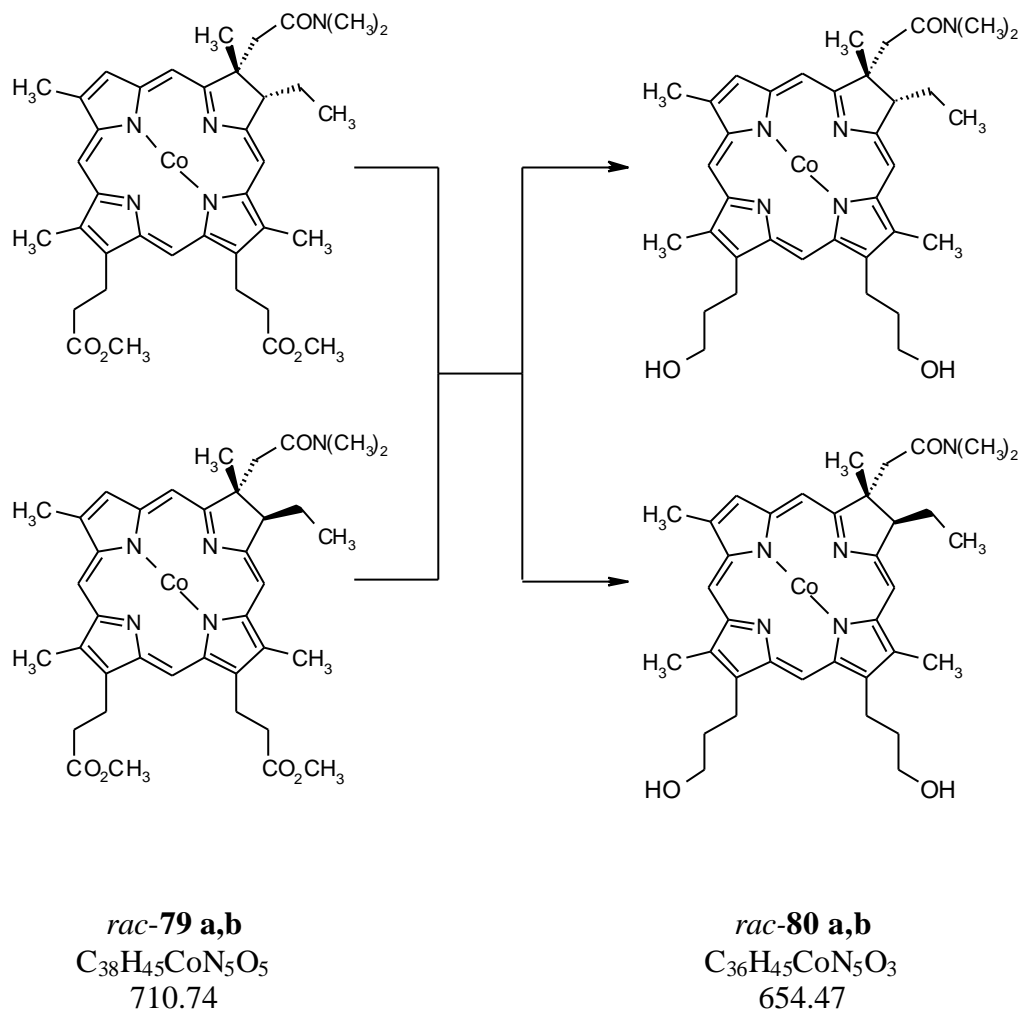
UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 397 nm (23719), 416 (19784, sh), 502 (2130), 614 (9715).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 710 (100) [M⁻], 623 (31) [M⁻-C₄H₉NO].-

Präzisionsmasse: C₃₈H₄₅CoN₅O₅: berechnet: 710.27527
 gefunden: Bestätigung \pm 3 ppm.

10.6.2 Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(3-hydroxypropyl)-(cis-7RS, 8SR)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21H,23H-porphyrinato]-kobalt(II) (*rac*-80 a**) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-**80 b**)**



15.1 mg (21.2 μ mol) der 8-Ethylchlorine *rac*-**79 a,b** wurden unter Argon in 15 ml THF* gelöst und anschließend mit 2.8 mg (0.13 mmol, 5.0 Äq.) Lithiumborhydrid versetzt. Unter Lichtausschluß wurde zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Zerstörung des Reagenzes gab man 0.5 ml Essigsäure zu.

Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser gewaschen. Anschließend sättigte man die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und extrahierte mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Wattefiltration getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es schloß sich eine Chromatographie an 50 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (4+1) an. Man erhielt die Chlorinalkohole *rac*-**80 a,b** als grüne Feststoffe.

Ausbeute: 7.5 mg (11.5 μ mol, 54.2 % d. Th.).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (15+1)): R_f = 0.08.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (s, CH), 2854 (m, CH), 1742 (w), 1630 (w, C=O, Amid), 1462 (m), 1378 (w), 1308 (w), 1229 (w), 1178 (w), 1117 (w), 1066 (w), 726 (w), 595 (w).-

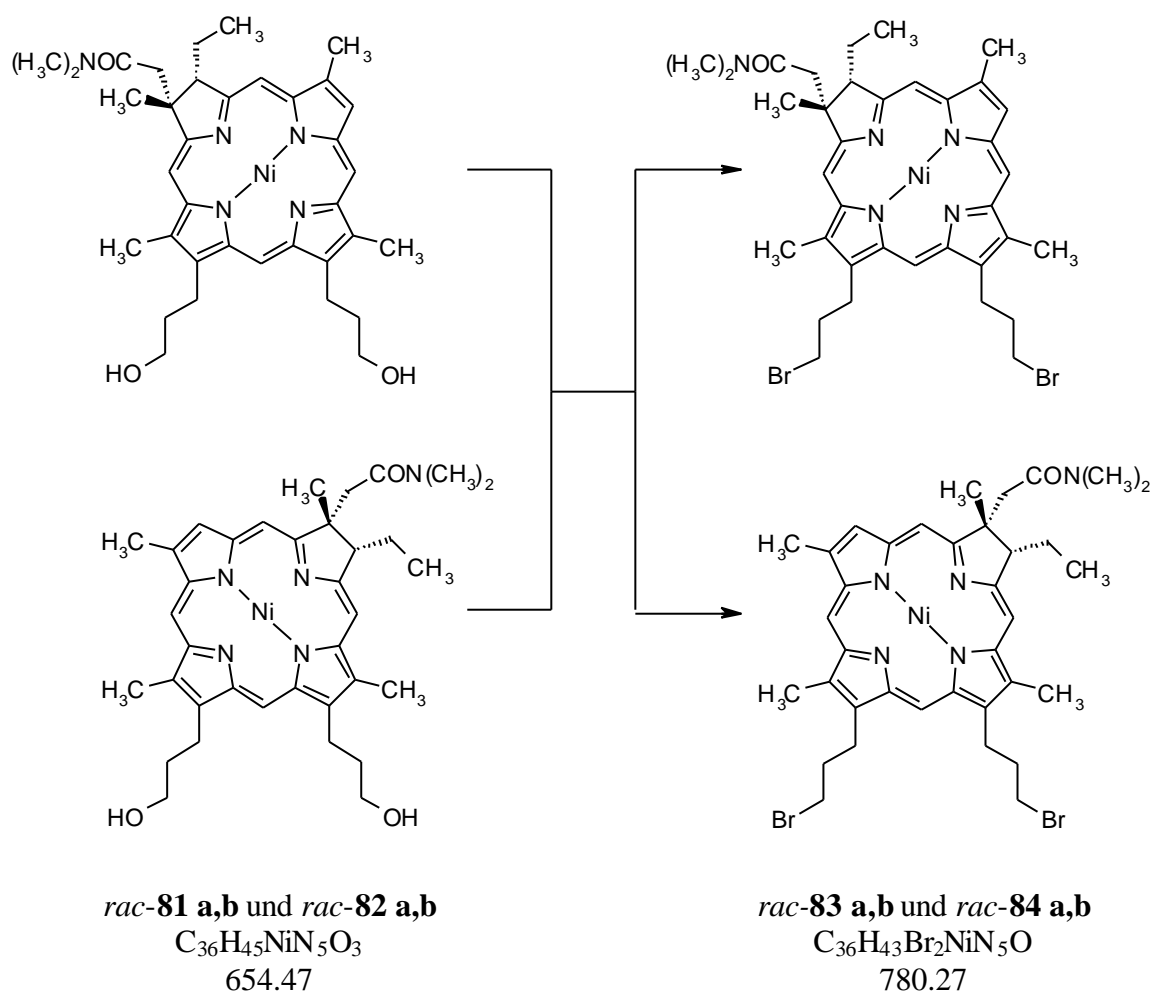
UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 396 nm (29340), 495 (3238), 611 (9280).-

¹H-NMR: paramagnetisch.-

MS (DCI neg., NH₃, 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 654 (11), 653 (27) [M⁻-H], 581 (11), 580 (27) [M⁻-H-CONMe₂], 566 (11) [M⁻-H-C₄H₉NO].

10.7 Synthese eines Chlorinphosphonates mit einer Modellverbindung

10.7.1 Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(3-brompropyl)-(cis-2*RS*,3*SR*)-2-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrinato]-nickel(II) (*rac*-83 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-83 b) sowie (\pm)-[13,17-Bis(3-brompropyl)-(cis-7*RS*,8*SR*)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21*H*,23*H*-porphyrinato]-nickel(II) (*rac*-84 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-84 b)



13.0 mg (19.9 μ mol) der Chlorinalkohole *rac*-81 a,b und *rac*-82 a,b wurden unter Argon zusammen mit 430 mg (0.19 mmol, 100 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid in 2 ml Dichlormethan* gelöst und auf -20 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 0.5 ml Triethylamin* gab man 36 μ l (0.23 mmol, 11.6 Äq.) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu. Man ließ die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen.

Die Reaktionslösung wurde einmal mit Wasser, zweimal mit 0.1 M Salzsäure und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Wätfiltration entfernte man

das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und chromatographierte den Rückstand an 90 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (15+1). Man erhielt die Chlorinbromide *rac*-**83 a,b** und *rac*-**84 a,b** als grüne Feststoffe.

Ausbeute: 11.5 mg (14.7 μ mol, 77.6 % d. Th.).-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (15+1)): R_f = 0.91.-

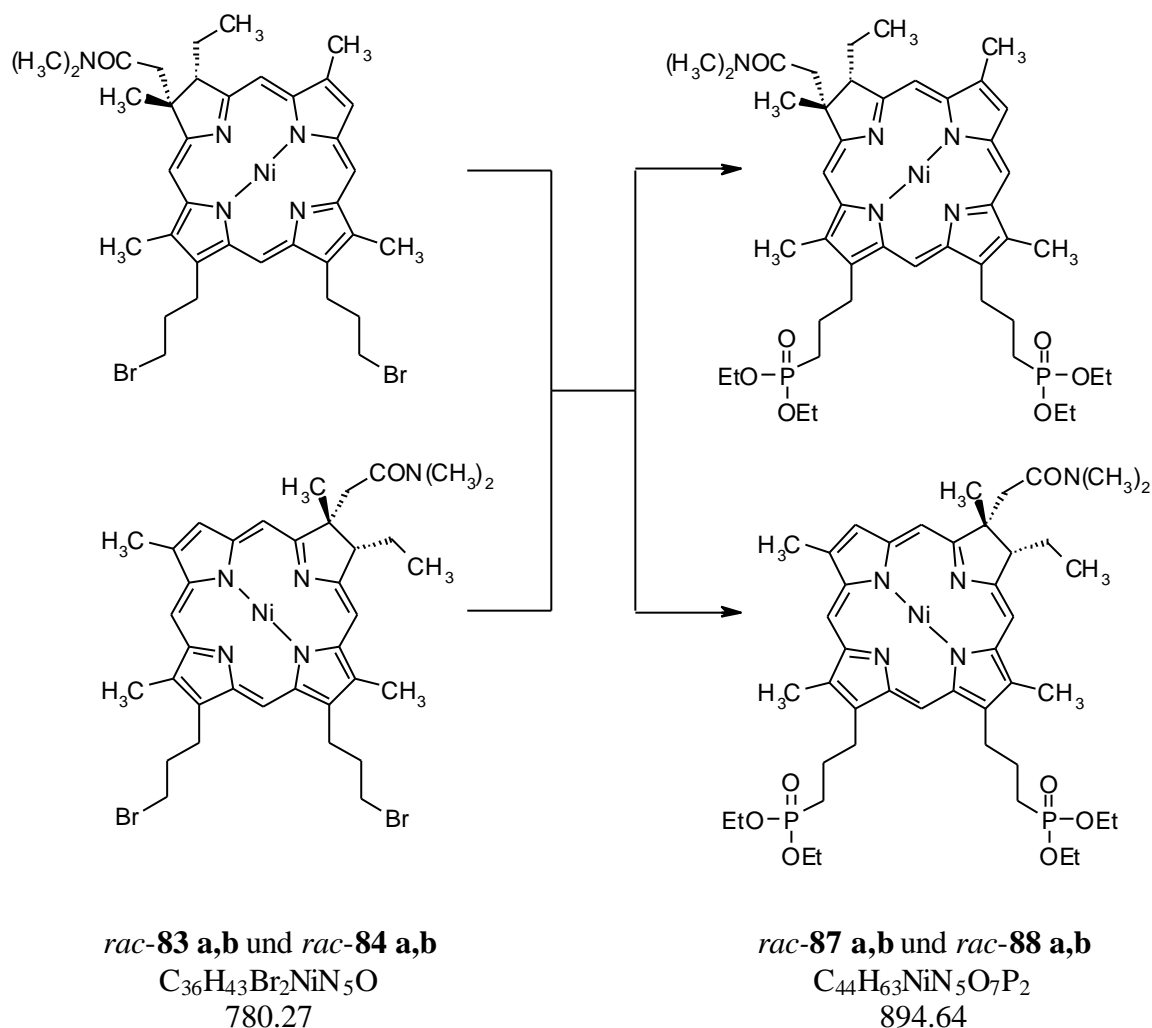
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m, CH), 2855 (w, CH), 1643 (m, C=O, Amid), 1609 (m), 1452 (w), 1399 (w), 1206 (s), 1132 (s), 1077 (w), 1031 (w), 977 (w), 951 (w), 892 (w), 850 (w), 748 (w), 710 (w).-

UV/Vis³ (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 400 nm (127206), 490 (6600), 573 (12895, sh), 619 (54659).-

¹H-NMR: Mit dem Konstitutionsisomerengemisch sind keine eindeutigen Zuordnungen möglich.-

MS (DCI pos., NH₃, 8 mA/s): *m/z* (% relative Intensität): 654 (11), 653 (27) [M⁻-H], 581 (11), 580 (27) [M⁻-H-CONMe₂], 566 (11) [M⁻-H-C₄H₉NO].

10.7.2 Darstellung von (\pm)-[13,17-Bis(3-diethoxyphosphonylpropyl)-(cis-2*RS*, 3*SR*)-2-(dimethylcarbamoylmethyl)-3-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,3-dihydro-22*H*,24*H*-porphyrinato]-nickel(II) (*rac*-87 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-87 b) sowie (\pm)-[13,17-Bis(3-diethoxyphosphonylpropyl)-(cis-7*RS*, 8*SR*)-7-(dimethylcarbamoylmethyl)-8-ethyl-2,7,12,18-tetramethyl-7,8-dihydro-21*H*,23*H*-porphyrinato]-nickel(II) (*rac*-88 a) und dem *trans*-Isomeren (*rac*-88 b)



4.2 mg (5.38 μ mol) der Chlorinbromide *rac*-83 a,b und *rac*-84 a,b wurden unter Argon in 5 ml (29.0 mmol, 5390 \AA q.) Triethylphosphit gelöst und für vier Stunden auf 150 °C erhitzt. Das Reagenz wurde bei 50-70 °C im Ölpumpenvakuum am Kugelrohr entfernt und der Rückstand an 60 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Methanol (15+1) chromatographiert. Man erhielt die Chlorinphosphonate *rac*-87 a,b und *rac*-88 a,b als grüne Feststoffe.

Ausbeute: 1.0 mg (1.12 μ mol, 20.7 % d. Th.)-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methanol (15+1)): $R_f = 0.26$.-

HPLC (LiChrosorb RP18, MeOH, 1,5 ml/min, UV 405 nm): $t_{R1} = 4.5$ min, $t_{R2} = 6.6$ min.-

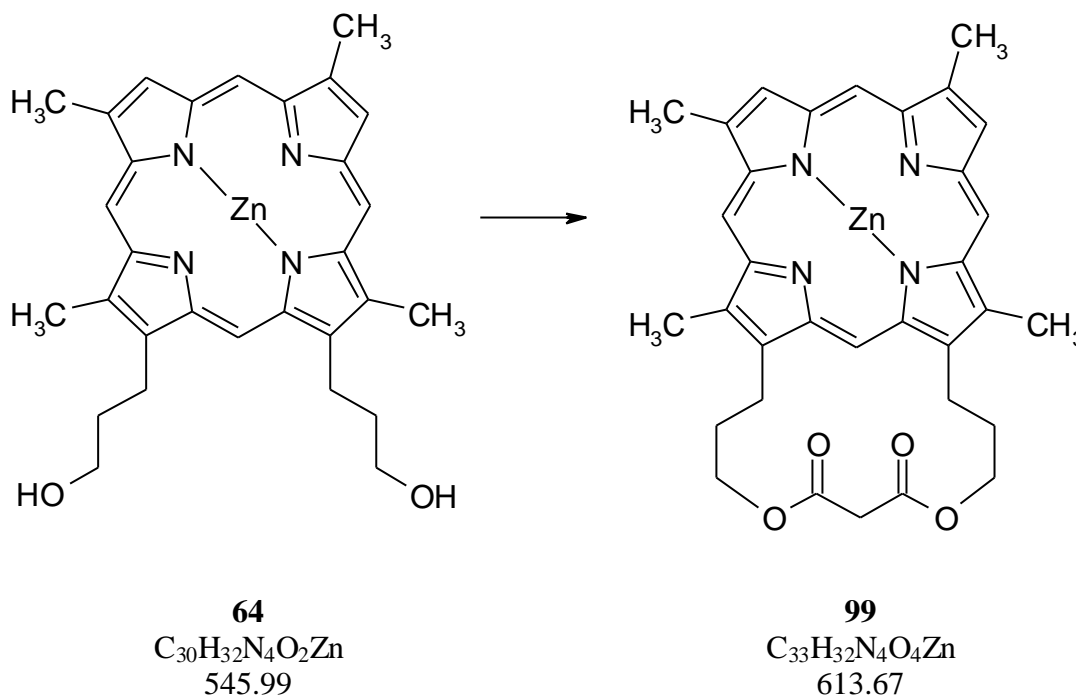
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2928$ cm^{-1} (m, CH), 2857 (w, CH), 1716 (w), 1650 (m, C=O, Amid), 1555 (w), 1540 (w), 1502 (w), 1450 (w), 1393 (w), 1265 (w), 1232 (m), 1165 (w), 1027 (s, P=O), 961 (m, P=O), 819 (w), 524 (w).-

UV/Vis³ (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 400 nm (97918), 493 (5306), 579 (13755, sh), 619 (41204).-

¹H-NMR: Mit dem Konstitutionsisomerengemisch sind keine eindeutigen Zuordnungen möglich.-

MS (DCI neg., NH_3 , 8 mA/s): m/z (% relative Intensität): 892 (27) $[\text{M}^- - \text{H}]$, 288 (100).

10.8 Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyaden

10.8.1 Darstellung von [3,7,12,17-Tetramethyl-2,18-(propanoxypropanoxypropano)-21H,23H-porphin-29,31-dionato(2-)]-zink¹ (**99**)

84.4 mg (0.16 mmol) des Alkohols **64** wurden zusammen mit 16.1 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) Malonsäure und 18.9 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) DMAP in 40 ml THF* gelöst. Man ließ 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren, gab dann 3 ml Triethylamin* zu und kühlte die Lösung auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wurden 1.8 ml (3.12 mmol, 20 Äq.) einer 50 %igen Lösung von PPA in Ethylacetat zugegeben und weitere 90 Minuten bei 0 °C rühren gelassen.

Zur Aufarbeitung überführte man mit 80 ml Dichlormethan in einen Scheidetrichter und wusch viermal mit Wasser sowie einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Filtration über Watte wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 60 ml Kieselgel (2 cm Säule) mit Dichlormethan/Ethylacetat (19+1) gereinigt. Nach Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man den Ester **99** in Form dunkelroter Kristalle.

Ausbeute: 46.0 mg (75.0 µmol, 48.4 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 304-306 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ethylacetat (19+1)): R_f = 0.59.-

¹ Die Nomenklatur beruht auf CAS-Regeln. Deshalb ändert sich die Nummerierung des Porphyringerüsts.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2951 cm^{-1} (w, CH), 2919 (m, CH), 2854 (w, CH), 1749 (s, C=O), 1686 (m), 1646 (m), 1632 (m), 1455 (m), 1380 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1331 (m), 1260 (m), 1237 (m), 1136 (m), 1100 (w), 1034 (m), 1016 (m), 953 (w), 842 (w), 754 (w).-

UV/Vis² (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 318 nm (23300), 401 (187864), 531 (16310), 567 (16504).-

Fluoreszenz (CHCl_3 , $c = 0.99 \times 10^{-7}$ M): λ_{max} (I) = 620 (10.3), 572 (68.3).-

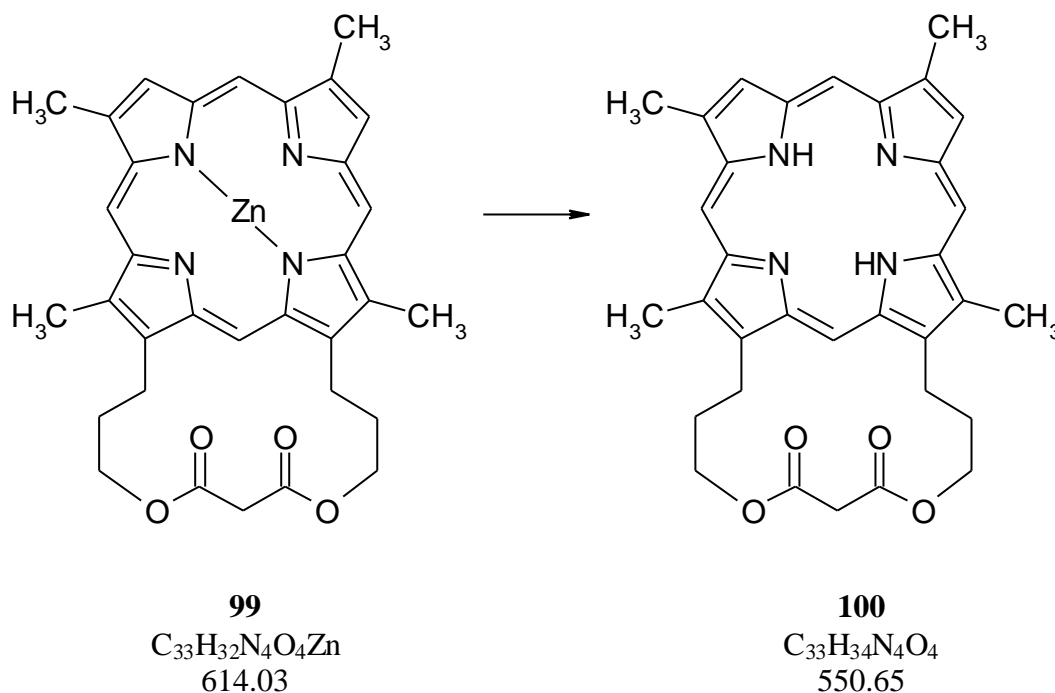
¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.51 (m, 4H, Propyl), 3.48, 3.53 (2 s, je 3H, Methyl), 3.65 (d, 3H, $^4J = 0.74$ Hz, Methyl), 3.69 (d, 3H, $^4J = 0.93$ Hz, Methyl), 3.90 (s, 2H, Methylen von Malonsäure), 3.97 (m, 4H, Propyl), 4.67 (m, 4H, Propyl), 8.93 (d, 1H, $^4J = 1.11$ Hz, 3-/8-H), 8.98 (d, 1H, $^4J = 0.93$ Hz, 3-/8-H), 9.60, 9.75, 9.78, 9.82 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 329 °C): m/z (% relative Intensität): 616 (46) [M^+ , ^{68}Zn], 615 (32), 614 (66) [M^+ , ^{66}Zn], 613 (39), 612 (100) [M^+].-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$: berechnet: 612.17151
gefunden: 612.17085.-

CAS: 249558-02-9.

10.8.2 Darstellung von 3,7,12,17-Tetramethyl-2,18-(propanoxypropanoxypropano)-21H,23H-porphin-29,31-dion¹ (**100**)



26.5 mg (43.2 μ mol) des Zink-Porphyrins **99** wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend gab man 2 ml Trifluoressigsäure² hinzu und rührte für 30 Sekunden.

Zur Aufarbeitung wurde die organische Phase zweimal mit 50 ml Wasser und einmal mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das metallfreie Porphyrin **100** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 23.1 mg (42.0 μ mol, 97.2 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 274-276 °C.-

DC (Alox, CH_2Cl_2 /Ethylacetat (19+1)): $R_f = 0.79$ ³.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3445\text{ cm}^{-1}$ (w br, OH), 3314 (w, NH), 2934 (w, CH), 2917 (w, CH), 2850 (w, CH), 1744 (s, C=O), 1457 (w), 1406 (w, $\delta(CH_2)$), 1380 (w, $\delta(CH_3)$), 1279 (s, C-O), 1232 (m), 1205 (m), 1136 (w), 1036 (m), 993 (m), 974 (w), 919 (w), 870 (w), 847 (m), 835 (m), 736 (s), 693 (w).-

¹ Die Nomenklatur beruht auf CAS-Regeln. Deshalb ändert sich die Nummerierung des Porphyringerüsts.

² Es findet ein Farbumschlag nach violett statt.

³ Das Edukt hat unter diesen Bedingungen einen R_f -Wert von 0.30.

UV/Vis² (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 398 nm (148315), 496 (17894), 529 (12842), 565 (10947), 619 (8842).-

Fluoreszenz (THF, $c = 0.94 \times 10^{-7}$ M): λ_{\max} (I) = 621 (39.2), 572 (6.6).-

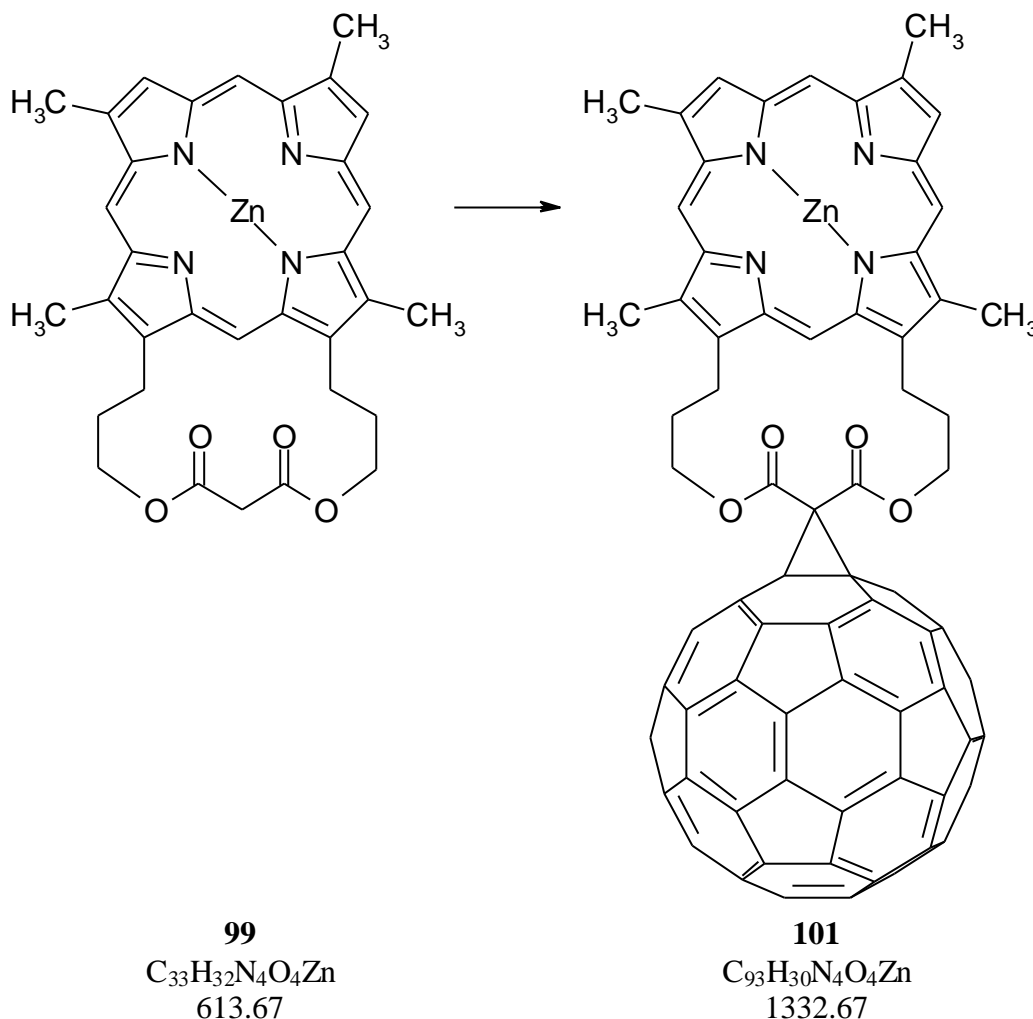
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -3.79 (s, 2H, NH), 2.65 (m, 4H, Propyl), 3.63, 3.67 (2 s, je 3H, Methyl), 3.75 (d, 3H, ⁴J = 0.97 Hz, Methyl), 3.78 (d, 3H, ⁴J = 1.16 Hz, Methyl), 3.85 (s, 2H, Methylen von Malonsäure), 4.19 (m, 4H, Propyl), 4.71 (m, 4H, Propyl), 9.11 (d, 1H, ⁴J = 0.97 Hz, 3-/8-H), 9.13 (d, 1H, ⁴J = 0.97 Hz, 3-/8-H), 10.06, 10.09, 10.11, 10.18 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (EI, 410 °C): m/z (% relative Intensität): 551 (42), 550 (100) [M⁺].-

Präzisionsmasse: C₃₃H₃₄N₄O₄: berechnet: 550.25800
 gefunden: 550.25854.-

CAS: 249558-03-0.

10.8.3 Darstellung von {3'',7'',12'',17''-Tetramethylspiro[3'H-cyclopropa-[1,9][5,6]-fulleren-C₆₀I_h-3',30''-[2,18]-(propanoxypropanoxypropano)-[21H,23H]-porphin]-29'',31''-dionato(2-)}-zink¹ (**101**)



20.0 mg (32.6 μ mol) des Esters **99** wurden zusammen mit 23.5 mg (32.6 μ mol, 1.0 Äq.) C₆₀ und 8.3 mg (32.6 μ mol, 1.0 Äq.) Iod in 40 ml Toluol* unter Argon gelöst. Man gab dann 19 μ l (0.13 mmol, 4.0 Äq.) DBU mittels einer Spritze über ein Septum zu und ließ für zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (Wasserbad: 70 °C, 150-170 mbar) und der Rückstand an 200 ml Kieselgel (3 cm Säule) chromatographiert. Hierbei eluierte man zuerst mit Toluol nicht umgesetztes C₆₀ und wechselte dann zu Dichlormethan, um das Produkt zu eluieren. Man erhielt das Fullerenoporphyrin **101** als roten Feststoff.

Ausbeute: 14.8 mg (11.1 μ mol, 34.0 % d. Th.).-

¹ Die Nomenklatur beruht auf CAS-Regeln. Deshalb ändert sich die Nummerierung des Porphyringerüsts.

Schmelzpunkt: >350 °C.-

DC (Kieselgel, CH₂Cl₂): R_f = 0.76.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2917 cm⁻¹ (m, CH), 2847 (m, CH), 1753 (s, C=O), 1739 (s, C=O), 1454 (w), 1430 (w), 1373 (w, δ (CH₃)), 1264 (s), 1226 (s, C-O), 1202 (m), 1184 (m), 1131 (w), 1031 (m), 1012 (m), 979 (w), 846 (w), 755 (w), 732 (w), 698 (w), 579 (w), 551 (w), 522 (s).-

UV/Vis² (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 258 nm (119900), 326 (56535), 401 (232376), 532 (19900), 568 (19801).-

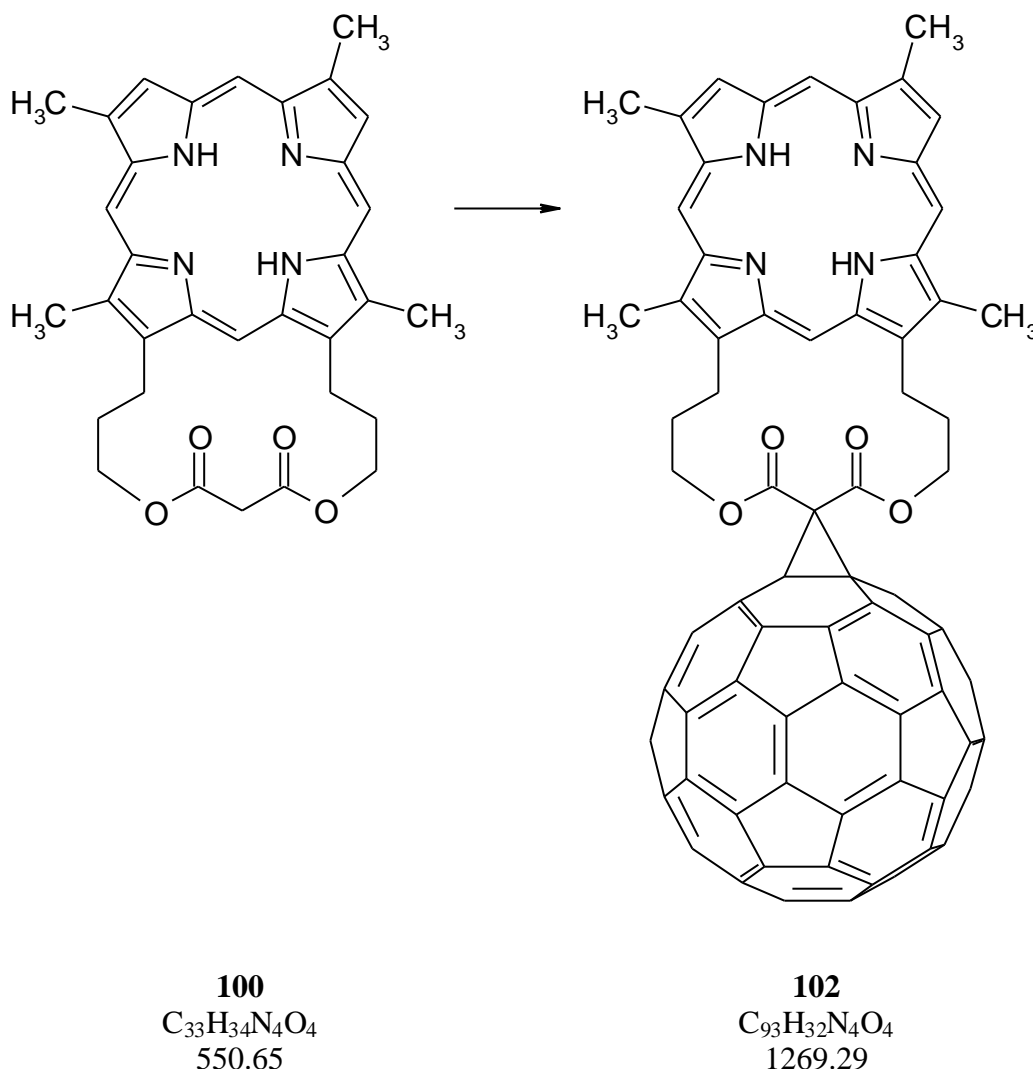
Fluoreszenz (CHCl₃, c = 1.01×10⁻⁵ M): λ_{\max} (I) = 572 (3.2).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ + 10 μ l Pyridin-d₅): δ = 2.78 (m, 4H, Propyl), 3.65, 3.69 (2 s, je 3H, Methyl), 3.74 (d, 3H, ⁴J = 0.88 Hz, Methyl), 3.78 (d, 3H, ⁴J = 0.88 Hz, Methyl), 4.36 (m, 4H, Propyl), 5.06 (m, 4H, Propyl), 9.09 (d, 1H, ⁴J = 1.03 Hz, 3-/8-H), 9.12 (d, 1H, ⁴J = 1.17 Hz, 3-/8-H), 10.01, 10.04, 10.15, 10.28 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (MALDI-TOF, pos., Matrix: DCTB): m/z: 1332.6 [M⁻].-

CAS: 249558-04-1.

10.8.4 Darstellung von 3'',7'',12'',17''-Tetramethylspiro[3'H-cyclopropa-[1,9][5,6]-fulleren-C₆₀I_h-3',30''-[2,18]-(propanoxypropanoxypropano)-[21H,23H]-porphin]-29'',31''-dion¹ (**102**)



22.1 mg (40.1 μ mol) des Esters **100** wurden zusammen mit 28.8 mg (40.1 μ mol, 1.0 Äq.) C₆₀ und 10.1 mg (40.1 μ mol, 1.0 Äq.) Iod in 40 ml Toluol* unter Argon gelöst. Man gab dann 24 μ l (0.16 mmol, 4.0 Äq.) DBU mittels einer Spritze über ein Septum zu und ließ für vier Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf eine 3 cm Säule, die mit 120 ml Kieselgel gefüllt war, gegeben. Man eluierte zuerst mit Toluol nicht umgesetztes C₆₀ und wechselte dann zu Dichlormethan um das Produkt zu eluieren². Man erhielt das Fullerenoporphyrin **102** als schwarzen Feststoff.

¹ Die Nomenklatur beruht auf CAS-Regeln. Deshalb ändert sich die Nummerierung des Porphyringerüsts.

² Das metallfreie Porphyrin-Fulleren-Addukt ist wesentlich schwerer löslich als das metallhaltige. Das zeigt sich unter anderem daran, daß das Produkt auf der Säule auskristallisiert. Ebenso konnte eine Kristallisation in den gesammelten Fraktionen beobachtet werden.

Ausbeute: 19.4 mg (15.3 μmol , 38.2 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: >350 °C.-

DC (Kieselgel, CH_2Cl_2): $R_f = 0.65$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3308 \text{ cm}^{-1}$ (w, NH), 2912 (m, CH), 2848 (w, CH), 1738 (m, C=O), 1692 (m), 1448 (w), 1425 (w), 1374 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1263 (m), 1227 (s, C-O), 1199 (s), 1180 (m), 1089 (m), 1024 (w), 983 (w), 845 (w), 734 (m), 711 (m), 527 (s).-

UV/Vis² (THF): λ_{max} (ϵ) = 257 nm (77113), 326 (38969), 396 (102886), 495 (17010), 525 (13298), 566 (11752), 620 (10206).-

Fluoreszenz (THF, $c = 0.97 \times 10^{-5} \text{ M}$): λ_{max} (I) = 621 (16.6).-

¹H-NMR (200 MHz, 1,2-Dichlorbenzol- d_4): $\delta = -3.75$ (s, 2H, NH), 2.73 (m, 4H, Propyl), 3.49, 3.53, 3.60, 3.66 (4 s, je 3H, Methyl), 4.26 (m, 4H, Propyl), 4.97 (m, 4H, Propyl), 8.97 (s, 2H, 3- und 8-H), 9.99, 10.03, 10.12, 10.29 (4 s, je 1H, 5-, 10-, 15-, 20-H).-

MS (MALDI-TOF, neg., Matrix DCTB): m/z : 1269.3 [M^-].-

CAS: 249558-07-4.

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, 1994.
- [2] a) M. Dermastia, T. Turk, T. C. Hollocher, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 10899-10905; b) T. Horio, T. Higashi, T. Yamanaka, H. Matsubara, J. Okunuki, *J. Biol. Chem.* **1961**, *236*, 944-951; c) M. C. Silvestrini, G. Citro, A. Colosimo, A. Chers, R. Zito, M. Brunori, *Anal. Biochem.* **1983**, *129*, 318-325.
- [3] a) C.-H. Kim, T. C. Hollocher, **1983**, *258*, 4861-4863; b) M. C. Silvestrini, M. G. Tordi, G. Musci, M. Brunori, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 11783-11787.
- [4] M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, *J. Biol. Chem.* **1973**, *248*, 251-264.
- [5] a) J. M. Vega, R. H. Garrett, L. M. Siegel, *J. Biol. Chem.* **1975**, *250*, 7980-7989; b) M. Hirasawa, R. W. Shaw, G. Palmer, D. B. Knaff, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 12428-12433.
- [6] Y. Seki, N. Sogawa, M. Ishimoto, *J. Biochem.* **1981**, *90*, 1487-1492.
- [7] a) A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 15-21; b) A. I. Scott, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1281-1302.
- [8] a) D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Battioni, *Eur. J. Biochem* **1989**, *184*, 267-285; b) M. J. Gunter, P. Turner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 115-161; c) Lit. [13].
- [9] O. Kutzki, *Dissertation*, Universität Bremen, **2000**.
- [10] a) C. L. Drennan, S. Huang, J. T. Drummond, R. G. Matthews, M. L. Ludwig, *Science* **1994**, *266*, 1669-1674; b) M. L. Ludwig, R. G. Matthews, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 269-313.
- [11] a) P. Galliker, O. Gräther, M. Rümmler, W. Fitz, D. Arigoni in *Vitamin B12 and B12 Proteins* (Hrsg.: B. Kräutler, D. Arigoni, B. T. Golding), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 447-458; b) L. Kellenberg, D. Holmes, B. Martinoni, D. Arigoni, *Chimia* **1996**, *50*, 344.
- [12] H. Hossimann, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 417-419.
- [13] *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations* (Hrsg.: F. Montanari, L. Casella), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [14] a) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *101*, 1032-1033; b) D. H. Chin, A. L. Balch, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1446-1448; c) D. H. Chin, A. L. Balch, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4344-4350; d) J. T. Groves, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791-5796; e) A. L. Balch, G. N. La Mar, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, V. Thanabal, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3003-3007.
- [15] a) J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3812; b) J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628-8638; c) G. R. Geier III, T. Sasaki, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1859-1870; d) F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *J. Mol. Catal A: Chemical* **1996**, *113*, 3-11; e) G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J.-P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *352*, 181-195.
- [16] a) J. T. Groves, W. J. Kruper jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7613-7615; b) J. T. Groves, W. J. Kruper jr., R. C. Haushalter, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*,

- 1363-1368; c) J. E. Penner-Hahn, M. Benfatto, B. Hedman, T. Takahashi, D. Sebastian, J. T. Groves, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2255-2259.
- [17] a) J. T. Groves, K. H. Ahn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3831; b) C.-J. Liu, W.-Y. Yu, C.-M. Che, C.-H. Yeung, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7365-7374.
- [18] a) C. L. Hill, J. A. Smegal, T. J. Henly, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3277-3281.
- [19] a) B. Meunier, E. Guilmet, M. E. De Carvalho, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6668-6676; b) K. S. Suslick, B. R. Cook, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 200-202; c) J. P. Collman, T. Kodadek, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2588-2594.
- [20] a) J.-P. Renaud, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 888-889; b) J.-P. Renaud, P. Battioni, D. Mansuy, J. F. Bartoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 341-343.
- [21] a) F. Bedioui, S. Trevin, V. Albin, M. G. G. Villegas, J. Devynck, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 177-185; b) D. Leipert, P. Heiduschka, J. Mack, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Jung, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2472-2474; c) T. Otten, T. Dabre, S. Cosnier, L. Abrantes, J. Correia, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1117-1125; d) F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charretton, *J. Mol. Catal A: Chemical* **1996**, *113*, 3-11; e) S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1747-1751; f) G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J.-P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *352*, 181-195; g) A. Deronzier, R. Devaux, D. Limosin, J.-M. Latour, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *324*, 325-337; h) F. Bedioui, M. Voisin, J. Devynck, C. Bied-Charetton, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 257-269; i) F. Bedioui, C. Armengaud, J. Devynck, P. Moisy, C. Bied-Charetton, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *277*, 197-211; j) F. Bedioui, A. Merino, J. Devynck, C. Bied-Charetton, C.-E. Mestres, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 433-439; k) S. Cosnier, A. Walter, F.-P. Montforts, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **1998**, *2*, 39-43.
- [22] D. Ostovic, T. C. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314-320 und dort zit. Literatur.
- [23] R. Breslow, B. Gabriele, J. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2887-2890.
- [24] a) A. Schnyder, T. Dabre, R. Keese, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1301-1302; b) C. Wedemeyer-Exl, T. Dabre, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1173-1184.
- [25] R. Thauer, K. Sauer, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *249*, 280-285.
- [26] a) E. Katz, V. Heleg-Shabtai, I. Willner, H. K. Rau, W. Haehnel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3443-3446; b) P. N. Bartlett in *Biosensor Technology, Fundamentals and Applications* (Hrsg.: R. P. Buck, W. E. Hatfield, M. Umama, E. F. Bowden), Marcel Dekker, New York, **1990**, Kap. 7., S. 95-115; c) I. Willner, E. Katz, B. Willner, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 965-977; d) I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347-356; e) T. Gerfin, M. Grätzel, L. Walder, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *44*, 345-393; f) P. Bonhôte, J. E. Moser, N. Vlachopoulos, L. Walder, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1163-1164.
- [27] D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8635-8647.
- [28] W. Fudickar, J. Zimmermann, L. Ruhlmann, J. Schneider, B. Röder, U. Siggel, J.-H. Furhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9539-9545.
- [29] D. J. Dobson, S. Saini, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3532-3538.

- [30] M. Devenney, J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 917-924.
- [31] a) A. Walter, *Dissertation*, Universität Bremen **1997**; b) M. Wedel, *Diplomarbeit*, Universität Bremen **1997**.
- [32] a) A. Meier, *Dissertation*, Universität Bremen **1992**; b) G. Scheurich, *Dissertation*, Universität Bremen **1989**.
- [33] a) F.-P. Montforts, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 451-452; b) F.-P. Montforts, A. Meier, G. Haake, F. Höper, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3481-3482; c) G. Haake, A. Meier, F.-P. Montforts, G. Scheurich, G. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 325-336.
- [34] a) D. Kusch, *Dissertation*, Universität Bremen **1994**; b) F. Pont, *Dissertation*, Universität Bremen **1998**.
- [35] a) J. Hooz, S. S. H. Gilani, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 86-87; b) A. Wagner, M.-P. Heitz, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 557-558.
- [36] a) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **1979**, 35, 567-607; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; c) K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4000-4005.
- [37] a) F. Löwer, *Dissertation*, Universität Bremen **1998**; b) F. Fahrenholz, H. Faulstich, T. Wieland, *Liebig Ann. Chem.* **1971**, 83-94.
- [38] a) *Porphyryns and Metalloporphyryns* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**; b) V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Synlett* **1999**, 61-62.
- [39] a) H. Wissmann, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 129-30; b) H. Kessler, M. Kühn, T. Löschner, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 21-31.
- [40] a) H. Caprio, E. Galeazzi, R. Greenhouse, A. Guzmán, E. Velarde, Y. Antonio, F. Franco, A. Leon, V. Pérez, R. Salas, D. Valdés, J. M. Muchowski, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2295-2312; b) G. Bidan, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 736-736.
- [41] B. Zehnder, *Dissertation*, ETH Zürich **1982**.
- [42] M. Sekine, K. Okimoto, K. Yamada, T. Hata, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2097-2107.
- [43] R. Rabinowitz, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2975-2978.
- [44] D. Felix, K. Gschwendt-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 1030-1042.
- [45] J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pendawar, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3452-3453.
- [46] a) L. A. Paquette, R. A. Roberts, G. J. Drtina, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6690-6693; b) R. F. Collins, M. Davis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1863-1879; c) G. L'abbe, S. Leurs, I. Sannen, W. Dehaen, *Tetrahedron* **1993**, 49, 4439-4446; d) H. J. Bestmann, R. T. S. Frighetto, N. Frighetto, O. Vostrovsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 877-880.
- [47] P. Schön, R. Michalek, L. Walder, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3305-3310.
- [48] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [49] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322-3330.
- [50] E. Osawa, *Kagaku* **1970**, 25, 854.
- [51] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.

- [52] F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, H.-G. Srdanov, H. Webb in *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: V. J. Kuck, G. S. Hammond), American Chemical Society Symposium Series 481, **1992**, 161.
- [53] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- [54] a) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242-2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101-2103; b) X. Champs, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1997**, 1595-1596; c) P.-R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1611-1614.
- [55] R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2022-2025.
- [56] a) P. Belik, A. Gügel, J. Spikermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95-97; b) A. Gügel, A. Kraus, J. Spikermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 601-603; c) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spikermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 854-856; d) O. Kutzki, *Dissertation*, Universität Bremen, **2000**.
- [57] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- [58] H. Ajje, M. M. Schwarz, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Wetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633.
- [59] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-357.
- [60] a) A. D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 421-424; b) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem Phys.* **1989**, *90*, 2525-2526.
- [61] a) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Wetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050-1051; b) Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.
- [62] a) B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, VCH, Weinheim, **1997**; b) *The Photosynthetic Reaction Center* (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, New York, **1993**; c) D. Gust, T. A. Moore in *Photoinduced Electron Transfer III*, (Hrsg.: J. Mattay), Springer Verlag, Berlin, **1991**, 105-151; d) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; e) H. Kurreck, M. Huber *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929-947.
- [63] a) *Molecular Electronic Devices*, North Holland, Amsterdam (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Woltjer), **1988**; b) Y. Abel, *Dissertation*, Universität Bremen, **1998**.
- [64] a) G. J. Kavarnos, *Fundamentals of photoinduced electron transfer*, VCH, Weinheim, **1993**; b) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172; c) R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155-196; d) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [65] a) Y. Abel, *Dissertation*, Universität Bremen, **1998**; b) G. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2469-2470; c) J. Helaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *J. Chem.*

- Soc.*, *Perkin Trans. 1* **1999**, 2403-2408; d) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helajy, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9378-9387.
- [66] D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363-8386.
- [67] I. G. Safonov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8133-8136.
- [68] J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echgoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835-1844.
- [69] P. Boyd, C. A. Reed, T. Drovetskaya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971-7974.
- [70] H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265-266.
- [71] a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265-266; b) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971-7974; c) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545-550; d) P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1400-1405; e) E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Riecker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1357-1364; f) J. P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835-1844; g) F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537-545; h) O. Kutzki, *Dissertation*, Universität Bremen, **2000**.
- [72] T. Aida, K. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477-9478.
- [73] M. Wedel, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7071-7074.
- [74] S. N. Smirnov, C. L. Braun, *Rev. Sci. Instr.* **1998**, *v.69*, 2875-2887.
- [75] *Instructions for Authors*, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 19-23.

Persönliche Daten:

Name: Michael Wedel
Geburtsdatum: geb. am 9. März 1972 in Bremen
Familienstand: ledig

Schulbildung:

September 1978 - Juli 1982 Grundschule Grasberg
August 1982 - Juli 1984 Orientierungsstufe Worpswede
August 1984 - Mai 1991 Gymnasium Lilienthal im Schulzentrum Schofmoor
Mai 1991 Abitur

Zivildienst:

Juli 1991 - August 1992 in der Behindertentagesstätte des Arbeiter-Samariter-Bundes, Gesellschaft für soziale Hilfen, in Bremen-Osterholz

Hochschulausbildung:

Oktober 1992 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Bremen
Oktober 1994 Vordiplom in Chemie
Oktober 1996 - Mai 1997 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts mit dem Thema: "Studien zur Synthese von Ergochrommodellen und zur Synthese von Porphyrinderivaten zur Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen"
Juni 1997 Hauptdiplom in Chemie
Juli 1997 - März 2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts
August 1997 - April 1998 Promotionsstipendium der Universität Bremen
seit Mai 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Forschung und Lehre im Fachbereich 2 der Universität Bremen