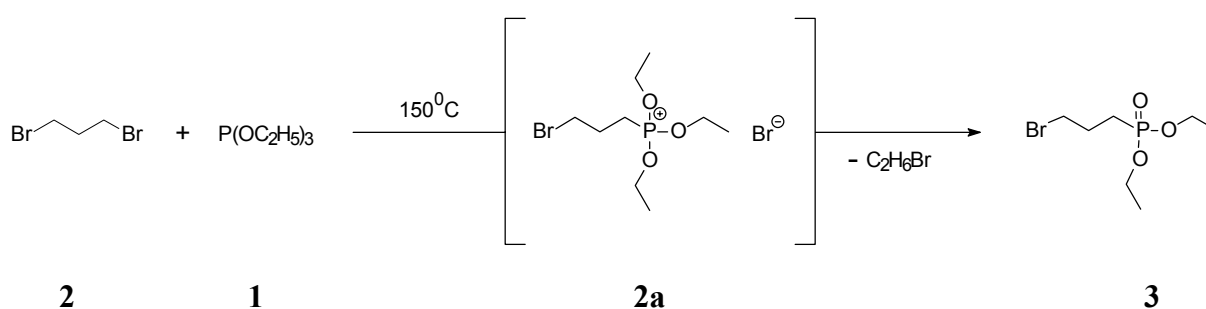


2. Synthesen und Charakterisierung

2.1 Synthese des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7**

2.1.1 Darstellung von (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3**

Als erste Stufe der Synthese des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7** wurde der (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3** dargestellt. Hierzu wurde nach einer Vorschrift von *Kosola-Poff*^{2.1)} Triethylphosphit **1** mit 1,3-Dibrompropan **2** bei einer Temperatur von 150 °C zum (3-Brompropyl)-phosphonsäure-diethylester **3** umgesetzt (*Michaelis-Arbuzov-Reaktion*^{2.2)}).



Die nucleophile Substitution eines Bromatoms ergab das instabile Phosphoniumsalz **2a**, das sich nach Ausbildung der thermodynamisch stabilen Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung sofort zu dem gewünschten Phosphonsäurediethylester **3** unter Eliminierung von Ethylbromid umsetzte. Nach Vakuumdestillation erhielt man den (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 94 %.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3** (Abb. 2.1) zeigt Signale für die vier Methylenprotonen der beiden Phosphonsäureestergruppen als Multipllett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4,20\text{-}3,90$ ppm. Das Tripllett bei $\delta = 3,40$ ppm wird von den zwei Methylenprotonen verursacht, die α -ständig zu dem Bromatom gebunden sind. Die zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen der Propylkette erscheinen als Multipllett bei $\delta = 2,20\text{-}2,00$ bzw. $1,90\text{-}1,70$ ppm. Das Tripllett bei $\delta = 1,25$ ppm ist auf die sechs Methylprotonen der zwei Phosphonsäureestergruppen zurückzuführen.

Ein Beweis für die Bildung der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung ist nicht nur in der Signallage der zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen zu sehen, sondern auch die Feinaufspaltung der Signale belegen die Anwesenheit des ^{31}P -Atoms. So besitzt das ^{31}P -Atom mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 % einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und ist somit in der Lage mit ^1H -Kernen zu koppeln^{2,3}). Dies erklärt das Auftreten der Multipllett-Signale bei $\delta = 4,20\text{-}3,90$, $\delta = 2,20\text{-}2,00$ und $1,90\text{-}1,70$ ppm.

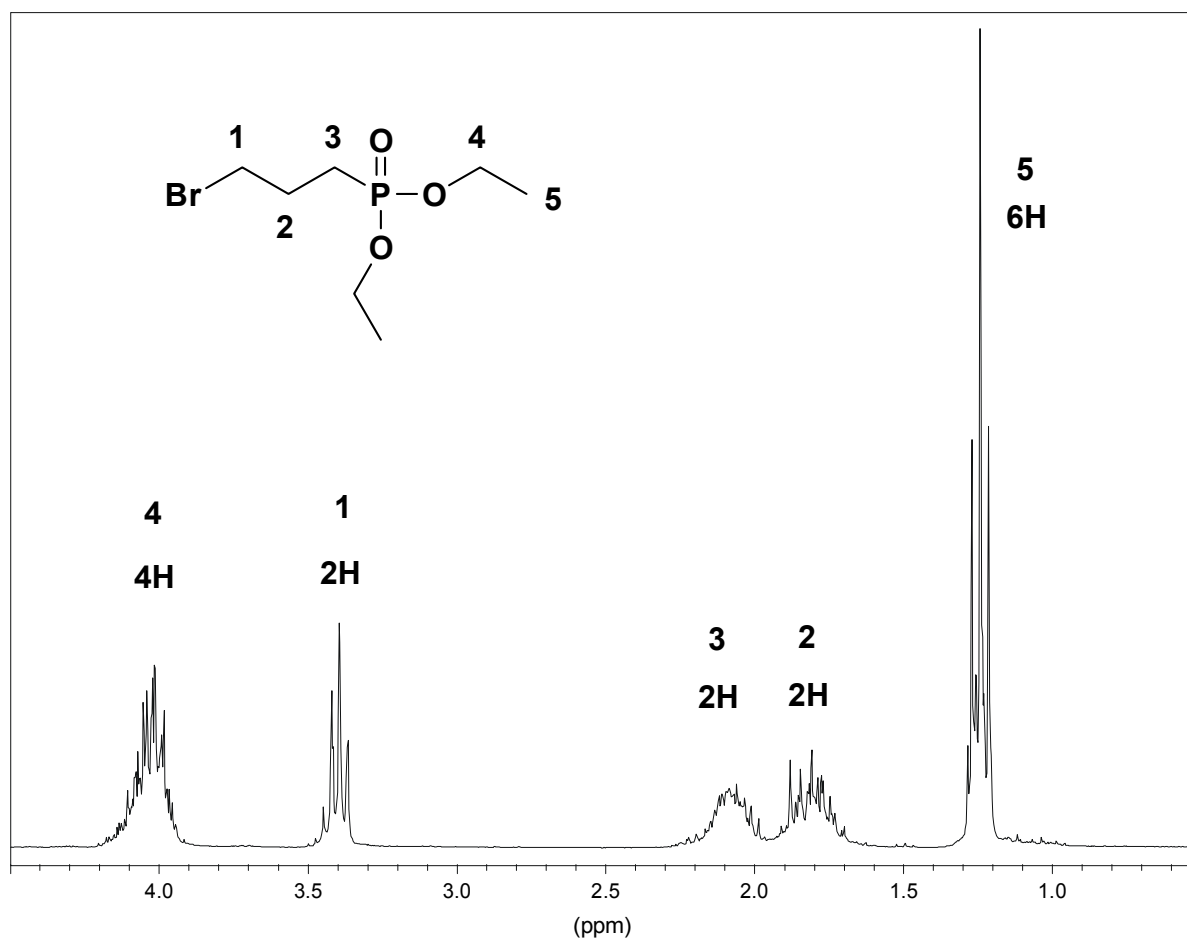


Abb. 2.1: ^1H -NMR-Spektrum des (3-Brompropyl)-phosphorsäurediethylesters **3**.

Ebenfalls charakteristisch für die gelungene Umsetzung des 1,3-Dibrompropan **2** sind die Signale der zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Kohlenstoffatome des ^{13}C -NMR-Spektrums bei $\delta = 25,00$ und $22,50$ ppm. Auch die Banden der CH-Deformationsschwingungen der P-CH₂-Gruppierung bei 1479 und 1442 cm^{-1} und die charakteristische, schwache Schulter der CH-Streckschwingungen der P-CH₂-Gruppierung bei 2872 cm^{-1} im IR-Spektrum (Abb. 2.2) belegen die Anwesenheit einer Kohlenstoff-Phosphor-Bindung.

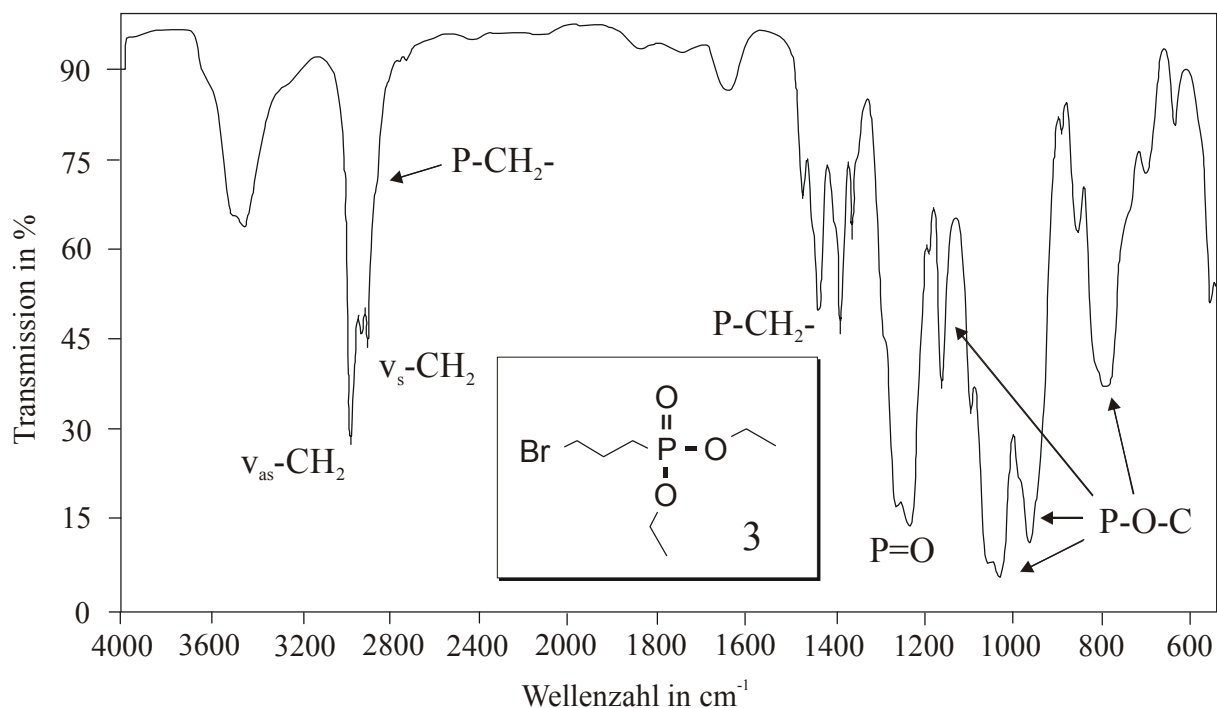
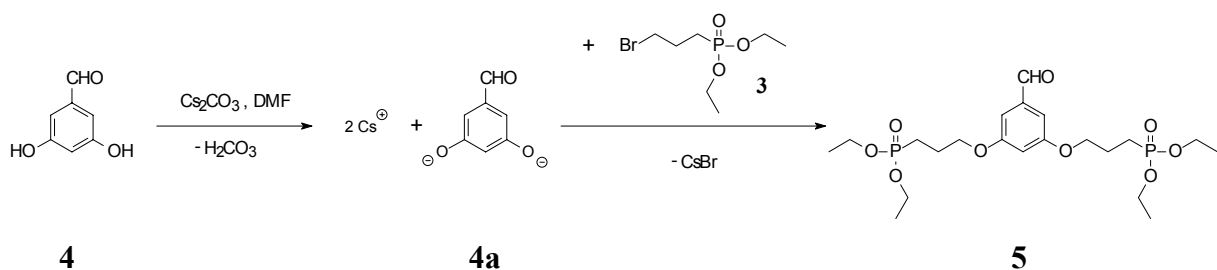


Abb. 2.2: IR-Spektrum des (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylesters **3**.

2.1.2 Darstellung von (3-{3'-[3''-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-5'-formylphenoxy}-propyl)-phosphonsäurediethylester **5**

Im folgenden Reaktionsschritt wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *van Keulen* und *Kellogg*^{2,4)} 3,5-Dihydroxybenzaldehyd **4** mittels Cäsiumcarbonat in absolutem DMF deprotoniert. Durch die Verwendung des großen Cäsium-Kations ist die Ionenpaarbildung mit dem Phenolat-Dianion **4a** wenig ausgeprägt. Das Phenolat-Dianion **4a** liegt quasi frei in der Lösung vor und besitzt eine größere Nucleophilie als in Anwesenheit kleinerer Kationen (*Cäsium-Effekt*).



Nach Zugabe des (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3** entstand durch eine S_{N2} -Reaktion der Diphosphonsäureester **5**, den man nach zweimaliger säulenchromatographischer Trennung in einer Ausbeute von 58,32 % erhielt.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2.3) des Diphosphonsäureesters **5** erscheint das für Aldehydprotonen charakteristische Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9,85$ ppm. Die zur Aldehydfunktion *ortho*- bzw. *para*-ständigen aromatischen Protonen erscheinen aufgrund des aromatischen Ringstromeffekts tieffeldverschoben bei $\delta = 6,95$ bzw. $6,95$ ppm als Singulets. Die zu den phenolischen Sauerstoffatomen α -ständigen Methylenprotonen fallen mit den Methylenprotonen der Phosphonsäureestergruppen zum Multipllett bei $\delta = 4,20$ - $4,00$ ppm zusammen. Die zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen der Propylkette erscheinen wie schon im ^1H -Spektrum des (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylesters **3** als Multipllett bei $\delta = 2,20$ - $2,00$ bzw. $2,00$ - $1,80$ ppm. Das Triplett bei $\delta = 1,25$ ppm ist auf die sechs Methylprotonen der zwei Phosphonsäureestergruppen zurückzuführen.

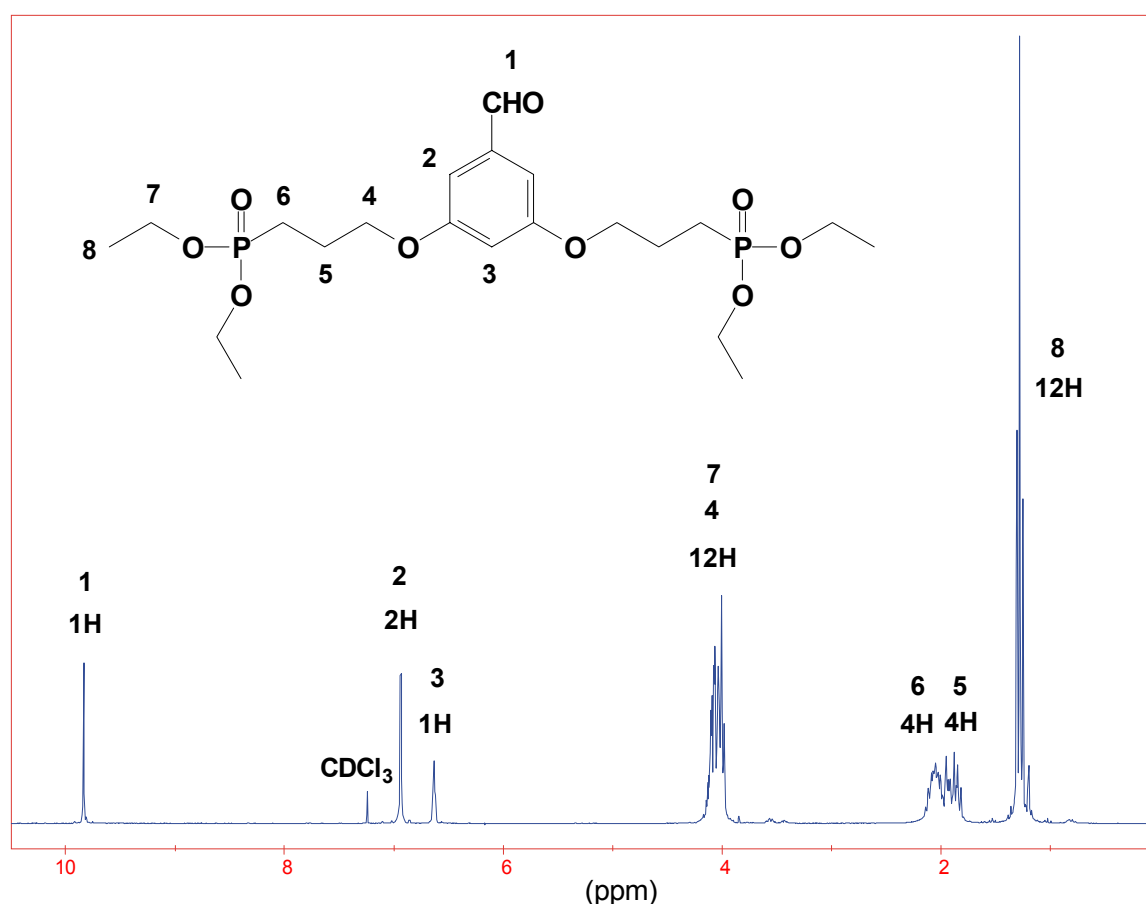
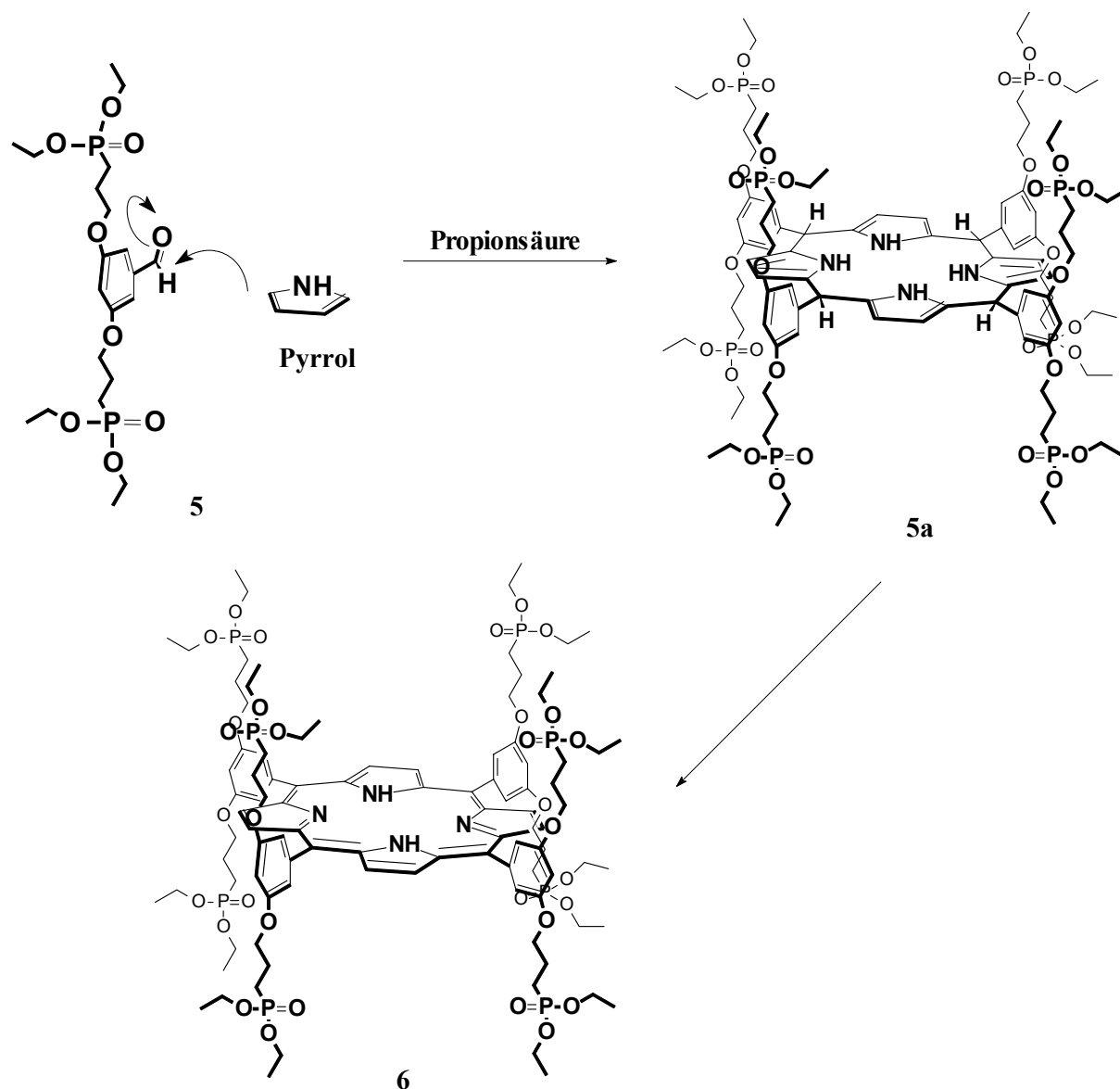


Abb. 2.3: ^1H -NMR-Spektrum des (3-{3'-[3''-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-5'-formylphenoxy}-propyl)-phosphonsäurediethylesters **5**.

Weiterhin charakteristisch für den Diphenolether **5** ist das Signal der zu den Phenolsauerstoffatomen α -ständigen Kohlenstoffatome des ^{13}C -NMR-Spektrums bei $\delta = 68,00$ ppm.

2.1.3 Darstellung von *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrin **6**

Zur Darstellung des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrins **6** wurde der (3-{3'-[3''-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-5'-formylphenoxy}-propyl)-phosphonsäurediethylester **5** mit Pyrrol in Propionsäure umgesetzt^{2,5}). Das hierbei entstehende farblose Porphyrinogen **5a** setzte sich durch Autoxidation in Anwesenheit von Luftsauerstoff zum gewünschten Porphyrin **6** in einer Ausbeute von 7,26 % um.



Durch die aussergewöhnlich hohe Polarität der acht Phosphonsäureester-Gruppen stellte sich die säulenchromatographische Isolierung des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis(3'-propoxyphosphonsäurediethylester)phenyl]porphyrins **6** als äusserst schwierig dar. So gelang es nicht, den Kohlenstoffwert der Analyse unterhalb einer Abweichung von 3 % zu erhalten.

Charakteristisch für das Octaphosphonsäurediethylesterporphyrin **6** ist das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2.4) durch den aromatischen Ringstromeffekt tieffeldverschobene Singulett-Signal bei $\delta = 8,90$ ppm das den acht chemisch äquivalenten β -pyrrolischen Protonen des Porphyrins zugeordnet werden kann. Die Anisotropie des aromatischen 18π -Elektronensystems führte zu einer außerordentlichen Hochfeldverschiebung und lässt die Signale der beiden inneren stickstoffgebundenen Protonen, die einem ständigen Platzwechsel zwischen den vier Stickstoffatomen unterliegen, bei $\delta = -2,95$ ppm als Multiplett erscheinen^{2,6}). Die zum *meso*-Kohlenstoffatom des Porphyrins *ortho*- bzw. *para*-ständigen phenylischen Protonen erscheinen jeweils als Singulett bei $\delta = 7,25$ bzw. $6,85$ ppm. Die zu den phenolischen Sauerstoffatomen α -ständigen Methylenprotonen fallen mit den Methylenprotonen der Phosphonsäureestergruppen zum Multiplett bei $\delta = 4,25$ - $4,00$ ppm zusammen. Die zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen der Propylkette erscheinen ähnlich wie in den vorhergehend beschriebenen ^1H -Spektren als Multiplett bei $\delta = 2,25$ - $2,05$ bzw. $2,05$ - $1,90$ ppm. Das Triplett bei $\delta = 1,30$ ppm ist auf die sechs Methylprotonen der zwei Phosphonsäureestergruppen zurückzuführen.

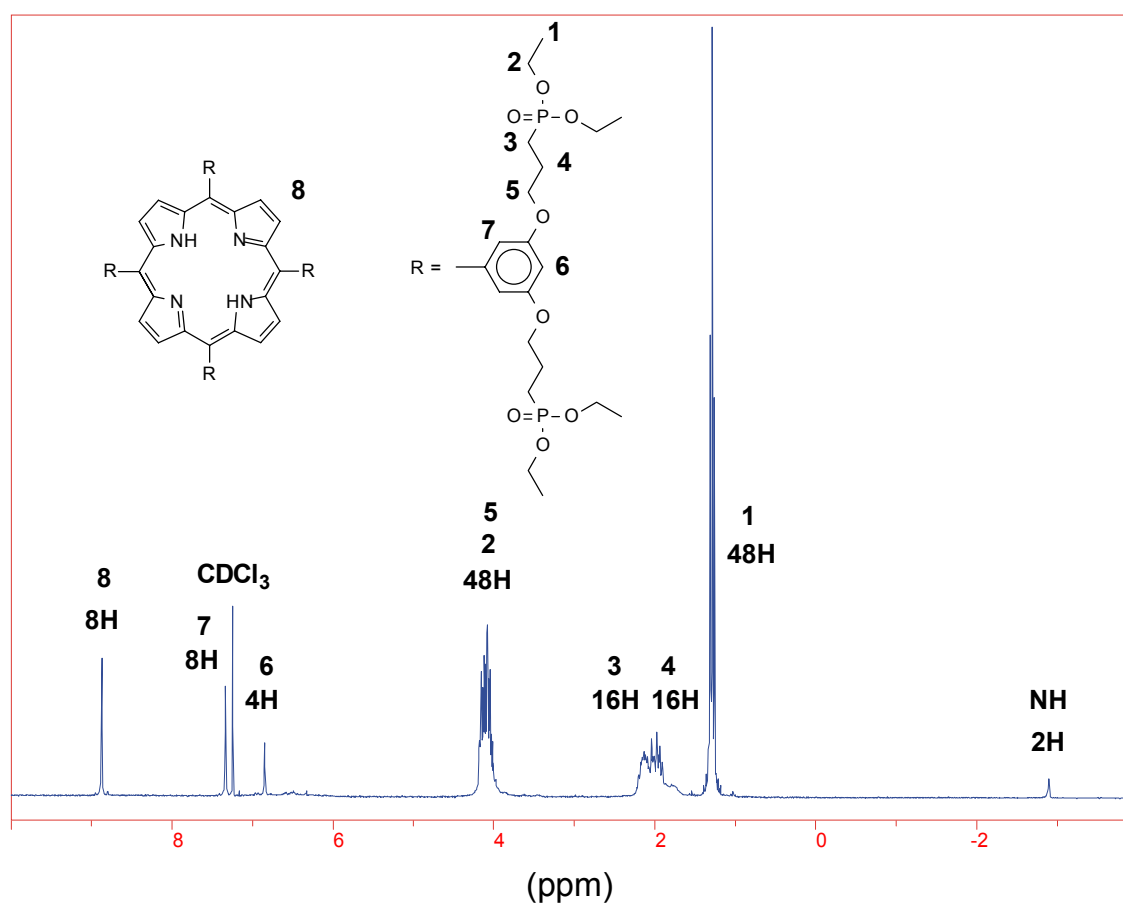


Abb. 2.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)propoxy}phenyl]-porphyrins **6**.

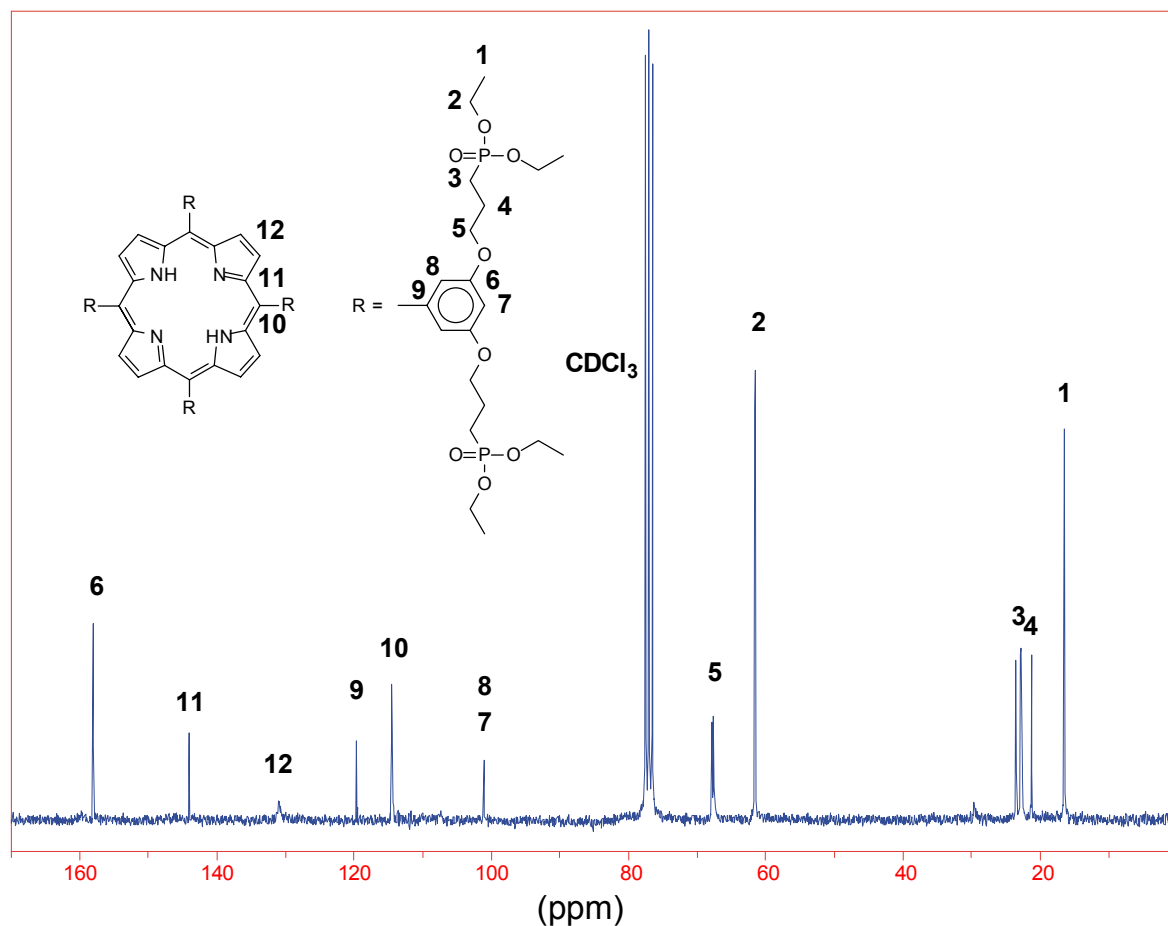


Abb. 2.5: ¹³C-NMR-Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)propoxy}phenyl]-porphyrin 6.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Octaphosphonsäurediethylesterporphyrins 6 (Abb. 2.5) zeigt das Signal der zur *meso*-Position *meta*-ständigen, Phenyl-Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 158,00$ ppm. Die für ein Porphyrin charakteristischen Signale der α - und β -pyrrolischen Kohlenstoffatome^{2,7)} erscheinen bei $\delta = 143,50$ und $131,00$ ppm. Das Signal bei $\delta = 119,60$ ppm ist den Kohlenstoffatomen der Phenylringe zuzuordnen, die sich in direkter Nachbarschaft zur *meso*-Position befinden. Die Signale der Kohlenstoffatome der *meso*-Positionen weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 114,00$ ppm auf. Die zur *meso*-Position *ortho*- und *para*-ständigen, phenylischen Kohlenstoffatome verursachen das Signal bei $\delta = 101,50$ ppm. Die Signale der zu den Phosphoratomen α -, β - und γ -ständigen Kohlenstoffatomen und der Kohlenstoffatome der Methylen- und Methylgruppen der Phosphonsäurediethylester erscheinen wie auch schon im ¹³C-NMR-Spektrum des 3,5-Bis(3'-propoxyphosphon-säurediethylester)benzaldehyds 5 bei $\delta = 22,25$, $21,00$, $68,00$, $62,00$ bzw. $17,50$ ppm.

Ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Umsetzung des Aldehyds **5** zum Octaphosphonsäurediethylesterporphyrins **6** ist die für Porphyrine charakteristische Soret-Bande^{2,8-9)} bei $\lambda = 421$ nm und die vier weniger intensiven „quasi-erlaubten“ Q-Banden bei $\lambda = 514, 550, 590$ und 647 nm im UV/vis-Spektrum des Octaphosphonsäurediethylesterporphyrins **6** (Abb. 2.6). Die Halbwertsbreite $\Delta\lambda/2$ der Soretbande beträgt 10 nm, so dass man davon ausgehen kann, dass die Porphyrine in Lösung monomer vorliegen.

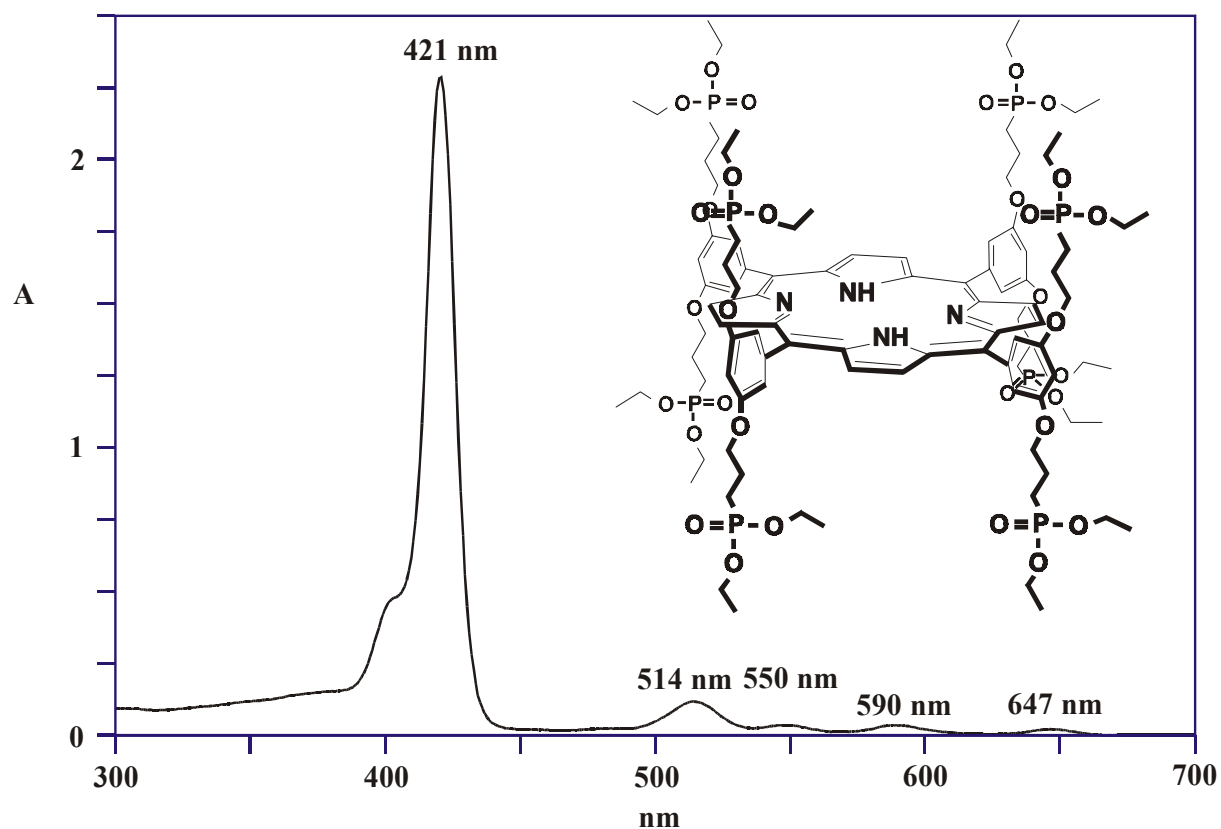


Abb. 2.6: UV/vis-Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrin **6** in Chloroform.

2.1.4 Darstellung von *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin 7

Um die acht Phosphonsäuregruppen des Octaphosphonsäurediethylesterporphyrins **6** zu entschützen, wurde das Porphyrin nach einer Vorschrift von *Blackburn* und *Ingleson*^{2,10)} in Chloroform mit Trimethylsilyljodid bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Hexadecatrimethylsilylesterporphyrin **6a** umgesetzt. Durch anschließende wässrige Hydrolyse der Silylestergruppen erhielt man das violett glänzende Octaphosphonsäureporphyrin **7** in einer Ausbeute von 94 %.

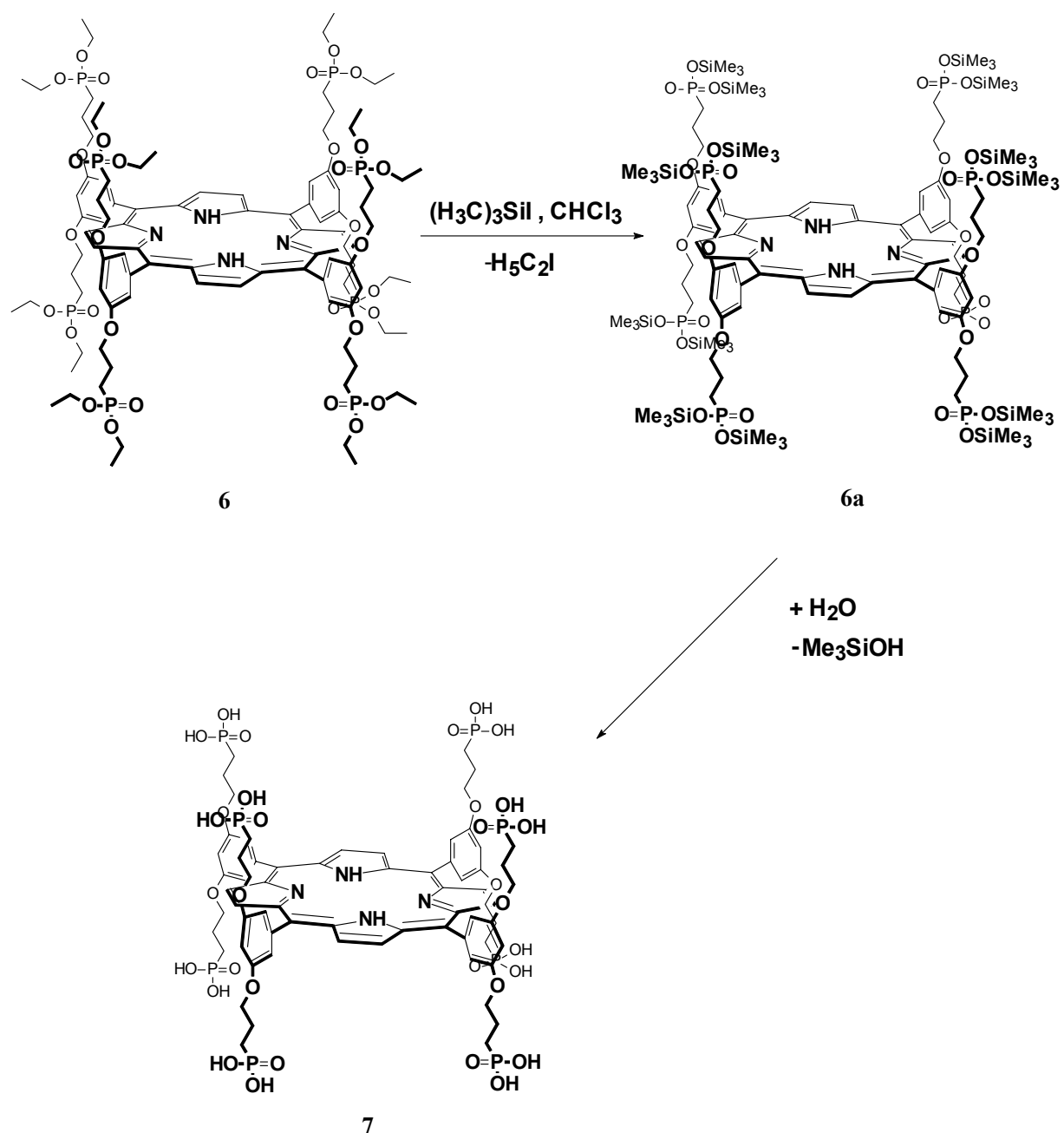


Abbildung 2.7 zeigt die in DMSO (A) und in Methanol (B) aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren des Octaphosphonsäureporphyrins **7**. Alle Protonensignale erscheinen bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen wie im vorhergehend beschriebenen ^1H -NMR-Spektrum des Octaphosphonsäurediethylesterporphyrins **6**, wobei das Fehlen des für die Ethylestergruppen charakteristischen Triplets bei $\delta = 1.30$ ppm die erfolgreiche Entschützung des Phosphonsäureesters **6** zur entsprechenden Phosphonsäure **7** belegen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die für die Ethylestergruppen charakteristischen Signale bei 62,00 und 17,50 ppm nicht zu beobachten.

Die Verbreiterung der Signale des in Methanol aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums deuten auf eine starke Aggregation des Octaphosphonsäureporphyrins **7** hin. Eine starke Aggregation von Molekülen, wie sie hier beim Octaphosphonsäureporphyrins **7** vorliegt, bewirkt eine Verkleinerung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten und somit eine Verbreiterung der Signale des in Methanol aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums.

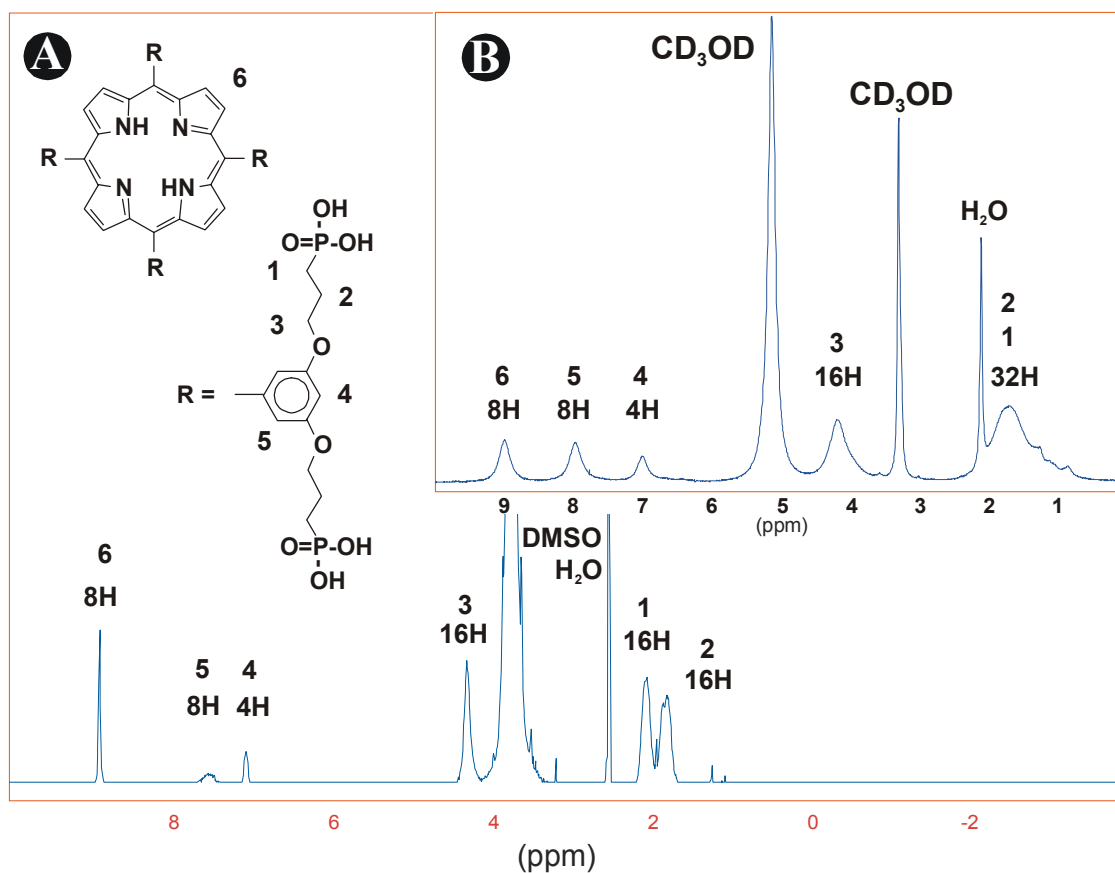


Abb. 2.7: ^1H -NMR-Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7** in A) DMSO und B) in Methanol.

Weiterhin führt eine Aggregation auch zu einer chemischen Nichtäquivalenz von Protonen, die in nicht aggregiertem Zustand chemisch äquivalent sind. So besitzen Moleküle, die in der Mitte des Aggregats lokalisiert sind, eine andere chemische Umgebung, als Moleküle, die sich an der Peripherie des Aggregats aufhalten. Dies führt zu einer unterschiedlichen Signallage und trägt damit ebenfalls zu einer Verbreiterung der Signale bei.

Die Aggregation führen wir auf intermolekulare Wasserstoff-Brücken der Phosphonsäuregruppen zurück, da in Anwesenheit von DMSO, welches die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken verhindert, eine Verbreiterung der Signale nicht auftritt.

Auch die auffällig breiten, intensiven Schwingungsbanden bei 2875 und 2331 cm^{-1} im IR-Spektrum des Octaphosphonsäureporphyrins **7** (Abb. 2.8) belegen die Fähigkeit der Phosphonsäuregruppen Wasserstoff-Brücken auszubilden^{2,11}. Diese Banden zusammen mit der breiten Bande bei 1600 cm^{-1} sind ein weiterer Beleg für die erfolgreiche Entschützung der Phosphonsäuregruppen.

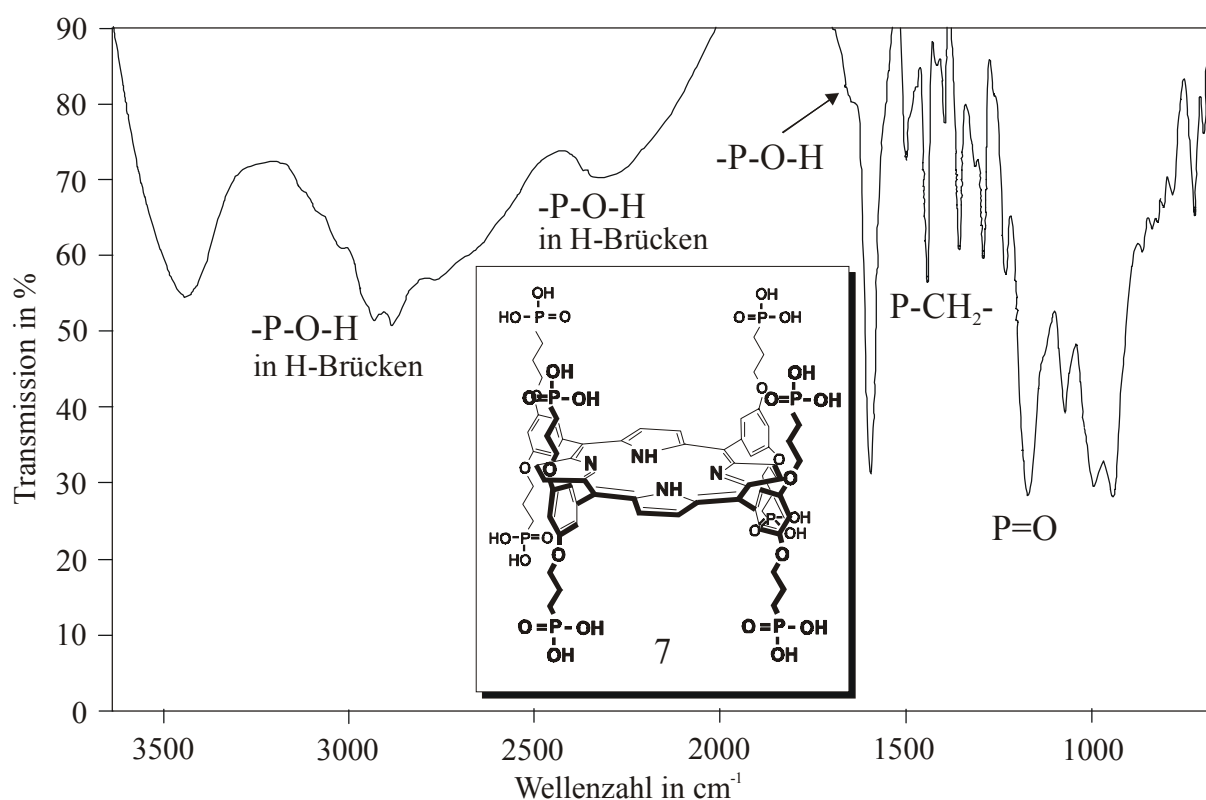


Abb. 2.8: IR-Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7**.

Einen weiteren Hinweis auf die Aggregation des Octaphosphonsäureporphyrins **7** liefert die im UV/vis-Spektrum des Octaphosphonsäureporphyrins **7** (Abb. 2.9) bei 418 nm erscheinende Soret-Bande, die mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda/2 = 25$ nm 15 nm breiter ist, als die Halbwertsbreite des entsprechenden Phosphonsäurediethylesterporphyrins **6**. Die Q-Banden bei $\lambda = 518, 560, 641$ und 676 nm, die für die charakteristische tiefe Violettfärbung der Porphyrine verantwortlich sind, haben hier eine geringere Intensität als gewöhnlich, was die wenig intensive Violettfärbung der Porphyrinlösung erklärt.

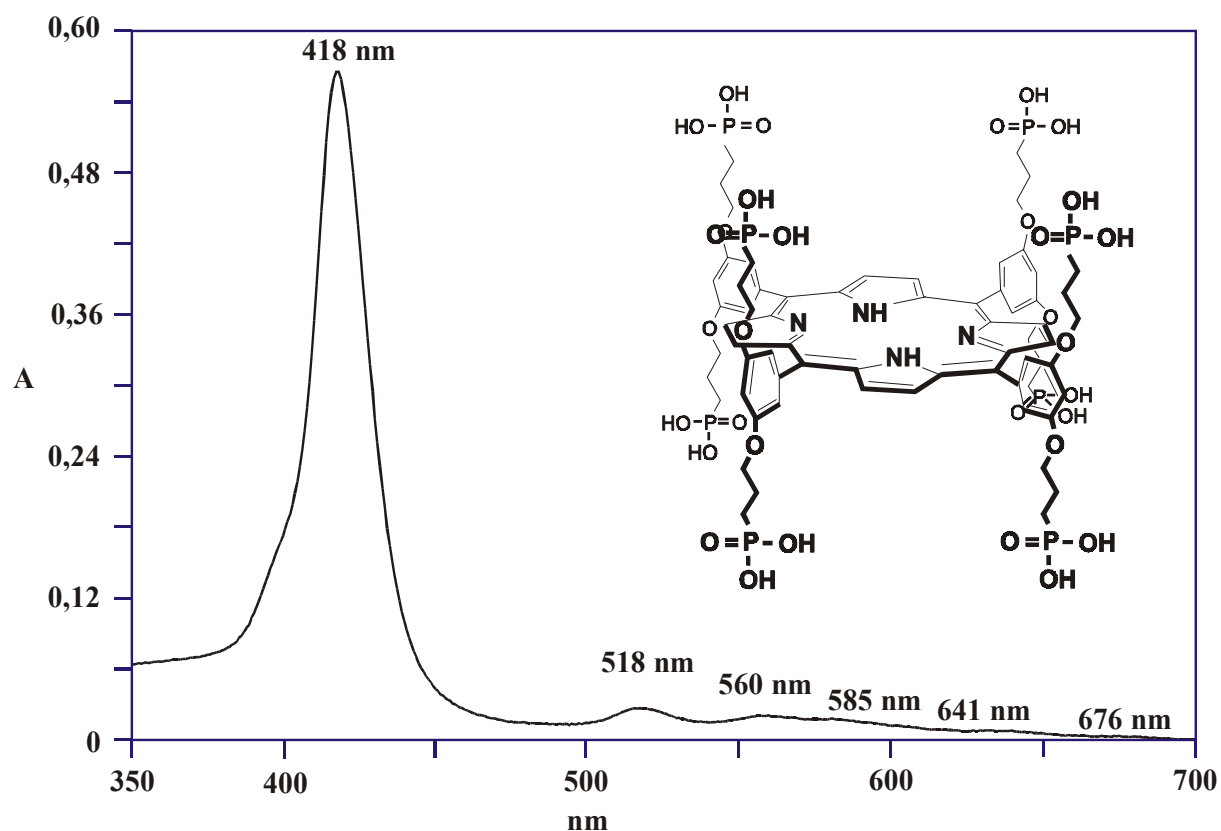


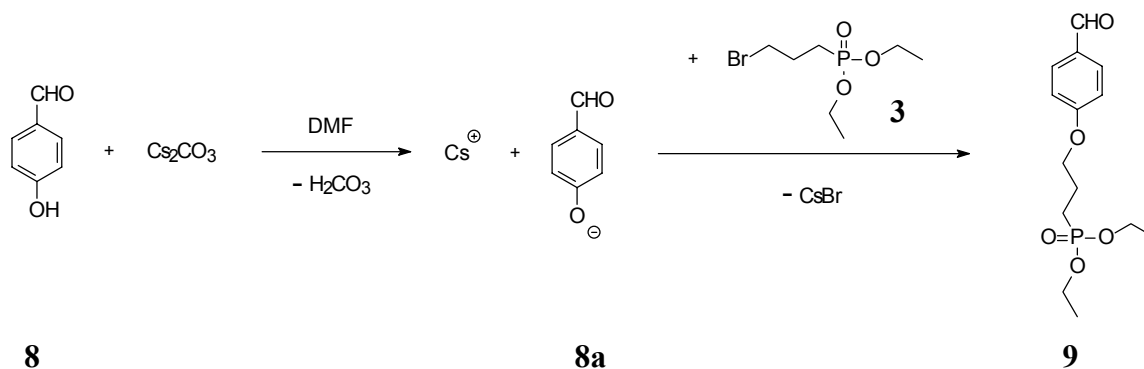
Abb. 2.9: UV/vis-Spektrum des *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **7** in Wasser bei pH 7.

2.2 Synthese von *meso*-Tetrakis[4-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin 11

2.2.1 Darstellung von [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylester 9

Zur Darstellung des Tetraphosphonsäureporphyrins **11** wurde nach der gleichen Synthesestrategie verfahren wie bei der Darstellung des Octaphosphonsäureporphyrins **7**.

Nach Zugabe des (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylesters **3** zu dem in DMF deprotoniertem 4-Hydroxybenzaldehyd **8** entstand in einer S_{N2}-Reaktion der [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylester **9**, den man nach zweimaliger Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 76,83 % erhielt.



Die Struktur des [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylesters **9** wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie (Abb. 2.10) belegt. Das für Aldehydprotonen charakteristische Signal erscheint bei einer chemischen Verschiebung von δ= 9,70 ppm. Durch den aromatischen Ringstromeffekt und die damit verbundene Entschirmung der magnetisch nicht äquivalenten, aromatischen Protonen, die ein AA'BB'-Spinsystem bilden, erscheinen die zur Aldehydfunktion *ortho*-ständigen Protonen als Dublett bei δ= 7,65 und die zur Aldehydfunktion *meta*-ständigen Protonen als Dublett bei 6,80 ppm. Die zu den phenolischen Sauerstoffatomen *α*-ständigen Methylenprotonen fallen mit den Methylenprotonen der Phosphonsäureestergruppen zum Multipllett bei δ= 3,90 ppm zusammen. Die zum Phosphoratom *α*- bzw. *β*-ständigen Methylenprotonen der Propylkette erscheinen als Multipllett bei δ= 2,10-1,90 bzw. 1,90-1,70 ppm. Das Triplett bei δ= 1,15 ppm ist auf die sechs Methylprotonen der zwei Phosphonsäureestergruppen zurückzuführen.

Weiterhin charakteristisch für die Bildung des Phenoleters **9** ist das Signal des zu dem Phenolsauerstoffatom *α*-ständige Kohlenstoffatom des ¹³C-NMR-Spektrums bei δ= 68,00 ppm.

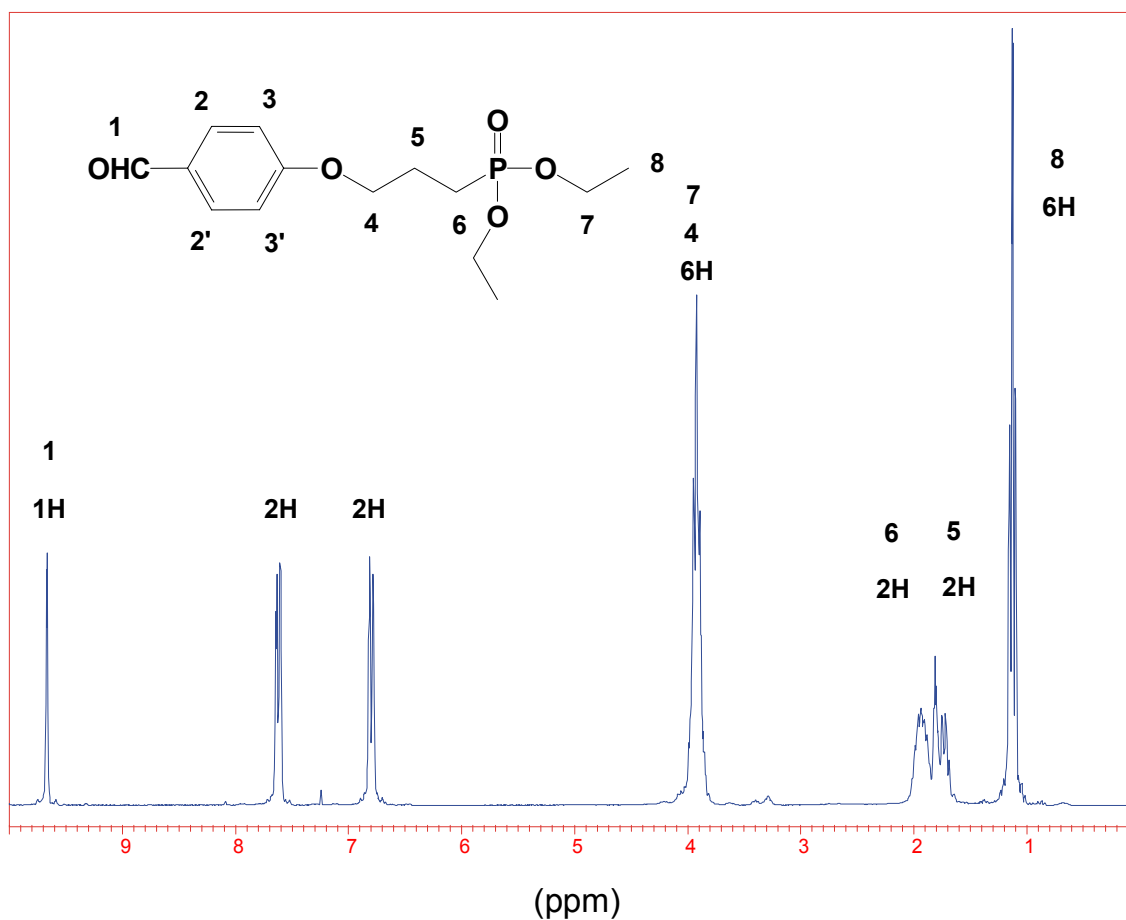
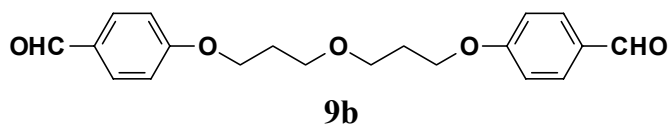
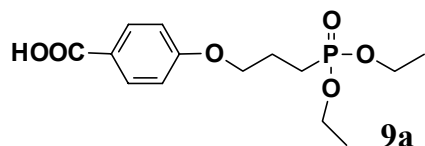


Abb. 2.10: ¹H-NMR-Spektrum des [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylesters **9**.

Während der säulenchromatographischen Reinigung des [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylesters **9** gelang es die als Nebenprodukt auftretende 4-[3'-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-benzoesäure **9a** und den 4-{3-[3-(4-Formylphenoxy)-propoxy]-propoxy}-benzaldehyd **9b** zu isolieren und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie zu charakterisieren.



Im ¹H-NMR-Spektrum der 4-[3'-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-benzoesäure **9a** (Abb. 2.11) erscheint das Proton der Carbonsäure bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10,00$ ppm. Durch den aromatischen Ringstromeffekt und die damit verbundene Entschirmung der magnetisch nicht äquivalenten, aromatischen Protonen, die ein AA'BB'-Spinsystem bilden,

erscheinen die zur Carboxylfunktion *ortho*-ständigen Protonen als Dublett bei $\delta=7,90$ und die zur Carboxylfunktion *meta*-ständigen Protonen als Dublett bei $6,80$ ppm. Die Signale aller weiteren Protonen erscheinen bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen wie bei der entsprechenden Benzaldehydverbindung **9**.

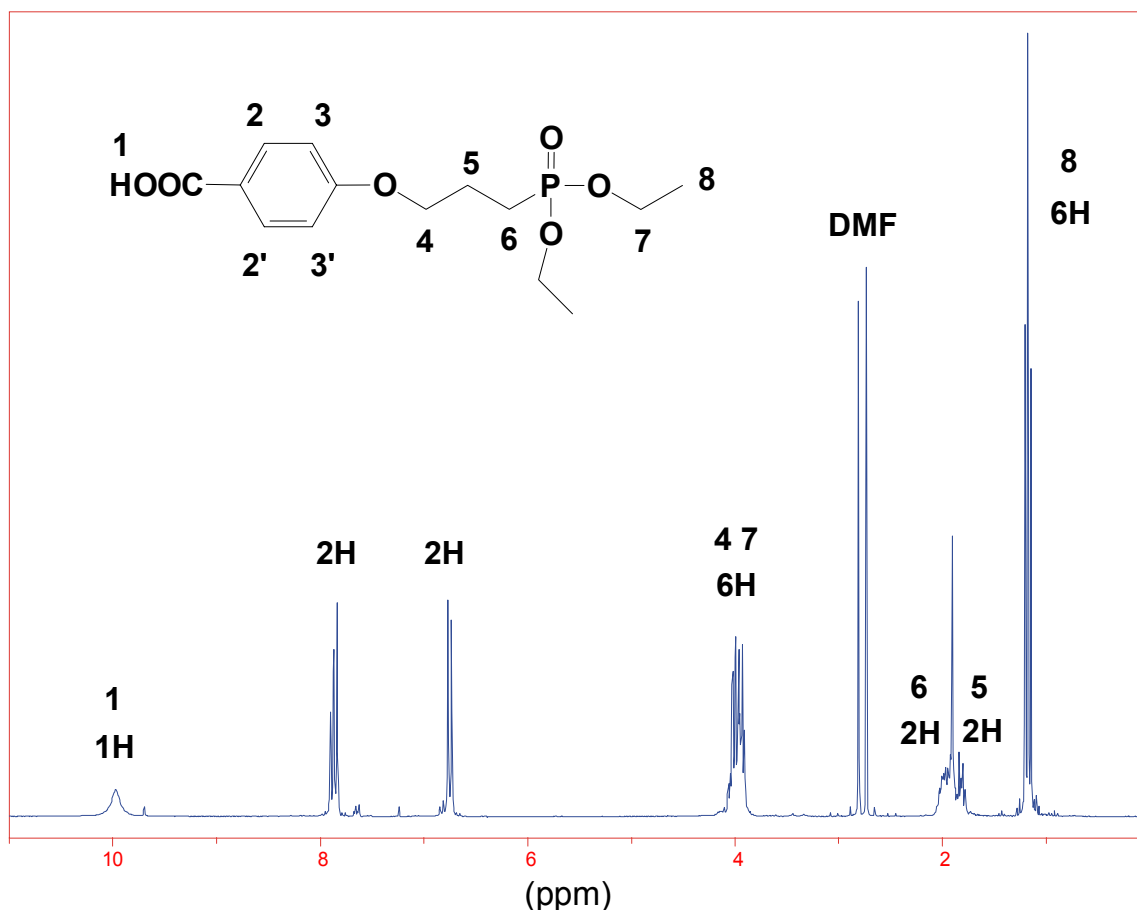


Abb. 2.11: ¹H-NMR-Spektrum der 4-[3'-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-benzoesäure **9a**.

Im ¹H-NMR-Spektrum des 4-{3-[3-(4-Formylphenoxy)-propoxy]-propoxy}-benzaldehyds **9b** (Abb. 2.12) erscheinen die Signale der Aldehydprotonen als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta=9,90$ ppm. Die zur Carboxylfunktion *ortho*-ständigen, aromatischen Protonen erscheinen als Dublett bei $\delta=7,90$ und die zur Carboxylfunktion *meta*-ständigen, aromatischen Protonen als Dublett bei $6,95$ ppm. Das für Arylalkylether charakteristische Triplett bei $\delta=4,10$ ppm ist den zum phenolischen Sauerstoffatomen α -ständige Methylenprotonen zuzuordnen. Das Triplett bei $\delta=3,75$ wird von den zum Alkylethersauerstoffatom α -ständige Methylenprotonen und das Quartett von den den zum phenolischen Sauerstoffatomen β -ständige Methylenprotonen verursacht.

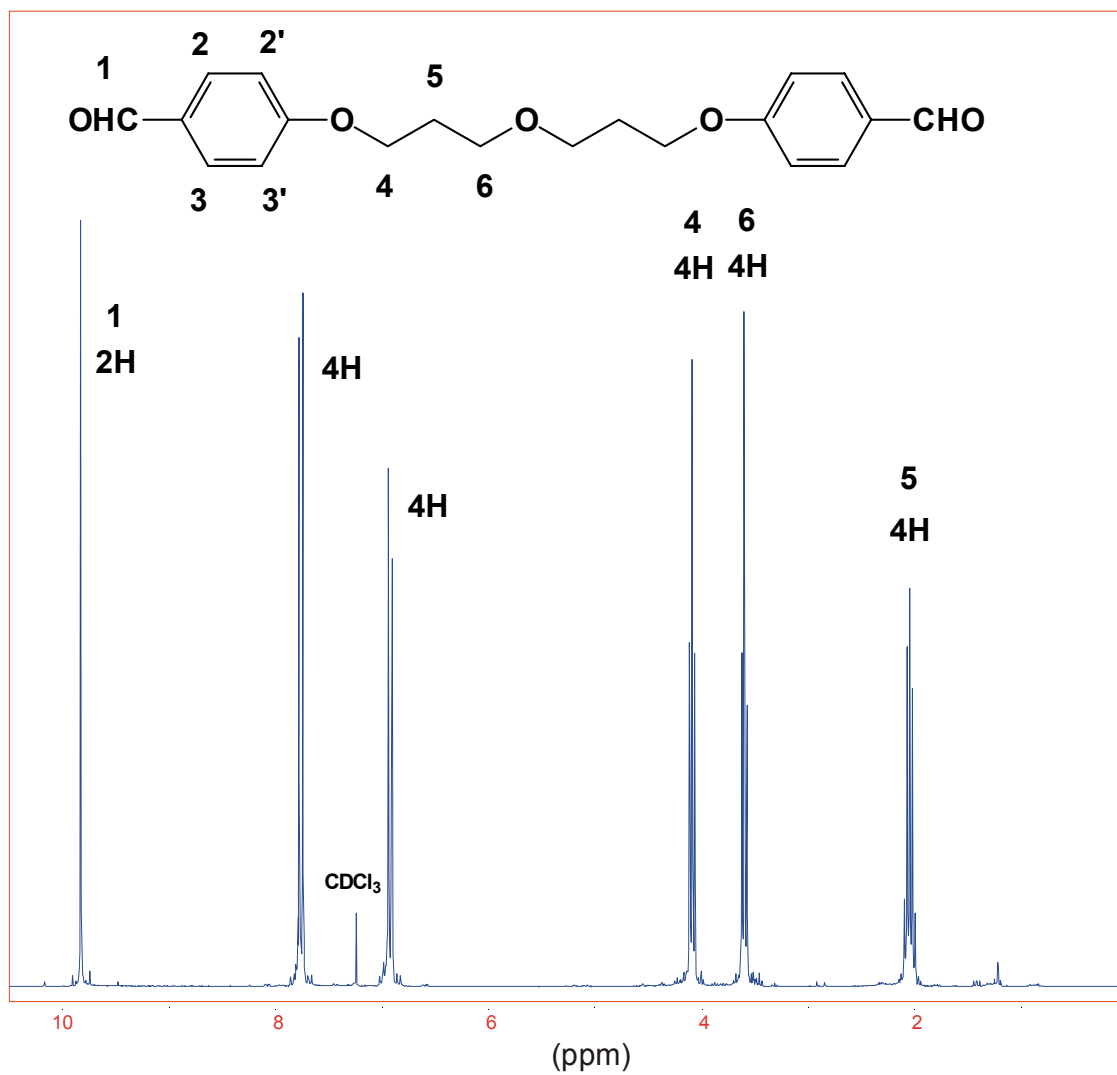
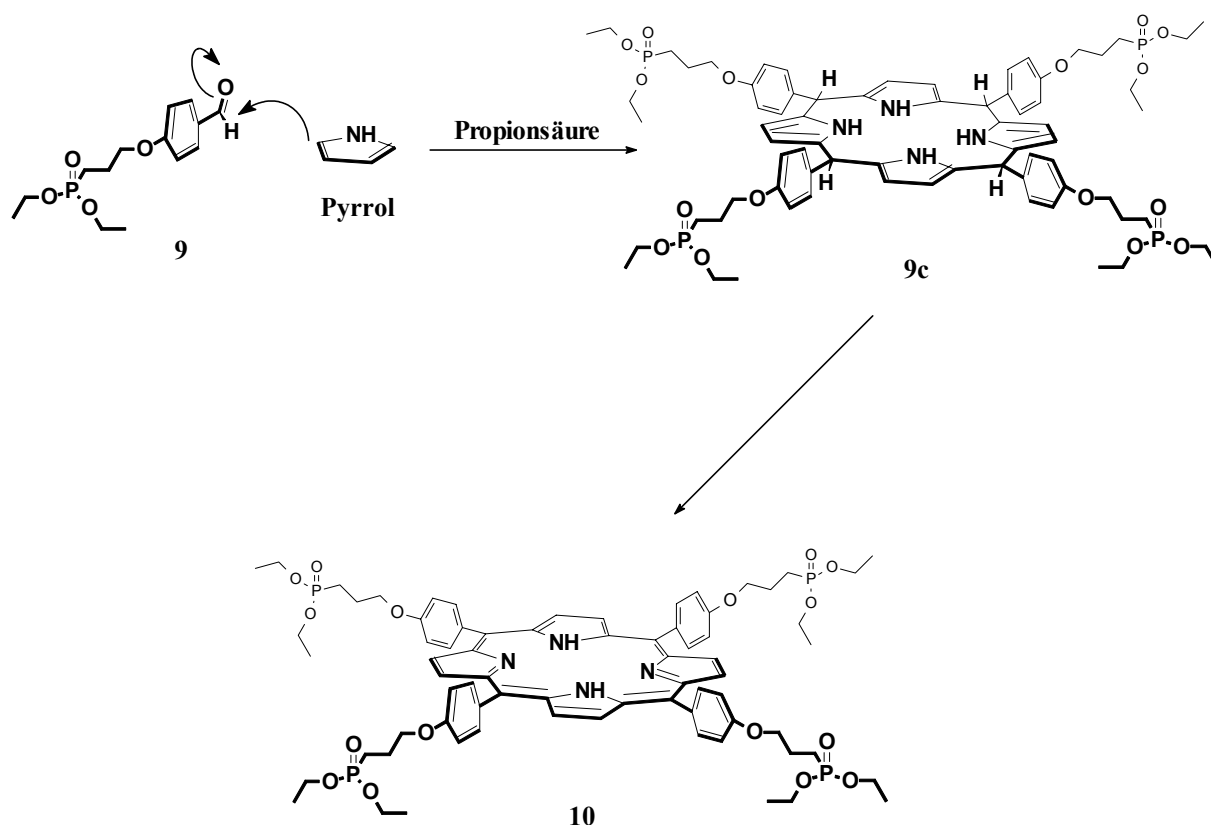


Abb. 2.12: ¹H-NMR-Spektrum des 4-{3-[3-(4-Formylphenoxy)-propoxy]-propoxy}-benzaldehyds 9b.

2.2.2 Darstellung von *meso*-Tetrakis[4-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrin **10**

Zur Darstellung des Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** wurde der [3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylester **9** mit Pyrrol in Propionsäure umgesetzt. Das hierbei entstehende farblose Porphyrinogen **9c** setzte sich durch Autoxidation in Anwesenheit von Luftsauerstoff zum gewünschten Porphyrin **10** um.



Durch Säulenchromatographie gelang die Isolierung des violett glänzenden Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** in analysenreiner Form mit einer Ausbeute von 11,42 %.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2.13) des Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** ist das für Porphyrine charakteristische, durch den aromatischen Ringstromeffekt tieffeldverschobene Singulett-Signal bei $\delta = 8,95$ ppm den acht chemisch äquivalenten β -pyrrolischen Protonen des Porphyrins zuzuordnen. Auch die bei $\delta = -2,80$ ppm als Multipllett erscheinenden Signale der beiden inneren stickstoffgebundenen Protonen, die einem ständigen Platzwechsel zwischen den vier Stickstoffatomen unterliegen, sind für Porphyrine charakteristisch.

Die zum *meso*-Kohlenstoffatom des Porphyrins *ortho*- bzw. *meta*-ständigen phenylischen Protonen erscheinen jeweils als Dublett bei $\delta = 8,05$ bzw. $7,10$ ppm. Die zu den phenolischen Sauerstoffatomen α -ständigen Methylenprotonen fallen mit den Methylenprotonen der Phosphonsäureestergruppen zum Multipllett bei $\delta = 4,15$ ppm zusammen. Die zum Phosphoratom α - bzw. β -ständigen Methylenprotonen der Propylkette erscheinen ähnlich wie in den vorhergehend beschriebenen ^1H -Spektren als Multipllett bei $\delta = 2,40$ - $2,20$ bzw. $2,20$ - $2,00$ ppm. Das Tripllett bei $\delta = 1,30$ ppm ist auf die sechs Methylprotonen der zwei Phosphonsäureestergruppen zurückzuführen.

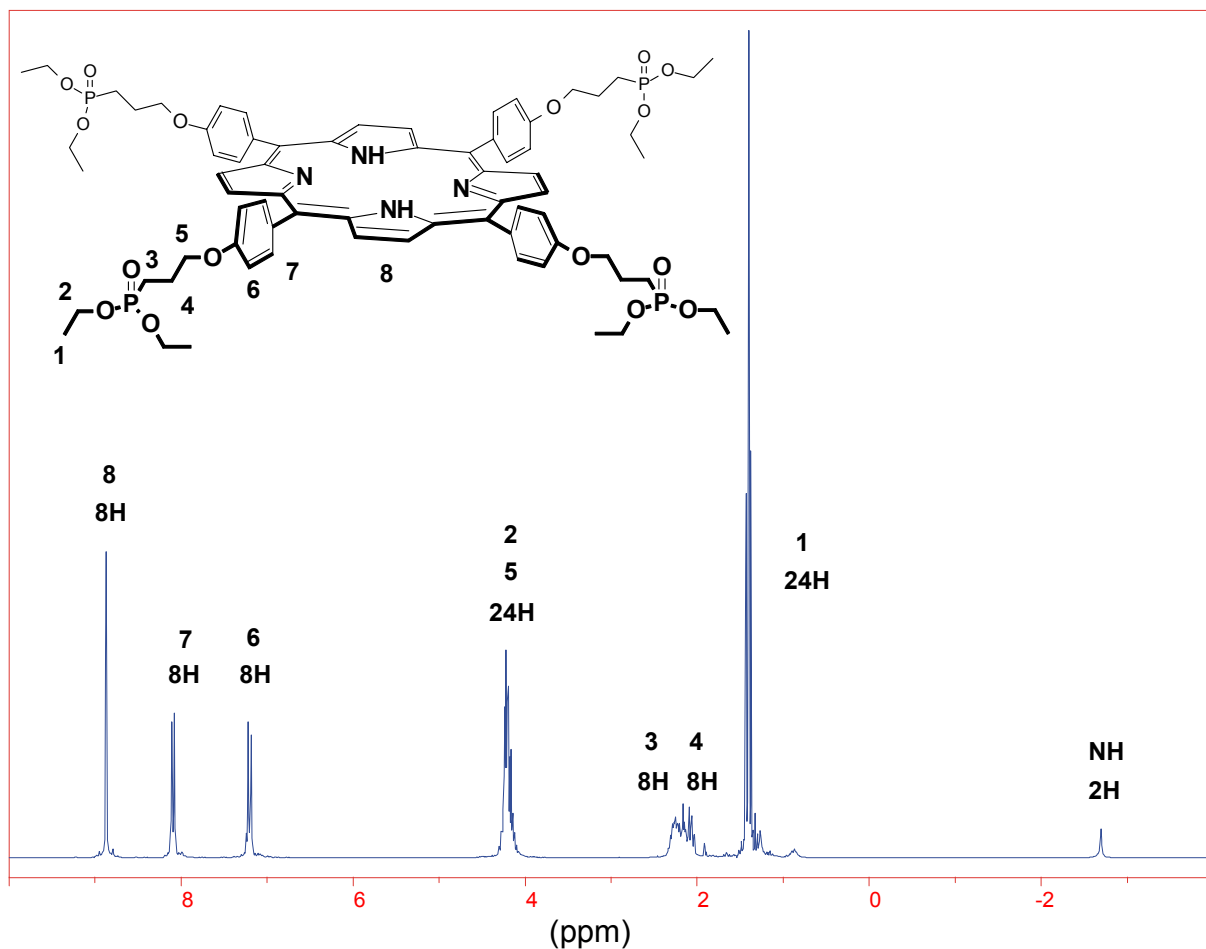


Abb. 2.13: ^1H -NMR-Spektrum des *meso*-Tetrakis[4-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrins **10**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** (Abb. 2.14) zeigt das Signal der zur *meso*-Position *para*-ständigen, phenylischen Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 158,00$ ppm. Das Signale der α -pyrrolischen Kohlenstoffatome erscheint bei $\delta = 136,00$ ppm. Die zur *meso*-Position *ortho*-ständigen, phenylischen Kohlenstoffatome verursachen das Signal bei $\delta = 135,00$ ppm. Das Signal der

β -pyrrolischen Kohlenstoffatome erscheint bei $\delta = 131,00$ ppm. Das Signal bei $\delta = 119,90$ ppm ist den Kohlenstoffatomen der Phenylringe zuzuordnen, die sich in direkter Nachbarschaft zur *meso*-Position befinden. Bei $\delta = 113,00$ ppm fällt das Signal der Kohlenstoffatome der *meso*-Positionen zusammen mit dem Signal der phenylischen Kohlenstoffatome, die zur *meso*-Position *meta*-ständig gebunden sind. Die Signale der zu den Phosphoratomen α -, β - und γ -ständigen Kohlenstoffatomen und der Kohlenstoffatome der Methylen- und Methylgruppen der Phosphonsäurediethylester erscheinen bei $\delta = 22,25, 21,00, 68,00, 61,00$ bzw. $17,50$ ppm.

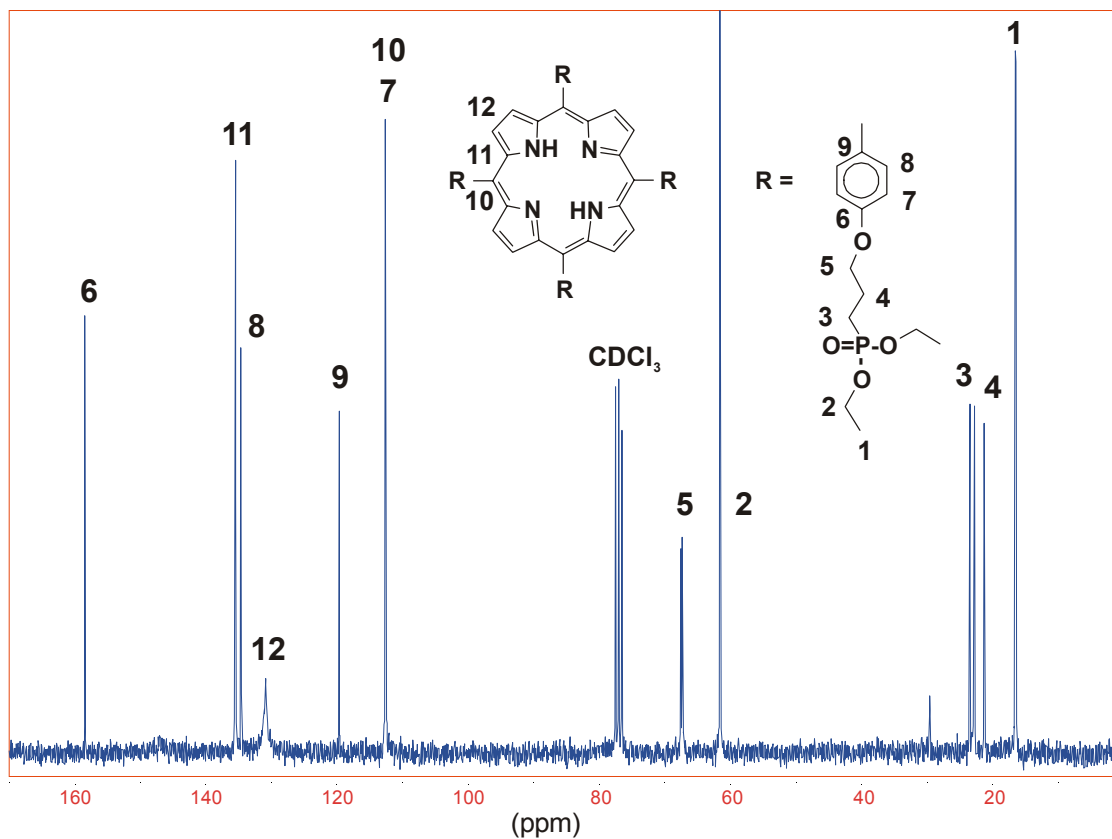


Abb. 2.14: ^{13}C -NMR-Spektrum des *meso*-Tetrakis[4-{3'-(diethoxyphosphoryl)propoxy}phenyl]porphyrins **10**.

Im UV/vis-Spektrum des Tetrakisphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** (Abb. 2.15) ist die für Porphyrine charakteristische intensive, scharfe Soret-Bande^{2,7-8)} bei $\lambda = 422$ nm und die vier weniger intensiven Q-Banden bei $\lambda = 518, 555, 593$ und 650 nm zu beobachten. Die Halbwertsbreite $\Delta\lambda/2$ der Soretbande beträgt 13 nm.

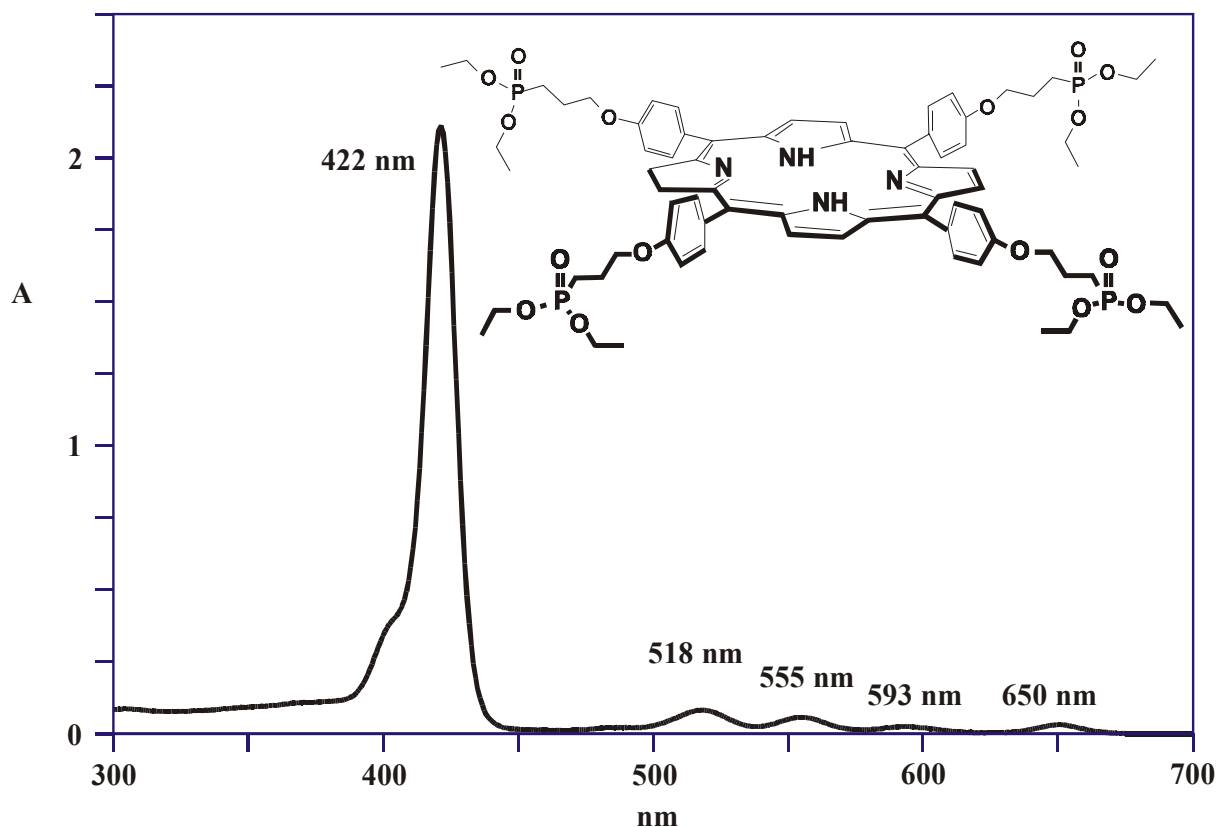
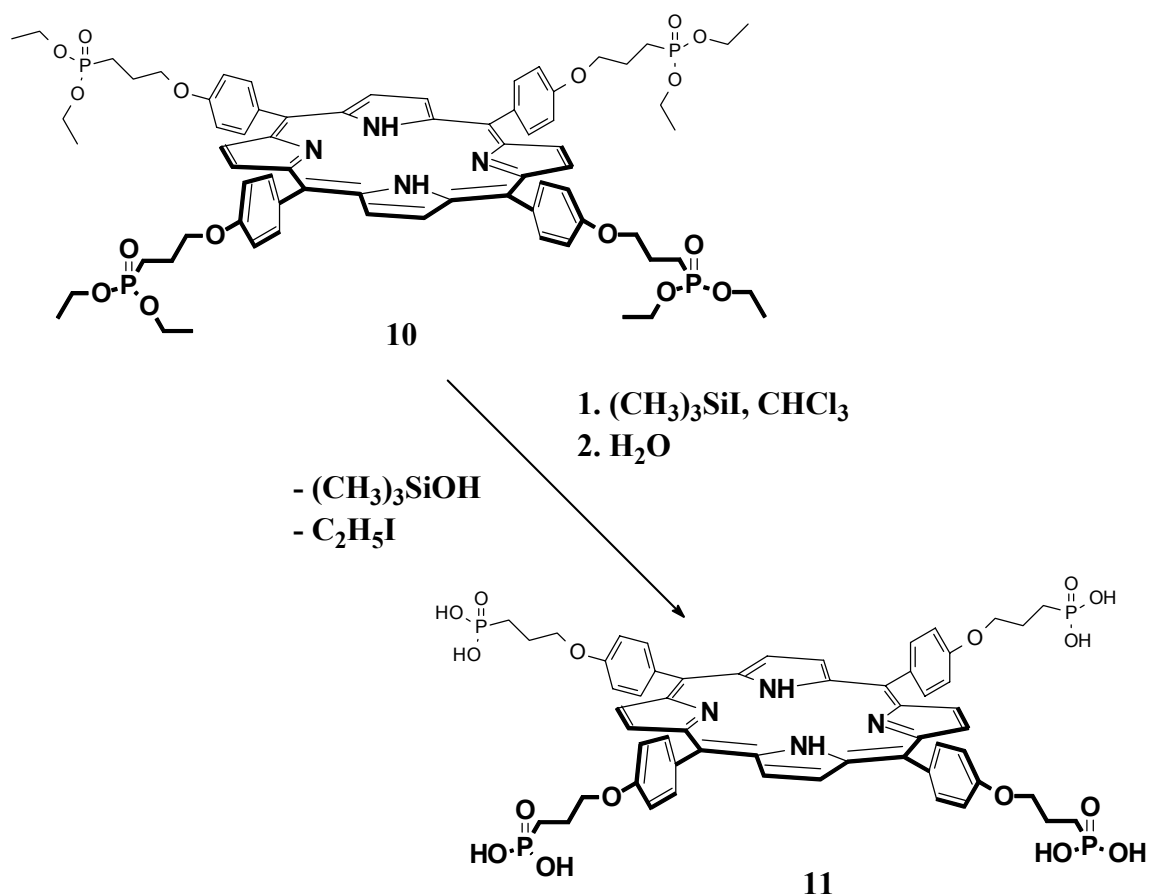


Abb. 2.15: UV/vis-Spektrum des *meso*-Tetrakis[4-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrins **10** in Chloroform.

2.2.3 Darstellung von *meso*-Tetrakis[4-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin **11**

Bei der Entschützung der vier Phosphonsäuregruppen des Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrins **10** zum Tetraphosphonsäureporphyrin **11** wurde wie schon bei dem entsprechenden Octaphosphonsäureesterporphyrin **6** nach einer Vorschrift von *Blackburn* und *Ingleston*^{2,9)} verfahren. Das Tetraphosphonsäurediethylesterporphyrin **10** wurde in Chloroform mit Trimethylsilyljodid bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und durch anschließende wässrige Hydrolyse in einer Ausbeute von 98 % zum Tetraphosphonsäureporphyrin **11** umgesetzt.



Das Fehlen der für Phosphonsäureestergruppen charakteristische Signale bei $\delta = 61,00$ bzw. $17,50$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetraphosphonsäureporphyrins **11** (Abb. 2.16) belegen die erfolgreiche Umsetzung des Phosphonsäurediethylesterporphyrins **10** zum Tetraphosphonsäureporphyrin **11**. Das Signal der zur *meso*-Position *para*-ständigen, phenylischen Kohlenstoffatome erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 161,00$ ppm. Das Signal bei $\delta = 137,25$ ppm ist den α -pyrrolischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Das Signal der zur *meso*-Position *ortho*-ständigen, phenylischen Kohlenstoffatome fällt mit dem Signal der β -pyrrolischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 136,00$ ppm zusammen. Das Signal bei $\delta = 121,00$ ppm ist den Kohlenstoffatomen der Phenylringe zuzuordnen, die sich in direkter Nachbarschaft zur *meso*-Position befinden. Das Signal der Kohlenstoffatome der *meso*-Positionen fällt bei $\delta = 118,00$ ppm zusammen mit dem Signal der phenylischen Kohlenstoffatome, die zur *meso*-Position *meta*-ständig gebunden sind. Die Signale der zu den Phosphoraten α -, β - und γ -ständigen Kohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 27,50$, $25,00$ bzw. $70,00$ ppm.

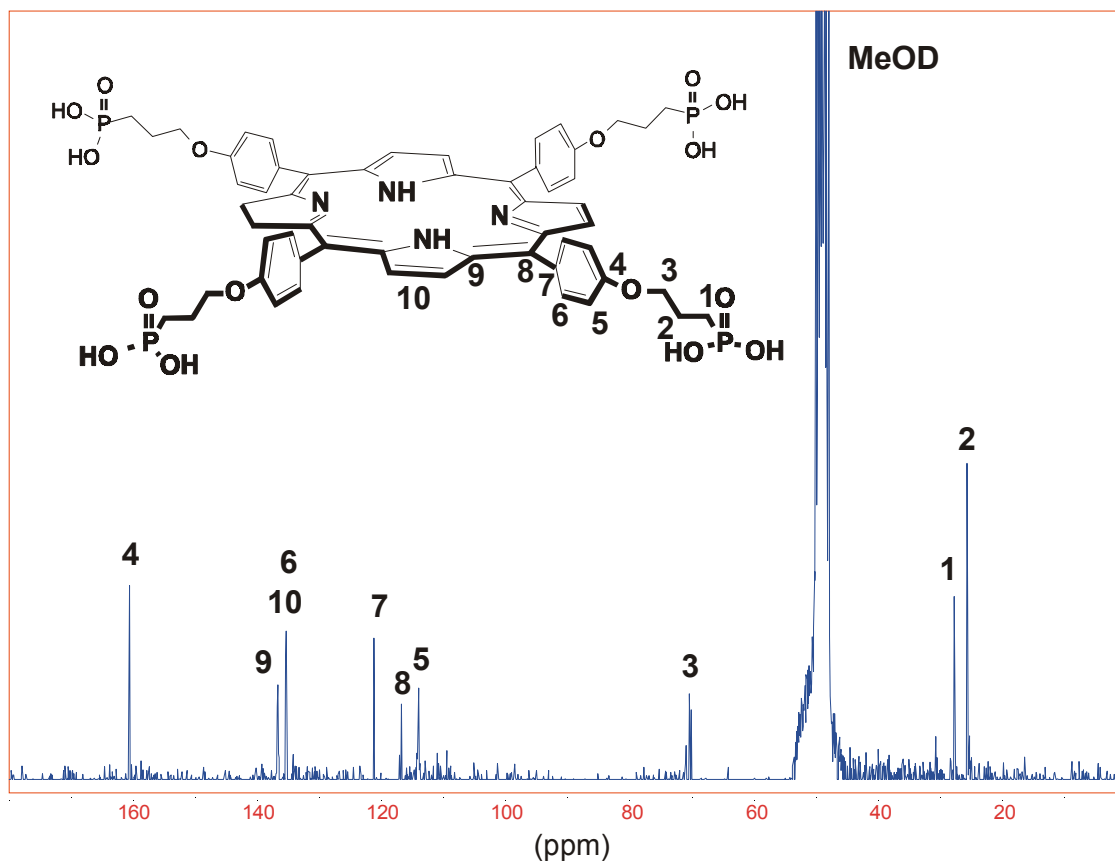
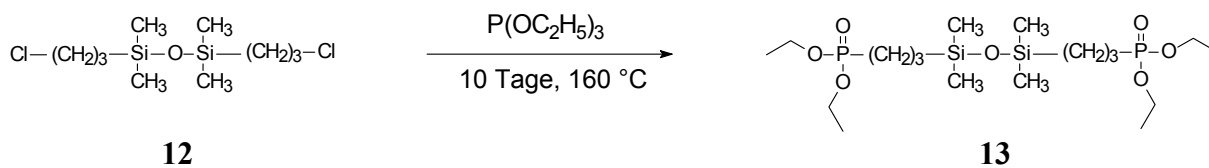


Abb. 2.16: ^{13}C -NMR-Spektrum des *meso*-Tetrakis[4-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins **11**.

2.3 Synthese von 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15**

Um die Tetra- bzw. Octaphosphonsäureporphyrine **7** bzw. **11** mit Hilfe von Zr(IV)-Ionen an Siliziumwafer zu binden, wurde das Bolaamphiphil 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15** synthetisiert, welches später über eine Silanbindung an die Siliziumwafer kovalent gebunden wurde, um die Siliziumoberfläche der Zr(IV)-Phosphonat-Chemie zugänglich zu machen. Nach einer Vorschrift von Mallouk^{2,12)} wurde unter das Bis(3-chlorpropyl)tetramethyldisiloxan **12** mit Triethylphosphi 10 Tage bei 160 °C erhitzt und man erhielt das Bis(3-phosphonsäurediethylesterpropyl)tetramethyldisiloxan **13**.



Die Substitution der Chloratome durch die Phosphonsäurediethylester-Gruppen wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überwacht, um die quantitative Umsetzung zum Bis(3-phosphonsäure-diethylesterpropyl)tetramethyldisiloxan **13** zu gewährleisten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2.17) des Reaktionsgemisches ist eine Intensitätsabnahme bzw. ein Fehlen des Triplett-Signals der Methylenprotonen bei $\delta = 3,5$ ppm zu beobachten, die sich in α -Stellung zum Chloratom befinden. Gleichzeitig beobachtet man bei $\delta = 2,00$ - $1,60$ ppm ein Multipllett, das von den Methylenprotonen verursacht wird, die sich in α - und β -Stellung zu den im Molekül neu eingeführten Phosphoratomen befinden.

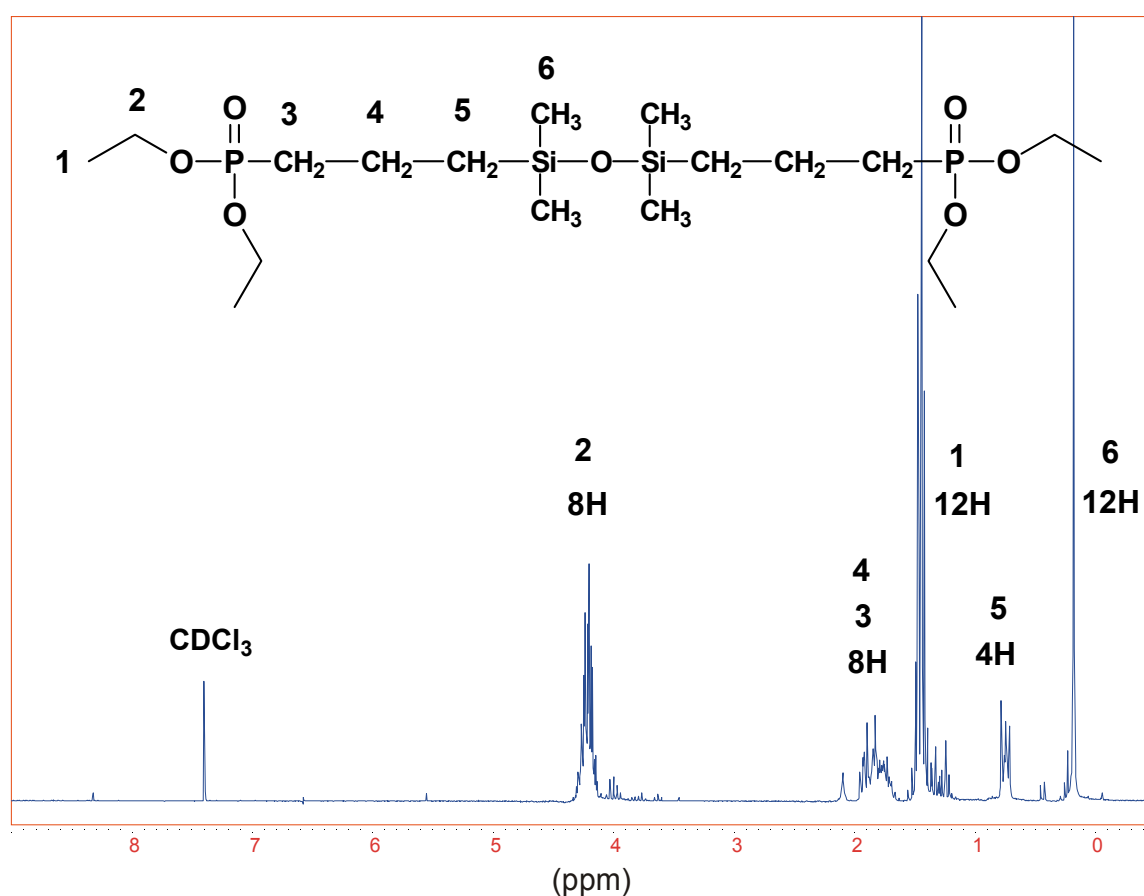
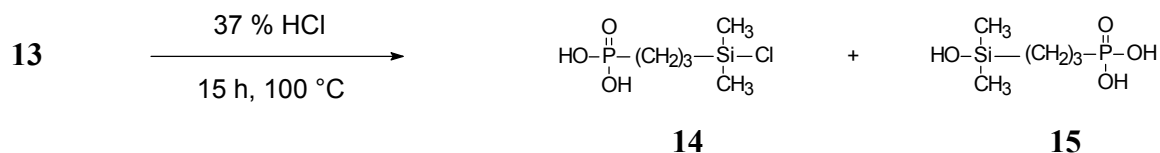


Abb. 2.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bis(3-phosphonsäurediethylesterpropyl)tetramethyldisiloxans **13**.

Nach Entfernung des überschüssigen Triethylphosphits **2** wurde das Bis(3-phosphonsäure-diethylesterpropyl)tetramethyldisiloxan **13** in 37 %iger Salzsäure für 15 Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

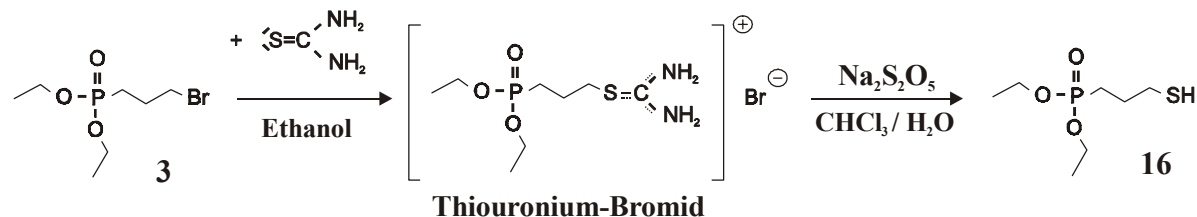


Das Bis(3-phosphonsäurediethylesterpropyl)tetramethyldisiloxan **13**, die monomere 3-(Chlor-dimethylsilyl)- **14** und die 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15**, die miteinander im Gleichgewicht stehen, wurden nicht isoliert, sondern in Methanol als stabile Lösung aufbewahrt.

2.4 Synthese von (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17**

2.4.1 Darstellung von (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylester **16**

Begonnen wurde die Synthese der (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17** mit der Darstellung des (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylester **16**. Hierfür wurde der (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3** mit Thioharnstoff zu einem Thiuronium-Bromid umgesetzt, welches mit Natriumdisulfit zum gewünschten Thiol **16** in einer Ausbeute von 85 % verseift wurde.



Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2.18) des (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylesters **16** liegt die SH-Schwingungsbande bei 2528 cm^{-1} benachbart zu den symmetrischen und asymmetrischen CH-Valenzschwingungen bei 2920 und 2982 cm^{-1} , deren schwache Schulter bei 2870 cm^{-1} auf die CH-Streckschwingung der P- CH_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Die P- CH_2 -Gruppierung verursacht weiterhin eine CH-Streckschwingung bei 1479 cm^{-1} . Die P-C-O-Gruppierung ruft eine sehr intensive, breite Bande zwischen 1054 und 1028 cm^{-1} und zwischen 828 und 755 cm^{-1} hervor und ist neben einer weiteren intensiven Bande bei 963 cm^{-1} auch für die scharfe, weniger intensive Bande bei 1164 cm^{-1} verantwortlich. Die P=O-Gruppe absorbiert sehr intensiv bei 1250 cm^{-1} .

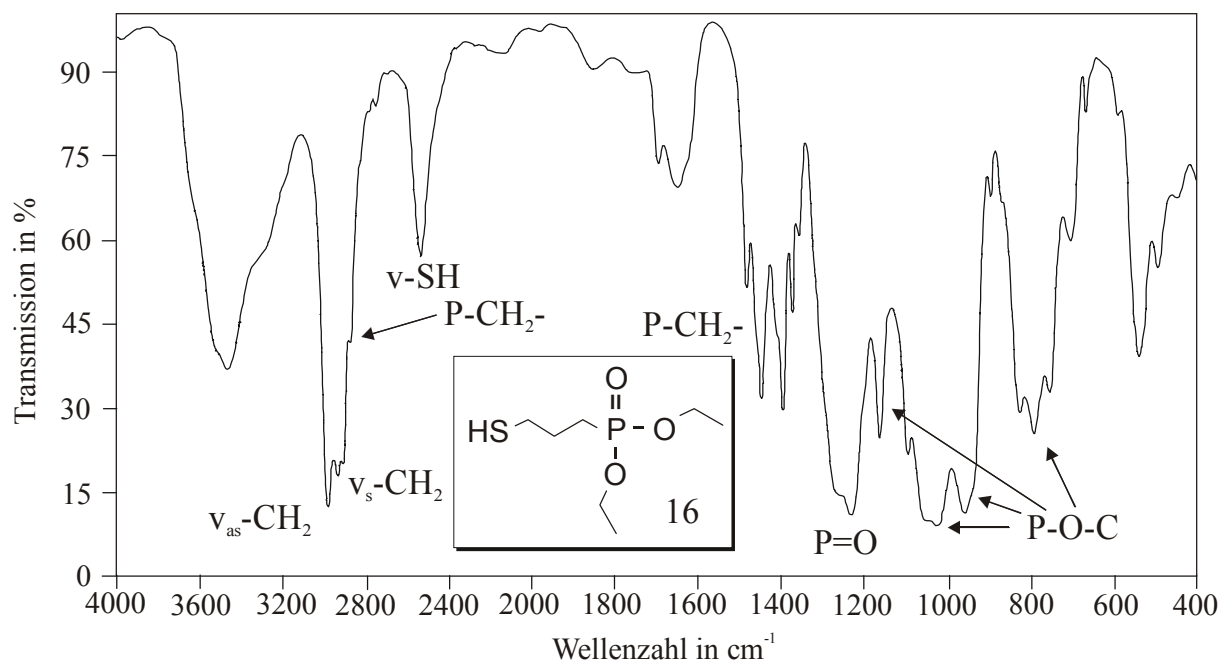
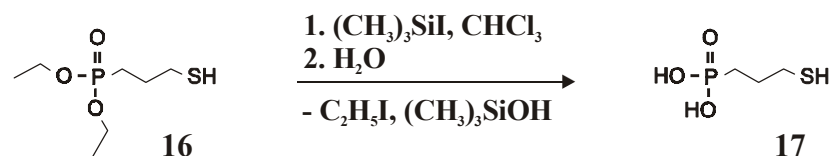


Abb. 2.18: IR-Spektrum des (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylesters **16**.

2.4.2 Darstellung von (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17**

Der (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylester **16** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Blackburn* und *Ingleson*^{2.10)} in Chloroform mit Trimethylsilyljodid und durch anschließende wässrige Hydrolyse in einer Ausbeute von 95 % zur wasser- und methanol-löslichen (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17** umgesetzt.



Im IR-Spektrum (Abb. 2.19) der (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17** liegen die außergewöhnlich breiten P-OH-Schwingungsbanden bei 2928 und 2335 cm^{-1} , die auf Wasserstoff-Brücken der Phosphonsäure-Gruppen zurückzuführen sind. Eine weitere breite P-OH-Schwingungsbande ist bei 1635 cm^{-1} zu beobachten^{2.11)}. Die P-CH₂-Gruppierung verursacht eine CH-Streckschwingung bei 1440 cm^{-1} . Die P=O-Gruppe absorbiert sehr intensiv bei 1146 cm^{-1} .

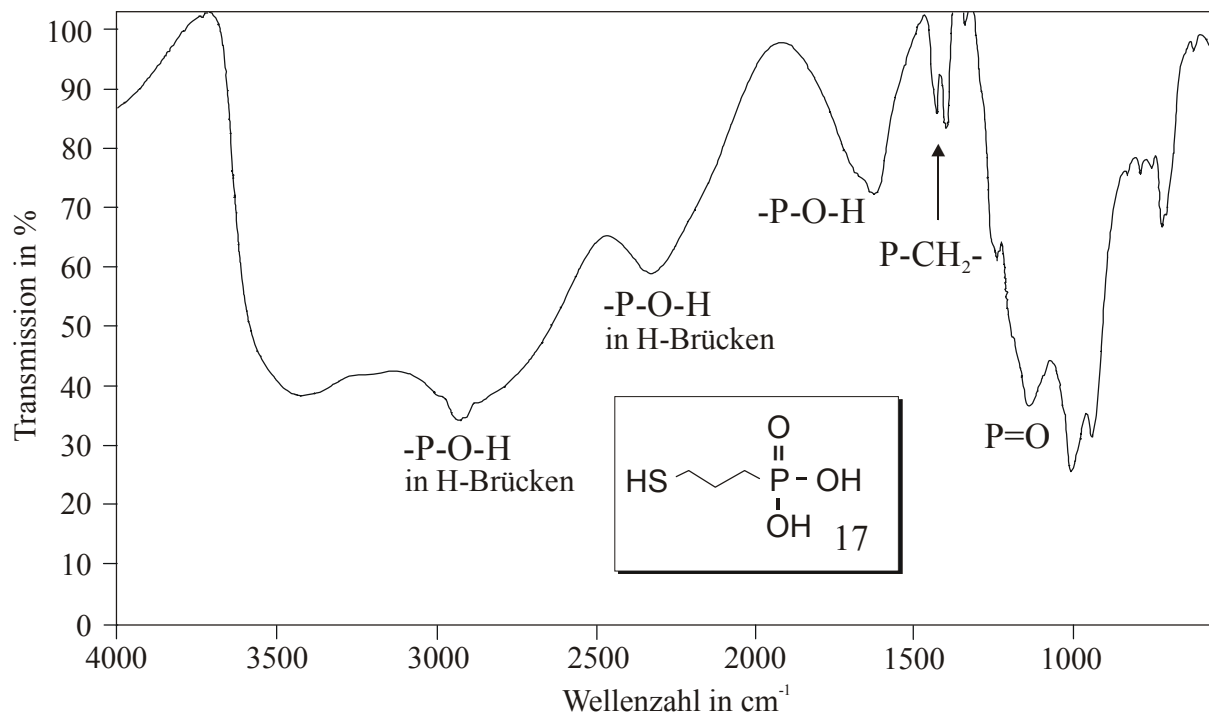


Abb. 2.19: IR-Spektrum der (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure 17.