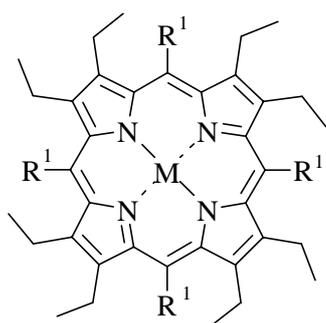


## 4. HOCHSUBSTITUIERTE PORPHYRINE MIT VERSCHIEDENEN SUBSTITUTIONSMUSTERN

### 4.1 Einführung

Porphyrine können an der *meso*-Position leicht und in hohen Ausbeuten mit Lithiumorganylanen reagieren. Der Nickel(II)komplex des 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrins **54** reagiert mit  $\text{Li}^n\text{Bu}$  unter Bildung der nonasubstituierten Porphyrine und bei entsprechender Wiederholung der Reaktion zu den deka-, undeka- und dodekasubstituierten Produkten.<sup>1,2</sup> Die Einführung eines Arylsubstituenten in die freie Base des Oktaethylporphyrins **18** erfolgt mit quantitativer Ausbeute. Die Reaktion von  $\text{Li}^n\text{Bu}$  und  $\text{LiPh}$  mit der freien Base **18** und dem entsprechenden Nickel(II)komplex **54** sollte unter Wiederholung der Additions/Oxidations - Sequenz dodekasubstituierte Porphyrine liefern, die alle möglichen Variationen von n-Butyl- und Arylsubstituenten aufweisen.

Die bisher in der Literatur bekannten nichtplanaren,  $S_4$ -symmetrisch substituierten Porphyrine weisen zahlreiche unterschiedliche Verzerrungstypen (*ruf*, *sad*, *wav*, *dom*, etc., siehe Kapitel 2.1.2)<sup>3</sup> auf. Im Wesentlichen sind in diesen hochsubstituierten Verbindungen, wie **15**, **17** und **69**, zwei Deformationstypen der Konformationsverzerrungen zu finden, und zwar die als *sad* oder *ruf* bezeichneten, charakteristischen Vorzugskonformationen. Tendenziell sind für dodekaalkylsubstituierte Porphyrine *ruf*-typische Vorzugskonformationen kennzeichnend,



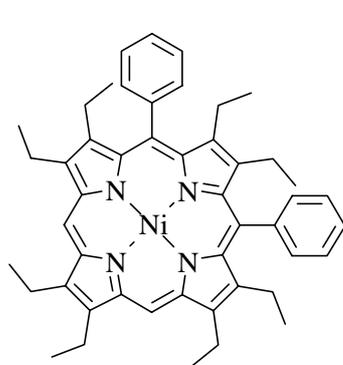
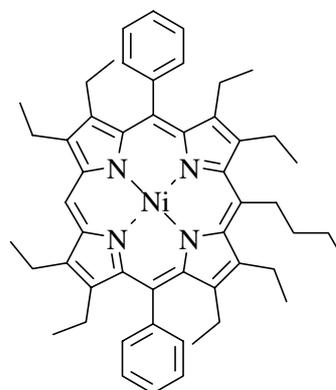
	M	R <sup>1</sup>
<b>15</b>	2H	Ph
<b>17</b>	Ni(II)	<sup>n</sup> Bu
<b>18</b>	2H	H
<b>54</b>	Ni(II)	H
<b>69</b>	Ni(II)	Ph

während das charakteristische Verzerrungsmuster für dodekaphenylsubstituierte Verbindungen die *sad* Konformation ist. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob es möglich ist, durch eine sukzessive Einführung von Aryl- und Alkylsubstituenten in die *meso*-Positionen eine erkennbare Mischung der Verzerrungstypen in einem Porphyrin zu bewirken. Bisher gibt es nur eine kleine Anzahl von unsymmetrisch, deka- und undekasubstituierten Porphyrinen (siehe Kapitel 2.1.3), deren strukturelle Daten auf diese Annahme hinweisen, d. h. dass unterschiedliche Typen von Substituenten am Porphyringrundgerüst eine lokale, spezifische Deformation und insgesamt eine

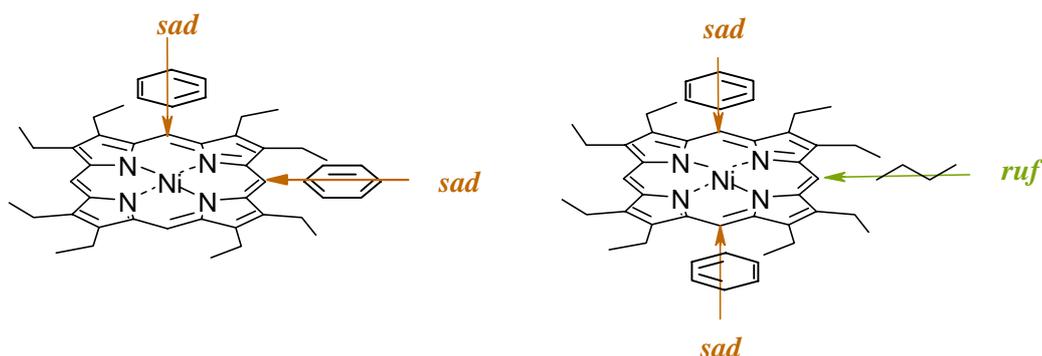
Mischkonformation bewirken.<sup>4</sup> Hinsichtlich der natürlich vorkommenden Tetrapyrrole ist diese Fragestellung von weitreichendem Interesse, da diese ein asymmetrisches Substitutionsmuster aufweisen und generell einen gemischten Typ des Deformationszustandes zeigen.<sup>5-23</sup> Im Gegensatz dazu weisen die bisher im Labor synthetisierten Porphyrine, meist symmetrische Substitutionsmuster auf. Die Substituenten sind wichtig für die Funktion der Tetrapyrrole, aber auch die Proteinmatrix steuert die „Feineinstellung“ der Pigmente, indem sie die konformativ flexiblen aromatischen Makrozyklen deformiert.<sup>24</sup> Der relative Beitrag der individuellen Verzerrungstypen (*ruf*, *sad*, *wav*, *dom*, etc.)<sup>3</sup> ist charakteristisch für die unterschiedlichen Funktionen der im Protein eingebetteten Chromophore. Vergleichsstudien an unsymmetrisch, hochsubstituierten Porphyrinen können Erklärungsmodelle für den Einfluss der Effekte verschiedener Substituenten und der Proteinseitenketten auf die resultierenden funktionellen Eigenschaften liefern.

Für eine sinnvolle Studie ist es wichtig, eine Reihe von vergleichbaren Verbindungen zu synthetisieren und zu kristallisieren. Das Kriterium der Analogie wird erfüllt, wenn die strukturellen Eigenschaften in einer Serie von Porphyrinen nur vergleichsweise in Folge eines anderen Substituenten verändert wird. Darüber hinaus kann ein Vergleich regioisomerer Verbindungen aussagekräftige Ergebnisse liefern. Um diese strukturellen Studien durchzuführen, wurden die im folgenden beschriebenen Synthesen von Tetrapyrrolen erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden Alkyl- und Arylgruppen in (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** stufenweise eingeführt.

Wie bereits bekannt, führt die Einführung von vier Arylsubstituenten in die *meso*-Positionen zu dem Nickel(II)komplex **69**, welches in einer stark deformierten *sad*-Struktur vorliegt.<sup>25</sup> So würde man in (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenyl-porphyrinato)nickel(II) **70** durch

**70****71**

die Einführung von nur zwei *sad*-deformierenden Substituenten eine *sad*-typische Verzerrung erwarten, die nicht so stark wie in dem dodekasubstituierten Nickel(II)komplex **69** ist. Bekannt ist auch, dass die Einführung von vier Alkylsubstituenten in die *meso*-Positionen des Nickel(II)komplexes von **54** zu der Verbindung **17** führt, die in einer typischen *ruf*-Struktur kristallisiert.<sup>2</sup> Zu erwarten wäre, dass die Einführung von Alkyl- sowie Arylsubstituenten in **54** zu Tetrapyrrolen wie beispielsweise (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **71** führt, die ein gemischtes Deformationsmuster aufweisen (siehe Abb. 4.1).



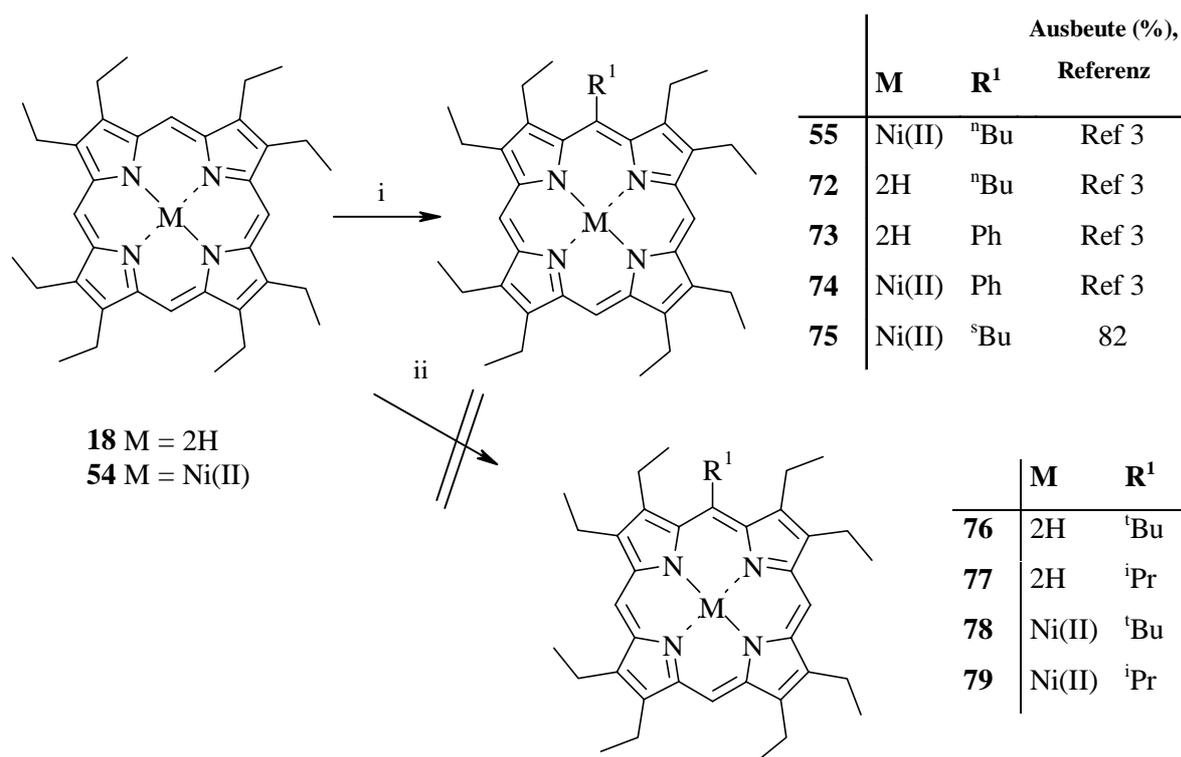
**Abb. 4.1** Beispiele für die Aufgabenstellung: Welche Mischkonformationen resultieren durch die Einführung von *sad*- und/oder *ruf*- induzierenden Substituenten?

## 4.2 Synthese hochsubstituierter Porphyrine mit verschiedenen *meso*-Substituenten<sup>26</sup>

Erfolgreich wurden durch Einführung von zwei bis vier Substituenten in den Porphyrinmakrozyklus deka-, undeka und dodekasubstituierte Porphyrine synthetisiert. Als Ausgangsverbindungen wurden Oktaethylporphyrin **18** und der entsprechende Nickel(II)komplex **54** ausgewählt. Diese Wahl ist für die vergleichenden, strukturellen Betrachtungen von Vorteil, da bereits eine Vielzahl von Daten für nichtplanare Porphyrine mit diesem Grundgerüst bekannt sind.<sup>27</sup>

### 4.2.1 Synthese nonasubstituierter Porphyrine

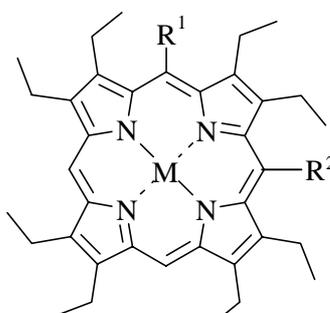
Erste Untersuchungen ließen auf ein regioselektives Reaktionsverhalten der Organolithiumverbindungen mit Porphyrinen in exzellenten Ausbeuten schließen.<sup>2</sup> Wie bereits bekannt, reagieren 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** und dessen Nickel(II)komplex **54** mit LiPh oder Li<sup>n</sup>Bu strukturspezifisch zu den nonasubstituierten, *meso*-substituierten Porphyrinen **55**, **72**, **73**, **74** in ausgezeichneten Ausbeuten.

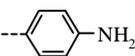
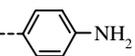
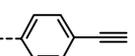
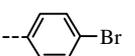
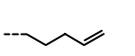


**Schema 4.1** Darstellung nonasubstituierter Porphyrine. Standardbedingungen, i = THF, LiR<sup>1</sup>, H<sub>2</sub>O, DDQ; unter variierten Reaktionsbedingungen, ii = THF, LiR<sup>1</sup>, H<sub>2</sub>O, mit und ohne DDQ, bei -78 °C bis 50 °C, 10 min bis 3 h, mit und ohne TMEDA.

Zunächst war geplant, das bestehende Set an nonasubstituierten Porphyrinen zu ergänzen. Zur Realisierung dieses Plans wurde Oktaethylporphyrin **18** mit sterisch anspruchsvollen Nukleophilen wie Li<sup>s</sup>Bu, Li<sup>i</sup>Pr und Li<sup>t</sup>Bu umgesetzt. Die erfolgreiche Reaktion von **18** mit Li<sup>s</sup>Bu in hohen Ausbeuten (82 %) zu dem Porphyrin **75** ließ auf eine erfolgreiche Umsetzung dieser Synthesepäne hoffen. Allerdings zeigte Oktaethylporphyrin **18** unter Standardbedingungen mit den anderen aufgeführten, sterisch anspruchsvolleren Lithiumorganyle keine Reaktion. Auch veränderte Reaktionsbedingungen, wie Erhitzen bis 50°C und/oder Zugabe von N,N,N,N-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), führten nicht zur Bildung der gewünschten Zielprodukte. In allen Fällen wurde das Edukt zurückerhalten. Bei höheren Temperaturen traten im DC zusätzlich stark polare, blaue Banden auf, die die Bildung von Ringöffnungsprodukten anzeigten. So bleibt zusammenzufassen, dass mit Hilfe der LiR-Reaktion die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in Oktaethylporphyrin nicht möglich war und auf diesem Wege die Verbindungen **76-79** nicht zugänglich waren.

Funktionalisierte Porphyrine sind notwendige Bausteine für die Entwicklung komplexer Porphyrinsysteme. Die direkte Einführung funktioneller Gruppen in das Porphyringrundgerüst mit Hilfe lithiumorganischer Reagenzien bietet viele Vorteile gegenüber literaturbekannte Synthesestrategien. Die Effektivität der Synthese funktionalisierter Porphyrine durch die Umsetzung mit lithiumorganischen Reagenzien soll im Folgenden gezeigt werden. Als funktionalisierte Gruppen kommen hier Amin-, Jodid- und Acetylen-Reste in Frage. Die Reaktivität der endständigen Funktionalitäten ist geeignet ist für die Verknüpfung mit anderen Porphyrinsystemen. Zahlreiche nonasubstituierte, funktionalisierte Porphyrine sind auf diesem Wege ohne großen synthetischen Aufwand zugänglich (siehe Kapitel 2.2.2).



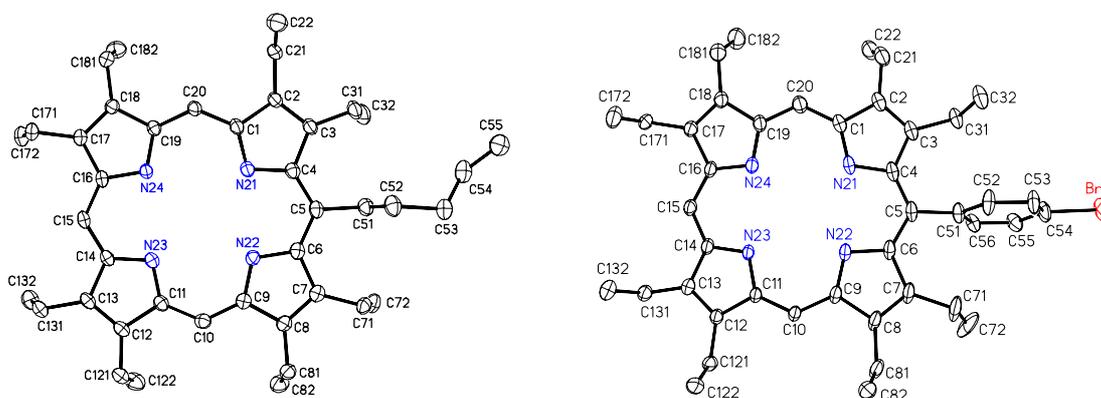
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M	Ausbeute (%)
<b>80</b>		H	2H	72
<b>81</b>		H	Ni(II)	61
<b>82</b>		Ph	2H	61
<b>83</b>		H	2H	56
<b>84</b>		H	2H	48

Die Synthesen des 5-(*p*-Aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrins **80** und des 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-(*p*-ethinyl-phenyl)-10-phenylporphyrins **82** erfolgten effizient mit Ausbeuten um 65 %. Durch Umsetzung der entsprechenden halogenierten Verbindung mit Li<sup>n</sup>Bu oder Li<sup>i</sup>Bu wurden die lithiumorganischen Reagenzien synthetisiert und *in situ* weiter mit dem Porphyrin umgesetzt. Der Einsatz von Li<sup>i</sup>Bu anstatt von Li<sup>n</sup>Bu zur Generierung des aktiven Nukleophils besitzt im Falle von  $\beta$ -substituierten Porphyrinen einen großen Vorteil, da auch bei einem leichten Überschuß der Lithiumorganischen Verbindung diese aus sterischen Gründen keine *meso*-monoalkylierten Porphyrine als Nebenprodukte bildeten.

Bei der Umsetzung von 5-Brom-1-penten mit Li<sup>i</sup>Bu bildet sich das lithiumorganische Reagenz 5-Lithium-1-penten neben (Cyclobutylmethyl)lithium. Hier steht die offenkettige Form in einem chemischen Gleichgewicht ihrer zyklisierten Form. Bei einer Temperatur von -80 °C liegt die zyklisierte Form des lithiumorganischen Reagenz zu ca. 20 % vor, während die offenkettige zu ca. 80 % zu finden ist.<sup>28,29</sup> Wie erwähnt, konnte eine <sup>i</sup>Pr-Gruppe nicht

durch die Reaktion mit  $\text{Li}^i\text{Pr}$  in das Porphyrin **18** eingeführt werden (siehe oben). Der sterische Anspruch der zyklisierten Form ist nahezu identisch mit dem Rest  $^i\text{Pr}$  und sollte aus diesem Grund mit 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** ebenfalls nicht reagieren. Diese Annahme wurde bestätigt; bei der Umsetzung mit Oktaethylporphyrin **18** bildete sich ausschließlich das monofunktionalisierte Porphyrin **84**. Die Einführung einer endständigen Doppelbindung als Funktionalität in dem Porphyrin **84** bietet Möglichkeiten zur weiteren Verknüpfung und Umfunktionalisierung.

Jodierte Ausgangsverbindungen wie 1,4-Diodbenzol sind zu reaktiv, um diese mit  $\text{Li}^n\text{Bu}$  an einer *para*-Position selektiv zu lithieren. 1,4-Dibrombenzol reagiert unter optimalen Reaktionsbedingungen zum monobromierten, lithiumorganischen Reagenz und reagierte mit



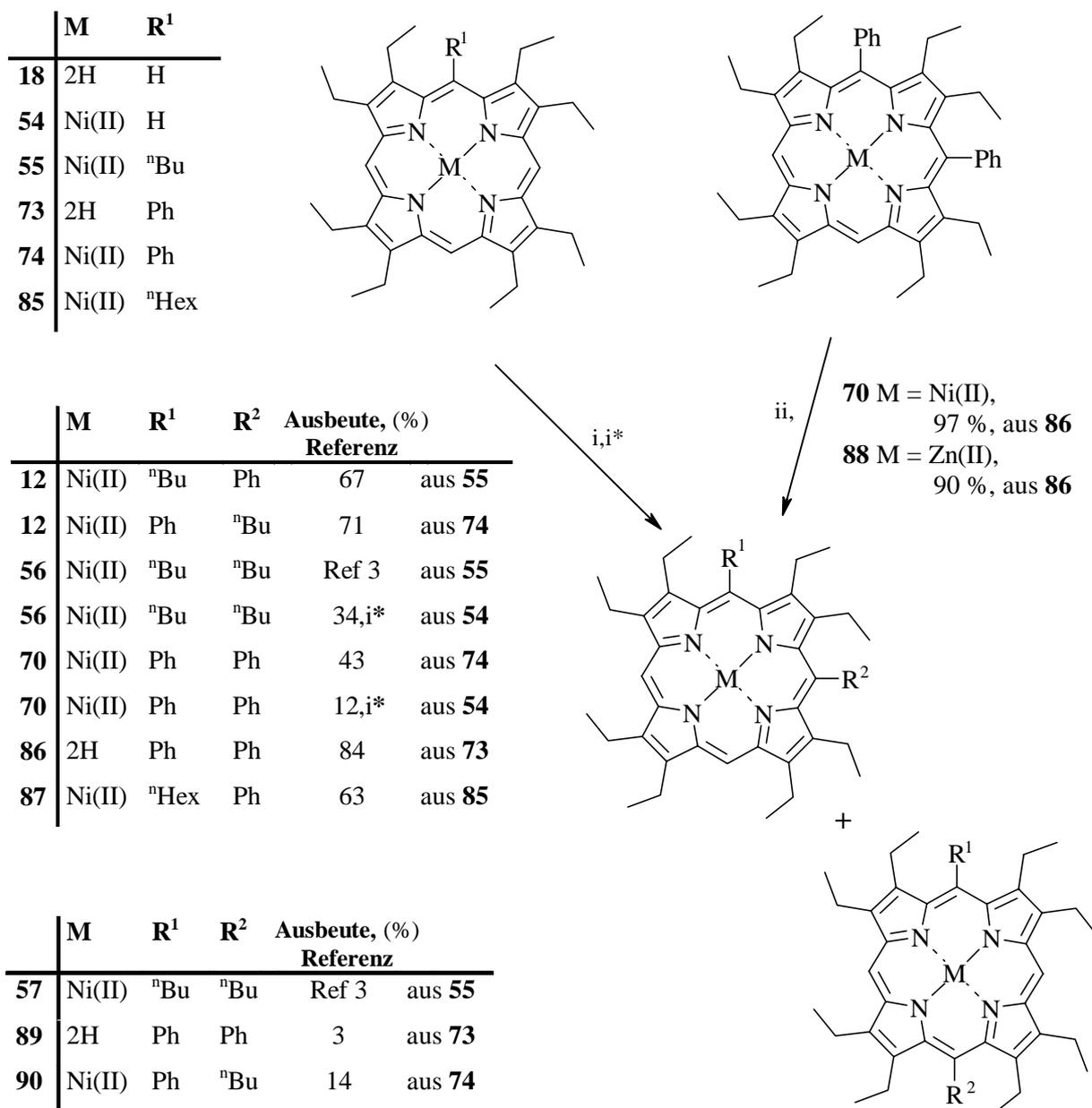
**Abb. 4.2** Aufsicht der Molekülstrukturen von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-(5-pentenyl)-porphyrin **84** und 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-(*p*-brom-phenyl)porphyrin **83** im Kristall.

**18** in 56 % Ausbeute zum monobromierten Porphyrin **83**. Wie in Abb. 4.2 gezeigt, wurden die Molekülstrukturen von **83** und **84** durch Röntgenstrukturbestimmungen (kristallographische Daten im Anhang) bestätigt. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden bei allen Umsetzungen Edukte zurückerhalten. Diese Resultate zeigen, dass nicht nur wie in der Literatur bekannt in den Nickel(II)komplex von Oktaethylporphyrin, sondern auch in die freie Base problemlos Reste mit funktionellen Gruppen einzuführen sind.

### 4.2.2 Synthese dekasubstituierter Porphyrine

Im Folgenden wurde in nonasubstituierte Porphyrine ein weiterer Rest eingeführt, um die gewünschten dekasubstituierte Verbindungen zu erhalten. Die Einführung eines zweiten Restes in den Makrocyclus gelang in exzellenten Ausbeuten (siehe Schema 4.2, ca. 70 - 100 %).

Statistisch wäre mit der Bildung der 5,10- und 5,15-dekasubstituierten Tetrapyrrole in einem Verhältnis von 2:1 zu rechnen. Generell ist allerdings festzustellen, dass die Addition des



**Schema 4.2** Synthese dekasubstituierter Porphyrine. Standardbedingungen, i = THF, LiR<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>O, DDQ; i\* = LiR<sup>2</sup>, DDQ; Standardmetallierungsvorschrift I, ii = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, M(OAc)<sub>2</sub>.

Zweitsubstituenten in 5,10-*meso*-Position über das statistische Verhältnis hinaus bevorzugt ist. Bereits bei der Umsetzung von (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **55** mit Li<sup>n</sup>Bu zum 5,10-dekasubstituierten Porphyrin **56** (80 %) und zum 5,15-Porphyrin **57** (20 %) wurde diese regioselektive Bevorzugung deutlich.<sup>1</sup> Das weniger reaktive LiPh reagierte mit **73** in einer Ausbeute von 84 % zum 5,10-dekasubstituierten Produkt **86** und nur in einer Ausbeute von 3 % zur 5,15-dekasubstituierten Verbindung **89**. Bei der Synthese dekasubstituierter Produkte mittels LiPh zeigte sich unabhängig von dem gewählten Edukt grundsätzlich eine höhere Regioselektivität zur Bildung der 5,10-Produkte als bei der Verwendung von Li<sup>n</sup>Bu. So reagierte LiPh mit **55** bzw. (5-Hexyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **85** regiospezifisch zu den entsprechenden 5,10-Systemen und zwar im Fall von **12** mit 67 % Ausbeute und bei **87** mit 63 % Ausbeute.

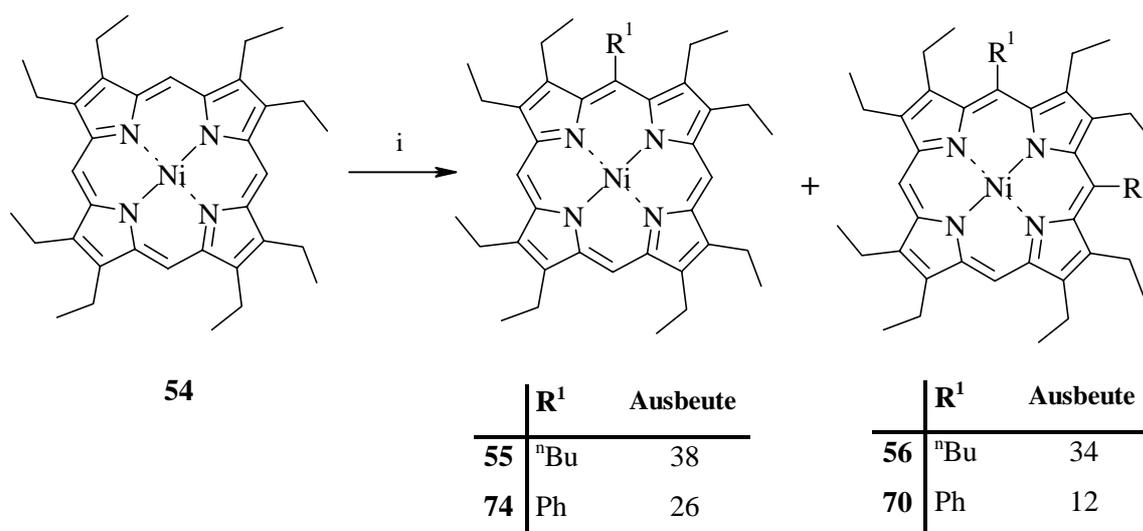
Im Vergleich zu den literaturbekannten Synthesewegen für derartige A<sub>2</sub>-Verbindungen durch *scrambling* oder Kreuzkondensation mit zwei unterschiedlichen Aldehyden,<sup>30,31</sup> liefert die hier beschriebene Methode den bisher einzigen rationalen Zugang für die 5,10-A<sub>2</sub>-Systeme. Die daraus resultierenden geringen Ausbeute für die 5,15-Komponente stellt dabei keinen grundsätzlich synthetischen Nachteil dar. In der Literatur sind für 5,15-substituierte Porphyrine (sowohl als A<sub>2</sub>- als auch AB-Systeme) eine Vielzahl von Synthesewegen beschrieben. Insbesondere die MACDONALD Kondensation von zwei Dipyrromethanen und einem Aldehyd eröffnet der Porphyrinchemie einen leichten Zugang zu den 5,15-A<sub>2</sub>-Systemen.<sup>32,33</sup> 5,10-*meso*-Dekasubstituierte AB-Porphyrine können durch Kreuzkondensation mit drei verschiedenen Aldehyden nur noch "auf dem Papier" synthetisiert werden, da zahlreiche Nebenprodukte entstehen. Die demzufolge zu erwartenden geringen Ausbeuten und der hohe präparative Trennungsaufwand beinhalten große Nachteile gegenüber der hier gezeigten Methode. Die bequeme Synthese 5,10-*meso*-dekasubstituierte AB-Porphyrine mit der LiR-Chemie bietet große Vorteile, so wird bei der Umsetzung von **74** mit Li<sup>n</sup>Bu das 5,10-disubstituierte AB-Porphyrin **12** mit einer Ausbeute von 71 % neben **90** (14 %) erhalten.

Bei der Umsetzung *meso*-monosubstituierter Nickel(II)komplexe wie **55**, **74**, **85** mit LiPh wurde regiospezifisch nur die Bildung der entsprechenden 5,10-dekasubstituierten Produkte **12**, **70** und **87** in einer Ausbeute von ca. 50 % beobachtet, die Einführung einer zweiten Phenylgruppe gelang bei der freien Base **73** in 10-Position mit einer Ausbeute von 84 %, **86**. Hier zeigte sich ein generelles Phänomen, welches für die weitere Syntheseplanung von Bedeutung war. Die Einführung von zwei Phenylsubstituenten erfolgten bei der Umsetzung mit der freien Base in höheren Ausbeuten (84 %) als bei der Verwendung des entsprechenden

Nickel(II)komplexes als Edukt. Dagegen lagen die Ausbeuten bei der Butylierung des Nickel(II)komplexes für die Erst- und Zweitsubstitution mit 100 % weitaus höher als die Ausbeuten bei der Butylierung der freien Base. Bei der Berechnung der Ausbeuten wurden die Ausbeuten der 5,10- und 5,15-dekasubstituierten Regioisomere addiert. Beispielsweise erfolgte die Butylierung von **55** zu den Tetrapyrrolen **56** und **57** mit einer Gesamtausbeute von 100 %. Mit dem Ziel höhere Ausbeuten bei der Synthese undeka- und dodekasubstituierter Porphyrine zu erreichen, wurden deshalb ausschließlich Nickel(II)komplexe - statt der freien Base – mit dem Reaktanden  $\text{Li}^n\text{Bu}$  umgesetzt. Es zeigt sich, dass ein weiterer Phenylsubstituent in 5,10-disubstituierte Systeme nicht eingeführt werden konnte und somit zur Synthese der undeka- und dodekasubstituierter Porphyrine  $\text{Li}^n\text{Bu}$  als Reagenz ausschließlich verwendet werden konnte (siehe im folgenden Kapitel).

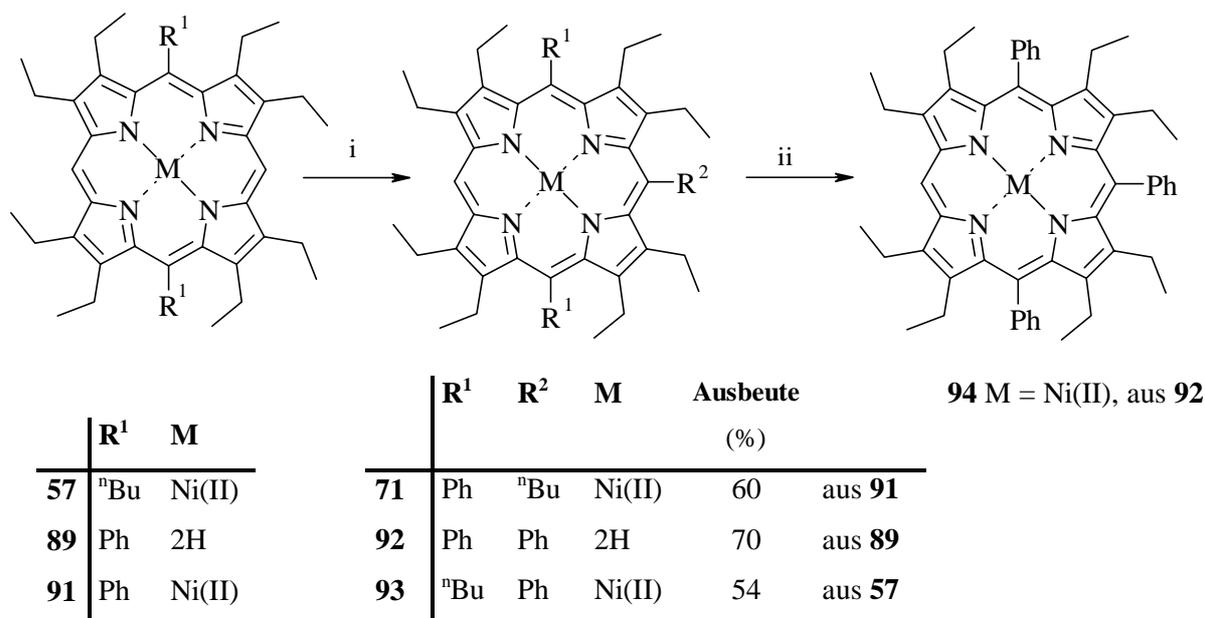
Zur Synthesepanung für hochsubstituierte Porphyrine ist zu empfehlen, zunächst in die freie Base die Arylsubstituenten einzuführen. Zur Butylierung sollte dann der Nickel(II)komplex verwendet werden. Die Metallierung des 5,10-dekasubstituierten Porphyrins **86** erfolgte mit der Acetat-Methode (Standardmetallierung I) in sehr guten Ausbeuten (ca. 95 %) zu dem Nickel(II)komplex **70** und Zink(II)komplex **88**.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, reagierte unter Standardbedingungen der Nickel(II)komplex des Oktaethylporphyrins **54** mit  $\text{LiR}$  zum *meso*-monosubstituierten Porphyrin. Überraschenderweise führte eine geringfügige Variation der Reaktionsbedingungen zu einem einstufigen Zugangsweg für 5,10-dekasubstituierte Porphyrine. Bei sofortiger Zugabe des Oxidationsmittels DDQ zu dem anionischen



**Schema 4.3** Synthese dekasubstituierter Porphyrine,  $i = \text{abs. THF, LiR}^1, \text{DDQ}$ .

Intermediat – im Unterschied zu den Standardbedingungen wurde auf die Zugabe des Wassers nach dem LiR Angriff verzichtet – wurden das erwartete nonasubstituierte Tetrapyrrol und die 5,10-dekasubstituierte Verbindung als Produkte erhalten. Folglich konnte durch einmalige Umsetzung in dem Porphyrin **54** mit Li<sup>n</sup>Bu eine 5,10-Addition von zwei Resten in *meso*-Position erreicht werden. Neben der 5,10-*meso*-disubstituierten Verbindung **56** (34 %) ließ sich auch das nonasubstituierte Porphyrin **55** (38 %) als Produkt identifizieren. Bei Verwendung des weniger reaktiven LiPh konnte unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen die Überführung von **54** in die analogen Produkte **70** (12 %) und **74** (26 %) beobachtet werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass diese Reaktion aufgrund des hoch regioselektiven Angriffs des LiR einen bequemen Zugang zu 5,10-dekasubstituierten Porphyrinen bietet - allerdings mit geringeren Ausbeuten im Vergleich zum zweistufigen Zugang (LiR, H<sub>2</sub>O, DDQ; LiR, H<sub>2</sub>O, DDQ).

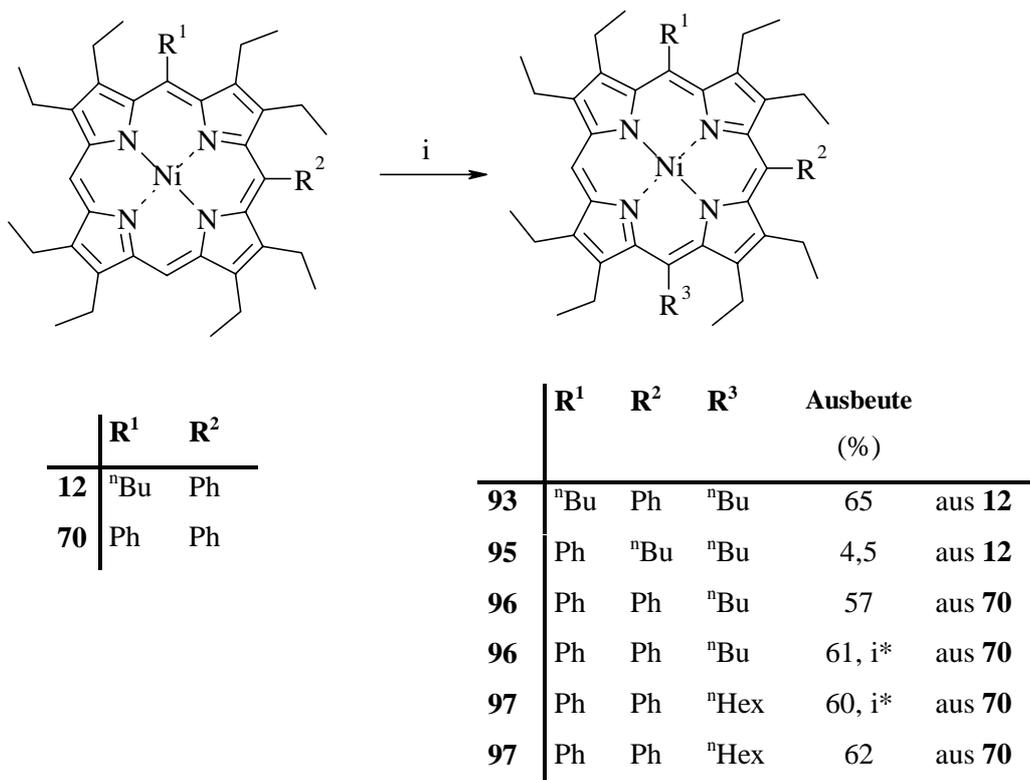


**Schema 4.4** Synthese undekasubstituierter Porphyrine. i = abs. THF, LiR<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>O, DDQ; Standardmetallierungsvorschrift I, ii = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ni(OAc)<sub>2</sub>.

### 4.2.3 Synthese undekasubstituierter Porphyrine

Im Folgenden werden die Synthesen der undekasubstituierten Porphyrine beschrieben. Die Reaktion läßt sich sowohl mit 5,10- als auch mit 5,15-dekasubstituierten Porphyrinen als Edukt durchführen. Unabhängig von der Auswahl des Eduktes gelang es, den Porphyrinmakrozyclus mit LiR in undekasubstituierte Porphyrine mit Ausbeuten zwischen 60 und 80 % zu überführen. Bei der Verwendung von Aryllithiumreagenzien verlief die Reaktion nur beim Einsatz 5,15-dekasubstituierter Porphyrine erfolgreich (siehe Schema 4.4). So ergab

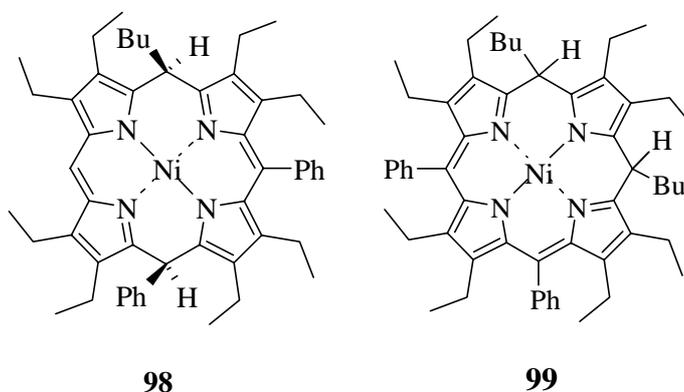
die Umsetzung der freien Base **89** mit LiPh das triphenylierte Tetrapyrrol **92** in einer Ausbeute von 70 %. Bei Umsetzung des entsprechenden Nickel(II)komplexes **91** mit Li<sup>n</sup>Bu zu dem A<sub>2</sub>B-Typ Porphyrin **71** konnte eine ähnliche Ausbeute von 60 % erzielt werden. Der Einsatz von 5,15-Edukten ermöglichte den Zugang zu A<sub>3</sub>-Typen und A<sub>2</sub>B-Typen, jedoch ist hier der Zugang zum ABC-Substitutionsmuster limitiert. Nur 5,15-dekasubstituierte



**Schema 4.5** Synthese undekasubstituierter Porphyrine. i = LiR<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O, DDQ, i\* = LiR<sup>3</sup>, DDQ.

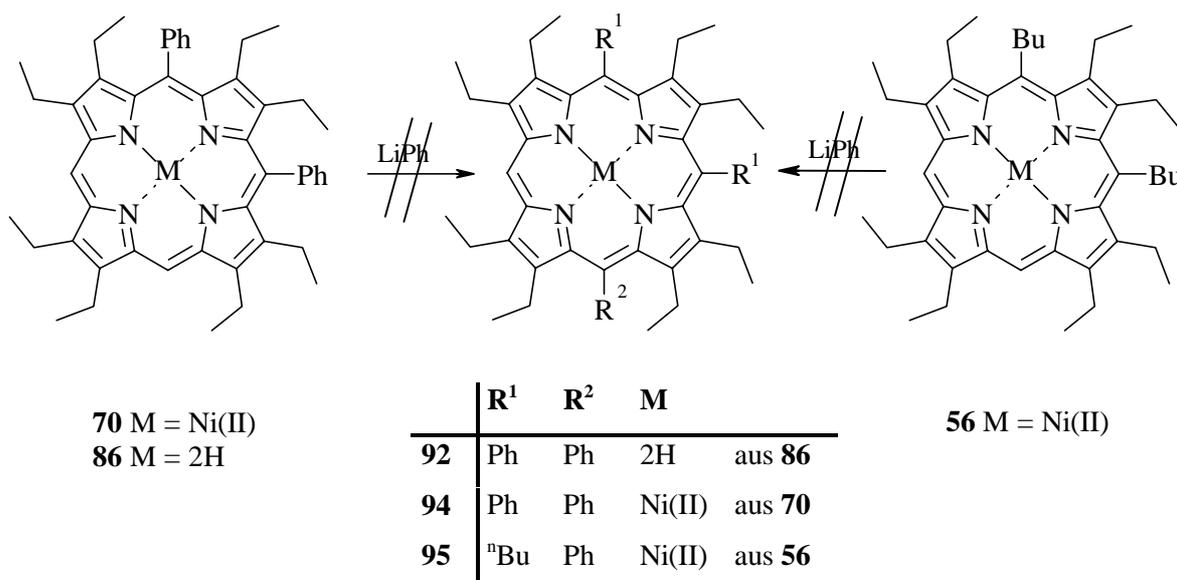
Verbindungen mit zwei gleichen Arylsubstituenten (A<sub>2</sub>) sind durch Kondensationsreaktionen leicht zugänglich und wie schon erwähnt erzielt die Umsetzung mit lithiumorganischen Reagenzien bevorzugt 5,10-dekasubstituierte Produkte. Auf diese Weise konnten die freie Base **89** und der entsprechende Nickel(II)komplex **91** (durch Metallierung von **89**) dargestellt werden, die als Edukte bei der Synthese der undekasubstituierten Porphyrine (A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>) verwendet wurden. Für die Synthese der Verbindungen des ABC-Types eignen sich als Ausgangsmaterialien die 5,10-dekasubstituierte Verbindungen (siehe Schema 4.5). In dieser Untersuchung war es das Ziel nur zwei unterschiedliche Substituenten einzuführen. Bei der Umsetzung des AB-substituierten Porphyrins **12** mit Li<sup>n</sup>Bu bildeten sich zwei Regioisomere **93** und **95**, doch zeigte das Experiment im Vergleich zu dem statistisch zu erwartenden Verhältnis von 1:1 (**93:95**) eine deutlich höhere Regioselektivität für **93**. Mit einer Ausbeute von 65 % erfolgte die Einführung der neuen n-Butylgruppe in den Makrozyklus hauptsächlich

gegenüber der bereits vorhandenen Alkylgruppe ("pseudo-para"). Die Ausbeute des anderen Regioisomers **95** betrug nur 4.5 %.



Darüber hinaus konnte die Bildung mehrerer Nebenprodukte nachgewiesen werden. Die entstandenen Nebenprodukte wiesen im UV/Vis-Spektrum die typischen Signale von metallierten Porphodimethenen auf. Die Trennung dieser Mischung von Porphodimethenen durch Chromatographie erwies sich als schwierig und gelang erst bei der Wahl von reinem <sup>n</sup>Hexan als Eluent. Bei der Umsetzung von **70** mit Li<sup>n</sup>Bu konnten zwei der entstandenen Porphodimethene isoliert werden. Neben dem Hauptprodukt **96** (57 %) erhielt man die Porphodimethene **98** und **99** als Nebenprodukte (siehe Kapitel 4.2.5).

Es war nicht möglich, eine Phenylgruppe als dritten Rest in die 5,10-dekasubstituierten Oktaethylporphyrine **86**, **70** oder **56** einzuführen (siehe Schema 4.6). Bei diesen Ansätzen wurde im Wesentlichen das Ausgangsmaterial zurückerhalten; zusätzlich verblieb ein

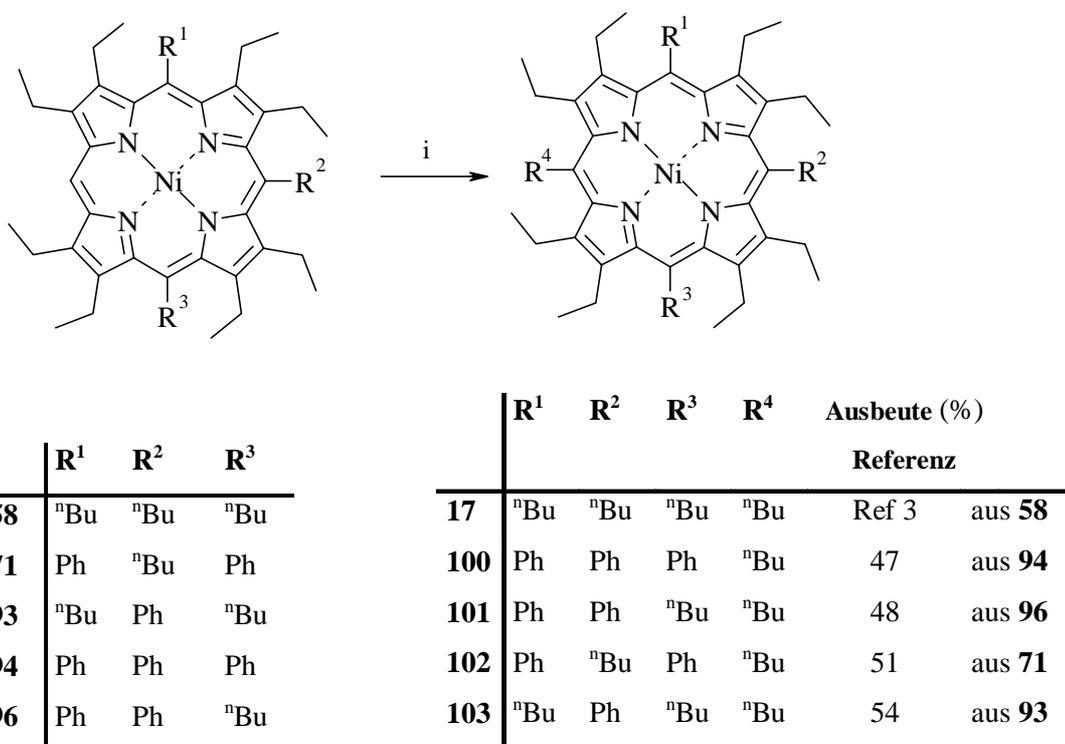


**Schema 4.6** Versuch der Umsetzung von 5,10-dekasubstituierten Porphyrinen mit LiPh.

Gemisch von grünen und blauen Banden auf der Säule. In den jeweiligen Gemischen konnten massenspektroskopisch die gewünschten Produkte nachgewiesen werden. Eine Isolierung gelang nicht. Wurde **70** anstatt mit  $\text{Li}^n\text{Bu}$  mit  $\text{Li}^n\text{Hex}$  umgesetzt, wurde neben nicht isolierten Porphodimethenen **97** als Hauptprodukt (62 %) erhalten.

#### 4.2.4 Synthese dodekasubstituierter Porphyrine

Die Einführung der ersten beiden Alkyl- oder Arylsubstituenten zu den nona- und dekasubstituierten Porphyrinen gelang in Ausbeuten von ca. 90 - 100 %. Die Überführung des Makrozyklus in undekasubstituierte Porphyrine des  $\text{A}_2\text{B}$ -Types wurde noch mit Ausbeuten von 60 - 80 % erzielt. Die Einführung des vierten Restes in der *meso*-Position erfolgte mit den geringsten Ausbeuten von ca. 40 - 50 % (siehe Schema 4.7). Bei der Darstellung der dodekasubstituierten Porphyrine wurde ausschließlich  $\text{Li}^n\text{Bu}$  als Reagenz eingesetzt. Die Umwandlung von **94** zu **100** verlief mit einer Ausbeute von 47 %, während **96** zu **101** mit einer Ausbeute von 48 % reagierte. Zwei weitere dodekasubstituierte Porphyrine wurden mit  $\text{Li}^n\text{Bu}$  synthetisiert und zwar durch Butylierung von **71** das Produkt **102** mit 51 % und **103** aus **93** mit 54 %.



**Schema 4.7** Synthese dodekasubstituierter Porphyrine,  $i = \text{abs. THF, LiR}^4, \text{H}_2\text{O, DDQ}$ .

Die erfolgreiche Synthese des dekasubstituierten Porphyrins **56** aus **54** in einer Stufe ließ vermuten, dass unter ähnlichen Bedingungen die Einführung von zwei gleichen Substituenten in **70** in einem Schritt erreicht werden könnte. Die erfolgreiche Umsetzung dieses Plans hätte es ermöglicht, dodekasubstituierte Porphyrine mit A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Substitutionsmuster in drei Schritten (inklusive Metallierung) zu synthetisieren.

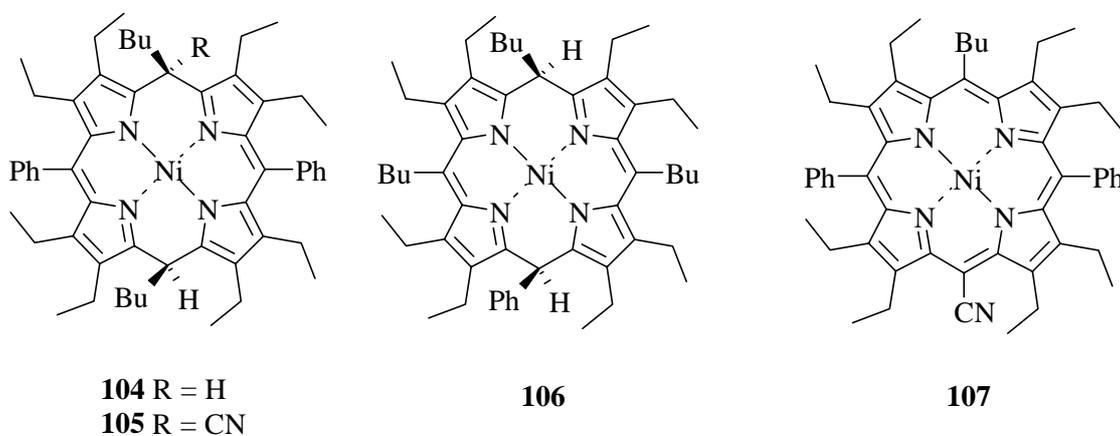
Die direkte Umsetzung **70** mit Li<sup>n</sup>Bu und anschließender direkter Oxidation mit DDQ, ergab aber nur eine geringe Menge (nur auf DC beobachtbare grüne Bande) des erwarteten Produktes **101**. Als Hauptprodukt wurde das undekasubstituierte Porphyrin **96** in 61 % Ausbeute erhalten. Dieses Resultat entsprach ungefähr der Ausbeute (hier 57 %) bei der Reaktion von **70** mit Li<sup>n</sup>Bu und Bildung von **96** unter Standardbedingungen (Li<sup>n</sup>Bu, H<sub>2</sub>O, DDQ). Obwohl auf die Zugabe von Wasser verzichtet wurde, bildeten sich unter diesen veränderten Reaktionsbedingungen Porphodimethene als Nebenprodukte (siehe Kapitel 4.2.4). Die Isolierung des undekasubstituierten Porphyrins gelang unter diesen veränderten Reaktionsbedingungen leichter, da die hier gebildeten Porphodimethene als Nebenprodukte ein anderes Laufverhalten auf der Chromatographiesäule zeigten und leichter von dem Hauptprodukt **96** chromatographisch trennbar waren. Die Gesamtmenge der gebildeten Dihydroporphyrine hatte sich gegenüber der Reaktion unter Standardbedingungen von **70** kaum verändert, wohl aber deren Zusammensetzung (geschlussfolgert aus dem veränderten Laufverhalten) variierte.

#### 4.2.5 Nebenreaktionen

Im folgenden Abschnitt wird auf die Nebenprodukte, die bei den oben beschriebenen Reaktionen isoliert wurden, eingegangen. Die Charakterisierung dieser Nebenprodukte lieferte Hinweise auf die Zwischenstufen der Reaktionen. Wie schon erwähnt, bilden sich bei manchen Reaktionen Porphodimethene als Nebenprodukte, daneben auch Phenoxy- und Cyanverbindungen. Zunächst wird die Bildung der Porphodimethene diskutiert.

Im Falle der Reaktion der dekasubstituierten Ni(II)komplexe mit Li<sup>n</sup>Bu wurde die Bildung einer Mischung von ungefähr drei bis sechs unterschiedlichen Porphodimethenen als Nebenprodukte beobachtet. In den meisten Fällen konnte wenigstens eines dieser Porphodimethene aus dem schwer trennbaren Porphodimethengemisch isoliert und charakterisiert werden. So gelang bei der Synthese von **96** aus **70** die Charakterisierung zweier Porphodimethene; und zwar das erwartete 5,15-Dihydroporphyrin **98** als hauptsächliches Nebenprodukt neben **99** (siehe Kapitel 4.2.3). Bekannterweise führt der

sukzessive Übergang zu hochsubstituierten Verbindungen wie 5,10,15- und 5,10,15,20-dodekasubstituierten Porphyrinen zu einer immer stärkeren Verzerrung des Porphyrinmakrozyklus. Der hohen sterischen Spannung in undeka- und dodekasubstituierten Porphyrinen wird durch die Verbiegung des aromatischen Grundgerüsts entgegengewirkt, was mit einer geringen Schwächung der Aromatizität einhergeht. Dadurch wird die Bildung von Dihydroporphyrin Nebenprodukten mit zunehmendem sterischen Anspruch im Grundgerüst immer wahrscheinlicher. Die Bildung dieser Nebenprodukte geht zwar auf Kosten der Aufhebung des aromatischen Porphyrinsystems, da die Porphodimethene zwei  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome in *meso*-Position besitzen. Allerdings ist anzunehmen, dass der Energiegehalt dieser Porphodimethene ähnlich zu denen der hochsubstituierten, nichtplanaren Porphyrine ist. Als thermodynamisch kontrollierte Produkte kann angenommen werden, dass sie sogar eine geringere Energie besitzen. Bei der weiteren Butylierung von Verbindung **71** zu **102** konnte neben dem Porphodimethen **104** (19 %) auch ein Cyano-derivat **105** (23 %) identifiziert werden. Das Porphodimethen **106** wurde in einer Ausbeute von 14 % als Nebenprodukt bei der Synthese von **103** isoliert.



Die Frage stellt sich, was passiert wenn bei der Einführung des vierten *meso*-Substituenten auf Wasser verzichtet wird? Nach dem postulierten Mechanismus sollte es möglich sein auf diesem Wege die unerwünschte Porphodimethenbildung zu unterdrücken. Durch eine direkte Zugabe des Oxidationsmittels zu dem anionischen Intermediat war geplant, ausschließlich die Bildung des dodekasubstituierten Porphyrins zu erzwingen.

Es wurde jedoch beobachtet, dass sich die Ausbeute von hochsubstituiertem Porphyrin und die Menge der erhaltenen Porphodimethene nur geringfügig änderte; allerdings veränderte sich die Zusammensetzung dieser Nebenprodukte. Dieses Ergebnis bestätigte nicht den postulierten Mechanismus. Durch die veränderten Reaktionsbedingungen wurde die

Porphodimethenbildung zwar vermindert, aber es entstand ein *meso*-cyano-substituiertes Porphyrin **107** (23 %) als Nebenprodukt bei der Butylierung von **71**. Unter Standardreaktionsbedingung (LiR, H<sub>2</sub>O, DDQ) wurde die Bildung dieses Cyanides nicht beobachtet. Es war nicht möglich, das entsprechende cyanosubstituierte Nebenprodukt durch die Umsetzung von **70** mit *n*-Butyllithium unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu erhalten. Die Anwesenheit der Cyanid-Gruppe in **107** konnte mit IR ( $\nu_{\text{CN}} = 2204 \text{ cm}^{-1}$ ) und H,C-COSY Daten (ein schwaches, unkorreliertes Signal bei  $\delta = 142.41$ ) nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte diese Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4.10) bestätigt werden. Die Einführung einer Cyanid-Gruppe in den Porphyrinmakrozyklus ist in der Literatur bereits bekannt. Zum einen wurde eine nukleophile Addition des CN-Ions an  $\pi$ -Radikalkationen des Metalloporphyrins<sup>34</sup> beschrieben, zum anderen eine anodische elektrochemische Oxidation mit DDQ zu einer *meso*-Cyanid-Verbindung.<sup>35</sup> Im vorliegenden Fall liegt es nahe, dass das DDQ nicht nur als Oxidationsmittel zum  $\pi$ -Radikalkation des Porphyrins diene, sondern auch als Quelle für das Cyanidionen. Die Oxidationsfähigkeit des Porphyrinmakrozyklus wird begünstigt mit zunehmender Substitution des Porphyrinrings.<sup>36-37</sup> In nichtplanaren Porphyrinen ist das  $\pi$ -System aufgrund der starken Deformation des Makrozyklus destabilisiert, welches wiederum eine Erniedrigung des Oxidationspotentials bedingt. Dieser Zusammenhang wird in jüngster Zeit häufig in der Literatur diskutiert und zeigt sich beispielsweise darin, dass eine *meso*-unsubstituierte Verbindung wie **54** ein  $E_{1/2\text{ox}}$  von 1.15 V besitzt, während die sterisch überfüllte Verbindung **17** ein  $E_{1/2\text{ox}}$  von 0.56 V aufweist.<sup>38</sup> Die Verbindung **71** sollte verglichen mit **17** über einen geringfügig verminderten Deformationsgrad verfügt. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Verbindung **71** ein ähnliches, jedoch etwas höheres Oxidationspotential als **17** besitzt. Das macht es verständlich, dass DDQ ( $E_{1/2\text{red}} = 0.51 \text{ V}$ ,  $E_{1/2\text{ox}} = 0.75 \text{ V}$ )<sup>39</sup> dieses nichtplanare Porphyrin leichter zum Radikalkation oxidieren kann als die planaren Verbindungen.

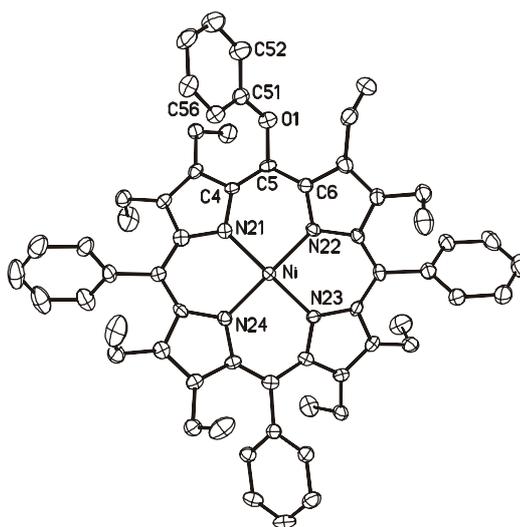
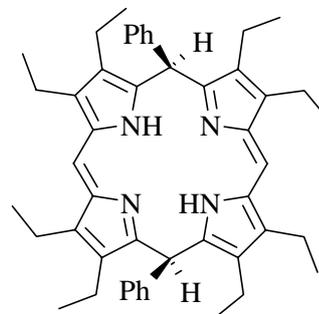


Abb.4.3 Aufsicht der Molekülstruktur des (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenoxy-10,15,20-triphenylporphyrinato)nickel(II) **110** im Kristall.



beschrieben. In diesem Zusammenhang ist die Reaktion von (2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)nickel(II) zu (2-Phenoxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)nickel(II) zu erwähnen. Diese Reaktion verläuft über eine *ipso*-Substitution der Nitrogruppe durch eine Phenoxylation aus dem Lithiumsalz (siehe Kapitel 2.2.2).

Stabile Porphodimethene können auch als Nebenprodukte in der Standardporphyrinsynthese auftreten. Bei der Synthese von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-diphenylporphyrin **89** mittels dem 3,4,7,8-diethylsubstituiertem Dipyromethan und Benzaldehyd wurde das 5,15-Dihydroporphyrin **111** mit einer Ausbeute von 5 % erhalten.<sup>41</sup> Aus anderen Untersuchungen

**111**

ist bereits bekannt, dass bei dieser [2 + 2] Kondensationsreaktion das Porphyrin **73** entsteht. Das monoarylierte Nebenprodukt (ca. 3 %) konnte bestätigt werden und darüber hinaus ein weiteres Porphyrin, das regioisomere diarylierte **86** (3 %), in der Reaktionsmischung isoliert werden.<sup>42</sup>

### 4.3 Strukturuntersuchungen

#### 4.3.1 Hinweise auf den Verbiegungsgrad des Makrozyklus durch <sup>1</sup>H-NMR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Nachdem zahlreiche Tetrapyrrole mit gemischten Alkyl- und Arylsubstituenten in der *meso*-Position erfolgreich synthetisiert wurden, bestand ein Hauptinteresse darin die Konformation der Porphyrine detailliert zu untersuchen. Erste Hinweise auf eine vorliegende Deformation in den einzelnen Makrozyklen kann eine vergleichende Betrachtung der UV/Vis-Spektren liefern. Umfangreiche Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, dass es eine direkte Korrelation zwischen dem Grad der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden und dem Ausmaß der Verbiegung gibt.<sup>24,39,43,44</sup> Dieser Zusammenhang kommt dadurch zustande, dass durch die konformative Verzerrung des aromatischen Makrozyklus eine Destabilisierung der HOMO's bewirkt wird, welches in einer Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen den HOMO's und LUMO's resultiert.<sup>37,45-47</sup> Die Absorptionsmaxima der Soret- und der langwelligsten Q-Bande der synthetisierten Porphyrine sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Auf Grundlage dieser Daten sei exemplarisch der Effekt der schrittweisen Einführung von Phenylgruppen in den Makrozyklus diskutiert

(**18**, **73**, **89**, **86**, **92** und **15**). Mit zunehmender Zahl von *meso*-Phenylsubstituenten wird eine stärkere bathochrome Verschiebung der langwelligsten Q-Absorptionsbande beobachtet. Die Absorptionsmaxima nehmen dabei in folgender Reihenfolge zu: 620, 622, 627, 637, (635) und 686 nm. Wie auch die Parameter der anderen Verbindungen in Tab. 4.1 zeigen, führt die sukzessive Einführung von Substituenten in die *meso*-Positionen des 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyroporphyrinringgrundgerüsts bei allen zu einer erheblichen Verschiebung der Absorptionssignale in den langwelligen Bereich und deutet daher auf eine zunehmende Deformation des Makrozyklus hin.

Frühere Untersuchungen an *meso*-Tetraphenylporphyrinen mit unterschiedlicher Anzahl von  $\beta$ -Ethylsubstituenten zeigten, dass eine Einführung der Ethylgruppen in je zwei Paaren - benachbart **25** oder gegenüberliegend **24** - eine unterschiedlich starke Spannung induziert.<sup>2</sup> In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen bewirkt auch hier größere räumliche Nähe der Substituenten eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Absorptionssignale. Dies wird z.B. beim Vergleich der 5,10-diphenylsubstituierten Verbindung **86** (448 und 637 nm) mit dem 5,15-substituierten Tetrapyrrol **89** (410 und 627 nm) ersichtlich. In diesen isomeren Verbindungen zeigt sich besonders deutlich der Einfluss der Substituentenanordnung auf die sterische Spannung. Eine eingehende Durchsicht der Absorptionsspektren der Metallkomplexe lässt ähnliche Tendenzen erkennen. Die hier vorliegenden spektroskopischen Daten bestätigen das bekannte Resultat, dass *meso*-Alkyl- verglichen mit *meso*-Arylsubstituenten die Lage der Absorptionsmaxima stärker in den langwelligeren Bereich verschieben. Dies zeigt sich z.B. im Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima zweier 5,10-disubstituierten Verbindungen, wie dem dibutylsubstituierten **56** (427 und 595 nm) mit dem diphenylsubstituierten Porphyrin **70** (412 und 568 nm), siehe Tab. 4.1.

Weitere Hinweise für die Zunahme der Nichtplanarität einer Verbindung liefern <sup>1</sup>H-NMR Untersuchungen. Das Ringstromkonzept als Modellvorstellung zur Erklärung des Anisotropieeffektes lässt sich auch auf Porphyrine anwenden.<sup>48,49</sup> In Porphyrinen gilt der Ringstrom als qualitatives Kriterium für die Aromatizität. Mit wachsendem Deformationsgrad des Makrozyklus nimmt der Ringstrom ab und somit wird das induzierte Magnetfeld vermindert. Daher findet sich eine Abnahme der für Aromaten charakteristischen chemischen Verschiebungen. Wie bereits in zahlreichen Arbeiten gezeigt, erfahren die beiden inneren NH-Protonen in sterisch gespannten Porphyrinen eine geringere Hochfeldverschiebung als in unsubstituierten Systemen. Die Absorption der NH-Protonen von **86** liegt bei  $\delta = -2.68$  ppm und ist gegenüber dem NH-Signal von **73** um 0.48 ppm weniger hochfeldverschoben.<sup>2</sup> In

Ver- bindung	<i>meso</i> -Substituenten				$\lambda_{\max}$ [nm]		ref.
	C5	C10	C15	C20			
<i>Freie Basen</i>							
<b>18</b>	H	H	H	H	397	620	–
<b>73</b>	Ph	H	H	H	404	622	3
<b>109</b>	OPh	H	H	H	405	625	
<b>89</b>	Ph	H	Ph	H	410	627	3
<b>86</b>	Ph	Ph	H	H	448	637	
<b>92</b>	Ph	Ph	Ph	H	450	635	
<b>15</b>	Ph	Ph	Ph	Ph	446	686	45
<b>108</b>	OPh	Ph	Ph	Ph	446	629	
<i>Nickel(II)komplexe</i>							
<b>54</b>	H	H	H	H	391	551	–
<b>74</b>	Ph	H	H	H	401	558	3
<b>91</b>	Ph	H	Ph	H	407	563	Kap.9, Nr. 10
<b>70</b>	Ph	Ph	H	H	412	568	
<b>94</b>	Ph	Ph	Ph	H	418	579	
<b>69</b>	Ph	Ph	Ph	Ph	432	585	
<b>55</b>	Bu	H	H	H	410	572	3
<b>75</b>	<sup>s</sup> Bu	H	H	H	412	573	
<b>57</b>	Bu	H	Bu	H	423	595	3
<b>56</b>	Bu	Bu	H	H	427	595	3
<b>58</b>	Bu	Bu	Bu	H	442	612sh	3
<b>17</b>	Bu	Bu	Bu	Bu	459	634	3
<b>12</b>	Bu	Ph	H	H	418	582	
<b>90</b>	Bu	H	Ph	H	418	572	
<b>71</b>	Bu	Ph	H	Ph	423	579	
<b>93</b>	Bu	Ph	Bu	H	432	607	
<b>96</b>	Bu	Ph	Ph	H	426	590	
<b>97</b>	Hex	Ph	Ph	H	426	590	
<b>95</b>	Bu	Bu	Ph	H	434	606	
<b>100</b>	Bu	Ph	Ph	Ph	435	595	
<b>101</b>	Bu	Bu	Ph	Ph	438	601	
<b>102</b>	Bu	Ph	Bu	Ph	438	617	
<b>103</b>	Bu	Bu	Bu	Ph	450	627	
<b>107</b>	Bu	Ph	CN	Ph	436	633	
<b>110</b>	OPh	Ph	Ph	Ph	448	637	

**Tab. 4.1** Absorptionsmaxima für untersuchte Porphyrine (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Vergleichsverbindungen.

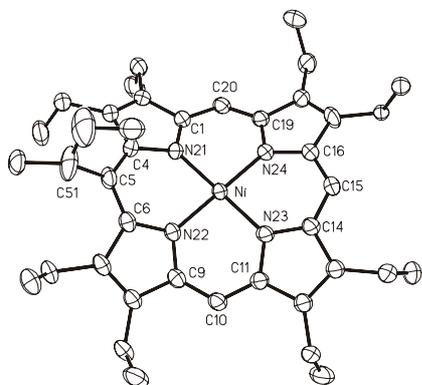
Lösung sollte der Makrozyklus des Porphyrins **86** im Vergleich zu **73** stärker von der Planarität abweichen.

Die *meso*-Protonen werden mit wachsendem Grad an Deformation weniger stark entschirmt, was eine geringere Tieffeldverschiebung zur Folge hat. Die Lage der chemischen Verschiebung der Protonensignale der Methin-Brücken ist von der Anzahl der *meso*-Substituenten abhängig. Das Proton der 15-Position von **73** absorbiert bei  $\delta = 9.92$  ppm, also

bei sehr tiefem Feld.<sup>2</sup> Die *meso*-Protonen von **86** und **92** werden bei  $\delta = 9.62$  ppm und  $\delta = 9.39$  ppm gefunden und zeigen eine verminderte Tieffeldverschiebung. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad des Porphyringrundgerüsts ab. Hier zeigt sich, dass der Makrozyklus in der geringer substituierten Verbindung **73** weniger stark verbogen sein sollte als in den Verbindungen **86** und **93**.

#### 4.3.2 Röntgenstrukturanalyse nonasubstituierter Porphyrine

Natürlich kann mittels der UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten keine Aussage über die Natur der Verzerrung im Makrozyklus getroffen werden. Die Röntgenstrukturanalyse stellt bis jetzt die eine der wenigen Methoden dar, um detaillierte, geometrische Kenntnisse über die Konformation von Porphyrinen zu erhalten. Die Verfügbarkeit wohlgeordneter, dreidimensionaler Kristalle ist dafür Voraussetzung. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden für elf Verbindungen Röntgenstrukturbestimmungen erfolgreich durchgeführt (siehe Anhang). Um den Einfluß der *meso*-Alkyl- und/oder Arylsubstituenten zu diskutieren, sind in Tab. 4.2 die strukturellen Parameter dieser Tetrapyrrole mit bereits bekannten Verbindungen, die sich zum Vergleich anbieten, zusammengefasst. Bei einigen Porphyrinen führten mehrmalige Kristallisationsversuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht zum gewünschten Kristall. Leider mußte festgestellt werden, dass diese Verbindungen mit unterschiedlichen Typen von Substituenten und daraus resultierenden zunehmend unsymmetrischen Charakter viel schwieriger zu kristallisieren sind als z.B. die  $\beta$ -ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrinen aus früheren Untersuchungen.<sup>50</sup>



**Abb. 4.4** Aufsicht der Molekülstruktur von (5-*sek*-Butyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **75** im Kristall.

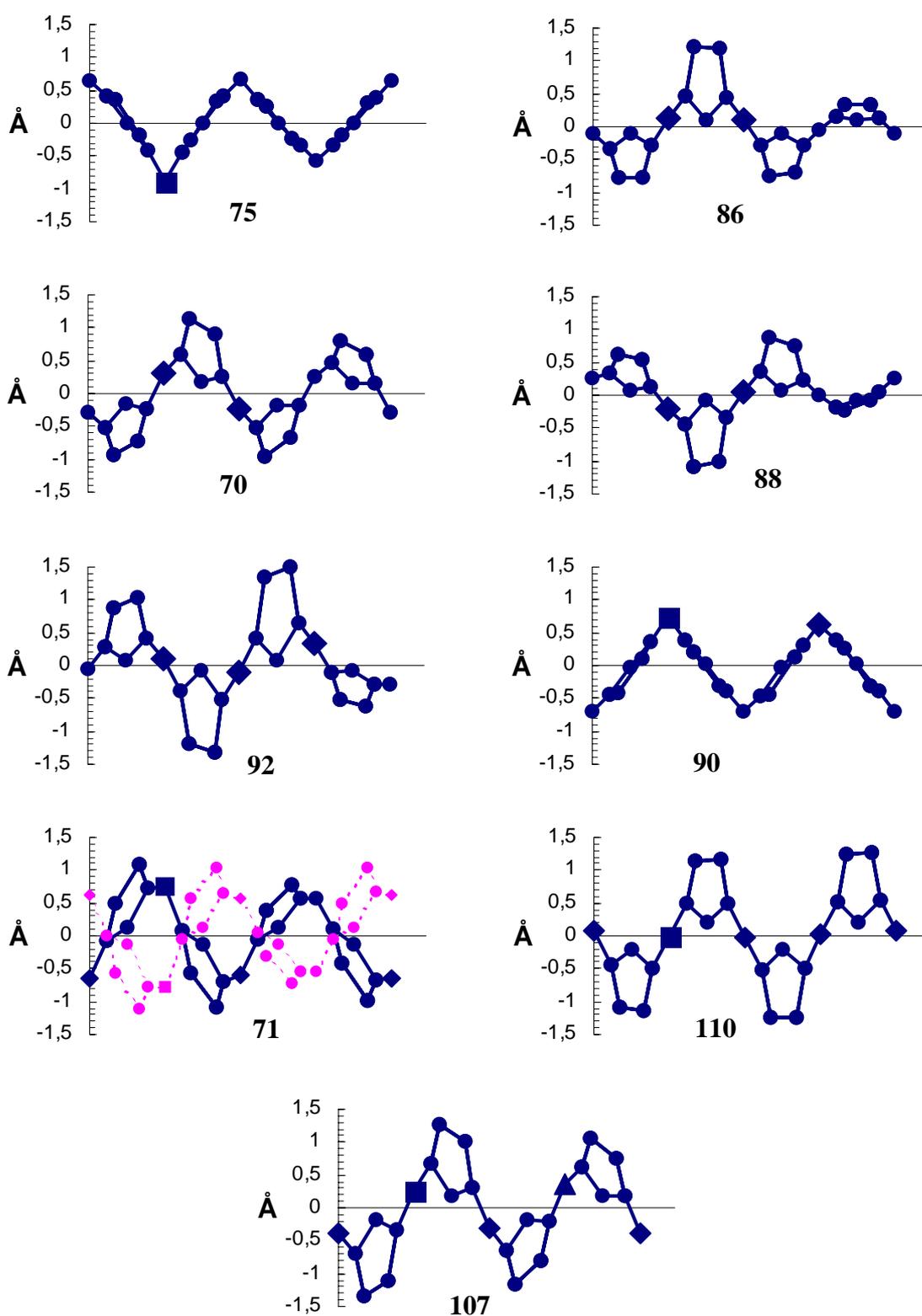
In den letzten Jahren wurden zahlreiche strukturelle Untersuchungen über hochsubstituierte, nichtplanare Porphyrine publiziert.<sup>27</sup> Bei der strukturellen Betrachtung der Verbindung **75** (Abb. 4.4) stellte sich die Frage, inwiefern die Einführung einer sterisch anspruchsvollen Gruppe wie <sup>s</sup>Bu in die *meso*-Position des Nickel(II)komplexes des 2,3,7,8-, 12,13,17,18-Oktaethylporphyringrundgerüsts **54** die Konformation beeinflussen würde. Die zu erwartende Deformation des Makrozyklus würde durch die Kompensation der sterischen Spannung

entstehen, die hier durch den *meso*-Substituenten und das Metallion erzeugt wird.<sup>51</sup> Im Vergleich zu den 5,10,15,20- $C_m$ -Positionen (0.58-0.64 Å)<sup>52</sup> in der unsubstituierten Verbindung **54** wird in **75** die substituierte 5- $C_m$ -Position (0.87 Å) erheblich stärker aus der mittleren Ebene ausgelenkt. Besonders signifikant ist die beträchtliche Verringerung des  $C_a$ - $C_m$ - $C_a$  Winkels [119.0(3)°] an dieser substituierten Position gegenüber dem Winkel in der unsubstituierten Verbindung **54** (124-125°). Ähnlich stark verminderte Winkel weisen hochsubstituierte Verbindungen mit *ruf*-typischer Vorzugskonformation wie beispielsweise **17** [119.2(3)°]<sup>25</sup> an allen *meso*-Positionen auf. Die Einführung einer sperrigen Gruppe wie <sup>s</sup>Bu bewirkt lokal eine Verzerrung, deren Ausmaß ansonsten nur in hochsubstituierten Verbindungen mit einer großen Anzahl von sterischen Wechselwirkungen anzutreffen ist. Verbindung **75** kristallisiert in einer *ruf*-typischen Vorzugskonformation (siehe Abb. 4.6). Nichtplanare, hochsubstituierte Verbindungen wie **17** weisen charakteristische Verzerrungen des Makrozyklus auf, die durch den sterischen Anspruch der Substituenten induziert werden. Diese fehlen zum großen Teil in Verbindung **75**, wie beispielsweise eine Verkürzung der Metall-Stickstoff Bindung und eine Verlängerung der  $C_a$ - $C_m$  Bindung. Wichtig ist darauf hinzuweisen, dass die Gesamtkonformation in **75** nur unwesentlich stärker verzerrt ist als in **55**,<sup>3</sup> welches statt der <sup>s</sup>Bu eine <sup>n</sup>Bu Gruppe besitzt. Zusammenfassend zeigte die Untersuchung dieser Kristallstruktur, dass die Einführung einer sperrigen Gruppe wie <sup>s</sup>Bu in den Porphyrinmakrozyklus lokal zu einem hohen Grad der Deformation führt, aber den Makrozyklus in seiner Gesamtheit strukturell kaum verändert.

Der monopentyl substituierte Porphyrin **84** weist eine nahezu planare Konformation auf, in der die Auslenkungen der  $C_b$ -Positionen mit 0.08 Å noch am größten sind. Die sterische Spannung wird in der Ebene kompensiert. Die Kernverzerrung ( $\Sigma$ ) beträgt hier immerhin -0.337 Å. Ebenso verhält es sich bei der röntgenstrukturanalytischen Betrachtung der Struktur von **83**, in der eine Verzerrung innerhalb der Ebene vorliegt (Kernverzerrung ( $\Sigma$ ): 0.298 Å). Der Makrozyklus zeigt eine geringe *ruf*-Deformation.

### 4.3.3 Röntgenstrukturanalyse phenylsubstituierter Porphyrine

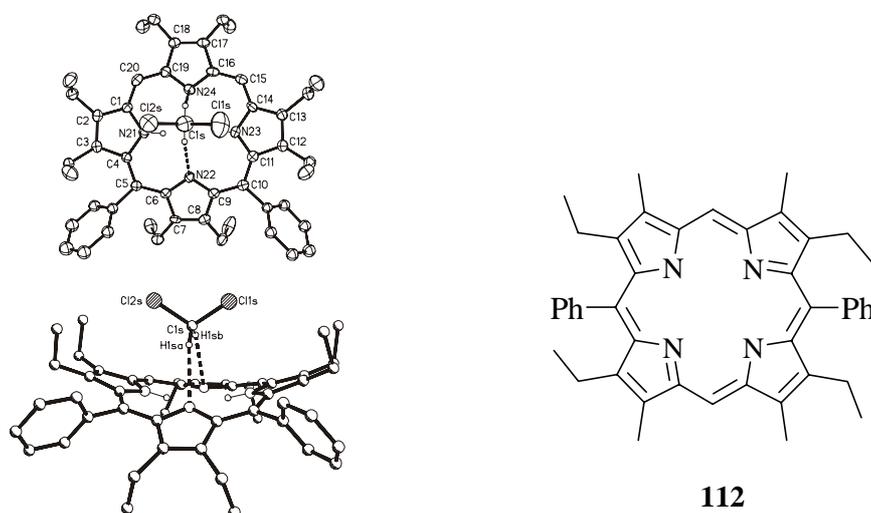
Der sterische Einfluß der Substituenten auf die Konformation würde bei einer vergleichenden Betrachtung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrin **86** und 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-Diphenylporphyrin **89** (für das keine Kristallstruktur vorliegt) besonders deutlich werden. Beide Porphyrine weisen in *meso*-Position zwei Phenylsubstituenten auf und zusätzlich an allen  $\beta$ -Positionen noch Alkylsubstituenten. In der



**Abb. 4.6** Lineararstellung der Makrozyklengerüste von **75**, **86**, **88**, **92**, **71**, **110**, **107**. Die Auslenkungen nach oben und unten sind relativ zur mittleren Ebene der vier Stickstoffatome angegeben.

Kristallstruktur (siehe Abb. 4.5) der 5,10-diphenylierten freien Base **86** lassen sich die typischen Tendenzen der strukturellen Deformation von hochsubstituierten, nichtplanaren Porphyrinen erkennen. Der sterische Einfluß der Substituenten auf die Konformation würde

bei einer vergleichenden Betrachtung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrin **86** und 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-Diphenylporphyrin **89** besonders deutlich werden. Beide Porphyrine weisen in *meso*-Position zwei Phenylsubstituenten auf und zusätzlich an allen  $\beta$ -Positionen noch Alkylsubstituenten. In der Kristallstruktur (siehe Abb. 4.5) der 5,10-diphenylierten freien Base **86** lassen sich die typischen Tendenzen der strukturellen Deformation von hochsubstituierten, nichtplanaren Porphyrinen erkennen. Wie schon im Kapitel 2.1 beschrieben, lassen sich diese Veränderungen zum Beispiel an einer Verringerung des  $C_a-C_m-C_a$  Winkels erkennen. Für die C5- und C10-Position liegt er mit  $125.1(5)^\circ$  und  $125.5(4)^\circ$  zwischen den beobachteten, durchschnittlichen Abweichungen von hochsubstituierten Verbindungen, wie z.B. mit  $123.8^\circ$  in der Verbindung **86**,<sup>53</sup> und denen von einfachen Grundgerüsten, beispielsweise **18** mit  $127.6(1)^\circ$ .<sup>54</sup> An der C15- und C20-Position betragen die  $C_a-C_m-C_a$  Winkel  $127.5(4)^\circ$  und Porphyrinen erkennen. Wie schon im Kapitel 2.1 beschrieben, lassen sich diese Veränderungen zum Beispiel an einer Verringerung des  $C_a-C_m-C_a$  Winkels erkennen. Für die C5- und C10-Position liegt er mit  $125.1(5)^\circ$  und  $125.5(4)^\circ$  zwischen den beobachteten, durchschnittlichen Abweichungen von hochsubstituierten Verbindungen, wie z.B. mit  $123.8^\circ$



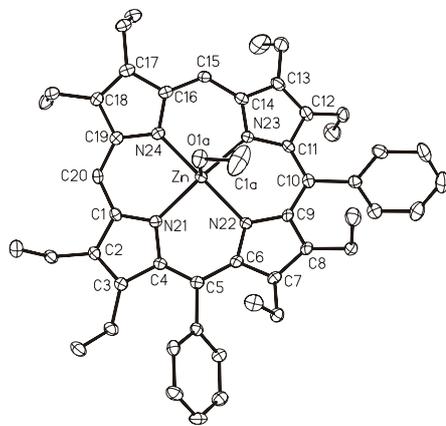
**Abb. 4.5** Seitenansicht und Aufsicht der Molekülstruktur von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrin **86** im Kristall.

in der Verbindung **86**,<sup>53</sup> und denen von einfachen Grundgerüsten, beispielsweise **18** mit  $127.6(1)^\circ$ .<sup>54</sup> An der C15- und C20-Position betragen die  $C_a-C_m-C_a$  Winkel  $127.5(4)^\circ$  und  $126.9(4)^\circ$  und sind somit im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung **18** nur sehr wenig

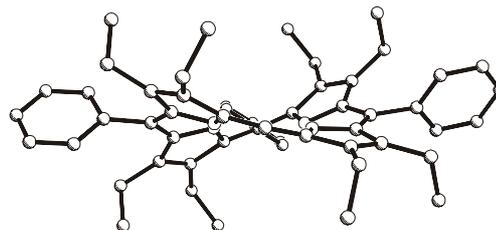
verringert. Für ein 5,15-diphenyliertes Porphyrin wird 10,20-Etioporphyrin II (2,8,12,18-Tetretethyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-diphenylporpnyrin) **112** als Modellverbindung hinzugezogen. In der eingenommenen Konformation neigen sich typischerweise die Pyrrolringe aus der Ebene und somit weisen die C<sub>b</sub>-Atome mit durchschnittlich 0.16 Å maximale Auslenkungen in dieser Kristallstruktur auf. Die Kernverzerrung ( $\Xi$ ) beträgt -0.432 Å. Weitere strukturelle Unterschiede zwischen 5,15- und 5,10-diarylierten Verbindungen sind festzustellen. In dem Porphyrin **86** liegt der Wert für  $\Delta 24$  bei 0.39 Å und ist damit größer als in 5,15-diarylierten Verbindungen. Die Kerngröße ( $\Theta$ ) beträgt hier nur 2.052 Å und die  $\Xi$  liegt bei nur -0.048 Å. Gegenüber den 5,15-diarylsubstituierten Oktaalkylporphyrinen wird in **86** die sterische Spannung kaum innerhalb der Ebene kompensiert, sondern wie schon am erhöhten  $\Delta 24$ -Wert abzulesen ist, erfolgt eine stärkere Verzerrung aus der Ebene heraus. Somit ergibt sich in **86** eine Auslenkung der C<sub>b</sub>-Atome aus der Ebene um immerhin 1.2 Å, und der Neigungswinkel der Phenylringe ist mit 53.9° und 53.7° erheblich angewachsen. Das Arrangement der Moleküle im Kristall entspricht den Erwartungen. Wie in der Kristallstruktur in Abb. 4.6 ersichtlich, gibt es in diesem nichtplanaren Makrozyklus eine interessante Koordination mit dem im Hohlraum eingebetteten Lösungsmittel. Zwei Wasserstoffatome des Dichlormethans treten mit den N-Atomen (hier N22 und N24) zweier, gegenüberliegender Pyrroleinheiten in Wechselwirkung. Der Abstand zwischen dem N22 und H1S1 beträgt 2.565 Å und dieser ist auch zwischen dem N24 und H1S2 mit 2.540 Å annähernd gleich groß. Diese bei nichtplanaren Porphyrinen oft beobachtete Fixierung von Lösungsmitteln im Kristall stellt auch die Ursache für die oft stark vom theoretischen Wert abweichenden Elementaranalysen solcher Verbindungen dar. Entsprechend der Erwartungen weist die Kristallstruktur von **70** (nicht gezeigt) die typischen strukturellen Eigenschaften eines nichtplanaren Porphyrins auf. Verglichen mit der freien Base **86** und dem Zn(II)komplex **88** sind hier die strukturellen Differenzen zwischen den substituierten Einheiten und unsubstituierten Einheiten geringer, doch sind die Unterschiede immer noch deutlich erkennbar. Auch in dem Nickel(II)komplex lassen sich die im vorigen Abschnitt beschriebenen typischen Tendenzen für 5,10-disubstituierte Oktaalkylporphyrine erkennen. Wie die Kristallstruktur von **70** zeigt, findet man eine starke Verzerrung des gesamten Makrozyklus (siehe Abb. 4.6). In dieser liegt eine moderate Neigung der Phenylringe (für C5 60.5 °C und für C10 75.5°) vor. Bemerkenswerterweise zeigt die Kristallstruktur eine starke Verzerrung des N<sub>4</sub>-Kerns mit alternierender Auslenkung der Stickstoffatome aus der N<sub>4</sub>-Ebene von 0.16 Å. Wie im Kapitel 2.1.2 beschrieben, wurde bereits eine Reihe dodekasubstituierter Porphyrine strukturell untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass

*meso*-Alkylsubstituenten zu einer *ruf*-typischen Vorzugskonformation dirigieren, während *meso*-Arylsubstituenten eine *sad*-Anordnung induzieren. Aus Strukturuntersuchungen ist bereits bekannt, dass (5,10-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **56** eine reine *ruf*-typische Vorzugskonformation aufweist.<sup>2</sup> Insgesamt entspricht die Molekülstruktur in **70** den strukturellen Charakteristika sowohl der *ruf*- als auch der *sad*-Vorzugskonformationen, in der die Auslenkungen der 24 Makrozyklusatome von der Planarität immerhin 0.48 Å beträgt. In der Kristallstruktur von **17**, eines dodekasubstituierten Porphyrins, wurden Abweichungen der Makrozyklusatome um 0.46 Å von der N<sub>4</sub>-Ebene gefunden.<sup>39</sup> Dieser hohe Δ<sub>24</sub>-Wert in **70** ist charakteristisch für Porphyrine mit einer gemischten *sad*- und *ruf*-Verzerrung. Wie in der Einkristallstrukturanalyse von **86** findet sich auch im entsprechenden Nickel(II)komplex **70** ein Lösungsmittelmolekül im Hohlraum assoziiert, der von dem Makrozyklus und den β-Ethylseitenketten geformt wird. Zwischen Dichlormethan und dem Porphyrin beträgt der geringste Abstand 2.771 Å, diese Wechselwirkung liegt zwischen H1S2-Ni vor.

Für eine vergleichende strukturelle Analyse konnte der Zn(II)komplex **88** durch Metallierung der entsprechenden freien Base **86** hergestellt werden. Bei der Betrachtung der Kristallstruktur (siehe Abb 4.7) zeigt sich, dass diese Verbindung als eine fünffach koordinierte Spezies kristallisiert, in der das Zentralatom Methanol als axialen Liganden koordinativ bindet. Die strukturellen Parameter lassen die typischen Tendenzen erkennen, die für fünffach-koordinierte Zink(II)komplexe mit einem durchschnittlichen Grad der Deformation charakteristisch sind.<sup>3,27</sup> Die Auslenkung des zentralen Zink(II)atoms aus der N<sub>4</sub>-Ebene beträgt 0.22 Å. Wie erwartet, weist der Makrozyklus eine unsymmetrische *sad*-Konformation auf, in der die C5 und C10 Einheiten die stärkste Abweichung von der



**Abb. 4.7** Aufsicht der Molekülstruktur des (Methanol)(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrinato)zink(II) **88** im Kristall.



**Abb. 4.8** Aufsicht der Molekülstruktur des 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15-triphenylporphyrins **92** im Kristall.

Planarität einnehmen. Die Phenylneigungswinkel liegen bei  $56.5^\circ$  bzw.  $47.8^\circ$  und sind damit gemäßigt. Im Großen und Ganzen zeigen **88** und die freie Base **86** fast identische Makrozyklusstrukturen. Sie unterscheiden sich nur darin, dass in **88** ein äußerst geringer, aber doch klar erkennbarer Grad von *ruf*-Deformation zu beobachten ist (siehe Abb. 4.5). Der verwandte Zink(II)komplex von der freien Base **15** mit einem axialem Methanol kristallisiert in reiner *sad* Form, in dem die  $C_b$ -Atome um  $1.09 \text{ \AA}$  von der Planarität abweichen.<sup>55,56</sup>

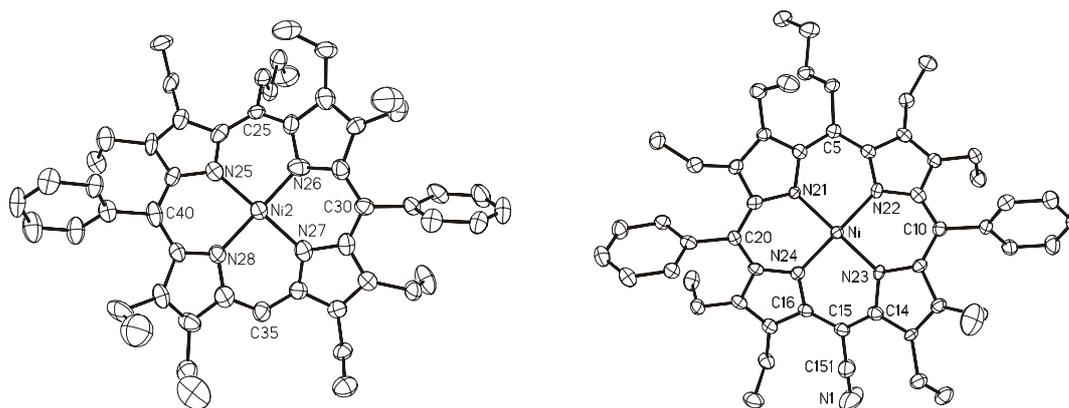
In der freien Base **92** (siehe Abb. 4.8) wurde gegenüber der Verbindung **86** eine weitere Phenylgruppe in das Grundgerüst eingeführt. Analog zu den bisher beschriebenen Strukturaufklärungen, findet sich eine Fortsetzung der allgemeinen Tendenzen der Deformation in dieser Verbindung. Zwischen den substituierten Einheiten und dem hier unsubstituierten Quadranten bestehen signifikante Unterschiede in den strukturellen Parameter. Für diese Feststellung ist die Betrachtung der durchschnittlichen  $C_a-C_m-C_a$  Winkel aufschlussreich, welcher an den substituierten Methin-Brücken [für C5  $123.1(3)^\circ$ , für C10  $123.0(3)^\circ$ , für C15  $123.6(3)^\circ$ ] erheblich vermindert gegenüber der unsubstituierten *meso*-Position [ $127.2(3)^\circ$ ] vorliegt. In dieser Verbindung können weitere strukturelle Parameter für den Beleg dieser Tendenz hinzugezogen werden. So beträgt die durchschnittliche  $C_a-C_m$  Bindungslänge in den substituierten Einheiten  $1.412(4) \text{ \AA}$  und ist damit gegenüber der entsprechenden Bindungslänge an der C20-Position mit  $1.391(4) \text{ \AA}$  verlängert. Die Gesamtkonformation von **92** (siehe Abb. 4.5) wird durch eine unsymmetrische *sad*-Vorzugskonformation charakterisiert. Wie nicht anders erwartet, zeigt Verbindung **92** auch Merkmale der *ruf*-Verzerrung, doch sind diese für die resultierende Gesamtkonformation unerheblich. In Abb. 4.5 ist die für *ruf*-Strukturen typische Verdrillung bei den ersten drei Pyrrolringen klar ersichtlich. Diese Deformation resultiert aus einer Neigung der  $C_b-C_b$  Bindungen, die durch die Substituenten induziert werden. Porphyrin **92** besitzt mit  $2.052 \text{ \AA}$  eine typische Kerngröße, während die Kernverzerrung ( $\Sigma$ ) mit  $0.111 \text{ \AA}$  kleiner als erwartet ist. Da die Strukturen von **18**,<sup>54</sup> **73**<sup>1</sup> und **15**<sup>45</sup> bekannt sind und an Stelle von **89** die Modellverbindung **112**<sup>4</sup> hinzugezogen wurde, ist jetzt die Porphyrinreihe von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin mit anwachsender Anzahl von *meso*-Arylsubstituenten komplett. Die Strukturanalysen von **86** und **92** vervollständigen diese Serie, die sich wiederum zum Vergleich mit einer vor kurzem beschriebenen Porphyrinreihe anbietet, in der mit umgekehrten Vorzeichen Tetraphenylporphyrine mit anwachsendem Grad von  $\beta$ -Ethylsubstituenten beschrieben wurden.<sup>1,2</sup> Im Großen und Ganzen lassen beide Serien ähnliche Tendenzen erkennen, doch zeigt sich, dass die Kompensation der sterischen Spannung in der *meso*-arylierten Porphyrinreihe einen größeren Anteil an *ruf*-typischen

Verzerrungen in die Makrozyklen induziert; d.h. Manipulierungen an den *meso*-Positionen führen leichter zu *ruf*-Deformationen als solche an den  $\beta$ -Positionen.

#### 4.3.4 Röntgenstrukturanalyse der Porphyrine mit gemischten Substitutionsmuster

Die Verbindung **90** (nicht gezeigt) kristallisiert in einer nahezu reinen *ruf*-typischen Vorzugskonformation, wie in Abb. 4.5 ersichtlich ist. Entsprechend der Erwartungen, sind die Abweichungen der *meso*-Positionen von der mittleren Ebene der C5-Position mit  $sp^3$ -Substituenten (0.76 Å) größer als an der C15-Position mit  $sp^2$ -Substituenten (0.61 Å). Durch die unterschiedlich substituierten Einheiten (2x *meso*-H, *meso*-Aryl und *meso*-Alkyl) werden individuell unterschiedliche Ausprägungen an Deformationen induziert. Diese Differenzen stimmen mit den Tendenzen überein, die sich in rein *meso*-H, *meso*-Alkyl oder *meso* Aryl substituierten Makrozyklen ablesen ließen; siehe auch Tab. 4.2. Der Vergleich der Konformation von **90** mit nah verwandten Verbindungen ergab dagegen überraschende Resultate. Der Nickel(II)komplex **57**, der an der 5,15-Position zwei Butylgruppen besitzt, kristallisiert in einer nahezu reinen *ruf*-Vorzugskonformation,<sup>1,2,28</sup> während der entsprechende Nickel(II)komplex von Diphenyletioporphyrin ein *sad*-typisches Deformationsmuster mit einem geringen *wav* Beitrag aufweist.<sup>4</sup> Nun sind in **90** sowohl eine Aryl- als auch eine Butylgruppe an den gegenüberliegenden Methin-Brücken vorhanden und statt in einer Mischform kristallisiert **90** in einer nahezu reinen *ruf*-typischen Vorzugskonformation. Daher ist anzunehmen, dass hier die Butylgruppe den dominierenden Einfluss auf die Konformation hat. Die Kristallpackung in **90** erfolgt in Molekülschichten, welche teilweise miteinander überlagert sind. Ein Wassermolekül befindet sich in dem Zwischenraum zweier Moleküle. Die dichtesten intermolekularen Kontakte betragen 2.940 Å zwischen Ni-H20 und 3.114 Å zwischen Ni-H18B.

In der Struktur von **71** (siehe Abb. 4.10) sind weitere Hinweise zu finden, die den beobachteten Zusammenhang zwischen Substituententyp und -muster auf die resultierende Konformation im Makrozyklus bestätigen. Verbindung **71** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1$ . Der verbogene Makrozyklus besitzt drei unterschiedliche Typen von Substituenten an den Methin-Brücken, deshalb treten zwei enantiotope Formen auf und demzufolge ist **71** chiral. In der analysierten Kristallstruktur von **71** zeigt sich ein Nebeneinander von *ruf*- und *sad*-Verzerrung (siehe Abb. 4.3). Die Anwesenheit einer Butylgruppe bewirkt einen signifikanten Anteil an *ruf*-Verzerrung in der Gesamtkonformation und dominiert damit den



**Abb. 4.10** Aufsichten auf die Molekülstrukturen von (5-*n*-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **71** und (5-*n*-Butyl-5-cyano-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **107** im Kristall.

*sad*-dirigierenden Einfluss der zwei Phenylgruppen. Bemerkenswert ist, dass die resultierende gesamte Makrozyklusverzerrung abhängig sein kann von dem dirigierenden Deformationsbeitrag eines individuellen Substituenten. Beispielsweise findet man in 15-Acrolein- **28** oder 15-Formylsubstituierten (10,20-Diphenyl-etioporphyrinato II)nickel(II) **29** eine Umkehrung der relativen Beiträge von *ruf*- oder *sad*-Verzerrungsmustern.<sup>4</sup>

Abschließend werden zwei Strukturbestimmungen von dodekasubstituierten Porphyrinen mit unterschiedlichen Substituenten an den Methinbrücken vorgestellt. Wie in Abb. 4.6 zu sehen ist, kristallisiert die nichtplanare Verbindung **110** (siehe Abb. 4.3 im Kapitel 4.3.1) in reiner *sad*-Form. Die Gegenwart der C5-O-Ph Gruppe hat keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Gesamtkonformation, demzufolge sind die strukturellen Parameter von **110** nahezu identisch zu denen von (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphorinato)nickel(II) **15**. Trotz der großen Ähnlichkeit sind lokal an der C5-Position Veränderungen in der Konformation des Makrozyklus auszumachen. Hierfür ist die Beobachtung der kürzeren C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub> Bindungen und die aufgeweiteten C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>a</sub> Winkel aufschlussreich, die für sterisch nicht überladene Porphyrine charakteristisch sind.

Abb. 4.6 zeigt, dass in der Konformation von **107** (siehe Abb. 4.10) wiederum Merkmale von sowohl *sad*-als auch *ruf*-typischen Verzerrungsmustern zu erkennen sind. Die Gegenwart der sterisch wenig anspruchsvollen Cyanid-Gruppe führt an den unmittelbar benachbarten Pyrrolringen, d.h in der N23-C15-N24 Einheit, zu einer um 20 % geringeren Auslenkung der Pyrrolringe aus der mittleren Ebene. Darüber hinaus bewirkt die an der C15-Position vorhandene Cyanid-Gruppe eine Aufweitung des C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>a</sub> Winkels, der bei 124.2(4)° liegt.

## 4.4 Zusammenfassung

Die Reaktion von Porphyrinen mit Lithiumorganylen bietet einen bequemen Zugang zur sukzessiven Einführung einer Vielzahl unterschiedlicher *meso*-Substituenten in den Makrozyklus. Verbindung **101** konnte aus der Reaktionssequenz **18**→**73**→**86**→**70**→**96**→**101** mit einer Gesamtausbeute von 22 % gewonnen werden, während das Porphyrin **103** durch die Reaktionssequenz **18**→**73**→**74**→**12**→**93**→**103** mit einer Ausbeute von 26 % erhalten werden konnte. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Vielzahl dodekasubstituierter Nickel(II)komplexe in 3-5 Syntheseschritten in Zukunft problemlos synthetisierbar sind. Begrenzt wird die Auswahl nur durch die Verfügbarkeit des eingesetzten LiR oder dessen sterischer Anspruch wie beispielsweise bei *iso*-Propyl; letztes gilt allerdings nur für  $\beta$ -substituierte Porphyrine. Diese Untersuchung hat bestätigt, dass Verbindungen mit 5,15-disubstituierten Arylgruppen auf diesem Wege nur mit sehr geringen Ausbeuten zu erhalten sind. Außerdem eröffnen die gezeigten Resultate dieser umfangreichen Untersuchung grundlegende Hinweise für eine rationelle Syntheseplanung beliebig *meso*-substituierter Porphyrine.

- Eine interessante Erkenntnis dieser Untersuchung liegt darin, dass es nicht möglich war einen dritten Arylsubstituenten in den 5,10-disubstituierten Makrozyklus einzuführen. Alkylsubstituenten können problemlos in den Porphyrinmakrozyklus eingeführt werden. Daher sollten bei der Synthese dodekasubstituierter Porphyrine mit gemischten Substitutionsmustern zuerst die Arylsubstituenten eingeführt und dann mit der Addition der Alkylsubstituenten fortgefahren werden.
- Abschließend bleibt noch die für die Syntheseplanung wichtige Regioselektivität festzuhalten. Wie schon in anderen Veröffentlichungen beschrieben, bestätigt diese Untersuchung die Regioselektivität bei der Einführung des Zweitsubstituenten bevorzugt in 5,10-Position des Porphyrinmakrozyklus. Neu ist hierbei die beobachtete regioselektive Einführung des dritten Alkylsubstituenten in (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10-phenylporphyrinato)nickel(II) **12** benachbart zur bereits vorliegenden Phenylgruppe.
- Es wurde bestätigt, dass die Alkylierung der Ni(II)komplexe bessere Ausbeuten als deren Arylierung liefert.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden für elf Verbindungen Röntgenstrukturbestimmungen erfolgreich durchgeführt. Wie in Abb. 4.5 ersichtlich, werden in Porphyrinen mit gemischten Substitutionsmuster die konformativen Tendenzen beibehalten, die aus den entsprechenden einheitlich substituierten Verbindungen bekannt sind. Beispielsweise erzeugen Alkylsubstituenten eine *ruf*-Verzerrung, während Arylsubstituenten eine *sad*-Deformation

bewirken. Ein Nebeneinander von sowohl Alkyl- als auch Arylresten induziert eine Mischung der Verzerrungstypen, wobei die von Alkylgruppen dirigierte *ruf*-Verzerrung ausschlaggebend ist und somit die Gesamtkonformation bestimmt.

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Verbindung **71** hat gezeigt, dass es möglich ist, enantiotope, nichtplanare Porphyrine zu synthetisieren. In der Zukunft sollte es möglich sein, enantiotope Formen von Porphyrinen mit funktionellen Gruppen zu synthetisieren, die spezifisch Substratmoleküle auf einer oder beiden Seiten binden können. Deren erfolgreiche Synthese würde interessante Anwendungsmöglichkeiten eröffnen und zwar als chirale Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen oder als Rezeptormoleküle in der Molekülerkennung. Durch die erzielten exzellenten Ausbeuten und das regioselektive Reaktionsverhalten, bietet diese Methode eine gute Möglichkeit Porphyrine als Ausgangsmaterialien für technische Anwendungen darzustellen.

#### 4.5 Literaturverzeichnis zum Kapitel 4

- 1) Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1107-1109.
- 2) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738.
- 3) Scheidt, W. R.; Lee, Y.-J. *Struct. Bonding* (Berlin), **1987**; *64*, 2-63.
- 4) Senge, M. O.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Lee, D. A.; Olmstead, M. M.; Jentzen, W.; Pandey, R. K.; Shelnut, J. A.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1149-1163.
- 5) Deisenhofer, J.; Michel, H. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872-892; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 829-848.
- 6) Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385-398.
- 7) Yeates, T. O.; Komiya, H.; Chirino, A.; Rees, D. C.; Allen, J. P.; Feher, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 7993-7996.
- 8) Fenna, R. E.; Matthews, B. W. *Nature* **1975**, *258*, 573-577.
- 9) Tronrud, D. E.; Schmid, M. F.; Matthews, B. W. *J. Mol. Biol.* **1986**, *188*, 443-454.
- 10) Huber, R.; Epp, O.; Formanek, H. *J. Mol. Biol.* **1970**, *52*, 349-354.
- 11) Anderson, L. *J. Mol. Biol.* **1973**, *79*, 495-506.
- 12) Deatherage, J. F.; Loe, R. S.; Anderson, C. M.; Moffat, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *104*, 687-691.
- 13) Moffat, K.; Loe, R. S.; Hoffmann, B. M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *104*, 669-685.
- 14) Takano, T. *J. Mol. Biol.* **1977**, *110*, 537-568.
- 15) Ladner, R. C.; Heidner, E. J.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.* **1977**, *114*, 385-414.
- 16) Alden, R. G.; Ondrias, M. R.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 691-697.
- 17) Zimmer, M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1062-1067.
- 18) Furenlid, D. E.; Renner, M. W.; Smith, K. M.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1634-1635.
- 19) Furenlid, D. E.; Renner, M. W.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8987-8989.
- 20) Keno, M. K.; Halpern, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1238-1240.
- 21) Drennan, C. L.; Huang, S.; Drummond, J. T.; Matthews, R. G.; Ludwig, M. L. *Science* **1994**, *266*, 1669-1674.
- 22) Kräutler, B.; Konrat, R.; Stupperich, E.; Färber, G.; Gruber, K.; Kratky, C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4128-4133.

- 23) Kratky, C.; Färber, G.; Gruber, K.; Wilson, K.; Dauter, Z.; Nolting, H.-F.; Konrat, R.; Kräutler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5654-5670.
- 24) Barkigia, K. M.; Chantranupong, L.; Smith, K. M.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566-7567.
- 25) Senge, M. O.; Medforth, C. J.; Sparks, L. D.; Shelnut, J. A.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1716.
- 26) Senge, M. O.; Bischoff, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735-1751.
- 27) Senge, M. O. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 1, pp. 239-347.
- 28) Bailey, W. F.; Punzalan, E. R.; Della, E. W.; Taylor, D. K. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 297-300.
- 29) Ashby, E. C.; Tung, N. P.; Bongjin, P. *Tetrahedron Lett.* , *26*, 4691-4694.
- 30) Brückner, C.; Posakong, J. J.; Boyle, R. W.; James, B. R.; Dolphin, D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455-465.
- 31) Manka, J. S.; Lawrence, D. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989-6992.
- 32) Arsenault, G. P.; Bullock, E.; MacDonald, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
- 33) Ema, T.; Kuroda, Y.; Ogoshi, H. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4529-4532.
- 34) Smith, K. M.; Goff, D. A.; Simpson, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946-4954.
- 35) H. J. Callot, A. L., M. Gross *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3281-3284.
- 36) Ochsenbein, P.; Ayougou, K.; Mandon, D.; Fischer, J.; Weiss, R.; Austin, R. N.; Jayaraj, K.; Gold, A.; Ternner, J.; Fajer, J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 355-357; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 348-350.
- 37) Drabkin, D. L. in *The Porphyrins*; (Ed: Dolphin, D.); Academic Press: New York, **1978**; Vol. 1, 40-55.
- 38) Senge, M. O.; Renner, M. W.; Kalisch, W. W.; Fajer, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 381-385.
- 39) Zaman, K. M.; Yamamoto, S.; Nishimura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12099-12100.
- 40) Crossley, M. J.; King L. G.; Simpson J. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3087-3096.
- 41) Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Yoshida, Z.-I.; Kobayashi, H.; Sakai, H.; Maeda, Y. *Chem. Lett.* **1978**, *30*, 29-34.
- 42) Gunter, M. J.; Mander, L. N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4792-4795.
- 43) Parusel, A. B. J.; Wondimagegn, T.; Gosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6371-6374.
- 44) Shelnut, J. A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 300-311.

- 45) Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medforth, C. J.; Renner, M. W.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851-8857.
- 46) Takeda, J.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 3565-3568.
- 47) Nurco, C. J.; Kawamura, T.; Komatsu, K. *Chem. Commun.* **1998**, 2263-2269.
- 48) Scheer, H.; Katz, J. J.; Griffith, M. G. in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; (Ed: Smith, K. M.), Elsevier: Amsterdam, **1975**, pp. 399-514.
- 49) Janson, J. R.; Katz, J. J. in *The Porphyrins*; (Ed: Dolphin, D.); Academic Press: New York, **1979**; Vol. 4, pp. 1-54.
- 50) Senge, M. O.; Kalisch, W. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103-6116.
- 51) Hoard, J. L. *Science* **1971**, *174*, 1295-2167.
- 52) Shelnut, J. A.; Medforth, C. J.; Berber, M. D.; Barkigia, K. M.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077-4087.
- 53) Regev, A.; Galili, T.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Barkigia, K. M.; Fajer, J.; Levanon, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2550-2526.
- 54) Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148-5152.
- 55) Senge, M. O.; Kalisch, W. W. *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 943-959.
- 56) Senge, M. O.; Forsyth, T. P.; Nguyen, L. T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2554-2557; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2485-2487.