

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschreibt Beiträge zur systematischen Erarbeitung der Umsetzung von β -substituierten Porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien. Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung von SENGE und KALISCH, dass lithiumorganische Verbindungen bereitwillig mit 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** und dessen Nickel(II)komplex **54** an der *meso*-Position reagieren.¹ Im Rahmen dieser Untersuchung wurde das exzellente Reaktionsvermögen in dieser Hinsicht bestätigt. Die in der Aufgabenstellung (siehe Kapitel 3) geplanten Projekte lieferten folgende Ergebnisse :

- Die Reaktion von Porphyrinen mit Lithiumorganylen bietet einen bequemen Zugang zur sukzessiven Einführung einer Vielzahl unterschiedlicher *meso*-Substituenten in den Makrozyklus. Mehrere dodekasubstituierter Nickel(II)komplexe wurden in 5 Syntheseschritten aus 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** problemlos synthetisiert. Die Resultate dieser umfangreichen Untersuchung stellen grundlegende Hinweise für eine rationelle Synthesepaltung auf diesem Gebiet für die Zukunft bereit (siehe Kapitel 4.4). Die Bestimmung der Kristallstrukturen von elf Porphyrinen mit meist verschiedenem Substitutionsmuster bestätigte bekannte Deformationstendenzen, die aus den Untersuchungen an einheitlich substituierten Verbindungen resultierten. Ein Nebeneinander von sowohl Alkyl- als auch Arylresten induziert eine Mischung der Verzerrungstypen, wobei die von Alkylgruppen induzierte *ruf*-Verzerrung maßgeblich die Gesamtkonformation beeinflusste. Die Kristallstruktur von Verbindung **71** zeigt eine enantiotope, nichtplanare Anordnung. Auf Grundlage der LiR-Chemie sollte es möglich sein, enantiotope Formen von Porphyrinen mit funktionellen Gruppen zu synthetisieren, die als chirale Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen oder als Rezeptormoleküle in der Molekülerkennung Anwendung finden können.
- Benzoporphyrine gingen trotz der schlechten Löslichkeit Reaktionen mit Alkylolithiumverbindungen ein. Es gelang in einem Schritt zwei Substituenten in die *meso*-Positionen einzuführen und damit lösliche Benzoporphyrine zu synthetisieren. Im Vergleich zu den Umsetzungen von porphorinoiden Systemen mit 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylgrundgerüst **18** mit LiR wurden hierbei geringere Ausbeuten beobachtet.
- Unter Verwendung von LiR¹ und R²I als Reagenzien konnten in die *meso*-Positionen von den Nickel(II)komplexen β -ethylsubstituierter Porphyrine zwei Substituenten erfolgreich eingeführt werden. Dabei entstanden Porphodimethene, die mit gängigen Oxidations-

mitteln nicht weiter zum Porphyrin reagierten. Die Anwendungsbreite dieser Methode ist groß, so konnten deka-, undeka- und dodekasubstituierte Dihydroporphyrine dargestellt werden, in denen gezielt funktionelle Gruppen eingeführt werden konnten.

- Der in einer Publikation postulierte Reaktionsmechanismus^{1,2} für die freie Base **18** und den Nickel(II)komplex **54** wurde mit experimentellen Methoden verifiziert. Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, wurden die im folgenden genannten Strategien verwendet: Versuche der Deuteriummarkierung, Abfangen der Intermediate mit Alkyljodiden, UV/Vis-Spektroskopie und Variation des pH-Wertes. Nach Zugabe von LiⁿBu zur freien Base **18** bildete sich ein Phlorinanion, welche sich als stabil gegenüber Wasser herausstellte. Die Reaktion verläuft für die freie Base **18** und den Nickel(II)komplex **54** unterschiedlich. Nach Zugabe von LiⁿBu zum Nickel(II)komplex **54** entstanden zwei unterschiedliche Intermediate. Zum Einen bildete sich - wie bei dem Reaktionsverlauf der freien Base **18** - ein phlorinartiges Intermediat und zum Anderen ein porphodimethenartiges Intermediat. Im basischen Medium der Reaktionslösung waren beide Intermediate gegenüber Wasser stabil und wurden mit DDQ direkt zum entsprechenden Porphyrin oxidiert.

9. SUMMARY

This work describes several projects aimed at a systematic investigation of the reaction of β -substituted porphyrins with lithiumorganic reagents. Starting-point of this work was the observation from SENGE and KALISCH, that 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin and its nickel(II)complex react easily with organolithium reagents.¹ The excellent reactivity was confirmed in this investigation. According to the projects described aims section (chapter 3), the following results were obtained:

- It was demonstrated that use of various organolithium reagents (mostly Li^nBu , LiPh) presents simple access to prepare nona-, deca-, undeca-, and dodecasubstituted porphyrins with almost any desired regiochemical pattern and combination of *meso* alkyl and aryl residues. Several dodecasubstituted nickel(II)complexes were synthesized from 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin in five steps. This investigation gives important hints for the planning of an rational strategy to produce porphyrins with mixed substitution pattern for the future (chapter 4.4). The determination of eleven X-ray structures of porphyrins with different substituent pattern confirmed known tendencies in macrocycle deformation of symmetric porphyrins. The presence of both alkyl and aryl residues in the a given molecule induces a mixing of distortion modes. The alkyl group has a larger contribution to the overall conformation than an aryl group and induces *ruf* distortion. The X-ray structure of the porphyrin **71** showed a nonplanar porphyrin with enantiotopic faces. On the basis of the LiR -chemistry it should be possible to synthesize enantiotopic porphyrins with functionalized groups, which might open new avenues towards enantioselective catalysts` or receptor molecules.
- Despite their low solubility tetrabenzoporphyrins showed reactivity with alkyllithium reagents. It was possible to synthesize soluble benzoporphyrins in one step by insertion of two substituent into the *meso*-position of the macrocycle. Lower yields were observed in comparison to the reaction of porphorinoid systems with an 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl skeleton⁸ with LiR .
- Use of LiR^1 and R^2I as reagents allowed the successful introduction of two substituents in the *meso* position of the nickel(II)complex of β -ethyl substituted porphyrins. These experiments resulted in the formation of porphodimethenes, which were stable against oxidants. A wide variety of porphodimethenes can be synthesized by this new method. It

was possible, to synthesize functionalized deca, undeca- and dodecasubstituted dihydroporphyrins.

- The postulated reaction mechanism for the free base **18** and the nickel(II)complex **54** was verified with mechanistic studies. A combination of deuteration experiments, trapping of the intermediates with alkyl iodides, electronic absorption spectroscopy and variation of the pH-values showed different intermediates in the reaction of the free base and the nickel(II)complex. After addition of Li^nBu to the free base **18** a phlorin anion was found that is stable against water. Only at lower pH-values a regioselective protonation to porphodimethenes was observed. In the case of the nickel(II)complex **54** two different intermediates were obtained after addition of Li^nBu , a phlorin-like and a porphodimethene-like intermediate. Both intermediate were stable against hydrolysis in basic media and were oxidized with DDQ to the respective porphyrin.

Literaturverzeichnis zum Kapitel 8 und 9

- 1) Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *38*, 1107-1109.
- 2) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738.