

II Aufgabenstellung

Bei der Mehrheit bisher bekannter Oxidationskatalysatoren auf Porphyrinbasis handelte es sich um symmetrische Porphyrine, deren Befähigung zur selektiven Katalyse entweder auf chiralen peripheren Gruppen oder auf ihrer *basket-handle*-Struktur beruhte. Eine weitere Entwicklung in Richtung auf höhere Selektivitäten erfordert eine einfache und effiziente Synthese unsymmetrischer Katalysatoren bzw. die Darstellung geeigneter Ausgangsverbindungen, die Gruppen für eine nachträgliche Funktionalisierung tragen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung neuer Synthesemethoden für unsymmetrisch substituierte Porphyrine.

- Denkbare synthetische Ansätze ergaben sich zum einen aus der bereits bekannten Möglichkeit, Porphyrine mit freien *meso*-Positionen nachträglich mit lithiumorganischen Reagenzien zu modifizieren. Auf dieser Grundlage wurden drei Varianten gewählt:

Variante A: Als Ausgangskomponente wird Porphin genutzt, welches die Möglichkeit bietet, alle vier *meso*-Positionen nachträglich zu funktionalisieren. Zur Gewinnung des Porphins existierten zu Beginn der Arbeit keine Synthesemethoden, die die Darstellung in größeren Quantitäten erlaubt hätten. Daher sollten zuerst zwei verschiedene Vorstufen hergestellt werden, die sich leicht zu Porphin umwandeln lassen sollten. Als Vorstufen wurden das 2,7,12,17- und das 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin gewählt, deren *tert*-Butylgruppen ohne Zerstörung des Aromaten abspaltbar sein sollten.

Variante B: Anhand einer [3+1]-Kondensation werden 5,10-A₂-Porphyrine (*cis*-A₂-Porphyrine) dargestellt, welche zu 5,10-A₂B₂- oder 5,10-A₂BC-Porphyrinen weiter umgesetzt werden können.

Variante C: Aus einer gemischten [2+2]-Kondensation werden 5,15-AB-Porphyrine (*trans*-A₂-Porphyrine) gewonnen, die mit Lithiumorganylen substituiert werden und auch „verbrückt“ werden sollen. Die synthetisierten unsymmetrischen und „verbrückten“ Porphyrine sind auf ihre katalytischen Eigenschaften zu testen.

- Existierende synthetische Strategien für die weitere Einführung von funktionellen Gruppen benutzten meistens halogenierte, formylierte oder nitrierte Derivate relativ leicht zugänglicher symmetrischer Porphyrine (z. B. Tetraarylporphyrine, Oktaethylporphyrine) als Ausgangsmaterial. Dabei eröffnet gerade die Formylgruppe einen weiten Bereich zur Konvertierung in andere funktionelle Gruppen. Die Einführung von Formylgruppen über eine Formylierung ist aber nur in geringem Umfang direkt möglich. Dazu müssen Metallkomplexe eingesetzt werden und die Reaktion ist nicht mehrmals wiederholbar. Ein

zentrales Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese von 1,3-dithian-2-yl-substituierten Porphyrinen. Die Schutzgruppe soll bei der Synthese in *meso*-Position am Porphyrin positioniert werden. Nach der Porphyrinsynthese soll diese Dithianylgruppe die Freisetzung von ein bis vier Formylgruppen an den *meso*-Positionen erlauben.