
| | | |
|------------|--|-----------|
| I | EINLEITUNG | 1 |
| 1 | BEGRIFFSERKLÄRUNG UND NOMENKLATUR..... | 1 |
| 2 | SYNTHETISCHE BETRACHTUNGEN..... | 2 |
| 3 | LITERATUR..... | 13 |
| II | MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG | 17 |
| III | MONO-MESO-SUBSTITUIERTE PORPHYRINE UND IHRE FOLGEDERIVATE | 19 |
| 1 | MONO-MESO-SUBSTITUIERTE PORPHYRINE..... | 19 |
| 1.1 | EINFÜHRUNG..... | 19 |
| 1.2 | ERGEBNISSE..... | 20 |
| 2 | FOLGEUMSETZUNGEN MIT LITHIUMORGANYLEN..... | 25 |
| 2.1 | EINFÜHRUNG..... | 25 |
| 2.2 | ERGEBNISSE..... | 29 |
| 2.2.1 | Darstellung von AB-Porphyrinen..... | 29 |
| 2.2.2 | Darstellung von ABC-Porphyrinen..... | 35 |
| 2.2.3 | Darstellung von ABCD-Porphyrinen..... | 36 |
| 2.3 | DISKUSSION DER DARSTELLUNG VON ABCD- PORPHYRINEN VIA LITHIUMORGANYLE IM VERGLEICH ZUR TOTALSYNTHESE MITTELS DER [2+2]-KONDENSATION..... | 37 |
| 2.4 | NMR-SPEKTROSKOPIE..... | 41 |
| 2.5 | UV/VIS-SPEKTROSKOPIE..... | 45 |
| 3 | METALLOPORPHYRINE..... | 47 |
| 3.1 | EINFÜHRUNG..... | 47 |
| 3.2 | ERGEBNISSE..... | 48 |
| 3.3 | RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 50 |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 53 |
| 5 | LITERATUR..... | 55 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| IV | PORPHYRINE DES A₂B₂-TYP | 62 |
| 1 | DARSTELLUNG VON PORPHYRINEN DES A ₂ B ₂ -TYP DURCH ORGANOLITHIUMVERBINDUNGEN | 62 |
| 1.1 | EINFÜHRUNG | 62 |
| 1.2 | ERGEBNISSE | 63 |
| 2 | A ₂ B ₂ -PORPHYRINE MIT <i>PUSH-PULL</i> -MUSTER | 65 |
| 2.1 | EINFÜHRUNG | 65 |
| 2.2 | EXKURS NLO | 67 |
| 2.3 | ERGEBNISSE | 69 |
| 2.4 | DARSTELLUNG VON <i>PUSH-PULL</i> -PORPHYRINEN DURCH DIE HECK-REAKTION | 71 |
| 2.4.1 | Grundlagen der Heck-Reaktion | 71 |
| 2.4.2 | Ergebnisse | 73 |
| 3 | ZUSAMMENFASSUNG | 74 |
| 4 | LITERATUR | 76 |
| V | DENDRITISCHE PORPHYRINE | 80 |
| 1 | EINFÜHRUNG | 80 |
| 2 | ERGEBNISSE | 82 |
| 3 | KATALYSEUNTERSUCHUNGEN | 87 |
| 3.1 | EINFÜHRUNG | 87 |
| 3.2 | VORLÄUFIGE KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN | 89 |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG | 90 |
| 5 | LITERATUR | 91 |
| VI | ZUSAMMENFASSUNG | 96 |
| VII | SUMMARY | 98 |
| VIII | EXPERIMENTELLER TEIL | 100 |
| 1 | INSTRUMENTELLE ANALYTIK | 100 |
| 1.1 | NMR-SPEKTROSKOPIE (¹ H UND ¹³ C) | 100 |
| 1.2 | MASSENSPEKTROMETRIE | 100 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 1.3 | UV/VIS-SPEKTROSKOPIE..... | 101 |
| 1.4 | SCHMELZPUNKTE..... | 101 |
| 1.5 | RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 101 |
| 1.6 | ELEMENTARANALYSEN..... | 101 |
| 2 | CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN..... | 102 |
| 2.1 | DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE..... | 102 |
| 2.2 | SÄULENCHROMATOGRAPHIE..... | 102 |
| 2.3 | HPLC..... | 102 |
| 2.4 | GC..... | 102 |
| 3 | LÖSUNGSMITTEL, CHEMIKALIEN, SYNTHETISCHE METHODEN..... | 103 |
| 4 | KATALYSEUNTERSUCHUNGEN..... | 104 |
| 5 | DARSTELLUNG VON MONO- <i>MESO</i> -SUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN..... | 104 |
| 5.1 | ALLGEMEINE VORSCHRIFT..... | 104 |
| 5.1.1 | Umsetzung mit 2-Ethylbutyraldehyd..... | 105 |
| 5.1.2 | Umsetzung mit Pivalinaldehyd..... | 106 |
| 5.1.3 | Umsetzung mit Heptaldehyd..... | 107 |
| 5.1.4 | Umsetzung mit Benzaldehyd..... | 109 |
| 5.1.5 | Umsetzung mit 4-Chlorbenzaldehyd..... | 110 |
| 5.1.6 | Umsetzung mit 4-Brombenzaldehyd..... | 111 |
| 5.1.7 | Umsetzung mit 2,6-Difluorbenzaldehyd..... | 113 |
| 5.1.8 | Umsetzung mit 3,5-Difluorbenzaldehyd..... | 114 |
| 5.1.9 | Umsetzung mit Anisaldehyd..... | 116 |
| 5.1.10 | Umsetzung mit 4-Nitrobenzaldehyd..... | 117 |
| 5.1.11 | Umsetzung mit 3-Nitrobenzaldehyd..... | 117 |
| 5.1.12 | Umsetzung mit 2-Formyl-1,3-dithian..... | 119 |
| 5.1.13 | Variation der Menge des eingesetzten Aldehyds..... | 120 |
| 5.1.14 | Variation des Pyrrolderivats..... | 120 |
| 6 | DARSTELLUNG VON AB-PORPHYRINEN MIT LITHIUMORGANYLEN..... | 121 |
| 6.1 | Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung mit Lithiumorganylen..... | 121 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.1.1 | Umsetzung von 5-(1-Ethylpropyl)porphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 121 |
| 6.1.2 | Umsetzung von 5- <i>t</i> -Butylporphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 123 |
| 6.1.3 | Umsetzung von 5-(4-Methoxyphenyl)porphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 124 |
| 6.1.4 | Umsetzung von 5-(1-Ethylpropyl)porphyrin mit Phenyllithium..... | 126 |
| 6.1.5 | Umsetzung von 5-(4-Methoxyphenyl)porphyrin mit Phenyllithium..... | 127 |
| 6.2 | Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung mit <i>in situ</i> hergestellten Lithiumorganylen..... | 128 |
| 6.2.1 | Darstellung von 4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyllithium..... | 129 |
| 6.2.2 | Darstellung von 4-Hydroxyphenyllithium..... | 129 |
| 6.2.3 | Umsetzung von 5-(1-Ethylpropyl)porphyrin mit -(<i>N,N</i> -Dimethyl- amino)phenyllithium..... | 129 |
| 6.2.4 | Umsetzung von 5- <i>t</i> -Butylporphyrin mit -(<i>N,N</i> -Dimethyl- amino)phenyllithium..... | 133 |
| 7 | DARSTELLUNG VON ABC-PORPHYRINEN MIT LITHIUMORGANYLEN..... | 135 |
| 7.1 | Umsetzung von 5-[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl]-15-(1-ethyl- propyl)porphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 135 |
| 7.2 | Umsetzung von 5-[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl]-10-(1-ethyl- propyl)porphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 136 |
| 7.3 | Umsetzung von 5-[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl]-10-(1-ethyl- propyl)porphyrin mit <i>sec</i> -Butyllithium..... | 137 |
| 8 | DARSTELLUNG VON ABCD-PORPHYRINEN MIT LITHIUMORGANYLEN..... | 138 |
| 8.1 | Umsetzung von 5-[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl]-10-(1-ethyl- propyl)-20- <i>n</i> -hexylporphyrin mit <i>n</i> -Butyllithium..... | 138 |
| 9 | METALLIERUNG AUSGEWÄHLTER A- UND A ₂ -PORPHYRINE..... | 139 |
| 9.1 | Nickel- und Kupfereinbau nach der Acetat-Methode in DMF..... | 139 |
| 9.2 | Zinkeinbau nach der Oxid-Methode..... | 140 |
| 9.3 | Metallierung von 5- <i>t</i> -Butylporphyrin..... | 140 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 9.4 | Metallierung von 5-(1-Ethylpropyl)porphyrin..... | 142 |
| 9.5 | Metallierung von 5- <i>n</i> -Hexylporphyrin..... | 144 |
| 9.6 | Metallierung von 5,15-Di- <i>n</i> -hexylporphyrin..... | 146 |
| 9.7 | Metallierung von 5-Phenylporphyrin..... | 148 |
| 9.8 | Metallierung von 5,15-Diphenylporphyrin..... | 150 |
| 9.9 | Metallierung von 5-(4-Methoxyphenyl)porphyrin..... | 151 |
| 10 | DARSTELLUNG VON A ₂ B ₂ -PORPHYRINEN..... | 153 |
| 10.1 | Vorstufen..... | 153 |
| 10.1.1 | Umsetzung mit 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd..... | 153 |
| 10.1.2 | Umsetzung mit 4-Brombenzaldehyd..... | 155 |
| 10.2 | Reaktion von A ₂ -Porphyrinen mit Lithiumorganylen..... | 157 |
| 10.2.1 | Umsetzung von (5,10-Diphenyl)porphyrinatonicke(II) mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 157 |
| 10.2.2 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 158 |
| 10.2.3 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>iso</i> -butylporphyrin mit <i>n</i> -Hexyllithium..... | 160 |
| 10.2.4 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin mit 4-(<i>N,N</i> -Dimethyl- amino)phenyllithium..... | 161 |
| 10.2.5 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin mit 4-Hydroxyphenyl- lithium..... | 162 |
| 10.2.6 | Umsetzung von 5,10-Bis-(3-methoxyphenyl)porphyrin mit 4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyllithium..... | 163 |
| 10.3 | Darstellung von <i>push-pull</i> -A ₂ B ₂ -Porphyrinen..... | 165 |
| 10.3.1 | Bromierung..... | 165 |
| 10.3.1.1 | Allgemeine Vorschrift..... | 165 |
| 10.3.1.2 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin..... | 165 |
| 10.3.1.3 | Umsetzung von 5,10-Bis-(3-methoxyphenyl)porphyrin..... | 166 |
| 10.3.2 | Metallierung..... | 167 |
| 10.3.2.1 | Metallierung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin..... | 167 |
| 10.3.2.2 | Metallierung von 5,10-Bis-(3-methoxyphenyl)porphyrin..... | 168 |
| 10.3.3 | Heck-Reaktion..... | 168 |
| 10.3.3.1 | Allgemeine Vorschrift..... | 168 |
| 10.3.3.2 | Umsetzung von 5,10-Di- <i>p</i> -tolylporphyrin..... | 169 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 11 | DARSTELLUNG VON DENDRIMEREN..... | 171 |
| 11.1 | Vorstufen..... | 171 |
| 11.1.1 | 3,5-Dimethoxybenzylbromid..... | 171 |
| 11.1.2 | 3,5-Bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzaldehyd..... | 172 |
| 11.2 | Kondensationsreaktion..... | 172 |
| 11.2.1 | Allgemeine Vorschrift..... | 172 |
| 11.2.2 | Reaktion von 3,4-Diethylpyrrol..... | 173 |
| 11.2.3 | Reaktion von 3,4-Dimethylpyrrol..... | 175 |
| 11.2.4 | Reaktion von 4,5,6,7-Tetrahydro-2 <i>H</i> -isoindol..... | 177 |
| 11.3 | Esterspaltung..... | 178 |
| 11.4 | Metallierung..... | 179 |
| 11.4.1 | Allgemeine Vorschrift..... | 179 |
| 11.4.2 | Metallierung von 5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-dimethoxy- phenyl)2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin..... | 180 |
| 11.4.3 | Metallierung von 5,10,15,20-Tetrakis-[3,5-bis-(3,5-dimethoxy- benzyloxy)phenyl]-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin..... | 180 |
| 11.4.4 | Metallierung von 5,10,15,20-Tetrakis-[3,5-bis-(3,5-dimethoxy- benzyloxy)phenyl]-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphyrin..... | 181 |
| 11.4.5 | Metallierung von 5,10,15,20-Tetrakis-[3,5-bis-(3,5-dimethoxybenzy- loxy)phenyl]-2,3,7,8,12,13,17,18-29 <i>H</i> ,31 <i>H</i> -tetrabenzoporphyrin..... | 182 |
| 12 | LITERATUR..... | 184 |
| IX | ABKÜRZUNGEN..... | 186 |