

## II Motivation und Aufgabenstellung

Porphyrine mit unsymmetrischem Substitutionsmuster sind wichtige Verbindungen für eine Vielzahl von Anwendungen. Deshalb rückt die Synthese dieser Porphyrine mit maßgeschneiderten chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften vermehrt in das Interessenfeld des organisch arbeitenden Synthetikers.

Die im vorigen Kapitel erläuterten Schwierigkeiten bei den Totalsynthesen von unsymmetrischen Verbindungen bedingen die Notwendigkeit, eine effiziente Synthesestrategie für die Darstellung von *meso*-substituierten Porphyrinen des ABCD-Typs **12** zu entwickeln. Die Einführung von vier verschiedenen Resten erfordert zunächst die Darstellung von Porphyrinen des A-Typs **8**.

- In Anlehnung an frühere Arbeiten sollte die Darstellung von **8** über eine modifizierte [2+2<sup>+</sup>]-Kondensation von Bilansynthons erarbeitet werden. Als Analoga sollten dabei Dipyrromethan und Pyrrolderivate getestet werden.
- Für die Einführung weiterer Reste in die *meso*-Positionen haben sich Lithiumorganyle als geeignete Reagenzien erwiesen, die bereitwillig und in guten Ausbeuten mit nichtfunktionalisierten Porphyrinen reagieren. Daher war geplant, unsymmetrische ABCD-Porphyrine **12** mit beliebigen Substitutionsmustern ausgehend von A-Porphyrinen **8** durch RLi zugänglich zu machen. Die Wiederholung der Additions-Oxidations-Sequenz erlaubt eine kontrollierbare Modifikation der freien *meso*-Positionen mit unterschiedlichen Resten.
- Eine Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften kann durch die Einführung von Metallen in die Porphyrine erzielt werden. Deshalb sollten für ausgesuchte Porphyrine des A- **8** und 5,15-A<sub>2</sub>-Typs **53** Metallderivate synthetisiert werden. In Abhängigkeit der Metallzentren sowie Art und Anzahl der Substituenten ergeben sich unterschiedliche Konformationen, die röntgenkristallographisch untersucht werden sollten.

---

Der unverhältnismäßig hohe Syntheseaufwand bestehender Methoden für die Darstellung  $D_2$ -symmetrischer Verbindungen des  $A_2B_2$ -Typs begrenzt ihre Anwendungsbreite.

- Ausgehend von Porphyrinen des 5,10- $A_2$ -Typs **45** sollten mit Hilfe von lithiumorganischen Verbindungen Porphyrine des 5,10- $A_2$ -15,20- $B_2$ -Typs **38** synthetisiert werden.
- Durch die Verwendung von elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten sollte ein Zugang zu *push-pull*-Derivaten **165** erarbeitet werden.

Auch im Bereich der dodekasubstituierte Verbindungen gibt es noch einige unerschlossene Felder. Das betrifft unter anderem das Gebiet der dendritischen Porphyrine.

- Es sollte eine allgemein anwendbare Synthese von hochsubstituierten dendritischen Porphyrinen mit steigendem Deformationsgrad entwickelt werden. Dabei war sowohl die konvergente als auch die divergente Methode zu untersuchen.
- Die Metallkomplexe der Dendrimere sollten auf ihre katalytischen Aktivitäten untersucht werden.