

VI Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese, Funktionalisierung und Untersuchung von *meso*-substituierten Porphyrinen. Einen besonderen Schwerpunkt stellten dabei die mono-*meso*-substituierten Porphyrine dar. Entsprechend der Aufgabenstellung (Kapitel II) wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Die Darstellung einer Vielzahl von mono-*meso*-substituierten Porphyrinen konnte durch die Verwendung von Dipyromethan und Pyrrol-2-carbaldehyd realisiert werden. Die Porphyrine konnten in Ausbeuten von 2-12 % isoliert werden. Als weiteres Produkt entsteht meist das entsprechende disubstituierte Porphyrin. Die Änderung der Reaktionsbedingungen für ausgewählte Porphyrine hinsichtlich der molaren Verhältnisse der Edukte und Verwendung von 2-Hydroxymethylpyrrol anstelle von Pyrrol-2-carbaldehyd bewirkte eine Steigerung der Ausbeute.
- Die Verwendung von Lithiumorganyle stellt eine einfache Methode zur schrittweisen Modifizierung des Makrozyklus dar. Neben einfachen alkyl- und aryl-substituierten Resten (*n*-Bu, *sec*-Bu, *n*-Hex, Phenyl) konnten auch funktionelle Substituenten (4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl) in die *meso*-Position eingeführt werden. Es gelang somit, mehrere 5,10- und 5,15-disubstituierte AB-Porphyrine, ABC-Porphyrine und ABCD-Porphyrine in guten Ausbeuten darzustellen.
- Einzelne mono- und 5,15-disubstituierte Porphyrine wurden mit Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) zu den entsprechenden Metallkomplexen umgesetzt. Drei Porphyrine wurden röntgenkristallographischen Untersuchungen unterzogen und hinsichtlich der Substituenten und des Zentralions miteinander verglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Entwicklung einer rationalen Synthese von D_2 -symmetrischen Porphyrinen des 5,10- A_2 -15,20- B_2 -Typs. Folgende Ergebnisse konnten auf diesem Gebiet erzielt werden:

- Ausgehend von 5,10- A_2 -Porphyrinen wurde durch die Reaktion mit lithiumorganischen Verbindungen ein effizienter Zugang zu 5,10- A_2 -15,20- B_2 -Porphyrinen entwickelt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten in einem Reaktionsschritt zwei Reste gleichzeitig eingeführt werden. Es wurden dabei

sowohl einfache (*n*-Hexyllithium) als auch funktionalisierte Lithiumorganyle (4-Hydroxyphenyllithium, 4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyllithium) verwendet.

- *Push-pull*-Porphyrine des 5,10- A_2 -15,20- B_2 -Typs wurden durch die Heck-Reaktion dargestellt. Dafür wurden 5,10- A_2 -Porphyrine mit elektronenschiebenden Gruppen (*p*-Tolyl, 3-Methoxyphenyl) zunächst bromiert, metalliert und anschließend durch eine Standardreaktion umgesetzt. 5,10- A_2 -Porphyrine mit elektronenziehenden Gruppen (4-Bromphenyl, 3,4,5-Trifluorphenyl) wurden durch eine [3+1]-Kondensation dargestellt. Bei dieser Reaktion entstanden als Nebenprodukte 5,10,15- A_3 -Porphyrine. Die anschließende Einführung von Donorgruppen war aufgrund der großen Produktanzahl und daraus resultierenden Reinigungsproblemen nicht erfolgreich.

Durch die oben genannten Methoden sind zusätzlich zu den bekannten Porphyrinen des 5,15- A_2 - und 5,10,15,20- A_4 -Typs nunmehr Porphyrine des A-, 5,10- A_2 - und 5,10,15- A_3 -Typs zugänglich. Sämtliche Vertreter der A-Reihe stehen damit für vergleichende Analysen chemischer und physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad, von der Substitutionsart und des Zentralmetalls zur Verfügung.

Als letzter Punkt wurde eine Synthese für die Darstellung von dendritischen dodekastituierten Verbindungen erarbeitet:

- Es wurden Porphyrine der 0. und 1. Generation mit steigendem Deformationsgrad durch unterschiedliche β -Substitution in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt. Die Umsetzung erfolgte dabei auf dem konvergenten Weg durch die BF_3 -katalysierte Lindsey-Kondensation des jeweiligen Pyrrolderivats mit dem dendritischen Aldehyd. Anschließend wurden diese Porphyrine zu den entsprechenden Mangan(III)komplexen in guten Ausbeuten umgesetzt. Exemplarisch wurden zwei Komplexe auf ihre katalytische Eignung als Katalysatoren für die Styrol-epoxidierung untersucht.

VII Summary

The aim of this thesis was the syntheses, functionalization, and analysis of *meso*-substituted porphyrins. A main focus was on mono-*meso*-substituted porphyrins. The following conclusions were drawn:

- The use of dipyrromethane and pyrrole-2-carbaldehyde realized a simple and straightforward method to synthesize a variety of mono-*meso*-substituted porphyrins. The yields of the porphyrins varied between 2 and 12 %. In many cases the 5,15-disubstituted porphyrins were observed as a second product. For individual compounds it was possible to significantly increase the yields of the favored monosubstituted porphyrin by using 2-hydroxymethylpyrrole instead of pyrrole-2-carbaldehyd and changing the molar ratio of the reactants.
- The reaction of the mono-*meso*-substituted porphyrins with organolithium compounds allowed an easy modification of the macrocycle. A variety of alkyl and aryl substituents (*n*-butyl, *sec*-butyl, *n*-hexyl, phenyl) as well as functionalized groups (4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl) could be introduced into the *meso*-position. With this method we succeeded in the preparation of several porphyrins of the 5,10-AB-, 5,15-AB-, ABC- and ABCD-type in good yields.
- Individual mono- and 5,15-disubstituted porphyrins were metalated with nickel(II), copper(II) and zinc(II) to the appropriate metal complexes. The crystal structure of three porphyrins allowed an X-ray analysis and thus a comparison of properties depending on the substituents and central ion.

Another main focus was the development of a rational syntheses of D_2 symmetrical porphyrins of the 5,10- A_2 -15,20- B_2 -type. The following results were obtained in this area:

- Starting from porphyrins of the 5,10- A_2 -type the modification of the macrocycle using organolithium compounds was developed. Two groups could be introduced simultaneously in one reaction step *via* optimization of the reaction conditions. In addition to simple bulky groups (*n*-hexyl), functionalized groups (4-hydroxyphenyl, 4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl) could also be utilized.
- *Push-pull* porphyrins of the 5,10- A_2 -15,20- B_2 -type were prepared *via* a Heck reaction according to standard conditions, using bromination and metal insertion of 5,10- A_2 -porphyrins with electron releasing groups as the initial steps. 5,10- A_2 -

porphyrins with electron withdrawing groups (4-bromophenyl, 3,4,5-trifluorophenyl) were prepared *via* [3+1]-condensation reaction. Using this method the 5,10,15-trisubstituted porphyrins were observed as a second product. Subsequent introduction of donor groups was not successful due to the high amount of products and resulting purification problems.

Porphyrins of the A-, 5,10-A₂, and 5,10,15-A₃-type were accessible *via* the aforementioned methods in addition to the known porphyrins of the 5,15-A₂-, and 5,10,15,20-A₄-type. All structural isomers and homologues of the A-series are now available for comparative studies on the physical and chemical properties in dependence on the degree and nature of substitution and the central metal.

The last point of interest was the development of syntheses for dendritic dodecasubstituted porphyrins:

- Porphyrins of the 0th and 1st generation with a graded degree of conformational distortion by different β -substitution were prepared in good yields. The convergent approach *via* BF₃ catalyzed Lindsey condensation reaction of the respective pyrrole derivate and the dendritic aldehyde offered the best potential for preparing various highly substituted dendrimer porphyrins. Two of the subsequently prepared manganese(III) complexes were utilized as examples for initial studies on their suitability for styrene epoxidation.