
1	EINLEITUNG	1
1.1	ÜBERBLICK DER TETRAPYRROLE.....	1
1.1.1	<i>Allgemeines</i>	1
1.1.2	<i>Nomenklatur und Begriffsdefinitionen</i>	3
1.2	TECHNISCHE VERWENDUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR TETRAPYRROLE	5
1.2.1	<i>Photosensibilisatoren in der Photodynamischen Tumorthherapie</i>	5
1.2.2	<i>Neue chemische Materialien</i>	7
1.2.3	<i>Rezeptor-Modelle für die molekulare Erkennung und katalytische Anwendungen</i> ...	9
1.3	FUNKTIONALISIERTE, UNSYMMETRISCH <i>MESO</i> -SUBSTITUIERTE PORPHYRINE	11
1.3.1	<i>Säurekatalysierte Kondensationsreaktionen</i>	12
1.3.2	<i>Direkte Funktionalisierung von freien meso-Positionen</i>	14
1.3.3	<i>Nukleophile meso-Substitutionen an Porphyrinen</i>	17
2	MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	22
3	UNTERSUCHUNG DES REAKTIONSMECHANISMUS	25
3.1	UNTERSUCHUNGSSTRATEGIEN	25
3.2	CHARAKTERISIERUNG DER INTERMEDIATE.....	27
3.2.1	<i>Deuterierung</i>	28
3.2.2	<i>UV/vis-Spektroskopie</i>	29
3.2.3	<i>Abfangversuche mit Alkyljodiden</i>	31
3.2.4	<i>Variation des pH-Wertes</i>	32
3.2.5	<i>Oxidation mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen</i>	34
3.3	DISKUSSION DER REAKTIONSMECHANISMEN.....	35
3.3.1	<i>Der Ni^{II}-Komplex</i>	36
3.3.2	<i>Die freie Base</i>	41
3.4	ZUSAMMENFASSUNG	45
4	REAKTIVITÄTSSTUDIEN	47
4.1	ALLGEMEINES	47
4.2	REGIOSELEKTIVITÄT.....	48
4.3	EINFLUß DES LITHIUMORGANISCHEN REAGENZES	55
4.4	REAKTIVITÄT VERSCHIEDENER METALLOPORPHYRINE	58

4.5	ZUSAMMENFASSUNG.....	61
5.	SYNTHETISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	62
5.1	EINLEITUNG	62
5.2	SYNTHESE FUNKTIONALISierter A ₂ B- UND A ₂ BC-PORPHYRINE	63
5.2.1	<i>Funktionalisierungsstrategie I.....</i>	63
5.2.2	<i>Funktionalisierungsstrategie II.....</i>	67
5.3	SYNTHESE SPEZIELLER TETRAPYRROLSYSTEME.....	69
5.3.1	<i>Transformation funktionalisierter A₂B- und A₂BC-Porphyrine.....</i>	69
5.3.2	<i>Synthese meso-meso direkt-verknüpfter Bisporphyrine.....</i>	73
5.3.3	<i>Synthese von 5,5',15,15'-tetrasubstituierten Porphodimethenen.....</i>	78
5.3.4	<i>GLASER-Kupplungsreaktion von p-Acetylenphenylporphyrinen</i>	84
5.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	90
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	91
6.	SUMMARY	94
7	EXPERIMENTELLER TEIL	96
7.1	INSTRUMENTELLE ANALYTIK.....	96
7.1.1	<i>NMR-Spektroskopie (¹H, ²H und ¹³C).....</i>	96
7.1.2	<i>Massenspektrometrie</i>	96
7.1.3	<i>Elementaranalysen.....</i>	96
7.1.4	<i>UV/vis-Spektroskopie.....</i>	97
7.1.5	<i>Schmelzpunkte.....</i>	97
7.1.6	<i>Bestimmung der pH-Werte.....</i>	97
7.1.7	<i>Röntgenkristallographische Untersuchungen.....</i>	97
7.2	CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN.....	97
7.3	LÖSUNGSMITTEL, CHEMIKALIEN, SYNTHETISCHE METHODEN.....	98
7.4	STANDARD-VORSCHRIFTEN FÜR METALLIERUNGEN UND DEMETALLIERUNGEN	99
7.4.1	<i>Zinkeinbau nach der Acetat-Methode in Dichlormethan.....</i>	99
7.4.2	<i>Nickel- und Kupfereinbau nach der Acetat-Methode in DMF.....</i>	99
7.4.3	<i>Palladiumeinbau nach der Acetat-Methode in DMF.....</i>	99
7.4.4	<i>Demetallierung von Ni^{II}-Komplexen nach der BBr₃-Methode¹³⁶.....</i>	99
7.4.5	<i>Demetallierung für Zink^{II}-Komplex nach der HCl-Methode</i>	100
7.5	SYNTHESE VON 5,15-DISUBSTITUIERTEN PORPHYRINEN	100

7.6	UMSETZUNGEN VON PORPHYRINEN MIT LITHIUMORGANISCHEN REAGENZIEN	101
7.6.1	<i>Allgemeine Arbeitsvorschrift</i>	101
7.6.2	<i>Deuterium-Markierungsexperimente</i>	102
7.6.3	<i>Synthesen zur Bestimmung der Regioselektivität</i>	105
7.6.4	<i>Umsetzungen mit LiR mit unterschiedlichen Reaktivitäten</i>	115
7.6.5	<i>Die Reaktivitätsuntersuchung verschiedener Metalloporphyrine</i>	116
7.6.6	<i>Synthese funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine</i>	117
7.6.7	<i>Synthese von A₂BC-Porphyrine durch Umsetzung der Monoanionen mit Alkyliodiden</i>	126
7.6.8	<i>Synthese spezifischer Tetrapyrrolysysteme</i>	133
7.6.8.1	<i>Amidierung von 5-(p-Amino-phenyl)porphyrin</i>	133
7.6.8.2	<i>Synthese meso-meso direkt verknüpfter Bisporphyrine</i>	142
7.6.8.3	<i>Synthese unsymmetrischer 5,5',15,15'-tetrasubstituierter Ni^{II}-Porphodimethene</i>	146
7.6.8.4	<i>GLASER-Kupplung von p-Acetylenphenylporphyrinen</i>	149
8.	LITERATUR	154
9.	ANHANG	164
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	164