

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

In der Einleitung wurde dargelegt, daß funktionalisierte, unsymmetrische Porphyrine Schlüsselintermediate für eine weitere Entwicklung der anwendungsorientierten Porphyrinforschung sind. Daher ist ihre Synthese die notwendige Voraussetzung für eine gezielte Darstellung von Tetrapyrrolosystemen mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Bedingt durch einen unverhältnismäßig hohen Syntheseaufwand bestehender Methoden (s. Kapitel 1.3) ist ihre Anwendungsbreite bisher sehr begrenzt. Die Untersuchung und Entwicklung neuer Synthesestrategien zur Darstellung funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine ist daher eine wichtige Herausforderung. Hierbei ermöglicht der direkte Angriff von lithiumorganischen Reagenzien an den *meso*-Positionen von unfunktionalisierten symmetrischen Porphyrinen (OEP **50** bzw. Ni<sup>II</sup>OEP **30**), die ohne großen Aufwand zugänglich sind, eine einfache und effektive Synthese funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine. Die Reaktion ist vielseitig; verschiedene Alkyl- oder Aryllithiumreagenzien können verwendet werden und die Reaktion gelingt an Metalloporphyrinen und den freien Porphyrinbasen mit sehr guten und häufig quantitativen Ausbeuten.<sup>64,66</sup>

Diese hochinteressante Synthesemethode wurde bis jetzt nur ansatzweise untersucht. Viele Punkte, die für eine weitergehende Anwendung besonders wichtig sind, blieben ungeklärt:

- die experimentelle Verifizierung des Reaktionsmechanismus,
- die chemische Reaktivität der anionischen Intermediate, die möglicherweise als nützliche Nukleophile *in situ* weiter umgesetzt werden können,
- das chemische Reaktionsverhalten anderer leicht herstellbarer Porphyrine, z.B. 5,15-Diphenylporphyrin **15**, das in zwei Schritten ausgehend von Pyrrol darstellbar ist,
- präparative Syntheseverfahren zur Darstellung funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine mit reaktiven funktionellen Gruppen, z.B. -COOH, -CHO, -OH, -NH<sub>2</sub>, -C≡CH, -I, etc.,
- der Einfluß von am Porphyrin vorhandenen Substituenten, des LiR-Reagenzes, und des zentralen Metallions auf die Reaktivität und
- die Verwendung der synthetisierten Porphyrine als Precursorverbindungen für die Darstellung komplexer Tetrapyrrolosysteme mit speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Als zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit ergab sich daher die Verwendung lithiumorganischer Reagenzien für die Funktionalisierung von Porphyrinen zu einer allgemein

anwendbaren und gesicherten Methode zu entwickeln. Hieraus ergibt sich folgende Aufgabenstellung für diese Arbeit:

- Bei der Entwicklung der Funktionalisierungsstrategie spielt die Untersuchung der Intermediate eine zentrale Rolle. Daher sollte versucht werden, die Intermediate für jeden Reaktionsschritt (Addition, Hydrolyse und Oxidation) mittels verschiedener Methoden (z.B. UV/vis- und NMR-Spektroskopie, Isotopenmarkierung und Abfangreaktionen mit elektrophilen Reagenzien) zu charakterisieren, und so den postulierten Mechanismus zu verifizieren. Weitergehende synthetische Untersuchungen könnten sich dann an den erhaltenen Ergebnissen zum Reaktionsmechanismus orientieren.
- Das postulierte anionische Intermediat der Reaktion von Porphyrin mit LiR sollte eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen aufweisen und leicht wieder zum Porphyrin oxidiert werden können. Im Zusammenhang mit der geplanten Untersuchung des Mechanismus sollte versucht werden, die Intermediate mit einem Elektrophil (z.B. Alkyljodid) *in situ* umzusetzen.
- Die Regioselektivität zwischen den *meso*- und  $\beta$ -Positionen ist entscheidend für die Anwendungsbreite der Reaktion. Bisherige Untersuchungen zur Verwendung von LiR basierten entweder auf Verbindungen mit freien *meso*- (z.B. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrine **30**, **50**) oder mit freien  $\beta$ -Positionen (z.B. 5,10,15,20-Tetraalkylphenylporphyrine wie **38**, **46**, **47**). Da gezeigt wurde, daß lithiumorganische Reagenzien sowohl an den *meso*- als auch den  $\beta$ -Positionen der untersuchten Porphyrinen reagieren können (s. Kapitel 1.3.3), muß die Reaktion auch mit Porphyrinen, die sowohl freie *meso*- also auch  $\beta$ -Positionen besitzen, durchgeführt werden. Dafür sollten 5,15-Diaryl- und Dialkylporphyrine zuerst durch [2+2]-Kondensation aus den entsprechenden Dipyrrromethanen synthetisiert und anschließend ihre Reaktivität mit verschiedenen lithiumorganischen Reagenzien untersucht werden.
- Der Einfluß des Zentralions auf die Reaktivität darf bei diesen Untersuchungen nicht vernachlässigt werden. Dafür sollte eine Reihe verschiedener Metalloporphyrine hergestellt und mit lithiumorganischen Reagenzien umgesetzt werden. Dabei ist es besonders wichtig, die sterischen und elektronischen Einflüsse auf die chemische Reaktivität der Metallintermediate zu untersuchen.
- Um die Anwendungsbreite dieser Methode weiter zu untersuchen, sollte der Versuch unternommen werden, die Porphyrine mit in ihrer Reaktivität stark unterschiedlichen

LiR (z.B. Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Phenyl-, Benzyl- und Heteroaryllithium) umzusetzen. Dafür müssen die entsprechenden lithiumorganischen Reagenzien synthetisiert und mit Porphyrinen unter Berücksichtigung der Reaktivität der eingesetzten LiR unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator) umgesetzt werden.

- Um die präparative Anwendung der Synthesemethode zu steigern, sollte die entsprechende Reaktionstechnik weiterentwickelt und optimiert werden. Daher sollte die Synthese von funktionalisierten unsymmetrischen Porphyrinen durch Umsetzung mit lithiumorganischen Reagenzien den wichtigsten Teil der vorliegenden Arbeit darstellen. Insbesondere wurde angestrebt, eine Reihe von unsymmetrischen Porphyrinen mit reaktiven funktionellen Gruppen (z.B.  $-OH$ ,  $-I$ ,  $-CHO$ ,  $-C\equiv CH$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$  und  $-NH_2$ ) darzustellen.
- Weiterhin sollten die synthetisierten Porphyrine als Precursorverbindungen verwendet werden, um ihre Reaktivität als Reaktionszentren in verschiedenen Verknüpfungsreaktionen zu überprüfen. Für diesen Zweck sollten einige Verknüpfungsreaktionen mit ausgewählten Pigmenten durchgeführt und komplexere Tetrapyrrolysysteme mit speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften dargestellt werden.