

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung und Entwicklung einer synthetischen Methode zur Darstellung funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine mittels lithiumorganischer Reagenzien. Entsprechend der Motivation und Aufgabenstellung wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Eine experimentelle Verifizierung des Reaktionsmechanismus war das erste Ziel dieser Arbeit. Dafür wurden die freie Base von 5,15-Diphenyl- und 5,15-Dibutylporphyrin und die entsprechenden Ni^{II}-Komplexe als Modellverbindungen eingesetzt. Bei den Umsetzungen mit LiBu wurden die entstehenden Intermediate jedes Reaktionsschrittes mittels UV/vis-Spektroskopie, Deuteriummarkierung, Abfangen der Intermediate und Variation der pH-Werte der Reaktionslösung systematisch untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die nukleophile Reaktion der untersuchten freien Base und des Ni^{II}-Komplexes über unterschiedliche Intermediate verläuft. Sie zeigten nach der Zugabe von LiBu zwar ähnliche phlorinartige UV/vis-Spektren, aber unterschiedliche chemische Reaktivitäten bei der Umsetzung mit Elektrophilen wie Alkyljodiden, wobei nur die Ni^{II}-Komplexe mit den eingesetzten Alkyljodiden an der *meso*-Position gegenüber die Angriffsposition von LiR reagierten. Außerdem erlaubte eine Oxidation (mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen) der anionischen Intermediate der freien Base eine Dimerisierung zur Bildung *meso-meso* direkt-verknüpfter Bisporphyrine. Nahm der pH-Wert der Reaktionslösung ab, so zeigten die Intermediate der freien Basen (Phlorin) und Ni^{II}-Komplexe (Porphodimethen) unterschiedliche UV/vis-Spektren. Zusätzlich zeigte die Untersuchung, daß das Intermediat des Ni^{II}-Komplexes unter den Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Wasser stabil ist und die früher postulierte Protonierung in diesem untersuchten Porphyrinsystem nicht stattgefunden hatte. Durch eine Untersuchung mittels Deuterium-Markierung wurde eine bevorzugte Lokalisierung der negativen Ladung an der *meso*-Position gegenüber der Substitution durch LiR im Intermediat des Ni^{II}-Komplexes nachgewiesen, während in der freien Base die negative Ladung bevorzugt an den Stickstoffatomen lokalisiert sein sollte. Ein Konzept der Konformationsanalyse der Intermediate wurde in die Diskussion der unterschiedlichen chemischen Reaktivität eingeführt.

Die Regioselektivität der *meso*- und β -Positionen ist entscheidend wichtig für die Anwendungsbreite der Reaktion. Bei einer entsprechenden Untersuchung wurden 5,15-disubstituierte und 5,10,15-trisubstituierte Aryl- und Alkylporphyrine mit Phenyl- und Alkyl-Lithiumverbindungen (Alkyl- = Bu, Prⁱ, Bu^s und Bu^t) umgesetzt. Dabei wurde gefunden,

daß soweit die untersuchten Porphyrine noch eine freie *meso*-Position besitzen, keine β -Additionsprodukte isoliert wurden. Die Reaktionen mit sterisch ungehinderten LiR-Reagenzien lieferten im allgemeinen sehr gute Ausbeuten, während bei den Umsetzungen mit sterisch gehinderten LiR ($R = Pr^i, Bu^s$ und Bu^t) mehr Nebenprodukte beobachtet und die Zielverbindungen nur in niedrigen Ausbeuten (30 - 60 %) erhalten wurden. Außerdem wurde im Rahmen dieser Untersuchung eine Synthese für *meso-meso* direkt-verknüpfter Bisporphyrine entwickelt. Eine Oxidation des monoanionischen Intermediates der freien Base mit DDQ führte unter wasserfreien Bedingungen zur *meso-meso*-Dimerisierung eines π -Radikal-Intermediates in Ausbeuten von 50 - 80 %.

Weiterhin wurden der Einfluß des Porphyrinzentralions auf die Reaktivität der Intermediate der Li^I -, Zn^{II} -, Ni^{II} - und Pd^{II} -Komplexe untersucht, wobei nur das Intermediat des Ni^{II} -Komplexes mit Alkyliodid reagierte. Damit wurde die Annahme des konformationellen Einflusses auf die chemische Reaktivität des Intermediates weiter bestätigt. Die *meso-meso*-Dimerisierung wurde nur für den Li^I - und Pd^{II} -Komplex beobachtet. Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchung wurden Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Phenyl-, Benzyl- und Heteroaryllithiumverbindungen mit 5,15-Diphenylporphyrin umgesetzt. Aryl- und primäre *n*-Alkylolithiumverbindung lieferten die höchsten Ausbeuten bei Umsetzungen mit freien Base und den Ni^{II} -Porphyrinen.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde eine allgemeine Darstellungsmethode für funktionalisierte A_2B - und A_2BC -Porphyrine entwickelt. Insbesondere konnte durch die Reaktion der mit LiR erhaltenen monoanionischen Intermediate von Ni^{II} -Komplexen mit funktionalisierten Alkyliodiden eine Eintopf-Synthese entwickelt werden, mit der zwei unterschiedliche Substituenten regioselektiv in das Porphyrinsystem eingeführt werden können. Es wurden zahlreiche Porphyrine mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie $-OH$, $-CHO$, $-C\equiv CH$, $-COOH$, $-COOEt$, $-CN$, $-I$ und $-NH_2$ synthetisiert. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 % und 85 %.

Um die chemische Reaktivität der eingeführten funktionellen Gruppen zu testen, wurden die synthetisierten Porphyrine als Reaktionsvorläufer für weitere Verknüpfungen eingesetzt. Die eingeführten funktionellen Gruppen erwiesen sich als Reaktionszentren mit sehr guter chemischer Reaktivität für weitere Umfunktionalisierungen und Verknüpfungen. Dadurch können komplexe Tetrapyrrolysysteme mit gezielt einstellbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Amphiphilie, Redoxpotential, und Wasserlöslichkeit dargestellt werden. Außerdem wurde in dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg zur Darstellung 5,5',15,15'-tetrasubstituierter funktionalisierter unsymmetrischer Porphodimethene

entwickelt, die durch Abfangen der monoanionischen Intermediate des Ni^{II}-Komplexes mit Alkyljodiden mit kleinen Substituenten [(ICH₂)₄CN, MeI, NCCH₂I] erhalten wurden.

Durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde ein umfassendes Synthesekonzept für die Reaktion von Porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien aufgebaut. Insbesondere über den Reaktionsmechanismus und den Einfluß der Zentralmetallionen auf die Reaktivität der vorhandenen Intermediate wurden entscheidende Erkenntnisse gewonnen. Durch die Synthese zahlreicher funktionalisierter A₂B- und A₂BC-Porphyrinen wurde die Anwendungsbreite dieser Strategie untersucht und eine allgemeine Methode zur Darstellung funktionalisierter, unsymmetrischer, *meso*-substituierter Porphyrinen entwickelt.

Die mögliche Übertragbarkeit der hier gewonnenen Erkenntnisse auf andere Tetrapyrrolysysteme (z. B. Porphyrine mit stark elektronenziehenden Gruppen, *meso*-monosubstituierte Porphyrine Chlorin, und andere Porphyrinoide) sollte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.