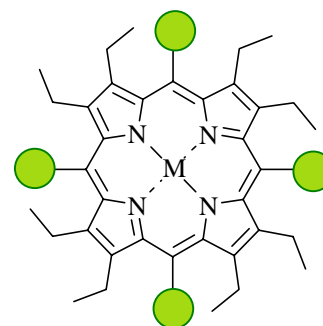


3. Aufgabenstellung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, dass lithiumorganische Verbindungen bereitwillig mit nichtaktivierten Porphyrinen reagieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Methode im Detail zu untersuchen, weiter zu entwickeln und ihre große Anwendungsbreite für okta- β -substituierte Porphyrine nachzuweisen. So war geplant, unsymmetrische, nichtplanare Porphyrine mit beliebigen Substitutionsmustern durch die LiR-Methode zugänglich zu machen. Auf der Basis grundlegender Untersuchungen des Mechanismus, sollte es möglich sein neue Synthesestrategien zu entwickeln. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob die Ergebnisse der 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrine auf andere Tetrapyrrolysysteme übertragen werden können. Zu dieser Aufgabenstellung waren im Detail folgende Projekte geplant.

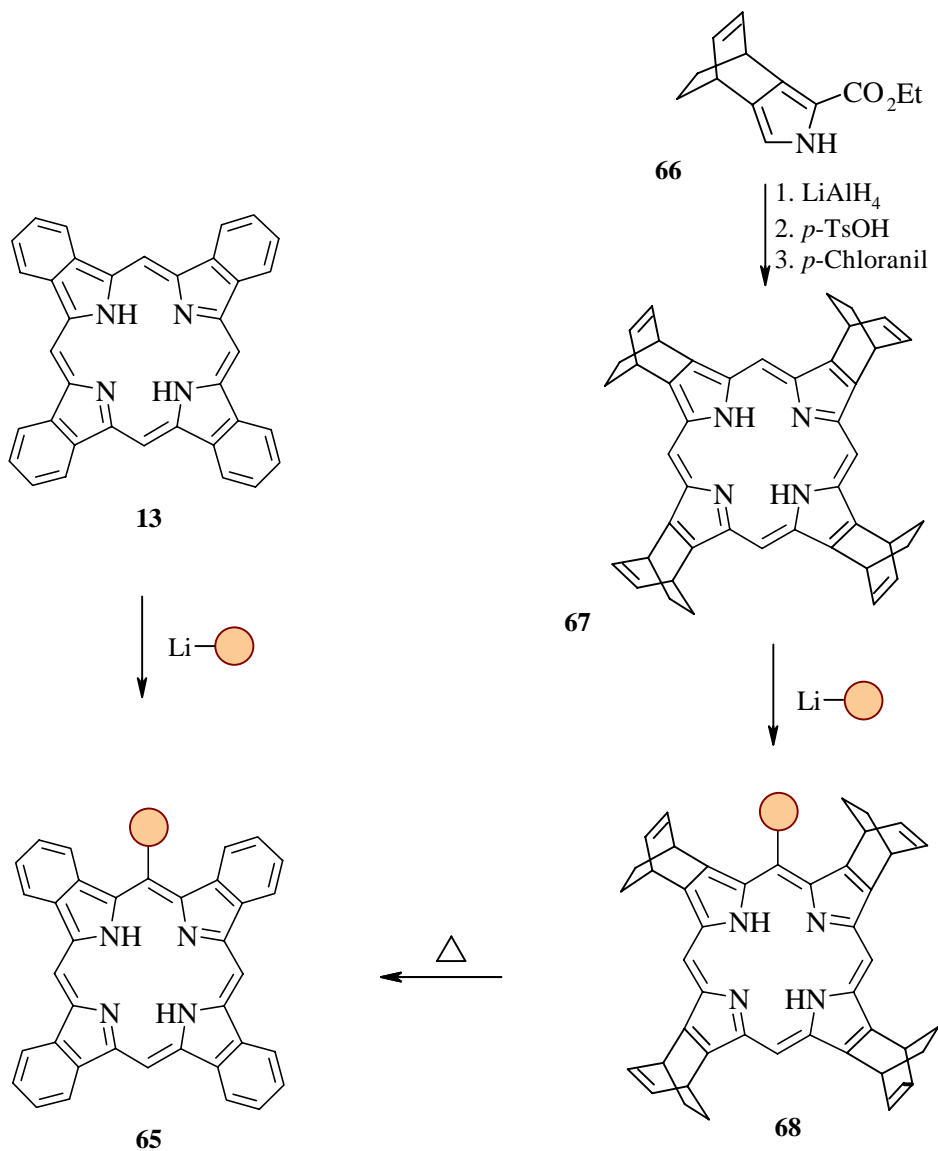
- Eine Wiederholung der Additions-Oxidations-Sequenz erlaubt die Modifikation aller vier *meso*-Positionen sowohl mit dem gleichen wie mit verschiedenen Substituenten. Um die große Anwendungsbreite dieser Reaktion zu zeigen, müsste es damit möglich sein dodekasubstituierte Porphyrine **64** mit gemischten Substitutionsmustern zu synthetisieren. Anschließende Röntgenstrukturuntersuchungen könnten Aufschluß über die räumliche Anordnung geben und den Einfluss verschiedener Substituentenanordnungen und Typen auf die resultierende Konformation liefern. Insbesondere die Darstellung und Charakterisierung dodekasubstituierter Porphyrine mit *meso*-Alkyl- und Arylresten war hier geplant, da solche Porphyrine mit bekannten Methoden nicht darstellbar sind. Strukturuntersuchungen an einer Serie solcher Verbindungen sollten neue Ergebnisse über ein zu erwartendes Mischen der Deformationstypen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster in einem Molekül liefern.
- Des Weiteren war geplant den Mechanismus der Umsetzung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** mit lithiumorganischen Reagenzien im Detail zu untersuchen. Wichtig ist hierbei eine Untersuchung des Reaktionsverlaufes durch eine Identifizierung der Intermediate.
- Die Verwendung lithiumorganischer Reagenzien bietet ein großes Synthesepotential für die Darstellung funktionalisierter Porphyrine. Daher war die Synthese von mono-*meso*

**64**

substituierter 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinen mit *meso*-funktionalisierten Gruppen geplant.

- Die Reaktion von Porphyrinen mit LiR verläuft über ein hypothetisch anionisches Intermediat. Als Nukleophil sollte dieses Intermediat mit Elektrophilen reagieren und auf diesem Wege sollte es möglich sein, 5,15-dekasubstituierte Porphyrine zu synthetisieren.

Benzoporphyrin **13** ist eine den Phthalocyaninen verwandte Verbindungsklasse. Aufgrund ihres ausgedehnten aromatischen Systems bieten solche Verbindungen zahlreiche photophysikalische Anwendungsmöglichkeiten. An der extremen Unlöslichkeit des Benzoporphyrins **13** und der aufwendigen Synthese löslicher Porphyrine dieses Typs



Schema 3.1 Geplante Synthesestrategien für lösliche Benzoporphyrine.

scheiterten jedoch bisher alle Bemühungen diese Verbindungen technisch nutzbar zu machen. Es wurde angestrebt lösliche Benzoporphyrine **65** darzustellen und zu charakterisieren. Unter Verwendung der Reaktion mit LiR-Reagenzien ergeben sich zwei mögliche Strategien. Einerseits können Benzoporphyrine **13** direkt mit LiR umgesetzt werden und so löslichkeitsfördernde Gruppen eingeführt werden. Als Alternative bietet sich an, die von ONO beschriebene Benzoporphyrinsynthese mit nachfolgenden Substitutionsreaktionen zu kombinieren. Hierbei werden Isoindole **66** zur Darstellung des löslichen Porphyrins **67** verwendet. Anschließende Retro-DIELS-ALDER Reaktion von **68** liefert dann beliebige *meso*-substituierte Benzoporphyrine **65** (siehe Schema 3.1).