

6. Porphyrinsynthese

Der Gedanke, welcher die Synthese der Amphiphile in Kapitel 2 bedingte, wird auch hier wieder aufgenommen. Die Amphiphile sollten so funktionalisiert sein, dass Porphyrine in definierten Abständen von ca. 10 nm gebunden werden können, und somit Systeme zur Untersuchung von lichtinduzierter Ladungstrennung zwischen Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren darstellen. Nun sollten entsprechende Porphyrine synthetisiert werden, welche unabhängig von Membranlücken kovalent auf festen Substraten binden (z.B. über Thiolendgruppen auf Gold), und eindimensional gerichtet mit analogen Porphyrinen (ohne Thiolgruppen) zu Stapeln aggregieren. Diese "freistehenden" Türme wären geeignete Objekte für elektrochemische Manipulationen (z.B. Photoleitfähigkeitsexperimente) mit Rastermikroskopspitzen (AFM, STM). Für Porphyrinsysteme in Membranlückenden können diese Techniken, welche zur Aufklärung der tatsächlichen Aggregatstruktur (Höhenprofile) ausgesprochen wertvoll sind, nicht eingesetzt werden.

Bei der angestrebten Zielverbindung (**44**) für die erste (auf Gold bindende) Porphyrinschicht handelt es sich um ein Tetraphenylporphyrin mit Thiolsubstituenten in den meta Positionen zweier gegenüberliegender Phenylringe, sowie zweier meta-ständiger Diethylphosphonatgruppen an den zwei übrigen Phenylringen. In Analogie zur Vorgehensweise von A. Klyszcz^{lx} sollte die Stapelung über die Bindung der Phosphonatgruppen an Zr(IV)-Ionen erfolgen. Durch Self-assembly einer Zirkonylchlorid-Octahydrat-Lösung erfolgt die Zirkonierung der Phosphonsäuregruppen der Porphyrine.

Um Elektronenleitung zu ermöglichen bzw. die "Türme" mit Hilfe von STM untersuchen zu können, war es notwendig, Porphyrine mit kovalenten Bindungen zu einer leitfähigen Oberfläche (beispielsweise Gold) zu synthetisieren. (Bisher waren die Porphyrine auf einem mit Phosphonatgruppen modifizierten Siliciumwafer statistisch gebunden gewesen. Aufgrund der fehlenden Leitfähigkeit waren STM Untersuchungen nicht möglich.)

Die Porphyrinsynthese sollte nach der Methode von Littler^{lxi} über die Verknüpfung von zwei Dipyrromethaneinheiten mit zwei Benzaldehydderivaten verlaufen. Der Syntheseverlauf ist in *Shema X* wiedergegeben. Die Abspaltung der Thiolschutzgruppe des Porphyrins (**44**) erfolgt bei der Adsorption des Porphyrins auf der Goldoberfläche.

^{lx} Klyszcz, A., Dissertation 2001, FU-Berlin

^{lxi} Littler, B.J., Miller, M.A., Hung, C.-H., Wagner, R.W., O'Shea, D.F., Boyle, P.D., Lindsay, J.S., J. Org. Chem., 1999, 64, 1391

2-Diethylphosphonat-methylbenzaldehyd (**41**) sollte als Aldehydkomponente bei der Darstellung des Porphyrin aus zwei Dipyrromethaneinheiten dienen.

Die Darstellung von 2-Diethylphosphonat-methyl-benzaldehyd (**41**) aus ^{lxii} 2-Diethylphosphonat-methyl-benzonitril (**40**) gelang nur mit geringen Ausbeuten. Bei einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur und Zugabe von drei Äquivalenten DIBAL (unter Argonatmosphäre und Kühlung) konnten minimale Mengen des gewünschten Aldehyds isoliert werden. Die NMR-Spektrum der verschiedenen Ansätze (Variation von Reaktionszeit-temperatur, und DIBAL-Äquivalenten) zeigten ausser den Eduktsignalen meist noch Signale die auf ein aromatisches Imin schliessen lassen. Da es problematisch war den 2-Diethylphosphonat-methyl-benzaldehyd (**41**) in ausreichenden Ausbeuten zu erhalten, wurde letztendlich auf das Brom-methylbenzaldehyd (**38**) zurückgegriffen. Der Phosphonatrest wird in diesem Fall erst im letzten Schritt durch Substitution der Bromfunktion im Porphyrin (**43**) eingeführt.

Brom-methylbenzaldehyd (**38**) wurde in 80 % Ausbeute nach Umsetzung von Brom-methylbenzonitril mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) erhalten^{lxiii}. Der als Zwischenstufe gebildete Imin-Aluminiumkomplex wird durch Zugabe von Salzsäure zum Aldehyd hydrolysiert. Nach der Isolierung von (**38**) erhielt man durch Kochen mit Kaliumthioacetat das Aldehyd (**39**) in Ausbeuten von 95 % ^{lxiv}.

Die Bildung des Dipyrromethans vollzieht sich bei der säurekatalysierten Umsetzung der Aldehydkomponente (**39**) mit einem großen Überschuss an Pyrrol.

Die Synthese wurde nur bis zur Stufe des Dipyrromethans durchgeführt, da dieses nicht stabil war und sich auch unter Schutzgas nach wenigen Tagen zersetzte. Da diese Synthese zum Ende des präparativen Teils der Dissertation durchgeführt wurde, wurde vom Nachkochen der Vorstufen zwecks Durchführung der letzten Stufe aus Zeitmangel abgesehen.

^{lxii} Petruska, M., A., Talham, D. R., Chem. Mater., **1998**, 10, 3672

^{lxiii} Bookser, B. C., Bruice, T. C., J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 4208

^{lxiv} Gryko, D. T., Clausen, C., Lindsay, J. S., J. Org. Chem., **1999**, 64, 8635

