

3 Trialkylporphyrinchinone und ihre Zinkkomplexe

3.1 Einleitung

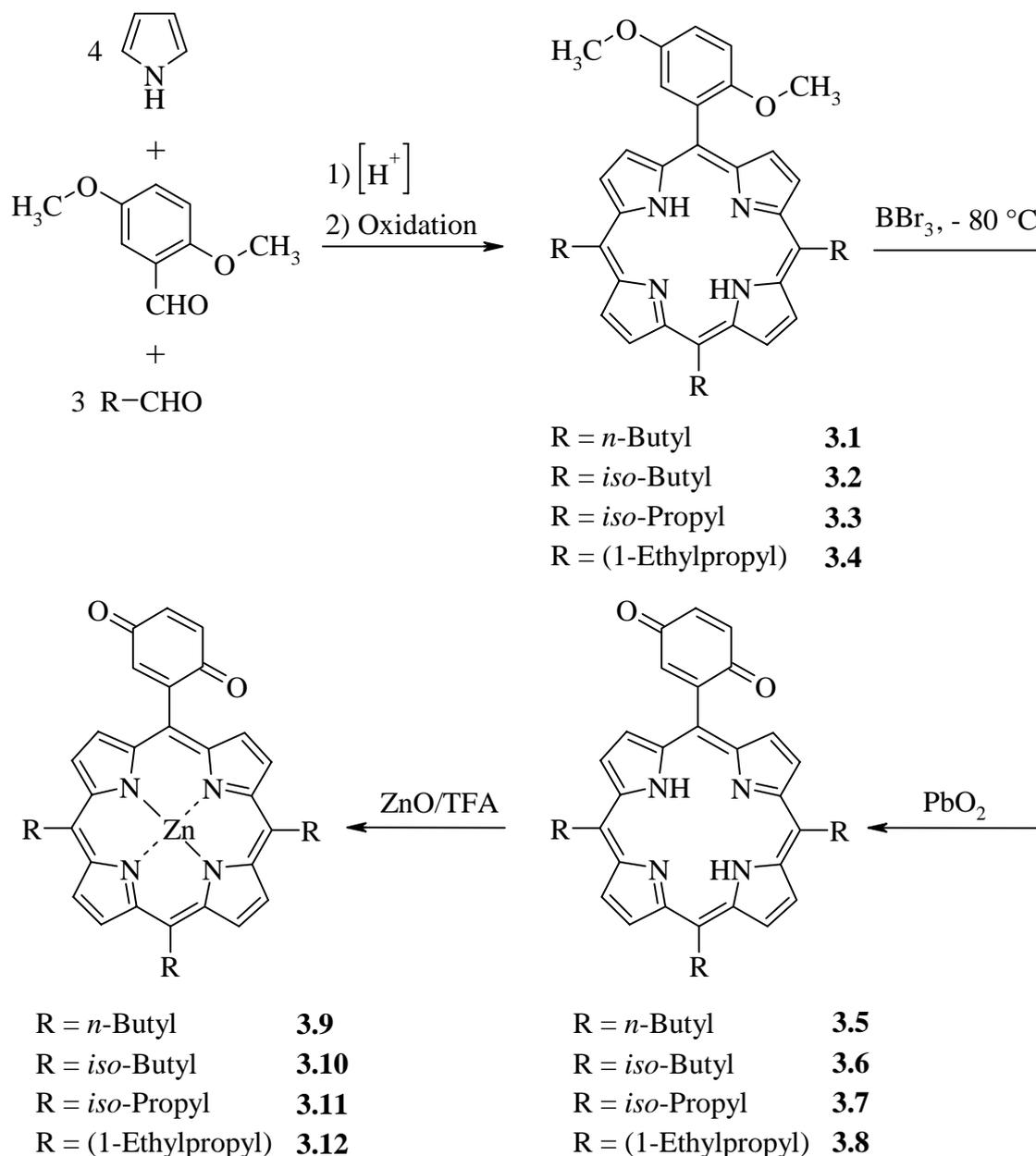
Einer der Grundmechanismen der Photosynthese ist der Elektronentransfer von einem porphyrinähnlichen Elektronendonator auf einen chinoiden Elektronenakzeptor. Die Aufklärung der ersten Kristallstruktur eines bakteriellen Photosynthesereaktionszentrums gab einen Überblick über die räumliche Anordnung der Cofaktoren, die an diesem Prozess beteiligt sind.¹ Dieser Einblick in einen der elementarsten Vorgänge des Lebens zog einen sprunghaften Anstieg der Publikationen auf dem Gebiet der Elektronentransferverbindungen nach sich. Eine Vielzahl an neuen synthetischen Porphyrinchinonsystemen wurde hergestellt, um mit Untersuchungen an diesen biomimetischen Modellverbindungen Antworten auf die vielen ungeklärten oder kontrovers diskutierten Fragen zum Ablauf der Photosynthese zu finden.² Unklar sind beispielsweise die Hintergründe der Aktivierung, Effizienz und Geschwindigkeit des Elektronentransfers in biomimetischen Systemen. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Konformation der Tetrapyrrolysysteme auf den Elektronentransfer bisher nicht in die Untersuchungen mit einbezogen. In den letzten Jahren konnte die Tatsache, dass die Steuerung biologischer Abläufe durch Änderung der räumlichen Struktur der beteiligten Systeme erfolgen kann, immer weiter belegt werden.³ Des Weiteren spielen verbogene Makrozyklen eine bedeutende Rolle bei der Änderung physikochemischer Eigenschaften von porphyrinanalogen Cofaktoren *in vivo*.⁴ Da konformelle Änderungen im Porphyrinring einen signifikanten Einfluss auf die Redoxchemie, die Photophysik und die Photochemie haben, ist davon auszugehen, dass eine Änderung der Konformation auch eine Änderung bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen zur Folge hat.⁵ Bereits 1988 untersuchten Jortner und Mitarbeiter den Einfluss der Konformation des sogenannten „special pairs“ auf die Unidirektionalität des Elektronentransfers entlang des L-Zweiges im Photosynthesereaktionszentrum.⁶ Dieser Erkenntnis zum Trotz basieren alle bisher synthetisierten Modellsysteme auf einfachen, planaren β -Octaalkylporphyrinen oder *meso*-Tetraarylporphyrinen. Für komplexere Systeme finden Phytychlorinderivate Verwendung.⁷ Im Folgenden sollte versucht werden, auf Grundlage der Erkenntnisse über Tetraalkylporphyrine, entsprechend verbogene Porphyrinchinone zu synthetisieren.

3.2 Synthese von Porphyrinchinonen und ihren Zinkkomplexen

Wie bereits im *Kapitel 1* gezeigt werden konnte, lassen sich 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine leicht durch die säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol mit den entsprechenden Aldehyden herstellen. Die synthetisierten Porphyrine weisen eine mit dem sterischen Anspruch der eingesetzten Aldehyde stärker werdende Verbiegung auf. Dies äußert sich in einer signifikanten Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome aus der 4N-Ebene und in einem Herausdrehen der Pyrrolringe aus der aromatischen Ebene.⁸ Bisher ist eine Vielzahl an Verbindungen bekannt, die alle auf einem 5-Benzochinoyl-10,15,20-triarylporphyrinsystem aufbauen.^{4,2b} Bei den durchgeführten Reaktionen sollte untersucht werden, ob sich die bekannten Synthesemethoden auf die entsprechenden Alkylanaloga übertragen lassen oder ob neue Strategien zur Darstellung nichtplanarer Porphyrinchinone entwickelt werden müssen.

Trotz langwieriger und aufwendiger Reinigung der Reaktionsprodukte ist die gemischte säurekatalysierte Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Pyrrol immer noch die Standardmethode zur Darstellung kovalent verknüpfter Porphyrinchinone. Dabei wird entweder die Reaktion nach Adler und Longo⁹ in siedender Propionsäure mit gleichzeitiger Oxidation durch Luft oder die Vorschrift von Lindsey¹⁰ angewendet. Die Wahl der Methode orientiert sich an der Reaktivität der eingesetzten Aldehyde und der entstehenden Porphyrinvorstufen. So wird zur Synthese sterisch ungehinderter Porphyrinchinone die Methode von Adler-Longo¹¹ verwendet. Sterisch anspruchsvolle Porphyrine werden unter Lindsey-Bedingungen dargestellt (*Kapitel 1*). Da erste durchgeführte Reaktionen zur Darstellung von Trialkylporphyrinchinonen nach den von Lindsey vorgeschlagenen Bedingungen nur teilweise zum Erfolg führten, wurde auf die von Ema et. al. modifizierte Kondensation zur Synthese konformell gestörter Tetraalkylporphyrine zurückgegriffen.^{8b} Damit gelang unter Einsatz von Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, Isobutyraldehyd und 2-Ethylbutyraldehyd als Quelle für die *meso*-Alkylsubstituenten die Synthese einer Reihe von 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkylporphyrinen **3.1** - **3.4** (*Schema 3.1*). Die Auswahl der entsprechenden Aldehyde wurde durch die Erfahrungen unserer Arbeitsgruppe mit symmetrischen Tetraalkylporphyrinen bestimmt. Verbindung **3.2** war auch über die Methode nach Adler Longo zugänglich.¹¹ Dabei konnte die Ausbeute zwar verdoppelt werden, aber auch der Reinigungsaufwand erhöhte sich. Hier sollte bei einer weiteren Synthesepanung stets das Verhältnis von Aufwand und Nutzen betrachtet werden. Bei den Porphyrinen mit den sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen (**3.3**) und 1-Ethylpropylgruppen (**3.4**) ließ sich diese Synthesemethode nicht anwenden.

Es ist ebenfalls festzustellen, dass auf Grund der statistischen Produktverteilung die Ausbeute insgesamt gering ist und man neben dem gewünschten 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkylporphyrin auch die entsprechenden Dialkyl-, das Monoalkylderivat und die Tetraalkylporphyrine abtrennen kann.



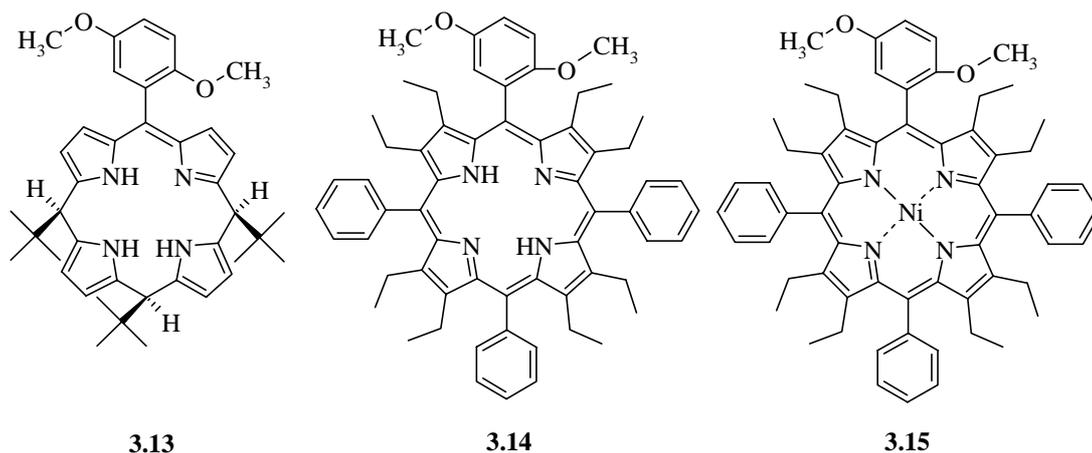
Schema 3.1: Syntheseweg zur Darstellung von 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkylporphyrinen.

Der nächste Syntheseschritt bestand in der Spaltung der Methylethergruppen mit Bortribromid bei $-80\text{ }^\circ C$.¹² Da sich die entstehenden porphyrinsubstituierten Hydrochinone auf Grund ihrer hohen Polarität nur schlecht reinigen lassen, wurden sie *in situ* sofort mit Blei(IV)oxid zu den entsprechenden Porphyrinchinonen **3.5** – **3.8** mit Ausbeuten zwischen 60 – 65 % oxidiert.¹³

Durch Umsetzung der freien Porphyrinbasen mit Zink(II)oxid und Trifluoressigsäure (TFA) nach einer Methode von Dieks¹⁴ konnten die gewünschten Zink(II)komplexe **3.9 - 3.12** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Dabei zeichnen sich sowohl die freien Basen als auch die Zinkkomplexe durch eine relativ hohe Stabilität im Vergleich zu anderen Porphyrinchinonen aus.¹⁵

Von den bisher synthetisierten Porphyrinchinonen weisen nur **3.7** und **3.8** eine leichte Verbiegung des Makrozyklus auf (siehe 3. 3. 1. *Röntgenkristallstrukturuntersuchungen*). Deshalb sollte ein Porphyrinchinon mit *tert*-Butylgruppen als Alkylsubstituenten synthetisiert werden. Das symmetrische, stark gewellte 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin ist leicht über die beschriebenen Standardsynthesen zugänglich (siehe *Kapitel 1*). Deshalb wurden bei der Synthese des entsprechenden Porphyrinchinons auch keine Schwierigkeiten erwartet. Überraschenderweise wurde bei der sauren Kondensation von 2,2-Dimethylpropionaldehyd (Pivalinaldehyd) und 2,5-Dimethoxybenzaldehyd mit Pyrrol kein Porphyrin erhalten, sondern in geringen Ausbeuten ein reduziertes Tetrapyrrolsystem, das in gelben Nadeln auskristallisierte. Erst röntgenkristallografische Untersuchungen zeigten zusammen mit den spektroskopischen Daten, dass es sich hierbei um 5,10,15,22-Tetrahydro-20-(2,5-dimethoxyphenyl)-5,10,15-tri(*tert*-butyl)porphyrin **3.13** handelt (*Schema 3.2*). Trotz der Zugabe von DDQ während der Synthese wurde nur die *meso*-Position mit dem geringsten sterischen Anspruch oxidiert. Das Porphomethen **3.13** wurde anschließend mit verschiedenen Oxidationsmitteln wie z.B. *p*-Chloranil, Brom und Blei(IV)oxid umgesetzt, um so Zugang zum entsprechenden Porphyrin zu erhalten. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde entweder das Porphomethen wieder reisoliert oder eine Zersetzung beobachtet. Auch eine Variation der Synthesebedingungen führte nicht zum gewünschten Erfolg. Im *Kapitel 5* wird die eine genaue Untersuchung der sauren Kondensation von Pivalinaldehyd und aromatischer Aldehyden mit Pyrrol sowie eine Analyse der entstehenden Nebenprodukte beschrieben.

Da sich die Darstellung von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinchinonen mit einem hohen konformellen Anspruch als schwierig erwies und bisher nicht zum Erfolg geführt hatte, wurde das 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin **3.14** (*Schema 3.2*) entsprechend dem bereits angeführten Syntheschema dargestellt. Die Synthese verlief sehr gut und ergab das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 12 %. Die Spaltung der Methylethergruppen erfolgte wiederum bei -80 °C mit Bortribromid. Das nach der Oxidation erhaltene sehr polare Produktgemisch konnte nicht aufgetrennt und somit nicht identifiziert werden.



Schema 3.2: Porphomethen **3.13** und Octaethyltriphenylporphyrinchinonvorstufe **3.14** und entsprechender Nickel(II)komplex **3.15**.

Auch der im Vergleich zur freien Base stabilere Nickel(II)komplex **3.15** ließ sich nicht mit Erfolg zum Chinon umsetzen. Im *Kapitel 4* wird gezeigt, dass es in dem vorliegenden extrem sauren Milieu zu einer Demetallierung kommt. Die erhaltene freie Base geht dann sofort alle beobachteten Nebenreaktionen ein und man erhält wieder ein polares Produktgemisch.

3.3 Strukturanalytische Untersuchungen

Zur Absicherung und Bestätigung der experimentellen Daten wurden verschiedene strukturanalytische Untersuchungen durchgeführt. Damit sollten vor allen Dingen Einblicke in

die auftretenden sterischen Effekte und Substituenteneinflüsse gewonnen werden.

3.3.1 Röntgenkristallstrukturuntersuchungen

Die für röntgenkristallografische Untersuchungen notwendigen Einkristalle konnten nur von den Verbindungen **3.11**, **3.13** und **3.14** erhalten werden. Dabei zeichnet sich die Molekülstruktur von **3.11** durch einige interessante Details aus (*Abb. 3.1*). Der Abstand zwischen Donor (definiert als Mittelpunkt der vier Stickstoffatome des Pyrrolrings) und Akzeptor (definiert als Mittelpunkt des aromatischen Ring des Chinons) beträgt 6,36 Å,

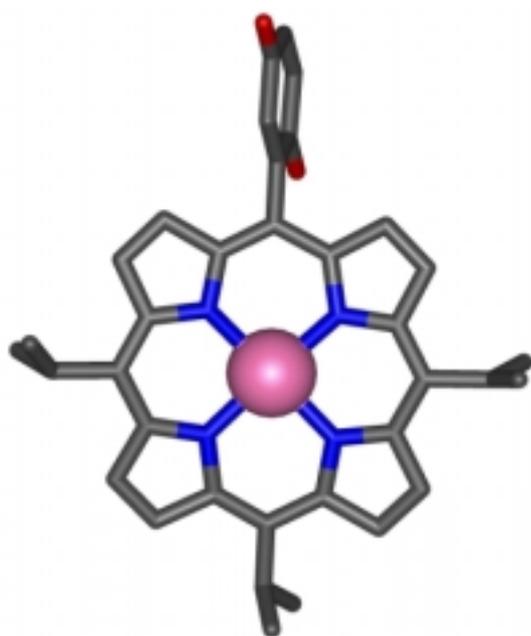


Abb. 3.1: Molekülstruktur von **3.11**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

während der Chinonring einen Diederwinkel von $76,5^\circ$ zur 4N-Ebene des Tetrapyrrolysystems einnimmt. Der gesamte Makrozyklus nimmt dabei eine gewellte Konformation ein. Die durchschnittliche Abweichung der 24 Atome des Tetrapyrrolysystems von der mittleren Ebene der kleinsten Quadrate beträgt $\Delta_{24} = 0,124 \text{ \AA}$, wobei die größte Auslenkung bei den *meso*-Kohlenstoffatomen ($C5 = 0,33 \text{ \AA}$; $C10 = 0,26 \text{ \AA}$; $C15 = 0,22 \text{ \AA}$; $C20 = 0,16 \text{ \AA}$) zu finden ist. Dabei fällt auf, dass die Position mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Chinon die kleinste Auslenkung aufweist. Die Verbiegung des aromatischen Systems ist auch an der Verdrehung der Pyrrolringe zur 4N-Ebene zu erkennen. Die Pyrrole nehmen dabei Winkel von $N21 = 9,0^\circ$; $N22 = 8,4^\circ$; $N23 = 8,2^\circ$ und $N24 = 6,6^\circ$ ein. Die Bindungslänge der Zink-Stickstoffbindung beträgt durchschnittlich $2,044(13) \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur von **3.11** ist durch die Ausbildung eines supramolekularen Systems, bestehend aus polymerartig angeordneten Molekülketten,

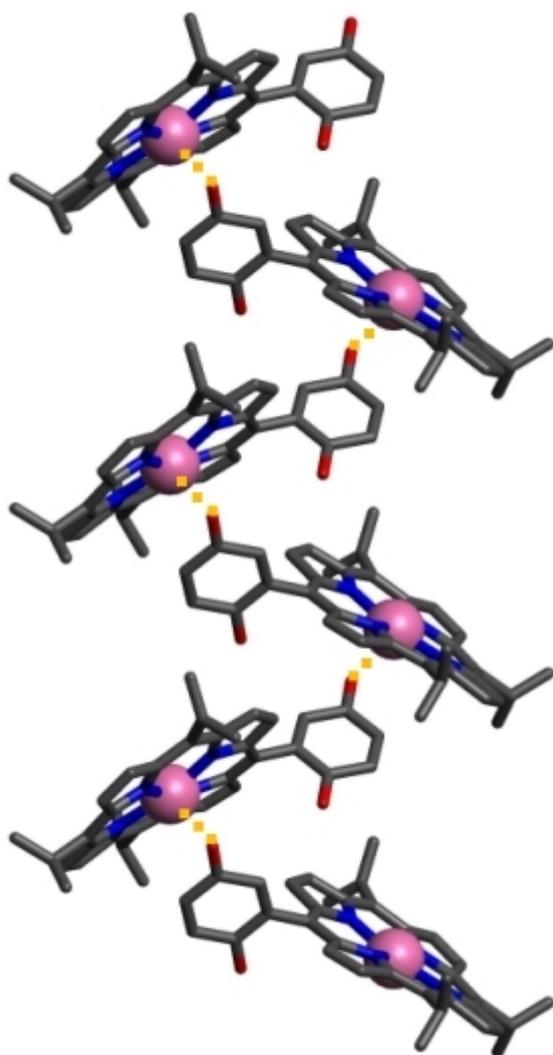


Abb. 3.2: Darstellung eines Ausschnitts von den polymeren Ketten, die in der Kristallstruktur von **3.11** zu beobachten sind.

merartig angeordneten Molekülketten, charakterisiert. Diese Ketten werden durch Koordination eines Sauerstoffatoms des Chinons an ein Zinkzentralatom des nächsten Moleküls ausgebildet. Die Länge der koordinativen Bindung beträgt $2,265(13) \text{ \AA}$ und dadurch wird das pentakoordinierte Zinkatom um $0,17 \text{ \AA}$ aus der 4N-Ebene ausgelenkt. Diese Anordnung führt zu der beobachteten Zick-Zack-Form im Kristall (Abb. 3.2). Die Ausbildung von Kettenstrukturen unter Einbeziehung peripherer Heteroatome und Porphyrinmetallzentren ist literaturbekannt.¹⁶ Mit der vorliegenden Kristallstruktur kann gezeigt werden, wie leicht sich diese Effekte mit all ihren Auswirkungen auf photophysikalische Untersuchungen an Porphyrinchinonen hervorgerufen lassen. So kann man bereits in Mischlösungen aus Chinonen und Metalloporphyrinen eine derartige Koordination beobachten und nachweisen.¹⁷

Die Molekülstruktur von **3.14** konnte ebenfalls durch röntgenstrukturanalytische Methoden bestimmt werden (*Abb. 3.3*). Dabei findet man die für OETPP-Derivate typische gewellte Konformation.

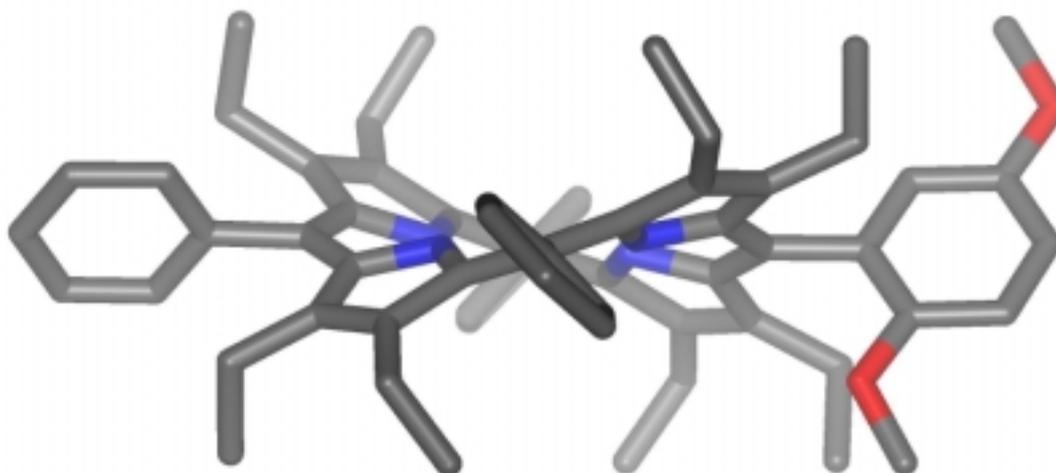


Abb. 3.3: Molekülstruktur von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin **3.14**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Durch das unsymmetrische Substitutionsmuster mit den entsprechenden sterisch anspruchsvollen Substituenten findet man ein asymmetrisches Molekül vor. Damit liegt erstmalig die Kristallstruktur eines chiralen OETPP-Derivates vor. Diese Eigenschaft dodekasubstituierter Porphyrine ist erst seit kurzem bekannt. In der Literatur wird die chirale Erkennung von Aminosäuren mittels asymmetrischer Zink-OETPP-Derivate beschrieben.¹⁸ Dabei wird ein sogenannter „chirality memory effect“ beobachtet, das heißt das chirale Porphyrin, welches in Lösung als Racemat vorliegt, bildet mit einer chiralen entantiomerenreinen Carbonsäure einen Diastereomerenkomplex. Nach Abtrennung der chiralen Carbonsäure mittels Essigsäure bleibt die absolute Konfiguration des Porphyrins erhalten und es wird keine Racemisierung beobachtet. Mögliche Anwendungen dieses Konzepts sind enantioselektive Katalysereaktionen und der Aufbau molekularer Schalter.¹⁸

Wie bereits im Syntheseteil beschrieben, konnte die Struktur von **3.13** erst durch die röntgenkristallografische Untersuchung aufgeklärt werden. Die dabei beobachtete Molekülstruktur weist eine sehr starke Deformation des Makrozyklus auf (*Abb. 3.4*). Die durchschnittliche Abweichung der 24 Atome des Tetrapyrrolysystems beträgt $\Delta_{24} = 0,442 \text{ \AA}$ und die Pyrrolringe sind stark aus dem Ringsystem herausgedreht (N21 = 23,4°; N22 = 47,3°; N23 = 48,7°; N24 = 97,8°).

Der Porphomethencharakter des Makrozyklus kann durch die Dipyrromethenstruktur der N21,N24-Dipyrroleinheit bewiesen werden. Die elf Atome dieses Dipyrromethens sind planar angeordnet und weisen eine Auslenkung von der Grundfläche von nur 0,026 Å auf. Ein bemerkenswertes Detail ist die *syn*-Orientierung der drei *tert*-Butylsubstituenten an den sp^3 -hybridisierten *meso*-Positionen. Dies ist die erste bekannte Kristallstruktur eines Porphomethens als freie Base.

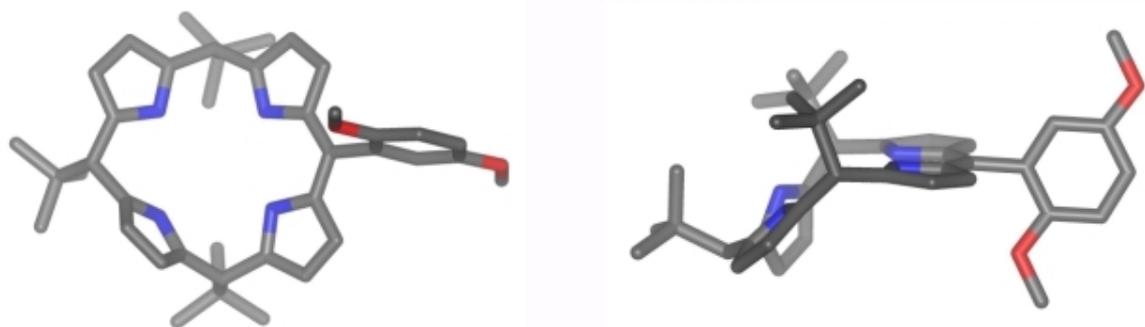
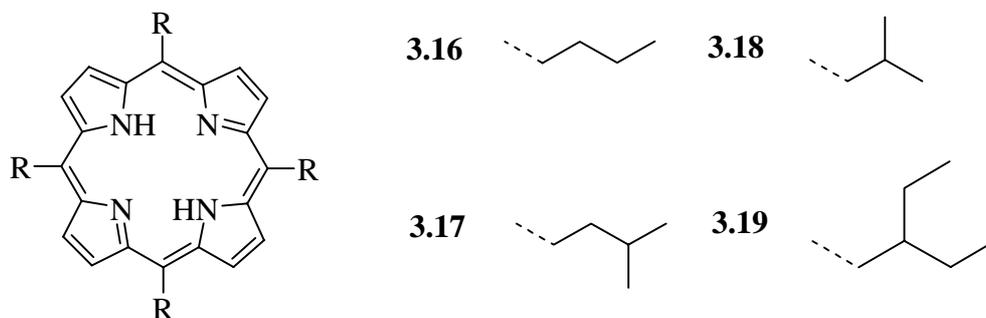


Abb. 3.4: Molekülstruktur von 5,10,15,22-Tetrahydro-20-(2,5-dimethoxyphenyl)-5,10,15-tri(*tert*-butyl)-porphyrin **3.13**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Bislang sind nur zwei Metalloporphomethene durch Oxidation von 5,5,10,10,15,15,20,20-Octaethylporphyrinogen in der Literatur beschrieben worden.¹⁹ Da die Porphomethene Intermediate bei der Porphyrinbiosynthese sind, konnte hier erstmals ein Einblick in die mögliche Struktur eines Vertreters dieser Verbindungsklasse erhalten werden.

3.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Für die Charakterisierung von Porphyrinchinonen spielt die UV/Vis-Spektroskopie eine wichtige Rolle. Daher sind die Daten vieler Verbindungen bereits literaturbekannt.¹⁵ Das Absorptionsspektrum der Porphyrinchinone ist dabei als Summe der elektromagnetischen Eigenschaften von Donor und Akzeptor aufzufassen, wobei eine Wechselwirkung der Chromophore nicht berücksichtigt wird.



Schema 3.3: Freie Basen der für die UV/Vis-Messungen verwendeten 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine.

Da das chinoide System nur im ultravioletten Bereich mit geringer Extinktion absorbiert, sollte sich die Form der Gesamtspektren für die synthetisierten Porphyrinchinone nur unwesentlich von denen der freien Porphyrinbasen unterscheiden (*Schema 3.3*). Durch die Direktverknüpfung von Akzeptor und Donor war eventuell mit einer Verbreiterung der Soretbande und mit einer breiter auslaufenden Q_1 -Bande zu rechnen. Eine stärkere Verzerrung der Tetrapyrrolysysteme äußert sich in einer bathochromen Verschiebung der Soretbande. Im Vergleich mit den freien Basen der entsprechenden Tetraalkylporphyrine sollten sich Substituenteneffekte und Einflüsse des Zentralmetalls an Hand der Lage der Soretbande erkennen lassen (*Tabelle 3.1*).

Tabelle 3.1: Übersicht über die UV/Vis-Daten der freien Porphyrinbasen, der geschützten Porphyrinchinone, der Porphyrinchinone und ihrer Zink(II)komplexe in nm (-log ϵ) in(CH₂Cl₂)

	Chinon	Soret	Q₄	Q₃	Q₂	Q₁
<i>Frei Porphyrinbasen</i>						
H₂(TnBP) 3.16	-	417 (5,66)	520 (4,17)	555 (4,00)	600 (3,60)	659 (3,90)
H₂(TiBP) 3.17	-	417 (5,64)	519 (4,15)	553 (4,04)	598 (3,70)	658 (3,95)
H₂(TiPP) 3.18	-	420 (5,31)	522 (4,04)	557 (3,84)	602 (3,60)	658 (3,60)
H₂(TEtPP) 3.19	-	419 (5,62)	522 (4,15)	555 (4,08)	600 (3,95)	650 (4,00)
<i>5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-trialkylporphyrine</i>						
3.1	-	418 (5,47)	517 (4,02)	552 (3,67)	597 (3,15)	655 (3,61)
3.2	-	418 (5,37)	516 (3,97)	549 (3,47)	593 (3,36)	649 (3,49)
3.3	-	419 (5,38)	519 (3,84)	552 (2,87)	598 (2,70)	656 (2,86)
3.4	-	419 (5,53)	518 (4,15)	552 (3,85)	597 (3,76)	655 (3,84)
<i>5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkylporphyrine</i>						
3.5	248 (4,62)	415 (5,66)	516 (4,32)	547 (3,95)	596 (3,87)	656 (3,81)
3.6	248 (4,45)	416 (5,73)	516 (4,14)	547 (3,72)	597 (3,68)	659 (3,54)
3.7	248 (4,45)	416 (5,73)	516 (4,14)	547 (3,72)	597 (3,68)	659 (3,54)
3.8	248 (4,40)	417 (5,42)	516 (4,06)	555 (3,61)	594 (3,59)	659 (3,46)
<i>{5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkylporphyrinato}zink(II)</i>						
3.9	249 (4,58)	418 (5,69)	-	549 (4,23)	-	-
3.10	250 (4,44)	419 (5,77)	-	550 (4,14)	-	-
3.11	250 (4,44)	419 (5,77)	-	550 (4,14)	-	-
3.12	253 (3,98)	419 (5,28)	-	552 (4,82)	-	-

Dabei zeigt sich, dass die Spektren innerhalb einer Verbindungsklasse sehr ähnlich sind. Auch das Vorhandensein eines geschützten Chinons (2,5-Dimethoxyphenylsubstituent in **3.1** bis **3.4**) wirkt sich nur geringfügig auf die Form der Q-Banden aus (Abb. 3.5). Da der Verbiegungsgrad direkt mit den Absorptionsmaxima korreliert, kann darauf geschlossen werden, dass die synthetisierten Porphyrinchinone, ihre geschützten Vorstufen und die jeweiligen Zink(II)komplexe planar sind oder nur eine schwach gewellte Konformation aufweisen. Der Austausch eines Alkylsubstituenten gegen den 2,5-Dimethoxyphenylrest bewirkt sogar eine Abnahme der konformellen Störung des Gesamtsystems. Dies ist an der leicht hypsochromen Verschiebung der Q-Banden von Verbindung **3.1** – **3.4** im Vergleich mit den freien symmetrischen Porphyrinbasen zu erkennen. Dieser Trend setzt sich durch die Wechselwirkung des chinoiden Systems mit dem Tetrapyrrolmakrozyklus bei den Porphyrinchinonen **3.5** – **3.8** weiter fort und führt bei den Soretbanden zu einen Unterschied von bis zu 2 nm. Bei den Q-Banden beträgt die Abweichung bis zu 4 nm. Die Absorptionsbande des Chinons ist im Vergleich zum *p*-Benzochinon (242 nm) mit durchschnittlich 250 nm bathochrom verschoben. Dies ist durch den starken elektronischen Einfluss des Tetrapyrrolsystems zu erklären.

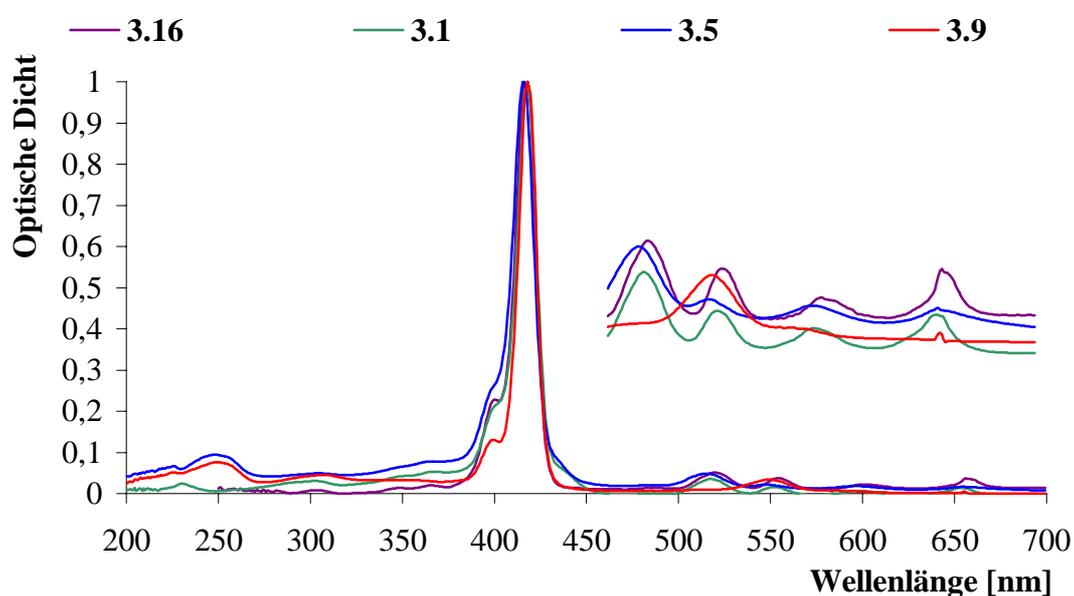


Abb. 3.5: Vergleich der UV/Vis-Spektren von 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)porphyrin **3.16**, der Chinonvorstufe **3.1**, dem Chinon **3.5** und dem entsprechenden Zink(II)komplex **3.9** (normiert auf $A_{\max} = 1$, in CH_2Cl_2).

3.3.3 ¹H-NMR-Spektroskopie

Für die weitere Struktursicherung der Porphyrinchinone wurden die Verbindungen ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Da durch Einführung des Arylsubstituenten die Symmetrie der freien Tetraalkylporphyrinbasen aufgehoben wird und somit die β -Pyrrolprotonen und die verbleibenden Alkylsubstituenten nicht mehr chemisch äquivalent sind, spalten die entsprechenden Signale auf. Im Folgenden werden ausgewählte NMR-Daten miteinander verglichen, um den Einfluss der Substituenten auf das aromatische Ringsystem abschätzen zu können. Da die Veränderungen der Gesamtspektren im Vergleich mit den symmetrischen Tetraalkylporphyrinen nur auf eine Separierung einzelner Signalgruppen beschränkt sind, wird an dieser Stelle auf die veröffentlichten Daten verwiesen.^{8a} Zum Vergleich zwischen einem völlig planaren und einem leicht gewellten System werden in *Tabelle 3.2* die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen mit *n*-Butylsubstituenten denen der Verbindungen mit 1-Ethylpropylsubstituenten gegenübergestellt (siehe *Schema 3.1*).

Tabelle 3.2: Vergleich der ¹H-NMR-Daten von planaren mit leicht gewellten Tetrapyrrolosystemen (in CDCl₃).

	NH	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH		
3.1	-2,61(s)	1,15(q)	1,83(m)	2,51(m)	4,96(m)	-		
3.4	-2,43(s)	0,94(m)	2,85(m)	-	-	4,97(m)		
3.5	-2,63(s)	1,12(q)	1,80(m)	2,47(m)	4,90(m)	-		
3.8	-2,41(s)	0,95(m)	2,83(m)	-	-	4,95(m)		
3.9	-	1,05(t) 1,1(t)	1,7(m) 1,75(m)	2,2(m) 2,36(m)	4,29(m) 4,59(m)	-		
3.12	-	0,94(t)	2,83(m)	-		5,11(m)		
	OCH ₃	OCH ₃	<i>o</i> -Phenyl (1H)	<i>m,p</i> -Phenyl (2H)	β -Pyrrol (2H)	β -Pyrrol (2H)	β -Pyrrol (4H)	
3.1	3,5(s)	3,91(s)	7,58(d)	7,27(m)	8,8(d)	9,3(d)	9,49(q)	
3.4	3,5(s)	3,9(s)	7,56(d)	7,26(m)	8,76(d)	9,46(d)	9,6(q)	
3.5	-	-	7,53(d)	7,26(m)	8,89(d)	9,45(m)		
3.8	-	-	7,50(d)	7,26(m)	8,86(d)	9,62(d)	9,54(q)	
3.9	-	-	7,53(d)	7,27(d)	9,38(d)	8,95(m)		
3.12	-	-	7,49(s)	7,21(d)	8,97(d)	9,74(m)		

Auffällig ist dabei die Aufspaltung der Signale für die β -Pyrrolprotonen, die dem Arylsubstituenten am nächsten sind. Die benachbarten Protonen bilden bei allen untersuchten Verbindungen ein Duplett bei 8,7 – 8,9 ppm aus. Je weiter entfernt sich die Pyrrolprotonen von dieser „Störstelle“ befinden, um so kleiner wird die Kopplung der beobachteten Signale. Bei den jeweiligen Zinkkomplexen **3.5** und **3.12** sind nur noch die Signale der unmittelbar zur Position 5 benachbarten Pyrrolprotonen separiert. Eine Ausnahme stellt die Verbindung **3.9** dar. Hier ist eine Verschiebung eines Signals der β -Pyrrolprotonen in Richtung tiefes Feld auf 9,38 ppm zu beobachten, während die restlichen Signale in Richtung hohes Feld auf 8,95 ppm verschoben werden. Dies ist durch den schwachen, aber doch vorhandenen konformellen Anspruch des Zentralatoms zu erklären. Eventuell kommt es in Lösung auch zur Ausbildung von stapelförmigen Strukturen, die durch die gute Zugänglichkeit des Zinkatoms begünstigt sind. Die dadurch auftretende Verbiegung des Tetrapyrrolsystems hat zur Folge, dass sich die Pyrrolprotonen und die Alkylreste anders zum Ringstrom des aromatischen Systems orientieren und damit eine veränderte magnetische Umgebung besitzen.

3.4 Zusammenfassung

Die Synthese der vorgestellten Verbindungen zeigt, dass sich Donor-Akzeptor-Systeme mit sterisch nicht oder nur wenig anspruchsvollen Alkylsubstituenten nach Modifikation der klassischen Methoden herstellen lassen. Die synthetisierten Porphyrinchinone und ihre Zink(II)komplexe zeichnen sich dabei durch eine relativ hohe Stabilität aus, was sie für photochemische und photophysikalische Untersuchungen geeignet erscheinen lässt.

Alle Verbindungen zeigen eine planare oder leicht gewellte Konformation, die sich durch strukturanalytische Untersuchungen belegen ließ. Die zur Anwendung gekommene gekreuzte Kondensation ist nicht zur Darstellung sterisch anspruchsvoller unsymmetrischer Tetrapyrrolsysteme geeignet. Als schwierig stellte sich vor allem die Synthese unsymmetrischer *tert*-Butylporphyrine heraus, da die Synthese auf der Stufe der Porphomethene endete und sich diese Verbindung auch durch nachträgliche Oxidation nicht in das Porphyrin überführen ließ. Mit der ersten Kristallstruktur dieser Verbindungsklasse ist es aber möglich, Rückschlüsse auf Intermediate bei der Porphyrinbiosynthese zu ziehen. Durch die Synthese von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin und des entsprechenden Nickelkomplexes ist es gelungen, die Vorstufe eines stark verzerrten Porphyrinchinonsystems herzustellen. Eine Spaltung des Methylethers gelang in diesem Zusammenhang indes nicht.²⁰

3.5 Literaturverzeichnis

- ¹ a) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872. b) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature (London)* **1985**, 318, 618. c) M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **1997**, 276, 812.
- ² a) Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, *Isr. J. Chem.* **1992**, 32, 369. b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929. c) D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 105.
- ³ a) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, 82, 105. b) M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, 16, 3. c) J. Fajer, *Chem. Ind. (London)* **1991**, 869.
- ⁴ M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- ⁵ S. Fukuzumi, I. Nakanishi, J.-M. Barbe, R. Guillard, E. V. Caemelbecke, N. Guo, K. M. Kadish, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 964; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1017.
- ⁶ M. Plato, K. Möbius, E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7279.
- ⁷ W. R. Scheidt, Y. L. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 1.
- ⁸ a) M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 99. b) T. Ema, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1879. c) M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 733.
- ⁹ A. D. Adler, F. D. Longo, J. D. Finarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 32, 476.
- ¹⁰ J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
- ¹¹ A. Wiehe, M. O. Senge, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1951.
- ¹² J. L. Kong, P. L. Loach, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 17, 737.
- ¹³ Y. Sakata, S. Nakashima, Y. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8979.
- ¹⁴ H. Dieks, M. O. Senge, B. Kirste, H. Kurreck, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8979.
- ¹⁵ R. P. Evstigneeva, A. A. Gribkov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 1.

- ¹⁶ a) E. B. Fleischer, A. M. Schachter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763. b) A. M. Shachter, E. B. Fleischer, R. C. Haltiwanger, *Chem. Commun.* **1988**, 960. c) M. O. Senge, M. Speck, A. Wiehe, H. Dieks, S. Aguirre, H. Kurreck *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 206.
- ¹⁷ M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldenberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549.
- ¹⁸ a) Y. Furusho, T. Kimura, Y. Mizuno, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5267. b) H. Ogoshi, T. Mizutani, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 81.
- ¹⁹ a) J. Jubb, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2503. b) E. Solari, F. Musso, C. Floriani, A. Chiesi-Vella, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2015.
- ²⁰ S. Runge, M. O. Senge, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1021.