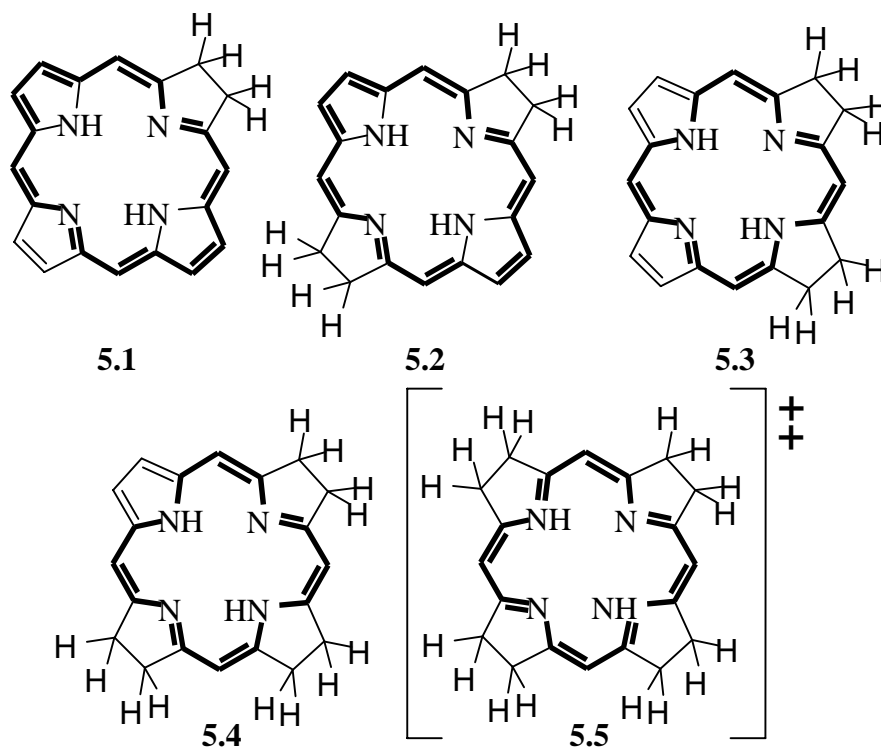


5 Hydroporphyrine

5.1 Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine

5.1.1 Einleitung

Von den in natürlichen Systemen vorkommenden Tetrapyrrolen gehören nur einige zu den Porphyrinen, wie z.B. Häm und Chlorophyll *c*. Den größeren Teil an Verbindungen nehmen die Hydroporphyrine – Porphyrine, die mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom im Makrozyklus besitzen – ein. Hierbei unterscheidet man zwei Klassen. Zur ersten Klasse gehören Substanzen, die über eine Konjugation von neun Doppelbindungen des Makrozyklus verfügen und somit dem klassischen aromatischen 18-Annulensystem zuzuordnen sind. In die andere Kategorie gehören Substanzen ohne diese Konjugation, das heißt hier erfolgt die Aufrechterhaltung der Aromatizität unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Pyrrolstickstoffs. Im Rahmen dieses Kapitels sollen nur die Hydroporphyrine mit einer Konjugation des Ringsystems behandelt werden (*Schema 5.1*).



Schema 5.1: Hydroporphyrine mit einem konjugierten Makrozyklus. Die markierten Bindungen kennzeichnen diese Konjugation, die durch HMO-Rechnungen bestimmt wurden.¹

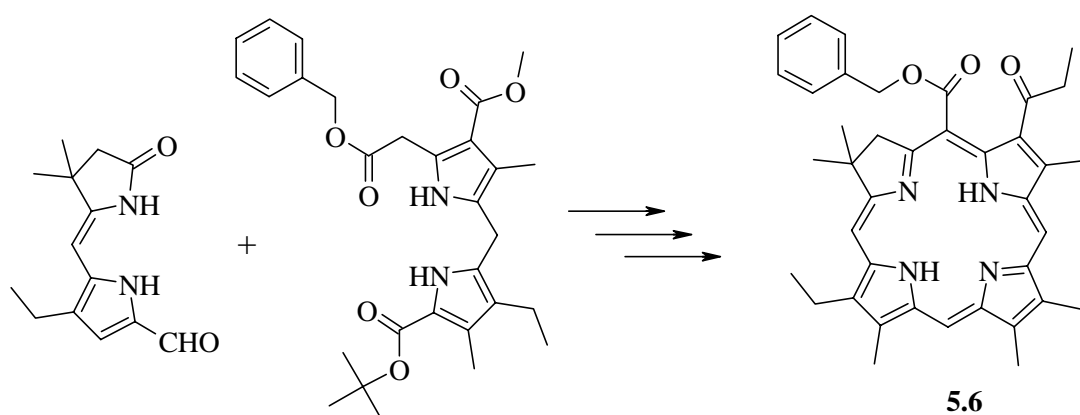
Zu ihnen gehört das Chlorin **5.1**, das Bakteriochlorin **5.2** und Isobakteriochlorin **5.3**, das Hexahydroporphyrin **5.4** und das Corphindikation **5.5**. Dabei kommt den Chlorinen und Bakteriochlorinen die größte Bedeutung zu. Sie sind Grundbausteine in den Photosynthesereaktionszentren und Lichtsammelkomplexen und ermöglichen so erst die Reaktionskaskade, die schließlich in der Energiegewinnung und Wasserspaltung endet. In Hinblick auf den bisher mehrfach erwähnten Einfluss nichtplanarer Tetrapyrrolsysteme auf den Verlauf des Elektronentransfers bei der Photosynthese wurde versucht, eine Anzahl Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine mit zunehmenden Grad der Verzerrung des Makrozyklus zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Molekülstruktur zu analysieren. Dabei sollte untersucht werden, inwieweit sich bekannte Synthesemethoden übertragen lassen und wie stabil die erhaltenen Hydroporphyrine sind.

5. 1. 2 *Synthese von Chlorinen und Bakteriochlorinen*

Für die Synthese von Hydroporphyrinen ist eine Vielzahl von Methoden bekannt. Bei der Synthese von Tetraarylporphyrinen bilden sich beispielsweise die entsprechenden Chlorine als Nebenprodukte² und durch Modifizierung natürlicher Chlorophylle steht eine Vielzahl verschiedener Chlorine zur Verfügung.³ Der folgende Überblick ist auf die Synthese von β -unsubstituierten Tetrapyrrolsystemen beschränkt, da nur diese Porphyrine für die weiteren Betrachtungen relevant sind. Der einfachste Weg zur Darstellung von Hydroporphyrinen ist die Synthese der gewünschten Porphyrine und die anschließende Reduktion von einer oder zwei Doppelbindungen, die nicht am aromatischen 18-Annulensystem beteiligt sind. Diese Verfahrensweise wird auch bei der Biosynthese der Chlorophylle angewendet. Hierbei wird erst der Magnesiumkomplex hergestellt (Protochlorophyllid), der anschließend mittels enzymatischer Photoreduktion zum Chlorophyllid umgewandelt wird.⁴ In der chemischen Synthese kommen einfache Reduktionsmittel zur Anwendung. So führt die Umsetzung von metallischem Natrium in Alkoholen⁵ und die photochemische Reaktion von Diazabicyclooctan (DABCO)⁶ mit Porphyrinen zu den entsprechenden Hydroporphyrinen. Auch der Einsatz der Wolff-Kishner-Reduktion führt zu Bakteriochlorinen.⁷ Harel und Mitarbeiter zeigten, dass auch durch Reaktion von tertiären Aminen mit Porphyrinen auf photochemischem Weg Chlorine und Bakteriochlorine entstehen.⁸ Mittels Reduktion von H₂TPP mit Diimin sind durch Hydrierung der benachbarten Pyrrolringe auch Isobakteriochlorine zugänglich.^{5a}

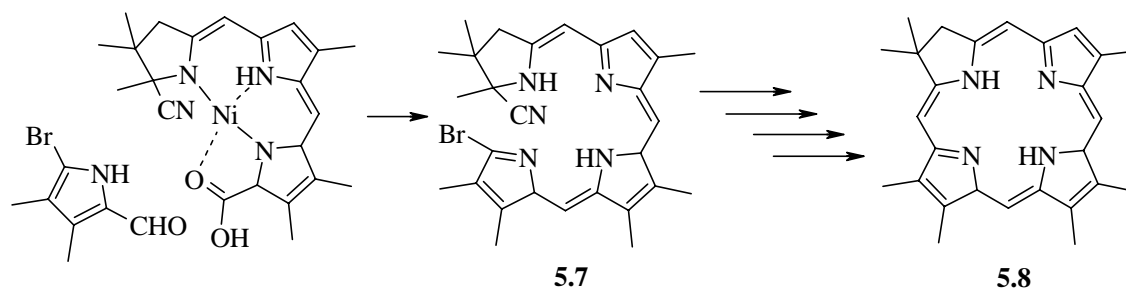
Prinzipiell ist jedes Reduktionsmittel für die Darstellung von Chlorinen geeignet. So führt bereits die Anwesenheit von Iodwasserstoff zur Ausbildung von Chlorinen wie im *Kapitel 4* gezeigt wurde. Eine andere Möglichkeit, zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Porphyrinring zu gelangen, ist der oxidative Angriff an den olefinischen Doppelbindungen. Bereits 1940 erhielt Fischer bei der Umsetzung von Etioporphyrin I mit Osmiumtetroxid (OsO_4) das entsprechende 2,3-Dihydroxychlorin.⁹ Auch der elektrophile Angriff metallorganischer Reagenzien an die unsubstituierte β -Position kann zur Ausbildung von Hydroporphyrinen führen.¹⁰ Der Vorteil liegt hier in der höheren Stabilität der gewonnenen Produkte.

Eine weiterer Zugang zu stabilen Chlorinen und Bakteriochlorinen besteht im schrittweisen Aufbau der gewünschten Makrozyklen. Durch Einsatz eines geminalen 3,3-Dialkylpyrrolidin wird von Beginn der Synthese des Hydroporphyrins an der reduzierte Pyrrolring in das Tetrapyrrolosystem eingeführt. Dadurch kann das entstehende Chlorin nicht mehr zum Porphyrin oxidiert werden, eine Nebenreaktion, die sehr störend ist. So wurde von Battersby et al. über eine 2+2-McDonald-Kondensation das Chlorin **5.6** synthetisiert, das eine Vorstufe für die Synthese des Vitamin B_{12} darstellt (*Schema 5.2*).¹¹



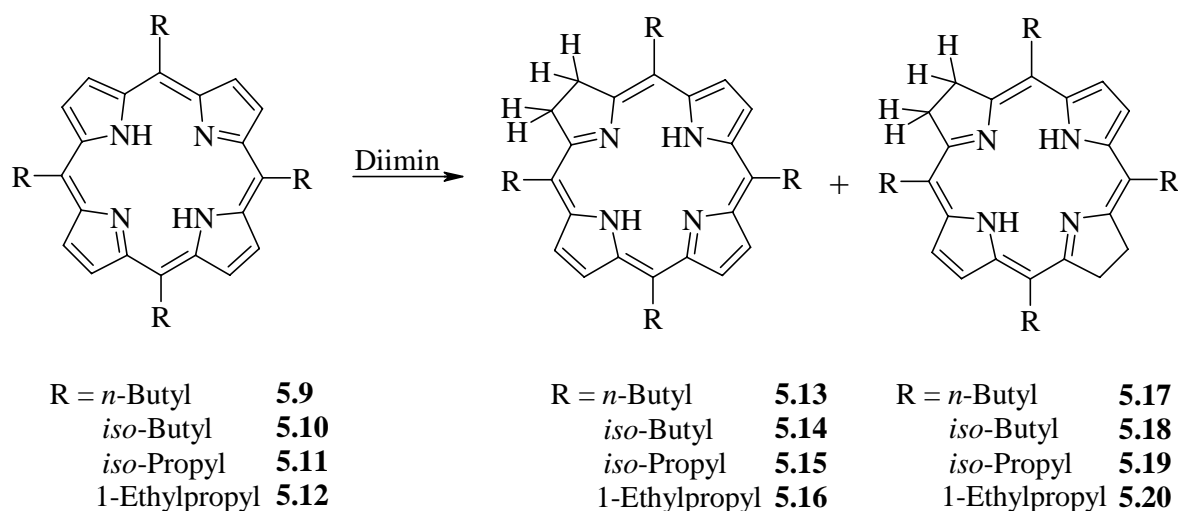
Schema 5.2: Synthese eines unsymmetrischen Chlorins nach Battersby et al.¹¹

Montforts und Mitarbeitern gelang die Synthese β -substituierter Chlorine **5.8** durch eine 4+0-Ringkondensation eines Bilatriens **5.7**, das bereits den dialkylierten Pyrrolidinring enthält und sich durch den Templateffekt eines Nickel(II)atoms leicht zyklisieren lässt (*Schema 5.3*).¹² Die Gesamtausbeute beträgt über die vollständige Synthese jeweils 0,1 - 0,2 %. Dieser Nachteil und die Syntheseführung über 10 – 15 Schritte lassen diese Möglichkeit zum schrittweisen Aufbau des Tetrapyrrolosystems aufwendig erscheinen.



Schema 5.3: Gezielter Aufbau eines Chlorinsystems nach Monforts und Schwartz.¹²

Für die Synthese von Tetraalkylchlorinen und –bakteriochlorinen kam im Rahmen dieser Arbeit die Diiminreduktion zur Anwendung, da bei dieser Methode die höchsten Ausbeuten zu erwarten waren. Nach einer Modifizierung der Synthesevorschrift (siehe *Exp. Teil*) konnten die Verbindungen **5.9** – **5.12** erfolgreich zu den entsprechenden Chlorinen **5.13** – **5.16** und Bakteriochlorinen **5.17** – **5.21** umgesetzt werden (*Schema 5.4*).



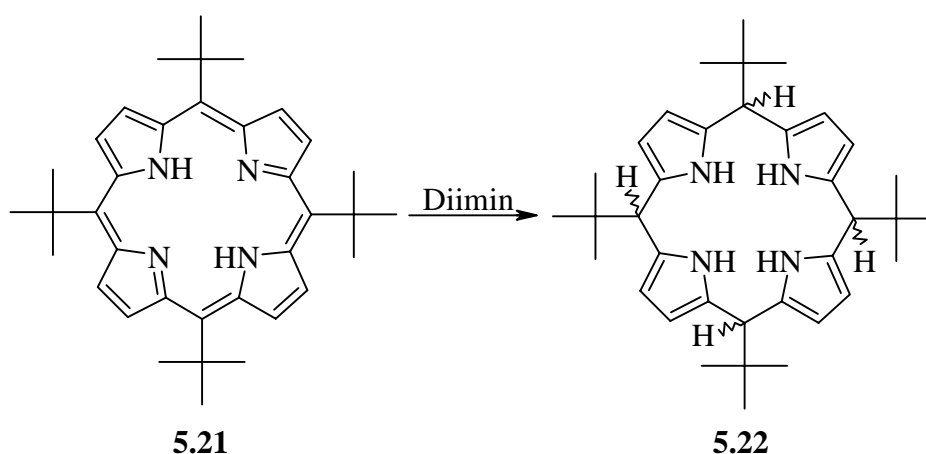
Schema 5.4: Reduktion von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine mittels Diimin zu Chlorinen und Bakteriochlorinen.

In jedem Fall entstanden unter den eingestellten Reaktionsbedingungen Chlorin und Bakteriochlorin parallel im Verhältnis 2 : 1. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Tetraarylporphyrinen^{5a} wurde kein Isobakteriochlorin gefunden. Alle hergestellten Chlorine erwiesen sich als äußerst anfällig für eine Reoxidation zum Porphyrin. Die Verbindung **5.13** und **5.14** waren so instabil, dass sie nur für kurze Zeit unter Argon für eine Analyse zur Verfügung standen. Ein Vergleich der Ausbeuten zeigte, dass die Chlorine mit konformell etwas anspruchsvolleren Substituenten, **5.15** und **5.16**, besser zugänglich waren (*Tabelle 5.1*).

Tabelle 5.1: Vergleich der Ausbeuten von Tetraalkylchlorinen und -bakteriochlorinen.

	5.13	5.14	5.15	5.16
Ausbeute in %	40	40	60	52
	5.17	5.18	5.19	5.20
Ausbeute in %	24	24	28	16

Die Reduktion von 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **5.21** mit Diimin führte zu einem völlig anderen Ergebnis. Bereits kurze Zeit nach Beginn der Reaktion verfärbte sich die Lösung von violett nach braun. Nach der entsprechenden Aufarbeitung konnten farblose Kristalle in 16 % Ausbeute erhalten werden, die sich als vollständig reduziertes Porphyrinogen **5.22** herausstellten (*Schema 5.5*).

**Schema 5.5:** Darstellung eines Tetraalkylporphyrinogens.

Dies zeigt, dass sich stark verzerrte freie Porphyrinbasen auf Grund ihrer Redox Eigenschaften leichter reduzieren lassen als vergleichbare planare Porphyrine. Beim Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen¹³ findet man keine eindeutigen Aussagen dazu. Werden die Redoxpotentiale von planaren und nichtplanaren Porphyrinatonicel(II)komplexen gegenübergestellt (*Tabelle 5.2*), so wird das Oxidationspotential mit zunehmendem Verbiegungsgrad des Tetrapyrrolmakrozyklus kleiner, das heißt nichtplanare Porphyrine lassen sich leichter oxidieren als planare Systeme. Das Reduktionspotential wird entsprechend größer und damit wird es schwerer, nichtplanare Porphyrine zu reduzieren.

Tabelle 5.2: Vergleich der Redoxpotentiale von planaren mit nichtplanaren Porphyrinatonickel(II)-komplexen.

	NiTBuOEP ^{13b}	NiOETPP ^{13a}	NiOEP ^{13b}	NiTBuP ^{13b}	NiTPP ^{13a}
ΔE^a	2,10	2,26	2,29	2,26	2,21
$E_{1/2(ox)}^b$	0,60	0,85	0,92	0,93	1,15
$E_{1/2(red)}^b$	-1,50	-1,41	-1,37	-1,33	-1,16

^a $E_{1/2(ox)} - E_{1/2(red)}$ in Butyronitril.

^b Halbstufenpotentiale in Butyronitril mit 0,1 M Bu₄NClO₄ vs SCE.

Da vergleichende elektrochemische Untersuchungen an verbogenen freien Porphyrinbasen noch nicht durchgeführt wurden, ließ sich die leichte Reduzierbarkeit von **5.21** nicht in die bisherige Tendenz einordnen. Mögliche Gründe sind in der anders gearteten Reaktivität von Tetra(*tert*-butyl)porphyrin zu suchen, auf die im weiteren Verlauf des Kapitels noch eingegangen wird.

5. 1. 3 Analytische Untersuchungen an Tetraalkylchlorinen und -bacteriochlorinen

Zur Struktursicherung der synthetisierten Hydroporphyrine wurden die erforderlichen spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren der hergestellten Verbindungen entsprachen den Erwartungen (*Tabelle 5.3*). Dabei war die bathochrome Verschiebung der Soretbanden von **5.13** und **5.14** auffällig, also der Chlorine, die eine geringe Stabilität aufwiesen. Da die Verschiebung der Soretbande ein Indiz für die Verbiegung des Tetrapyrrolringes ist,¹⁴ ließ sich daraus schließen, dass es sich bei Verbindung **5.13** und **5.14** um verbogene Chlorine handelte, die sich somit sehr leicht wieder reoxidieren ließen.¹⁵

Tabelle 5.3: UV/Vis-Daten der dargestellten Chlorine und Bacteriochlorine in CH₂Cl₂ [nm].

	Soret	Q ₄	Q ₃	Q ₂	Q ₁
5.13	434	530	555	600	654
5.14	432	529	556	593	650
5.15	419	532	562	606	661
5.16	415	534	561	603	659
5.17	369	534	-	-	731
5.18	370	535	-	-	736
5.19	369	541	-	-	746
5.20	371	543	-	-	749

Im Gegensatz dazu haben die Verbindungen **5.15** und **5.16** durch die beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Pyrrolidinring die Möglichkeit, durch die hinzugewonnene konformelle Flexibilität sterischen Spannungen auszuweichen, und sind somit relativ stabil. Verbindung **5.22** weist eine Bande bei 231 nm mit einer Intensität von $-\log \epsilon = 4,66$ auf und besitzt somit nicht das porphyrintypische Bandenmuster. Mit 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)bakteriochlorin (**5.17**) konnte zum ersten Mal eine Kristallstruktur eines *meso*-substituierten Bakteriochlorins als freie Base erhalten werden (Abb. 5.1).¹⁶ Die Struktur wies dabei die für Tetrahydroporphyrine typischen Merkmale

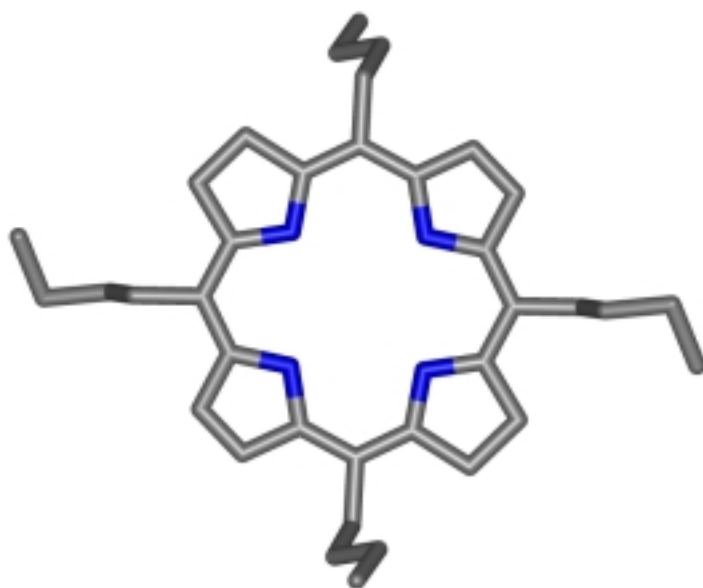


Abb. 5.1: Molekülstruktur von **5.17**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

auf.¹⁷ Die reduzierten C_b-C_b -Pyrrolbindungen waren mit 1,512 Å etwas länger als die noch im aromatischen System eingebundenen Bindungen (1,374 Å). Wider Erwarten war das gesamte Tetrapyrrolsystem völlig planar. Die durchschnittliche Abweichung aller 24 Atome des Tetrapyrrolsystems (Δ_{24}) von der mittleren Ebene der kleinsten Quadrate beträgt 0,018 Å. Die Auslenkung der einzelnen Pyrrolringe war zu vernachlässigen.

Im 1H -NMR-Spektrum war bei allen Chlorinen und Bakteriochlorinen ein Singulett für die Protonen der reduzierten Doppelbindungen zwischen 4 und 5 ppm zu beobachten. Damit haben diese Protonen immer die gleiche chemische und magnetische Umgebung. Ein Einfluss der unterschiedlichen Alkylsubstituenten ist nicht zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigen die Signale für die NH-Protonen eine starke Abhängigkeit von der jeweiligen Konformation und vom jeweiligen Substituenten (Tabelle 5.4). Bei den Tetrapyrrolsystemen mit höherem sterischen Anspruch (**5.15**, **5.16**, **5.19**, **5.20**) weisen die NH-Signale eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Diese Verschiebung macht bei den Chlorinen mehr als 1 ppm und bei den Bakteriochlorinen ca. 0,5 ppm aus.

Tabelle 5.4: Vergleich der NH-Signale und der Signale für die reduzierten Doppelbindungen von Chlorinen und Bakteriochlorinen (in CDCl₃) [ppm].

	Verbindung	NH	CH ₂ -CH ₂
Chlorine	5.13	-1,55	4,48
	5.14	-1,68	4,36
	5.15	-0,32	4,26
	5.16	-0,58	4,45
Bakteriochlorine	5.17	-1,53	4,48
	5.18	-1,21	4,36
	5.19	0,08	4,27
	5.20	-0,26	4,18

Im Vergleich dazu nimmt das Porphyrinogen **5.22** eine Sonderstellung ein. Da das Tetrapyrrolosystem keinen aromatisches Charakter mehr aufweist, ist das ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zum Chlorin **5.17** sehr einfach (*Abb. 5.2*). Wegen der hohen Symmetrie des Moleküls und durch die fehlenden Wechselwirkungen des aromatischen Systems sind nur vier Singulettts zu beobachten. Für die *tert*-Butylgruppen findet man ein Signal bei 0,99 ppm. Die Signale für die Methylenbrücken und die β-Pyrrolprotonen liegen bei 3,5 und 5,9 ppm. Die NH-Protonen liefern dagegen ein Signal bei 7,4 ppm und sind somit mit den Werten von Pyrrol (7,0 ppm)¹⁸ oder Dipyrromethanen (7,8 – 7,9 ppm)¹⁹ vergleichbar.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte fällt eine weitere Besonderheit der hergestellten Verbindungen auf. Im Gegensatz zu den Tetraalkylporphyrinen und –chlorinen, die einen Schmelzpunkt von über 300 °C aufweisen, findet man bei allen dargestellten Bakteriochlorinen einen Schmelzpunkt, der im Bereich von 200 – 250 °C liegt. Diese Schmelzpunkterniedrigung von bis zu 100 °C ist bisher nur bei den Tetraalkylbakteriochlorinen beobachtet worden. Durch die Reduktion zweier Doppelbindungen besitzen die Bakteriochlorine einen größeren aliphatischen Charakter als die freien Base bzw. die Chlorine. Die dadurch kleiner werdenden intermolekularen Wechselwirkungen bewirken die festgestellte Absenkung des Schmelzpunkte der Verbindung.

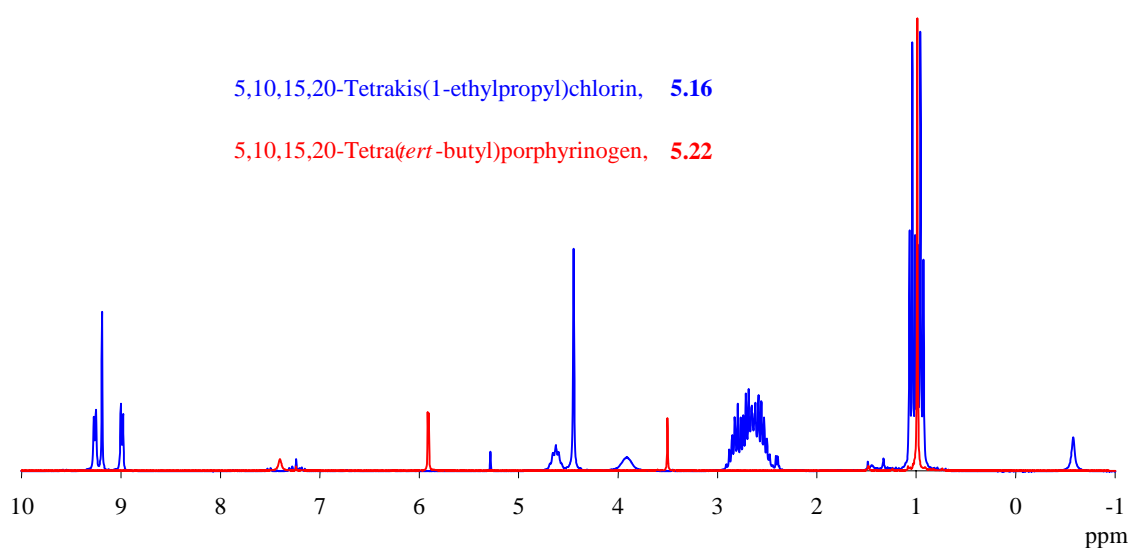


Abb. 5.2: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren eines Chlorins **5.16** und eines Porphyrinogens **5.22** (in CDCl₃).

5. 1. 4 Zusammenfassung

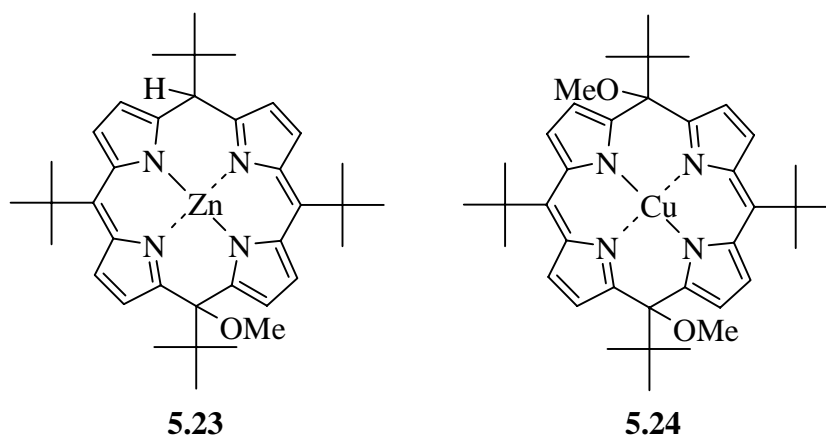
Die synthetisierten Verbindungen sind bisher die ersten 5,10,15,20-Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine. Sie sind leicht durch die Diiminreduktion zugänglich und teilweise stabil. Das 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)bakteriochlorin zeichnet sich dabei durch eine besonders hohe Stabilität aus, welche es für weitere Reaktionen und physikochemische Untersuchungen interessant erscheinen lässt. Durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen dieser Verbindung konnte erstmalig die Molekülstruktur einer freien tetra-*meso*-substituierten Bakteriochlorinbase bestimmt werden. Weiterhin ist es durch vollständige Reduktion des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrins gelungen, das entsprechende stabile Porphyrinogen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Ein Abfangen der Reduktion auf der Stufe der Chlorine oder Bakteriochlorine gelang indes nicht.

Insgesamt zeigen die Versuche, dass Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine mit keinem oder nur geringem sterische Anspruch durch Standardreduktionsmethoden zugänglich sind. Porphyrine mit einem sehr hohen sterischen Anspruch werden dagegen bis zum Porphyrinogen reduziert.

5.2 *tert*-Butylsubstituierte Tetrapyrrolsysteme

5.2.1 Einleitung

Bei allen Untersuchungen über nichtplanare Porphyrine nimmt das 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **5.21** eine besondere Stellung ein. Erst 1994 von Smith und Mitarbeitern synthetisiert,²⁰ wiesen strukturanalytische Untersuchungen die extreme Verbiegung des Makrozyklus nach.²¹ Dies zeigt sich an der großen Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome von 0,899 Å aus der 4N-Ebene und der Drehung der Pyrrolringe von 36° zueinander. Damit schien die *tert*-Butylgruppe am besten geeignet, um durch einen hohen sterischen Anspruch eine ebenso hohe Verbiegung im Tetrapyrrolring zu induzieren. Aber bereits bei der Synthese der freien Base und der Metallkomplexe zeigte sich die ungewöhnlich hohe Reaktivität von **5.21**.^{20,22} So wurden bei der Synthese des Zink(II)- und des Kupfer(II)komplexes nicht die gewünschten Metalloporphyrine, sondern die Metalloporphodimethene **5.23** und **5.24** erhalten (Schema 5.4).

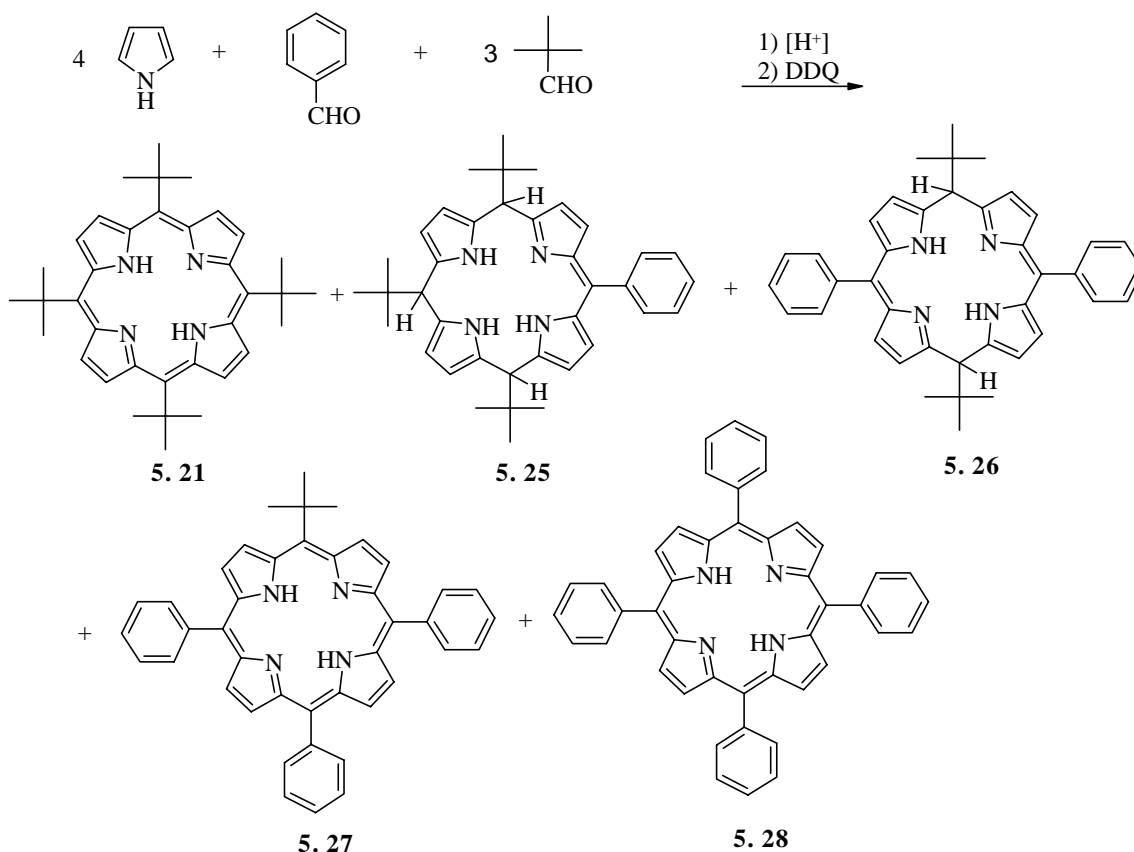


Schema 5.6: Entstandene Nebenprodukte bei der Metallierung von 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin.

Die Sonderstellung des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **5.21** bei den Untersuchungen von nichtplanaren Porphyrinen macht es notwendig, die Ursachen dieser Nebenreaktionen zu untersuchen.

5.2.2 Versuche zur Darstellung von unsymmetrischen *tert*-butylsubstituierten Porphyrinen

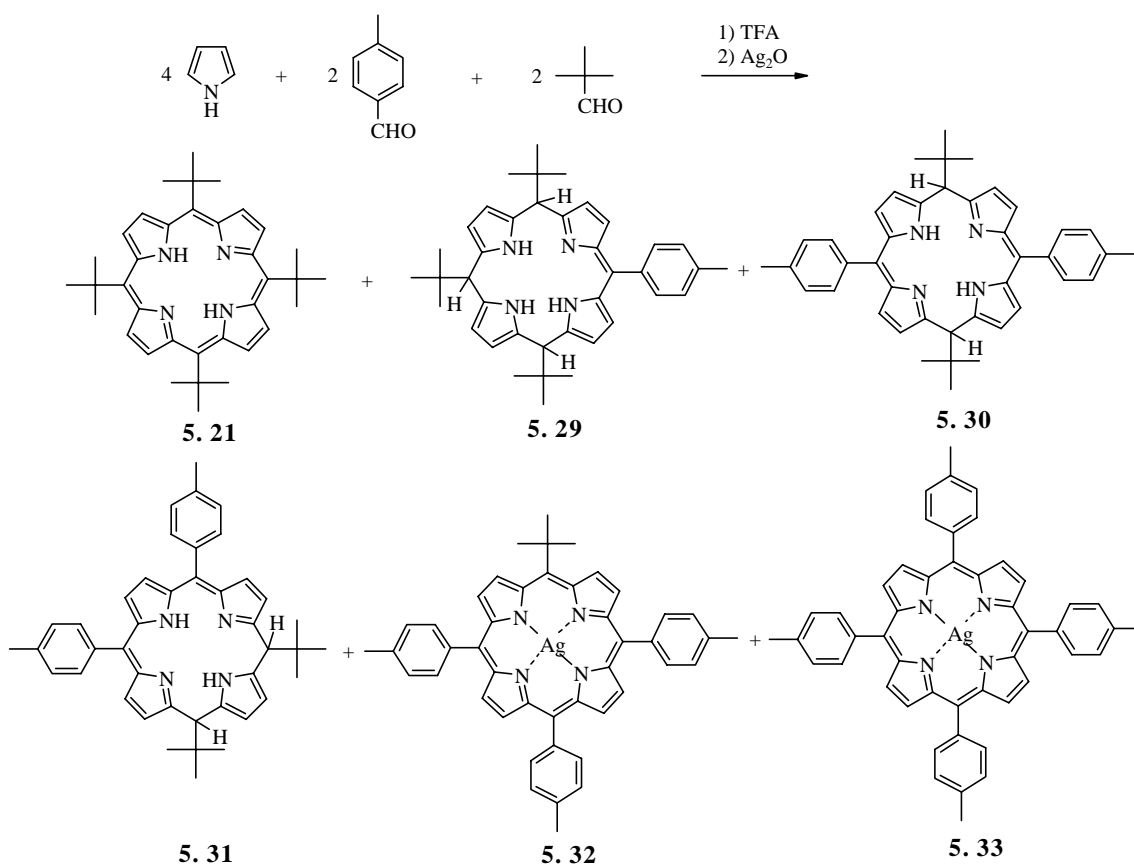
Bereits im *Kapitel 3* wurden die Schwierigkeiten bei der Synthese des Tri(*tert*-butyl)porphyrinchinons angesprochen. Hierbei konnte als einziges Produkt nur ein Porphomethen erhalten werden. Als ebenso problematisch erwies sich das ungewöhnliche Reaktionsverhalten des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **5.21**. Der Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen lag deshalb in der Synthese von unsymmetrisch tetra-*meso*-substituierten *tert*-Butylporphyrinen bzw. in der Minimierung der dabei auftretenden Nebenreaktionen, um Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Da die herzustellenden Porphyrine neben den *tert*-Butylgruppen auch Arylsubstituenten in den *meso*-Positionen besitzen sollten, wurden zuerst Benzaldehyd und Pivalinaldehyd säurekatalytisch mit Pyrrol umgesetzt (*Schema 5.5*). Diese Reaktionen sollten zeigen, ob eine Synthese der entsprechenden Porphyrine über Standardmethoden möglich ist.



Schema 5.7: Kreuzkondensation von Benzaldehyd und Pivalinaldehyd mit Pyrrol.

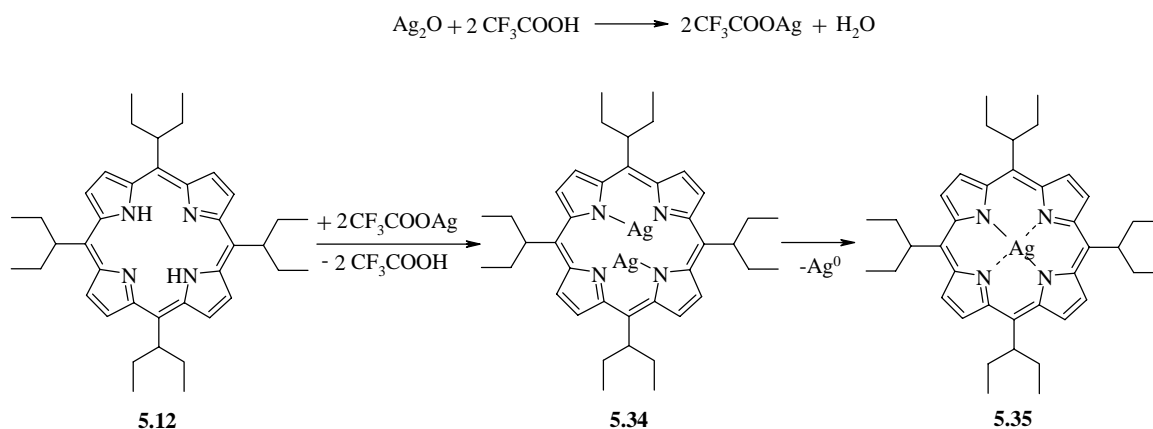
Nach den entsprechenden Standardreinigungsverfahren der Reaktionslösung wurden nicht alle der erwarteten Produkten gefunden, sondern eine Vielzahl von anderen Tetrapyrrolysystemen. Neben den beiden symmetrischen Porphyrinen **5.21** und **5.28** wurde

mit dem 5-*tert*-Butyl-10,15,20-phenylporphyrin **5.27** nur ein unsymmetrisches Porphyrin gebildet. Die Verbindung **5.25** ist ein Porphomethen, wie es bereits bei der Synthese der Trialkylporphyrinchinone (*Kapitel 3*) beobachtet wurde. Mit **5.26** konnte auch erstmals die Entstehung eines Porphodimethens bei einer Pyrrolkondensation nachgewiesen werden. Bei der Durchführung der Reaktion (Lindsey-Bedingungen²³) fiel bei der Oxidation ein starker Bittermandelgeruch auf. Dies deutete darauf hin, dass eine große Menge des eingesetzten Benzaldehyd nicht im gewünschten Maß umgesetzt wurde. Hieraus ließen sich auch die minimalen Ausbeuten von unter einem Prozent erklären. Eine Variation der Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung brachte weder eine höhere Ausbeute noch den Zugang zu anderen unsymmetrischen Porphyrinen. Auch ein Umweg über die entsprechenden Dipyrromethane lieferte kein anderes Produktmuster oder -verteilung. Da sich die Charakterisierung der Produkte aufwendig gestaltete, wurde in folgenden Reaktionen Benzaldehyd gegen Tolylaldehyd ausgetauscht. Durch die zusätzliche Methylgruppe am Phenylring war es einfacher, mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Methoden alle entstandenen Produkte zu identifizieren.



Schema 5.8: Kreuzkondensation von Pyrrol mit Tolylaldehyd und Pivalinaldehyd. Als Oxidationsmittel kommt Silber(I)oxid zum Einsatz.

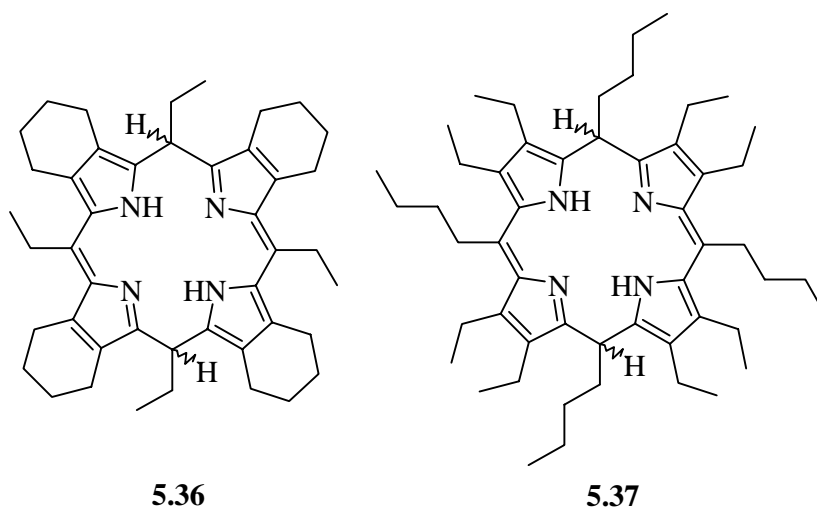
Die unvollständige Umsetzung der eingesetzten Aldehyde bei den durchgeführten Reaktionen und der sich daraus ergebende Überschuss an eingesetztem Oxidationsmittel brachte Schwierigkeiten bei der chromatographischen Aufarbeitung mit sich, da sich unverbrauchtes DDQ nicht vollständig abtrennen ließ. Daher wurde Silber(I)oxid als Oxidationsmittel eingesetzt, um später das entstandene Silber bzw. nicht umgesetztes Oxid leicht durch Filtration abzutrennen. In *Schema 5.8* ist die Kondensation unter diesen Bedingungen dargestellt. Wiederum entsprach das Produktspektrum nicht den Erwartungen. Die Bildung des Porphomethens **5.29** war auch hier wieder zu beobachten, aber neben dem 5,15-Bis(*tert*-butyl)-10,20-diphenylporphodimethen **5.30** war auch das entsprechende Isomer **5.31** zu finden. Neben dem 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin als freier Base wurden auch zwei Silberporphyrine, **5.32** und **5.33**, nachgewiesen. Das Entstehen von Silberporphyrinen in Gegenwart von Silber(I)-oxid war bisher nicht bekannt und erlaubt so einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Die Umsetzung von 5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrin **5.12** mit Silber(I)oxid unter sauren Bedingungen zeigt eine vollständige Bildung des entsprechenden Silber(II)porphyrins **5.35** (*Schema 5.9*).



Schema 5. 9: Darstellung von Silber(II)porphyrinen.

Diese Reaktion verläuft nach demselben Mechanismus, wie er bereits für den Zinkeinbau mittels Zinkoxid und Trifluoressigsäure beschrieben wurde.²⁴ Das während der Synthese entstehende Silber(I)porphyrin **5.34** ist sehr instabil und bildet über eine Disproportionierung das entsprechende Silber(II)porphyrin **5.35**.²⁵ Damit steht eine universell anwendbare Synthesemethode zur Darstellung von Silber(II)porphyrinen zur Verfügung.

Porphodimethene sind im allgemeinen nicht an der Luft stabil und lassen sich bereits durch milde Oxidationsmittel wieder zu den entsprechenden Porphyrinen reoxidieren. Nur konformell gestörte Porphodimethene sind so stabil, dass sie sich spektroskopisch nachweisen lassen und untersucht werden können.²⁶ Um Zugang zu den unsymmetrischen *tert*-butylsubstituierten Porphyrinen zu erhalten, sollten die bisher dargestellten Porphomethene und Porphodimethene mit starken Oxidationsmitteln oxidiert werden. Jedoch führte keine der durchgeführten Oxidationen (DDQ, *p*-Chloranil, Ag₂O, PbO₄, MnO₄, Ce(NH₄)NO₃, Br₂) zum Erfolg. Es ist davon auszugehen, dass Porphodimethene mit sterisch anspruchsvollen Substituenten eine für die Oxidation ungünstige Konformation einnehmen und somit die entsprechenden *meso*-Positionen vom Oxidationsmittel nicht erreicht werden können. Dafür sprechen auch Untersuchungen, die in unserer und anderen Arbeitsgruppen gemacht wurden. So fanden Medforth et al. bei den von ihnen durchgeführten Synthesen ebenfalls ein Porphodimethen **5.36**, das sich nicht zum Porphyrin oxidieren ließ (Schema 5.10).¹⁴ Die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Reaktionen von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin mit lithiumorganischen Reagenzien zeigten, dass solche stark verzerrten Porphyrine prinzipiell zugänglich sind.^{10a} Aber auch hier wurde die Entstehung oxidationsstabiler Porphodimethene beobachtet (z.B. **5.37** in Schema 5.10).



Schema 5.10: Literaturbekannte oxidationsstabile Porphodimethene.

Diese Nichtoxidierbarkeit sterisch anspruchsvoller Porphodimethene lässt sich möglicherweise auf die Konformation des Tetrapyrrolosystems zurückführen. Die Röntgenkristallstrukturuntersuchungen zeigen jeweils eine axiale Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten (*folgende Seiten, Kapitel 3*). Da sich die Porphodimethene **5.30** und **5.31** in dieser Konformation nicht oxidieren lassen, wurde versucht, durch Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) das Tetrapyrrolosystem zu deprotonieren und es somit in eine für die Oxidation vorteilhafte räumliche Struktur zu überführen. Die anschließende Umsetzung mit Silber(I)oxid zeigte aber bei der dünnschichtchromatographische Kontrolle die Bildung einer blauen, sehr polaren Bande. Dies deutete auf offenkettige Tetrapyrrolosysteme hin und damit auf eine oxidative Ringöffnung. Abschließend kann festgestellt werden, dass sich tetra-*meso*-substituierte Porphyrine mit zwei oder drei *tert*-Butylsubstituenten nicht darstellen lassen. Alle Synthesversuche blieben auf der Stufe der Porphomethene und Porphodimethene stehen. Diese Verbindungen sind allerdings außerordentlich stabil und können als Modellsubstanzen für Untersuchungen zum Biosyntheseweg von Tetrapyrrolo dienen.

5. 2. 3 *Strukturaufklärung der entstandenen Porphyrinderivate*

Die Charakterisierung der entstandenen Tetrapyrrolderivate gestaltete sich als schwierig, da zum einen die Verbindungen nur in geringen Mengen zur Verfügung standen und zum anderen die Aufreinigung äußerst aufwendig war. Von den Verbindungen **5.25** und **5.26** konnten geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Dabei zeigt das Porphomethen **5.25** eine räumliche Struktur, die mit der bereits besprochenen Struktur für **3.13**²⁷ vergleichbar ist (*Abb. 5.3*).

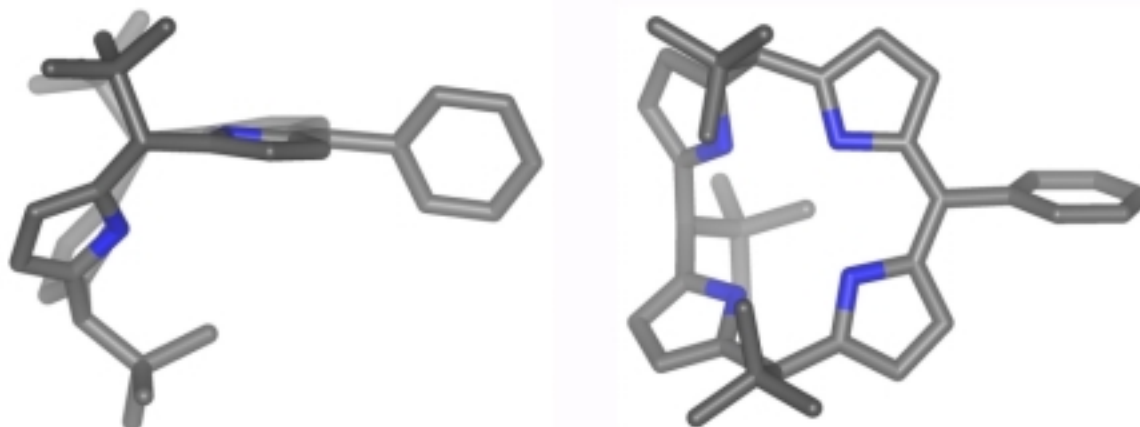


Abb. 5.3: Molekülstruktur von **5.25**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die durchschnittliche Abweichung der 24 Atome des Tetrapyrrolsystems betrug $0,531 \text{ \AA}$ ($0,442 \text{ \AA}$ bei **3.13**). Die Atome der Dipyrrrometheneinheit wiesen eine Auslenkung von $0,0677 \text{ \AA}$ ($0,026 \text{ \AA}$ bei **3.13**) auf. Die Drehung der Pyrrolringe aus dem Makrozyklus fällt mit $N21 = 35,3^\circ$, $N22 = 21,5^\circ$, $N23 = 42,5^\circ$ und $N24 = 45,1^\circ$ bei weitem kleiner aus ($N21 = 23,4^\circ$, $N22 = 47,3^\circ$, $N23 = 48,7^\circ$ und $N24 = 97,8^\circ$ bei **3.13**). Grund dafür ist die unterschiedliche Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten. Sind sie bei **3.13** alle in der *syn*-Orientierung, so findet man sie in der Struktur von **5.25** wechselseitig angeordnet. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Kondensation die Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten nicht fixiert, sondern flexibel ist. Erst beim Ringschluss zum zyklischen Tetrapyrrol kommt es zur der räumlichen Orientierung, die später in der Kristallstruktur zu beobachten ist. Die Struktur des Porphodimethens **5.26** ist charakteristisch für diese Verbindungsklasse²⁸ und weist an den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen einen Bindungswinkel von $108,6^\circ$ auf (Abb. 5.4).

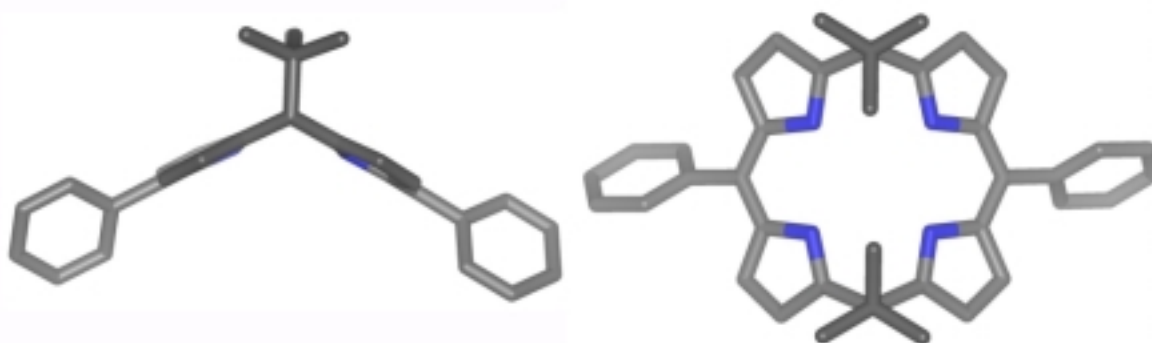


Abb. 5. 4: Kristallstruktur von **5.26**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die beiden Dipyrrrometheneinheiten sind mit einer Abweichung von $0,046 \text{ \AA}$ fast völlig planar. Die *tert*-Butylsubstituenten befinden sich bei dieser Struktur in der *syn*-Orientierung.

Die Struktur des 5-*tert*-Butyl-10,15,20-phenylporphyrins **5.27** wurde mit den Standardanalysenmethoden gesichert und weist keine Besonderheiten auf (*Exp. Teil*).

Die Struktursicherung der Silber(II)porphyrine erwies sich als etwas schwieriger. Durch den paramagnetischen Charakter des Zentralmetalls waren keine einfachen NMR-Messungen möglich. Verwertbare Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nur für **5.33** erhalten werden. Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **5.32** und **5.33** waren für Metalloporphyrine charakteristisch und gaben den ersten Hinweis auf das Entstehen dieser

Produkte bei der durchgeführten Kondensation. Aber erst die massenspektrometrische Analyse erbrachte den Beweis, dass es sich bei dem Zentralatom um Silber handelt. Durch das charakteristische Isotopenmuster von $M+2$ mit einer Intensität von 48 % zum Molekülpeak mit 52 % und der anschließenden hochaufgelösten Massenspektrometrie konnten erste Hinweise auf die Struktur gewonnen werden. Dies galt auch für das 5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}silber(II) **5.35**. Durch die röntgenkristallografische Analyse wurde die Molekülstruktur von **5.33** (Abb. 5.5) bestätigt.

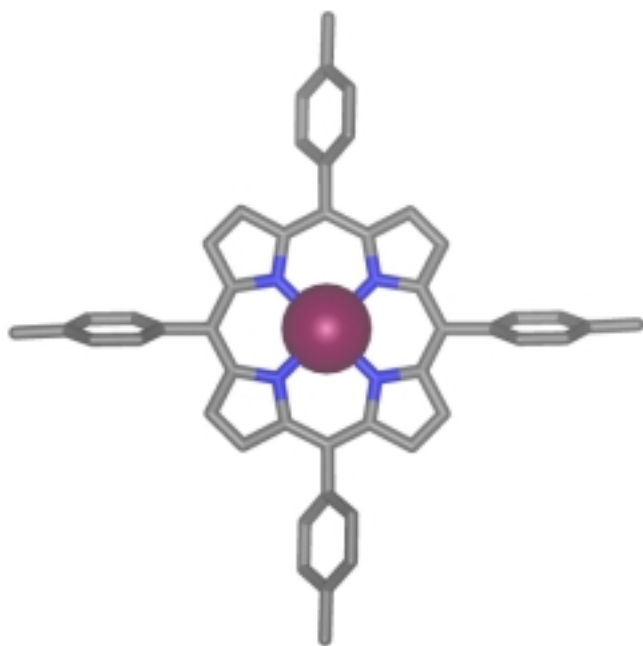


Abb. 5.5: Molekülstruktur von 5,10,15,20-Tetratolylporphyrinato}silber(II) **5.33**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen (vorläufige Ergebnisse).

Der Nachweis des 5,15-Porphodimethens **5.30** erfolgte im Analogieschluss zu den gewonnenen Daten von **5.26** und ist im experimentellen Teil angegeben. Für die Struktursicherung des Isomers **5.31** waren aufwendige NMR-Messungen erforderlich. Erst durch Kombination von $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und entsprechend gekoppelte 2D-Messverfahren war eine genaue Zuordnung aller Signale möglich (Tabelle 5.4, Abbildung 5.6).

Dabei gab es keine signifikanten Unterschiede zur bekannten Struktur des {5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato}silber(II).²⁹ Der Makrozyklus wies mit einer durchschnittlichen Abweichung der 24 Atome des Tetrapyrrolysystems von $\Delta_{24} = 0,03 \text{ \AA}$ und einer Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome aus der 4N-Ebene von $0,0258 \text{ \AA}$ eine planare Konformation auf. Das Zentralmetall baut sich perfekt in die 4N-Ebene ein und liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Silber-Stickstoff-Bindungslänge beträgt $2,086(16) \text{ \AA}$.

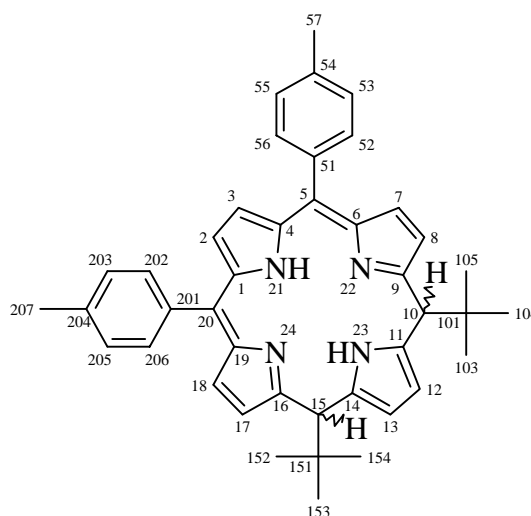


Abb. 5.6: Nummerierung für **5.31** zur Zuordnung der NMR-Signale.

Dadurch konnte die Struktur von **5.31** eindeutig bestimmt werden. Die Entstehung dieses 10,15-Dihydro-10,15-di(*tert*-butyl)-5,20-ditolylporphodimethens wurde erstmalig bei einer säurekatalysierten Kondensation beobachtet und mittels NMR-Messungen nachgewiesen.

Tabelle 5. 5: Eindeutige Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Signale für Verbindung **5.31** (in CDCl_3).

Nr.	Atom	^{13}C	^1H	H, H Kopplung	Nr.	Atom	^{13}C	^1H	H, H- Kopplung
1	$\alpha\text{-C}$	136,94			51	C	134,71		
2	$\beta\text{-C}$	120,75	6,14	d, 2,3 Hz	52	<i>ortho</i> -C	131,34	7,32	d, 6,9 Hz
3	$\beta\text{-C}$	120,75	6,14	d, 2,3 Hz	53	<i>meta</i> -C	128,26	7,22	d, 8,1 Hz
4	$\alpha\text{-C}$	136,94			54	<i>para</i> -C	138,67		
5	<i>meso</i> -C	138,53			55	<i>meta</i> -C	128,26	7,22	d, 8,1 Hz
6	$\alpha\text{-C}$	151,83			56	<i>ortho</i> -C	131,34	7,32	d, 6,9 Hz
7	$\beta\text{-C}$	134,61	6,71	d, 4,4 Hz	57	C	22,65	2,42	
8	$\beta\text{-C}$	130,29	6,4	d, 4,4 Hz	101	<i>tert</i> -C	37,04		
9	$\alpha\text{-C}$	177,3			102	C	28,24	0,89	s
10	<i>meso</i> -C	51,97	3,8	s	103	C	28,24	0,89	s
11	$\alpha\text{-C}$	105,8			104	C	28,24	0,89	s
12	$\beta\text{-C}$	127,08	5,8	d, 2,5 Hz	151	<i>tert</i> -C	37,04		
13	$\beta\text{-C}$	127,08	5,8	d, 2,5 Hz	152	C	28,24	0,89	s
14	$\alpha\text{-C}$	105,08			153	C	28,24	0,89	s
15	<i>meso</i> -C	51,97	3,8	s	154	C	28,24	0,89	s
16	$\alpha\text{-C}$	177,3			201	C	134,71		
17	$\beta\text{-C}$	130,29	6,4	d, 4,4 Hz	202	<i>ortho</i> -C	131,34	7,32	d, 6,9 Hz
18	$\beta\text{-C}$	134,61	6,71	d, 4,4 Hz	203	<i>meta</i> -C	128,26	7,22	d, 8,1 Hz
19	$\alpha\text{-C}$	151,83			204	<i>para</i> -C	138,62		
20	<i>meso</i> -C	138,53			205	<i>meta</i> -C	128,26	7,32	d, 8,1 Hz
21	N		11,2	s	206	<i>ortho</i> -C	131,34	7,22	d, 6,9 Hz
22	N		13,47	s	207	C	22,65	2,42	s

5.2.4 Zusammenfassung

Alle durchgeführten Versuche zeigten, dass es bis jetzt nicht möglich ist, unsymmetrische tetra-*meso*-substituierte Porphyrine mit mehr als einer *tert*-Butylgruppe zu synthetisieren. Grund dafür ist die Nichtoxidierbarkeit der erhaltenen Hydroporphyrine. Die durchgeführten Röntgenkristallstrukturuntersuchungen von Porphomethenen und Porphodimethenen zeigen stets eine axiale Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten zum Tetrapyrrolosystem. Die Vielzahl an Verbindungen zeigte allerdings, dass die erwarteten zyklischen Tetrapyrrole, die sich während einer gemischten Kondensation bilden, isoliert und charakterisiert werden können. Durch Umsetzung von Silber(I)oxid mit freien Porphyrinbasen konnte ausserdem eine einfache und effektive Synthesemethode zur Darstellung von Silber(II)porphyrinen entwickelt werden.

5.3 Literaturverzeichnis

- ¹ M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Rague Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 177.
- ² a) A. D. Adler, F. D. Longo, J. D. Finarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *32*, 475. b) A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 669. c) D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275.
- ³ H. Scheer (Ed), *Chlorophylls*, **1989**, Boca Raton, CRC Press.
- ⁴ G. R. Teakle, W. T. Griffiths *Biochem. J.* **1993**, *296*, 225
- ⁵ a) H. W. Whitlock Jr., R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485. b) U. Eisner, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3461. c) R. Bonnett, I. A. D. Gale, G. F. Stephenson, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1600.
- ⁶ P. Iakovides, D. J. Simpson, K. M. Smith, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 335.
- ⁷ A. N. Sidorov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1966**, *35*, 152.
- ⁸ Y. Harel, J. Manassen, *J. Org. Chem.* **1978**, *100*, 6228.
- ⁹ a) H. Fischer, H. Eckoldt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1940**, *552*, 138. b) A. W. Johnson, D. Oldfield, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4303. c) H. Fischer, H. Pfeffer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, *556*, 131.

- 10 a) W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1107; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156. b) B. Krattinger, H. J. Callot, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7699.
- 11 A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, R. J. Snow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2725. b) A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, R. J. Snow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2733.
- 12 F.-P. Montforts, U. M. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228.
- 13 a) K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3627. b) M. O. Senge, M. W. Renner, W. W. Kalisch, J. Fajer *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 381.
- 14 C. J. Medforth, M.O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859.
- 15 W. W. Kalisch, *Synthese, Modifizierung und Strukturuntersuchungen neuer Tetrapyrrolsysteme mit variabler Konformation als Modellverbindungen natürlicher Pigmentsysteme*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1997.
- 16 M. O. Senge, S. Runge, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1917.
- 17 K. M. Barkigia, D. S. Gottfried, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 2069.
- 18 W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 1351.
- 19 a) C. H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427. b) B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391.
- 20 T. Ema, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1879; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951.
- 21 M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 733.
- 22 M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99.
- 23 J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- 24 a) H. Dieks, M. O. Senge, B. Kirste, H. Kurreck, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8979. b) H. Dieks, *Biomimetische Modellverbindungen für die Photosynthese: Porphyrinchinone mit variabler Akzeptorstärke*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1996.

- ²⁵ J. W. Buchler, C. Dreher, F. M. Künzel, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, 84, 1.
- ²⁶ a) J. W. Buchler, L. Puppe, *Liebigs Ann Chem.* **1970**, 740, 142. b) J. W. Buchler K. Lam Lay, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30C, 385.
- ²⁷ S. Runge, M. O. Senge, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54B, 662.
- ²⁸ A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbas, W. R. Scheidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 305.
- ²⁹ M. K. Safo, W. R. Scheidt, G. P. Gupta, *Inorg Chem.* **1990**, 29, 626.