

9. Experimenteller Teil

9.1 Meßgeräte und Präparationsmethoden

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Digital Instruments Nanoscope IIIa, III oder E durchgeführt. Die Modelle III und IIIa verfügen im Gegensatz zum Modell E auch über den dynamischen Meßmodus. Phasenverschiebungen wurden mit dem Zusatzgerät Extender Box EX-2 (Digital Instruments) aufgezeichnet. Die Phasenverschiebungen wurden zeitgleich mit den Topographiemessungen durchgeführt. Vor Beginn der Messungen wurde der Phasenwinkel des frei schwingenden Cantilevers auf 0° gesetzt. Der Rasterungswinkel betrug in den meisten Fällen 90° . Für Messungen im dynamischen Modus wurden Siliziumspitzen (Nanosensors) mit einer Federkonstanten von 45-60 N/m und einer Resonanzfrequenz zwischen 270 und 350 kHz verwendet. Die Messungen im Kontaktmodus wurden mit Siliziumnitrid-Spitzen (Nanosensors) mit einer Federkonstanten von 0,3-0,7 N/m durchgeführt. Die Auflösung pro Linie betrug in allen Fällen 512 Meßpunkte.

Die Meßbedingungen im einzelnen:

- Polymere Vesikel aus **1** und stabile Micellen aus **2**:

Die Messungen wurden ausschließlich im dynamischen Meßmodus durchgeführt. Um interessante Stellen auf der Probe auszumachen, wurde zunächst eine $10\mu\text{m}$ -Rasterung bei 1,5 Hz durchgeführt. Anschließend wurde der Rasterbereich in Schritten, die die Seitenlänge der Rasterung ungefähr jeweils halbierten, verkleinert. Eine langsame Vorgehensweise war nötig, um das Gerät zu equilibrieren. Rasterungen von unter $1\mu\text{m}$ wurden bei kleineren Geschwindigkeiten durchgeführt (0,5 Hz). Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß außer Verlusten, die auf die Spitzengeometrie zurückzuführen sind, keine weitere Information verlorengelht. Zur Verbesserung des Topographiesignals wurden weiterhin die gains (siehe Kapitel 2.3) erhöht. Zur Korrektur der gemessenen Breiten der Vesikel, die aufgrund der Spitzengeometrie zu groß erscheinen, wurde die in Kapitel 2.4 eingeführte Gleichung verwendet. Um auch bei Rasterungen, die über $1\mu\text{m}$ Seitenlänge aufweisen, zu verhindern, daß die recht hohen micellaren oder vesikulären Strukturen dazu führen, daß der Rückkopplungsmechanismus nicht schnell genug anspringt und so zu Verzerrungen in Scanrichtung führt, wurde in manchen Fällen auch schon bei größeren Rasterungen die Geschwindigkeit herabgesetzt.

- Faseraggregate aus **4, 5, 6, 7** oder **8**

Es wurde zunächst eine 10µm-Rasterung durchgeführt, um interessante Stellen aufzufinden und das Gerät ins Gleichgewicht zu bringen. Anschließend wurde in Schritten, die die Seitenlänge der Rasterung etwa halbierten, die Fläche der Rasterung verkleinert. Die beste Hochauflösung ist erreichbar, wenn viele Faserstränge parallel angeordnet sind wie dies in Abbildung 4-7 der Fall ist. In diesem Fall empfiehlt es sich entlang der Faser zu rastern. Falls die Fasern jedoch einzeln auf der Oberfläche liegen, gelangt man zu höherer Auflösung, wenn man senkrecht zur Faser rastert. Auch für die Faseraggregate – wie für alle nicht-ebenen Strukturen - gilt, daß die beste Auflösung bei sehr langsamer Geschwindigkeit erreicht werden kann. Die Rastergeschwindigkeit betrug in diesen Fällen 0,5 Hz.

- Langmuir-Blodgett Monoschichten

Auch für diese Proben ist eine langsame Steigerung der Vergrößerung sehr wichtig. Falls das Gerät sich noch nicht in einem stabilen Zustand befindet, kann es leicht zu Phaseninversionen kommen, die auf zu hohen Auflagedruck zurückzuführen sind. Neben der Verfälschung der Ergebnisse kann dies auch zur partiellen Zerstörung von Fettsäurefilmen oder -domänen führen. Da Phasenverschiebungen spitzenabhängig sind und sehr sensitiv auf kleine Veränderungen der Meßparameter reagieren, lassen sich keine quantitativen Aussagen machen. Man kann lediglich qualitativ den Kontrast innerhalb eines Bildes diskutieren. Um den bestmöglichen Kontrast zu erhalten, muß die Phase vor der Messung auf 0° abgeglichen werden. Da sich beim Annähern die Phase noch einmal verschiebt, wurden sämtliche Messungen auf folgende Weise durchgeführt: Nach dem ersten Annähern wurde die Spitze noch einmal 5 µm von der Probe entfernt, die Phase noch einmal abgeglichen, und die Spitze erneut angenähert. Auf diese Weise können zwar noch weitere Phasenverschiebungen beim Annähern während der letzten 5µm nicht ausgeschlossen werden (sie finden im Gegenteil mit Sicherheit statt), man kann aber zu reproduzierbaren Ergebnissen gelangen. Ein kleinerer reproduzierbarer Abstand zur Probenoberfläche läßt sich nicht reproduzierbar realisieren, da 5 µm der voreingestellten, geringsten Motorbewegung entspricht. Es wurde, wenn nicht ausdrücklich anders erwünscht, mit dem geringsten Auflagedruck gemessen, bei dem ein stabiles Bild zu erzielen war. Eine entsprechende Kraft-Abstandskurve ist in Abbildung 5-19 oben dargestellt. Eine weitere Diskussion des Auflagedrucks befindet sich in Kapitel 5.1.1.6.. Bei den relativ ebenen Langmuir-Blodgett-Filmen war es nicht nötig, die

Meßgeschwindigkeit bis auf 0,5 Hz herabzusetzen. Für höhere Auflösungen wurden hier Messungen bei 1 Hz durchgeführt.

-Langmuir-Blodgett-Filme des Chinons **10**

Hier handelt es sich um eine flache, sehr regelmäßige Struktur. Um bei Proben dieser Art zu hohen Auflösungen zu kommen, muß man bei sehr hohen Geschwindigkeiten messen. Abbildung 6-8a beispielsweise wurde bei 12,2 Hz aufgenommen. Bei hohen Meßgeschwindigkeiten muß allerdings verstärkt darauf geachtet werden, daß keine Artefakte auftreten. Dies kann dadurch geschehen, daß die gemessenen Strukturen auch bei niedrigen Geschwindigkeiten erkannt werden können (Abbildung 6-8c) oder durch Messungen bei unterschiedlicher Rasterungsrichtung. Die Messung der Proben verlief auf folgende Weise: Langsame Verkleinerung des Rasterungsausschnittes bei 1,5 Hz, Verlangsamung der Geschwindigkeit bei hoher Auflösung und anschließend behutsame Steigerung der Geschwindigkeit bis auf 12,2 Hz. Bei zu schneller Steigerung der Geschwindigkeit verliert das Gerät seine Stabilität. Alternativ hierzu ist es bei flachen, regelmäßigen Proben bei 0 nm Rasterungslänge anzunähern, die Parameter zu optimieren und dann den Meßausschnitt zu vergrößern. Bei dieser Vorgehensweise kann man die genaue Position der Messung nicht bestimmen und muß längere Wartezeiten in Kauf nehmen, bis das Gerät stabil mißt. Vorteil dieser Methode ist allerdings, daß die Wahrscheinlichkeit, die Spitze zu kontaminieren, stark gesenkt wird.

Für Messungen im Force Modulation Modus wurden spezielle Siliziumnitridspitzen (Topometrix) mit einer Federkonstanten von 0,01-0,06 N/m verwendet. Messungen mit dem Pulsed Force Modus wurden mit einem Topometrix Explorer Rasterkraftmikroskop und einem Pulsed Force Zusatzgerät der Firma Witec durchgeführt.

Rasternahfeldmikroskopische (SNOM) Untersuchungen wurden mit einem in der Arbeitsgruppe Marti (Universität Ulm) gebauten Gerät durchgeführt. Die topographischen Messungen wurden mit Hilfe einer piezoelektrischen Scherkraftdetektion erhalten. Für die optischen Messungen wurde die Fluoreszenz der Proben mit einem 488 nm Argonlaser angeregt. Die Ausgangsleistung an der Spitze betrug weniger als 1 nW. Die Fluoreszenz wurde in Transmission (Nikon Plan Fluor 60 x 0.85, 160 mm) mittels einer Photodiode (EG&G Einzelelektronenzählmodul SPCM-200 PQ, Dunkelrate 2/sec), die durch einen Kantenfilter (Schott OG 590 nm) geschützt war, gemessen.

Langmuir-Filme wurden mit einer Lauda FW-2 Filmwaage erhalten. Die Temperaturregulierung erfolgte mit einem Thermostaten RK20 der Firma Lauda. Die filmbildenden Substanzen wurden in Chloroform (das im Falle des Chinons **10** mit kleinen Mengen Dimethylsulfoxid oder Pyridin versetzt war) gelöst und vorsichtig auf der Subphase gespreitet. Die Subphase bestand aus mit einem Millipore System gereinigtem Wasser. Die Einstellung des $\text{pH} = 2,5$ erfolgte mit Salzsäure. Die Aufziehgeschwindigkeit der Filme betrug 1 mm/s.

Transmissionselektronische Messungen (TEM) wurden mit einem Philips CM 12 durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte auf Kupfernetzchen mit 3 mm Durchmesser und 400 Maschen (Typ B 8010 Cu, Balzers Union), die mit einem Kollodium-Film beschichtet waren, der durch eine zusätzliche Kohlenstoffschicht stabilisiert war. Für die Messung des Langmuir-Blodgett-Films aus Chinon **10** wurde der Film durch Ablassen der Subphase auf den am Boden des Troges liegende Kupfernetzchen übertragen.

Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden folgendermaßen durchgeführt: 5 μl Lösung wurden auf ein Kupfernetzchen, das mit einem hydrophilisierten löchrigem Kohlenstofffilm beschichtet war (60s Plasmabehandlung bei 8W mit einer Baltec MED 020 Kleinbeschichtungsanlage), aufgetragen. Überschüssige Flüssigkeit wurde abgeblottet, um eine ultradünne Flüssigkeitsschicht in den Löchern zu bilden. Die Proben wurden sofort in flüssigem Ethan an dessen Schmelzpunkt (89K) eingefroren. Anschließend wurden die Proben unter flüssigem Stickstoff mit einem Gatan Cryo-Halter Modell 626 in ein Philips CM 12 Elektronenmikroskop überführt. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden bei -175°C Probentemperatur durchgeführt. Um die Breite der Schichten der Micellen aus **2** zu ermitteln, wurde eine Fourier-Transformation der Bilder mit Hilfe der Imagic V-Software (Image Science Software GmbH) durchgeführt.

Brewster-Winkel-Mikroskopie wurde mit einem Mikroskop BAM1 (NFT). Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser (10 mW). Das Mikroskop hat eine räumliche Auflösung von etwa 4 μm . Die Aufnahmen wurden mittels einer CCD-Kamera und einem Videorecorder aufgezeichnet.

Oberflächenpräparation: Glimmer (Plano) wurde frisch gespalten. Die Spaltung erfolgt immer entlang der ionischen Schicht, die aus Alumosilikat-Sauerstoffionen und Kaliumkationen besteht, so daß die erhaltene Oberfläche eine negative Ladung aufweist.

Graphit wurde ebenfalls frisch gespalten. Die oberste Schicht läßt sich leicht entfernen, indem man einen Streifen Klebeband aufklebt und wieder abzieht.

Goldoberflächen, die für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen verwendet wurden, wurden entsprechend der in Kapitel 2.7 beschriebenen Prozedur präpariert. Die Goldfilme auf Glimmer (1x1 cm) wurden zuvor bei einem Druck von $1,33 \times 10^{-4}$ Pa aufgedampft. Der Glimmer wurde dabei auf 300°C erhitzt, um eine flachere Bedeckung zu erhalten.

Goldelektroden, die für cyclovoltammetrische Untersuchungen verwendet wurden, wurden auf Glas unter dem gleichen Druck, aber ohne Erwärmung des Glases aufgedampft. Zur besseren Haftung des Goldes wurden die Glasträger zuvor mit einer 2 nm dicken Chromschicht vorbeschichtet. Die Goldträger wurden zur Reinigung 30 s in eine Lösung von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) eingetaucht und anschließend mit Millipore Wasser gespült.

Siliziumoberflächen wurden zur Reinigung 15 Minuten mit einer Mischung aus H_2O_2 (30%):NaOH(3M):Wasser 1:1:9 bei 80°C behandelt und anschließend mit Millipore Wasser gespült.

Indium-Zinn-Oxid (ITO)- Elektroden wurden von der Firma Delta bezogen und ohne Reinigung verwendet.

Cyclovoltammogramme wurden in einer wäßrigen Lösung von KCl (1M) und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1×10^{-3} M) aufgezeichnet. Ein PG 310 Potentiostat (Heka) und ein Drei-Elektroden-System (Pt Gegenelektrode, wäßrige Ag/AgCl (Sensortechnik Meinsberg GmbH) Referenzelektrode und die Proben als Arbeitselektroden) wurden verwendet.

UV/vis-Spektren wurden mit einem LAMBDA 16 Spektrometer (Perkin-Elmer) unter Verwendung von Quarz-Küvetten (Hellma) aufgezeichnet. Für UV/vis-Spektren an Monoschichten auf der Filmwaage oder auf festen Trägern wurde ein Lichtleiter (Perkin-Elmer) verwendet. Falls die Oberfläche nicht selbst reflektierte, wurde ein Aluminium- oder Silberspiegel (Spindler und Hoyer) verwendet.

Fluoreszenzmessungen an Monoschichten wurden mit einer gekühlten CCD-Matrix mit einem Spektrometer (Oriel L.O.T. Instaspec IV) durchgeführt. Die Probe wurde mit einem fünfachsigem Positionierungssystem (Fostec DC 300) orientiert. Die Anregung erfolgte mit einem Argon-Laser (100 mW, 30 μm Punktdurchmesser auf der Probe) bei 488 nm unter einem Einfallswinkel von 45°. Emittiertes Licht wurde senkrecht zur Probenoberfläche gesammelt.

Der Beschuß mit Argonionen wurde mit Hilfe einer Bal-Tec MED 020 Kleinbeschichtungsanlage durchgeführt. Die Anlage wurde evakuiert und mit Argon gelüftet. Anschließend wurden bei 10 mA nominellem Ionenstrom und 400 V Spannung Argonionen erzeugt. Diese Bedingungen wurden für den im Text genannten Zeitraum konstant gehalten.

Kontaktwinkel-Messungen wurden mit einem Goniometer der Fa. Ramé-Hart durchgeführt. Ein an der Kanüle gebildeter Wassertropfen (Millipore) wurde in Kontakt mit der Oberfläche gebracht und anschließend auf ein Volumen von 2 µl vergrößert. Der Winkel zur Oberfläche wurde nach 20 s gemessen (advancing contact angle). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und ohne Möglichkeit, die Luftfeuchtigkeit zu kontrollieren. Die angegebenen Kontaktwinkel entsprechen einer Mittelung von 5 Meßwerten.

Selbstaggregierte Monoschichten (self-assembly): Es wurden meist 10^{-3} M Lösungen der selbstaggregierenden Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff (HPLC-Grade Aldrich) verwendet. Die genauen Bedingungen stehen im Text.

Kernresonanzspektren (NMR) wurden an einem AMX 500, AC 250 oder AC 270 SY Spektrometer (Perkin-Elmer) gemessen. Die Werte der chemischen Verschiebung δ [ppm] beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS). Die verwendeten Abkürzungen für die Signalmultiplizitäten sind im Abkürzungsschlüssel angegeben.

Massenspektroskopische Untersuchungen (MS) erfolgten an den Geräten CF 5 DF, MAT 112S oder MAT 711 (Varian-MAT). Verwendete Ionisierungsarten sind Elektronenstoßionisation (EI) oder Atomstoßionisation (FAB) mit Detektion positiver Ionen.

Infrarot-Spektren (IR) wurden an den Geräten IR 257 und IR 580 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Messungen erfolgten an KBr-Presslingen.

Feinwägungen wurden mit einer 2001 MP2 Digital-Mikrogrammwaage (Sartorius) durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli der Firma Büchi (Modell 510) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien der Firma Merck durchgeführt. Zur Detektion wurde mit UV-Licht bestrahlt (254 nm oder 366 nm im Falle der Porphyrine)

Präparative Säulenchromatographie wurde auf Kieselgel 60 (230-400 mesh) ohne Indikator durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind bei den Synthesevorschriften angegeben.

9.2 Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
C ₁₈ -Thiol	Octadecylthiol
CV	Cyclische Voltammertrie
d	Dublett
D-Glu-8	N-Octyl-D-gluconamid
d.Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EBD	Electron Beam Deposition
EI	Elektronenstoßionisation
<i>et al.</i>	et aliter (und andere)
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment (Atomstoßionisation)
ges.	gesättigt
hom.	homogen
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Hochdrucksäulenchromatographie)
inhom.	inhomogen
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid
konz.	konzentriert

LB	Langmuir-Blodgett
LC	Liquid-Condensed
LE	Liquid-Expanded
Lit.	Literatur
m	Multipllett
m/z	Masse / Ionenladung
MS	Massenspektroskopie
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PTA	Phosphor Tungsten Acid (Phosphorwolframsäure)
q	Quartett
RMS	Root Mean Square (Rauhigkeit)
S	Solid
s	Singulett
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate (Natriumdodecylsulfat)
SNOM	Scanning Near-field Optical Microscope (Rasternahfeldmikroskop)
t	Tripllett
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
vis	visuell

9.3 Synthesen

2,2'-Dithiodibenzoylchlorid **14**

20g 2,2'-Dithiodibenzoesäure (65,3 mmol) wurde mit 100 ml frisch destilliertem Thionylchlorid und 1 ml Dimethylformamid versetzt und 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert und das Rohprodukt wurde in 300 ml abs.

Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde 45 Minuten auf 80°C erwärmt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und die Lösung wurde auf 150 ml eingengt. Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern ohne weitere Aufarbeitung zum nächsten Syntheseschritt eingesetzt. Zur Charakterisierung wurde eine kleine Menge abgezweigt und das Lösungsmittel abgezogen.

$C_{14}H_8Cl_2O_2S_2$ (343,34 g/mol);

Schmelzpunkt: 152°C (Lit.: 151-153°C²⁵⁷, 153°C²⁸⁴)

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7,54 (d, 2H, 3,3'-Phenyl-H); 7,75 (t, 4H, 4,4',5,5'-Phenyl-H); 7,90 (d, 2H, 6,6'-Phenyl-H)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1736 (C=O); 1584,1555 (C=C); 765, 723, 696 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 100°C): m/z = 344 ([M(³⁷Cl)]⁺, 6,4%); 342 ([M(³⁵Cl)]⁺, 8,3%); 307 ([M-Cl]⁺, 7,9%); 203 ([M-(Ph-CO-Cl)]⁺, 3,9%); 171 ([M-(S-Ph-CO-Cl)]⁺, 100%); 136 ([M-(S-Ph-CO-Cl)-Cl]⁺, 45,3%); 108 ([M-(S-Ph-CO-Cl)-COCl]⁺, 50,4%)

2,2'-Dithiobis(N-methylbenzanilid) **15**

Die obige Lösung an Dithiodibenzoylchlorid in Toluol wurde mit Eis gekühlt. 15,2 ml (141,9 mmol) N-Methylanilin in 15 ml Pyridin wurden zugegeben, und die Mischung anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt. Schließlich wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 100 ml 2M Salzsäure zugegeben, mit Wasser gewaschen und mit Molsieb (4 Å) getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

$C_{28}H_{24}N_2O_2S_2$ (484,63 g/mol);

Ausbeute: 30,7 g (97 % d.Th.) weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 131°C (Lit.: 131-133°C²⁵⁷)

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 3,48 (s, 6H, N-CH₃); 6,80-7,58 (m, 18H, Aryl-H);

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1640 (C=O); 1595,1585 (C=C); 749, 698 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 180°C): m/z = 484 ([M]⁺, 3,5%); 348 ([M-(CO-N(CH₃)Ph)]⁺, 4,25%); 242 ([M-(S-Ph-CO-N(CH₃)Ph)]⁺, 100%); 211 ([M-2(CO-N(CH₃)Ph)]⁺, 15,7%); 105 ([N(CH₃)Ph]⁺, 89,4%); 77 (Phenyl⁺, 62,9%)

ortho-Mercapto-N-methylbenzanilid **16**

30,7 g (63,3 mmol) **15** wurden in 420 ml abs. Ethanol gelöst und auf 0°C gekühlt. 4,8 g (127 mmol) Natriumborhydrid wurde in kleinen Mengen über 30 Minuten verteilt zur gerührten Lösung zugegeben. Es wurde für weitere 2 Stunden bei 0°C gerührt und anschließend mit 250 ml 0,5M HCl hydrolysiert. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert. Es wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Diethylethers wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert.

C₁₄H₁₃NOS (243,32 g/mol)

Ausbeute: 21,4 g (69,5 % d.Th.) weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 92°C (Lit.: 92-94°C²⁵⁷, 93°C²⁵⁸)

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 3,50 (s, 3H, N-CH₃); 4,10 (s, 1H, -SH); 6,87-7,28 (m, 9H, Aryl-H);

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2548 (S-H); 1646 (C=O); 1598,1573 (C=C); 764, 692 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 180°C): $m/z = 243$ ($[M]^{+\bullet}$, 18,1%); 211 ($[M-S]^+$, 11,8%); 137 ($[M-(N(CH_3)Ph)]^+$, 38,6%); 107 ($[M-(CO-N(CH_3)Ph)]^+$, 100%); 105 ($[N(CH_3)Ph]^+$, 37,0%); 77 (Phenyl⁺, 29,5%); 65 ($C_5H_5^+$, 8,6%)

ortho-Mercaptobenzaldehyd **17**

1g **16** (4,1 mmol) wurden in 12 ml Tetrahydrofuran vorgelegt, auf -10°C gekühlt und 1,16 g (1,92 ml) Redal[®] ($NaAlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2$) (5,8 mmol), in 10 ml Tetrahydrofuran, tropfenweise während einer Stunde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rühren auftauen gelassen. Überschüssiges Redal[®] wurde mit Eis hydrolysiert. Der sich bildende Niederschlag wurde mit 0,5M Salzsäure aufgelöst. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert, und das Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Aufgrund der Instabilität des Produktes wurde dieses in der Literatur nicht isoliert²⁵⁷, sondern als Lösung aufbewahrt. Versuche, das Produkt zu isolieren, führten nur zu verunreinigtem Produkt, so daß die Ausbeute nicht bestimmt werden konnte.

C_7H_6OS (138,18 g/mol)

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 4,46 (s, 1H, -SH); 6,62-7,38 (m, 4H, Aryl-H); 10,04 (s, 1H, -CHO)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2842, 2756 (Aldehyd C-H); 2544 (S-H); 1724 (C=O); 1587,1549 (C=C); 763, 699 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 180°C): $m/z = 138$ ($[M]^{+\bullet}$, 1,9%); 107 ($[M-(CHO)]^+$, 100%); 106 ($[M-S]^+$, 87,5%); 77 (Phenyl⁺, 30,8%); 65 ($C_5H_5^+$, 9,3%)

5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-nitrophenyl]-porphyrin **20**

25,25 g *meta*-Nitrobenzaldehyd **18** (167,5 mmol) wurden in 500 ml Eisessig gelöst und unter Rückfluß erhitzt. 11,63 ml Pyrrol **19** (167,5 mmol) wurden sehr langsam zugegeben, um eine zu heftige Reaktion zu verhindern. Die Lösung verfärbt sich bei der ersten Zugabe schlagartig schwarz. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung weitere 20 Minuten unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurden 62,5 ml Chloroform zugegeben. Entgegen der Literaturvorschrift¹³⁰ fiel das Produkt nicht aus der Lösung aus. Der entstandene teerartige Niederschlag wurde abgetrennt und extrahiert, um kleine Mengen Porphyrin zu isolieren. Das Extrakt wurde mit dem Überstand vereinigt und eingeeengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (reines Chloroform) von den teerartigen Nebenprodukten getrennt. Die Lösung wurde eingeeengt, und das Produkt durch Übersichtung mit wenig Methanol ausgefällt.

$C_{44}H_{26}N_8O_8$ (794,74 g/mol)

Ausbeute: 2,75 g (2,1 % d.Th.) violette Kristalle

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -2,88 (s, 2H, N-H); 7,99 (t, 4H, 5-Phenyl-H); 8,54 (d, 4H, 6-Phenyl-H); 8,66 (d, 4H, 4-Phenyl-H); 8,76 (s, 8H, β -H); 9,06 (s, 4H, 2-Phenyl-H)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3327 (N-H); 1612, 1574 (C=C, C=N); 1529, 1346 (N=O); 843, 799, 726 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 320°C): m/z = 794 ($[\text{M}]^{+\bullet}$, 100%); 764 ($[\text{M-NO}]^+$, 7,0%); 748 ($[\text{M-NO}_2]^+$, 5,5%); 702 ($[\text{M-2NO}_2]^+$, 2,0%); 609 ($[\text{M-4NO}_2]^+$, 3,3%); 533 ($[\text{M-Ph-4(NO}_2)]^+$, 2,3%); 304 ($[\text{M-4(Ph-NO}_2)]^+$, 4,4%)

UV/vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] : 422 ($\Delta\lambda_{1/2}$ = 19 nm); 514; 549; 589; 646

5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-aminophenyl]-porphyrin **21**

850 mg **20** (1,07 mmol) wurden 30 Minuten in 50 ml konz. Salzsäure (37%) gerührt, dann mit 3,6 mg Zinn(II)chlorid·2H₂O (15,9 mmol) versetzt und rasch auf 80°C erwärmt. Die Mischung wurde für weitere 30 Minuten gerührt, abgekühlt und in 50 ml Wasser gegossen. Es wurde für 5 Stunden auf 4°C gekühlt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in 300 ml Wasser aufgenommen. Unter starkem Rühren wurde so lange Ammoniaklösung (25%) zur roten Lösung zugegeben, bis deren Farbe nach braunrot umschlug und ein Niederschlag erkennbar wurde. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die rotviolette Substanz wurde dann säulenchromatographisch (Chloroform/Methanol 95:5) gereinigt, in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol langsam ausgefällt.

C₄₄H₃₄N₈ (674,71 g/mol)

Ausbeute: 710 mg (98% d.Th.) violette Kristalle

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = -2,99 (s, 2H, Pyrrol-N-H); 5,48 (s, 8H, -NH₂); 7,02 (d, 4H, 2-Phenyl-H); 7,26-7,47 (m, 12H, 4,5,6-Phenyl-H); 8,92 (s, 8H, β-H)

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3449, 3359, 3319 (N-H); 1617, 1599, 1558 (C=C, C=N, N-H); 803, 774, 737 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 350°C): m/z = 674 ([M]⁺, 100%); 582 ([M-Ph-NH₂]⁺, 8,7%)

UV/vis (DMSO): λ_{max} [nm] : 424 (Δλ_{1/2} = 38 nm); 518; 552; 591; 649

5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-ethoxy-thiocarbonyl-sulfanyl-phenyl]-porphyrin **23**

100 mg **21** (0,15 mmol) wurden in 1 ml konz. Salzsäure, die mit 4 ml Wasser verdünnt wurde, gelöst. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt und mit 162 mg Natriumnitrit (2,35 mmol) in 1,2 ml Wasser versetzt. Nach 10 Minuten wurde auf 70°C erwärmt und unter starkem Rühren vorsichtig 23 ml einer gesättigten Kaliumxanthogenat-Lösung zugetropft (Vorsicht: Explosionsgefahr! Zutropfen der Xanthogenat-Lösung ohne vorheriges Erwärmen kann zu Explosionen führen²⁵⁹). Es schied sich eine violette Substanz ab, von der dekantiert wurde. Die Substanz wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Abziehen des getrockneten (Natriumsulfat) Chloroforms wurde säulenchromatographiert (Hexan/Essigester 6:1). Die Lösung wurde eingengt, und das Produkt mit Methanol ausgefällt.

$C_{56}H_{46}N_4O_4S_8$ (1095,48 g/mol)

Ausbeute: 60 mg (37% d.Th.) violette Kristalle

Schmelzpunkt: >300°C

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = -2,88 (s, 2H, Pyrrol-N-H); 1,46 (t, 12H, -CH₃); 4,66 (q, 8H, -CH₂-); 7,85 (t, 4H, 5-Phenyl-H); 7,95 (d, 4H, 6-Phenyl-H); 8,24 (d, 4H, 4-Phenyl-H); 8,42 (s, 4H, 2-Phenyl-H); 8,93 (s, 8H, β -H)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3436, 3314 (N-H); 2917, 2848 (C-H); 1736 (C=O); 1587, 1562 (C=C, C=N); 801, 781, 729 (Phenyl-H)

MS (FAB (+), Xenon, DMSO/*meta*-Nitrobenzylalkohol): m/z = 1095 ($[M]^+$, 2,2%); 1007 ($[M-CS-OEt]^+$, 1,4%); 741 ($[M-4(CS-OEt)]^+$, 2,0%)

UV/vis (DMSO): λ_{max} [nm] : 422 ($\Delta\lambda_{1/2}$ = 16 nm); 516; 550; 590; 648

5,10,15,20-tetrakis-[*meta*-mercaptophenyl]porphyrin **11**

40 mg Lithiumaluminiumhydrid (0,21 mmol) wurden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt, das zuvor mit Argon gespült wurde. 50 mg **23** (0,05 mmol) wurden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und langsam zur Lithiumaluminiumhydridsuspension zugetropft. Dabei ist strengstens auf Sauerstofffreiheit zu achten. Die Farbe der Suspension ändert sich von rot nach grün. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid mit mit Argon gespültem Wasser hydrolysiert und wenig 10%ige mit Argon gesättigte Schwefelsäure zugegeben. Es wurde mit mit Argon gesättigtem Chloroform ausgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet, und das Lösungsmittel einrotiert. Die Belüftung des Rotationsverdampfers muß mit Argon erfolgen, da das Produkt insbesondere im trockenen Zustand sehr oxidationsempfindlich ist. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Chloroform: Methanol 9:1, die Säule muß unter Argon gehalten werden) gereinigt.

$C_{44}H_{30}N_4S_4$ (712,75 g/mol)

Ausbeute: 15 mg (42,7% d.Th.) violette Kristalle

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = -2,87 (s, 2H, Pyrrol-N-H); 3,70 (s, 4H, -SH); 7,58 (m, 8H, 5,6-Phenyl-H); 7,99 (d, 4H, 4-Phenyl-H); 8,13 (s, 4H, 2-Phenyl-H); 8,86 (s, 8H, β -H)

UV/vis (DMSO): λ_{max} [nm] : 423 ($\Delta\lambda_{1/2} = 19$ nm); 518; 552; 589; 646

5,10,15,20-Tetrakis-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12**

0,4 ml Thiophosgen (1,29 mmol) wurden in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. 250 mg **21** (0,37 mmol) wurden in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 1 ml Triethylamin hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wurde 1 Stunde weitergerührt und anschließend 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Lösung wurde Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Hexan:Essigester

6:1) gereinigt. Die Lösung wurde eingengt und das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit Methanol überschichtet und das ausgefällte Produkt abgesaugt.

$C_{48}H_{26}N_8S_4$ (843,03 g/mol)

Ausbeute: 240 mg (76,9 % d.Th.) violette Kristalle

Schmelzpunkt: >300°C

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = -2,95 (s, 2H, N-H); 7,66-7,82 (m, 8H, 5,6-Phenyl-H); 8,08 (s, 4H, 2-Phenyl-H); 8,12 (d, 4H, 4-Phenyl-H); 8,82 (s, 8H, β -H);

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3434, 3405, 3315 (N-H); 2028 (S=C=N); 1592, 1576 (C=C, C=N); 800, 720 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 350°C): m/z = 842 ($[M]^{+\bullet}$, 47,7%); 810 ($[M-S]^+$, 8,1%); 76 ($[Phenyl]^+$, 100%)

UV/vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] : 423 ($\Delta\lambda_{1/2}$ = 19 nm); 517; 552; 592; 647

5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** - Mn(III)-Komplex

300 mg **21** (0,44 mmol) wurden in 30 ml Dimethylformamid gelöst, mit 49 mg Natriumacetat (0,6 mmol) versetzt und auf 150°C erhitzt. Anschließend wurden 356 mg Mangan(II)acetat (1,45 mmol) zugegeben und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird abgekühlt, eingengt und in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. 1 ml Triethylamin wird zugesetzt und die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird fünf Stunde unter Rückfluß erhitzt und über Nacht weitergerührt. Das Produkt wird durch säulenchromatographische Trennung (Chloroform:Methanol 9:1) gereinigt.

$C_{48}H_{24}N_8S_4Mn$ (895,95 g/mol)

Ausbeute: 180 mg (45,7 % d.Th.) grüne Kristalle

Schmelzpunkt: >300°C

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3437, 3417 (N-H); 2097 (S=C=N); 1594, 1574 (C=C, C=N); 790, 782 (Phenyl-H)

MS (EI, 80eV, 350°C): m/z = 895 ($[\text{M}]^{+\bullet}$, 100%); 863 ($[\text{M-S}]^+$, 15,3%); 831 ($[\text{M-2S}]^+$, 6,4%); 800 ($[\text{M-3S}]^+$, 2,4%); 768 ($[\text{M-4S}]^+$, 9,2%); 447 ($[\text{M}]^{2+\bullet}$, 3,5%); 76 ($[\text{Phenyl}]^+$, 11,4%)

UV/vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] : 274, 375, 479 ($\Delta\lambda_{1/2} = 15$ nm); 582; 616