

**Synthese, EPR-spektroskopische Untersuchungen und
quantenmechanische Berechnungen der Radikalanionen
von *meso*-substituierten Porphyrinen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Mario Schuler
aus Hamburg

Hamburg 1998

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Voß

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 24. November 1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis September 1998 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Voß für die ständige Bereitschaft mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beizutragen.

Summary

A series of new 5-mono and 5,15-disubstituted porphyrins were successfully synthesized. Starting with 4-nitrobenzaldehyd, 4-nitrophenylacetaldehyd, and 4-nitrophenylpropionaldehyd the corresponding dipyrromethanes were prepared in excellent yields. Using these dipyrromethanes the symmetrical 5,15-bis(4-nitrobenzyl) and 5,15-bis(4-nitrophenylethyl) substituted porphyrins could be obtained in one step. The mono substituted compounds were also prepared using additionally the phenyl dipyrromethan as starting material.

The cobalt(II), zinc, and iron(III)chloro complexes were obtained from the free base porphyrins using known procedures such as the acetate or dimethylformamide method.

Both, the free base porphyrins and the metal complexes, were investigated electrochemically and by EPR spectroscopy. In most cases the obtained spectra could be simulated by the simfonia software. The EPR spectra of the nitro compounds mainly exhibit the hfs coupling constants of the nitroaryl substituent. Temperature depending EPR spectra of mononitrophenyl substituted porphyrins showed an interesting behaviour, which based on the changing angle between the porphyrin ring system and the nitrophenyl group. This effect was confirmed by quantum chemical calculations.

The EPR spectra of the quinone mono substituted porphyrins only exhibit coupling constants of the three hydrogen atoms of the quinone group.

Density functional theory calculations (B3LYP / 6-31G*) were performed with the gaussian 94 program. The result for the quinone substituted porphyrin and *meso*-tetraphenylporphyrin agree satisfactorily with the experimental values. However, the data for the nitro substituted porphyrins were less accurate. Surprisingly, the data obtained with a force field optimized structure agreed better with the experimental data than the values resulting from a semi-empirically optimized structure.

The calculations for the metal complexes were unsatisfactory, probably as a result of the different basic set (LANL2DZ), which had to be used for the transition metals.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Allgemeines	1
1.2. Zielsetzung	2
2. Synthesewege zur Darstellung von Porphyrinen	4
2.1. Historische Entwicklung	4
2.2. Synthesekonzepte zur Darstellung <i>meso</i> -substituierter Porphyrine	5
3. Synthesen dargestellter Verbindungen	11
3.1. Darstellung der Aldehyde	11
3.1.1. 4-Nitrophenylacetaldehyd.....	11
3.1.2. 4-Nitrophenylpropionaldehyd	13
3.2. Darstellung der Dipyrrrolymethanderivate.....	15
3.3. Porphyrinsynthesen	16
3.3.1 Darstellung der freien Porphyrine	17
3.3.1.1. Darstellung von Porphyrinen des Typs <i>trans</i> -A ₂ B ₂ nach Lindsey	17
3.3.1.2. Darstellung von Porphyrinen des Typs A ₃ B nach Lindsey	19
3.3.1.3. Porphyrinsynthese nach Adler.....	20
3.3.1.4. Porphyrinsynthese durch Funktionsgruppenumwandlung	21
3.3.1.5. Nitrierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin.....	22
3.3.2 Darstellung der Metallkomplexe	23
4. EPR-spektroskopische Untersuchungen	26
4.1. Allgemeines	26
4.2. Elektrochemische Voruntersuchungen.....	27
4.3. EPR-Messungen	29
4.3.1. Simulationsparameter	29
4.3.2. Tetraphenylporphyrine	30
4.3.3. Nitrophenylsubstituierte Porphyrine.....	32
4.3.4. Nitrobenzylsubstituierte Porphyrine	42
4.3.5. Nitrophenylethylsubstituierte Porphyrine	47
4.3.6. Chinonsubstituierte Porphyrine.....	49

4.3.7. Diskussion der Ergebnisse	51
5. Quantenchemische Berechnungen	53
5.1. Allgemeines	53
5.2. Ergebnisse	56
6. Zusammenfassung	64
7. Experimenteller Teil	68
7.1. Allgemeine Hinweise.....	68
7.2. Darstellung der beschriebenen Verbindungen.....	70
7.2.1. Darstellung der Aldehyde	70
7.2.1.1. Synthesewege zur Darstellung von 4-Nitrophenylethanal	70
a) Syntheseweg via Wolff-Umlagerung	70
b) Syntheseweg über die selektive Oxidation von Nitrostyren	72
7.2.1.2. Synthesewege zur Darstellung von 3-(4-Nitrophenyl)propanal.....	75
a) Syntheseweg über den Zimtaldehyd	75
b) Syntheseweg über den Alkohol.....	78
7.2.2. Darstellung der Dipyrrolylmethanderivate.....	80
7.2.3. Darstellung der freien Porphyrine	85
7.2.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der freien Porphyrine ausgehend von den Dipyrrolylmethanderivaten nach Lindsey	85
a) Symmetrisch substituierte Porphyrine	85
b) Asymmetrisch substituierte Porphyrine	89
7.2.3.2. Darstellung freier Porphyrine nach Adler	91
7.2.3.3. Weitere Darstellungen freier Porphyrine durch Funktionsgruppen- umwandlung.....	94
7.2.3.4. Nitrierung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-2 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin	96
7.2.4. Darstellung der Porphyrin-Metall-Komplexe.....	99
7.2.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Kobalt- und Zink- Komplexe.....	99
7.2.4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Eisen(III)-Komplexe	115
8. Literaturverzeichnis.....	118

9. Anhang	124
9.1. Gefahrenabschätzung erstmals hergestellter Verbindungen	124
9.2. Elektrochemische Daten.....	125
9.3. EPR-Spektren.....	126
9.4. Quantenchemische Berechnungen.....	137
9.4.1. Nitrosubstituierte Derivate	137
9.4.1.1. Freie Porphyrine.....	137
9.4.1.2. Kobaltkomplexe	145
9.4.1.3. Zinkkomplexe	146
9.4.2. Tetraphenylporphyrine und chinonsubstituierte Derivate	153

Abkürzungsverzeichnis

Porphyrinabkürzungen:

codppnbn	[5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrinato]Kobalt(II) (15a)
codppnpe	[5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-diphenylporphyrinato]Kobalt(II) (16a)
codppnph	[5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrinato]Kobalt(II) (14a)
cotetpp	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)Kobalt(II) (19a)
cotppchi	[5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]Kobalt(II) (22a)
cotppnbn	[5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]Kobalt(II) (17a)
cotppnpe	[5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]Kobalt(II) (18a)
cotppnph	[5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]Kobalt(II) (23a)
dppnbn	5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (15)
dppnpe	5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-diphenylporphyrin (16)
dppnph	5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (14)
fetetpp	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)eisen(III)chlorid (19c)
fetppchi	[5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]eisen(III)chlorid (22c)
tetpp	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (19)
tpppchi	5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (22)
tppnbn	5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (17)
tppnpe	5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (18)
tppnph	5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (23)
zndppnbn	[5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrinato]zink (15b)
zndppnpe	[5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-diphenylporphyrinato]zink (16b)
zndppnph	[5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrinato]zink (14b)
zntetpp	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)zink (19b)
zntppchi	[5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]zink (22b)
zntppnbn	[5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]zink (17b)
zntppnpe	[5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]zink (18b)
zntppnph	[5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]zink (23b)

Allgemeine Abkürzungen:

B3LYP	Drei-Parameter Hybridaustauschfunktional nach <u>B</u> ecke mit Korrelationsfunktional nach <u>L</u> ee, <u>Y</u> ang und <u>P</u> arr
CDCl ₃	deutertes Chloroform
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz (-spektroskopie)
HMDE	hanging mercury drop electrode
IR	Infrarot (-spektroskopie)
MMFF	merck modelling force field
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernmagnetresonanz (-spektroskopie) (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonanz)
RT	Raumtemperatur
SFF	sybyl force field
THF	Tetrahydrofuran
TPAB	Tetrapropylammoniumbromid
UV-Vis	Spektroskopie im Wellenlängenbereich des sichtbaren und ultravioletten Lichtes (<u>U</u> ltraviolet- <u>V</u> isible)

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

Der Porphyringrundkörper und hiervon abgeleitete Strukturen bilden die sehr interessante Substanzklasse der Porphyrinoide. Hierzu gehören neben den Porphyrinen, Porphyrinogenen, Chlorinen und Corrinen auch synthetisch dargestellte Derivate mit geändertem Ringsystem,^[18, 45, 46, 68, 136] „verdrehten“ Pyrrolringen^[89] und anderen Atomen anstelle von Stickstoff.^[46, 68] Die Zusammenfassung dieser Verbindungen zu den Porphyrinoiden ist auch biogenetisch gerechtfertigt, da die natürlich auftretenden Derivate allesamt aus der gemeinsamen Biosynthesestufe, dem Uroporphyrinogen III, hervorgehen.^[44, 100, 119]

Wichtige Vertreter der in der Natur auftretenden Porphyrinoide sind das Chlorophyll a, ein Chlorin, Vitamin B₁₂, dem eine Corrinstruktur zugrundeliegt und das Häm aus dem Hämoglobin, ein Vertreter der Porphyrine. Alle drei Verbindungen spielen eine zentrale Rolle: Das Chlorophyll a ist der essentielle Bestandteil des Photosynthesevorgangs, Vitamin B₁₂ ist eine Schlüsselverbindung für den menschlichen Körper, und ohne Häm würde der Sauerstofftransport im Blut nicht funktionieren. Von allen Porphyrinoiden ist das Porphyrin generell am einfachsten synthetisch zugänglich. Dies ist sicherlich auf die hohe Symmetrie des Ringsystems zurückzuführen. Aufgebaut aus vier Pyrrolringen, jeweils über eine Methingruppe verbrückt, ergibt sich ein hochkonjugiertes aromatisches System – ein [18]-Annulen.

Gemäß der Nomenklatur^[103] werden die vier Ringe mit A, B, C und D bezeichnet. Zunächst werden die Ringkohlenstoffe, dann die Stickstoffe von 1 bis 24 entsprechend der Abbildung 1 durchnummeriert. Reste an den Methinkohlenstoffatomen werden auch als *meso*-Substituenten bezeichnet, während die übrigen acht Ringpositionen mit β bezeichnet werden.

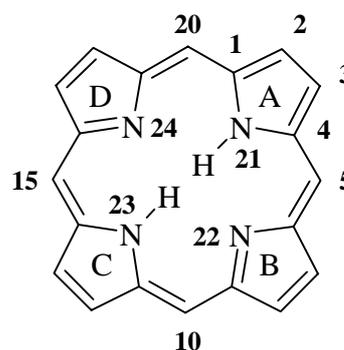


Abb. 1: Nomenklatur des Porphyrins.

Porphyrine bilden den Kern der verschiedenen Schwerpunkte auf dem Forschungsgebiet der Porphyrinoide. Dazu gehören aus chemischer Sicht die Themen Komplexchemie,^[45] Aromatizität,^[34] UV-

Vis- / NIR-Sensoren,^[45] Autoxidationskatalyse^[21, 94, 99, 101] und Lichtumwandlung,^[39, 54, 56, 64, 67, 69, 76, 102] während aus medizinischer Sicht die Themen Cytochrom-Oxidase-Modelle,^[71] Phototoxizität,^[109] Diagnose von Porphyrinen,^[10] Virenzerstörung^[45] und Tumorthherapie^[10, 12, 14, 70, 109] im Vordergrund stehen.

Allem zugrunde liegt das ausgedehnte π -Elektronensystem des Porphyrins, welches in dieser Arbeit untersucht werden soll.

1.2. Zielsetzung

In Anlehnung an das Photosynthesesystem, bei dem ein Elektron über mehrere Akzeptoren hinweg letztendlich auf ein Chinon übertragen wird, sollen Porphyrine mit Akzeptorliganden untersucht werden. Hierbei bietet sich die EPR-Spektroskopie als geeignetes Mittel an, die elektronischen Verhältnisse eines solchen Systems aufzudecken, insbesondere wenn paramagnetische Spezies beim Elektronentransferprozeß beteiligt sind. Die sich ergebenden EPR-Spektren sollten Rückschlüsse auf die Spindichteverteilung und eventuelle Elektronentransferprozesse erlauben.

Es sind schon eine Vielzahl von zum Teil sehr komplexen Modellverbindungen untersucht worden.^[8, 57, 66, 69, 76, 102, 105] Allen zugrunde liegt ein der Natur nachempfundenes dreiteiliges Komponentensystem bestehend aus einem Porphyrin bzw. Chlorin, einer terminalen Akzeptorgruppe (meist einem Chinon) und einer verbrückenden Einheit („Spacer“).

Einfachere Modellverbindungen enthalten ein Porphyrinringsystem substituiert mit einem Akzeptorliganden. Dieser Arbeit vorangegangene Untersuchungen^[118] mit p-esterphenylsubstituierten Porphyrinen ergaben lediglich EPR-Spektren, die keine Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse im Estersubstituenten zuließen. Mit der Nitrogruppe als stärkeren Elektronenakzeptor sollten Spektren erhalten werden, die Aussagen für das gesamte Porphyrin-Ligand-System liefern.

Im Hinblick auf Elektronentransferprozesse ist es auch interessant, nicht nur mit dem Porphyrinring in Konjugation stehende Liganden zu untersuchen, sondern entsprechend den oben erwähnten Modellverbindungen „Spacer“ einzuführen.^[128] Die verbrückenden Gruppen sind entscheidend für den Abstand zwischen dem Porphyrinring und der Akzeptorgruppe und haben somit einen großen Einfluß auf einen möglichen Elektronentransfer. Mit keiner, einer oder zwei Methylenbrücken hat man eine einfache Vergleichsreihe, die qualitative Aussagen zulassen sollte.

Die elektronischen Eigenschaften des Systems sind aber auch beeinflussbar durch die Wahl des Porphyrinkernes: Die Einführung von Metallen hat einen starken Einfluß auf das Redoxverhalten der Porphyrine.^[48] Mit der Wahl von Zink und Kobalt(II) als Metallzentren sind zwei interessante

Vertreter gewählt. Zink mit seinem d^{10} -System ist diamagnetisch und damit EPR-spektroskopisch nicht von Bedeutung. Hier kann sich der Einfluß des Metall im EPR-Spektrum nur indirekt bemerkbar machen. In den Kobalt(II)porphyrinen liegt ein low-spin-Zustand vor. Bei einer quadratisch planaren Koordination befindet sich das freie Elektron im d_{xy} -Orbital, während beim Vorhandensein eines fünften Liganden, das freie Elektron das d_{z^2} -Orbital besetzt. Dies führt dazu, daß die Kobalt(II)komplexe von vornherein paramagnetisch und damit EPR-aktiv sind.

Als letzte Variationsmöglichkeit ist zudem interessant, inwieweit die Anzahl gleicher Elektronenakzeptoren das System beeinflussen. Möglich wäre dann ein Elektronentransfer von einem Liganden zum anderen, wie es bei analogen Systemen beobachtet wurde.^[116]

Um auch ein naturgetreueres Modell zu erhalten, bietet es sich im Rahmen dieser Arbeit an, chinonsubstituierte Porphyrine zu untersuchen. Dies soll auf Modelle ohne „Spacer“-Gruppen beschränkt bleiben, da diese bisher noch nicht EPR-spektroskopisch untersucht wurden.

Aus den genannten Gesichtspunkten ergeben sich nun eine Reihe von Porphyrinen, die zunächst gezielt synthetisiert werden müssen. Neben den nitrophenyl-, nitrobenzyl-, nitrophenylethyl-mono- und -disubstituierten und den chinonsubstituierten Porphyrinen sowie deren Metallkomplexen gilt es auch, die unsubstituierten Tetraphenylderivate als Vergleichssubstanzen darzustellen.

Die aus den EPR-Spektren zu erwartenden Ergebnisse sollen quantenmechanisch überprüft werden. Bis vor wenigen Jahren waren quantenmechanische Berechnungen für derart große Systeme mit mehr als 40 Schweratomen durch die mangelnde Rechengeschwindigkeit noch sehr eingeschränkt. Durch die fortschreitende Entwicklung ist es heute jedoch möglich, derartige Rechnungen durchzuführen. Dabei ist die Dichtefunktionaltheorie immer stärker vertreten. Dies ist auf die relativ guten Ergebnisse mit einem vergleichsweise geringen Rechenaufwand zurückzuführen. Die quantenchemischen Berechnungen sollten somit auf der Dichtefunktionalbasis geschehen.

2. Synthesewege zur Darstellung von Porphyrinen

2.1. Historische Entwicklung

Mit der Darstellung von Etioporphyrin^[40] und dem einfacheren Derivat, Octamethylporphyrin,^[42] gelangen Hans Fischer 1926 die ersten Porphyrinsynthesen. Für die Synthese des letzteren wurde 2-Carboxy-bis(3,4-dimethylpyrryl)methan drei Stunden in Eisessig unter Rückfluß und Durchleitung von Luft erhitzt. Hierbei handelte es sich um in *meso*-Position unsubstituierte Derivate, ähnlich dem Hämin, dem Farbstoff der roten Blutkörperchen.

Die Synthese von *meso*-substituierten Porphyrinen gelang dann Paul Rothemund 1935.^[111] Durch Einsatz verschiedener Aldehyde konnte er die entsprechenden tetra-*meso*-substituierten Porphyrine erhalten. Der Aldehyd und Pyrrol wurden mit Pyridin als Lösungsmittel und Katalysator in einem versiegelten Gefäß erhitzt.^[112, 113] Im Fall von Benzaldehyd konnte so nach zwei Tagen Reaktionsdauer und einer Temperatur von 220°C *meso*-Tetraphenylporphyrin in einer Ausbeute von 9% erhalten werden.^[114]

Deutlich bessere Ausbeuten für die Synthese von *meso*-substituierten Porphyrinen gelangen Alan D. Adler 1964.^[3] Bei seiner Methode werden Aldehyd und Pyrrol in Propionsäure unter Rückfluß erhitzt, und das entstandene Porphyrin wird durch Kristallisation in der Kälte isoliert. Gegenüber den anaeroben Bedingungen bei Rothemund ist hier die Apparatur offen und der Sauerstoff nimmt aktiv als Oxidationsmittel an der Reaktion teil.^[1, 3, 4, 74] So konnte unter diesen Bedingungen nach 30 Minuten Reaktionsdauer *meso*-Tetraphenylporphyrin in 20%iger Ausbeute erhalten werden.^[1]

Weitere Fortschritte bei der Darstellung *meso*-substituierter Porphyrine veröffentlichten Jonathan S. Lindsey und seine Mitarbeiter 1986.^[84, 87] Sie unterteilten die Synthese in einen Zwei-Stufen-Prozeß. Im ersten Schritt werden Aldehyd und Pyrrol in Dichlormethan oder Chloroform säurekatalysiert unter Inertatmosphäre zum sogenannten Porphyrinogen umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgt dann durch die Zugabe eines Oxidationsmittels die Reaktion zum Porphyrin. Als Katalysator dient Trifluoressigsäure oder Bortrifluorid, während p-Chloranil oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel verwendet werden. Die gesamte Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur und ist somit für eine große Anzahl von Aldehyden geeignet. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Porphyrinogenbildung abhängig von der Ausgangskonzentration der Edukte ist.^[83, 87] Mit einer 0.01 M Lösung konnten die besten Ausbeuten erzielt werden, z. B. 35-40% für *meso*-Tetraphenylporphyrin.

Auch für *meso*-unsubstituierte Porphyrine gab es neue Synthesewege. So stellte 1960 S.F. MacDonald die als „2+2“-Kondensation in die Literatur eingegangene Porphyrinsynthese vor.^[6] Hierbei

werden zwei Dipyrrolylmethaneinheiten unter Säurekatalyse miteinander umgesetzt. Je nach Beschaffenheit der Edukte war hiermit eine Vielzahl neuer Porphyrine – sowohl *meso*-substituiert als auch *meso*-unsubstituiert – zugänglich. Zeitgleich wandte auch R.B. Woodward diese Methode bei der Totalsynthese des Chlorophylls an.^[145]

Eine weitere Alternative bot 1971 A.W. Johnson mit seiner „3+1“-Kondensation.^[17] Durch Umsetzung eines Tripyrrans mit einer Pyrroleinheit wurden weitere Porphyrinderivate leicht zugänglich. Der Austausch von Pyrrol gegen Thiophen oder Furan ergab auf diesem Wege in einfacher Weise neuartige Porphyrinoide.^[17, 46]

Auch in jüngster Zeit sind die Verbesserungen vorhandener und die Entwicklung neuer Porphyrinsynthesen das Thema aktueller Forschung: So fanden z.B. eingehende Untersuchungen zur Synthese von sterisch gehinderten ortho-substituierten Tetraphenylporphyrinderivaten statt,^[88] neuartige Katalysatoren wurden getestet, um bessere Ausbeuten zu erzielen,^[104, 126] und es wurde versucht, die Vorteile der Lindsey-Methode – gute Ausbeuten, milde Reaktionsbedingungen – mit denen der Adler-Methode – einfache Ausführung, hohe Konzentrationen, leichte Aufarbeitung – zu kombinieren.^[85] In einer 9-Stufen-Synthese konnte erstmals ein regioisomerenreines Porphyrin mit vier verschiedenen *meso*-Substituenten erhalten werden,^[78] während bei bisherigen Synthesen Mischungen von Regioisomeren angefallen waren, die erst noch getrennt werden mußten.^[139, 140] In einer Arbeit wurde von hohen Ausbeuten bei der Synthese von symmetrischen *meso*-substituierten Tetraarylporphyrinen durch den Einsatz von Übergangsmetallkomplexen wie Titan(IV), Vanadium(V) und Mangan(III) berichtet. Eigene Versuche konnten die Ergebnisse aber nicht bestätigen. Auch neue Ansätze bei der „3+1“-Kondensation finden ein reges Interesse, insbesondere für die Synthese neuartiger Porphyrinoide und unsymmetrisch substituierter Porphyrine.^[13, 46, 77, 122] Dies ist sicherlich auch auf die leichtere Zugänglichkeit der dafür erforderlichen Tripyrrane zurückzuführen.^[58, 124]

2.2. Synthesekonzepte zur Darstellung *meso*-substituierter Porphyrine^[82]

In der vorliegenden Arbeit war es die Aufgabe, eine umfassende Zahl neuer Porphyrine darzustellen. So war es besonders wichtig, Synthesewege zu finden, die wenige Syntheseschritte beinhalten, aber zugleich möglichst hohe Ausbeuten erzielen, zumal die Ausbeuten bei der Porphyrinbildung im allgemeinen weit unter 50% liegen.

Betrachtet man Abbildung 2 so wird deutlich, daß Porphyrine primär aus Pyrrol und passend substituierten C₁-Bausteinen aufgebaut sind. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Porphyrinsynthese desto komplexer wird, je unsymmetrischer das Zielmolekül ist.

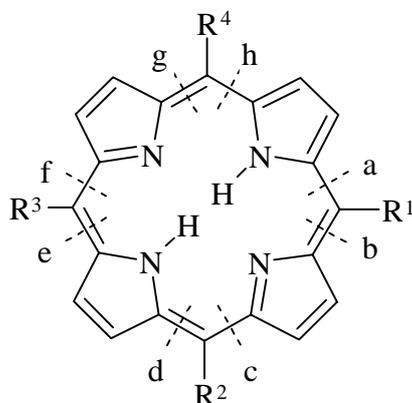


Abb 2: Retrosynthetische Möglichkeiten zur Porphyrinspaltung

Im einfachsten Fall bei vier gleichen Substituenten ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4$) benötigt man nur Pyrrol und den entsprechenden Aldehyd, um das gewünschte Porphyrin zu erhalten (Abb. 3). Ist der Aldehyd stabil genug, ist die Adler-Methode empfehlenswert, um schnell größere Mengen des Porphyrins herzustellen, ansonsten sollte man auf die milderen Bedingungen der Lindsey-Methode zurückgreifen.

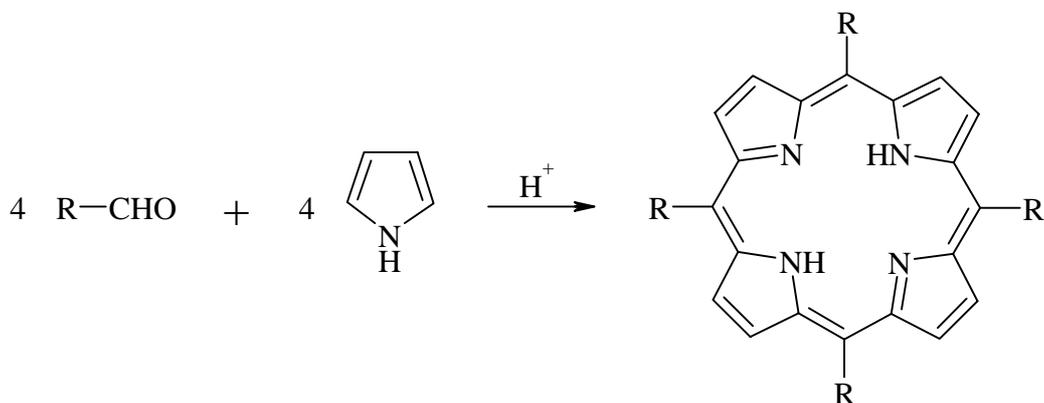


Abb. 3: Porphyrinsynthese aus Pyrrol und einem Aldehyd.

Bei der Einführung eines zweiten Substituenten in die *meso*-Position erhöht sich der Syntheseaufwand merklich. Die einfachste Möglichkeit ist die Darstellung eines *trans*-Derivates ($R^1 = R^3$, $R^2 = R^4$). Hier kann man sich die noch hohe Symmetrie des Moleküls zunutze machen. Eine retrosynthetische Zerlegung des Moleküls an den Positionen a, b, e und f bzw. c, d, g und h führt zu zwei Edukten, dem Aldehyd und einem Dipyrrolylmethanderivat (Abb. 4).

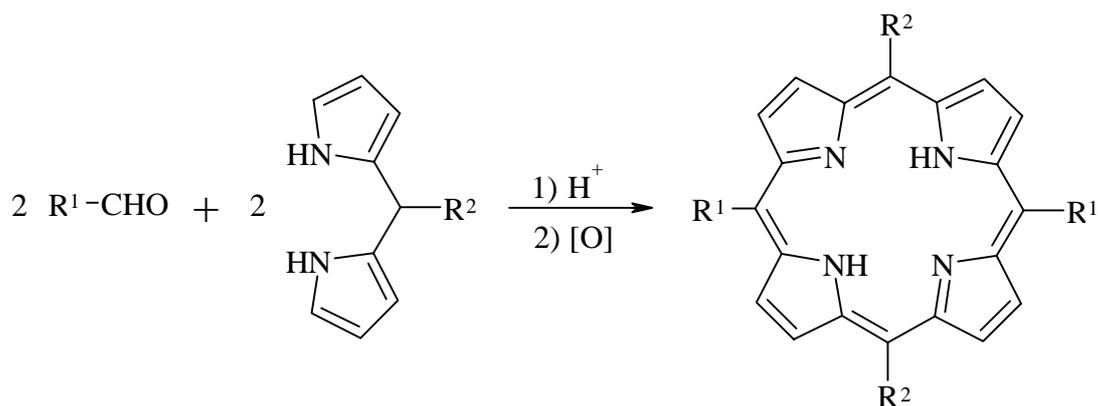


Abb. 4: Darstellung eines *trans*-A₂B₂-Porphyrins ausgehend von einem Aldehyd und einem Dipyrrolylmethanderivat

Unter den Reaktionsbedingungen nach Lindsey können diese Edukte ohne säurekatalysierte Spaltung der Dipyrrolylmethaneinheiten direkt zum *trans*-substituierten Porphyrin umgesetzt werden. Die hierfür benötigten Dipyrrolylmethanderivate sind in einer direkten Ein-Stufen-Synthese aus Pyrrol und einem entsprechenden Aldehyd in annehmbaren Ausbeuten zugänglich^[79] (vgl. Kap. 3.2.). Im besonderen Fall der Reaktion von Benzaldehydderivaten mit dem unsubstituierten Dipyrrolylmethan ($R^2 = H$), liegen die Ausbeuten der Porphyrine mit 73-92% besonders hoch.^[93]

Im Vergleich zu den in zwei Stufen erhältlichen *trans*-Derivaten ist für die Synthese der *cis*-Derivate ($R^1 = R^2, R^3 = R^4$) ein viel höherer Aufwand nötig. Retrosynthetisch betrachtet ist hier eine Spaltung in gleiche Dipyrrolylmethaneinheiten aufgrund der Symmetrie nicht möglich. Eine Spaltung der Bindungen a und d führt zu einem Tripyrran und einem 2,5-disubstituiertem Pyrrol (Abb. 5).

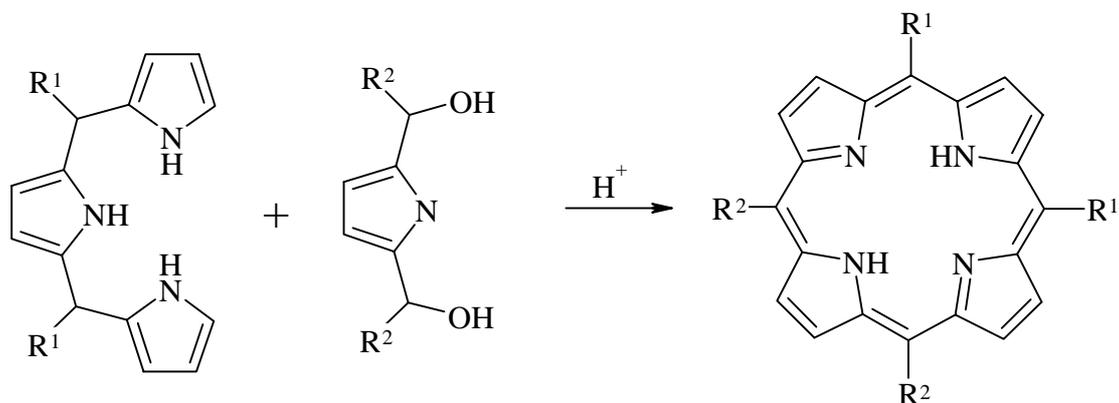


Abb. 5: „3+1“-Kondensation von Tripyrran mit 2,5-disubstituiertem Pyrrol.

Diese beiden Edukte für die „3+1“-Kondensation müssen jedoch ebenfalls erst in mehreren Stufen synthetisiert werden.

Als letzte Möglichkeit für zwei verschiedene Reste bleibt ein Substitutionsmuster des Typs AB_3 (R^1 , $R^2 = R^3 \neq R^4$). Eine denkbare retrosynthetische Spaltung der Bindungen a und f bzw. b und e ergibt zwei Dipyrrrolylmethaneinheiten (Abb. 6).

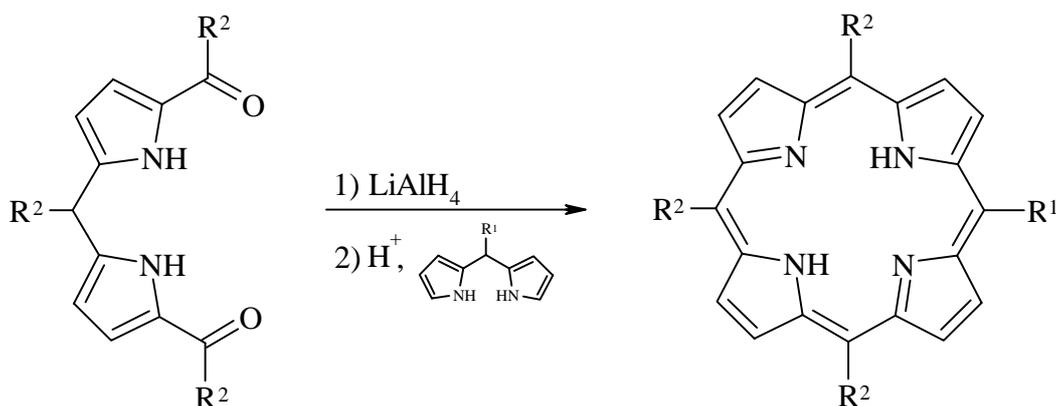


Abb. 6: Reaktion eines freien Dipyrrrolylmethan mit einem 5,5'-disubstituiertem Dipyrrrolylmethan.

Neben dem freien Dipyrrrolylmethanderivat ist es nötig, auch ein 5,5'-disubstituiertes Derivat zu synthetisieren. So ist in einem Zwei-Stufen-Prozeß die Diacylierung von Dipyrrrolylmethan möglich: Zunächst findet z.B. mit Ethylmagnesiumbromid eine Umgrignardierung statt. Die so erhaltene Grignard-Verbindung kann anschließend mit dem zum Aldehyd analogen Säurechlorid zum diacylierten Produkt umgesetzt werden (Abb. 7).^[78]

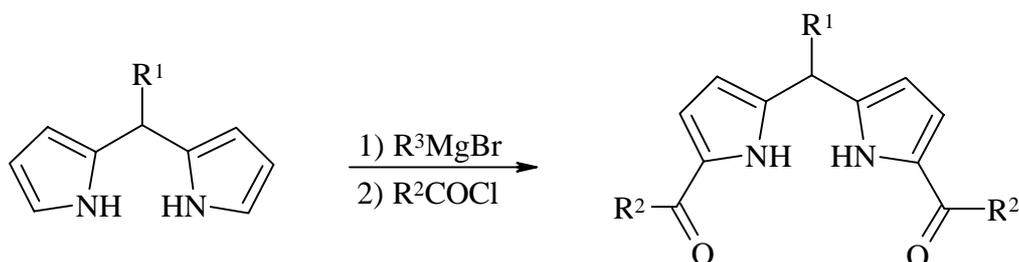


Abb. 7: Darstellung eines 5,5'-diacylierten Dipyrrrolylmethans via Grignard-Reagenz.

Alternativ dazu kann das freie Dipyrrrolylmethan auch direkt mit einem 1,3-Benzoxathioliumtetrafluoroboratderivat umgesetzt werden. Durch Abspaltung der Carbonylschutzgruppe mit Quecksilber(II)oxid und Tetrafluoroborsäure kann so das diacylierte Produkt erhalten werden (Abb. 8).^[78]

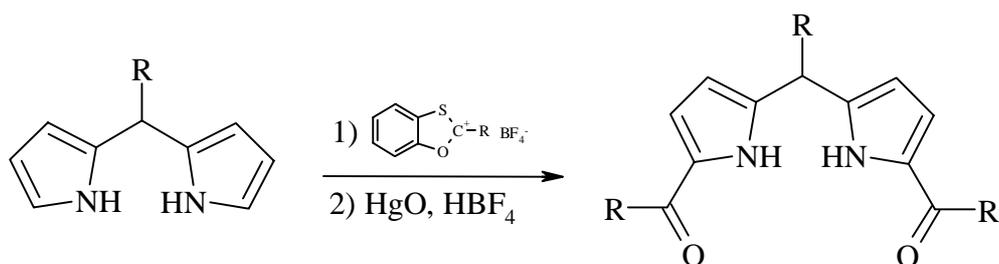


Abb. 8: Darstellung eines 5,5'-diacylierten Dipyrrolylmethans via Benzoxathioliumtetrafluoroborat.

Statt dieser fünfstufigen Synthesen kann man auch auf die Zwei-Stufen-Synthese der *trans*-substituierten A_2B_2 -Verbindung zurückgreifen (s.o.). So kann durch Einsatz von zwei verschiedenen Aldehyden bzw. zwei verschiedenen Dipyrrolylmethanderivaten das AB_3 -Porphyrin in einem Schritt erhalten werden. Nachteilig erhält man natürlich ein Gemisch aus drei verschiedenen Produkten. Wenn die Trennung jedoch kein allzu großes Problem ergibt, ist diese Methode zweckmäßiger und schneller.

Noch effizienter kann die direkte Darstellung aus Pyrrol und zwei verschiedenen Aldehyden sein. Hierbei erhält man ein Gemisch von sechs verschiedenen Produkten des Typs A_4 , A_3B , *trans*- A_2B_2 , *cis*- A_2B_2 , AB_3 und B_4 . Setzt man eine gleiche Reaktivität der Aldehyde voraus, erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten Produktverhältnisse.

Tabelle 1: Statistische Ausbeuteverhältnisse bei dem Umsatz von Pyrrol und zwei Aldehyden im Verhältnis 1 : 1.

Porphyrintyp	Ausbeute [%]	Vergleich zu Abb. 2
A_4	6.25	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = A$
A_3B	25	$R^1 = R^2 = R^3 = A, R^4 = B$
<i>trans</i> - A_2B_2	12.5	$R^1 = R^3 = A, R^2 = R^4 = B$
<i>cis</i> - A_2B_2	25	$R^1 = R^2 = A, R^3 = R^4 = B$
AB_3	25	$R^1 = A, R^2 = R^3 = R^4 = B$
B_4	6.25	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = B$

Meist ergeben sich hierbei schwerwiegende oder unlösbare Trennprobleme, insbesondere wenn die Aldehyde sehr ähnlich sind. Hingegen erleichtert sich die Trennung, wenn die Polarität der eingesetzten Aldehyde und damit auch das Laufverhalten der entstehenden Porphyrine sehr unterschiedlich ist. Aber auch hier bleibt meist das Trennproblem des *cis*- / *trans*-Gemisches bestehen.

Setzt man die Aldehyde jedoch nicht in äquimolarer Menge ein, sondern z.B. im Verhältnis 3 : 1, kann man dadurch bessere Ausbeuten des A₃B-Porphyrins erzwingen. Bei unterschiedlicher Reaktivität der Aldehyde muß dieses Verhältnis von Fall zu Fall empirisch optimiert werden.

Zusammengefaßt ergibt sich hiermit für die Darstellung einiger Porpyrine des Typs A₃B eine einfache und schnelle Synthesemethode, während zur Darstellung der A₂B₂-Porpyrine dieser Weg im allgemeinen nicht sinnvoll ist.

3. Synthesen dargestellter Verbindungen

Wie aus den allgemeinen Synthesemethoden für die Darstellung *meso*-substituierter Porphyrine ersichtlich wird (Kap. 2.2.), ist neben Pyrrol meist ein entsprechend substituierter Aldehyd der zentrale Baustein der Synthesestrategien.

So ergibt sich aus der Zielsetzung der Arbeit, daß bestimmte, nicht käuflich zu erwerbende Aldehyde und die entsprechenden Dipyrrölylmethanbausteine zunächst synthetisiert werden mußten.

3.1. Darstellung der Aldehyde

Zur Darstellung von 4-nitrophenyl-, 4-nitrobenzyl- und 4-nitrophenylethyl-substituierten Porphyrinen benötigt man entsprechend den 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrophenylacetaldehyd und 4-Nitrophenylpropionaldehyd. Während der Benzaldehyd eine gängige Chemikalie ist, mußten die beiden letzteren erst in ausreichenden Mengen synthetisiert werden. Für die Darstellung von chinon-substituierten Porphyrinen wurde auf den käuflich erhältlichen 2,5-Dimethoxybenzaldehyd zurückgegriffen.

3.1.1. 4-Nitrophenylacetaldehyd [4-Nitrophenylethanal]

In der Literatur sind zwei Synthesewege zur Darstellung dieses Acetaldehydderivats beschrieben:

Die erste Möglichkeit geht aus von 4-Nitrobenzoylchlorid (Abb. 9). Durch Umsetzung mit Diazomethan erhält man das Diazoketon,^[60, 72] welches thermisch zersetzt mit 3,5-Dimethylpyrazol gemäß einer Wolff-Umlagerung weiterreagiert.^[110] Zuletzt kann die Carbonylfunktion durch Reduktion mit Lithiumalanat zum entsprechenden Halbaminal umgewandelt werden, welches durch saure hydrolytische Aufarbeitung den gewünschten Aldehyd ergibt.^[110]

Während die Darstellung des Diazoketons unproblematisch verlief, konnten weder bei der Wolff-Umlagerung noch bei der Reduktion die angegebenen Ausbeuten von 60% bzw. 72% erreicht werden. Es konnten auf diesem Wege letztendlich wenige Milligramm Produkt zur Identifizierung erhalten werden, aber dies reichte nicht zur weiteren Synthese.

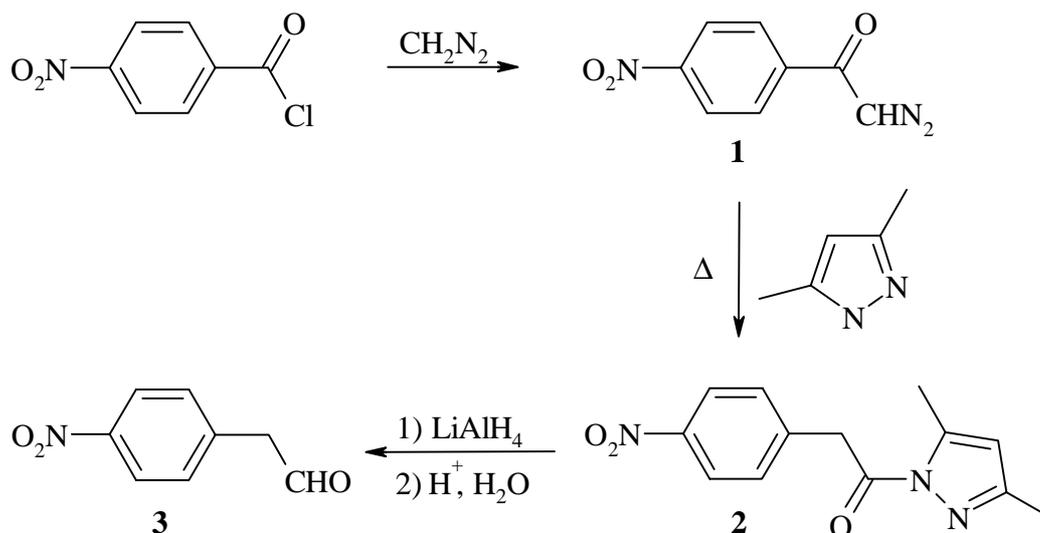


Abb. 9: Syntheseweg zur Darstellung von 4-Nitrophenylacetaldehyd (**3**) ausgehend von 4-Nitrobenzoylchlorid

Der zweite in der Literatur beschriebene Syntheseweg geht aus von 2-Phenylethylbromid. Eine Nitrierung und anschließende Entfernung des öligen Nebenprodukts ergibt die gewünschte p-Nitro-Verbindung,^[127, 129, 143] aus welcher man durch Bromwasserstoffeliminierung 4-Nitrostyren gewinnt.^[80, 129] Im letzten Schritt wird die Doppelbindung selektiv mit Blei(IV)acetat zum Aldehyd oxidiert (Abb.10).^[80]

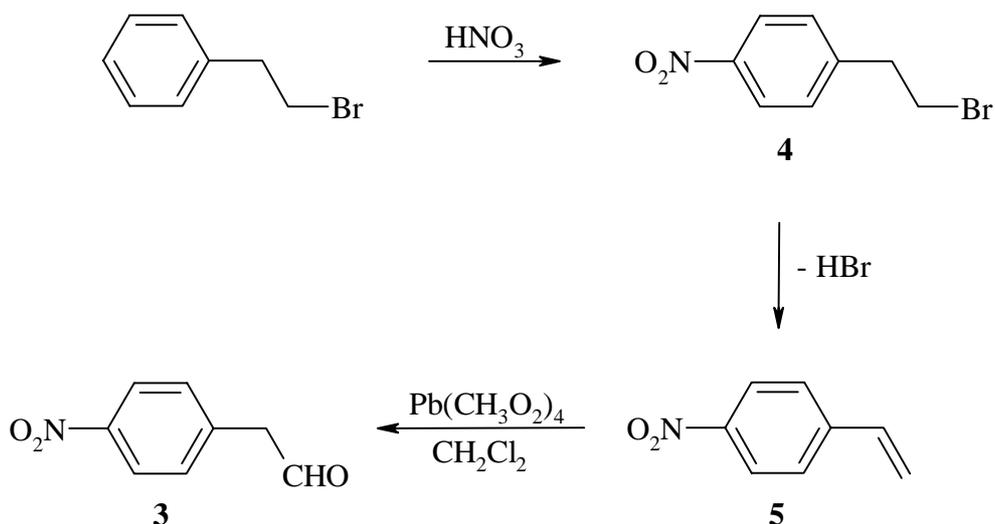


Abb. 10: Syntheseweg zur Darstellung von 4-Nitrophenylacetaldehyd (**3**) ausgehend von 2-Phenylethylbromid.

Auf diesem Weg konnten mit akzeptablen Ausbeuten ausreichende Mengen des Aldehyds erhalten werden, um damit die weiteren Synthese durchzuführen.

3.1.2. 4-Nitrophenylpropionaldehyd [4-Nitrophenylpropanal]

Auch für die Darstellung des 4-Nitrophenylpropionaldehyds sind zwei Synthesewege in der Literatur vorgegeben:

Als erstes ist eine Synthese ausgehend von Hydrozimtsäure beschrieben. Durch Nitrierung und anschließende fraktionierte Kristallisation erhält man das p-Nitro-Produkt,^[75] welches mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt wird.^[65] Durch die Zugabe von Aluminiumchlorid wollten die Autoren einen Ringschluß zum Indanon erzwingen, erhielten aber nach wäßriger Aufarbeitung überraschenderweise neben der eingesetzten Säure den Propionaldehyd in 15%iger Ausbeute (Abb.11).^[65]

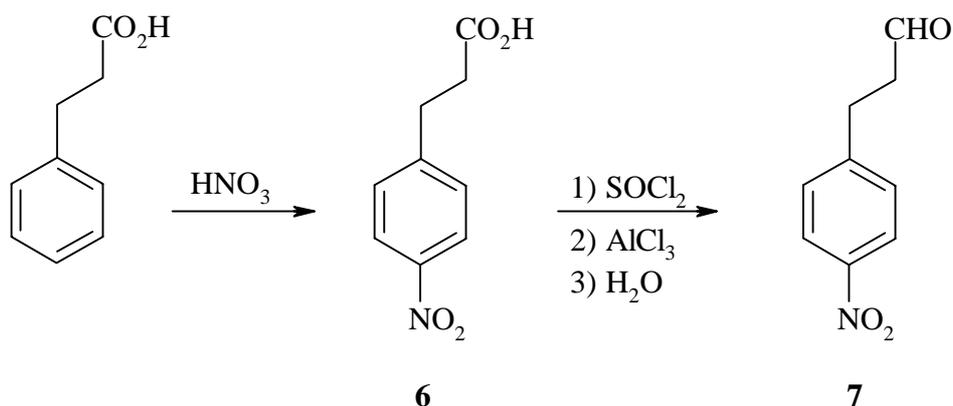


Abb. 11: Darstellung von 4-Nitrophenylacetaldehyd (7) ausgehend von Hydrozimtsäure.

Die Nitrierung und anschließende Umsetzung zum Säurechlorid gelang problemlos. Hingegen konnte in der beschriebenen Form die Darstellung des Aldehydes nicht reproduziert werden. Als Hauptfraktion erhielt man lediglich die eingesetzte Säure und Spuren des von den Autoren nicht erhaltenen Indanons.

Die zweite Synthese aus der Literatur startet mit einer Aldolkondensation von 4-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd.^[137, 141] Bei dem entstehenden 4-Nitrozimtaldehyd muß nun selektiv die Doppelbindung hydriert werden, ohne daß dabei die Aldehydfunktion oder die Nitrogruppe angegriffen wird. Als dafür geeignetes Reagenz bietet die Literatur Tributylzinnhydrid mit einem

Palladium(0)katalysator an. Der Propionaldehyd entsteht danach selektiv in einer Ausbeute von 98% (Abb. 12).^[73]

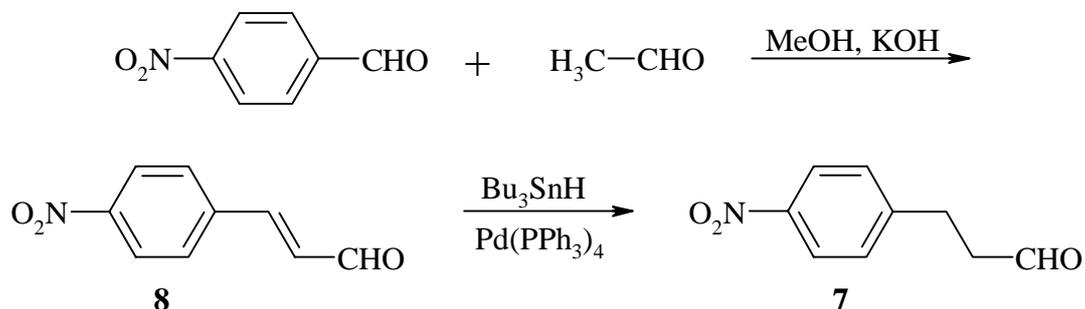


Abb. 12: Synthese von 4-Nitropropionaldehyd (7) ausgehend von 4-Nitrobenzaldehyd.

Der aus der Aldolkondensation gewonnene Zimtaldehyd wurde umkristallisiert, und der Katalysator für die anschließende Reduktion frisch hergestellt.^[95] Dennoch konnte die angegebene hohe Ausbeute bei mehrmaligen Versuchen nicht nachvollzogen werden. Es ergaben sich immer nur Ausbeuten von von 10-14%.

Um größere Mengen in annehmbaren Ausbeuten zu erhalten, wurde ein neuer Syntheseweg für diesen Aldehyd getestet.

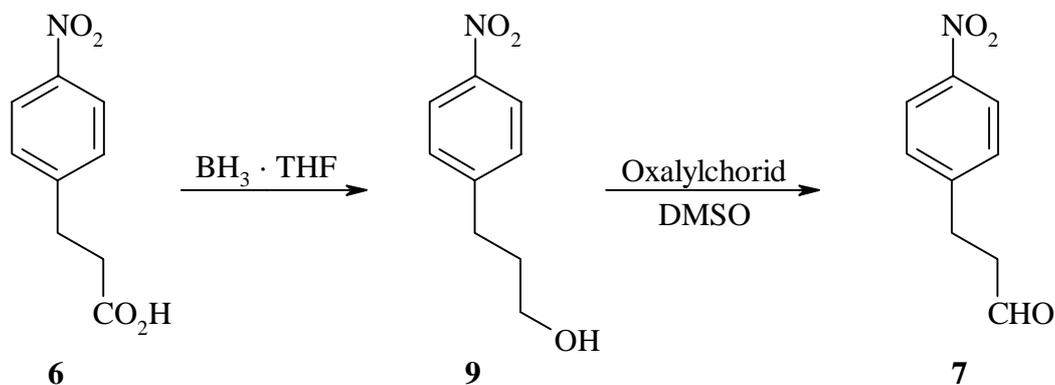


Abb. 13: Syntheseweg zur Darstellung des 4-Nitrophenylpropionaldehyds (7) via Swern-Oxidation.

Ausgehend von der 4-Nitrohydrozimtsäure aus dem ersten Syntheseweg wurde durch selektive Reduktion mit Boran der Alkohol dargestellt.^[147] Mithilfe einer Swern-Oxidation^[92] gelang schließlich die Herstellung einer genügenden Menge des gewünschten Aldehyds 7 (Abb. 13).

3.2. Darstellung der Dipyrrolylmethanderivate

Unsubstituierte Dipyrrolylmethane können in einfacher Weise aus Pyrrol und einem entsprechend substituierten Aldehyd hergestellt werden (Abb. 14). Diese Reaktion ist erfolgreich für verschieden substituierte Benzaldehyde aber auch für n-Pentanal, einen aliphatischen Aldehyd, mit Ausbeuten von 47-86% durchgeführt worden.^[79]

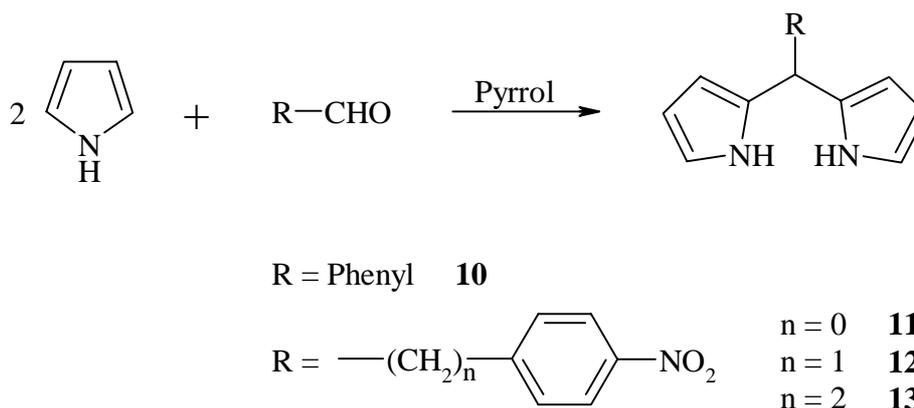


Abb. 14: Darstellung von Dipyrrolylmethanen aus Pyrrol und einem Aldehyd.

Pyrrol wird dabei in großem Überschuß (40-fach) eingesetzt und dient gleichzeitig als Lösungsmittel. Als Katalysator verwendet man Trifluoressigsäure in einem Molverhältnis von 1 : 10 bzgl. des Aldehyds. Nach 15-minütiger Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen, indem die Lösung mit Dichlormethan verdünnt und die Säure extrahiert wird. Nicht umgesetztes Pyrrol wird mit dem Dichlormethan abdestilliert und kann erneut verwendet werden. Das Rohprodukt, bestehend aus dem gewünschtem Dipyrrolylmethan, Resten von Pyrrol und höherkondensierten Nebenprodukten, muß säulenchromatographisch getrennt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Dipyrrolylmethane säurelabil sind. Durch Zusatz von Triethylamin zum Laufmittel kann eine Zersetzung verhindert werden. In der Regel erhält man das Dipyrrolylmethan als zweite Fraktion nach den Resten an Pyrrol. Neben der Säurelabilität kann auch eine intensive Bestrahlung mit Sonnenlicht bei der Säulenchromatographie zur Zersetzung führen – erkennbar an einer Farbvertiefung. So erhält man oft nach einer säulenchromatographischen Reinigung die Dipyrrolylmethanderivate zunächst leicht bräunlich oder ölig statt kristallin. Durch Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel können sie jedoch in hochreiner Form erhalten werden. Für die weitere Verwendung in der Porphyrinsynthese ist eine zusätzliche Reinigung allerdings nicht erforderlich.

So konnten nach dieser Methode das Phenylaldipyrrolylmethan gemäß der Literatur erhalten werden.^[79] Die analogen Synthesen mit 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrophenylacetaldehyd und 4-Nitrophenylpropionaldehyd gelangen in entsprechend guten Ausbeuten von 56-67%.

3.3. Porphyrinsynthesen

Abgesehen von den vielseitigen Möglichkeiten, den Porphyrinring an sich aufzubauen (vgl. Kap. 2.), gibt es drei generelle Wege, eine Funktionalität in die *meso*-Position des Porphyrins bzw. an dessen *meso*-Substituenten einzuführen.

Bei der ersten Möglichkeit ist die funktionelle Gruppe bereits im Aldehyd bzw. dem entsprechenden C₁-Baustein für den Ringaufbau vorhanden. Dabei muß die funktionelle Gruppe jedoch stabil gegenüber den Bedingungen des Porphyrinaufbaus sein. Im Falle der Adler- und Lindsey-Methode darf die Funktion weder säurelabil noch leicht oxidierbar sein.

In Anlehnung an diese Methode kann die Zielfunktionalität auch erst aus einem Vorläufer freigesetzt werden. Darunter kann man sich einerseits eine durch eine Schutzgruppe stabilisierte Funktionalität oder eine verwandte funktionelle Gruppe, aus der die Zielfunktionalität erst in mehreren Stufen hervorgeht, vorstellen. Hierbei ist zu beachten, daß das Porphyrinsystem gegenüber den sich dem Ringaufbau anschließenden Reaktionen inert sein muß. Aufgrund der hohen Stabilität des Porphyrinsystems sind jedoch eine Vielzahl von Reaktionen möglich.^[16, 86, 90, 91]

Als dritte Möglichkeit folgt die Einführung der funktionellen Gruppe erst nach dem Aufbau des Porphyrins. Hier kann sowohl die *meso*-Position, wie auch die β -Position gezielt funktionalisiert werden. Die *meso*-Positionen weisen hierbei eine wesentlich höhere Reaktivität gegenüber Elektrophilen oder Nukleophilen auf.^[47]

So kann zum Beispiel 5,15-Diphenylporphyrin mit Bis(trifluoracetoxy)iodobenzol-iod [$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2\text{-I}_2$] zum in *meso*-Position monoiodierten Produkt in Ausbeuten von über 70% umgesetzt werden. Durch eine anschließende Heck-Reaktion sind so interessante asymmetrische Porphyrine erhältlich. Bemerkenswert ist, daß beim diiodierten Nebenprodukt das zweite Iodatome nicht in die noch freie *meso*-Position eingeführt wird, sondern ausschließlich in β -Stellung angreift.^[15]

Ausgehend von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, bei dem die *meso*-Positionen durch Phenylreste blockiert sind, findet eine Bromierung mit N-Bromsuccinimid an den β -Positionen statt. Je nach Reaktionsbedingung kann man hierbei vom monobromierten bis zum octabromierten Derivat eine Vielzahl verschiedener Porphyrine erhalten.^[11, 20, 30, 37, 132] Mit einer anschließenden Kreuzkupplungsreaktion nach Suzuki^[131] können auf diese Weise leicht weitere Liganden in β -Position des Porphyrins

rinsystems eingebracht werden.^[26, 27, 149] Auf diesem Weg wurde zum Beispiel ein β -*meso*-phenylenverbrücktes Porphyrindimer erhalten, welches auf anderem Wege nur schwer darstellbar ist.^[148]

Im Gegensatz zur Bromierung wird bei der Nitrierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Salpetersäure nicht die β -Position angegriffen, wie auch beim unsubstituierten Porphyrin. Im letzteren Fall entsteht selektiv 5-Nitroporphyrin, welches zum 5,10-Dinitroporphyrin weiter nitriert werden kann.^[36] Die Nitrierung des Tetraphenylporphyrin ergibt ein Gemisch von in *para*-phenyl-Stellung nitrierten Produkten. Der Nitrierungsgrad ist dabei stark abhängig von den Reaktionsbedingungen^[98] (vgl. eigene Versuche: Kap. 3.3.1.5).

Die Nitrofunktion kann jedoch auch gezielt in die *meso*-^[106] und in die β -Position^[23, 24] des Porphyrinsystem eingeführt werden.

Die Nitrogruppen sind allgemein sehr interessant, weil durch Umwandlung in andere funktionelle Gruppen neuartige Porphyrine entstehen. Mit der Möglichkeit der Reduktion zur Aminogruppe hat man eine Funktionalität, an die leicht Aminosäuren, Peptide, Nukleoside oder auch Fullerene chemisch gebunden werden können.^[5, 33, 81, 96, 107, 133, 135] Insbesondere durch die Umwandlung einer β -Nitrogruppe in eine Hydroxy- oder Alkoxyfunktion bietet sich eine Koordinationsstelle für Metalle bzw. ein Anknüpfungspunkt für weitere Liganden, die ansonsten nur schwer in das Porphyrinsystem einzuführen sind.^[32]

3.3.1 Darstellung der freien Porphyrine

3.3.1.1. Darstellung von Porphyrinen des Typs *trans*-A₂B₂ nach Lindsey

Die Synthese *trans-meso*-substituierter Porphyrine gelingt am einfachsten in der in Kapitel 2.2. beschriebenen Weise durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Dipyrrolylmethan. Für die Darstellung der nitrosubstituierten *trans*-Derivate sind dabei zwei Wege möglich. Zum einen ist die Darstellung des phenylsubstituierten Dipyrrolylmethan und dessen Umsetzung mit dem entsprechenden nitrosubstituierten Aldehyd möglich. Der zweite Weg beginnt mit der Umsetzung des nitrosubstituierten Aldehyds mit Pyrrol zum Dipyrrolylmethan und eine anschließende Reaktion desselben mit Benzaldehyd zum *trans*-substituierten Porphyrin.

Die Dipyrrolylmethane lassen sich alle in ähnlichen Ausbeuten unkompliziert herstellen, so daß die Wahl des Syntheseweges abhängig ist von den Ausbeuten bei der Porphyrinbildung. In der Literatur sind unter Lindsey-Bedingungen die Ausbeuten für die Darstellung von Tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin um ein vielfaches schlechter als die von Tetraphenylporphyrin.^[134] Aus diesem

Grund wurde insbesondere bei der Darstellung von 5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin der zweite Syntheseweg gewählt (Abb. 15).

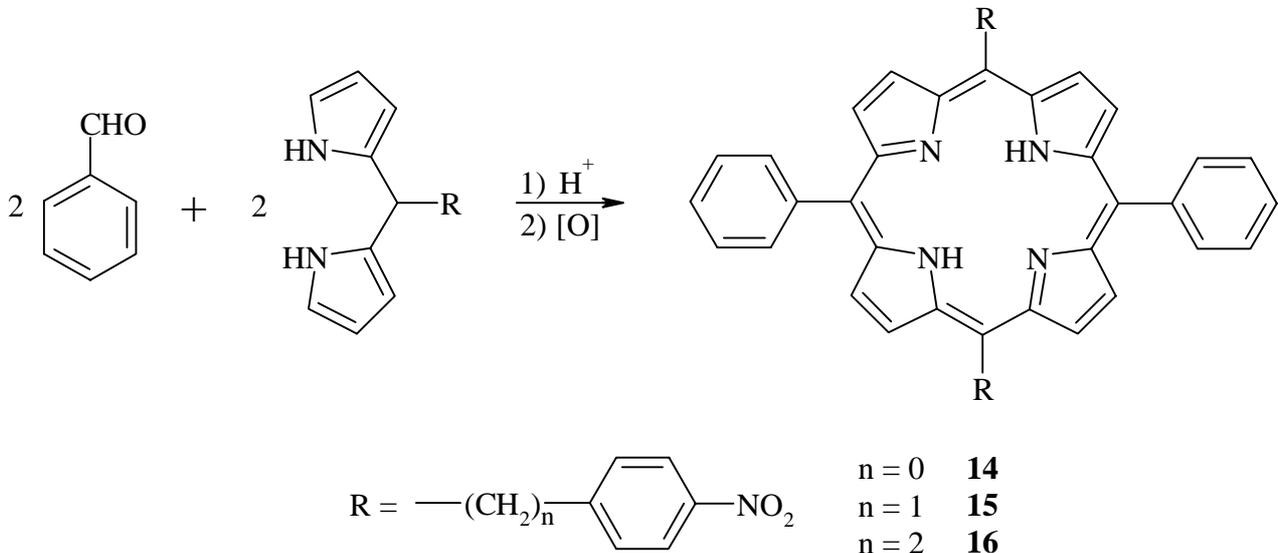


Abb. 15: Darstellung der nitrosubstituierten *trans*-Porphyrine.

Die so erhaltenen Ausbeuten von 18-23% bei der Porphyrinbildung liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte von 13-32% für derartige *trans*-substituierte Porphyrine.^[79]

Das nitrophenyldisubstituierte Porphyrin konnte auch bei der Nitrierung von Tetraphenylporphyrin hergestellt werden (vgl. Kap. 3.3.1.5.). Es wurde jedoch nur in einem Gemisch mit dem *cis*-Isomeren erhalten. Die säulenchromatographische Trennung mit Chloroform als Laufmittel gelang aufgrund der zu nahe beieinander liegenden R_F -Werte nicht. Eine Trennung mit anderen Laufmitteln (z.B. Chloroform : Petrolether 60/70 = 1 : 1) scheiterte trotz deutlich unterschiedlicher R_F -Werte an der zu geringen Löslichkeit der Substanz, so daß eine Säulenchromatographie in sinnvollem Maßstab nicht mehr möglich war.

Die mit zunehmender Kettenlänge steigende Unlöslichkeit der Porphyrine in Chloroform oder auch anderen gängigen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Aceton, Toluol, Petrolether, Ethanol, Methanol) führte zu Reinigungsproblemen bei der Säulenchromatographie, so daß mehrere Reinigungsschritte erforderlich wurden. Die zunehmenden Reinigungsschwierigkeiten bei der Säulenchromatographie konnten allerdings durch einen nachgeschalteten Waschgang wieder ausgeglichen werden, bei dem man sich die Unlöslichkeit zunutze machte.

3.3.1.2. Darstellung von Porphyrinen des Typs A₃B nach Lindsey

Während 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin durch Nitrierung von Tetraphenylporphyrin in einem Ein-Stufen-Prozeß dargestellt werden kann (Kap. 3.3.1.5.), muß für die Synthese der höheren Homologen mit einem Nitrobenzyl- bzw. Nitrophenylethylrest ein längerer Weg in Kauf genommen werden. Als kürzester Syntheseweg mit den besten Ausbeuten bietet sich die Reaktion analog der Darstellung der *trans*-Derivate an (Kap. 3.3.1.1.). Von den zwei möglichen Wegen – ausgehend von zwei verschiedenen substituierten Aldehyden oder Dipyrrolylmethanderivaten – wurde ebenfalls die Variante gewählt, bei der Benzaldehyd mit dem phenyl- und dem nitrosubstituierten Dipyrrolylmethan im Verhältnis 2 : 1 : 1 umgesetzt wird (Abb. 16).

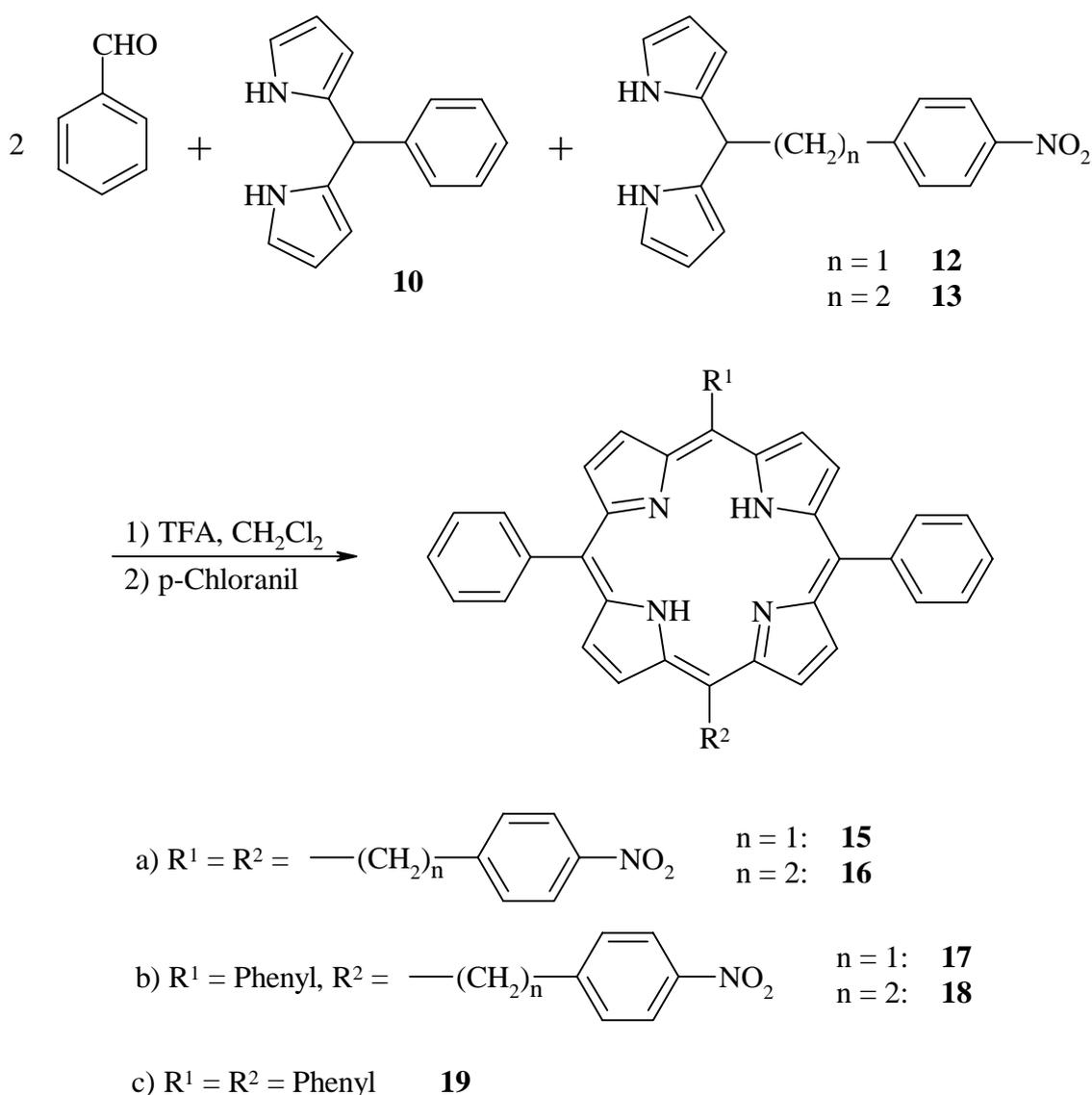


Abb. 16: Darstellung der asymmetrisch substituierten Porphyrine.

Bei gleicher Reaktivität der Edukte sollten die drei möglichen Produkt – Tetraphenylporphyrin, das unsymmetrische Porphyrin und das *trans*-Derivat – in einem Verhältnis von 1 : 2 : 1 entstehen. Verglichen mit den Ausbeuten bei der Darstellung der *trans*-Verbindungen, liegen die erhaltenen Ausbeuten von 7-10% genau in dem Bereich der Erwartungen.

Die säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches stellte kein Problem dar. Mit Chloroform als Laufmittel wurde zuerst *meso*-Tetraphenylporphyrin eluiert, anschließend das unsymmetrische und letztendlich das symmetrische *trans*-Produkt. Die Abtrennung des von der Reaktion herrührenden überschüssigen p-Chloranils erwies sich hierbei als etwas schwieriger, da es fast gleichzeitig mit dem gewünschten unsymmetrischen Produkt eluiert wird. Mit einem anschließenden zweiten säulenchromatographischen Reinigungsschritt konnte allerdings auch dieses Problem erfolgreich gelöst werden.

3.3.1.3. Porphyrinsynthese nach Adler

Mit der Methode nach Adler konnte *meso*-Tetraphenylporphyrin leicht grammweise in Literaturausbeuten um die 20% ^[1] erhalten werden.

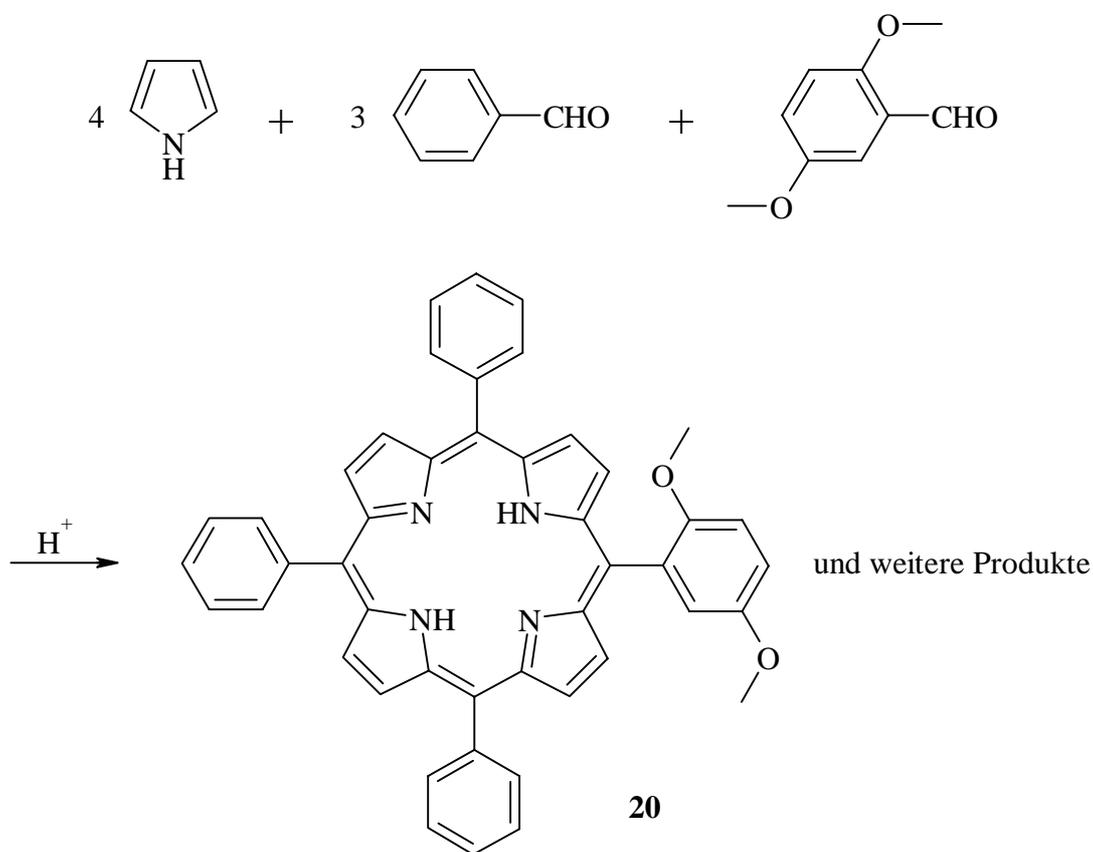


Abb. 17: Darstellung von 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (20).

Auch für die Synthese des 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**20**) wurde diese Methode verwendet (Abb. 17).

Das durch Umsatz von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, Benzaldehyd und Pyrrol hergestellte Gemisch wurde säulenchromatographisch getrennt. Nach Eluierung von Tetraphenylporphyrin wurde als zweite Substanz das gewünschte Produkt erhalten. Die weiteren Nebenprodukte wurden nicht isoliert.

3.3.1.4. Porphyrinsynthese durch Funktionsgruppenumwandlung

Für die Synthese von 5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**) bietet sich mit 2,5-Dimethoxybenzaldehyd ein ideales Startmolekül. Zum einen ist es eine gängige Chemikalie, zum anderen ein gutes Vorläufermolekül, aus dem in zwei Stufen die Chinonfunktion freigesetzt werden kann.

Von den zwei möglichen Synthesewegen – die Freisetzung der Chinonfunktion, anschließend der Aufbau des Porphyrins, oder umgekehrt – ist die letztere vorzuziehen, da die Methoxygruppen sicherlich inert gegenüber den Bedingungen der Porphyrinbildung sind, während eine Reaktion des Chinons nicht ausgeschlossen werden kann.

Ausgehend von dem dimethoxysubstituierten Porphyrin, welches direkt aus dem Aldehyd dargestellt werden konnte (vgl. Kap. 3.3.1.3.), folgte eine Etherspaltung zum Hydrochinon und eine anschließende Oxidation zum Chinon (Abb. 18). Die in der Literatur angegebene direkte Chinonbildung unter Adler-Bedingungen konnte nicht nachvollzogen werden. Diese Methode ist sehr zweifelhaft, zumal die Autoren unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls selektiv ein dimethoxysubstituiertes Porphyrin erhalten haben.^[25]

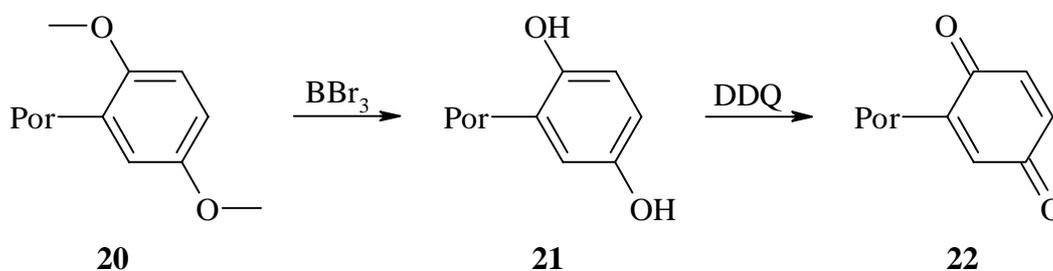


Abb. 18: Darstellung von 5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**).

Die Etherspaltung gelang problemlos mit Bortribromid nach Literaturangaben ^[25, 123] in einer Ausbeute von 77%. Ebenfalls erfolgreich war die abschließende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyaninon (DDQ) mit 64%iger Ausbeute.

3.3.1.5. Nitrierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin

Durch einfache Nitrierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin kann laut Meng et al. das mononitrierte Produkt in 74% Ausbeute erhalten werden.^[98] Tetraphenylporphyrin wird in Eisessig gelöst und nach einer Stunde Reaktionszeit mit konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur entsteht neben Spuren von Edukt und wenig zweifach nitriertem Produkt die Zielverbindung.

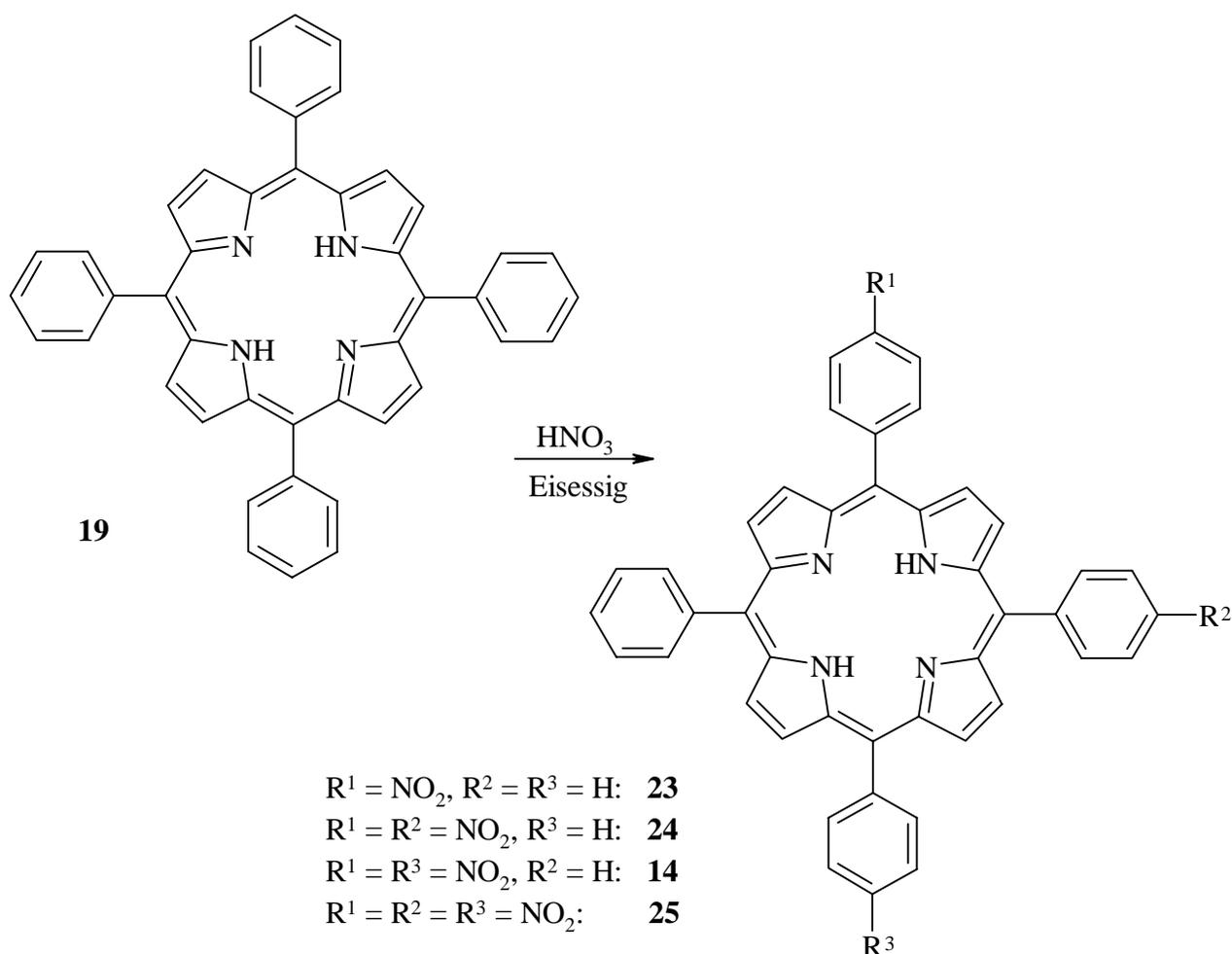


Abb. 19: Nitrierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin.

Eigene Untersuchungen konnten diese Angaben jedoch nicht reproduzieren, so daß eine Versuchsreihe gestartet wurde. Es wurden Versuche mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure und

Zusätze von konzentrierter Schwefelsäure (Nitriersäure) durchgeführt, sowie die Reaktionszeit variiert, um die Ausbeute des mononitrierten Produktes zu optimieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Produktverhältnisse bei der Nitrierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin.

Reaktionsbedingungen	Produktverhältnisse [%]				Ausbeute des Mono-NO ₂ [%]
	Edukt (19)	Mono-NO ₂ (23)	Di-NO ₂ (14,24)	Tri-NO ₂ (25)	
konz. HNO ₃ , 1h, RT (Meng et al.) ^[98]	Spuren	93	7	-	74
konz. HNO ₃ , 1h, RT	> 99	< 1	-	-	< 1
konz. HNO ₃ , 24h, RT	35	10	46	9	7
rauchende HNO ₃ , 5min, RT	-	-	100 (nicht isoliert)		< 1
konz. HNO ₃ , konz. H ₂ SO ₄ (2:1), 5min, RT	-	-	100 (nicht isoliert)		< 1
konz. HNO ₃ , kat. H ₂ SO ₄ , 50min, RT	42	33	25	-	25

Unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen fand kaum eine Reaktion statt, so daß fast nur das Edukt zurückgewonnen wurde. Auch bei einem vielfachen der Reaktionszeit wurde das Edukt in merklichen Mengen zurückgewonnen, aber auch zwei- und dreifach nitriertes Produkt entstand zusehends. Bei stärkeren Nitrierungsmitteln, wie rauchender Salpetersäure und Nitriersäure, lief die Reaktion so schnell ab, daß schon nach fünf Minuten Reaktionszeit, kein Edukt und mononitriertes Produkt mehr zu finden war. Durch katalytische Mengen konzentrierter Schwefelsäure (wenige Tropfen) konnte die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch in einen Rahmen gebracht werden, daß zum einen das Edukt schnell genug zum mononitrierten Produkt reagiert, aber dieses nicht zu schnell weiter nitriert wird.

3.3.2 Darstellung der Metallkomplexe^[19]

Mittlerweile sind von den meisten Hauptgruppenmetallen, allen Übergangsmetallen und wenigen seltenen Erden, Metall-Porphyrin-Komplexe bekannt. In einigen Fällen entstehen die Komplexe

direkt bei der Porphyrinsynthese, meist werden jedoch erst die freien Porphyrine synthetisiert und dann im letzten Schritt in die gewünschten Metall-Komplexe übergeführt.

So vielfältig wie die Eigenschaften der unterschiedlichen Metalle sind, so mannigfaltig sind auch die Methoden, die hierfür entwickelt wurden. Ein generelles Problem ist das Reaktionsmedium an sich, da einerseits das verwendete Metallsalz, aber auch das freie Porphyrin in ausreichendem Maß löslich sein muß, damit die Reaktion in einem homogenen Medium erfolgreich ablaufen kann. Weitere Schwierigkeiten können durch die unzureichende Stabilität des Oxidationszustandes des Metalls in dem verwendeten Medium auftreten.

Für die vorliegende Arbeit sind insbesondere die Zink(II)- und Kobalt(II)-, aber auch die Eisen(III)-Komplexe von EPR-spektroskopischem Interesse. Die Methode der Wahl für die Darstellung der Zink- und Kobalt-Komplexe ist die sogenannte Acetatmethode.^[35, 41, 115] Hierbei wird eine konzentrierte methanolische Metallacetatlösung in der Siedehitze mit einer möglichst konzentrierten Lösung des Porphyrins in Chloroform umgesetzt (Abb. 20).

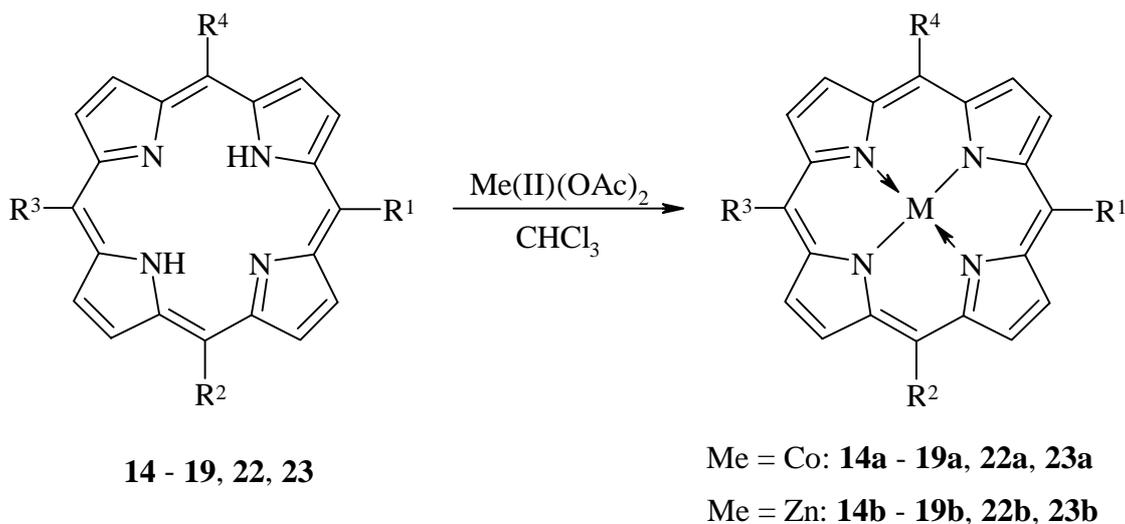


Abb. 20: Darstellung der Zink- und Kobaltkomplexe nach der Acetatmethode.

Die Reaktionszeiten zur Darstellung der Zinkkomplexe lagen im allgemeinen deutlich unter denen der Kobaltkomplexe. Eine Ausnahme bildeten die Komplexe des chinonsubstituierten Porphyrins. Hier ergab sich für die Darstellung des Zinkkomplexes eine ungewöhnlich lange Reaktionszeit, während der Kobaltkomplex in einer üblichen Zeitspanne erhalten wurde. Die Isolierung erfolgte entweder durch Kristallisation aus der Reaktionslösung, säulenchromatographische Reinigung oder, wenn beides nicht möglich war, durch Waschen des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Reaktionsrückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel.

Die Eisen(III)komplexe wurden nach der Dimethylformamidmethode ^[2] hergestellt (Abb. 21). Hierbei wird das Metallchlorid und das Porphyrin in Dimethylformamid unter Rückfluß erhitzt. Die hohen Temperaturen begünstigen die Metallkomplexbildung, da die entstehende Salzsäure aus dem System ausgetrieben wird.

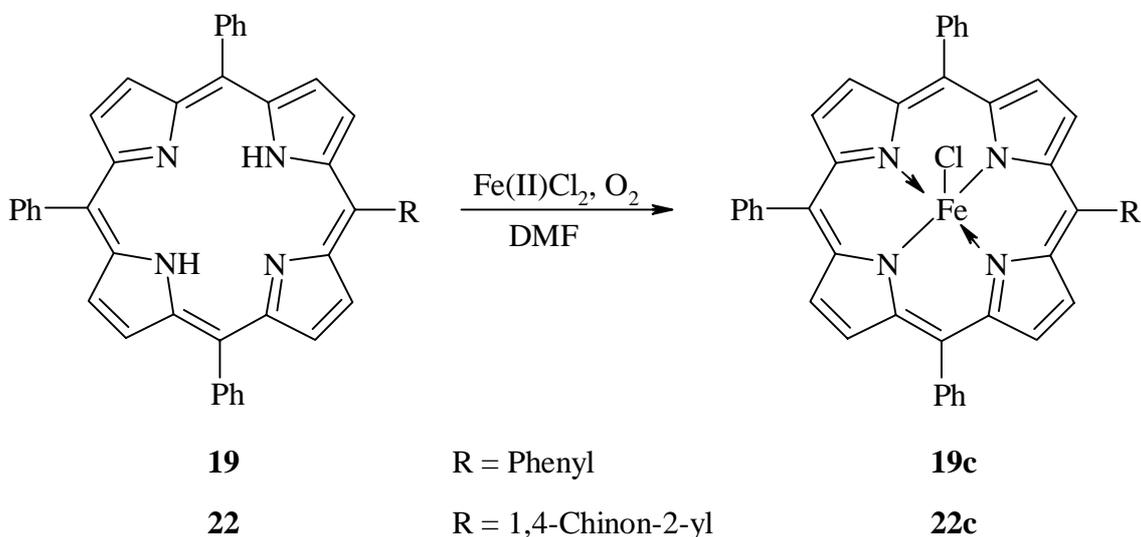


Abb. 21: Darstellung der Eisen(III)komplexe nach der Dimethylformamidmethode.

Beim Eisen gibt es die Besonderheit, daß sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Porphyrin-Komplexe existent sind. Während die Eisen(III)komplexe stabil sind und unproblematisch gehandhabt werden können, sind die Eisen(II)komplexe nur in einer Inertatmosphäre stabil.

Die Darstellung von Eisen(III)komplexen ist allerdings problematisch, da Eisen(III)salze nicht mit Porphyrinen reagieren. Hingegen ist die Reaktion von Eisen(II)salzen mit Porphyrinen reversibel möglich. Daraus ergibt sich zwangsläufig für die Darstellung von Eisen(III)komplexen ein Syntheseweg über die Eisen(II)komplexe. Bei der Dimethylformamidmethode bildet sich also zunächst der Eisen(II)komplex, welcher spontan durch Luftsauerstoff zum Eisen(III)komplex oxidiert wird.

Im einfachsten Fall können die Metallkomplexe durch Kühlung der Reaktionslösung oder Zugabe von Wasser auskristallisiert werden. Die dargestellten Eisen(III)komplexe von Tetraphenylporphyrin und dem chinonsubstituierten Porphyrin konnten auf diese Weise nicht isoliert werden. Durch Zugabe von Wasser, Extraktion der wäßrigen Phase mit Chloroform und eine anschließende säulenchromatographische Reinigung konnten die Komplexe jedoch rein erhalten werden.

4. EPR-spektroskopische Untersuchungen

4.1. Allgemeines

Die EPR-Spektroskopie ist im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie, bei der sich Radikale negativ auf die Auflösung der Spektren auswirken, eine hervorragende Methode zur Untersuchung paramagnetischer Substanzen. Nun sind jedoch die meisten organischen Substanzen diamagnetisch und damit nicht für die EPR-Spektroskopie geeignet. Um sie dennoch EPR-spektroskopisch untersuchen zu können, wurden eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um die Neutralverbindungen in ihre Radikalkationen- oder anionen zu überführen. Insbesondere für aromatische Kohlenwasserstoffe können die Radikalanionen durch Reduktion mit unedlen Metallen^[28, 117, 120] und die Radikalkationen durch Oxidation mit Schwefelsäure oder Lewis-Säuren^[22, 62, 144, 146] erhalten werden.

Eine allgemeiner anwendbare Methode ist die „in situ“ Elektrolyse.^[52, 55, 61, 97, 142] Hierbei werden die Substanzen elektrochemisch in der EPR-Meßzelle oxidiert bzw. reduziert. Damit sind auch weniger stabile Radikale noch detektierbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese „in situ“ Elektrolyse zur Generierung der Radikalanionen verwendet. Dabei bediente man sich einer Drei-Elektroden-Technik mit einer Arbeits- und Gegen-elektrode aus Platin und einem Silberdraht als Referenzelektrode. Mit Tetrapropylammoniumbromid erhält man so das Referenzsystem $\text{Ag} / \text{Ag}^+ / \text{AgBr} / \text{Br}^-$. Alle Potentialangaben beziehen sich auf dieses Referenzsystem. Gegenüber dem System der wäßrigen, gesättigten Kalomelektrode (SCE) ergibt sich eine Potentialdifferenz von -0.55V.

Die EPR-Meßzelle, wie sie sich im Resonator befindet, ist in Abbildung 22 gezeigt. Die Zelle mußte den Gegebenheiten des Resonators angepaßt werden. Das machte erforderlich, daß alle Elektroden von oben in das System eingebracht werden mußten.

Die Zellapparatur besteht aus drei Abschnitten: In der Flachzelle, dem untersten Teil (10 mm breit, 0.1 mm flach), findet die Erzeugung und Detektion der Radikalanionen statt. Der darüber befindliche Abschnitt ist den Abmessungen des Dewargefäßes angepaßt und dient als Vorratsraum für die Lösung. Beides besteht aus Quarzglas, wohingegen der aufgesetzte Schliffteil für die Elektrodenzugänge aus normalem Glas gefertigt ist. Die Arbeits- und Referenzelektrode sind bis zum Ansatz der Flachzelle mit einem Polyethylenschlauch ummantelt, um störende Reaktionen im oberen Zellenbereich zu vermeiden. Das gesamte Zellvolumen entspricht ungefähr 3 - 4 ml, womit man bei einer üblichen Konzentration von 10^{-3} mol / l selbst bei den hohen Molmassen der Porphyrine nicht mehr als 3.5 mg Substanz benötigt.

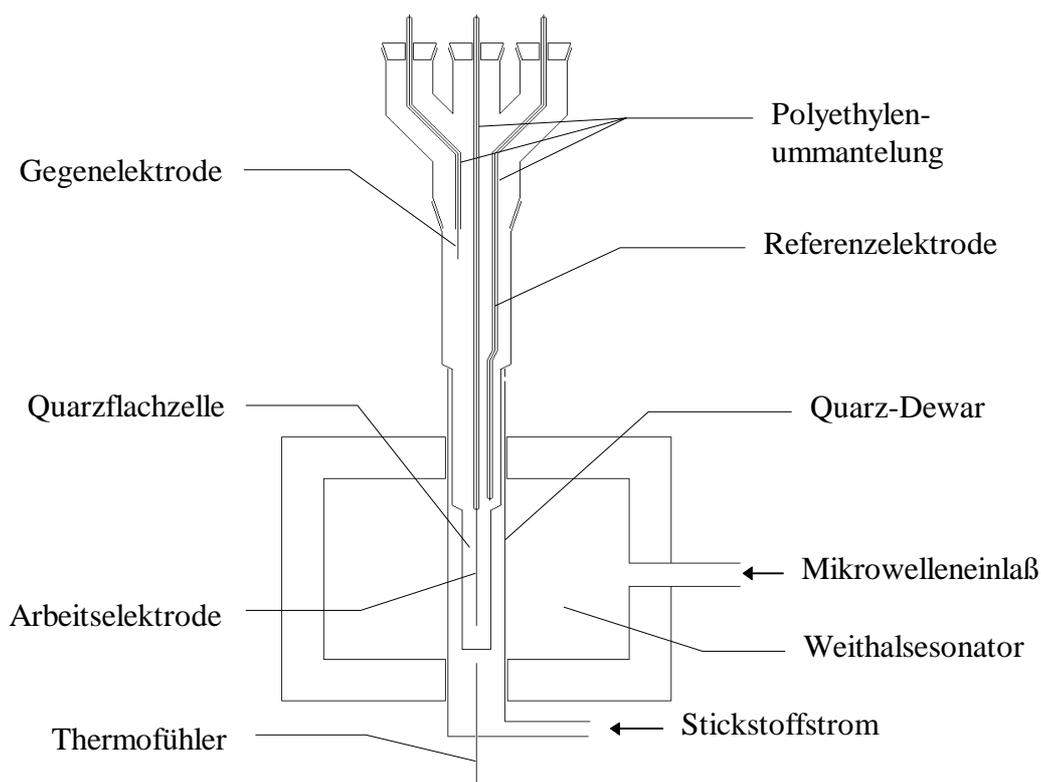


Abb. 22: EPR-Meßzelle in den Abmessungen des Resonators.

Für die EPR-spektroskopischen Messungen wurde eine 10^{-3} molare Lösung des jeweiligen Porphyrins bzw., wenn das Porphyrin nicht löslich genug ist, eine gesättigte Lösung verwendet. Als Lösungsmittel diente absolutisiertes Dimethylformamid, als Leitsalz aus Butanon umkristallisiertes Tetrapropylammoniumbromid in einer Konzentration von 0.1 mol / l. Die zu vermessende Lösung wurde mit Argon entgast und die Zelle ebenfalls unter Argon-Atmosphäre befüllt.

Die angelegte Spannung bei der Elektrolyse richtete sich nach den Werten aus den polarographischen Voruntersuchungen. Aufgrund der unterschiedlichen Zelldimensionen bei der EPR-Messung und der Polarographie, und einem daraus resultierenden unterschiedlichen ohmschen Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, sind die Potentialwerte jedoch nicht exakt übertragbar.

4.2. Elektrochemische Voruntersuchungen

Die elektrochemischen Voruntersuchungen bestanden aus einer polarographischen und cyclovoltammetrischen Untersuchung der Proben. Analog der „in situ“ Elektrolyse bei der EPR-Messung wurde ein Drei-Elektroden-System verwendet (vgl. Kap. 4.1.). Der einzige Unterschied besteht in der Quecksilber-Tropf-Elektrode als Arbeitselektrode.

Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült, um die Anwesenheit von Sauerstoff auszuschließen. Die sonstigen Parameter entsprechen der EPR-Messung: Dimethylformamid als Lösungsmittel, 10^{-3} mol / l Porphyrin (oder gesättigte Lösung), 0.1 mol / l Tetrapropylammoniumbromid.

Die Aufnahme der Polarogramme erfolgte mithilfe der differentiellen Puls polarographie, bei der man die Ableitung in Form eines Peakspektrums der ansonsten üblichen Polarogramme erhält. In Abbildung 23 und 24 sind am Beispiel des 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**23**) ein für Porphyrine typisches Polarogramm und Cyclovoltamogramm abgebildet.

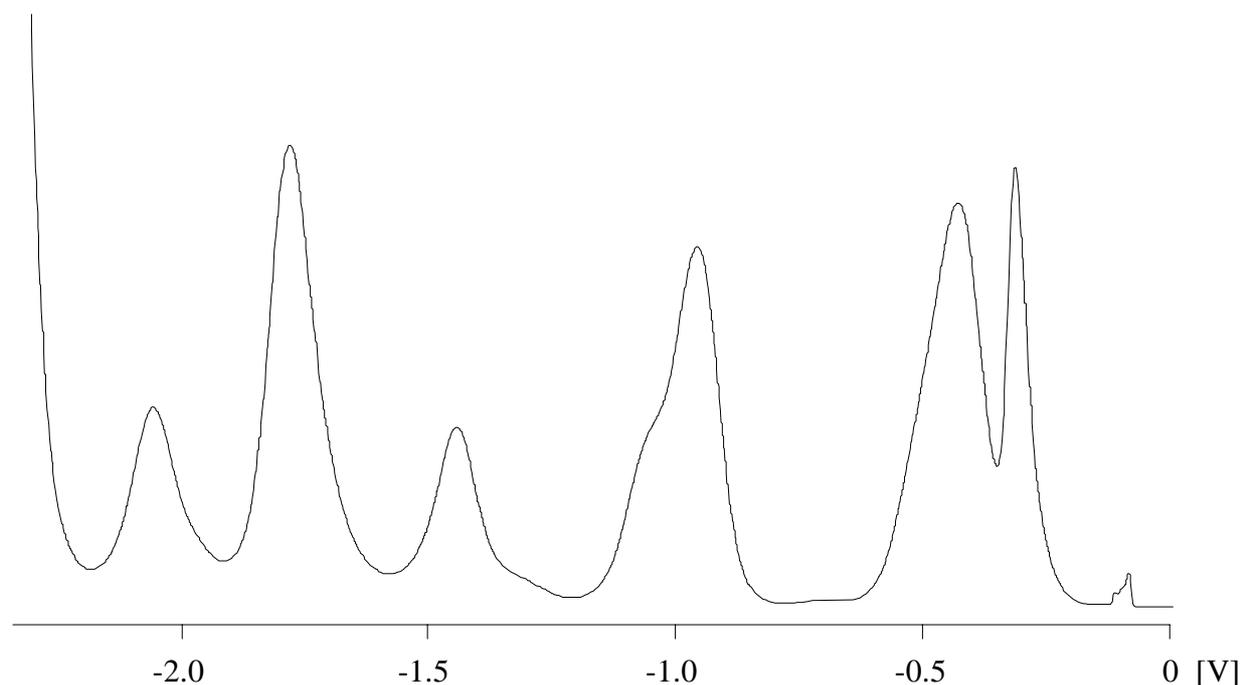


Abb. 23: Polarogramm von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**).

In diesem Fall sind im Polarogramm deutlich fünf Reduktionsstufen sowie eine sechste als Schulter der zweiten Stufe zu erkennen. Das Störsignal bei -0.3 V zu Beginn der ersten Stufe ist beim ersten Scan einer frisch angesetzten Lösung, sowie im Cyclovoltamogramm nicht vorhanden. Vermutlich gehört es zu einem Zersetzungsprodukt oder ist auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Die ersten beiden Reduktionsstufen sind reversibel, während die letzten drei Stufen irreversibel sind. Bei einer 100-fach höheren Vorschubgeschwindigkeit war die vollständige Reversibilität der beiden Stufen sowie der Schulter deutlich am Oszilloskop sichtbar.

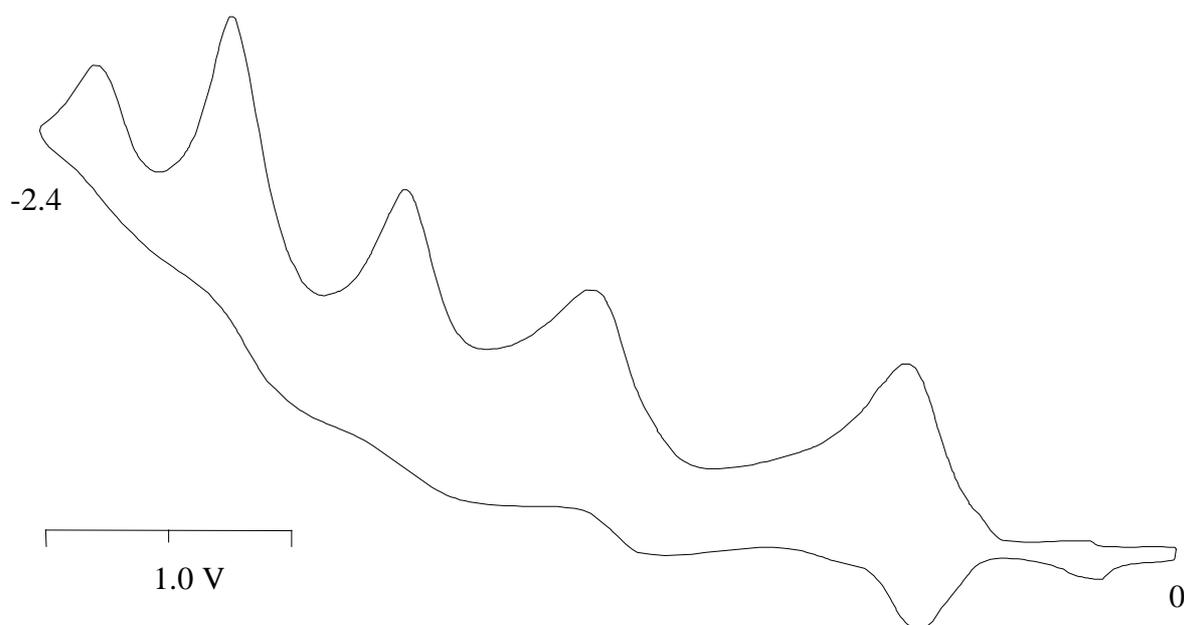


Abb. 24: Cyclovoltammogramm von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**),
Vorschubgeschwindigkeit: 400 mV/s.

Im allgemeinen wurde nicht zwischen quasireversibel und reversibel unterschieden, da durch viele Überlagerungen von Signalen eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war. Aus dem gleichen Grund war die Bestimmung der Peak-Strom-Verhältnisse nur in sehr seltenen Fällen möglich, so daß darauf ganz verzichtet wurde. Die Reversibilität ist ein Maß für die Lebensdauer der elektrochemisch erzeugten Radikalanionen, während bei irreversiblen Stufen von Nebenreaktionen wie Hydrierungen, Dimerisierung und Zersetzungen ausgegangen werden muß. Für alle vermessenen Porphyrine ergaben sich mindestens zwei reversible Stufen bei niedrigen Potentialen (einzige Ausnahme: 5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-diphenylporphyrin (**16**), nur eine Stufe), während die zwei oder drei letzten Stufen im Potentialfenster immer irreversibel waren. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt (s. Anhang).

4.3. EPR-Messungen

4.3.1. Simulationsparameter

Die in den folgenden Kapiteln aufgeführten EPR-Spektren konnten meist erfolgreich mit dem Programm WINEPR SimFonia[®] der Firma Bruker simuliert werden. Dabei erhielt man neben den üblichen Parametern – g-Wert, Hyperfeinkopplungskonstanten (a_i) und Linienbreite (LB) – auch

weitere Parameter: Für die Nitroverbindungen ergaben sich häufig Spektren, die eine Linienbreitenvariation aufwiesen. Das Programm bietet die Möglichkeit, die Linienbreite mit einem Polynom zweiten Grades ($a + b \cdot m + c \cdot m^2$) anzupassen. Bei weiteren Spektren konnte die Linienform nur unzureichend mit einer Lorentzfunktion simuliert werden. SimFonia bietet auch hierfür die Lösung, indem es eine Gaußfunktion für die Simulation zur Verfügung stellt. Die besten Simulationsergebnisse wurden oft mit einer jeweiligen Mischfunktion aus Lorentz- und Gaußfunktion erhalten, ausgedrückt im dem Parameter L/G (L/G = 0: reine Lorentzfunktion; L/G = 1: reine Gaußfunktion).

4.3.2. Tetraphenylporphyrine

5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (19)

Tetraphenylporphyrin an sich ist eine längst bekannte Verbindung, welche auch schon elektrochemisch^[108, 150] und EPR-spektroskopisch^[108] untersucht ist. Bei Raumtemperatur und einem Potential von -0.7 V ergibt sich ein singulettartiges Spektrum mit einem g-Wert von 2.00447 und einer Linienbreite von 0.45 mT in Übereinstimmung mit der Literatur.^[108] Die hohe Linienbreite deutet unaufgelöste Hyperfeinkopplungskonstanten der β -Protonen, aber auch der Phenylprotonen an. Die Linienform des Spektrums konnte am besten mit einem Lorentz-Gauß-Verhältnis von 45 : 55 (L/G = 0.55) simuliert werden, wobei der Gaußanteil ebenfalls auf unaufgelöste Hyperfeinkopplungen hinweist.

Durch Erhöhung des Potentials konnten keine anderweitigen Spektren erhalten werden. Dies steht im Einklang mit dem Polarogramm, welches aufgrund der dritten und vierten irreversiblen Reduktionsstufe kein weiteres stabiles Radikal erwarten läßt. Die zweite reversible Stufe ist einem diamagnetischem Dianion zuzurechnen.^[108]

Kobalt-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (19a)

Die eingefrorene Lösung von Kobalt-Tetraphenylporphyrin in Toluol ergibt bei 77 K ein anisotropes EPR-Spektrum.^[138] Bei Raumtemperatur konnte in eigenen Versuchen mit und ohne Elektrolyse kein Spektrum erhalten werden. Als Feststoff bei 106 K vermessen ergab sich jedoch ein sehr schwaches Signal mit Hyperfeinstruktur. Aufgrund des sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und einem sich überlagernden Hintergrundsignal, konnte es allerdings nicht weiter ausgewertet werden.

Zink-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (19b)

Auch der Zinkkomplex ist schon mehrfach EPR-spektroskopisch untersucht worden.^[29, 38, 63, 125] Das Radikalanion wurde dabei durch Reduktion mit elementarem Natrium in Anwesenheit eines Kronenethers hergestellt. Neben dem Spektrum des Chlorins, erhielt man ein Spektrum mit einem g-Wert von 1.9991 und einer Linienbreite von 2.76 mT mit einer reinen Lorentzfunktion.^[63] Eigene Versuche mit der elektrochemischen Generierung des Radikalanions (Raumtemperatur, $U = -0.50\text{V}$) ergaben hingegen ein Spektrum mit einem g-Wert von 2.00474, einer Linienbreite von 0.46 mT und einem L/G-Wert von 0.50. Das Spektrum der Literatur konnte unter den vorgegebenen Bedingungen nicht erhalten werden. Beim Vergleich des Spektrums mit dem des Tetraphenylporphyrins sind große Ähnlichkeiten festzustellen, so daß der Schluß nahe liegt, hier handelt es sich um eine Verunreinigung mit dem Tetraphenylporphyrin. Dagegen spricht allerdings, daß das Spektrum schon bei einem niedrigeren Potential als für die Reduktion des freien Porphyrins notwendigem erhalten wurde. Desweiteren ist ein anderes System verwendet worden: anderes Lösungsmittel und Leitsalz. Eine entsprechend andere Umgebung kann einen großen Einfluß auf das Spektrum haben.^[7] Letztendlich kann jedoch eine Verunreinigung mit Tetraphenylporphyrin nicht ausgeschlossen werden, da schon sehr geringe Spuren, die bei der spektroskopischen Charakterisierung des Zinkkomplexes nicht zu sehen sind, ein Störsignal hervorrufen können.

Bei einem Potential von -1.50V nach der dritten Reduktionsstufe ergab sich ein zweites Spektrum, während das zuerst erhaltene verschwand (Abb. 25).

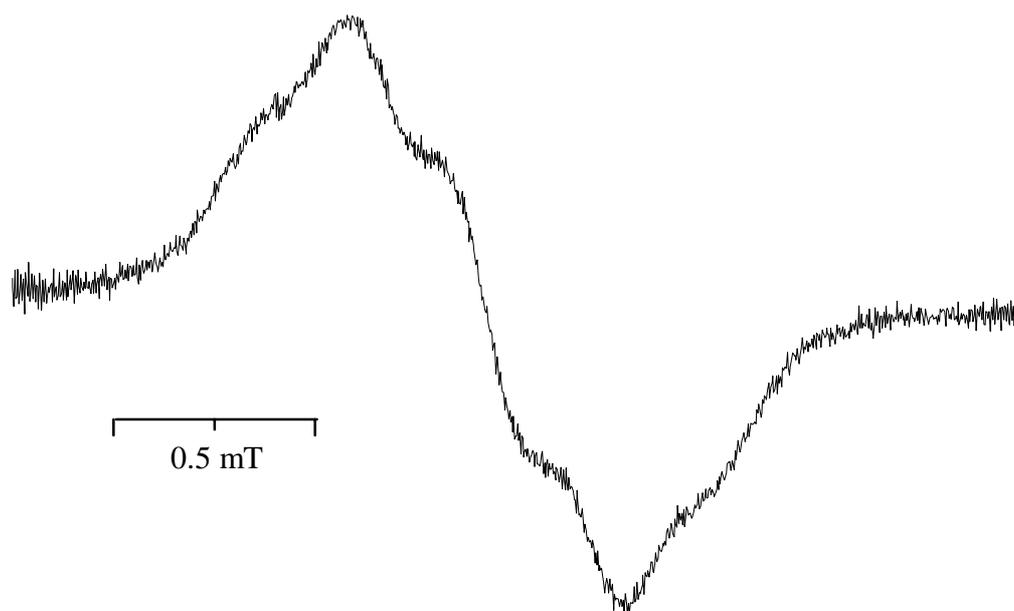


Abb. 25: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-Tetraphenylporphyrin (**19b**), $U = -1.50\text{ V}$, RT.

Dieses kann man dem Trianion von Zink-Tetraphenylporphyrin zuordnen. Eine Simulation der angedeuteten Hyperfeinstruktur gelang nicht.

Eisen(III)chlorid-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (19c)

Ohne Elektrolyse zeigte auch der Eisen(III)komplex kein EPR-Signal. Hingegen erhielt man bei einem angelegten Potential von -0.60 V ein Spektrum mit einem g-Wert von 2.32700 und einer Linienbreite von 33 mT. Die große Verschiebung des g-Wertes, sowie das überaus breite Signal sind auf das Eisen zurückzuführen. Eisen(III)porphyrine mit einem schwachen Liganden wie Chlorid befinden sich im high-spin Zustand mit dem Eisenatom in der Porphyrinebene. Die Meßwerte liegen in der Größenordnung der für solche Eisen(III)komplexe bekannten Werte.^[130]

4.3.3. Nitrophenylsubstituierte Porphyrine

5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (23)

Bei der Elektrolyse von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin bei -0.45 V erhielt man bei Raumtemperatur ein Spektrum ohne Hyperfeinstruktur (g-Wert = 2.00576). Die Simulation gelang unter der Annahme eines Stickstoffkernes, welcher am sinnvollsten der Nitrogruppe zugeordnet werden sollte. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen im Bereich von 230 bis 320 K sind in Abbildung 26 dargestellt. Ab einer Temperatur von 250 K abwärts sind weitere Hyperfeinstrukturen erkennbar. Eine Simulation der Spektren ab 248 K war nicht möglich. Die Spektren bei höheren Temperaturen wurden hingegen erfolgreich simuliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Während sich die Parameter der Linienbreite nur wenig ändern (ab 260 K macht sich der Einfluß der neuen Hyperfeinstruktur in den Parametern bemerkbar), ist in der Größe der Stickstoffkopplungskonstante eine eindeutige Tendenz auszumachen: Mit steigender Temperatur sinkt der Wert der Kopplungskonstante und damit die Spindichte in der Nitrogruppe.

Um hierfür eine Erklärung zu finden, sollte man zunächst zwei Grenzfälle betrachten. Der Winkel zwischen dem Phenylrest und dem Porphyrinring ist einerseits abhängig von der sterischen Abstoßung der β -Protonen H-3 und H-7 mit den zum Porphyrinring orthoständigen Protonen der Nitrophenylgruppe und andererseits von der elektronischen Wechselwirkung der π -Systeme. Bei einem Winkel von 0° sind diese Wechselwirkungen aber auch die sterische Hinderung am größten, während bei einem Winkel von 90° beide Faktoren minimiert sind.

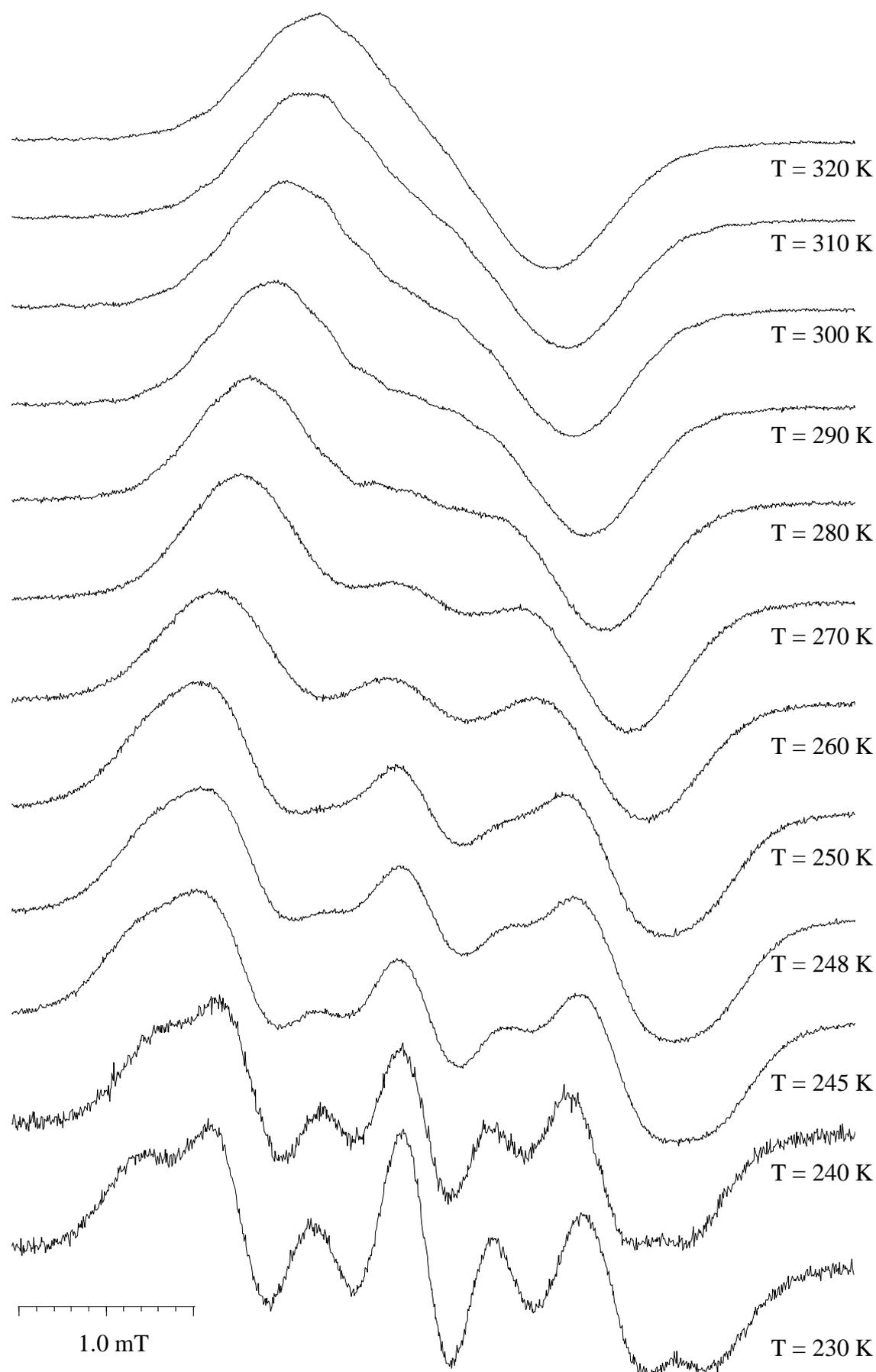


Abb. 26: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**),
 $U = -0.45$ V.

Tabelle. 3: Temperaturabhängigkeit der EPR-Parameter von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**).

T [K]	N [mT]	L/G	a	b	c
250	0.415	1.00	0.355	0.002	0.006
260	0.376	1.00	0.345	0.006	0.008
270	0.335	1.00	0.331	0.004	0.006
280	0.300	0.90	0.325	0.004	0.000
290	0.266	0.85	0.325	0.004	0.000
300	0.240	0.85	0.325	0.002	0.000
310	0.219	0.85	0.325	0.002	0.000
320	0.198	0.80	0.333	0.002	0.000

Mit einer zunehmenden elektronischen Wechselwirkung ist anzunehmen, daß sich die Spindichte des Radikalanions auch in steigendem Maße auf das Porphyringerüst verteilt. Die Folge ist eine Abnahme der Spindichte im Nitrophenylrest. Bei hohen Temperaturen spielen die sterischen Hinderungen eine untergeordnete Rolle, so daß sich bei freier Rotation der Nitrophenylgruppe ein mittlerer Winkel von 45° einstellt. Mit sinkender Temperatur hingegen stellt sich aufgrund der zunehmenden Rotationsbarriere die stabilste Konformation ein. Aus der Röntgenstruktur von Tetraphenylporphyrin^[59] ergibt sich hierfür ein Winkel von 81.5° . Dies führt zu einer geringeren elektronischen Wechselwirkung zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe, so daß sich die Spindichte im Nitrophenylsubstituenten mit sinkender Temperatur erhöht. Bestätigt wird dieses durch die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten.

Die Stickstoffkopplung ist mit 0.2 bis 0.4 mT erheblich niedriger als in p-nitrosubstituierten Benzenderivaten, bei denen die Nitrokopplung in der Größenordnung von 1.3 - 1.4 mT liegt.^[7] Die Kopplung des Nitrostickstoffs ist stark abhängig vom Lösungsmittelsystem, so daß ein direkter Vergleich mit den Literaturwerten nur unter Vorbehalt zu sehen ist. Aber auch eigene Messungen im vergleichbaren System ergeben Stickstoffkopplungen in der Größenordnung von 0.9 mT (vgl. z.B. Kap. 4.3.5.). Der sehr kleine Wert ist sicherlich auf den Einfluß des Porphyrinsystems zurückzuführen.

Bei einem Reduktionspotential von -1.40 V erhielt man ein weiteres Spektrum, welches am wahrscheinlichsten dem Trianion (Potential jenseits der dritten Reduktionsstufe) von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin zuzuordnen ist.

Das Spektrum wurde mit folgenden Parametern erfolgreich simuliert: $g = 2.00651$, $a_N = 0.913$ mT, $a_{2H} = 0.327$ mT, $a_{2H} = 0.105$ mT, $L/G = 1$, $a = 0.060$, $b = -0.009$, $c = 0.020$. Die Kopplungskonstanten der Wasserstoffpaare entsprechen den Literaturwerten für die ortho- und meta-Wasserstoffatome von para-nitrosubstituierten Benzenderivaten.^[7] Die Werte kann man mit der Übertragung von zwei Elektronen, deren Spin gegenseitig kompensiert wird, auf den Porphyrinring und einem Elektron auf den Nitrophenylring erklären. Aufgrund der hohen Elektronendichte im Porphyrinring bleibt die Spindichte auf der Nitrophenylgruppe lokalisiert und entspricht denen nitrosubstituierter Benzenderivate.

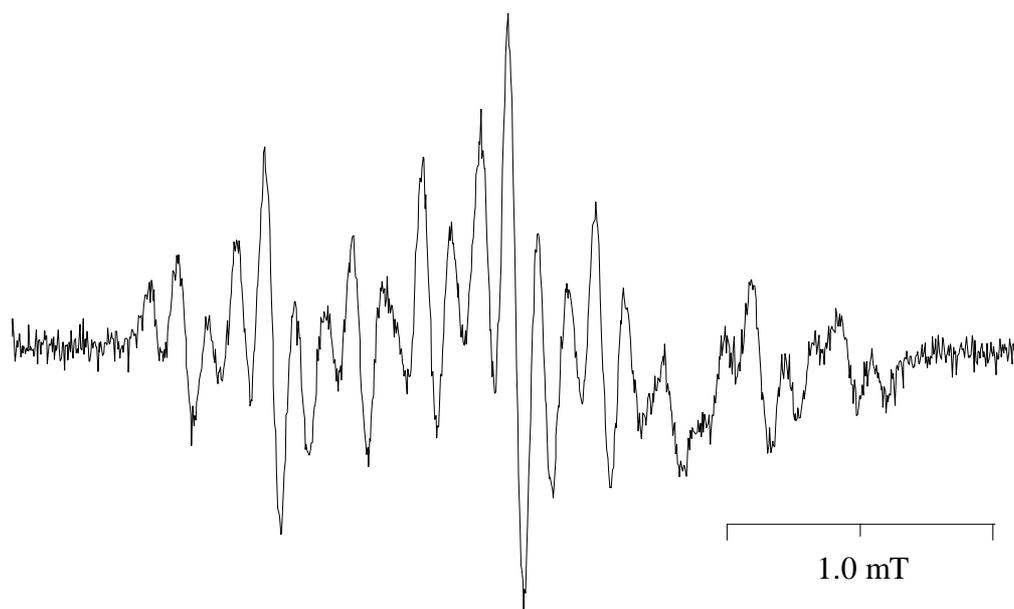


Abb. 27: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**23**), $U = -1.40$ V, RT.

Kobalt-5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (23a)

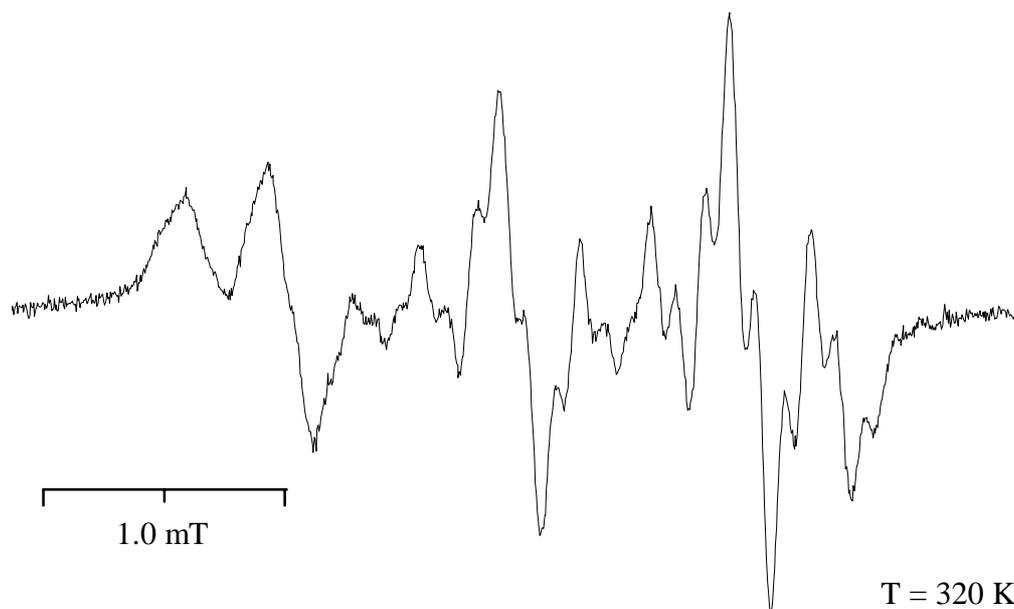
Auch für den Kobaltkomplex wurde eine temperaturabhängige Meßreihe von EPR-Spektren aufgenommen (Abb. 28).

Das Spektrum bei 320 K konnte erfolgreich mit folgenden Parametern simuliert werden: $g = 2.00915$, $a_N = 0.953$ mT, $a_{2H} = 0.329$ mT, $a_{2H} = 0.109$ mT, $a_{Co} = 0.21$ mT, $L/G = 0.2$, $a = 0.067$, $b = 0.23$, $c = 0.12$. Es ergaben sich demnach wieder die Kopplungskonstanten der Nitrophenylgruppe, sowie eine weitere Kopplung. Diese Kopplungskonstante kann entweder als die Kopplung mit einem Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kobaltkern simuliert werden. Die Ergebnisse sind allesamt gleich gut, eine Kopplung mit dem Kobaltkern erscheint allerdings aufgrund der Molekülstruktur am sinnvollsten. Mit abnehmender Temperatur entsteht ein zweites Spektrum, welches bei 240 K das

Gesamtspektrum dominiert. Es ist insgesamt schmaler als das erste, welches am Rand noch erkennbar ist. Qualitativ konnte aus der Tieffeldseite des Spektrum eine Stickstoff- und zwei mal zwei Wasserstoffkopplungen in entsprechender Größenordnung der Nitrophenylkopplungen ermittelt werden. Eine genaue Bestimmung der Parameter war aufgrund der Spektrenüberlagerung nicht möglich.

Die beiden Spektren ergeben sich bei einem Reduktionspotential jenseits der zweiten Reduktionsstufe. Damit könnte das Spektrum ohne Kobaltkopplung dem Radikaldianion zugeteilt werden: Ein Elektron wird auf das Kobalt(II) übertragen, und das andere ruft das erhaltene Spektrum hervor. Aufgrund der Absättigung des dann vorhandenen Kobalt(I) findet keine bedeutende weitere Wechselwirkung mit dem zweiten Elektron mehr statt, und man erhält nur das Spektrum mit den Kopplungen der Nitrophenylgruppe.

Das zweite Spektrum mit Kobaltkopplung müßte folglich dem Monoanion zugeordnet werden. Hier kann noch eine Wechselwirkung mit dem Kobalt stattfinden, welches sich im Spektrum durch die zusätzliche Aufspaltung bemerkbar macht. Die unterschiedlichen EPR-Spektren wären dann auf die temperaturabhängige Stabilität der beiden Radikalspezies zurückzuführen. Eine sinkende Temperatur begünstigt die Bildung und Lebensdauer des Dianion bei dem eingestellten Potential, während eine Temperaturzunahme den gegenteiligen Effekt hat. Da bei einer reversiblen Bildung das Monoanion das Zerfallsprodukt des Dianion ist, wird dessen Bildung mit steigender Temperatur begünstigt, so daß bei 320K nur noch das EPR-Spektrum des Monoanions zu sehen ist.



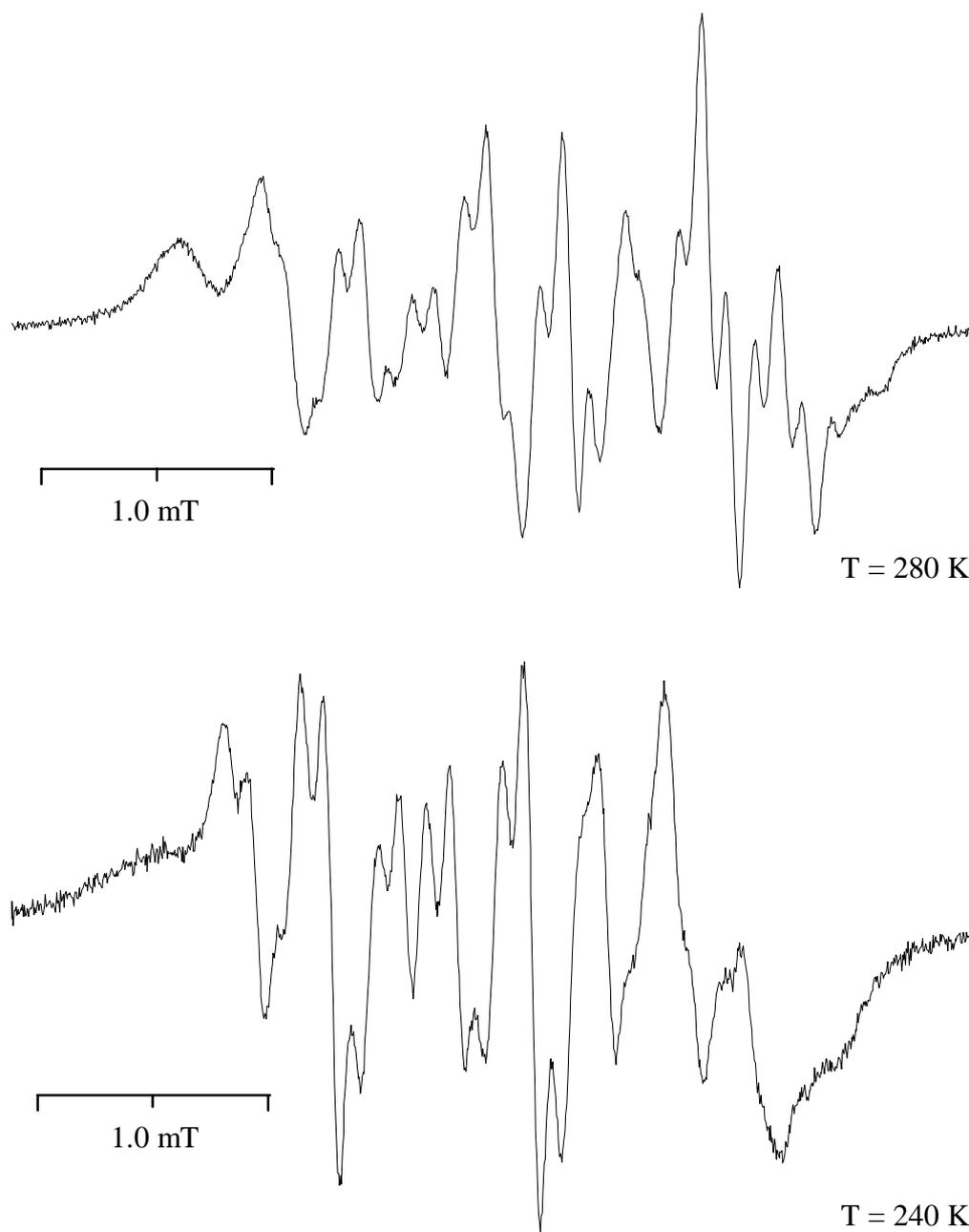


Abb. 28: EPR-Spektren der Radikalanionen von Kobalt-5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23a**), -0.75 V.

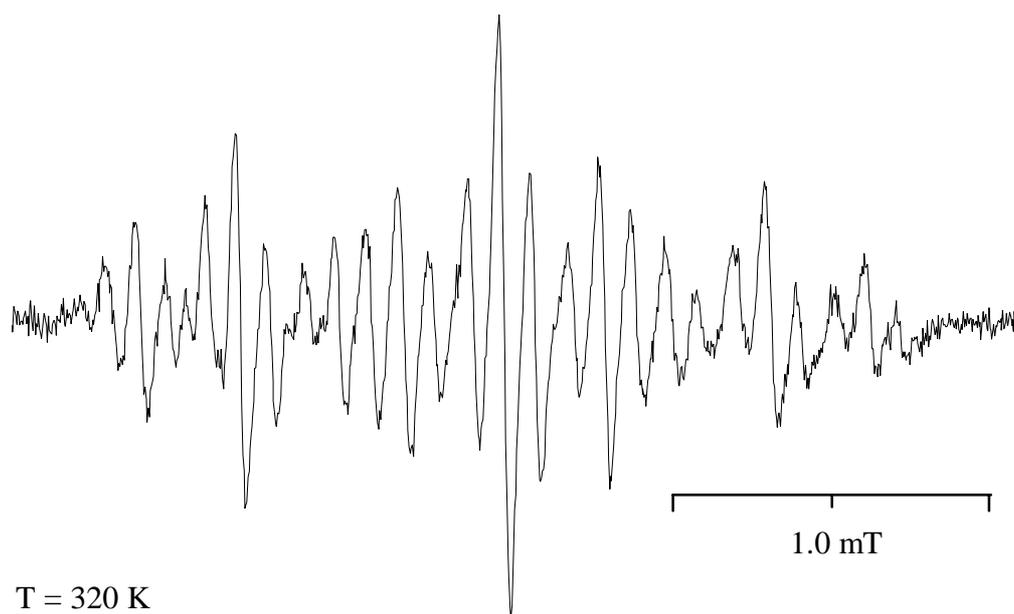
Zink-5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (23b)

Von dem Zinkkomplex wurden bei einem Reduktionspotential von -0.45 V sofort Spektren mit Hyperfeinstruktur erhalten (Abb. 29).

Die Simulation der Spektren der temperaturabhängigen Meßreihe ergab die in Tabelle 4 aufgeführten Parameter ($g = 2.00708$, $L/G = 1$).

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der EPR-Parameter von Zink-5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23b**).

T [K]	a_N [mT]	a_{2H} [mT]	a_{2H} [mT]	a	b	c
240	0.873	0.325	0.097	0.062	-0.030	0.040
250	0.869	0.325	0.097	0.055	-0.014	0.029
260	0.867	0.324	0.097	0.052	-0.011	0.025
270	0.861	0.323	0.097	0.044	-0.008	0.025
280	0.857	0.322	0.097	0.043	-0.006	0.020
290	0.852	0.321	0.097	0.042	-0.007	0.019
300	0.847	0.320	0.097	0.040	-0.008	0.016
310	0.845	0.318	0.097	0.040	-0.005	0.015
320	0.841	0.318	0.097	0.039	-0.004	0.015



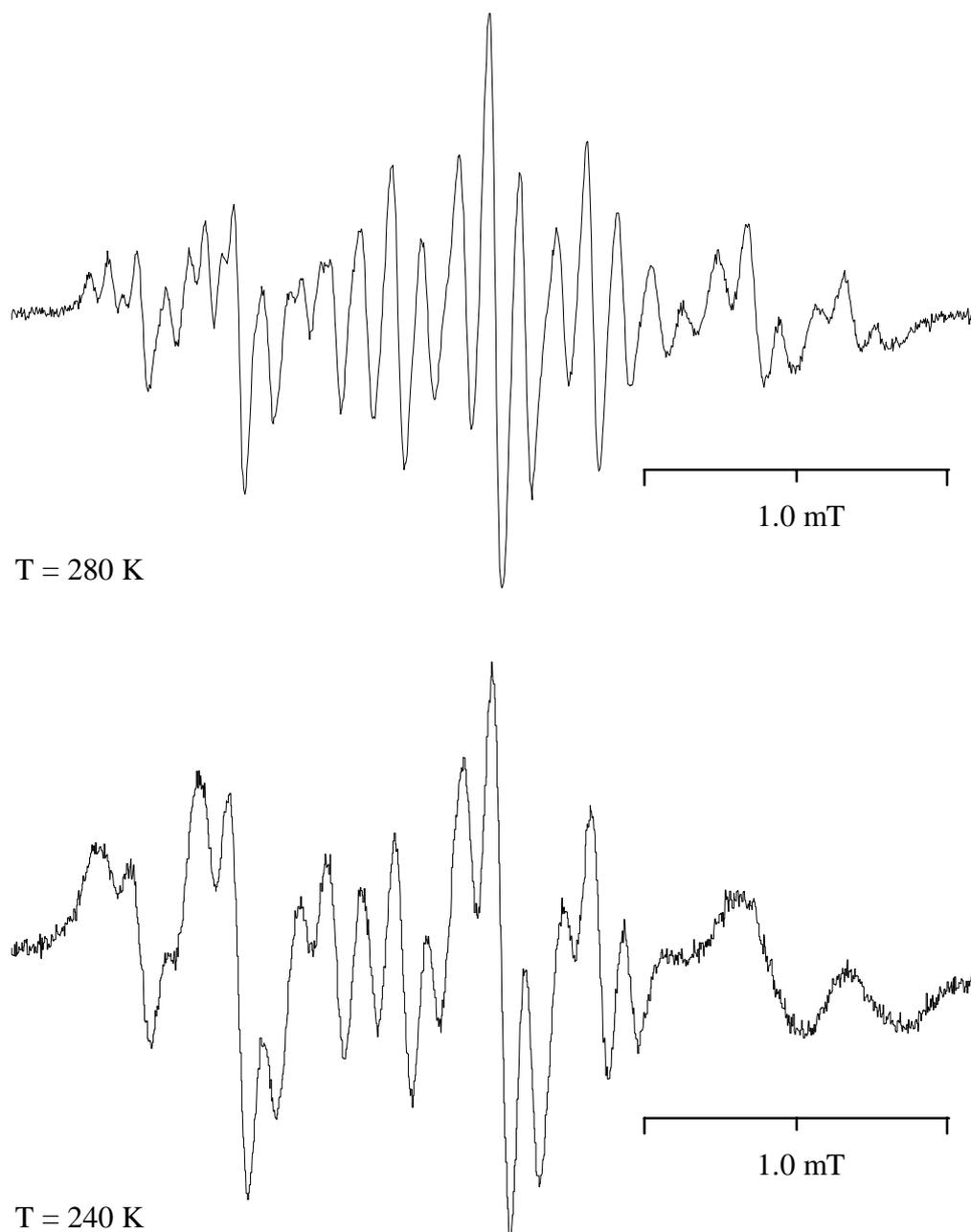


Abb. 29: EPR-Spektren des Radikalanions von Zink-5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23b**), $U = -0.45\text{ V}$.

Die Kopplungskonstanten entsprechen wieder den Kopplungen eines Nitrophenylrestes. Mit steigender Temperatur ist eine deutliche Verkleinerung der Stickstoffkopplung und in geringerem Maß auch der Kopplung der zur Nitrogruppe orthoständigen Wasserstoffatome erkennbar. Die Kopplungskonstante der meta-Wasserstoffatome bleibt hingegen unverändert bzw. die Änderung ist so klein, daß sie nicht festgestellt werden kann. Die damit verbundene abnehmende Spindichte im Nitrophenylliganden bei steigender Temperatur ist entsprechend den Verhältnissen beim freien Porphyrin (s.o.) über den Winkel zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe erklärbar. Die

insgesamt höhere Spindichte in der Nitrophenylgruppe im Zinkkomplex verglichen mit dem freien Porphyrin, läßt auf einen entsprechend größeren Winkel zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe im Zink-Porphyrin schließen.

5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (14)

Für das *trans*-substituierte Porphyrin ergaben sich zwei verschiedene EPR-Spektren. Zunächst erhielt man bei einem Reduktionspotential von -0.40 V ein Spektrum ohne Hyperfeinstrukturaufspaltung ($g = 2.00530$, $L/G = 1$, $LB = 0.382$ mT). Ein zweites Spektrum erschien bei einem Potential von -0.85 V. Die erfolgreiche Simulation lieferte folgende Parameter: $g = 2.00734$, $a_N = 0.959$ mT, $a_{2H} = 0.328$ mT, $a_{2H} = 0.106$ mT, $L/G = 0.2$, $a = 0.015$, $b = -0.002$, $c = 0.002$. Die Kopplungskonstanten entsprechen jedoch nur den Kopplungen einer Nitrophenylgruppe. Der zweite Nitrophenylligand hat in dieser Hinsicht keinen Einfluß auf das Spektrum. Damit ist also eine elektronische Wechselwirkung über das Porphyrinsystem hinweg nicht vorhanden. Auch ein intramolekularer Elektronentransfer, wie er bei ähnlichen System möglich ist,^[116] kann hier ausgeschlossen werden. Begünstigt wäre ein derartiger Transfer durch steigende Temperaturen, ein entsprechendes Experiment bis zu einer Temperatur von 330 K hat allerdings keine Veränderung im Spektrum hervorgerufen. Der Abstand für den direkten intramolekularen Elektronentransfer von einem Nitroliganden zum anderen ist aufgrund der ungünstigen räumlichen Anordnung nicht möglich. Gleiches muß auch für einen indirekt Transfer über den Porphyrinring angenommen werden.

Kobalt-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (14a)

Beim Kobaltkomplex erhielt man zunächst bei einem Reduktionspotential von -0.10 V ein sehr schmales Spektrum mit Hyperfeinstruktur.

Die Simulation liefert zwei Kopplungskonstanten: Eine Kopplung von vier Stickstoffkernen mit 0.033 mT und eine zweite Kopplung von zwei Protonen mit 0.065 mT.

Die Stickstoffkopplungen könnten unproblematisch den vier äquivalenten Stickstoffatomen im Porphyrinring zugeordnet werden, für das Protonenpaar ist allerdings keine einfache Zuordnung ersichtlich. Aus diesem Grund wurde zunächst von einer Verunreinigung ausgegangen. Doch durch ein analoges Spektrum bei 5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17**) ist diese Vermutung fraglich. Auch eine mögliche Demetallierung bei der Elektrolyse ist nicht haltbar, da die Spektren des freien Porphyrin (s.o.) bekannt sind und mit dem vorliegenden Spektrum nicht übereinstimmen.

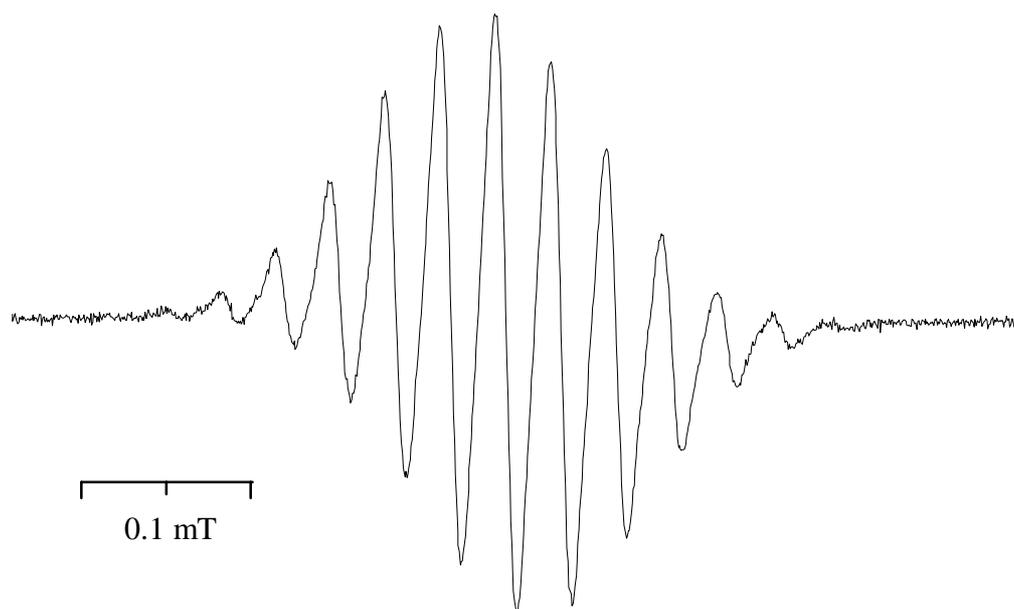


Abb. 30: EPR-Spektrum des Radikalanions von Kobalt-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14a**), $U = -0.10$ V, RT.

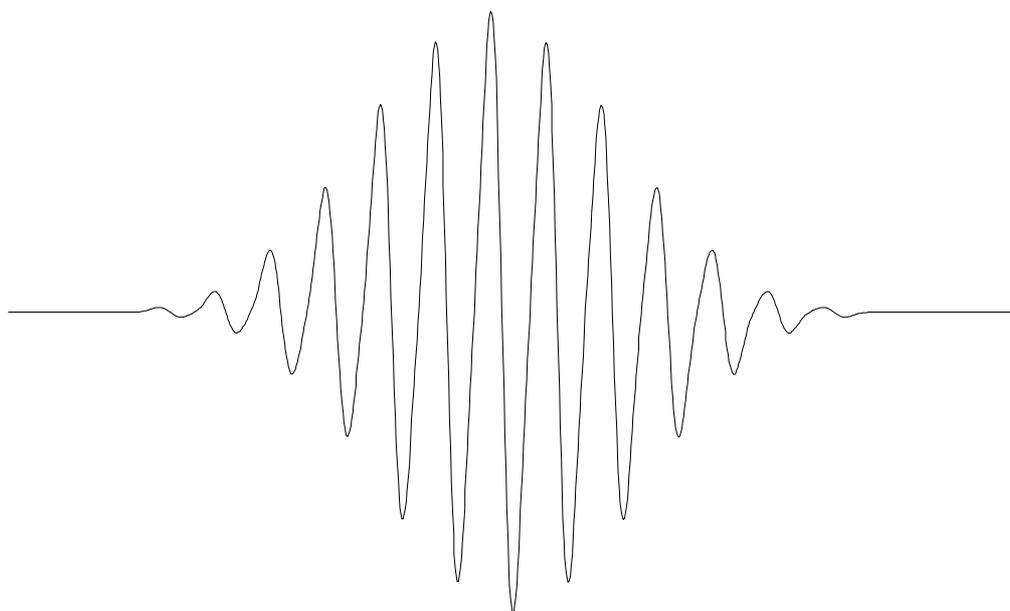


Abb. 31: Simulation des Radikalanions von Kobalt-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14a**), $g = 2.00759$, $a_N = 0.033$, $a_{2H} = 0.065$, $L/G = 1$, $LB = 0.013$ mT.

Bei einem negativeren Potential von -1.00 V ergibt sich ein sehr schwaches Signal mit Hyperfeinstruktur und einer ungefähren Spektrenbreite von 3 mT. Qualitativ lassen sich Nitrophenylkoppelungen erkennen. Eine genauere Bestimmung der Parameter war aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich.

Zink-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (14b)

Für das einzige Spektrum des Zinkkomplexes bei -0.65 V erhielt man aus der Simulation wieder lediglich Kopplungskonstanten der Nitrophenylgruppe: $g = 2.00702$, $a_N = 0.864$ mT, $a_{2H} = 0.323$ mT, $a_{2H} = 0.098$ mT, $L/G = 1$, $a = 0.041$, $b = -0.006$, $c = 0.023$.

4.3.4. Nitrobenzylsubstituierte Porphyrine*5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (17)*

Bei einem Reduktionspotential von -0.20 V ergab sich ein Spektrum, wie es auch schon beim Kobalt-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14a**) erhalten wurde (vgl. Kap. 4.3.3.).

Die aus der Simulation resultierenden Kopplungskonstanten könnten in einfacher Weise den vier Stickstoffen und den beiden Wasserstoffen im Porphyrinkern zugeordnet werden. Eine Erklärung für das gleiche Spektrum beim eben erwähnten Kobaltkomplex ergibt sich hieraus leider nicht.

Am Rand des ersten Spektrums erkennt man bereits weitere Signale, die zu einem etwa 1.5 mT breiten Spektrum mit angedeuteter Hyperfeinstruktur gehören. Genaue Parameter dieses Spektrum konnten aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der Überlagerung mit dem obigen Spektrum nicht bestimmt werden.

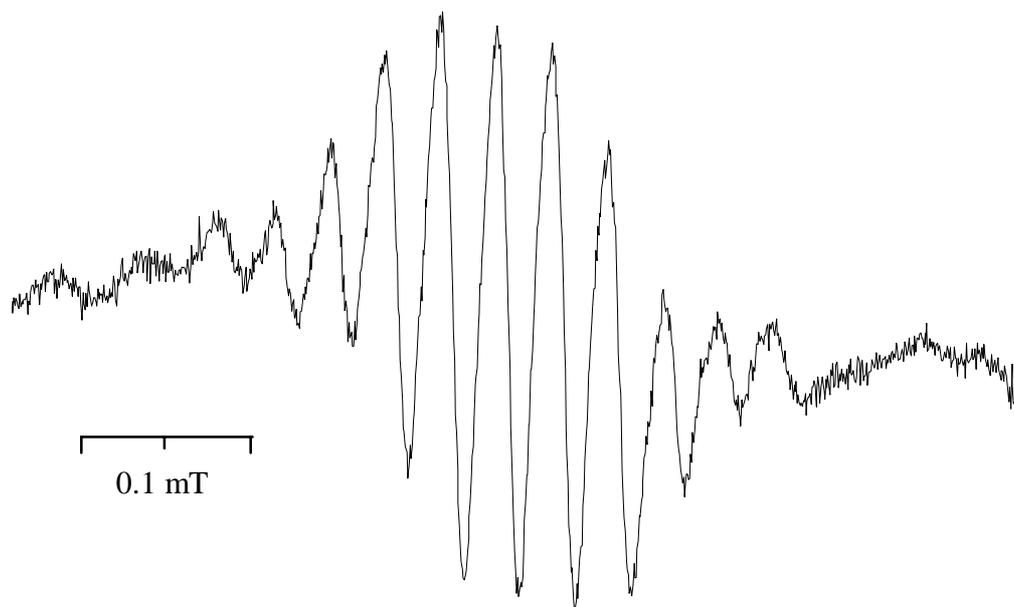


Abb. 32: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17**),
 $U = -0.20$ V, RT.

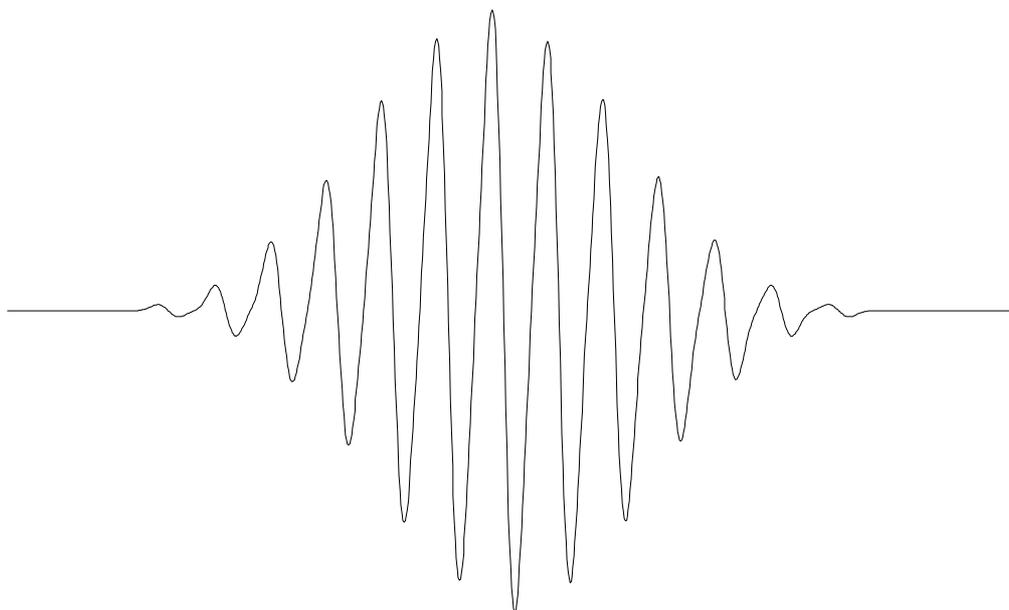


Abb. 33: Simulation des Radikalanions von 5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17**),
 $g = 2.00756$, $a_{4N} = 0.034$ mT, $a_{2H} = 0.063$ mT, $L/G = 1$, $LB = 0.011$ mT.

Kobalt- / Zink-5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (17a / 17b)

Der Kobalt- und der Zinkkomplex ergeben bei einem jeweils angelegten Potential von -0.65 V bzw. -0.40 V ein nahezu gleiches Spektrum.

Die erfolgreiche Simulation dieser Spektren lieferte folgende Parameter:

Zinkkomplex: $g = 2.00687$, $a_N = 0.987$ mT, $a_{2H} = 0.414$ mT, $a_{2H} = 0.334$ mT, $a_{2H} = 0.107$ mT,
 $L/G = 0$, $a = 0.020$, $b = -0.005$, $c = 0.006$.

Kobaltkomplex: $g = 2.00725$, $a_N = 1.001$ mT, $a_{2H} = 0.411$ mT, $a_{2H} = 0.336$ mT, $a_{2H} = 0.108$ mT,
 $L/G = 0$, $a = 0.020$, $b = -0.005$, $c = 0.007$.

Die Kopplungen entsprechend denen eines Nitrophenylliganden. Die zusätzliche Kopplung von 0.41 mT kann der Methylengruppe zugeordnet werden und stimmt mit Literaturwerten für Benzylkopplungen bei Toluenderivaten überein.^[7]

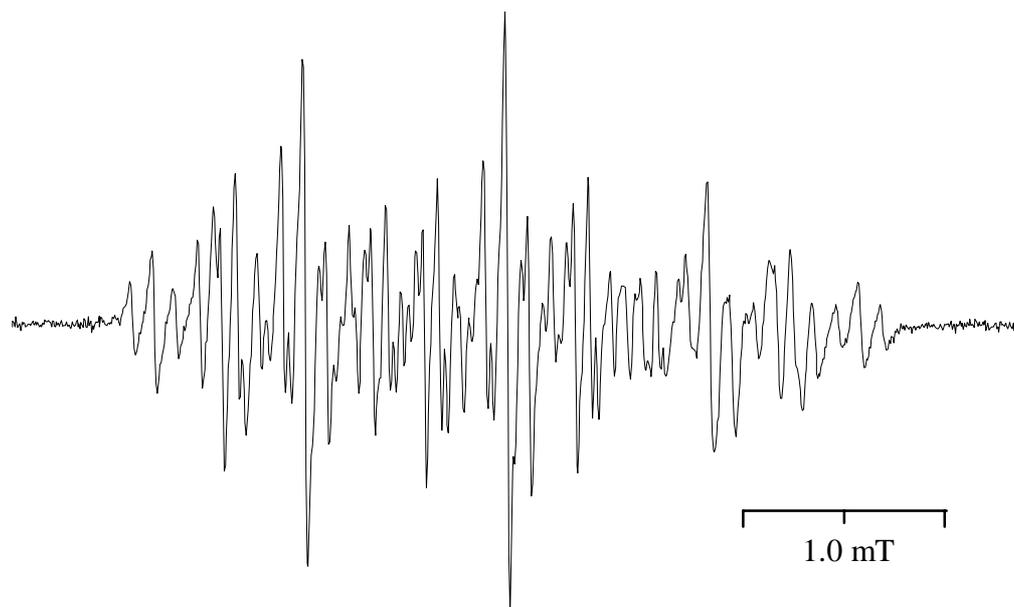


Abb. 34: EPR-Spektrum des Radikalanions von Kobalt-5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17a**), $U = -0.65 \text{ V}$, RT.

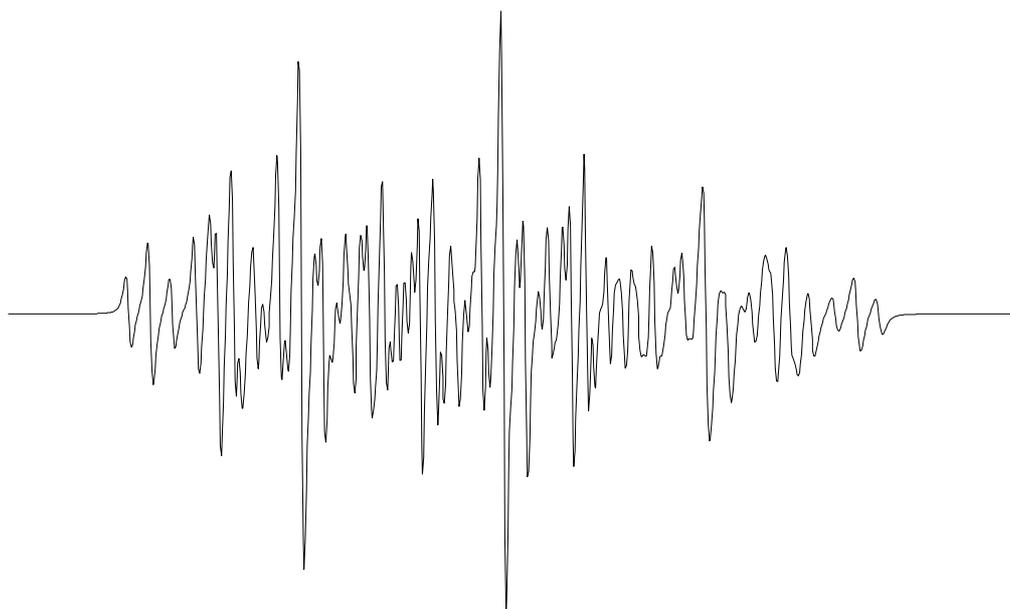


Abb. 35: Simulation des EPR-Spektrum des Radikalanions von Kobalt-5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17a**).

5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (15)

Bei drei verschiedenen Reduktionspotentialen wurden drei unterschiedliche EPR-Spektren erhalten. Das erste Spektrum bei einem angelegten Potential von -0.30 V war stark verrauscht und konnte nur ansatzweise simuliert werden: $g = 2.00723$, $a_N = 0.508 \text{ mT}$, $a_H = 0.508 \text{ mT}$, $a_H = 0.139 \text{ mT}$, $L/G = 1$,

LB = 0.06 mT. Die Parameter lassen jedoch keine sinnvolle Interpretation zu. Ein durch eine Verunreinigung hervorgerufenen Signal kann nicht ausgeschlossen werden.

Ein zweites unaufgelöstes Spektrum ergab sich bei einem Potential von -0.40 V. Die Simulation lieferte die Parameter: $g = 2.00535$, $L/G = 1$, $LB = 0.4$ mT. Dieses Spektrum blieb auch bei einer Erhöhung des Reduktionspotentials auf -0.80 V als Untergrundsignal erhalten. Das dritte Spektrum mit Hyperfeinstruktur konnte nach Abzug des zweiten Signals erfolgreich simuliert werden.

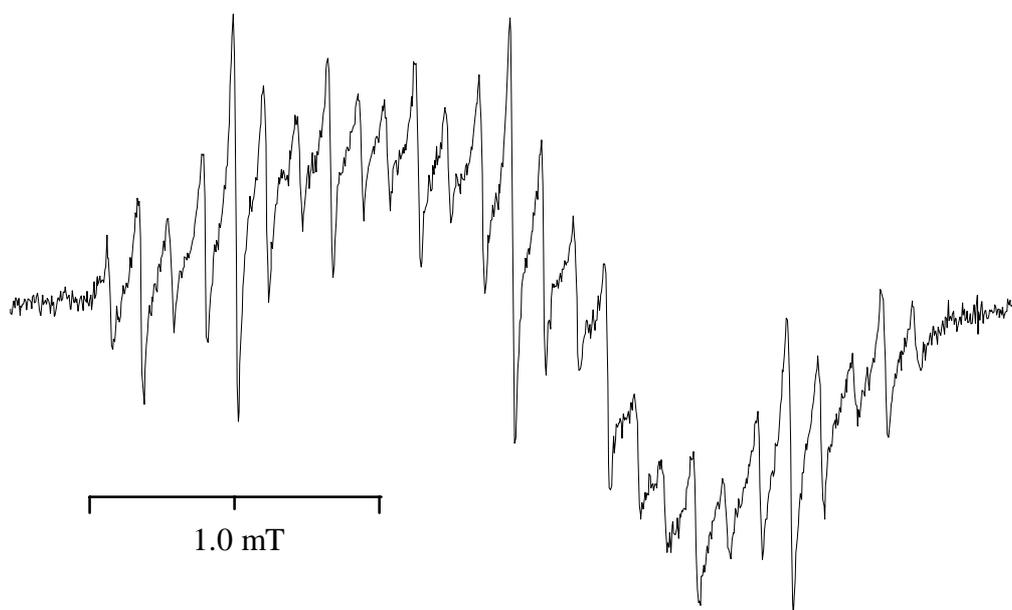


Abb. 36: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15**), -0.80 V, RT.

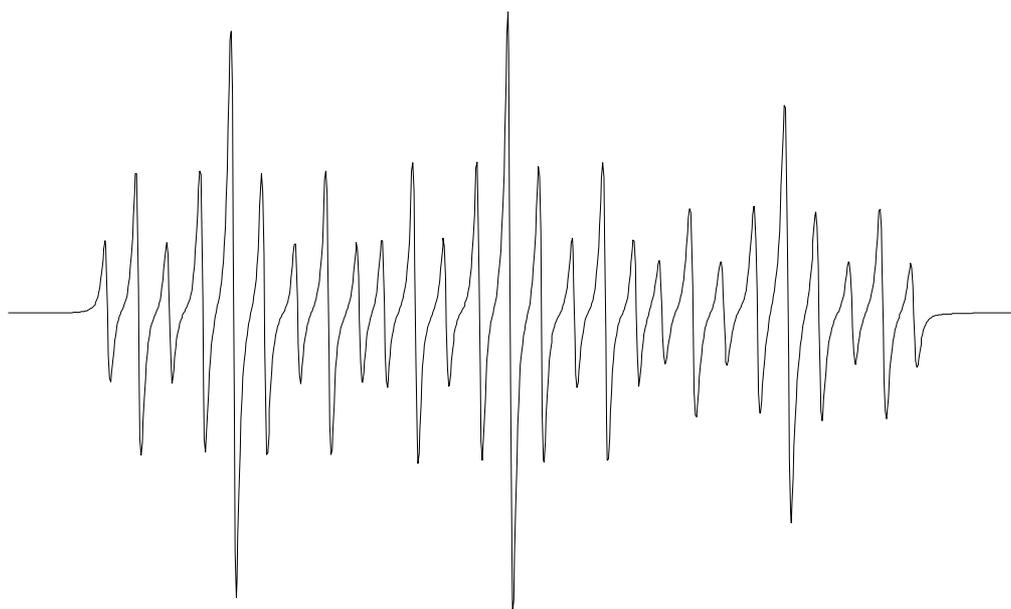


Abb. 37: Simulation des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15**),
 $g = 2.00732$, $a_N = 0.960$ mT, $a_{2H} = 0.329$ mT, $a_{2H} = 0.107$ mT, $L/G = 0$, $a = 0.018$,
 $b = -0.0015$, $c = 0.002$.

Weshalb bei diesem Spektrum die Benzylkopplung nicht vorhanden ist, kann nur schwer erklärt werden. Eventuell handelt es sich hier um ein Zersetzungsprodukt, obwohl die ersten Stufen reversibel sind.

Kobalt-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (15a)

Ein erstes sehr linienreiches Spektrum bei einem Potential von -0.40 V konnte leider nicht simuliert werden. Das Scheitern hatte seine Ursache im schlechten Signal-Rausch-Verhältnis, wodurch die äußersten für die Simulation eines derart linienreichen Spektrums notwendigen Signale nicht auszumachen sind.

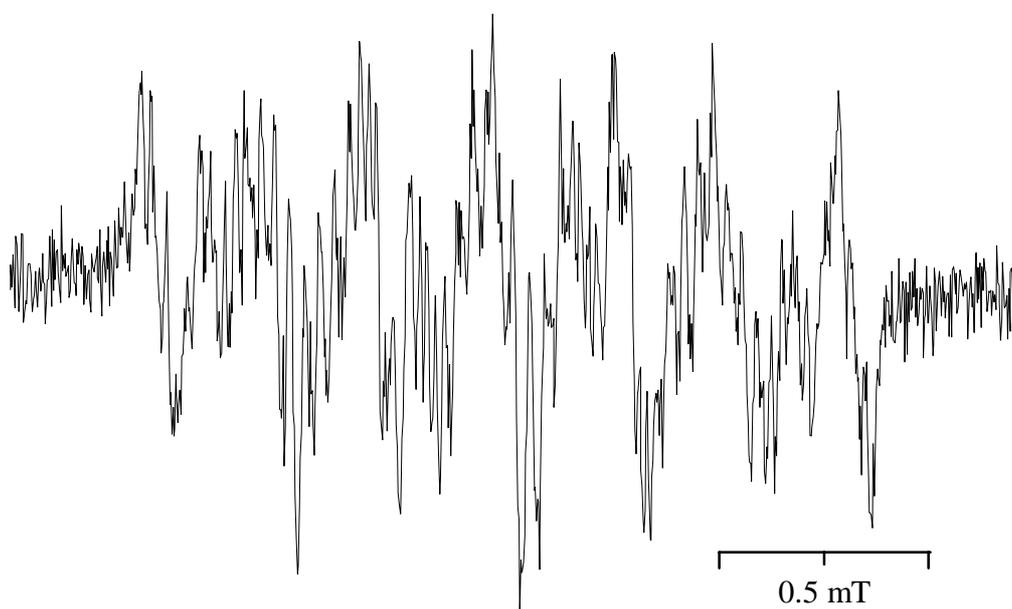


Abb. 38: EPR-Spektrum des Radiakalanions von Kobalt-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15a**), $U = -0.40$ V, RT.

Das zweite Spektrum, erhalten bei einem Potential von -0.80 V, weist hingegen eine dem monosubstituierten Derivat analoge und interpretierbare Hyperfeinstruktur auf. Die Simulation mit den Werten $g = 2.00739$, $a_N = 1.006$ mT, $a_{2H} = 0.412$ mT, $a_{2H} = 0.334$ mT, $a_{2H} = 0.109$ mT, $L/G = 0.5$, $a = 0.024$, $b = -0.006$, $c = 0.009$ kann entsprechend als Kopplungsmuster eines Nitrobenzylrestes angesehen werden.

Zink-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (15b)

Auch hier ergab sich, wie beim freien Porphyrin, zunächst bei einem Potential von -0.40 V ein Spektrum, welches nicht interpretiert werden konnte. Eine angenäherte Simulation mit den Parametern $g = 2.00695$, $a_N = 0.242$ mT, $a_{2H} = 0.486$ mT, $L/G = 1$, $LB = 0.06$ mT ist mit dem Molekül nicht in sinnvollen Einklang zu bringen.

Entsprechend dem Kobaltkomplex ergab sich bei der Erhöhung des Reduktionspotential auf -0.70 V das Kopplungsmuster des Nitrobenzyliganden (Parameter: $g = 2.00717$, $a_N = 0.983$ mT, $a_{2H} = 0.420$ mT, $a_{2H} = 0.334$ mT, $a_{2H} = 0.110$ mT, $L/G = 0.5$, $a = 0.030$, $b = -0.008$, $c = 0.011$).

4.3.5. Nitrophenylethylsubstituierte Porphyrine*5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (18)*

Bei einem Reduktionspotential von -0.55V ergab sich ein EPR-Spektrum ohne Hyperfeinstruktur ($g = 2.00486$, $L/G = 0.7$, $LB = 0.5$ mT). Eine bessere Simulation erhielt man unter der Annahme einer kleinen, unaufgelösten Stickstoffkopplung: $g = 2.00483$, $a_N = 0.130$ mT, $L/G = 0.5$, $a = 0.440$, $b = -0.014$, $c = 0$. Dieses erste Spektrum wurde bei einer Potentialerhöhung auf -0.80 V von einem zweiten ungefähr 2.8 mT breitem Signal überlagert. Aufgrund der Dominanz des ersten konnten die Parameter der Hyperfeinstruktur des zweiten Spektrums nicht ermittelt werden.

Kobalt- / Zink-5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (18a / 18b)

Für die beiden Metallkomplexe ergaben sich zwei EPR-Spektren mit nahezu identischem Kopplungsmuster bei einem Potential von -0.85 V für den Kobalt- und -1.40V für den Zinkkomplex. Die Simulation lieferte folgende Parameter:

Kobaltkomplex: $g = 2.00754$, $a_N = 0.997$ mT, $a_{2H} = 0.336$ mT, $a_{2H} = 0.270$ mT, $a_{2H} = 0.109$ mT, $L/G = 0$, $a = 0.023$, $b = -0.007$, $c = 0.007$.

Zinkkomplex: $g = 2.00729$, $a_N = 0.988$ mT, $a_{2H} = 0.334$ mT, $a_{2H} = 0.269$ mT, $a_{2H} = 0.106$ mT, $L/G = 1$, $a = 0.048$, $b = -0.009$, $c = 0.010$.

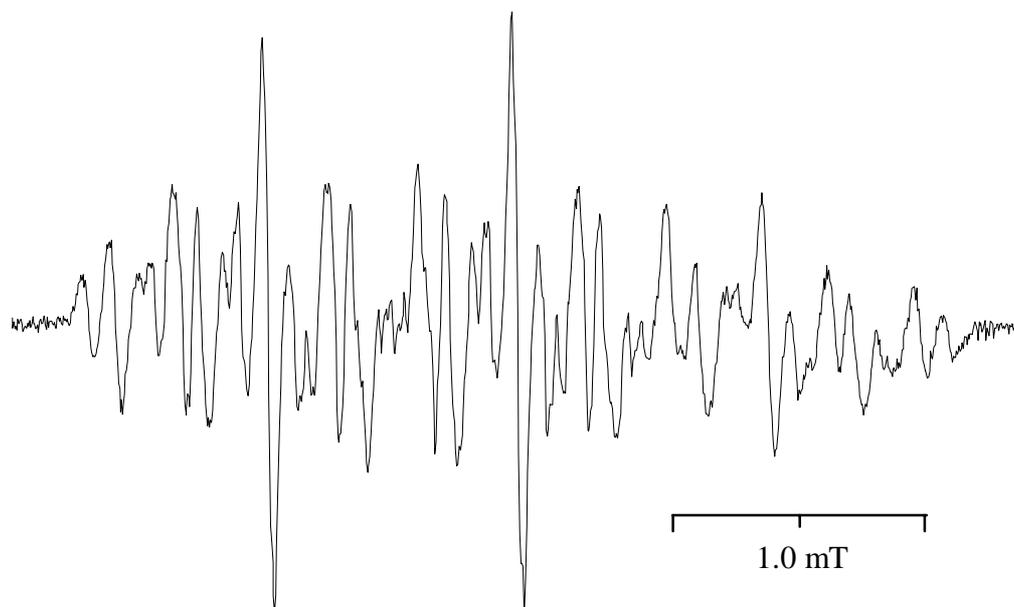


Abb. 39: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**18b**), $U = -1.40$ V, RT.

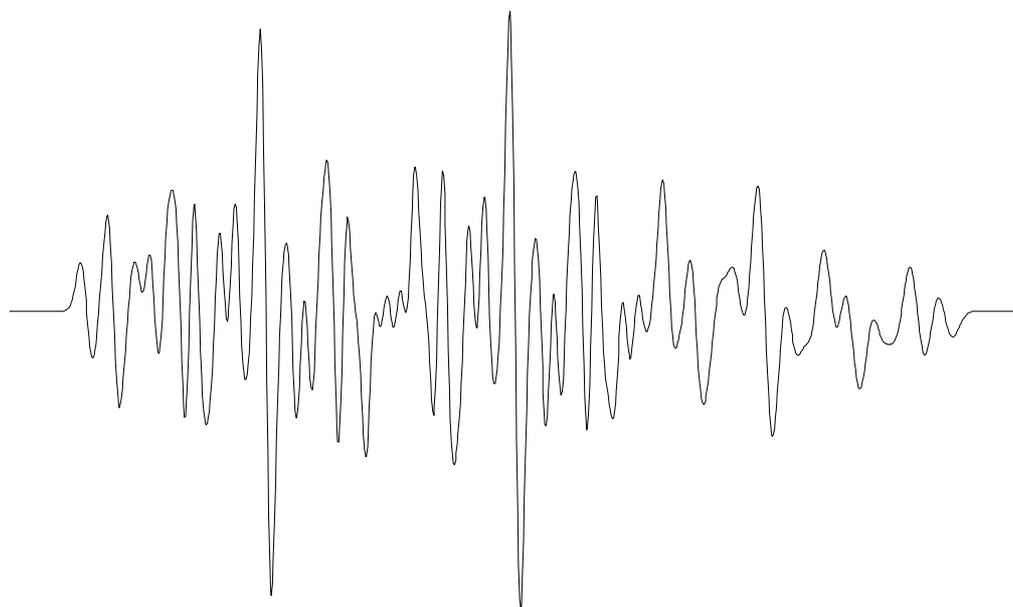


Abb. 40: Simulation des Radikalanions von Zink-5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**18b**).

Neben den Kopplungen für eine Nitrophenylgruppe erhält man eine weitere Kopplung von zwei Protonen. Diese ist kleiner als die Methylenkopplung der nitrobenzylsubstituierten Porphyrine. Von der Größenordnung kann sie durch Literaturvergleich den zum Nitrophenylring benachbarten Methylenprotonen zugeordnet werden.^[7]

5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-diphenylporphyrin (16), Kobalt- und Zinkkomplex (16a / 16b)

Entsprechend den Metallkomplexen **18a** und **18b** des monosubstituierten Porphyrins ergaben sich für alle drei Porphyrine jeweils ein aufgelöstes Spektrum, das mit dem Kopplungsmuster einer „Nitrobenzylgruppe“ simuliert werden kann. Eine Kopplung mit der zweiten Methylengruppe ist nicht auszumachen. Die benötigten Reduktionspotentiale für das freie Porphyrin, den Kobalt- und Zinkkomplex waren -0.60 V, -0.30 V und -0.35 V.

Simulationsparameter:

Freies Porphyrin: $g = 2.00716$, $a_N = 0.997$ mT, $a_{2H} = 0.336$ mT, $a_{2H} = 0.270$ mT, $a_{2H} = 0.106$ mT,
L/G = 1, $a = 0.050$, $b = -0.008$, $c = 0.018$.

Kobaltkomplex: $g = 2.00710$, $a_N = 0.999$ mT, $a_{2H} = 0.339$ mT, $a_{2H} = 0.268$ mT, $a_{2H} = 0.108$ mT,
L/G = 0.3, $a = 0.056$, $b = -0.007$, $c = 0.007$.

Zinkkomplex: $g = 2.00710$, $a_N = 0.998$ mT, $a_{2H} = 0.334$ mT, $a_{2H} = 0.272$ mT, $a_{2H} = 0.108$ mT,
L/G = 1, $a = 0.040$, $b = -0.080$, $c = 0.016$.

Die meist hohe Linienbreite könnte auf unaufgelöste Kopplungen der zweiten Methylengruppe zurückgeführt werden.

4.3.6. Chinonsubstituierte Porphyrine

Alle vier Chinonverbindungen, das freie Porphyrin (**22**), der Kobalt- (**22a**), Zink- (**22b**) und Eisenkomplex (**22c**), verhalten sich EPR-spektroskopisch gleich. Bereits ohne Elektrolyse, also einer Spannung von 0 V erhält man EPR-Signale bestehend aus einem Dublett eines Triplets. Bei Anlegung eines geringen Reduktionspotentials verringert sich die Linienbreite und man erhält jeweils ein gut aufgelöstes Spektrum.

Die Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle. 5: Simulationsparameter der chinonsubstituierten Porphyrine.

Porphyrin	U [V]	g-Wert	a_{2H} [mT]	a_H [mT]	L/G	LB [mT]
tppchi (22)	-0.40	2.00753	0.227	0.268	0.18	0.016
Cotppchi (22a)	-0.10	2.00766	0.230	0.263	0.10	0.020
Zntppchi (22b)	-0.40	2.00746	0.234	0.251	0.20	0.016
Fetppchi (22c)	-0.40	2.00723	0.228	0.268	0.20	0.016

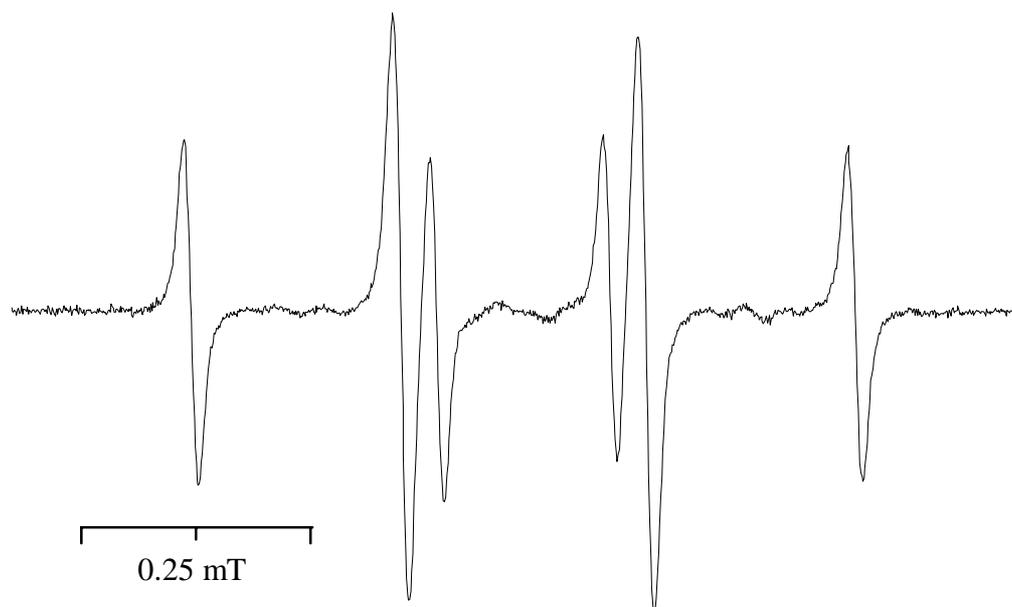


Abb. 41: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**),
 $U = -0.40 \text{ V}$, RT.

In den Polarogrammen ist bei einem Potential von 0 V bereits das Ende einer Reduktionsstufe erkennbar. Da der Meßbereich der Polarographie bei dem gewählten System aber nur von 0 bis ungefähr -2.40 V reicht, konnte weder die genaue Lage der Stufe, noch der Grad der Reversibilität bestimmt werden. So entstehen bei einem Potential von 0 V schon in geringem Maße Radikale neben den Neutramolekülen. Die größeren Linienbreiten dieser Spektren verglichen mit denen bei der Elektrolyse erhaltenen Signale könnten durch einen intermolekularen Elektronentransfer zwischen den Radikalen und den Neutramolekülen erklärt werden. Durch die Elektrolyse wird dieser Transfer unterbunden, da einerseits auf der Elektrodenoberfläche ein Elektronenüberschuß vorhanden ist und andererseits alle Porphyrinmoleküle in Elektrodennähe in das Radikalanion umgewandelt sind. Für das freie Porphyrin wurde eine Temperaturmeßreihe von 223 bis 330 K aufgenommen.

Tabelle. 6: Simulationsparameter des Radikalanions von 5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**).

T	2H	1H	L/G	LB
223	0.229	0.259	0.05	0.070
233	0.229	0.262	0.08	0.044
243	0.229	0.263	0.09	0.031
253	0.229	0.263	0.10	0.024
263	0.228	0.264	0.12	0.021

Fortsetzung von Tabelle 6:

273	0.228	0.265	0.15	0.020
283	0.228	0.267	0.15	0.017
293	0.227	0.268	0.18	0.016
303	0.227	0.269	0.25	0.016
313	0.227	0.270	0.30	0.016
323	0.226	0.270	0.35	0.016
330	0.226	0.270	0.40	0.015

Während die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten nur gering ist, macht sich in der Linienbreite ein deutlicher Gang bemerkbar. Mit sinkender Temperatur erhöht sich die Linienbreite und zugleich ändert sich die Linienform in Richtung zur reinen Lorentzfunktion.

4.3.7. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den polarographischen Daten zu erwarten war, treten bei den meisten der vermessenen Porphyrine mehrere EPR-Spektren auf. Dies führte in einigen Fällen auch zur Überlagerung mehrerer Signale, wodurch die Auswertung vorhandener Hyperfeinstruktur sehr erschwert oder gar unmöglich gemacht wurde.

Aufgrund der Größe des Porphyrinsystems ist mit einer Vielzahl von Kopplungen zu rechnen. So ergeben sich schon für das symmetrische *meso*-Tetraphenylporphyrin fünf verschiedene Protonen- und eine Stickstoffkopplung, wenn man davon ausgeht, daß die Tautomerie der inneren Protonen sehr schnell ist^[31] im Vergleich zur Zeitskala der EPR-Messung. Zieht man dann noch die Linienverbreiterung durch die Rotation der Phenylsubstituenten hinzu, ist es verständlich, daß die Tetraphenylderivate nur unaufgelöste EPR-Spektren liefern. Der Einfluß der verschiedenen Metalle macht sich jedoch in der Verschiebung des *g*-Wertes und der Linienform bemerkbar (insbesondere beim Eisen).

Durch Einführung einer Nitrogruppe in einen *meso*-Substituenten, kann die Spindichteverteilung in diesen Rest verschoben werden. Beim 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**) wird dies erkennbar durch die Stickstoffkopplung der Nitrogruppe. Die hohe Linienbreite dieses Spektrums läßt aber noch weitere unaufgelöste Kopplungen des gesamten Porphyrins vermuten, die bei tieferen Temperaturen auch teilweise im EPR-Spektrum erkennbar werden. Bei den anderen *meso*-

nitrophenylsubstituierten Derivaten wird diese Spindichteverschiebung noch deutlicher. Die Kopplungskonstanten sind in der Größenordnung einer Nitrophenylgruppe^[7]. Also ist die Spindichte überwiegend auf den Substituenten lokalisiert.

Desweiteren ist eine Temperaturabhängigkeit der Spindichteverteilung zwischen Nitrophenylrest und Porphyrinring festzustellen. Die Zunahme der Spindichte in der Nitrophenylgruppe mit sinkender Temperatur ist auf den sich ändernden Diederwinkel zwischen Porphyrinring und Nitrophenylsubstituenten zurückzuführen.

Die nitrobenzylsubstituierten Porphyrine lieferten eine Reihe nur schwer oder gar nicht zu interpretierender EPR-Spektren. Die übrigen aufgelösten Spektren konnten jedoch der Nitrobenzylgruppe zugeordnet werden. Auch hier ist die Spindichte wieder bevorzugt auf den Benzylsubstituenten lokalisiert. Es gibt jedoch auch noch Hinweise auf sehr kleine Kopplungen des Porphyrinsystems aufgrund der erhöhten Linienbreite und der Verwendung von Gaußanteilen bei der Simulation der Linienformen.

Bei den nitrophenylethylsubstituierten Porphyrinen wurden ausschließlich aufgelöste Spektren erhalten, die mit Kopplungen des Liganden erklärbar waren.

Mit zunehmender Länge der Spacergruppen wird das EPR-Spektrum also von dem Nitrophenylrest dominiert. Der Einfluß des Porphyrinsystems auf das Spektrum nimmt im gleichen Maß ab. Dies wird auch in der Verschiebung des g-Wertes deutlich: Für die drei Mononitrophenylporphyrine unterscheiden sich die Werte in der dritten Nachkommastelle, während für die Bisnitrophenylethyl-derivate eine Differenz nur noch in der letzten Stelle auszumachen ist.

Der Chinonligand ist verglichen mit der Nitrogruppe ein noch stärkerer Elektronenakzeptor. Dementsprechend werden die Spektren der Chinonderivate noch stärker durch den Liganden dominiert, als dies bei den Nitroderivaten der Fall ist. Unabhängig vom eingebauten Metall im Porphyrinsystem ergeben sich nur gleichaussehende Spektren mit den Kopplungen des Benzosemichinons.

5. Quantenchemische Berechnungen

5.1. Allgemeines

Im Anschluß an die EPR-spektroskopischen Untersuchungen wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um die getroffenen Zuordnungen der experimentellen Daten zu bestätigen. Desweiteren sollte geprüft werden, inwieweit die quantenchemischen Ergebnisse für die vorliegende Problematik geeignet sind.

Hierfür wurden die Molekülstrukturen mit dem Programm Spartan der Firma Wavefunction Inc. gezeichnet. Das Programm war auf einer Silicon Graphics Indigo (R 10000) installiert. Alle Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 94 (Ein-Prozessor-Version) auf einem Silicon Graphics Parallelrechner (SC900, R 8000) durchgeführt.

Zur Geometrieoptimierung der Strukturen bietet das Programm Spartan mehrere Möglichkeiten: Mit Rechenzeiten von wenigen Sekunden begnügen sich die beiden Kraftfeldmethoden „sybyl force field“ (SFF) und „merck modelling force field“ (MMFF). Semi-empirische Methoden wie AM1 und PM3 benötigen dagegen bereits Rechenzeiten im Bereich von einigen Stunden für die Geometrieoptimierung der untersuchten Porphyrine.

Als Ausgangsstruktur für die semi-empirischen Rechnungen wurden daher die gezeichneten Strukturen zunächst mit einer Kraftfeldmethode voroptimiert.

Verglichen mit der Röntgenstruktur von *meso*-Tetraphenylporphyrin^[59] liefert die SFF-Methode für die freien Porphyrine sehr schlechte Ergebnisse, da hier das Ringsystem aufgrund der sterischen Abstoßung stark verdrillt wird. Die MMFF-Methode ist besser geeignet, da hier das aromatische System größeres Gewicht erhält. Allerdings wird bei den Nitroverbindungen die Nitrogruppe senkrecht zum Phenylring positioniert (vergl. Abb. 42). Die SFF-Methode wie auch semi-empirische Rechnungen rücken die Nitrogruppe hingegen in die Ebene des Phenylringes. Deshalb wurde bei Verwendung der MMFF-Methode für die Geometrieoptimierung von Nitrostrukturen die Nitrogruppe nachträglich in die Phenylringebene gedreht.

Beide Kraftfeldmethoden liefern für die Metallkomplexe nahezu ebene Porphyrinringssysteme. Bei der SFF-Methode sind die Phenylreste jedoch stärker in die Porphyrinebene hineingedreht als bei der MMFF-Methode.

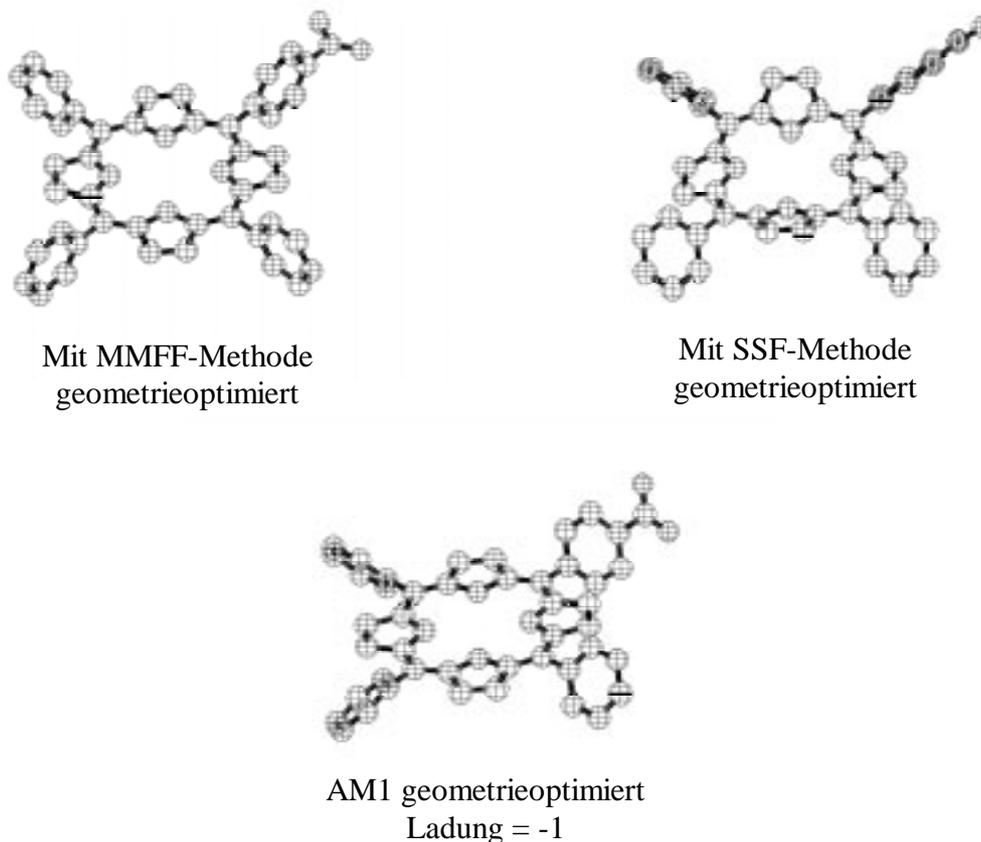


Abb. 42: Berechnete Strukturen von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**), die Wasserstoffatome sind zur Vereinfachung weggelassen.

Bei der semi-empirischen Geometrieoptimierung, ausgehend von den voroptimierten Strukturen, ergab sich folgendes: AM1-Rechnungen der mit der SFF-Methode voroptimierten Strukturen der freien Porphyrine führten zu Fehlermeldungen, während die mit der MMFF-Methode erhaltenen Strukturen (inklusive Korrektur der Nitrogruppe) Ergebnisse lieferten. Für die Zinkkomplexe ergab sich die umgekehrte Situation, daß nur die mit der SFF-Methode voroptimierten Strukturen zu einem Ergebnis führten. Für die Kobalt- und Eisenkomplexe bietet das Programm Spartan als einzige semi-empirische Methode eine abgewandelte PM3-Methode (PM3tm) an, die auch die Übergangsmetalle mitberechnen kann. Wie bei den freien Porphyrinen führten auch hier die Berechnungen ausgehend von den mit der MMFF-Methode voroptimierten Strukturen zu entsprechend optimierten Porphyrinstrukturen.

Die so erhaltenen Strukturdaten werden in Form einer Z-Matrix, versehen mit einem Kopfteil, in dem zusätzliche Informationen wie die Rechenmethode, der verwendete Basissatz, Ladung und Spin-zustand des System angegeben sind, dem Programm Gaussian als Eingabedatei übergeben.

Untersuchungen an ausgedehnten π -Systemen^[9] haben ergeben, daß die Kombination der von Gaussian angebotenen B3LYP-Rechenmethode mit dem 6-31G*-Basissatz gute Ergebnisse zur Ermittlung von Hyperfeinkopplungskonstanten liefert. Es ist aber bekannt, daß die Geometrieoptimierungen mit dieser Methode aufgrund sehr langer Rechenzeiten unvorteilhaft sind.^[9] Bei *meso*-Tetraphenylporphyrin war beispielsweise eine DFT-Geometrieoptimierung nach drei Wochen Rechenzeit noch nicht abgeschlossen. Aus diesem Grunde wurden die DFT-Rechnungen mit den Strukturdaten aus den semi-empirischen und zum Vergleich auch den MMFF-Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Der 6-31G*-Basissatz ist jedoch auf die Hauptgruppenelemente Wasserstoff bis Chlor beschränkt. Gaussian bietet mit dem LANL2MB- und dem LANL2DZ-Basissatz zwei Möglichkeiten, auch die vorliegenden Übergangsmetalle zu berechnen. Hiervon ist der LANL2DZ-Basissatz der umfassendere und wurde daher für die Metallkomplexe verwendet. Vom Rechenaufwand ist der LANL2DZ-Basissatz mit dem 6-31G*-Basissatz vergleichbar.

Bei Porphyrinsystemen haben DFT-Rechnungen bisher wenig Anwendung gefunden.^[53] So sind bis jetzt Berechnungen von EPR-Hyperfeinkopplungskonstanten auf DFT-Basis nicht bekannt.

Eine DFT-Rechnung liefert zwei Ergebnisse: Die Fermi-Kontakt-Terme und die Spindichten. Aus den Spindichten lassen sich die Kopplungskonstanten nach McConnell gemäß Gleichung 1 berechnen.

$$\text{Gleichung 1:} \quad a_{\mu}^{\text{H}} = Q_{\text{C}} \cdot r_{\mu}^{\pi}$$

Die Fermi-Kontakt-Terme entsprechen den Kopplungskonstanten in atomaren Einheiten. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich nach Gleichung 2 für jedes Atom separat bestimmen.

$$\text{Gleichung 2:} \quad a_{\text{I}} = (8 \pi / 3) \cdot (h / \beta) \cdot g_{\text{I}} \cdot K \cdot B_{\text{F}}$$

Dabei ist $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (Plancksche Konstante), $\beta = 9.2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ (Bohrsches Magneton), $K = 4.7705336 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[43], B_{F} der Fermi-Kontakt-Term und g_{I} eine dimensionslose, für jeden Atomkern charakteristische Konstante (¹H: 5.5857, ¹⁴N: 0.40356). Damit ergeben sich folgende Umrechnungskonstanten, um die Kopplungskonstante direkt in Millitesla zu erhalten: H: 159.496, N = 11.529.^[50]

Ein besonderes Problem bei der Auswertung der quantenchemischen Berechnungen am Porphyrinsystem stellen die Protonen im Porphyrinkern dar: Durch Übertragung der Protonen von einem Stickstoff zum nächsten liegen mehrere tautomere Formen vor. Bei Raumtemperatur ist der Vorgang

schnell genug, und bei NMR- oder EPR-Messungen wird nur ein Spektrum erhalten, so daß z.B. beim Tetraphenylporphyrin alle β -Wasserstoffatome äquivalent sind. Bei einer quantenchemischen Berechnung kann jedoch nur eine tautomere Form berechnet werden, so daß man zwei Sorten von β -Wasserstoffatomen erhält. Um solche durch die Rechnung hervorgerufenen Inäquivalenzen den experimentellen Werten anzupassen, wurden die entsprechenden Daten gemittelt.

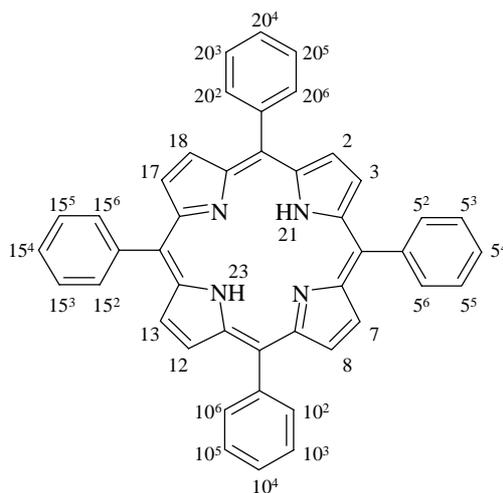
5.2. Ergebnisse

Die nach McConnell berechneten Spindichten liefern sehr ähnliche Ergebnisse verglichen mit den Resultaten aus den Fermi-Kontakt-Termen. Jedoch sind die Werte in sich unstimmiger und auch die Bestimmung der Stickstoffkopplungen, sowie der Kopplungsparameter der NH-Ringprotonen ist auf diese Weise nicht möglich. So soll im weiteren nur auf die Ergebnisse, die aus den Fermi-Kontakt-Termen berechnet wurden, eingegangen werden (die gesamten ausführlichen Daten sind im Anhang 9.4. wiedergegeben).

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für *meso*-Tetraphenylporphyrin zusammengestellt.

Tabelle 7: DFT-berechnete HFS-Kopplungskonstanten [mT] von *meso*-Tetraphenylporphyrin.

H	MMFF	AM1	H	MMFF	AM1	H	MMFF	AM1	N	MMFF	AM1
2	-0.2608	-0.1509	5 ²	-0.0142	-0.0241	15 ²	-0.0142	-0.0373	21	-0.0509	-0.0585
3	-0.2611	-0.2801	5 ³	0.0097	0.0238	15 ³	0.0097	0.0303	22	0.1598	0.1840
7	0.0284	-0.0026	5 ⁴	-0.0019	-0.0375	15 ⁴	-0.0019	-0.0530	23	-0.0509	-0.0501
8	0.0287	0.0303	5 ⁵	0.0097	0.0196	15 ⁵	0.0097	0.0258	24	0.1598	0.1567
12	-0.2608	-0.1785	5 ⁶	-0.0142	-0.0367	15 ⁶	-0.0142	-0.0482			
13	-0.2611	-0.2585	10 ²	-0.0142	-0.0241	20 ²	-0.0142	-0.0144			
17	0.0284	-0.0408	10 ³	0.0097	0.0116	20 ³	0.0097	0.0037			
18	0.0287	0.0402	10 ⁴	-0.0019	-0.0250	20 ⁴	-0.0019	-0.0225			
21	0.0193	0.0222	10 ⁵	0.0097	0.0152	20 ⁵	0.0097	0.0086			
23	0.0193	0.0150	10 ⁶	-0.0142	-0.0132	20 ⁶	-0.0142	-0.0037			

Abb. 43: Numerierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin (**19**)

Vergleicht man die Werte, die man aus den mit der MMFF-Methode generierten Strukturdaten erhält, mit den semi-empirisch berechneten Ergebnissen, ergeben sich folgende Feststellungen:

Die Daten auf Basis der MMFF-Methode entsprechen nach Mittelung der Werte für die Ringprotonen der Symmetrie des Moleküls, während dies für die auf semi-empirischer Basis erhaltenen Ergebnisse nicht zutrifft. Hier sind die berechneten Kopplungskonstanten für äquivalente Protonen weder im Porphyrinring noch in den Phenylringen identisch. Auch die Spindichte Verteilung von einem Phenylring zum nächsten ist nicht einheitlich. Insgesamt ist die Spindichte in den Phenylsubstituenten erhöht und im Porphyrinring erniedrigt gegenüber der Spindichte Verteilung der MMFF-geometrieoptimierten Struktur. Simuliert man mit den gemittelten nach der MMFF-Methode erhaltenen Kopplungskonstanten, erhält man im Vergleich zum Experiment ein EPR-Spektrum mit nahezu identischer Linienbreite (Abb. 45). Insgesamt ergeben sich also bessere Werte mit der durch die MMFF-Methode geometrieoptimierten Struktur.

Die Ergebnisse für die Nitroderivate stimmen nur annähernd mit den experimentellen Werten überein, bei denen oft die typischen Kopplungen des Nitroaromaten dominierend sind. Die berechneten Kopplungen der Nitroreste sind um einen Faktor 2-3 kleiner als die experimentellen, allerdings sind die Verhältnisse der Protonenkopplungen untereinander richtig wiedergegeben. Die Kopplungen der Phenylreste sind in der Größenordnung des *meso*-Tetraphenylporphyrins und mit 0.02 mT sehr klein. Die zu hohen Werte für die Ringprotonen sind hingegen nicht mit den Experimenten in Übereinstimmung zu bringen.

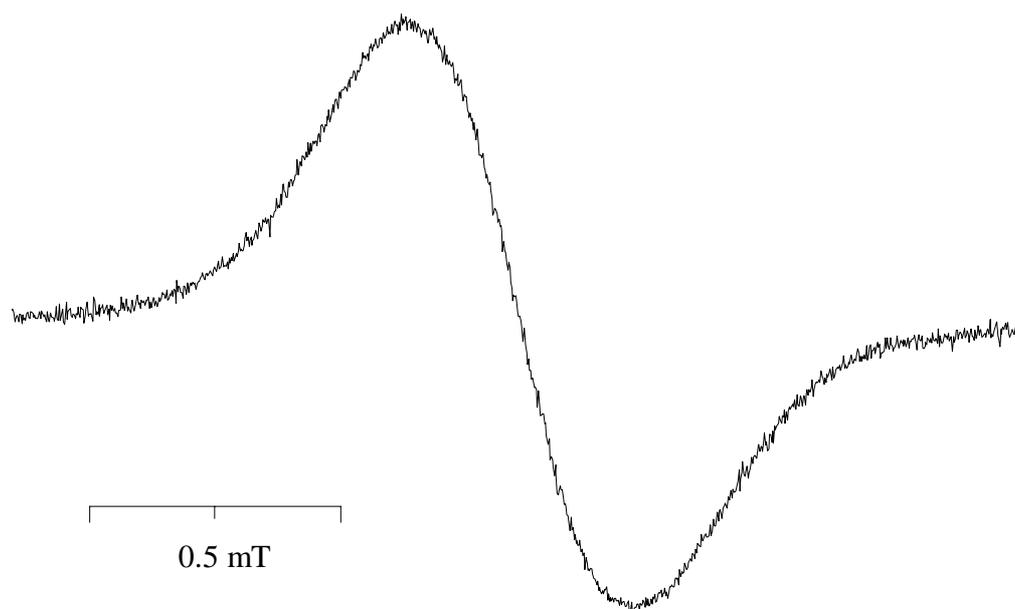


Abb. 44: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**19**),
 $U = -0.70 \text{ V}$, RT.

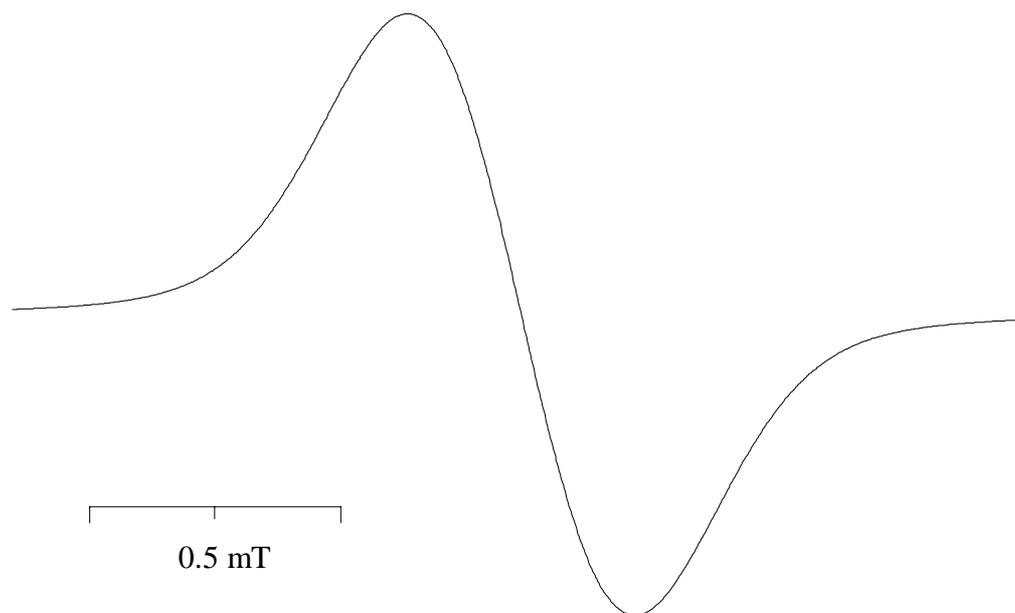


Abb. 45: Simulation des EPR-Spektrums des Radikalanions von *meso*-Tetraphenylporphyrins (**19**)
 mittels der theoretisch berechneten Werte ($a_{8H} = 0.116 \text{ mT}$, $a_{2H} = 0.019 \text{ mT}$, $a_{8H} = 0.014 \text{ mT}$,
 $a_{8H} = 0.010 \text{ mT}$, $a_{4H} = 0.002 \text{ mT}$, $a_{4N} = 0.055 \text{ mT}$, $LB = 0.10 \text{ mT}$)

Bei den nitrophenylethylsubstituierten Derivaten ist auch erstaunlich, daß die zum Porphyrinring benachbarte Methylengruppe eine höhere Spindichte aufweist, als die zweite Methylengruppe neben dem Nitrophenylrest. Hiernach müßte die experimentell erhaltene dritte Wasserstoffkopplung der zum Porphyrinring benachbarten Methylengruppe zugeordnet werden. Ein Größenvergleich der

Methylenkopplung mit den benzylsubstituierten Derivaten bestätigt hingegen die in Kapitel 4 getroffene umgekehrte Zuordnung. Die bekannten Kopplungen von 4-Methyl- und 4-Ethylnitrobenzen^[7] stimmen hiermit ebenfalls überein.

Tabelle 8: HFS-Kopplungskonstanten [mT] der Nitroderivate, Ladung = -1.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2+8	-0.2266	-0.1842	-0.0436	-0.1638	-0.1753	0.0228
3+7	0.0467	0.0036	-0.0638	0.0293	0.0188	-0.1523
12+18	-0.2271	-0.1764	-0.0655	-0.1648	-0.1712	0.0219
13+17	0.0408	-0.0022	-0.0506	0.0321	0.0139	-0.1502
21+23	-0.0399	-0.0965	-0.0052	-0.0364	-0.0240	-0.0364
5 ² +5 ⁶	0.0392	0.0385	0.0738	0.0433	0.0077	0.0317
5 ³ +5 ⁵	-0.1075	-0.1162	-0.1960	-0.1234	-0.0655	-0.0925
5 ⁰¹	-	0.1107	0.1321	-	0.0671	0.1707
5 ⁰²	-	-	0.0674	-	-	0.0672
10 ² +10 ⁶	-0.0167	-0.0111	-0.0077	-0.0121	-0.0129	0.0023
10 ³ +10 ⁵	0.0177	0.0136	0.0091	0.0145	0.0148	-0.0083
10 ⁴	-0.0027	-0.0010	-0.0035	-0.0019	-0.0016	0.0021
15 ² +15 ⁶	0.0026	0.0010	-0.0191	0.0347	0.0180	0.0341
15 ³ +15 ⁵	-0.0126	-0.0104	0.0133	-0.0898	-0.0769	-0.0946
15 ⁴	0.0033	0.0027	0.0011	-	-	-
15 ⁰¹	-	-	-	-	0.0884	0.1666
15 ⁰²	-	-	-	-	-	0.0687
20 ² +20 ⁶	-0.0168	-0.0117	0.0028	-0.0115	-0.0325	0.0028
20 ³ +20 ⁵	0.0177	0.0135	-0.0018	0.0139	0.0384	-0.0087
20 ⁴	-0.0016	-0.0024	0.0124	-0.0013	-0.0257	0.0022
N						
21+22	0.0379	0.0174	0.0328	0.0261	0.0262	0.0220
23+24	0.0324	0.0207	0.0261	0.0266	0.0292	0.0221
5 ⁴	0.1044	0.1279	0.3372	0.1287	0.0947	0.1035
15 ⁴	-	-	-	0.0947	0.0925	0.1021

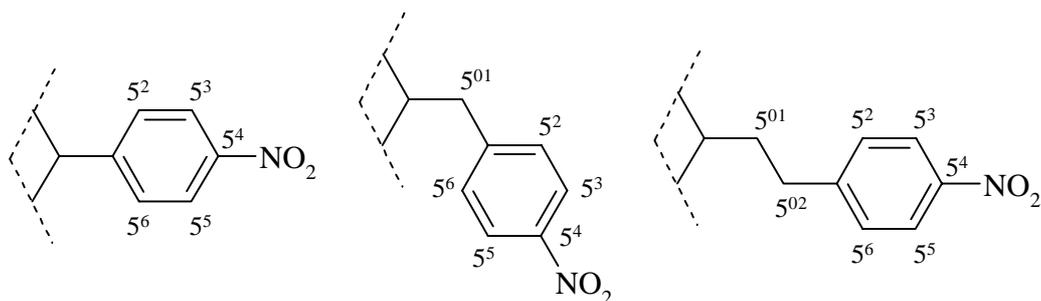


Abb. 46: Numerierung der Nitroderivate. Alle weiteren Zahlen stimmen mit Abbildung 43 überein.

Da einige EPR-Spektren bei höheren Potentialen erhalten wurden, war es sinnvoll, neben den Monoradikalanionen auch die paramagnetischen Diradikaldianionen zu berechnen. Die Ergebnisse lieferten für die Nitrophenylgruppen wesentlich bessere Ergebnisse hinsichtlich der experimentellen Werte. So lagen die Ergebnisse für die zur Nitrogruppe metaständigen Wasserstoffatome mit Kopplungskonstanten von 0.08 bis 0.11 mT im Bereich der experimentellen Werte (um 0.1 mT). Die Berechnungen für die orthoständigen Wasserstoffatome schwankten von 0.20 bis 0.38 mT und stimmten damit ebenfalls recht gut mit den experimentellen Werten überein (um 0.33 mT).

Die Kopplungen der Phenylgruppen wurden gegenüber dem Monoanion nur unwesentlich verändert. Allerdings erhöht sich auch die Spindichte im Porphyrinring. Ob die bessere Übereinstimmung der Werte für die Nitrogruppen mit dem Experiment eine allgemeine Zuordnung zur Diradikalstruktur zulässt, ist deshalb fragwürdig, da hier zwei gegenläufige Effekte vorhanden sind: Die bessere Übereinstimmung bzgl. des Nitrosubstituenten und die schlechteren Werte bzgl. des Porphyrinringes.

Tabelle 9: HFS-Kopplungskonstanten [mT] der Nitroderivate, Ladung = -2.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2+8	-0.1313	-0.2548	-0.2824	-0.1807	-0.0028	-0.0192
3+7	-0.1002	-0.0816	-0.0488	-0.0165	-0.2467	-0.1800
12+18	-0.1751	-0.2792	-0.2800	-0.1806	0.0440	-0.0087
13+17	-0.0979	-0.0424	-0.0158	-0.0171	-0.2731	-0.1974
21+23	-0.1640	-0.0687	-0.0837	-0.0533	-0.0740	-0.0170
5 ² +5 ⁶	0.1057	0.0907	0.1030	0.0818	0.0793	0.0847
5 ³ +5 ⁵	-0.3797	-0.2661	-0.3029	-0.2528	-0.1920	-0.2416
5 ⁰¹	-	0.5083	0.0384	-	0.6885	0.2140
5 ⁰²	-	-	0.2251	-	-	0.1262

Fortsetzung von Tabelle 9:

10^2+10^6	-0.0093	-0.0227	-0.0212	-0.0136	0.0052	-0.0016
10^3+10^5	0.0124	0.0163	0.0179	0.0198	-0.0215	-0.0113
10^4	-0.0045	-0.0019	-0.0027	-0.0011	0.0065	0.0037
15^2+15^6	-0.0069	-0.0050	-0.0046	0.0819	0.0634	0.0820
15^3+15^5	0.0019	-0.0165	-0.0173	-0.2522	-0.1975	-0.2384
15^4	-0.0006	0.0072	0.0053	-	-	-
15^{01}	-	-	-	-	0.4726	0.2243
15^{02}	-	-	-	-	-	0.1353
20^2+20^6	0.0207	-0.0215	-0.0218	-0.0136	-0.0087	-0.0061
20^3+20^5	0.0474	0.0146	0.0186	0.0198	-0.0127	-0.0060
20^4	0.0293	-0.0013	-0.0021	-0.0011	-0.0002	-0.0002
N						
21+22	0.0373	0.0481	0.0411	0.0435	0.0371	0.0441
23+24	0.0127	0.0442	0.0450	0.0429	0.0517	0.0447
5^4	0.5648	0.3100	0.3245	0.2825	0.2439	0.2704
15^4	-	-	-	0.2821	0.2746	0.2681

Schon beim *meso*-Tetraphenylporphyrin ergaben sich zwischen der MMFF- und der AM1-optimierten Struktur Unterschiede in der Spindichtevertellung zwischen Porphyrinring und *meso*-Substituenten. Dies ist sicherlich auf den Diederwinkel zwischen den Substituenten und dem Porphyrinring zurückzuführen. Bei der MMFF-optimierten Struktur ergab sich ein Winkel von nahezu 90°, während bei der AM1-optimierten Struktur der Winkel 54° betrug. Der Diederwinkel ist danach maßgebend für die Spindichtevertellung zwischen Substituent und Porphyrinsystem.

Anhand des 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**23**) wurden die Kopplungskonstanten der Nitrophenylgruppe in Abhängigkeit des Diederwinkels bestimmt (Abb. 47). In der Abbildung sind die Kopplungskonstanten vorzeichenbehaftet wiedergegeben, wie sie sich aus der quantenchemischen Berechnung ergeben. Die experimentellen Daten sind jedoch vorzeichenlos, so daß zum besseren Vergleich im weiteren Verlauf nur die absoluten Größen betrachtet werden.

HFS-Kopplungskonstanten in Abhängigkeit des Diederwinkels zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe

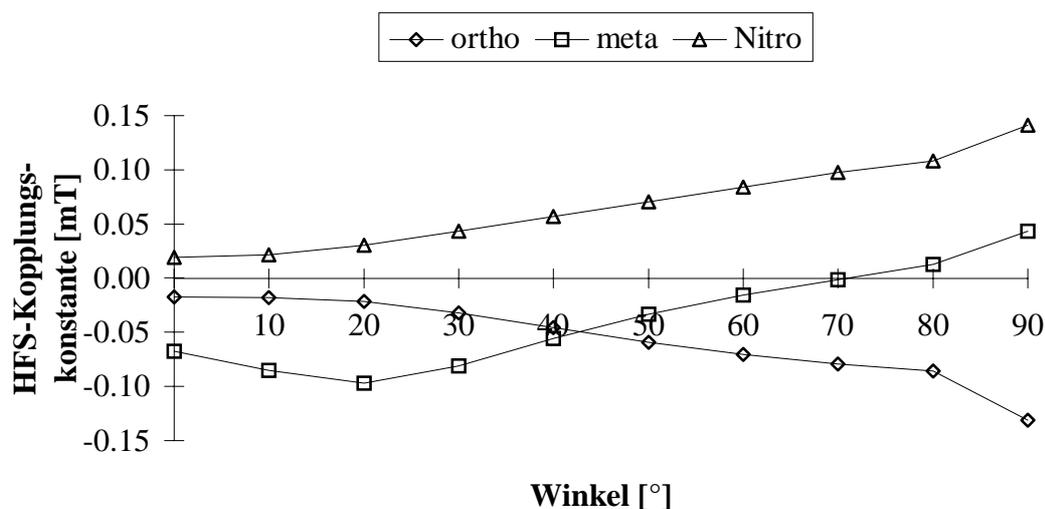


Abb. 47: Winkelabhängigkeit der HFS-Kopplungen der Nitrophenylgruppe.

Je größer der Diederwinkel wird, desto höher ist die Spindichte in der Nitrogruppe. Diese Feststellung ergibt sich auch aus den experimentellen Werten. Entsprechend kann die Zunahme der Spindichte an den zur Nitrogruppe orthoständigen Wasserstoffatomen erklärt werden. Die Spindichteabhängigkeit der meta-Wasserstoffatome ist hingegen wechselhaft. Hier macht sich sicherlich der Einfluß des Porphyrinsystems bemerkbar, wodurch sich komplexe Verhältnisse ergeben.

Tabelle 10: HFS-Kopplungskonstanten von 5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**).

H	a_H [mT]	H	a_H [mT]	N	a_N [mT]
2+8	-0.0675	21+23	0.0049	21+22	0.0148
3+7	-0.0126	5^3	-0.1520	23+24	0.0206
12+18	-0.0299	5^4	-0.1620		
13+17	-0.0358	5^6	-0.2665		

Für das chinonsubstituierte Porphyrin stimmen die berechneten Werte sehr viel besser mit den experimentellen Daten überein als dies bei den Nitroderivaten der Fall ist.

Alle Kopplungen der Phenylreste liegen weit unter 0.01 mT, und auch die Kopplungen der Stickstoff- und Wasserstoffatome des Porphyrinringes sind hier insgesamt kleiner. Für die Semichinongruppe ergeben sich für die zueinander orthoständigen Protonen zwei ähnliche Kopplungen, während die Kopplung des isolierten Wasserstoffatoms größer ist. Die experimentell

erhaltenen Werte ($a_{2H} = 0.227$, $a_H = 0.268$) können somit den drei Wasserstoffen des Semichinonrestes zugeordnet werden.

Die Berechnungen der Metallkomplexe lieferten keine neuen Erkenntnisse. Die Werte waren zudem meist schlechter in Übereinstimmung mit den Experimenten zu bringen als bei den freien Porphyrinen. Daraus muß geschlossen werden, daß der verwendete LANL2DZ-Basissatz weniger geeignet als der 6-31G*-Basissatz ist, EPR-Kopplungskonstanten zu berechnen.

Eine bessere Möglichkeit könnte Gaussian mit dem 6-311G*-Basissatz bieten. Mit dem komplexeren Basissatz überstieg der zeitliche Rechenaufwand jedoch die vorhandenen Möglichkeiten.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Vielzahl meist neuer Porphyrinderivate und deren Metallkomplexe gezielt dargestellt.

Die für die Synthese der nitrobenzyl- und nitrophenylethylsubstituierten Porphyrine notwendigen Aldehyde konnten erfolgreich synthetisiert werden. Die hierzu vorliegenden Literaturangaben waren irreführend und widersprüchlich, so daß eigene Methoden entwickelt werden mußten. 4-Nitrophenylacetaldehyd (**3**) wurde ausgehend von Phenylethylbromid in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Auch die Darstellung von 4-Nitrophenylpropionaldehyd (**7**) gelang ausgehend von Hydrozimsäure, Nitrierung derselben, selektive Reduktion mit Boran und eine abschließenden Swern-Oxidation in sehr guten Ausbeuten.

Durch die säurekatalysierte Umsetzung der Aldehyde mit Pyrrol konnte die Zahl der bereits bekannten Dipyrrolylmethanderivate um die Verbindungen **12** und **13** erweitert werden.

Die Reaktionen der Dipyrrolylmethanderivate **11**, **12** und **13** mit Benzaldehyd lieferten in für Porphyrinsynthesen üblichen Ausbeuten die symmetrischen Porphyrine **14**, **15**, und **16**. Durch den Zusatz von Phenylidipyrrolylmethan (**10**) waren auf diesem Weg auch die asymmetrischen Porphyrine **17** und **18** erstmals zugänglich.

Die Darstellung von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**) durch Nitrierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin ist beschrieben. Die angegebenen Bedingungen konnten jedoch wiederum nicht reproduziert werden, so daß die Reaktion im Hinblick auf die Ausbeute in einer eigenen Versuchsreihe optimiert wurde. *Meso*-Tetraphenylporphyrin (**19**) und das chinonsubstituierte Porphyrinderivat **22** wurden ausgehend von Benzaldehyd bzw. 2,5-Dimethoxybenzaldehyd dargestellt.

Die Kobaltkomplexe **14a-19a**, **22a** und **23a** sowie die Zinkkomplexe **14b-19b**, **22b** und **23b** wurden nach der Acetatmethode durch Umsetzung der freien Porphyrine mit dem entsprechenden Metallacetat in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion von Eisen(II)chlorid mit den Porphyrinen **19** und **22** nach der DMF-Methode ergab die Eisen(III)komplexe **19c** und **22c**.

Bei den elektrochemischen Voruntersuchungen der synthetisierten Porphyrine zeigte sich, daß stets mehrere Stufen auftreten. Die ersten ein bis drei Reduktionsstufen sind meist reversibel und die letzten Stufen irreversibel.

Zumindest alle reversiblen Stufen, die der Übertragung einer ungeraden Zahl von Elektronen entsprechen, erzeugen paramagnetische Spezies (Radikalanionen); aber auch nach der Aufnahme von

zwei Elektronen kann ein Diradikaldianion vorliegen, wenn zwischen den beiden Radikalzentren keine Spinwechselwirkung möglich ist, z.B. aufgrund ihrer räumlichen Entfernung.

Demzufolge konnten nach „in situ“ Elektroreduktion für alle Porphyrine EPR-Spektren erhalten werden. Die Spektren wurden mit dem Programm SimFonia simuliert.

Die nitrosubstituierten Derivate zeigten meist aufgelöste Spektren, deren HFS-Kopplungskonstanten einem Nitrosubstituenten zugeordnet werden müssen. Der Kobaltkomplex **23a** war die einzige Verbindung, bei der neben diesen Kopplungen eine weitere Kopplung auftauchte, die sinnvollerweise dem Kobalt zugeordnet wurde.

Meßreihen der Porphyrine **23** und **23a** von 230 bzw. 240 bis 320 K lieferten eine Temperaturabhängigkeit der Stickstoffkopplung der Nitrogruppe und zwar eine Zunahme der Kopplungskonstante mit sinkender Temperatur. Die mit steigender Temperatur abnehmende Spindichte in der Nitrogruppe kann auf die Veränderung des Diederwinkels zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe in Abhängigkeit von der Temperatur zurückgeführt werden. Die quantenchemischen Berechnungen bestätigen, daß mit zunehmendem Diederwinkel die Spindichte an der Nitrogruppe zunimmt. Anhand der ermittelten *g*-Werte und der Analyse der Linienbreiten kann man darauf schließen, daß erwartungsgemäß mit einer zunehmenden Anzahl von Methylengruppen zwischen Porphyrinring und Nitrophenylgruppe der Einfluß des Porphyrinsystem und insbesondere des Metalls auf den Nitrophenylring verringert wird.

Intramolekulare Elektronentransferprozesse („spin jumping“) konnten anhand der erhaltenen Spektren nicht nachgewiesen werden. Es ergaben sich jedoch auch eine Reihe von Spektren, insbesondere der nitrobenzylsubstituierten Derivate, die nicht interpretiert werden konnten.

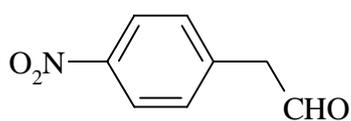
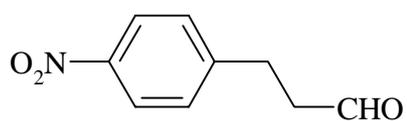
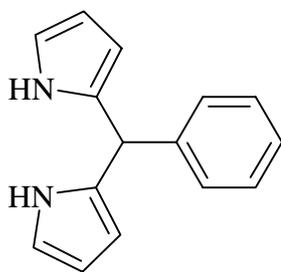
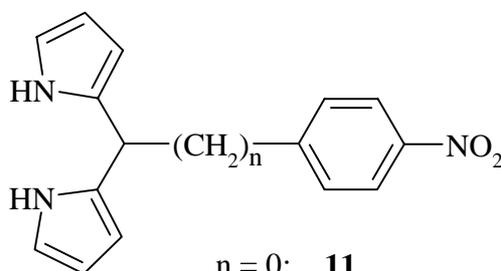
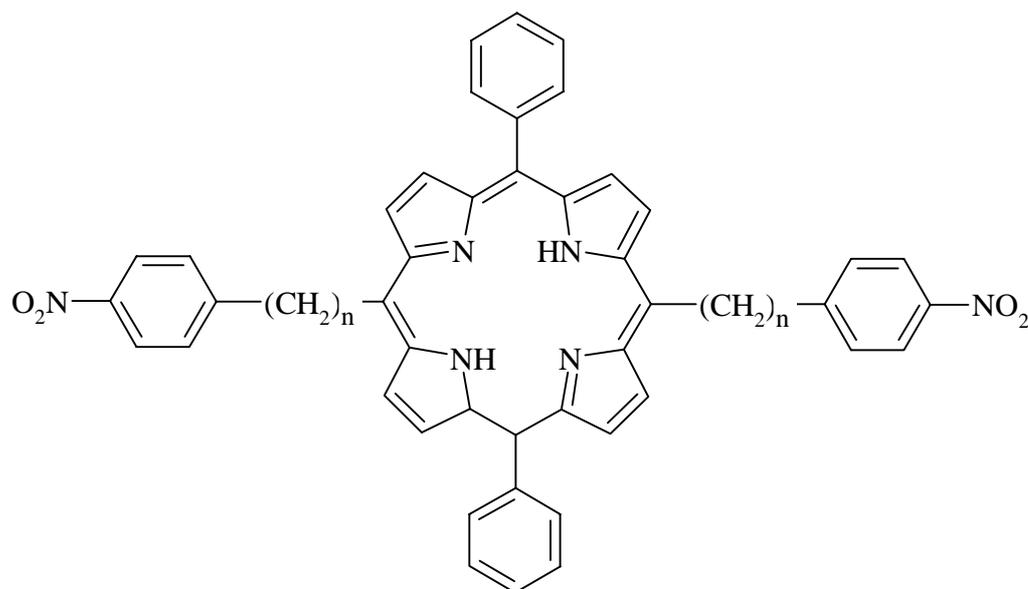
Bei den Semichinonderivaten **22**, **22a**, **22b** und **22c** ergab sich ein EPR-Spektrum, dessen Kopplungskonstanten den Wasserstoffatomen des Chinonsubstituenten zugeordnet werden müssen.

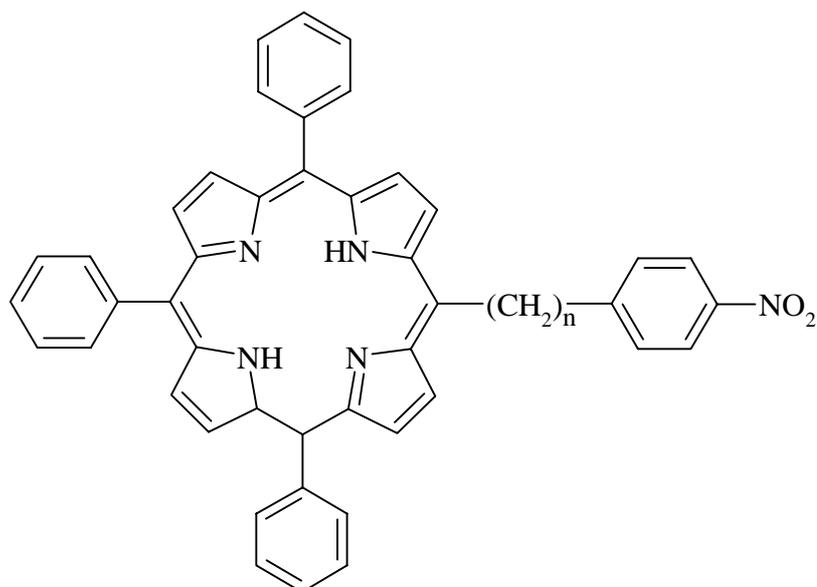
Die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP / 6-31G*) durchgeführten quantenchemischen Berechnungen weisen bei den Nitroporphyrinen eine deutliche Diskrepanz zu den experimentellen Daten auf. Kopplungen des Nitrosubstituenten werden im allgemeinen zu klein berechnet, während die Kopplungen des Porphyrinringes zu hohe Werte erhalten. Hingegen sind die berechneten Daten für *meso*-Tetraphenylporphyrin (**19**) und das Chinonporphyrin **22** wesentlich besser. Erstaunlich ist, daß die Berechnungen ausgehend von einer semi-empirisch geometrieoptimierten Struktur wesentlich schlechtere Ergebnisse liefern als die Daten, die sich aus einer lediglich kraftfeldoptimierten Struktur (MMFF-Methode) ergeben.

Für die Metallkomplexe mußte auf einen anderen Basissatz (LANL2DZ) zurückgegriffen werden, der einerseits die Übergangsmetalle mitberechnen kann, andererseits jedoch nicht zu rechenintensiv

ist. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, daß der LANL2DZ-Basisatz trotz vergleichbaren Rechenaufwandes dem 6-31G*-Basissatz unterlegen ist.

Strukturformeln der in der Zusammenfassung genannten Verbindungen:

**3****7****10**n = 0: **11**n = 1: **12**n = 2: **13**n = 0: M = 2H **14**M = Zn **14a**M = Co **14b**n = 1: M = 2H **15**M = Zn **15a**M = Co **15b**n = 2: M = 2H **16**M = Zn **16a**M = Co **16b**



$n = 0$: M = 2H **23**

M = Zn **23a**

M = Co **23b**

$n = 1$: M = 2H **17**

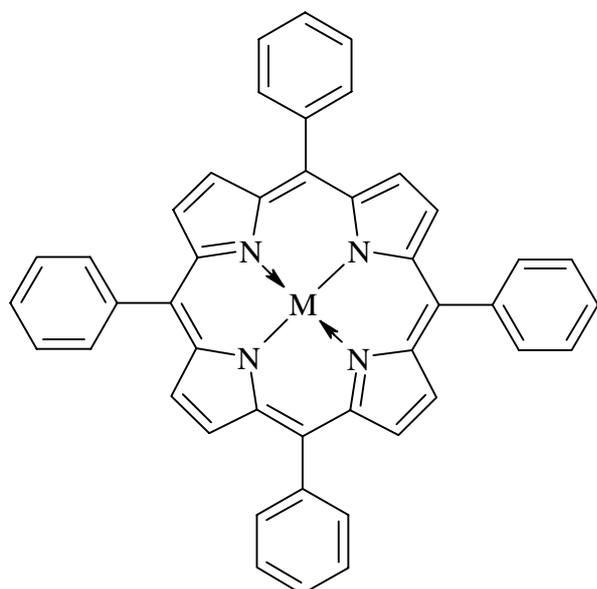
M = Zn **17a**

M = Co **17b**

$n = 2$: M = 2H **18**

M = Zn **18a**

M = Co **18b**

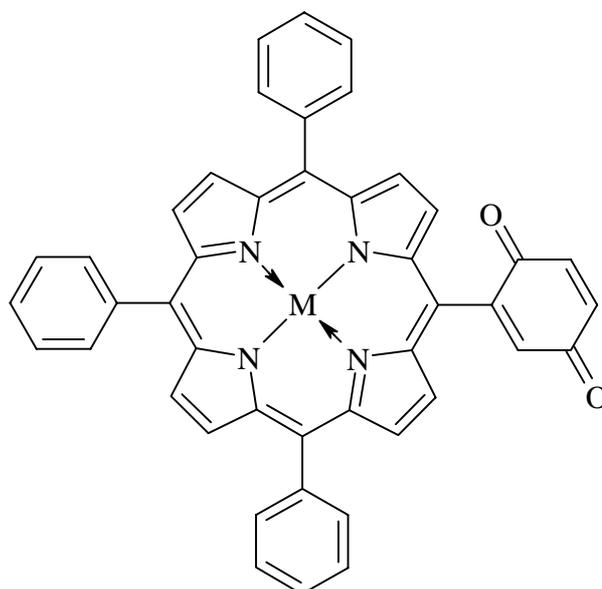


M = 2H **19**

M = Co **19a**

M = Zn **19b**

M = FeCl **19c**



M = 2H **22**

M = Co **22a**

M = Zn **22b**

M = FeCl **22c**

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Hinweise

Schmelzpunkte:

Elektrothermal-Schmelzpunktapparatur. Die Werte sind korrigiert. Zersetzungstemperaturen der Porphyrine sind nur ungefähre Werte, da eine Farbänderung von dunkelviolett nach schwarz schwer erkennbar ist.

Infrarot-Spektren (IR):

Genesis Series FTIR-Spektrometer der Firma ATI-Mattson. Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Preßlinge vermessen.

¹H-NMR-Spektren:

Geräte AC 250P (250 MHz), WM 400 (400 MHz) und DRX 500 (500 MHz) der Firma Bruker. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm gegen Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) als internen Standard. Die Multiplizitäten der Signale werden wie folgt abgekürzt: s - Singulett, bs - breites Singulett, sbs - sehr breites Singulett, d - Dublett, t - Triplett, m - Multiplett, AA'XX' - spezielles Spinsystem am para-substituierten Benzen (berechnete Kopplungskonstanten). Bei der Zuordnung der Signale halfen der Vergleich mit Literaturwerten, sowie bei aromatischen Signalen die Zuhilfenahme des Inkrementsystems. Zuordnungen bei Nitrophenylgruppen erfolgten einheitlich mit der Nitrogruppe in 4-Position.

¹³C-NMR-Spektren:

Geräte AC250P (63 MHz), WM 400 (100 MHz) und DRX 500 (125 MHz) der Firma Bruker. Die chemische Verschiebung δ ist bei den breitbandenkoppelten Spektren in ppm gegen Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) als internen Standard angegeben. Die Zuordnungen der Kohlenstoffatome erfolgte durch ¹H-¹³C-korrelierte Spektren (COSY) und die Phasenlage der ¹³C-Resonanzen im DEPT-Spektrum. Bei letzterem gilt: positive Phase (+) - primäres oder tertiäres Kohlenstoffatom, negative Phase (-) - sekundäres Kohlenstoffatom, Nullphase (0) - quartäres Kohlenstoffatom.

Massenspektren:

Niederaufgelöste Massen (EI - MS): CH 7 der Firma Varian (Elektronenanregungsenergie: 70eV).

Fast-Atom-Bombardment-Spektren (FAB): 70 - 250 S der Firma VG Analytical, doppelfokussierend.

Angegeben werden die relativen Massen (m/z) und deren relative Intensitäten in Prozent bezogen auf das intensivste Signal. Bei den FAB-Spektren werden Matrix-Signale ignoriert.

UV-Vis-Spektren:

Hitachi 200 Spektrophotometer und Recorder der Firma Perkin Elmer. Angegeben sind die Wellenlänge λ in nm sowie der logarithmierte Extinktionskoeffizient $\log \epsilon$. Da die Konzentration der vermessenen Lösungen nur unzureichend bestimmt werden konnte, sind die absoluten Größen der Extinktionskoeffizienten nur Orientierungswerte. Die relative Genauigkeit zueinander ist dagegen sehr viel besser.

Elementaranalysen:

Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg. Größere Abweichung müssen auf Reste von verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen sein, die trotz längeren Aufbewahrens der Proben im Ölpumpenvakuum nicht entfernt werden konnten.

Chromatographie:

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgelfolie (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merck verwendet. Zur Detektion der Substanzen diente eine 5%iger Schwefelsäure-Ethanol-Lösung. Porphyrine sind ohne Reagenzlösung sichtbar.

Präparative Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Firma Merck. Die Lösungsmittel hierfür wurden zuvor destillativ gereinigt.

Elektroanalytik:

VA-Stand 663, Polarecord 626, VA-Scanner E612 der Firma Metrohm.

X-Y-Schreiber bzw. Oszilloskop.

Methode: Differentielle Pulspolarographie

Arbeitselektrode: HMDE

Referenzelektrode: Ag / Ag⁺ / AgBr / Br⁻

Gegenelektrode: Platin

Lösung: 1 mM Porphyrin, 0.1 M Tetrapropylammoniumbromid, Dimethylformamid

EPR-Spektren:

ESP 300 Spektrometer der Firma Bruker. „In situ“ Radikalerzeugung in einer Quarzflachzelle.

Lösung: 1 mM Porphyrin, 0.1 M Tetrapropylammoniumbromid, Dimethylformamid

7.2 Darstellung der beschriebenen Verbindungen

7.2.1 Darstellung der Aldehyde

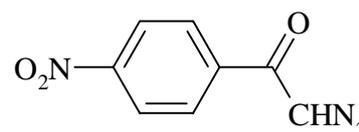
7.2.1.1 Synthesewege zur Darstellung von 4-Nitrophenylethanal

a) Syntheseweg via Wolff-Umlagerung

2-Diazo-1-(4-nitrophenyl)ethanon (**1**)^[72]

Herstellung der verwendeten Diazomethanlösung: Bei 5 °C werden zu 350 ml Diethylether, unterschichtet mit 280 ml 50%iger Kaliumhydroxidlösung, portionsweise 35 g (0.34 mol) N-Methyl-N-nitrosoharnstoff unter Einhaltung der Temperatur gegeben. Nach beendeter Zugabe wird 10 Minuten später die abgetrennte Etherlösung für drei Stunden über wenig festem Kaliumhydroxid getrocknet. Zu der auf 0 °C abgekühlten Diazomethanlösung wird unter Rühren eine Lösung von 20.0 g (108 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in Diethylether zugetropft. Die Temperatur darf bei der Zugabe 5 °C nicht überschreiten. Nach weiterem einstündigen Rühren wird die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß (Calciumchlorid-Trockenrohr) über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgetrennt und zusammen mit dem Rückstand der eingengten Mutterlauge aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.4 g (86 mmol, 80%), gelb, kristallin.



Schmp. = 117-119 °C (Lit.^[72]: 118 °C).

IR (KBr):

ν = 3133, 3112, 3097, 3077, 3050, 2167, 2117 (C=N=N), 1619, 1592, 1513 (asym. C-NO₂), 1404, 1359, 1341 (sym. C-NO₂), 1321, 1295, 1217, 1179, 1137, 1110, 1025, 1008, 867, 846 (1,4-subst. Benzen), 708, 518 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 5.97 (s, 1 H, CHN₂), 7.92 (AA'XX', ³J = 8.43 Hz, ⁴J = 2.20 Hz, ⁵J = 0.40 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.31 (AA'XX', ³J = 8.49 Hz, ⁴J = 2.18 Hz, ⁵J = 0.41 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 55.64 (+, CHN₂), 123.95 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 127.82 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 141.46 (0, C-CO), 150.21 (0, C-NO₂), 184.00 (0, C=O) ppm.

MS (70 eV):

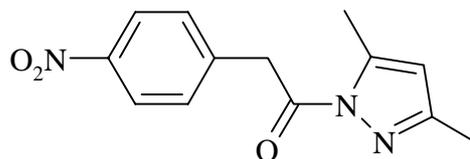
m/z: 191 (29) [M⁺], 163 (16) [M⁺-N₂], 150 (53) [M⁺-CHN₂], 133 (42), 120 (14), 117 (20), 105 (8), 104 (44) [M⁺-NO₂-CHN₂], 95 (5), 92 (15), 90 (7), 89 (100) [M⁺-NO₂-CON₂], 88 (9), 77 (19), 76 (32), 75 (14), 69 (6), 64 (11), 63 (90), 62 (20), 51 (17), 50 (25).

3,5-Dimethyl-1-[(4-nitrophenyl)acetyl]pyrazol (2)^[110]

Ein homogenes Gemisch von 2.75 g (14.4 mmol) 4-Nitrophenyldiazoketon (**1**) und 8.26 g (86 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol wird auf 120-130 °C erwärmt. Aus der Schmelze heraussublimierendes Pyrazol wird alle 30 Minuten zurückgeführt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach acht Stunden Reaktionszeit ist eine Umsetzung kaum noch erkennbar. Für weitere 150 Minuten wird die Schmelze auf 130-140 °C erwärmt, bis das Edukt abreagiert ist. Der abgekühlte Schmelzkuchen wird mit 45 ml Ethanol und 85 ml Wasser versetzt. Der unlösliche Rückstand (0.7 g) wird säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: Essigsäureethylester). Die fünfte Fraktion (R_F = 0.09) kann als das Produkt identifiziert werden.

Ausbeute: 25 mg (0.10 mmol, 0.7%), orange, kristallin.

Schmp. = 103 °C (Lit.^[110]: 105 °C).

**IR (KBr):**

ν = 2977, 2941, 2923, 2851, 1703 (C=O), 1603, 1554, 1519 (asym. C-NO₂), 1488, 1457, 1425, 1388, 1375, 1347 (sym. C-NO₂), 1322, 1310, 1220, 998, 856 (1,4-subst. Benzen), 796, 746, 723, 686, 665 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 2.17 (s, 3 H, CH₃), 2.22 (s, 3 H, CH₃), 5.46 (s, 2 H, CH₂), 5.91 (s, 1 H, CH), 8.13 (AA'XX', ³J = 8.48 Hz, ⁴J = 2.16 Hz, ⁵J = 0.42 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.32 (AA'XX', ³J = 8.48 Hz, ⁴J = 2.16 Hz, ⁵J = 0.42 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

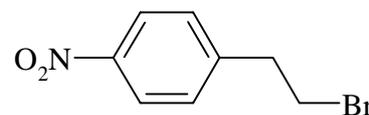
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 10.55 (+, CH₃), 13.00 (+, CH₃), 55.22 (-, CH₂), 105.78 (+, CH), 123.62 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.91 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 138.60 (0), 140.10 (0), 148.38 (0), 150.31 (0), 191.45 (0, C=O) ppm.

*b) Syntheseweg über die selektive Oxidation von Nitrostyren***2-Brom-1-(4-nitrophenyl)ethan (4)** ^[110]

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 28 ml Acetanhydrid und 17 ml Eisessig wird unter Rühren 12.4 ml (0.30 mol) rauchende Salpetersäure langsam zugetropft. Nach weiterer Abkühlung auf -5 °C erfolgt die tropfenweise Zugabe von 28.5 g (154 mmol) Phenylethylbromid über einen Zeitraum von 90 Minuten. Während der folgenden drei Stunden Rühren bei 0 °C fällt ein gelber Niederschlag aus. Die gesamte Mischung wird in eine Lösung von 40 g Natriumcarbonat in Eiswasser gegeben. Der abfiltrierte Niederschlag wird in Toluol aufgenommen. Die Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Petrolether gewaschen, um das als Öl anfallende Nebenprodukt (2-Nitrophenylethylbromid) abzutrennen und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 14.8 g (64 mmol, 42%), schwachgelb, kristallin.



Schmp. = 69 °C (Lit.^[110]: 68.5 °C).

IR (KBr):

ν = 3110, 3083, 2958, 2936, 2844, 1606, 1602, 1570, 1513 (asym. C-NO₂), 1374, 1448, 1342 (sym. C-NO₂), 1315, 1261, 1222, 1197, 1124, 1197, 1104, 1097, 1029, 1014, 863, 853 (1,4-subst. Benzen), 835, 805, 748, 703, 657, 603, 524, 493 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 3.29 (t, 2 H, CH₂, ³J = 7.09 Hz), 3.62 (t, 2 H, CH₂, ³J = 7.06 Hz), 7.39 (AA'XX', ³J = 8.38 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, ⁵J = 0.33 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.19 (AA'XX', ³J = 8.33 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, ⁵J = 0.37 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 31.61 (-, CH₂), 38.66 (-, CH₂), 123.84 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.62 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 146.20 (0, C-NO₂) ppm (C_{Ar}-1 fehlt).

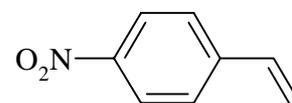
MS (70 eV):

m/z: 231 (18) [M⁺+2], 229 (17) [M⁺], 151 (9), 150 (100) [M⁺-Br], 149 (8), 136 (39) [M⁺-CH₂Br], 120 (12), 106 (26), 104 (45) [M⁺-NO₂ -Br], 103 (37), 102 (10), 92 (7), 90 (11), 89 (10), 78 (44), 77 (56) [M⁺+H -NO₂ -CH₂CH₂Br], 69 (5), 65 (6), 63 (10), 52 (6), 51 (20), 50 (10).

1-Nitro-4-vinylbenzen (5) ^[80]

Eine Mischung von 15.0 g (65 mmol) 4-Nitrophenylethylbromid (4), 90 ml Triethanolamin und 45 ml Wasser wird mit Wasserdampf destilliert. Aus dem nach fünf Stunden übergegangenem Gemisch wird das gelbe Öl abgetrennt. Das restliche Wasser wird zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet und der Ether im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird gemeinsam mit dem zuerst abgetrennten Rohprodukt in möglichst wenig Petrolether aufgenommen. Bei 0 °C kristallisiert das Produkt aus.

Ausbeute: 8.0 g (54 mmol, 82%), zähes gelbes Öl, kristallisiert in der Kälte.



Schmp. = 20-22 °C (Lit. ^[80]: 20.5-21.5 °C).

IR (KBr):

ν = 3104, 3070, 2970, 2937, 2855, 1597 (C=C), 1515 (asym. C-NO₂), 1403, 1345 (sym. C-NO₂), 1290, 1110, 990, 927, 857 (1,4-subst. Benzen), 765, 706 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 5.50$ (d, $^3J_{\text{trans}} = 10.87$ Hz, 1 H, CH=CH₂), 5.93 (d, $^3J_{\text{cis}} = 17.61$ Hz, 1 H, CH=CH₂), 6.78 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 10.93$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 17.61$ Hz, 1 H, CH=CH₂), 7.54 (AA'XX', $^3J = 8.42$ Hz, $^4J = 2.28$ Hz, $^5J = 0.36$ Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.19 (AA'XX', $^3J = 8.50$ Hz, $^4J = 2.23$ Hz, $^5J = 0.34$ Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 118.60$ (-, CH=CH₂), 123.97 (+, C_{Ar-3}, C_{Ar-5}), 126.83 (+, C_{Ar-2}, C_{Ar-6}), 135.01 (+, CH=CH₂), 143.85 (0), 147.22 (0) ppm.

MS (70 eV):

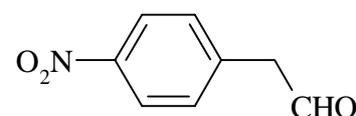
m/z: 150 (5) [M⁺+1], 149 (57) [M⁺], 119 (20), 103 (38) [M⁺-NO₂], 102 (16), 91 (23), 78 (6), 77 (100) [M⁺+H -NO₂ -CHCH₂], 76 (9), 75 (6), 65 (10), 63 (8), 52 (5), 51 (34), 50 (9).

(4-Nitrophenyl)ethanal (3) ^[80]

Innerhalb von 45 Minuten wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 46.2 g (104 mmol) Blei(IV)acetat in 105 ml Trifluoressigsäure eine Lösung von 15 g (101 mmol) Nitrostyren (5) in 340 ml Dichlormethan getropft. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird die rote Lösung in 450 ml Eiswasser gegossen und die wäßrige Phase zweimal mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige halbkristallisierte Rückstand wird mit Hexan über eine Soxlethapparatur extrahiert. Durch Entfernen des Hexans im Vakuum erhält man das Produkt.

Ausbeute: 3.6 g (22 mmol, 22%), hellgelbe, watteartige Nadeln, langsame Zersetzung (Rotfärbung) bei Raumtemperatur.

Schmp. = 84-85 °C (Lit. ^[80]: 83-85 °C).



IR (KBr):

$\nu = 3108, 3081, 2912, 2870, 2849, 1710$ (C=O), $1607, 1597, 1513$ (asym. C-NO₂), $1494, 1468, 1407, 1388, 1342$ (sym. C-NO₂), $1315, 1203, 1176, 1105, 1015, 938, 879, 856$ (1,4-subst. Benzen), $805, 753, 718$ cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 3.87$ (d, ³J = 1.78 Hz, 2 H, CH₂), 7.40 (AA'XX', ³J = 8.38 Hz, ⁴J = 2.27 Hz, ⁵J = 0.39 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.23 (AA'XX', ³J = 8.34 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, ⁵J = 0.37 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 9.82 (t, ³J = 1.72 Hz, 1 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz):

$\delta = 50.04$ (-, CH₂), $124,05$ (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 130.60 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 139.30 (0), 197.14 (+, CHO) ppm (ein quartäres Signal fehlt).

MS (70 eV):

m/z: 165 (41) [M⁺], 138 (5), 137 (66) [M⁺-CO], 136 (38), 120 (6), 107 (22), 106 (27) [M⁺-CH₂CHO -O], 92 (8), 91 (100) [M⁺-CHO -NO₂], 90 (46), 89 (71), 79 (9), 78 (47), 77 (12) [M⁺+H -CH₂CHO -NO₂], 65 (48), 64 (12), 63 (30), 62 (6), 52 (6), 51 (14), 50 (5).

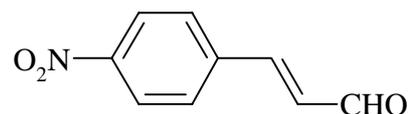
7.2.1.2. Synthesewege zur Darstellung von 3-(4-Nitrophenyl)propanal

a) Syntheseweg über den Zimtaldehyd

(E)-3-(4-Nitrophenyl)propanal (4-Nitrozimtaldehyd) (8) ^[141]

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 5.8 g (38 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 15 ml (266 mmol) frisch destilliertem Acetaldehyd wird tropfenweise eine 25%ige methanolische Kaliumhydroxidlösung gegeben bis eine klare Lösung vorhanden ist. Nach Zugabe von 20 ml Acetanhydrid wird die Lösung für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, mit 50 ml 3 M Salzsäure versetzt und für weitere 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das auskristallisierte Produkt wird abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.1 mg (12 mmol, 31%), gelb, kristallin.



Schmp. = 136 °C (Lit.^[141]: 140-142 °C).

IR (KBr):

ν = 3106, 3079, 2931, 2842, 1680, 1627, 1594, 1518, 1346, 1297, 1123, 1009, 979, 865, 826, 743, 684 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 6.85 (dd, ³J_{trans} = 16.09 Hz, ³J_{CHO} = 7.44 Hz, 1 H, CH-CHO), 7.55 (d, 3J = 16.12 Hz, 1 H, CH-Ar), 7.75 (AA'XX', ³J = 8.39 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, ⁵J = 0.35 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.30 (AA'XX', 2 H, 3-ArH, 5-ArH, ³J = 8.48 Hz, ⁴J = 2.21 Hz, ⁵J = 0.38 Hz), 9.79 (d, 1 H, CHO, ³J = 7.44 Hz) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 124.34 (+, C_{Ar-3}, C_{Ar-5}), 129.08 (+, C_{Ar-2}, C_{Ar-6}), 131.73 (+, CH-CHO), 139.96 (0), 148.93 (+, CH-Ar), 149.00 (0), 192.92 (+, CHO) ppm.

MS (70 eV):

m/z: 177 (21) [M⁺], 176 (10), 161 (9), 160 (70) [M⁺-OH], 131 (27), 130 (61) [M⁺-NO₂-H], 118 (5), 104 (6), 103 (47), 102 (50) [M⁺-NO₂-H-CO], 91 (14), 90 (10), 89 (7), 78 (6), 77 (100) [M⁺+H-NO₂-CHCHCHO], 76 (27), 75 (18), 74 (14), 66 (11), 64 (22), 56 (5), 54 (7), 53 (12), 52 (52), 51 (32).

3-(4-Nitrophenyl)propanal (7) ^[65]

Herstellung des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0): ^[95]

Da der Katalysator oxidationsempfindlich ist, werden alle Ausführungen unter Schutzgas (Stickstoffatmosphäre) unter Anwendung der Schlenktechnik vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardvorschriften vor der Verwendung absolutiert.

Eine Suspension von 0.22 g (1.24 mmol) Palladium(II)chlorid und 1.54 g (5.8 mmol) Triphenylphosphin wird unter Rühren auf 140 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung bildet. Nach der Entfernung des Heizbades wird eine Lösung von 0.94 g (3.4 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-

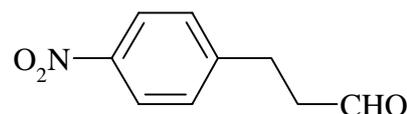
Trihydrat in 20 ml Dimethylsulfoxid zugetropft. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur bildet sich ein gelber Niederschlag. Um die Fällung zu vervollständigen werden 40 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch für weitere 30 Minuten gerührt. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.93 g (0.81 mmol, 65%), leuchtend gelbe Kristalle.

Schmp. 190 °C (Lit.^[95]: 190-194 °C).

Über einen Zeitraum von 90 Minuten wird zu einer Lösung von 0.10 g (0.56 mmol) 4-Nitrozimtaldehyd (**8**) und 19 mg (0.017 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 50 ml absolutiertem Tetrahydrofuran unter Rühren im Stickstoffgegenstrom eine Lösung von 0.25 ml (0.94 mmol) Tributylzinnhydrid in 30 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die mit 100 ml Dichlormethan verdünnte Lösung wird dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.38$).

Ausbeute: 12 mg (0.07 mmol, 12%), gelbbraun, kristallin.



Schmp. = 105 °C (Lit.^[65]: 108 °C).

IR (KBr):

$\nu = 3107, 3075, 2931, 2838, 1715$ (C=O), 1678, 1606, 1597, 1516, 1393, 1347, 1182, 1110, 1064, 1015, 864, 746, 701 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 2.87$ (dt, $^3J_{\text{CH}_2} = 7.36$ Hz, $^3J_{\text{CHO}} = \text{n.a.}$, 2 H, CH₂-CHO), 3.07 (t, $^3J = 7.35$ Hz, 2 H, CH₂-Ar), 7.37 (AA'XX', $^3J = 8.36$ Hz, $^4J = 2.28$ Hz, $^5J = 0.41$ Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.16 (AA'XX', $^3J = 8.41$ Hz, $^4J = 2.27$ Hz, $^5J = 0.37$ Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 9.83 (t, $^3J = 1.02$ Hz, 1 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 27.79$ (-, CH₂-Ar), 44.53 (-, CH₂-CHO), 123.86 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.26 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 148.24 (0), 200.08 (+, CHO) ppm (ein quartäres Signal ist nicht erkennbar).

MS (70 eV);

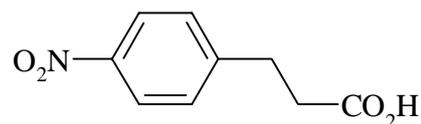
m/z: 180 (6) [$M^+ + 1$], 179 (57) [M^+], 162 (11), 151 (6), 150 (12), 149 (8), 138 (6), 137 (68), 134 (6), 133 (20), 132 (19), 131 (7), 120 (8), 115 (12), 107 (21), 106 (11), 105 (21), 104 (33), 103 (37), 102 (10), 92 (15), 91 (100) [$M^+ + H - NO_2 - CH_2CHO$], 90 (27), 89 (52), 79 (26), 78 (44), 77 (79) [$M^+ + H - NO_2 - CH_2CH_2CHO$], 76 (9), 75 (8), 74 (16), 66 (5), 64 (6), 52 (7).

b) Syntheseweg über den Alkohol

3-(4-Nitrophenyl)propansäure (6) ^[75]

Ein Gemisch von 3.0 g (20 mmol) 3-Phenylpropansäure, 30 ml konzentrierter (65%) Salpetersäure und 3 ml rauchender (100%) Salpetersäure wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die tiefrote noch warme Lösung wird auf 200 ml Eiswasser gegossen und für weitere zwei Stunden stehen gelassen. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser säurefrei gewaschen. Die Trennung des so erhaltenen Rohprodukts in die ortho- und para-nitrierte Verbindung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit. Das Gemisch wird vollständig in siedendem Wasser gelöst und anschließend langsam auf 65 °C abgekühlt. Der auskristallisierte Niederschlag wird rasch abfiltriert und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute: 1.41 mg (7.2 mmol, 36%), hellgelb-weiß,
kristallin.



Schmp. = 163-164 °C (Lit. ^[75]: 163 °C).

IR (KBr):

ν = 3109, 3080, 3027, 2938, 2923, 2862, 2848, 2813, 2766, 2717, 2660, 2628, 2570, 1704 (C=O), 1599, 1507 (asym. C-NO₂), 1438, 1409, 1343 (sym. C-NO₂), 1320, 1284, 1222, 1186, 1114, 935, 857 (1,4-subst. Benzen), 733, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 2.74 (t, ³J = 7.50 Hz, 2 H, CH₂-CO₂H), 3.07 (t, ³J = 7.51 Hz, 2 H, CH₂-Ar), 7.38 (AA'XX', ³J = 8.40 Hz, ⁴J = 2.30 Hz, ⁵J = 0.37 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.17 (AA'XX', ³J = 8.38 Hz, ⁴J = 2.27 Hz, ⁵J = 0.39 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 30.28$ (-, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 34.54 (-, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$), 123.86 (+, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 129.22 (+, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 147.74 (0), 177.02 (0, CO_2H) ppm (ein quartäres Signal ist nicht erkennbar).

MS (70 eV):

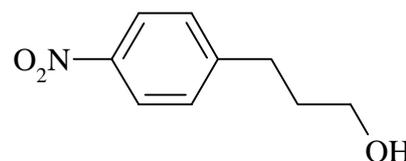
m/z : 195 (36) [M^+], 149 (100) [$\text{M}^+\text{-NO}_2$], 136 (17) [$\text{M}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$], 107 (26), 103 (23), 91 (6), 78 (24), 77 (52) [$\text{M}^+\text{+H -NO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$], 55 (10).

3-(4-Nitrophenyl)-1-propanol (9) ^[147]

Zu einer Lösung von 2.00 mg (10.2 mmol) 4-Nitrophenylpropansäure (6) in 8 ml absolutiertem Tetrahydrofuran wird 32 ml einer ungefähr 1 M Boran-Tetrahydrofuran-Lösung (< 32 mmol Boran) gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges Boran durch vorsichtige Zugabe von 30 ml Wasser zersetzt. Durch Versetzen mit Kaliumcarbonat kann die wäßrige Phase gut abgetrennt und anschließend dreimal mit 10 ml Diethylether extrahiert werden. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Essigsäureethylester, $R_F = 0.54$).

Ausbeute: 1.77 mg (9.8 mmol, 95%), oranges Öl (Lit. ^[121]:

Schmp. = 59-60 °C).

**IR (Film):**

$\nu = 3356$ (OH), 3111, 3078, 2943, 2871, 1601, 1516, 1421, 1344, 1180, 1111, 1055, 1041, 1016, 916, 860, 850, 802, 746, 698, 663, 646 cm^{-1} .

 ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = 1.61$ (bs, 1 H, OH), 1.89-1.96 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.82-2.86 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.70 (t, $^3\text{J} = 6.28$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.36 (AA'XX', $^3\text{J} = 8.40$ Hz, $^4\text{J} = 2.30$ Hz, $^5\text{J} = 0.38$ Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.15 (AA'XX', $^3\text{J} = 8.37$ Hz, $^4\text{J} = 2.26$ Hz, $^5\text{J} = 0.37$ Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz):

$\delta = 32.00$ (-, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 33.62 (-, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 61.74 (-, CH_2OH), 123.70 (+, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 129.26 (+, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 149.84 (0) ppm (ein quartäres Signal ist nicht erkennbar).

MS (70 eV):

m/z : 181 (66) [M^+], 179 (63) [M^+-2H], 175 (10), 173 (32), 171 (9), 137 (27), 135 (31), 101 (31), 85 (12), 72 (41), 71 (27), 61 (25), 60 (41), 59 (5), 58 (20), 57 (10), 56 (100) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$], 46 (27).

3-(4-Nitrophenyl)propanal (7)

Zu einer gerührten Lösung von 0.18 ml (2.10 mmol) Oxalylchlorid in 5 ml Dichlormethan wird unter Einhaltung der Temperatur von -50 bis -60 °C eine Lösung von 0.30 ml (4.22 mmol) Dimethylsulfoxid in 1 ml Dichlormethan gegeben. Nach zwei Minuten Reaktionszeit erfolgt die Zugabe von 346 mg (1.91 mmol) 4-Nitrophenylpropanol in 2 ml Dichlormethan und nach weiteren 15 Minuten von 1.4 ml Triethylamin. Fünf Minuten später läßt man die Lösung auf Raumtemperatur aufwärmen und versetzt sie mit 10 ml Wasser. Die abgetrennte wäßrige Phase wird zweimal mit 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.48$).

Ausbeute: 158 mg (0.88 mmol, 46%), hellgelb, kristallin.

Spektroskopische Charakterisierung: siehe Seite 68.

7.2.2 Darstellung der Dipyrrolylmethanderivate**Allgemeine Arbeitsvorschrift nach Lindsey**^[79]

Durch eine Lösung von 1 mmol des Aldehyds in 40 mmol frisch destilliertem Pyrrol wird für 10 Minuten Stickstoff geblasen. Die Zugabe von 0.1 mmol Trifluoressigsäure bewirkt meist eine Farbveränderung. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 50 ml Dichlormethan verdünnt, zweimal mit 0.1 N Natronlauge, einmal mit Wasser gewaschen und über

Natriumsulfat getrocknet. Bei Raumtemperatur wird im Ölpumpenvakuum zunächst das Dichlormethan und anschließend weitgehend das überschüssige Pyrrol entfernt. Der meist ölige oder halbkristallisierte Rückstand wird säulenchromatisch aufgetrennt (Laufmittel: Petrolether-Essigsäureethylester-Mischung versetzt mit einem Prozent Triethylamin).

2,2'-(Phenylmethylen)bis-1*H*-pyrrol (10)

Ansatz: 1.85 ml (18.3 mmol) Benzaldehyd (frisch destilliert)

51 ml (0.72 mol) Pyrrol

0.14 ml (1.8 mmol) Trifluoressigsäure

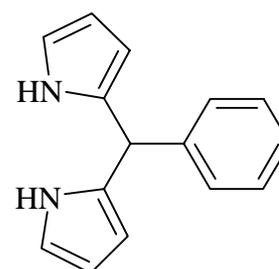
450 ml Dichlormethan

2 x 200 ml 0.1 N Natronlauge

200 ml Wasser

Laufmittel: Petrolether : Essigsäureethylester : Triethylamin

= 80 : 20 : 1, $R_F = 0.23$



Ausbeute: 1.81 mg (8.2 mmol, 45%), weiß, kristallin.

Schmp. = 103 °C (Lit.^[79]: 100-101 °C).

IR (KBr):

$\nu = 3370$ (NH), 3343 (NH), 3138, 3121, 3091, 3058, 3029, 2861, 1553, 1455, 1419, 1259, 1114, 1096, 1027, 886, 793, 777, 738, 725, 703, 688, 594, 582, 502 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 5.44$ (s, 1 H, CH), 5.89-5.91 (m, 2 H, H-4, H-4'), 6.13-6.16 (m, 2 H, H-3, H-3'), 6.65-6.67 (m, 2 H, H-5, H-5'), 7.17-7.34 (m, 5 H, PhH), 7.86 (bs, 2 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 43.97$ (+, CH), 107.23 (+, C-4, C-4'), 108.42 (+, C-3, C-3'), 117.22 (+, C-5, C-5'), 126.96 (+, p-C_{Ph}), 128.40 (+, 2 C_{Ph}), 128.62 (+, 2 C_{Ph}), 132.50 (0), 142.09 (0) ppm.

MS (70 eV);

m/z: 223 (16) [$M^+ + 1$], 222 (100) [M^+], 221 (44), 219 (7), 194 (6), 157 (6), 156 (47) [$M^+ - C_4H_4N$], 155 (18), 154 (36), 146 (10), 145 (98) [$M^+ - C_6H_5$], 144 (7), 143 (13), 128 (9), 127 (8), 118 (6), 117 (9), 91 (7), 78 (7), 77 (6), 67 (12).

2,2'-[(4-Nitrophenyl)methylen]bis-1H-pyrrol (11)

Ansatz: 556 mg (3.68 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd

10.5 ml (0.15 mol) Pyrrol

0.03 ml (0.4 mmol) Trifluoressigsäure

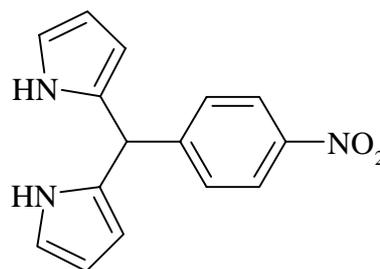
100 ml Dichlormethan

2 x 50 ml 0.1 N Natronlauge

50 ml Wasser

Laufmittel: Petrolether : Essigsäureethylester :

Triethylamin = 67 : 33 : 1, $R_F = 0.56$



Ausbeute: 559 mg (2.05 mmol, 57%), gelb, kristallin, langsame Zersetzung (Braunfärbung) bei Raumtemperatur.

Schmp. = 161 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3394$ (NH), 3359 (NH), 3204, 3138, 3119, 3101, 3070, 1590, 1514 (asym. C-NO₂), 1489, 1463, 1351 (sym. C-NO₂), 1310, 1250, 1123, 1094, 1028, 857 (1,4-subst. Benzen), 801, 780, 741, 728, 661, 595, 570 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 5.57$ (s, 1 H, CH), 5.86-5.88 (m, 2 H, H-4, H-4'), 6.16-6.19 (m, 2 H, H-3, H-3'), 6.73-6.75 (m, 2 H, H-5, H-5'), 7.36 (AA'XX', ³J = 8.39 Hz, ⁴J = 2.29 Hz, ⁵J = 0.39 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.98 (bs, 2 H, NH), 8.15 (AA'XX', ³J = 8.42 Hz, ⁴J = 2.29 Hz, ⁵J = 0.35 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl₃, 63 MHz):

δ = 43.81 (+, CH), 107.83 (+, C-4, C-4'), 108.80 (+, C-3, C-3'), 117.97 (+, C-5, C-5'), 123.80 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.24 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 130.80 (0), 149.66 (0) ppm (ein quartäres Signal fehlt).

MS (70 eV):

m/z: 268 (15) [M⁺+1], 267 (96) [M⁺], 266 (26), 220 (20), 219 (10), 201 (32) [M⁺-C₄H₄N], 155 (15), 154 (18), 146 (10), 145 (100) [M⁺-C₆H₄NO₂], 104 (15), 67 (42) [M⁺+H -C₄H₄N -C₆H₄NO₂], 61 (16).

1,1-Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)-2-(4-nitrophenyl)ethan (12)

Ansatz: 165 mg (1.00 mmol) 4-Nitrophenylethanal (**3**)

2.6 ml (40 mmol) Pyrrol

0.01 ml (0.1 mmol) Trifluoressigsäure

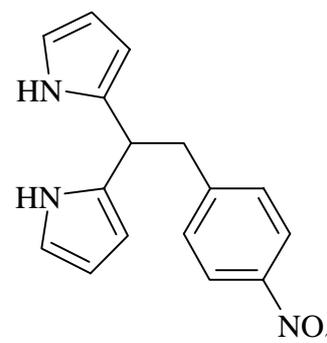
50 ml Dichlormethan

2 x 50 ml 0.1 N Natronlauge

50 ml Wasser

Laufmittel: Petrolether : Essigsäureethylester :

Triethylamin = 80 : 20 : 1, R_F = 0.45



Ausbeute: 189 mg (0.67 mmol, 67%), orange, kristallin.

Schmp. = 151 °C.

IR (KBr):

ν = 3410 (NH), 3361 (NH), 3126, 3110, 3079, 3037, 3014, 2948, 2916, 2888, 2853, 2817, 1599, 1562, 1511 (asym. C-NO₂), 1467, 1400, 1340 (sym. C-NO₂), 1250, 1107, 1089, 1041, 1031, 854 (1,4-subst. Benzen), 796, 771, 724, 694, 591, 574 cm⁻¹.

 ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 3.34 (d, ³J = 7.70 Hz, 2 H, CH₂), 4.27 (t, ³J = 7.69 Hz, 1 H, CH), 5.96-5.99 (m, 2 H, H-4, H-4'), 6.11-6.14 (m, 2 H, H-3, H-3'), 6.62-6.65 (m, 2 H, H-5, H-5'), 7.10 (AA'XX', ³J = 8.34 Hz,

$^4J = 2.26$ Hz, $^5J = 0.37$ Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.78 (bs, 2 H, NH), 8.05 (AA'XX', $^3J = 8.37$ Hz, $^4J = 2.24$ Hz, $^5J = 0.34$ Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 39.65$ (+, CH), 41.36 (-, CH₂), 106.20 (+, C-4, C-4'), 108.40 (+, C-3, C-3'), 117.51 (+, C-5, C-5'), 123.35 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.87 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 131.65 (0, C-2, C-2'), 146.62 (0, ArC), 147.48 (0, ArC) ppm.

MS (70 eV):

m/z: 281 (1) [M⁺], 146 (10), 145 (100) [M⁺-CH₂C₆H₄NO₂], 144 (5), 143 (7), 117 (6), 91 (5).

1,1-Bis(1H-pyrrol-2-yl)-3-(4-nitrophenyl)propan (13)

Ansatz: 702 mg (3.92 mmol) 4-Nitrophenylpropanal (7)

10 ml (125 mmol) Pyrrol

0.03 ml (0.4 mmol) Trifluoressigsäure

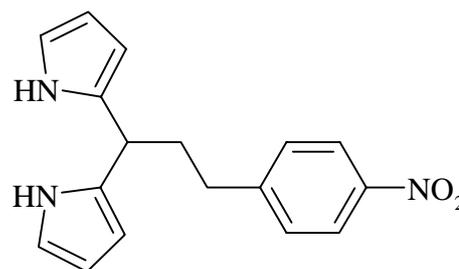
100 ml Dichlormethan

2 x 50 ml 0.1 N Natronlauge

50 ml Wasser

Laufmittel: Petrolether : Essigsäureethylester :

Triethylamin = 80 : 20 : 1, R_F = 0.21



Ausbeute: 648 mg (2.19 mmol, 56%), zunächst zähes gelbes Öl, dann hellgelb, kristallin.

Schmp. = 81-83 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3367$ (NH), 3133, 3099, 3057, 2950, 2929, 2860, 1724, 1594, 1560, 1515, 1491, 1467, 1444, 1428, 1399, 1345, 1297, 1284, 1110, 1098, 1026, 790, 770, 730, 701, 573, 545 cm⁻¹.

^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 2.25$ -2.31 (m, 2 H, CH-CH₂), 2.68-2.74 (m, 2 H, CH₂-Ar), 3.95 (t, $^3J = 7.66$ Hz, 1 H, CH), 6.07-6.10 (m, 2 H, H-4, H-4'), 6.14-6.17 (m, 2 H, H-3, H-3'), 6.60-6.63 (m, 2 H, H-5, H-5'),

7.28 (AA'XX', $^3J = 8.37$ Hz, $^4J = 2.24$ Hz, $^5J = 0.34$ Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.73 (bs, 2 H, NH), 8.11 (AA'XX', $^3J = 8.36$ Hz, $^4J = 2.29$ Hz, $^5J = 0.35$ Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 33.51$ (-, CH₂-Ar), 35.48 (-, CH-CH₂), 36.99 (+, CH), 105.75 (+, C-4, C-4'), 108.19 (+, C-3, C-3'), 117.50 (+, C-5, C-5'), 123.65 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.27 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 132.58 (0), 146.40 (0), 149.82 (0) ppm.

MS (70 eV);

m/z: 295 (9) [M⁺], 146 (11), 145 (100) [M⁺-CH₂CH₂C₄H₆NO₂], 117 (5).

7.2.3 Darstellung der freien Porphyrine

7.2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Darstellung der freien Porphyrine ausgehend von den Dipyrrolylmethanderivaten nach Lindsey^[79]

a) Symmetrisch substituierte Porphyrine

Bei Raumtemperatur wird zu einer unter Stickstoffatmosphäre gerührten Lösung von 1 mmol des Dipyrrolylmethanderivates und 1 mmol frisch destilliertem Benzaldehyd in 100 ml absolutiertem Dichlormethan 1 mmol Trifluoressigsäure zugetropft. Es findet meist eine rasche Farbvertiefung nach rotbraun bis dunkelviolett statt. Nach einer Stunde erfolgt durch die Zugabe von 0.75 mmol p-Chloranil eine Schwarzfärbung der Lösung. Eine weitere Stunde später werden 0.2 ml Triethylamin zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform). Gegebenenfalls sind mehrere Reinigungsschritte bzw. das Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel erforderlich.

5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrin (14)

Ansatz: 448 mg (1.67 mmol) 4-Nitrophenyldipyrrolylmethan (**11**)

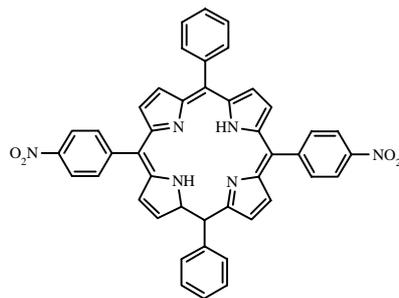
0.17 ml (1.67 mmol) Benzaldehyd

175 ml Dichlormethan

0.13 ml (1.70 mmol) Trifluoressigsäure

330 mg (1.34 mmol) p-Chloranil

0.35 ml Triethylamin



Ausbeute: 103 mg (0.15 mmol, 18%), violett, kristallin,

$R_F = 0.74$.

Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3319$ (NH), 3139, 3102, 3072, 3024, 2925, 2850, 1595, 1516 (asym. C-NO₂), 1474, 1344 (sym. C-NO₂), 984, 966, 848 (1,4-subst. Benzen), 800, 746, 722, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = -2.80$ (bs, 2 H, NH), 7.75-7.83 (m, 6 H, m-PhH, p-PhH), 8.20-8.23 (m, 4 H, o-PhH), 8.41 (AA'XX', ³J = 8.27 Hz, ⁴J = 2.21 Hz, ⁵J = 0.44 Hz, 4 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.65 (AA'XX', ³J = 8.22 Hz, ⁴J = 2.24 Hz, ⁵J = 0.42 Hz, 4 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.75 (d, ³J = 4.90 Hz, 4 H, β -H), 8.90 (d, ³J = 4.76 Hz, 4 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 121.92$ (+, ArC), 126.88 (+, PhC), 134.53 (+, PhC), 135.11 (+, ArC) ppm (unvollständig).

MS (70 eV):

m/z: 704 (0.2) [M⁺], 262 (5), 123 (5), 122 (88) [C₆H₄NO₂⁺], 108 (5), 106 (7), 105 (100), 85 (10), 78 (10), 77 (83), 76 (7), 74 (10), 71 (11), 69 (6), 58 (18), 56 (16), 53 (6), 52 (48), 51 (29).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 412 (2.34), 504 (1.07) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₈N₆O₄):

ber.	C:	74.99	H:	4.00	N:	11.92
gef.	C:	69.95	H:	4.11	N:	10.51

5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrin (15)**Ansatz:** 563 mg (2.00 mmol) 4-Nitrobenzylidipyrrolylmethan (**12**)

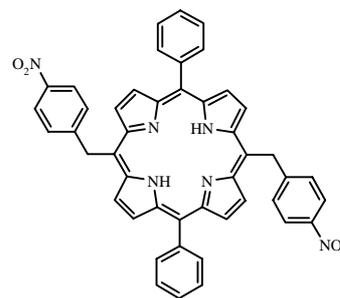
0.20 ml (2.00 mmol) Benzaldehyd

200 ml Dichlormethan

0.15 ml (2.00 mmol) Trifluoressigsäure

400 mg (1.6 mmol) p-Chloranil

0.4 ml Triethylamin



Nach der säulenchromatographischen Reinigung wird das Produkt mit 20 ml Methanol gewaschen.

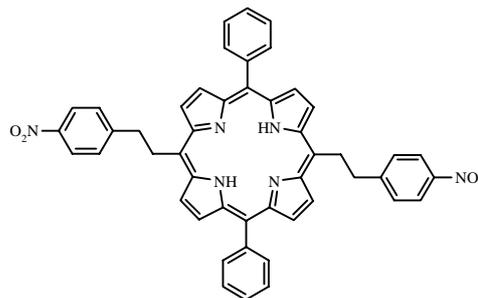
Ausbeute: 170 mg (0.23 mmol, 23%), violett, kristallin, $R_F = 0.49$.**Zersetzg.** ab 320 °C.**IR (KBr):** $\nu = 3319$ (NH), 3137, 3105, 3075, 3054, 3027, 2938, 2927, 2845, 1596, 1527 (asym. C-NO₂), 1490, 1479, 1451, 1346 (sym. C-NO₂), 1273, 1247, 1182, 1158, 1116, 1002, 980, 931, 919, 858 (1,4-subst. Benzen), 807, 791, 759, 750, 728, 705 cm⁻¹.**¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** $\delta = -2.58$ (bs, 2 H, NH), 6.51 (s, 4 H, CH₂), 7.43 (AA'XX', ³J = 8.58 Hz, ⁴J = 2.29 Hz, ⁵J = 0.34 Hz, 4 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.71-7.82 (m, 6 H, m-PhH, p-PhH), 8.03 (AA'XX', ³J = 8.56 Hz, ⁴J = 2.29 Hz, ⁵J = 0.34 Hz, 4 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.15-8.19 (m, 4 H, o-PhH), 8.87 (d, 4 H, β -H, ³J = 4.90 Hz), 9.31 (d, 4 H, β -H, ³J = 4.83 Hz) ppm.**¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** $\delta = 129.25$ (+), 123.79 (+) ppm (unvollständig).**MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol):**m/z: 733 (74) [M⁺+1], 732 (100) [M⁺].**UV-Vis (Hexan):** λ_{\max} (log ϵ) = 410 (1.22) nm.

Elementaranalyse (C₄₆H₃₂N₆O₄):

ber.	C:	75.40	H:	4.40	N:	11.47
gef.	C:	73.17	H:	4.28	N:	10.79

5,15-Bis[(4-nitrophenyl)ethyl]-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrin (16)

Ansatz: 230 mg (0.78 mmol) (4-Nitrophenyl)ethyldipyrrolylmethan (**13**)
 0.08 ml (0.78 mmol) Benzaldehyd
 80 ml Dichlormethan
 0.06 ml (0.78 mmol) Trifluoressigsäure
 160 mg (0.65 mmol) p-Chloranil
 0.16 ml Triethylamin



Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde das Produkt mit 10 ml Aceton gewaschen.

Ausbeute: 68 mg (0.09 mmol, 23%), violett, kristallin, R_F = 0.21.

Zersetzg. ab 340 °C.

IR (KBr):

ν = 3314 (NH), 3100, 3056, 3028, 2959, 2919, 2907, 2850, 1601, 1514 (asym. C-NO₂), 1491, 1477, 1441, 1344 (sym. C-NO₂), 1110, 983, 962, 919, 859, 850, 795, 742, 703 cm⁻¹.

MS (70 eV);

m/z: 760 (0.4) [M⁺], 624 (7), 475 (5), 178 (16), 152 (5), 151 (16), 150 (6), 137 (15), 123 (12), 121 (17), 120 (14), 111 (6), 109 (18), 107 (17), 106 (17), 97 (19), 96 (6), 95 (15), 93 (17), 92 (6), 91 (15), 85 (10), 84 (11), 83 (28), 82 (11), 81 (33), 80 (6), 79 (7), 77 (18), 71 (27), 70 (10), 69 (38), 67 (10), 66 (9), 65 (26), 64 (6), 58 (50), 57 (12), 56 (61), 55 (5), 54 (6), 52 (12), 46 (100).

Elementaranalyse (C₄₈H₃₆N₆O₄):

ber.	C:	75.77	H:	4.77	N:	11.05
gef.	C:	72.05	H:	4.66	N:	10.14

b) Asymmetrisch substituierte Porphyrine

Bei Raumtemperatur wird zu einer unter Stickstoffatmosphäre gerührten Lösung von 0.5 mmol des Dipyrrolylmethanderivates **12** oder **13** 0.5 mmol Phenyldipyrrolylmethan und 1 mmol frisch destilliertem Benzaldehyd in 100 ml absolutiertem Dichlormethan 1 mmol Trifluoressigsäure zugetropft. Es erfolgt eine meist rasche Farbvertiefung nach rotbraun bis dunkelviolet. Nach einer Stunde erfolgt durch die Zugabe von 0.75 mmol p-Chloranil eine Schwarzfärbung der Lösung. Eine weitere Stunde später werden 0.2 ml Triethylamin zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform). Gegebenenfalls sind mehrere Reinigungsschritte erforderlich.

5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrin (17)

Ansatz: 236 mg (0.84 mmol) 4-Nitrobenzylidipyrrolylmethan (**12**)

186 mg (0.84 mmol) Phenyldipyrrolylmethan (**10**)

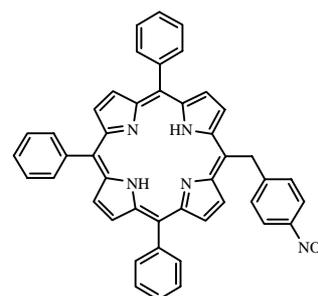
0.17 ml (1.68 mmol) Benzaldehyd

175 ml Dichlormethan

0.13 ml (1.70 mmol) Trifluoressigsäure

330 mg (1.34 mmol) p-Chloranil

0.35 ml Triethylamin



Ausbeute: 56 mg (0.08 mmol, 10%), violett, kristallin, $R_F = 0.58$.

Schmp. = 281-285 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3317, 3102, 3075, 3055, 3027, 2957, 2925, 2853, 1689, 1683, 1596, 1571, 1562, 1519$ (asym. C-NO₂), 1491, 1475, 1343 (sym. C-NO₂), 1110, 1002, 980, 964, 923, 752, 729, 702 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = -2.72$ (bs, 2 H, NH), 6.51 (s, 2 H, CH₂), 7.44 (AA'XX', ³J = 8.69 Hz, ⁴J = 2.31 Hz, ⁵J = 0.27 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.72-7.81 (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.03 (AA'XX', ³J = 8.57 Hz, ⁴J = 2.28 Hz, ⁵J = 0.36 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.18-8.22 (m, 6 H, o-PhH), 8.80 (d, ³J = 4.83 Hz, 2

H, β -H), 8.82 (d, $^3J = 4.80$ Hz, 2 H, β -H), 8.90 (d, $^3J = 4.92$ Hz, 2 H, β -H), 9.31 (d, $^3J = 4.83$ Hz, 2 H, β -H) ppm.

MS (70 eV);

m/z: 673 (2) [M^+], 248 (7), 246 (11), 244 (8), 211 (8), 209 (9), 190 (5), 149 (6), 118 (6), 105 (6), 97 (8), 96 (6), 95 (5), 94 (6), 89 (8), 87 (32), 85 (58), 84 (7), 83 (100), 82 (6), 71 (14), 70 (6), 69 (10), 58 (22), 56 (12), 51 (5), 50 (10), 49 (14), 48 (31).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 284 (2.85), 408 (3.80), 502 (2.49), 534 (2.13), 580 (1.93), 639 (1.91) nm.

Elementaranalyse (C₄₅H₃₁N₅O₂):

ber.	C:	80.22	H:	4.64	N:	10.39
gef.	C:	76.91	H:	4.65	N:	9.24

5-[(4-Nitrophenyl)ethyl]-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrin (18)

Ansatz: 350 mg (1.19 mmol) (4-Nitrophenyl)ethyldipyrrolylmethan (**13**)

263 mg (1.18 mmol) Phenyldipyrrolylmethan (**10**)

0.24 ml (2.37 mmol) Benzaldehyd

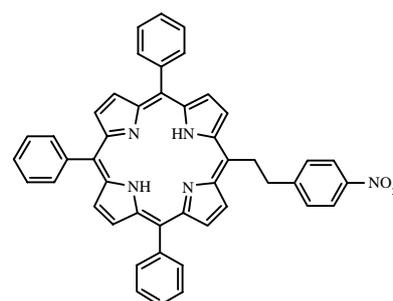
120 ml Dichlormethan

0.18 ml (2.35 mmol) Trifluoressigsäure

470 mg (1.91 mmol) p-Chloranil

0.24 ml Triethylamin

$R_F = 0.75$.



Ausbeute: 106 mg (0.15 mmol, 7%), violett, kristallin,

Schmp. = 179 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3314$ (NH), 3100, 3074, 3054, 3025, 2956, 2927, 2854, 1518 (asym. C-NO₂), 1475, 1440, 1344 (sym. C-NO₂), 1002, 981, 963, 799, 751, 723, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = -2.75 (bs, 2 H, NH), 3.94 (t, ³J = 7.85 Hz, 2 H, CH₂-Ar), 5.34 (t, ³J = 7.89 Hz, 2 H, CH₂-Por), 7.32 (AA'XX', ³J = 8.35 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, ⁵J = 0.33 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.73-7.80 (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.05 (AA'XX', ³J = 8.34 Hz, ⁴J = 2.23 Hz, ⁵J = 0.34 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.17-8.20 (m, 6 H, o-PhH), 8.80 (s, 4 H, β -H), 8.88 (d, ³J = 4.86 Hz, 2 H, β -H), 9.33 (d, ³J = 4.86 Hz, 2 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 119.90 (0, 4 C_{meso}), 123.79 (+, C_{Ar-3}, C_{Ar-5}), 126.69 (+, 4 m-C_{Ph}), 126.76 (+, 2 m-C_{Ph}), 127.79 (+, 3 p-C_{Ph}), 129.48 (+, C_{Ar-2}, C_{Ar-6}), 134.51 (+, 6 o-C_{Ph}) ppm (α - und β -C-Atome nicht sichtbar).

MS (70 eV):

m/z: 687 (4) [M⁺], 551 (61) [M⁺-CH₂C₆H₄NO₂], 149 (9), 123 (7), 111 (13), 109 (10), 106 (10), 105 (13), 97 (17), 96 (7), 95 (22), 85 (54), 83 (100), 82 (8), 81 (6), 77 (9), 71 (19), 70 (9), 69 (34), 67 (8), 58 (51), 57 (6), 56 (26), 51 (6), 47 (15).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 200 (626), 238 (252), 409 (933), 504 (77), 536 (39), 581 (21), 637 (16) nm.

Elementaranalyse (C₄₆H₃₃N₅O₂):

ber.	C:	80.33	H:	4.84	N:	10.18
gef.	C:	75.20	H:	4.64	N:	9.06

7.2.3.2 Darstellung freier Porphyrine nach Adler**5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (19)^[1]**

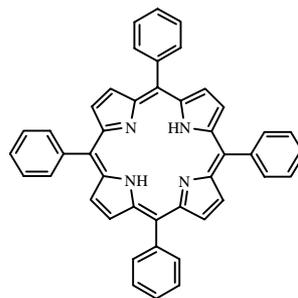
Eine Lösung von 8.1 ml (80 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd und 5.6 ml (80 mol) Pyrrol in 300 ml Propionsäure wird für 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte tiefviolette Lösung wird filtriert. Der Rückstand wird mit 50 ml Methanol und 100 ml heißem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.76g (4.5 mmol, 22%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3316$ (NH), 3100, 3054, 3024, 2926, 2853, 1595, 1560, 1472,
1440, 1349, 1176, 1001, 979, 965, 800, 730, 704, 657 cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = -2.76$ (s, 2 H, NH), 7.70-7.78 (m, 12 H, m-PhH, p-PhH), 8.20-8.23 (m, 8 H, o-PhH), 8.84 (s, 8 H, β -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz):

$\delta = 120.14$ (0, 4 C_{meso}), 126.67 (+, 8 m- C_{Ph}), 127.70 (+, 4 p- C_{Ph}), 134.55 (+, 8 o- C_{Ph}), 142.18 (0, 4 C_{Ph}) ppm (β -C-Atome sind nur als sehr verbreitertes Signal bei 131 ppm erkennbar, α -C-Atome sind nicht erkennbar).

MS (70 eV):

m/z : 616 (22) [$\text{M}^+ + 2$], 615 (56) [$\text{M}^+ + 1$], 614 (100) [M^+], 613 (9), 597 (10), 537 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 337 (9), 308 (16), 307 (19), 306 (12), 298 (24), 268 (7), 253 (13), 252 (7), 83 (7), 80 (5), 69 (10), 58 (10), 55 (11).

UV-Vis (Hexan):

λ_{max} (log ϵ) = 408 (4.55), 502 (3.33), 533 (3.01), 578 (2.81), 637 (2.95) nm.

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (log ϵ) = 412 (5.29), 505 (4.15), 539 (3.77), 578 (3.59), 633 (3.52) nm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$):

ber.	C:	85.97	H:	4.92	N:	9.11
gef.	C:	82.57	H:	4.74	N:	8.56

5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrin (20)^[25]

Eine Lösung von 4.14 g (25 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2.50 ml (25 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd und 3.46 ml (50 mmol) frisch destilliertem Pyrrol in 500 ml Propionsäure wird für 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Propionsäure wird weitgehend abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird zweimal mit je 50 ml 2 M Natronlauge und 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol). Als erste Fraktion erhält man Tetraphenylporphyrin (0.29 g). Die zweite Fraktion ($R_F = 0.44$) kann als das Produkt identifiziert werden. Für die spektroskopische Charakterisierung wurde eine Probe nochmals säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.61$).

Ausbeute: 0.57 g (0.84 mmol, 10%), violett, kristallin.

Schmp. = 135-139 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3310$ (NH), 3052, 3023, 2992, 2952, 2921, 2852, 2831, 1596, 1498, 1473, 1440, 1395, 1348, 1274, 1224, 1168, 1046, 1032, 1001, 969, 800, 730, 701 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

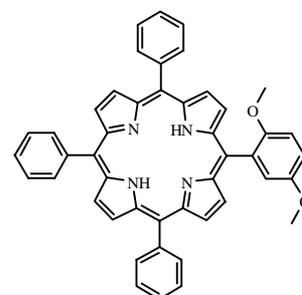
$\delta = -2.72$ (bs, 2 H, NH), 3.48 (s, 3 H, OCH₃), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 7.21 (d, ³J = 9.06 Hz, 1 H, 3-ArH), 7.27 (dd, ³J = 9.05 Hz, ⁴J = 3.04 Hz, 1 H, 4-ArH), 7.61 (d, ⁴J = 2.99 Hz, 1 H, 6-ArH), 7.69-7.76 (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.17-8.24 (m, 6 H, o-PhH), 8.81-8.84 (m, 8 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 55.92$ (+, OCH₃), 56.71 (+, OCH₃), 112.39 (+, C_{Ar}-3), 114.86 (+, C_{Ar}-4), 115.68 (0), 119.90 (0), 120.25 (0), 121.48 (+, C_{Ar}-6), 126.63 (+, 6 m-C_{Ph}), 127.64 (+, 3 p-C_{Ph}), 130.88 (0), 132.03 (0), 134.53 (+, 6 o-C_{Ph}), 142.22 (0), 142.29 (0), 152.44 (0), 154.16 (0) ppm (β -C-Atome nur als verbreitertes Signal bei 131 ppm erkennbar).

MS (70 eV):

m/z: 675 (75) [$M^+ + 1$], 674 (100) [M^+], 659 (11) [$M^+ - \text{CH}_3$], 643 (9), 616 (5), 368 (10), 337 (26), 329 (10), 322 (17), 300 (5), 58 (5).



UV-Vis (Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 408 (5.14), 502 (4.03), 533 (3.60), 578 (3.46), 637 (3.32) nm.**7.2.3.3 Weitere Darstellungen freier Porphyrine durch Funktionsgruppenumwandlung****2-(10,15,20-Triphenyl-21*H*,23*H*-porphyrin-5-yl)-hydrochinon (21)**

Zu einer Lösung von 520 mg (0.77 mmol) (3,5-Dimethoxyphenyl)triphenylporphyrin (**20**) in 60 ml Dichlormethan (über Phosphorpentoxid getrocknet) werden unter Stickstoffatmosphäre 6 ml (63 mmol) Bortribromid zugegeben. Die von dunkelrotbraun nach dunkelgrün umschlagende Lösung wird drei Stunden unter Lichtausschluß (Abdecken des Kolbens mit Aluminiumfolie) gerührt. Nach Verdünnen der Lösung mit 160 ml Dichlormethan wird überschüssiges Bortribromid durch vorsichtiges Zutropfen von Methanol zerstört (stark exotherm!). Die Lösung wird in 150 ml 5%ige Kaliumcarbonatlösung gegossen und für 15 Minuten heftig gerührt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan gewaschen. Der grüne Rückstand wird in 100 ml Chloroform aufgenommen (Suspension), bis zur Neutralisation mehrfach mit gesättigter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Für die spektroskopische Charakterisierung wird eine Probe säulenchromatographisch filtriert (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.10$).

Ausbeute: 386 mg (0.60 mmol, 77%), violett, kristallin.

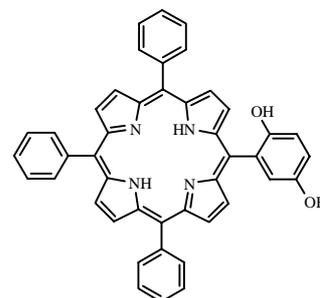
Zersetzg. ab 335 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3413$ (OH), 3322 (NH), 3124, 3102, 3054, 2923, 2907, 1596, 1497, 1474, 1440, 1349, 1322, 1217, 1176, 1136, 1002, 969, 930, 804, 750, 730, 712 cm^{-1} .

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = -2.77$ (bs, 2 H, NH), 4.67 (sbs, 1 H, OH), 7.15 (dd, $^3J = 8.82$ Hz, $^4J = 2.94$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7.20 (d, $^3J = 8.81$ Hz, 1 H, 3-ArH), 7.44 (d, $^4J = 2.93$ Hz, 1 H, 6-ArH), 7.71-7.78 (m, 9 H, m/p-



PhH), 8.17-8.23 (m, 6 H, o-PhH), 8.84 (s, 4 H, β -H), 8.87 (d, $^3J = 4.80$ Hz, 2 H, β -H), 8.89 (d, $^3J = 4.80$ Hz, 2 H, β -H) ppm (ein OH-Signal ist nicht erkennbar).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 116.13$ (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-6), 117.41 (0), 120.52 (0), 121.63 (+, C_{Ar}-4), 126.71 (+, 2 m-C_{Ph}), 126.77 (+, 4 m-C_{Ph}), 127.86 (+, 3 p-C_{Ph}), 134.53 (+, 4 o-C_{Ph}), 134.59 (+, 2 o-C_{Ph}), 141.84 (0), 150.03 (0, C_{Ar}-5), 161.02 (0, C_{Ar}-2) ppm (β -C-Atome nicht erkennbar).

MS (70 eV):

m/z: 646 (2) [M⁺], 149 (5), 125 (5), 123 (5), 111 (13), 109 (11), 98 (11), 97 (17), 96 (6), 95 (15), 91 (9), 87 (12), 86 (5), 85 (62), 84 (15), 83 (100), 82 (14), 81 (20), 80 (5), 79 (8), 73 (9), 71 (22), 70 (13), 69 (29), 68 (10), 67 (18), 60 (6), 58 (39), 57 (15), 56 (45), 55 (10), 51 (6), 50 (9), 49 (10), 48 (23), 46 (11).

UV-Vis (Hexan):

λ_{max} (log ϵ) = 408 (2.91), 501 (1.57), 534 (1.06), 638 (1.14) nm.

2-(10,15,20-Triphenyl-21H,23H-porphyrin-5-yl)-1,4-benzochinon (22)

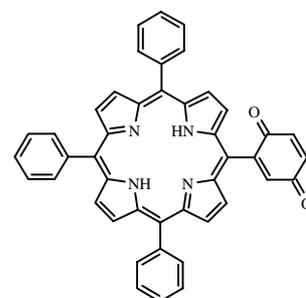
Eine Lösung von 332 mg (0.51 mmol) Hydrochinon (**21**) und 340 mg (1.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-chinon in 100 ml Chloroform wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.57). Um Reste des Oxidationsmittels zu entfernen wird das Produkt noch gründlich mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 211 mg (0.33 mmol, 64%), violett, kristallin.

Zersetzg. ab 335 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3315$ (NH), 3054, 2023, 2956, 2927, 1654, 1592, 1475, 1441, 1349, 1280, 1087, 979, 963, 799, 749, 701 cm⁻¹.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = -2.74 (bs, 2 H, NH), 7.22 (d, ³J = 10.21 Hz, 1 H, 3-ChinH), 7.26 (dd, ³J = 10.23 Hz, ⁴J = 2.31 Hz, 1 H, 4-ChinH), 7.60 (d, ⁴J = 2.32 Hz, 1 H, 6-ChinH), 7.71-7.80 (m, 9 H, m-Ph, p-PhH), 8.16-8.23 (m, 6 H, o-PhH), 8.82 (d, ³J = 4.80 Hz, 2 H, β -H), 8.84 (d, ³J = 4.80 Hz, 2 H, β -H), 8.90 (d, ³J = 4.83 Hz, 2 H, β -H), 8.95 (d, ³J = 4.84 Hz, 2 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 108.46 (0), 120.87 (0), 121.78 (0), 126.71 (+, 2 m-C_{Ph}), 126.76 (+, 4 m-C_{Ph}), 127.87 (+, 3 p-C_{Ph}), 134.52 (+, 6 o-C_{Ph}), 136.98 (+, C_{Chin-3}), 137.25 (+, C_{Chin-4}), 138.83 (+, C_{Chin-6}), 141.82 (0), 141.89 (0), 148.68 (0), 187.69 (0, C_{Chin}), 187.94 (0, C_{Chin}) ppm (β -C-Atome nur als Berg bei 131.5 ppm erkennbar).

MS (70 eV):

m/z: 645 (6) [M⁺+1], 644 (6) [M⁺], 149 (9), 111 (21), 109 (19), 97 (47), 96 (12) 95 (36), 85 (41), 83 (41), 82 (13), 81 (44), 71 (75), 70 (16), 69 (47), 67 (24), 59 (12), 58 (100), 57 (19), 56 (66).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 407 (3.14), 498 (1.79), 580 (1.30) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₈N₄O₂):

ber.	C:	81.97	H:	4.38	N:	8.69
gef.	C:	76.86	H:	4.40	N:	7.48

7.2.3.4 Nitrierung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin

(Bezüglich der mono-nitrierten Verbindung optimierte Darstellung:)

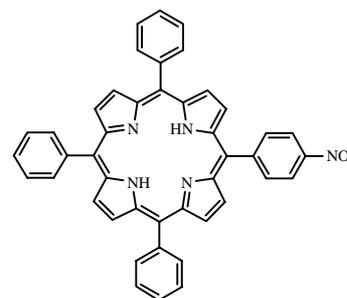
Eine Lösung von 500 mg (0.81 mmol) Tetraphenylporphyrin (**19**) in 50 ml Eisessig wird mit 20 ml konzentrierter (65%iger) Salpetersäure versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Hierzu werden jeweilige Proben zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach 15 und 35 Minuten werden jeweils 1.5 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Die Reaktion wird nach 50 Minuten abgebrochen, indem unter Eiskühlung vorsichtig 70 ml Wasser hinzugefügt wird. Das Gemisch wird mit konzen-

trierter Natronlauge bis zu einem pH-Wert von ungefähr 4 versetzt und langsam mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Das neutrale Gemisch wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, bis die wäßrige Phase nahezu farblos oder schwach gelblich ist. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der violette Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform). Als erste Fraktion erhält man das unsubstituierte Tetraphenylporphyrin (156 mg, $R_F = 0.91$), anschließend das mononitrierte Produkt ($R_F = 0.87$) und zuletzt ein *cis* / *trans* - Gemisch der zweifach nitrierten Produkte (104 mg, $R_{F,cis} = 0.70$ und $R_{F,trans} = 0.74$). Das dreifach nitrierte Produkt ($R_F = 0.57$) wurde nur unter drastischeren Bedingungen (vgl. Tabelle 2) erhalten. Das Tetranitroderivat konnte in keinem Fall isoliert werden.

5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenyl-21*H*,23*H*-porphyrin (23)

Ausbeute: 133 mg (0.20 mmol, 25%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3431, 3315, 3071, 3056, 3016, 1595, 1517$ (asym. C-NO₂), 1473, 1440, 1345 (sym. C-NO₂), 980, 965, 799, 728, 677 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = -2.77$ (bs, 2 H, NH), 7.72-7.81 (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.19-8.23 (m, 6 H, o-PhH), 8.39 (AA'XX', ³J = 8.27 Hz, ⁴J = 2.20 Hz, ⁵J = 0.38 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.62 (AA'XX', ³J = 8.27 Hz, ⁴J = 2.20 Hz, ⁵J = 0.38 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.73 (d, ³J = 4.77 Hz, 2 H, β -H), 8.85 (s, 4 H, β -H), 8.89 (d, ³J = 4.77 Hz, 2 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 116.59$ (0), 120.66 (0), 121.05 (0), 121.84 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 126.73 (+, 2 C_{Ph}), 126.76 (+, 4 C_{Ph}), 127.86 (+, 3 p-C_{Ph}), 134.52 (+, 6 C_{Ph}), 135.10 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 141.86 (0), 141.90 (0), 147.66 (0), 149.19 (0) ppm (β -C-Atome nur als sehr verbreitertes Signal bei 133 ppm erkennbar).

MS (70 eV);

m/z: 659 (2) [M⁺], 123 (6), 111 (33), 110 (6), 109 (20), 97 (31), 96 (6), 95 (28), 85 (25), 83 (50), 82 (5), 81 (30), 79 (5), 71 (58), 70 (10), 69 (53), 67 (14), 57 (100) [C₃H₇N⁺], 55 (17), 54 (43).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 409 (3.75), 502 (2.46), 535 (2.14), 579 (1.93), 633 (1.67) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₉N₅O₂):

ber.	C:	80.10	H:	4.43	N:	10.62
gef.	C:	79.93	H:	4.38	N:	10.59

5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrin (14) und 5,10-Bis(4-nitrophenyl)-15,20-diphenyl-21H,23H-porphyrin (24)

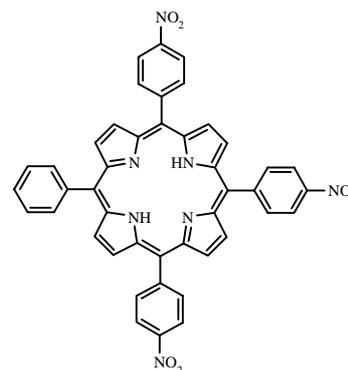
Charakterisierung des *trans*-substituierten Porphyrins: siehe Seite 86

5,10,15-Tris(4-nitrophenyl)-20-phenyl-21H,23H-porphyrin (25)

Schmp. > 360 °C, violett, kristallin.

IR (KBr):

ν = 3317 (NH), 3103, 3073, 2936, 2854, 1595, 1561, 1519, 1484, 1474, 1346, 1286, 1107, 966, 865, 846, 800, 746, 728, 705 cm⁻¹.

**¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):**

δ = -2.80 (bs, 2 H, NH), 7.76-7.85 (m, 3 H, m-PhH, p-PhH), 8.20-8.22 (m, 2 H, o-PhH), 8.40 (AA'XX', ³J = 8.27 Hz, ⁴J = 2.19 Hz, ⁵J = 0.38 Hz, 6 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.64-8.68 (m, 6 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.77 (d, ³J = 4.76 Hz, 2 H, β -H), 8.80 (s, 4 H, β -H), 8.93 (d, ³J = 4.83 Hz, 2 H, β -H) ppm.

MS (70 eV);

m/z: 749 (4) [M⁺], 165 (8), 164 (6), 153 (6), 151 (7), 149 (6), 139 (14), 137 (12), 135 (6), 127 (7), 125 (17), 124 (6), 123 (19), 113 (8), 111 (31), 110 (15), 109 (30), 108 (8), 107 (7), 105 (8), 99 (19), 98 (8), 97 (49), 96 (15), 95 (41), 94 (10), 93 (8), 91 (11), 85 (46), 84 (7), 83 (62), 82 (17), 81 (43), 79 (6), 77 (8), 71 (64), 70 (26), 69 (74), 68 (9), 67 (26), 64 (15), 59 (5), 58 (100), 57 (26), 56 (93), 54 (6), 52 (6), 51 (6), 46 (5), 45 (19).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 412 (2.45), 500 (1.34) nm.

7.2.4. Darstellung der Porphyrin-Metall-Komplexe**7.2.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Cobalt- und Zink-Komplexe^[49]**

Das freie Porphyrin (~ 0.1 mmol) wird in einer ausreichenden Menge Chloroform (10-100 ml) unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Lösung wird ~ 1 ml einer gesättigten methanolischen Metallacetatlösung gegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn die Umsetzung nicht quantitativ erfolgt, muß weitere Metallacetatlösung nachgegeben werden. Die Reaktionszeit kann durch einen großen Überschuß an Metallacetalösung verkürzt werden. Allgemein ist die Reaktionsdauer länger bei den Cobaltkomplexen als bei den Zinkkomplexen. Die Isolierung und Reinigung der Metallkomplexe erfolgt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

[5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]cobalt(II) (19a)

Ansatz: 100 mg (0.16 mmol) Porphyrin **19**

10 ml Chloroform

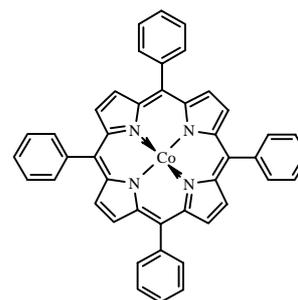
1 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung [Co(OAc)₂ · 4 H₂O]

Reaktionszeit: 90 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung

(Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.89).

Ausbeute: 109 mg (0.16 mmol, 99%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3102, 3053, 3025, 2925, 2850, 1598, 1441, 1350, 1072, 1004, 796, 751, 715, 701 \text{ cm}^{-1}$.

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = 9.67\text{-}9.75$ (m, 4 H, p-PhH), $9.86\text{-}9.97$ (m, 8 H, m-PhH), 13.10 (sbs, 8 H, o-PhH), 15.84 (sbs, 8 H, β -H) ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 130.29$ (+, 8 m- C_{Ph}), 130.71 (+, 4 p- C_{Ph}), 141.13 (+, 8 o- C_{Ph}) ppm (weitere Signale sind nicht erkennbar).

MS (70 eV):

m/z : 672 (62) [M^++1], 671 (100) [M^+], 593 (36), 515 (6), 335 (27), 297 (86), 258 (30), 125 (5), 123 (6), 111 (9), 109 (14), 97 (15), 96 (6), 95 (23), 85 (7), 83 (14), 82 (5), 81 (19), 71 (12), 70 (7), 69 (27), 67 (12), 58 (19), 56 (31).

UV-Vis (Hexan):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 400 (3.61), 514 (2.59), 638 (1.88) nm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CoN}_4$):

ber.	C: 78.68	H: 4.20	N: 8.34
gef.	C: 78.32	H: 4.23	N: 8.03

[5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato- $\text{N}^{21},\text{N}^{22},\text{N}^{23},\text{N}^{24}$]zink (19b)

Ansatz: 100 mg (0.16 mmol) Porphyrin **19**

10 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

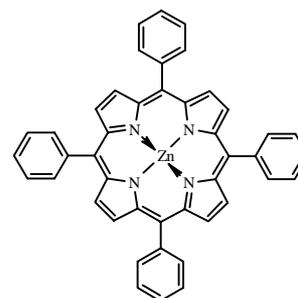
Reaktionszeit: 40 Minuten: Der Rückstand wird in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit Methanol überschichtet. Das im Kühlschrank auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.

Ausbeute: 89 mg (0.16 mmol, 82%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3052, 3021, 2993, 2953, 2921, 2852, 1595, 1486, 1440, 1340,$
 $1205, 1153, 1002, 987, 798, 706, 734, 717, 700, 659 \text{ cm}^{-1}.$



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = 7.70\text{-}7.81$ (m, 12 H, m-PhH, p-PhH), $8.18\text{-}8.26$ (m, 8 H, o-PhH), 8.94 (bs, 8 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 121.17$ (0, 4 C_{meso}), 126.55 (+, 8 m- C_{Ph}), 127.51 (+, 4 p- C_{Ph}), 132.00 (+, 8 $\beta\text{-C}$), 134.43 (+, 8 o- C_{Ph}), 142.82 (0, 4 C_{Ph}), 150.25 (0, 8 $\alpha\text{-C}$) ppm.

MS (70 eV):

m/z : 681 (28) [M^++5], 680 (46) [M^++4], 679 (41) [M^++3], 678 (66) [M^++2], 677 (48) [M^++1], 676 (100) [M^+], 675 (23), 598 (58), 596 (20), 522 (26), 520 (12), 339 (36), 338 (28), 337 (21), 299.5 (45, $z = 2!$), 299 (24), 298 (42), 262 (40), 58 (5).

UV-Vis (Hexan):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 388 (3.53), 407 (4.23), 533 (3.21) nm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CoN}_4$):

ber.	C:	77.93	H:	4.16	N:	8.26
gef.	C:	77.47	H:	4.16	N:	7.84

[5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato- $\text{N}^{21},\text{N}^{22},\text{N}^{23},\text{N}^{24}$]cobalt(II) (23a)

Ansatz: 101 mg (0.15 mmol) Porphyrin **23**

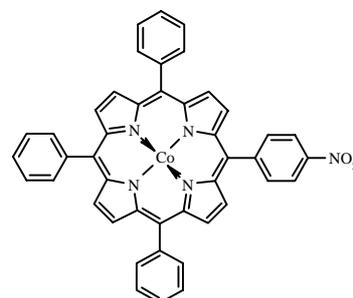
10 ml Chloroform

2 x 0.8 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung [$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$]

Reaktionszeit: 100 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach 50 Minuten. Der Rückstand wird in 60 ml Chloroform gelöst und zweimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 102 mg (0.14 mmol, 93%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3103, 3077, 2888, 3023, 3006, 2926, 2850, 1598, 1519$ (asym. C-NO₂), 1499, 1347 (sym. C-NO₂), 1073, 1004, 847 (1,4-subst. Benzen), 798, 757, 718 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

$\delta = 9.62-9.75$ (m, 3 H, p-PhH), 9.80-9.96 (m, 6 H, m-PhH), 10.72 (bs, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 12.8-13.3 (m, 8 H, 6 o-PhH, 2-ArH, 6-ArH), 15.4-16.0 (m, 8 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 125.48$ (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 130.30 (+, 2 m-C_{Ph}), 130.39 (+, 4 m-C_{Ph}), 130.89 (+, 3 p-C_{Ph}), 141.22 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6) ppm (weitere Signale sind nicht erkennbar).

MS (70 eV):

m/z: 717 (13) [M⁺+1], 716 (100) [M⁺], 686 (73) [M⁺-NO], 670 (8) [M⁺-NO₂], 91 (5), 71 (16), 69 (18), 67 (5), 57 (62), 56 (27).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 261 (2.45), 400 (2.92), 516 (2.02) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₇CoN₅O₂):

ber.	C:	73.74	H:	3.80	N:	9.77		
ber. (+ 1 CHCl ₃)	C:	65.43	H:	3.42	N:	8.48	Cl:	12.72
gef.	C:	65.15	H:	3.35	N:	8.27	Cl:	11.43

[5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]*z*ink (23b)

Ansatz: 104 mg (0.16 mmol) Porphyrin **23**

10 ml Chloroform

2 x 0.4 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 105 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach einer Stunde. Der Rückstand wird in 60 ml Chloroform gelöst und zweimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 80 mg (0.11 mmol, 70%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3100, 3075, 3055, 3000, 2998, 2928, 2853, 1596, 1519$ (asym. C-NO₂), 1485, 1440, 1347 (sym. C-NO₂), 1205, 1071, 1002, 846 (1,4-subst. Benzen), 799, 753, 719, 704 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

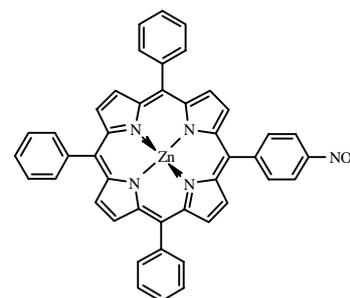
$\delta = 7.72-7.81$ (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.20-8.23 (m, 6 H, o-PhH), 8.40 (AA'XX', ³J = 8.23 Hz, ⁴J = 2.23 Hz, ⁵J = 0.42 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 8.63 (AA'XX', ³J = 8.24 Hz, ⁴J = 2.21 Hz, ⁵J = 0.41 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.84 (d, ³J = 4.71 Hz, 2 H, β -H), 8.96 (s, 4 H, β -H), 8.99 (d, ³J = 4.71 Hz, 2 H, β -H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 121.67$ (0), 121.72 (+, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 126.62 (+, 2 m-C_{Ph}), 126.65 (+, 4 m-C_{Ph}), 127.69 (+, 3 p-C_{Ph}), 131.02 (+, 2 β -C), 132.28 (+, 2 β -C), 132.40 (+, 2 β -C), 132.70 (+, 2 β -C), 134.42 (+, 6 o-C_{Ph}), 135.01 (+, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 142.55 (0), 150.46 (0), 150.60 (0) ppm.

MS (70 eV);

m/z: 725 (17) [M⁺+4], 723 (64) [M⁺+2], 721 (100) [M⁺], 691 (31) [M⁺-NO], 71 (22), 69 (5), 58 (58), 56 (22).



UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 408 (4.09), 498 (2.28), 534 (3.04), 573 (2.23) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₇N₅O₂Zn):

ber.	C:	73.08	H:	3.76	N:	9.68	
ber. (+ 1 CHCl ₃)	C:	64.15	H:	3.35	N:	8.31	Cl: 12.62
gef.	C:	64.73	H:	3.39	N:	8.18	Cl: 11.61

[5,15-Bis(4-Nitrophenyl)-10,20-diphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]cobalt(II)
(14a)

Ansatz: 51 mg (0.072 mmol) Porphyrin **14**

50 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung [Co(OAc)₂ · 4 H₂O]

Reaktionszeit: 130 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.79).

Ausbeute: 45 mg (0.059 mmol, 82%), violett, kristallin.

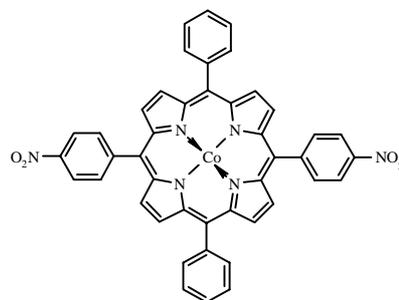
Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

ν = 3104, 3071, 3058, 3031, 2927, 2853, 1690, 1681, 1597, 1571, 1519 (asym. C-NO₂), 1346 (sym. C-NO₂), 1111, 1004, 797, 752, 713, 702 cm⁻¹.

MS (70 eV):

m/z : 761 (2) [M⁺], 167 (8), 149 (6), 133 (8), 125 (12), 111 (6), 109 (18), 99 (8), 97 (15), 95 (29), 93 (8), 85 (19), 83 (17), 81 (16), 71 (37), 70 (8), 69 (49), 67 (12), 59 (18), 58 (100), 57 (8), 56 (60).



Elementaranalyse (C₄₄H₂₆CoN₆O₄):

ber.	C:	69.39	H:	3.44	N:	11.03	
ber. (+ 1 CHCl ₃)	C:	61.35	H:	3.09	N:	9.54	Cl: 12.07
gef.	C:	62.47	H:	2.79	N:	8.81	Cl: 9.93

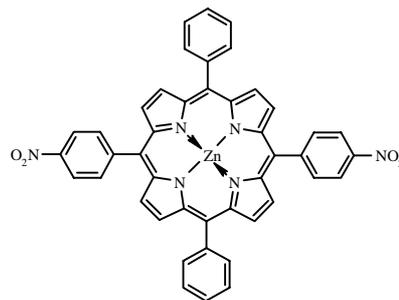
[5,15-Bis(4-Nitrophenyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]zink (14b)**Ansatz:** 52 mg (0.074 mmol) Porphyrin **14**

50 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 50 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.70).**Ausbeute:** 51 mg (0.066 mmol, 90%), violett, kristallin.**Schmp.** > 360 °C.**IR (KBr):**

$\nu = 3134, 3101, 3073, 3069, 3022, 2932, 2852, 1596, 1517$ (asym. C-NO₂), 1486, 1410, 1345 (sym. C-NO₂), 1309, 1410, 1205, 1000, 884, 848, 798, 749, 719, 704 cm⁻¹.

**Elementaranalyse** (C₄₄H₂₆N₆O₄Zn):

ber.	C:	68.80	H:	3.41	N:	10.94	
ber. (+ 2 CHCl ₃)	C:	54.87	H:	2.80	N:	8.35	Cl: 21.13
gef.	C:	54.54	H:	2.43	N:	6.76	Cl: 19.42

[5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]cobalt(II) (17a)**Ansatz:** 90 mg (0.13 mmol) Porphyrin **17**

20 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung

Reaktionszeit: 50 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.68$).

Ausbeute: 76 mg (0.10 mmol, 78%), violett, kristallin.

Schmp. = 286 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3104, 3075, 3054, 3025, 2928, 2854, 1598, 1519$ (asym. C-NO₂), $1492, 1441, 1343$ (sym. C-NO₂), $1111, 1078, 1005, 796, 754, 727, 715, 702$ cm⁻¹.

MS (70 eV);

m/z : 730 (0.02) [M⁺], 97 (7), 87 (13), 85 (64), 84 (6), 83 (100), 82 (5), 71 (13), 70 (6), 69 (11), 58 (22), 56 (11), 50 (9), 49 (12), 48 (27).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 402 (2.68), 517 (1.53) nm.

Elementaranalyse (C₄₅H₃₁CoN₅O₂):

ber.	C:	73.97	H:	4.00	N:	9.58
gef.	C:	71.53	H:	3.95	N:	9.15

[5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]zink (17b)

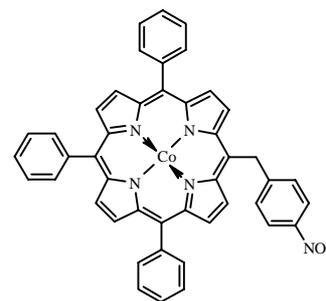
Ansatz: 105 mg (0.156 mmol) Porphyrin **17**

20 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 20 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.58$).

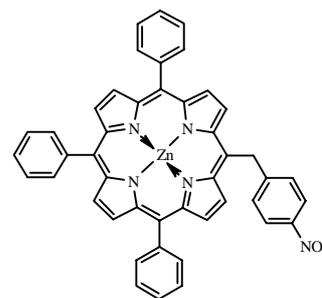
Ausbeute: 108 mg (0.146 mmol, 94%), violett, kristallin.



Schmp. = 301 °C, Zersetzg. ab 290 °C.

IR (KBr):

ν = 3099, 3051, 3016, 2994, 2963, 2927, 2852, 1654, 1596, 1519
(asym. C-NO₂), 1488, 1441, 1384, 1341 (sym. C-NO₂), 1206,
1105, 1071, 1002, 999, 943, 794, 752, 729, 717, 702 cm⁻¹.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ = 6.52-6.54 (m, 2 H, CH₂), 7.45-7.49 (m, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.72-7.79 (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), 8.01-8.04 (m, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 8.18-8.21 (m, 6 H, o-PhH), 8.91 (d, ³J = 4.87 Hz, 2 H, β -H), 8.92 (d, ³J = 4.61 Hz, 2 H, β -H), 8.99 (d, ³J = 4.77 Hz, 2 H, β -H), 9.42 (d, ³J = 4.77 Hz, 2 H, β -H) ppm.

MS (70 eV):

m/z: 735 (0.1) [M⁺], 111 (6), 109 (9), 97 (6), 95 (13), 87 (15), 85 (59), 84 (6), 83 (100), 82 (9), 81 (11), 71 (11), 69 (17), 67 (7), 58 (13), 56 (16), 50 (8), 49 (10), 48 (25).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 285 (3.04), 410 (3.31), 536 (2.31), 573 (1.36) nm.

Elementaranalyse (C₄₅H₃₁N₅O₂Zn):

ber.	C:	73.32	H:	3.97	N:	9.50
gef.	C:	69.63	H:	4.58	N:	9.91

**[5,15-Bis(4-Nitrobenzyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]cobalt(II)
(15a)**

Ansatz: 100 mg (0.136 mmol) Porphyrin **15**

50 ml Chloroform

2 x 1 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung

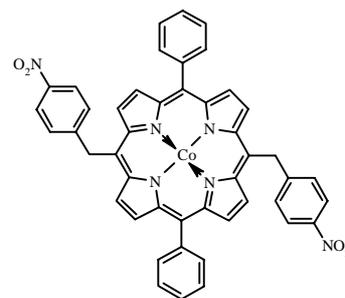
Reaktionszeit: 130 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach 80 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.63).

Ausbeute: 84 mg (0.106 mmol, 78%), violett, kristallin.

Zersetzg. ab 345 °C.

IR (KBr):

ν = 3105, 3075, 3054, 3023, 2932, 2857, 1598, 1518 (asym. C-NO₂), 1492, 1343 (sym. C-NO₂), 996, 943, 808, 786, 755, 730, 703 cm⁻¹.



MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol):

m/z: 791 (45) [M⁺⁺], 790 (90) [M⁺+1], 789 (100) [M⁺], 654 (37).

Elementaranalyse (C₄₆H₃₀CoN₆O₄):

ber.	C:	69.96	H:	3.83	N:	10.64
gef.	C:	65.54	H:	3.54	N:	9.82

[5,15-Bis(4-Nitrobenzyl)-10,20-diphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]zink (15b)

Ansatz: 100 mg (0.136 mmol) Porphyrin **15**

50 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

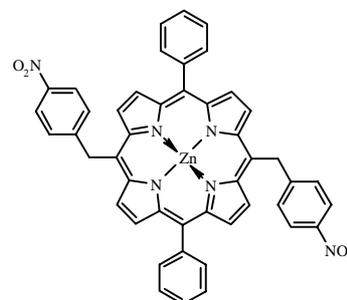
Reaktionszeit: 40 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach 80 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.48).

Ausbeute: 85 mg (0.107 mmol, 78%), violett, kristallin.

Zersetzg. ab 350 °C.

IR (KBr):

ν = 3104, 3054, 3051, 2925, 2853, 1597, 1527 (asym. C-NO₂), 1491, 1344 (sym. C-NO₂), 1077, 1006, 941, 806, 786, 755, 730, 717, 704 cm⁻¹.



MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol);

m/z: 799 (42) [$M^+ + 5$], 798 (55) [$M^+ + 4$], 797 (57) [$M^+ + 3$], 796 (89) [$M^+ + 2$], 795 (86) [$M^+ + 1$], 794 (100) [M^+], 659 (23).

Elementaranalyse (C₄₆H₃₀N₆O₄Zn):

ber.	C:	69.40	H:	3.80	N:	10.56
gef.	C:	66.45	H:	3.61	N:	9.92

{5-[(4-Nitrophenyl)ethyl]-10,15,20-triphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato(2-)-N²¹,N²²,N²³,N²⁴}cobalt (18a)

Ansatz: 40 mg (0.58 mmol) Porphyrin **18**

40 ml Chloroform

2 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung

Reaktionszeit: 45 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.82$).

Ausbeute: 42 mg (0.056 mmol, 97%), violett, kristallin.

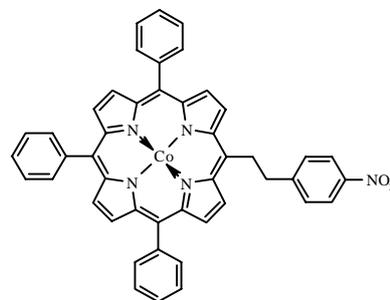
Schmp. = 271 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3106, 3073, 3054, 3023, 2924, 2852, 1599, 1518$ (asym. C-NO₂), 1492, 1470, 1441, 1344 (sym. C-NO₂), 1075, 1006, 847, 797, 753, 713, 702 cm⁻¹.

MS (70 eV);

m/z: 744 (0.8) [M^+], 151 (15), 135 (8), 125 (6), 123 (9), 121 (6), 112 (10), 111 (24), 110 (7), 109 (14), 107 (7), 98 (13), 97 (32), 95 (24), 93 (11), 91 (7), 85 (39), 84 (22), 83 (35), 82 (13), 81 (28), 79 (5), 77 (13), 71 (40), 70 (9), 69 (60), 68 (10), 67 (33), 57 (57), 56 (100), 55 (8), 54 (8), 45 (39).



Elementaranalyse (C₄₆H₃₁CoN₅O₂):

ber.	C:	74.19	H:	4.20	N:	9.40
gef.	C:	70.43	H:	4.21	N:	8.18

**{5-[(4-Nitrophenyl)ethyl]-10,15,20-triphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴}zink
(18b)**

Ansatz: 40 mg (0.58 mmol) Porphyrin **18**

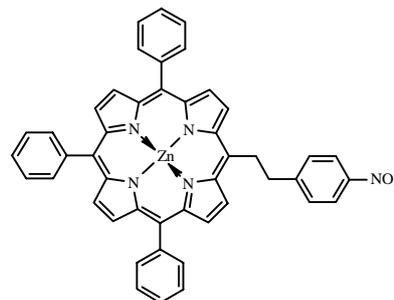
40 ml Chloroform

2 x 1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 90 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach einer Stunde. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.71).

Ausbeute: 40 mg (0.053 mmol, 92%), violett, kristallin.

Schmp. = 291-294 °C.

**IR (KBr):**

ν = 3116, 3090, 3048, 3021, 2996, 2959, 2927, 2854, 1792, 1519 (asym. C-NO₂), 1494, 1440, 1344 (sym. C-NO₂), 1208, 1071, 1004, 796, 752, 717, 702 cm⁻¹.

MS (70 eV);

m/z: 751 (0.2) [M⁺], 613 (25) [M⁺-CH₂C₆H₄NO₂], 167 (5), 149 (20), 141 (6), 125 (9), 113 (10), 111 (16), 110 (7), 109 (12), 106 (7), 105 (10), 99 (9), 98 (5), 97 (30), 96 (6), 95 (14), 91 (8), 85 (34), 84 (15), 83 (34), 82 (8), 81 (17), 77 (15), 71 (62), 70 (31), 69 (45), 68 (8), 67 (12), 59 (10), 58 (100), 57 (25), 56 (58), 54 (5), 52 (8), 46 (5).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 409 (2.84), 502 (1.93), 535 (1.75), 569 (1.92), 611 (2.23) nm.

Elementaranalyse (C₄₆H₃₁N₅O₂Zn):

ber.	C:	73.55	H:	4.16	N:	9.32
gef.	C:	69.09	H:	4.30	N:	7.98

{5,15-Bis[(4-Nitrophenyl)ethyl]-10,20-diphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴}cobalt(II) (16a)

Ansatz: 41 mg (0.054 mmol) Porphyrin **16**

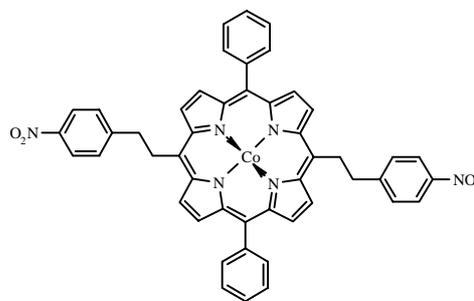
100 ml Chloroform

2 ml gesättigte methanolische Cobalt(II)acetatlösung

Reaktionszeit: 120 Minuten. Der Rückstand wird mit Aceton und Methanol gründlich gewaschen.

Ausbeute: 44 mg (0.054 mmol, 99%), violett, kristallin.

Zersetzg. ab 315 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3106, 3146, 3024, 2956, 2921, 2850, 1588, 1515$ (asym. C-NO₂), $1492, 1344$ (sym. C-NO₂), $1081, 1012, 987, 850, 781, 752, 715, 702$ cm⁻¹.

MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol);

m/z : 819 (41) [M⁺+2], 818 (100) [M⁺+1], 817 (88) [M⁺], 683 (50), 681 (68).

Elementaranalyse (C₄₈H₃₄CoN₆O₄):

ber.	C:	70.50	H:	4.19	N:	10.28
gef.	C:	69.99	H:	4.35	N:	10.17

{5,15-Bis[(4-Nitrophenyl)ethyl]-10,20-diphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴}zink (16b)

Ansatz: 27 mg (0.035 mmol) Porphyrin **16**

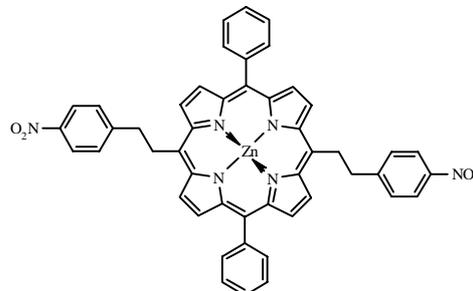
100 ml Chloroform

2 x 1 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 120 Minuten. Zweite Metallacetatzugabe nach 60 Minuten. Der Rückstand wird mit Aceton gründlich gewaschen.

Ausbeute: 20 mg (0.024 mmol, 68%), violett, kristallin.

Zersetzg. ab 340 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3172, 3104, 3071, 3056, 3023, 2957, 2925, 2853, 1592, 1517$ (asym. C-NO₂), 1493, 1345 (sym. C-NO₂), 1008, 790, 751, 717, 703 cm⁻¹.

MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol):

m/z: 828 (22) [M⁺+6], 827 (34) [M⁺+5], 826 (50) [M⁺+4], 825 (57) [M⁺+3], 824 (58) [M⁺+2], 823 (68) [M⁺+1], 822 (48) [M⁺], 686 (100), 550 (94).

Elementaranalyse (C₄₈H₃₄N₆O₄Zn):

ber.	C:	69.95	H:	4.16	N:	10.20
gef.	C:	66.96	H:	4.40	N:	8.77

[5-(1,4-Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]cobalt(II)
(22a)

Ansatz: 84 mg (0.13 mmol) Porphyrin **22**

50 ml Chloroform

1 ml gesättigte methanolische Cobaltacetatlösung

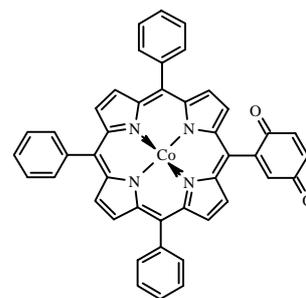
Reaktionszeit: 20 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, R_F = 0.63).

Ausbeute: 90 mg (0.13 mmol, 98%), violett, kristallin

Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

$\nu = 3054, 3023, 2931, 2848, 1654, 1597, 1440, 1351, 1280,$
 $1089, 1074, 1004, 796, 750, 683 \text{ cm}^{-1}.$



MS (70 eV):

$m/z: 703 (54) [M^{+2}], 702 (53) [M^{+1}], 701 (100) [M^+], 699 (14), 671 (8), 623 (32), 350 (52), 341$
 $(8), 311 (58), 288 (6), 97 (8), 95 (6), 83 (7), 81 (7), 71 (7), 69 (10), 67 (6), 58 (11), 56 (11).$

UV-Vis (Hexan):

$\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 406 (2.57) \text{ nm}.$

Elementaranalyse (C₄₄H₂₆CoN₄O₂):

ber.	C:	75.32	H:	3.73	N:	7.99
ber. (+ 1/2 CHCl ₃)	C:	70.17	H:	3.51	N:	7.36
gef.	C:	72.72	H:	3.69	N:	7.29

[5-(1,4-Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]zink (22b)

Ansatz: 69 mg (0.11 mmol) Porphyrin **22**

50 ml Chloroform

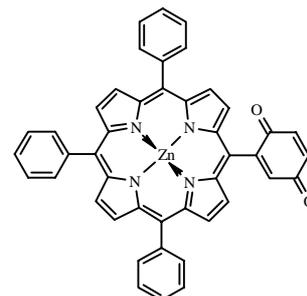
26 ml gesättigte methanolische Zinkacetatlösung

Reaktionszeit: 7 Stunden. Zunächst 1 ml Zinkacetatlösung. Weitere Zugabe von 1, 1, 2, 3, 8 und 10 ml Acetatlösung nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle.

Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Chloroform, $R_F = 0.55$).

Ausbeute: 65 mg (0.09 mmol, 86%), violett, kristallin.

Schmp. > 360 °C.



IR (KBr):

$\nu = 3099, 3049, 3038, 2923, 2853, 1639, 1594, 1488, 1440, 1339, 1301, 1092, 1070, 1002, 994, 796, 743, 713, 701 \text{ cm}^{-1}$.

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta = 7.24$ (d, $^3\text{J} = 10.59 \text{ Hz}$, 1 H, 3-ChinH), 7.28 (dd, $^3\text{J} = 10.25 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2.24 \text{ Hz}$, 1 H, 4-ChinH), 7.59 (d, $^4\text{J} = 2.26 \text{ Hz}$, 1 H, 6-ChinH), $7.72\text{-}7.81$ (m, 9 H, m-PhH, p-PhH), $8.18\text{-}8.23$ (m, 6 H, o-PhH), 8.92 (d, $^3\text{J} = 4.70 \text{ Hz}$, 2 H, $\beta\text{-H}$), 8.94 (d, $^3\text{J} = 4.71 \text{ Hz}$, 2 H, $\beta\text{-H}$), 9.01 (d, $^3\text{J} = 4.70 \text{ Hz}$, 2 H, $\beta\text{-H}$), 9.04 (d, $^3\text{J} = 4.71 \text{ Hz}$, 2 H, $\beta\text{-H}$) ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 121.84$ (0), 126.60 (+), 127.67 (+), 129.82 (+), 132.17 (+), 132.47 (+), 133.19 (+), 134.37 (+), 134.46 (+), 137.02 (+), 137.28 (+), 138.35 (+), 142.50 (0), 148.68 (0), 150.19 (0), 150.28 (0), 150.73 (0) ppm.

MS (70 eV):

m/z : 710 (97) [M^++4], 708 (87) [M^++2], 707 (24) [M^++1], 630 (24), 356 (6), 354 (30), 299 (7), 291 (5), 170 (16), 167 (10), 151 (6), 150 (5), 149 (61), 141 (28), 139 (6), 137 (9), 135 (5), 127 (8), 125 (12), 123 (16), 121 (10), 116 (5), 115 (6), 113 (9), 112 (7), 111 (20), 110 (5), 109 (16), 107 (9), 106 (6), 105 (15), 104 (5), 99 (15), 98 (8), 97 (30), 96 (9), 95 (18), 94 (8), 93 (9), 91 (18), 85 (32), 84 (12), 83 (42), 82 (15), 81 (26), 79 (8), 78 (13), 77 (38), 73 (5), 72 (5), 71 (51), 70 (23), 69 (52), 68 (8), 67 (18), 65 (7), 64 (17), 58 (8), 57 (100), 56 (57), 55 (5), 54 (8), 52 (14), 51 (9), 46 (15).

UV-Vis (Hexan):

$\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 535 (1.98), 407 (3.30) \text{ nm}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$):

ber.	C:	74.63	H:	3.70	N:	7.91
gef.	C:	72.66	H:	3.64	N:	7.29

7.2.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Eisen(III)-Komplexe^[2]

Das freie Porphyrin (~ 0.15 mmol) wird in 10 ml Dimethylformamid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ein Äquivalent von festem Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat wird zugegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn die Reaktion nach 15 Minuten nicht vollständig abgelaufen ist, wird ein weiteres Äquivalent Eisenchlorid nachgegeben. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit etwa 100 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert, bis die wäßrige Phase nahezu farblos ist. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

(5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphyrinato-*N*²¹,*N*²²,*N*²³,*N*²⁴)eisen(III)chlorid (19c)

Ansatz: 100 mg (0.16 mmol) Porphyrin **19**

10 ml Dimethylformamid

2 x 34 mg (0.17 mmol) Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat

140 ml Wasser

600 ml Chloroform

Reaktionszeit: 35 Minuten. Zweite Zugabe von Eisenchlorid nach 15 Minuten.

Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: erst Chloroform - $R_F = 0.02$, dann Ethylacetat - $R_F = 0.62$).

Ausbeute: 103 mg (0.15 mmol, 90%), violett, kristallin.

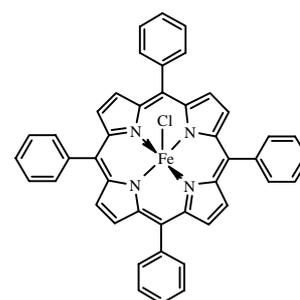
Schmp. > 360°C.

IR (KBr):

$\nu = 3108, 3056, 3023, 2927, 2855, 1596, 1485, 1440, 1338, 1201, 1175, 1070, 1002, 804, 751, 721, 702, 661, 528, 433, 406 \text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV);

m/z : 703 (4) [M^+], 97 (7), 95 (7), 87 (10), 85 (60), 84 (5), 83 (100), 82 (6), 81 (7), 71 (7), 69 (10), 58 (13), 56 (10), 51 (5), 50 (8), 49 (14), 48 (25).



UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 406 (3.25), 491 (2.25), 557 (2.04) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₆ClFeN₄):

ber.	C:	75.07	H:	4.01	N:	7.96	
ber. (+ 1/2 CHCl ₃)	C:	70.17	H:	3.51	N:	7.36	Cl: 9.53
gef.	C:	70.35	H:	3.93	N:	6.90	Cl: 11.19

[5-(1,4-Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphyrinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]eisen(III)chlorid (22c)

Ansatz: 80 mg (0.12 mmol) Porphyrin **22**

10 ml Dimethylformamid

34 mg (0.17 mmol) Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat

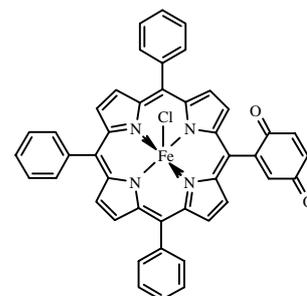
100 ml Wasser

1500 ml Chloroform

Reaktionszeit: 15 Minuten. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: erst Chloroform - R_F < 0.01, dann Ethylacetat - R_F = 0.90)

Ausbeute: 54 mg (0.074 mmol, 59%), violett, kristallin.

(unvollständige Umsetzung: 22 mg Edukt wiedergewonnen)



Schmp. > 360 °C.

IR (KBr):

ν = 3054, 2954, 2925, 2854, 1737, 1657, 1595, 1584, 1464, 1441, 1352, 1278, 1203, 1176, 1155, 1088, 1073, 1004, 949, 800, 751, 727, 701 cm⁻¹.

MS (70 eV):

m/z: 700 (5) [M⁺+2H -Cl], 261 (5), 179 (5), 165 (7), 163 (5), 157 (10), 156 (11), 155 (6), 154 (12), 153 (6), 151 (8), 149 (9), 139 (9), 137 (15), 135 (8), 127 (7), 126 (6), 125 (15), 124 (7), 123 (25), 121 (5), 115 (6), 113 (10), 112 (8), 111 (32), 110 (17), 109 (31), 107 (7), 106 (6), 105

(15), 99 (10), 98 (14), 97 (50), 96 (20), 95 (62), 94 (9), 93 (13), 91 (13), 87 (5), 85 (31), 84 (11), 83 (57), 82 (24), 81 (59), 80 (18), 79 (18), 78 (11), 77 (23), 73 (5), 72 (5), 71 (62), 70 (25), 69 (86), 68 (18), 67 (45), 66 (25), 65 (26), 64 (9), 63 (6), 60 (6), 59 (5), 58 (5), 57 (100), 56 (87), 55 (7), 54 (11), 53 (6), 52 (16), 51 (7), 46 (18).

MS (FAB, m-Nitrobenzylalkohol);

m/z: 702 (48) [$M^+ + 4$], 701 (79) [$M^+ + 3$], 700 (100) [$M^+ + 2$], 699 (94) [$M^+ + 1$], 698 (41) [M^+], 697 (31).

UV-Vis (Hexan):

λ_{\max} (log ϵ) = 406 (3.71), 497 (2.80), 638 (2.11) nm.

Elementaranalyse (C₄₄H₂₆ClFeN₄):

ber.	C:	72.00	H:	3.57	N:	7.63
gef.	C:	73.28	H:	4.35	N:	7.43

8. Literaturverzeichnis

- [1] A.D. Adler, F.R. Longo, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [2] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-2445.
- [3] A.D. Adler, F.R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149.
- [4] A.D. Adler, L. Sklar, F.R. Longo, J.D. Finarelli, M.G. Finarelli, *J. Heterocyclic Chem.* **1968**, *5*, 669-678.
- [5] T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajawakom, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 907-908.
- [6] G.P. Arsenault, E. Bullock, S.F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
- [7] P.B. Ayscough, F.P. Sargent, R. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5418-5425.
- [8] A.L. Balch, R. Körner, L. Latos-Grazynski, B.C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2760-2761.
- [9] R. Batra, B. Giese, M. Spichty, G. Gescheidt, K.N. Houk, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18371-18379.
- [10] H. van den Bergh, P. Cornaz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1985**, *33*, 582-589.
- [11] P. Bhyrappa, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 239-245.
- [12] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19-33.
- [13] A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1235-1242.
- [14] A. Bourhim, O. Gaud, R. Granet, P. Krause, M. Spiro, *Synlett* **1993**, 563-564.
- [15] R.W. Boyle, C.K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 527-528.
- [16] S.E. Brantley, B. Gerlach, M.M. Olmstead, K.M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 937-940.
- [17] M.J. Broadhurst, R. Grigg, A.W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681-3690.
- [18] C. Brückner, E.D. Sternberg, R.W. Boyle, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1997**, 1689-1690.
- [19] J.W. Buchler in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K.M. Smith), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands **1975**, 157-231.
- [20] H.J. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *41*, 1492-1496.
- [21] I.A. Campbell, T. Kodadek, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1996**, *113*, 293-310.
- [22] A. Carrington, F. Dravnieks, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1959**, 947-952.
- [23] M.M. Catalano, M.J. Crossley, M.M. Harding, L.G. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1535-1536.

- [24] M.M. Catalano, M.J. Crossley, L.G. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1537-1538.
- [25] A.C. Chan, J. Dalton, L.R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 707-710.
- [26] K.S. Chan, X. Zhou, M.T. Au, C.Y. Tam, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3129-3136.
- [27] K.S. Chan, X. Zhou, B.-S. Luo, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 271-272.
- [28] T.L. Chu, E.G. Pake, E. Paul, S.I. Weissmann, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 504.
- [29] G.L. Closs, L.E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 818-819.
- [30] M.J. Crossley, L.P. Burn, S.S. Chew, F.B. Cuttance, I.A. Newsom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1564-1566.
- [31] M.J. Crossley, M.M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3608-3613.
- [32] M.J. Crossley, L.G. King, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1251-1260.
- [33] L. Csuchajowski, A. Palka, M. Morra, V. Wandrekar, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5409-5412.
- [34] M.K. Cyranski, T.M. Krygowski, M. Wisiorowski, N.J.R. van Eikema Hommes, P. von Rague Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187-190.
- [35] G.D. Dorough, J.R. Miller, F.M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4315-4320.
- [36] J.E. Drach, F.R. Longo, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282-3284.
- [37] F. D'Souza, A. Villard, E. Van Caemelbecke, M.M. Franzen, T. Boschi, P. Tagliatesta, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4042-4048.
- [38] R.H. Felton, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1113-1116.
- [39] J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2730-2740.
- [40] H. Fischer, J. Klarer, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *448*, 178-193.
- [41] H. Fischer, W. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *494*, 225-245.
- [42] H. Fischer, B. Walach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *450*, 164-181.
- [43] J.B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian Inc. Pittsburgh **1994**, 136.
- [44] B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327-337.
- [45] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941-1957.
- [46] M. Freemantle, *Chem. Engin. News* **1997**, 31-33.
- [47] J.H. Fuhrhop in *The Porphyrins*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York **1978**, 131.

- [48] J.-H. Fuhrhop in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K.M. Smith), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands **1975**, 593-623.
- [49] J.-H. Fuhrhop, K.M. Smith in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K.M. Smith), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands **1975**, 798.
- [50] J. Gassmann, J. Fabian, *Magn. Res. Chem.* **1996**, *34*, 913-920.
- [51] A. Gradillas, C. del Campo, J.V. Sinisterra, E.F. Llama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2611-2613
- [52] D.H. Geske, A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2671-2676.
- [53] A. Gosh, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 189-198.
- [54] A. Harriman, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 41-48.
- [55] K.H. Hausser, A. Häbich, V. Franzen, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16a*, 836-838.
- [56] T. Hayashi, T. Miyahara, S. Kumazaki, H. Ogoshi, K. Yoshibara, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2096-2098.
- [57] T. Hayashi, H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 355-364.
- [58] P.-Y. Heo, C.-H. Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1996**, *17*, 515-520; Chem. Abstr. **1996**, *125*, 142406k.
- [59] J.L. Hoard, M.J. Hamor, T.A. Hamor, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2334-2335.
- [60] D. Hodson, G. Holt, D.K. Wall, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 971-973.
- [61] G.J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1954**, *73*, 895-909.
- [62] G.J. Hoijtink, W.P. Weijland, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1957**, *76*, 836-838.
- [63] M. Huber, M. Fuhs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2057-2064.
- [64] C.A. Hunter, R.K. Hyde, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2064-2067.
- [65] C.K. Ingold, H.A. Prigott, *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 1469-1509.
- [66] H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Tanguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11771-11782.
- [67] H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2740-2742.
- [68] A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267-2340.
- [69] K.A. Jolliffe, T.D.M. Bell, K.P. Ghiggino, S.J. Langford, M.N. Paddon-Row, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 960-964.
- [70] G. Karagianis, J.A. Reiss, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1693-1705.
- [71] L. Karki, F.W. Vance, J.T. Hupp, S.M. LeCours, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2606-2611.

- [72] P. Karrer, J. Schukri, *Helv. Chim. Acta* **1945**, 28, 820-824.
- [73] E. Keinan, P.A. Gleize, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 477-480.
- [74] J.B. Kim, J.J. Leonard, F.R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3986-3992.
- [75] F. von Konek, E. Pascu, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1918**, 51, 855-865.
- [76] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929-949.
- [77] T.D Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197-1200.
- [78] C.-H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A.A. Bothner-By, J.S. Lindsey, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11645-11672.
- [79] C.-H. Lee, J.S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427-11440.
- [80] A. Lethbridge, R.O.C. Norman, C.B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 35-38.
- [81] H. Li, L. Czuchajowski, W.R. Trumble, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, 34, 999-1003.
- [82] J.S. Lindsey, *Catal. Met. Complexes* **1994**, 17, 49-86.
- [83] J.S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153-180.
- [84] J.S. Lindsey, H.C. Hsu, I.C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969-4970.
- [85] J.S. Lindsey, K.A. MacCrum, J.S. Tyhonas, Y.-Y. Chuang, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 579-587.
- [86] J.S. Lindsey, S. Prathapan, T.E. Johnson, R.W. Wagner, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8941-8968.
- [87] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
- [88] J.S. Lindsey, R.W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828-836.
- [89] B.Y. Liu, C. Brückner, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1996**, 2141-2142.
- [90] P. Maillard, C. Hery, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3731-3734.
- [91] P.K. Malinen, A.Y. Tauber, P.H. Hynninen, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3381-3382.
- [92] A.J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165-196.
- [93] J.S. Manka, D.S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6989-6992.
- [94] D. Mansuy, J.P. Mahy, *Catal. Met. Complexes* **1994**, 17, 175-206.
- [95] M.R. Mason, J.G. Verkade, *Organomet.* **1992**, 11, 2212-2220.
- [96] S.E. Matthews, C.W. Pouton, M.D. Threadgill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1809-1811.
- [97] M.T. Melchior, A.H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 471-476.
- [98] G.G. Meng, B.R. James, K.A. Skov, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1894-1909.
- [99] B. Meunier, *Catal. Met. Complexes* **1994**, 17, 1-47.

- [100] L.R. Milgrom, *Chem. Ber.* **1994**, *31*, 923-927.
- [101] T. Mlodnicka, B.R. James, *Catal. Met. Complexes* **1994**, *17*, 121-148.
- [102] T.A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C.Chachaly, R.V. Bensasson, E.J. Land, D. Doizi, P.A. Liddell, W.R. Lehman, G.A. Nemeth, A.L. Moore, *Nature* **1984**, *307*, 630-632.
- [103] G.P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832.
- [104] M. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, E. Nolen, *Chem. Lett.* **1993**, 117-120.
- [105] A. Osuka, S. Nakajima, T. Okada, S. Taniguchi, K. Nozaki, T. Ohno, I. Yamazaki, Y. Nishimura, N. Mataga, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 98-101.
- [106] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93-95.
- [107] M. Perree-Fauvet, C. Verchere-Beaur, E. Tarnaud, G. Anneheim-Herbelin, N. Bone, A. Gaudemer, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13569-13588.
- [108] G. Psychal-Heiling, G.S. Wilson, *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 550-556.
- [109] G. Poignant, A. Bourseul, C. Geze, M. LePlouzennec, P. LeMaux, A. Bondon, G. Simonneaux, C. Moinet, V. Vonarx, T. Patrice, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7511-7514.
- [110] W. Ried, G. Deuschel, A. Kotelko, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *642*, 121-127.
- [111] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010-2011.
- [112] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625-627.
- [113] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912-2915.
- [114] P. Rothmund, A.R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267-270.
- [115] P. Rothmund, A.R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808-1812.
- [116] B. Saphir, Dissertation, Universität Hamburg **1980**.
- [117] W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *463*, 1-97.
- [118] M. Schuler, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1995**.
- [119] A.I. Scott, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1281-1302.
- [120] N.D. Scott, J.F. Walker, V.L. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2442-2444.
- [121] L.L. Sergeeva, N.N. Shorygina, B.V. Lopatin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 2114-2117.
- [122] J. Sessler, J.W. Genge, A. Urbach, P. Sanson, *Synlett* **1996**, 187-188.
- [123] J.L. Sessler, M.R. Johnson, S.E. Creager, J.C. Fettingner, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9310-9329.
- [124] J.S. Sessler, M.R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394-4397.
- [125] J. Seth, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 143-153.
- [126] T. Shinoda, Y. Izumi, M. Onaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1801-1802.

- [127] K.H. Slotta, W. Altner, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 1510-1520.
- [128] H.A. Staab, R. Hauck, B. Popp, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 631-642.
- [129] R.W. Strassburg, R.A. Gregg, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *60*, 2141-2143.
- [130] J. Subramanian in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K.M. Smith), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands **1975**, 555-589.
- [131] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213-222.
- [132] M. Tabata, J. Nishimoto, A. Ogata, T. Kusano, N. Nahar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 673-677.
- [133] H. Tamiaki, A. Kiyomori, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2478-2486.
- [134] D.W. Thomas, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1335-1338.
- [135] C. Verchere-Beaur, M. Perree-Fauvet, E. Tarnaud, G. Anneheim-Herbelin, N. Bone, A. Gaudemer, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13589-13604.
- [136] E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1461-1487.
- [137] S.G. Waley, *J. Chem. Soc.* **1948**, *150*, 2008-2011.
- [138] F.A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4235-4244.
- [139] D.M. Wallace, K.M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7265-7268.
- [140] D.M. Wallace, S.H. Leung, M.O. Senge, K.M. Smith, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7245-7257.
- [141] N. Wang, C.-H. Wang, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3178-3179.
- [142] S. Wawzonek, H.A. Laitinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2365-2368.
- [143] P.A. Weibl, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2460-2479.
- [144] S.I. Weissmann, E. de Boer, J.J. Conradi, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 963-964.
- [145] R.B. Woodward, W.A. Ayer, J.M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G.L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F.P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800-3802.
- [146] V. Yokozawa, I. Miyashita, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 796-797.
- [147] N.M. Yoon, C.S. Pak, H.C. Brown, S. Krishnamurthy, T.P. Stocky, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2786-2792.
- [148] X. Zhou, K.S. Chan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2493-2494.
- [149] X. Zhou, M.K. Tse, T.S.M. Wan, K.S. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3590-3593.
- [150] Q. Zhuang, X. Gao, *Sci. China, Ser. B* **1997**, *40*, 215-224.

9. Anhang

9.1. Gefahrenabschätzung erstmals hergestellter Verbindungen

Die in dieser Arbeit erstmals dargestellten Verbindungen sind durchweg kristalline Feststoffe mit hohen Schmelzpunkten und vernachlässigbarem Dampfdruck. Durch die Wasserunlöslichkeit und die meist schwere Löslichkeit in anderen gängigen organischen Lösungsmitteln (Ausnahme: Chloroform, Dichlormethan) kann eine Hautresorption nahezu ausgeschlossen werden.

Für Porphyrine gibt es keine allgemeine Gefahrenabschätzung, so daß die Einstufung der dargestellten Verbindungen anhand einzelner funktioneller Gruppen vorgenommen werden muß. Dazu gehören aromatische Nitroverbindungen, Cobalt(II)-, Zink- und Eisen(III)komplexe, sowie Chinone.

Aromatische Nitroverbindungen sind zumeist in die Gefahrenklasse gesundheitsschädlich, teilweise auch als giftig eingeordnet. Einige Vertreter stehen im Verdacht oder sind nachgewiesenermaßen kanzerogen.

Benzochinon als Vertreter der Chinonklasse wird als giftig eingestuft. So können Staub oder Kristalle irreparable Schäden auf der Horn- und Bindehaut im Auge verursachen.

Auch Cobaltverbindungen gehören im allgemeinen in die Gefahrenklasse giftig. Zudem gelten Cobaltverbindungen, insbesondere solche, die biologisch zugänglich sind, als krebserzeugende Stoffe.

Eisen- und Zinkverbindungen weisen im allgemeinen nur ein geringes Gefahrstoffpotential auf. Einige Vertreter sind als gesundheitsschädlich eingestuft, von den meisten Verbindungen dieser Klasse ist bisher jedoch kein Gefahrenpotential bekannt.

Im Zweifelsfall sind die neu dargestellten Substanzen als toxisch einzustufen und müssen gemäß den allgemein gültigen Sicherheitsvorschriften gehandhabt werden.

9.2. Elektrochemische Daten

Tabelle 11: Halbstufenpotentiale der vermessenen Porphyrine.

Substanz	Halbstufenpotentiale	400 mV/s	40 V/s
tetpp*	-0.57, -1.04, -1.85, -2.07	rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, irrev, irrev
tpnpnh	-0.49, -1.03 (s), -1.11, -1.50, -1.85, -1.13	rev, rev, ?, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
tpnpbn	-0.46, -0.57, -0.65 (s), -1.03, -1.85, -1.99, -2.14	rev, ?, ?, rev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, ?, rev, irrev, irrev, irrev
tpnppe	-0.48, -0.60, -1.02, -1.33, -1.55, -1.84, -2.14	?, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev	?, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
dppnpnh	-0.49, -0.69, -1.17, -1.59, -1.92, -2.19	rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
dppnpbn	-0.46, -0.59 (s), -0.67, -1.06, -1.17 (s), -1.59, -2.19	irrev, rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, ?, irrev, irrev
dppnppe**	-0.54, -1.47, -1.91, -1.99	irrev, irrev, irrev, irrev	irrev, rev, irrev, irrev
tpnpchin	-0.76, -1.12, -1.22 (s), -1.59, -1.92	rev, rev, ?, irrev, irrev	rev, rev, ?, rev, irrev
zntetpp	-0.83, -1.23, -1.37, -1.79, -1.94, -2.18	rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
zntppnpnh	-0.56, -0.79, -1.26, -1.53, -1.99, -2.29	rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
zntppnpbn	-0.53, -0.63, -0.88, -1.08, -1.23, -1.53, -1.98, -2.28	irrev, rev, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, rev, rev, irrev, irrev
zntppnppe	-0.50, -0.63, -0.87, -1.08, -1.25, -1.52, -1.98, -2.27	?, rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev	?, rev, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
zndppnpnh	-0.48, -0.59, -0.79, -0.90(s), -1.13, -1.30, -1.51, -1.58, -2.06, -2.30	irrev, rev, irrev, irrev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, ?, rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev
zndppnpbn	-0.44, -0.61, -0.88, -1.08, -1.53, -2.03, -2.25	?, rev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev	?, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
zndppnppe	-0.54, -0.66, -0.92, -1.13, -1.56, -2.03, -2.27	?, rev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev	?, rev, rev, rev, irrev, irrev, irrev
zntppchin	-1.01, -1.21, -1.30, -1.65, -2.01, -2.17	rev, irrev, irrev, rev, irrev, irrev	rev, ?, rev, rev, irrev, irrev
cotetpp	-0.21, -0.35, -1.48, -1.93, -2.07	?, rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev
cotppnpnh	-0.24, -0.58, -1.18, -1.45, -1.91, -2.13	rev, rev, irrev, rev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, irrev, irrev
cotppnpbn	-0.34, -0.50, -0.70, -1.34, -1.51, -1.98, -2.19	rev, irrev, rev, rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, rev, irrev, irrev
cotppnppe	-0.31, -0.45, -0.64, -1.29, -1.47, -1.91, -2.12	rev, ?, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, rev, irrev, irrev
codppnpnh	-0.30, -0.68, -1.35, -1.64, -2.03, -2.22	rev, rev, rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, rev, rev, irrev, irrev
codppnpbn	-0.35, -0.70, -1.37, -1.54, -1.79, -2.00, -2.22	rev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, ?, rev, irrev, irrev, irrev

Fortsetzung Tabelle 11:

codppnpe	-0.32, -0.43, -0.60, -1.35, -1.49, -1.89, -2.12	rev, irrev, rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, irrev, rev, ?, rev, irrev, irrev
cotppchin	-0.44, -0.69, -1.57, -1.98, -2.13	rev, rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, rev, irrev, irrev
fetetpp	-0.61, -1.19, -1.57, -2.03, -2.16	rev, irrev, irrev, irrev, irrev	rev, rev, irrev, irrev, irrev
tppdme	-0.58, -1.03, -1.82, -2.08	rev, rev, irrev, irrev	rev, rev, irrev, irrev

* Konzentration < 1 mM

** Konzentration << 1 mM

? eine Bestimmung nicht möglich

9.3. EPR-Spektren

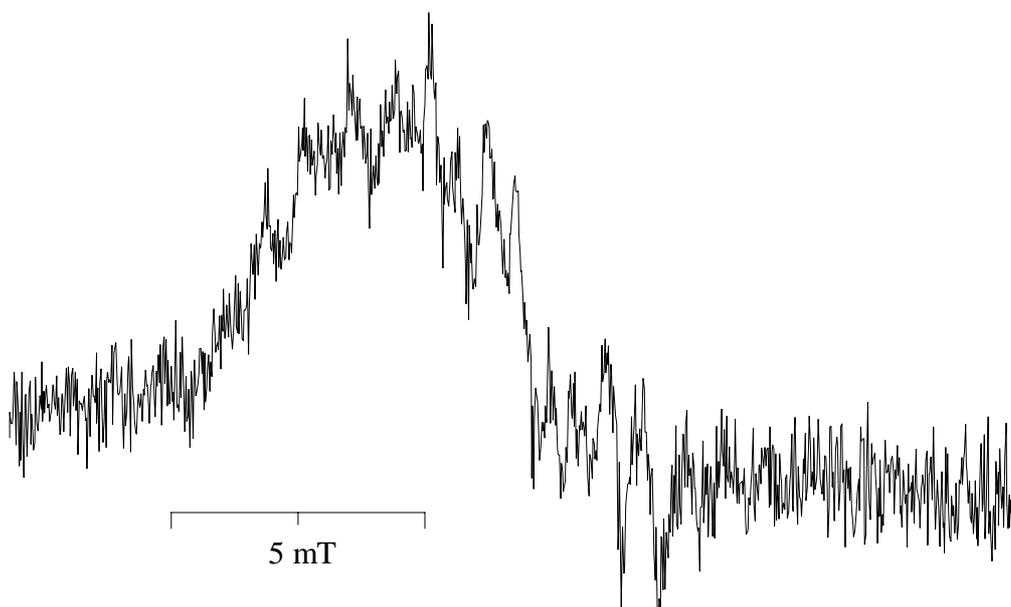


Abb. 48: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**19a**), Feststoff, T = 106 K.

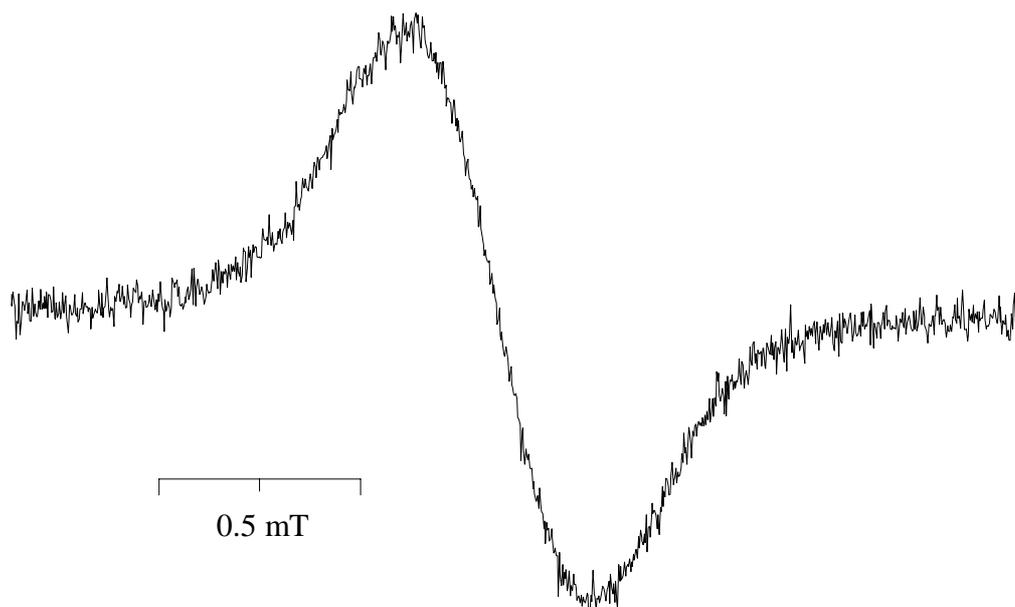


Abb. 49: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**19b**),
 $U = -0.50 \text{ V}$, RT.

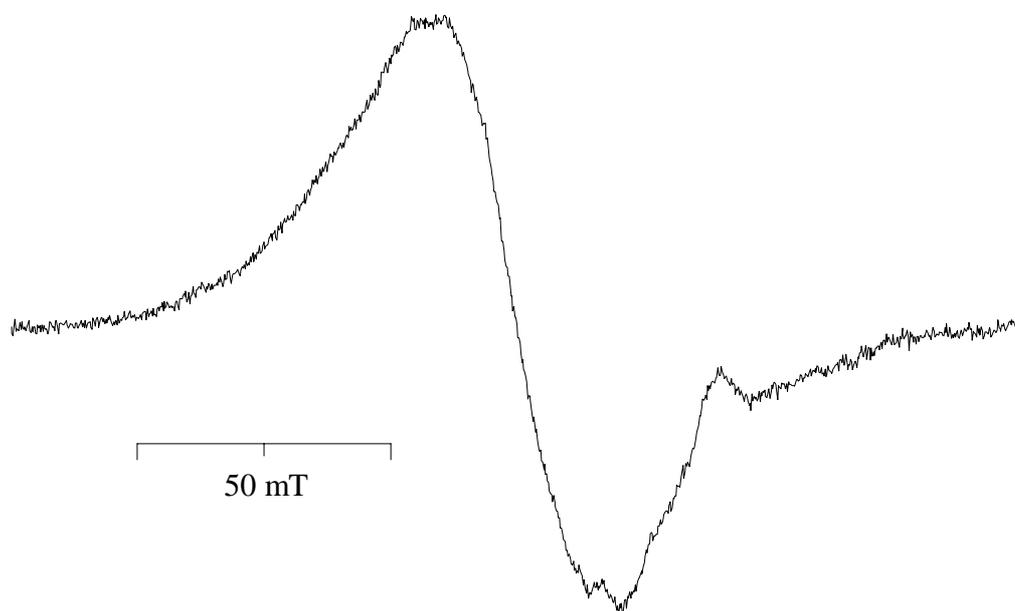


Abb. 50: EPR-Spektrum des Radikalanions von Eisen(III)chlorid-5,10,15,20-
Tetraphenylporphyrin (**19c**), $U = -0.60 \text{ V}$, RT.

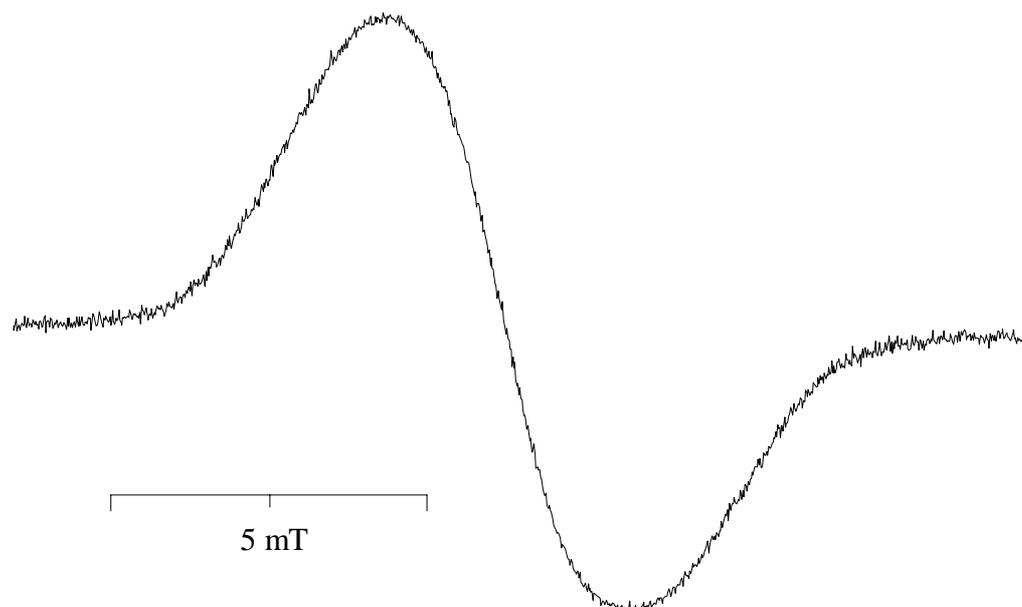


Abb. 51: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14**), $U = -0.40$ V, RT.

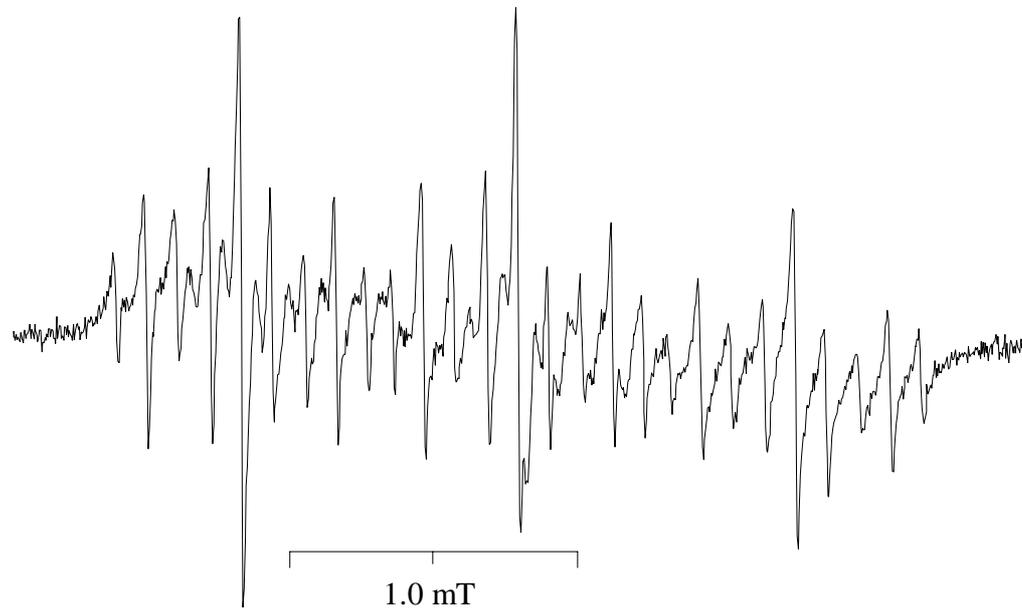


Abb. 52: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14**), $U = -0.85$ V, RT.

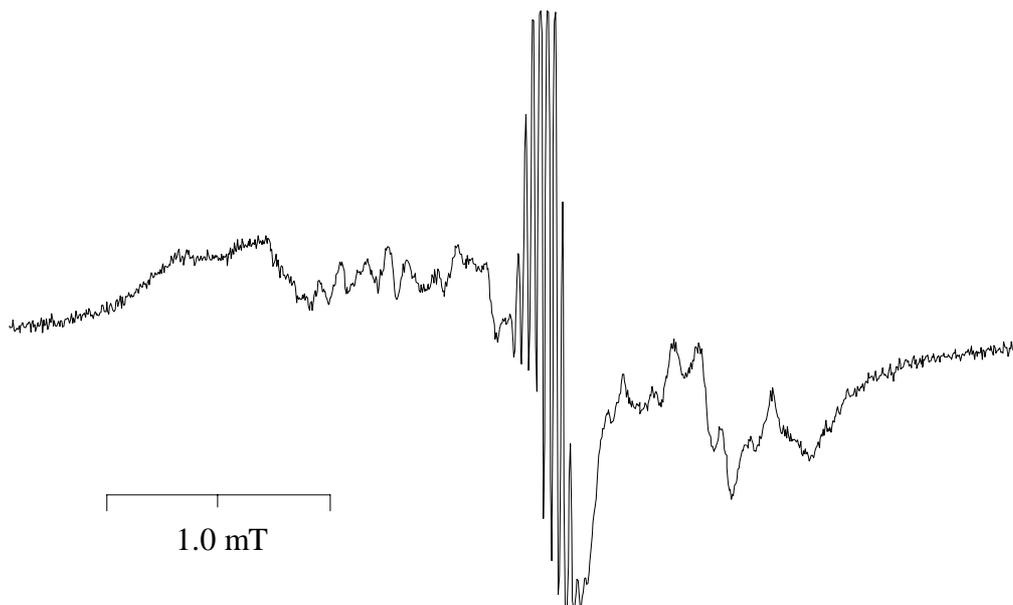


Abb. 53: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14a**), $U = -1.00$ V, RT.

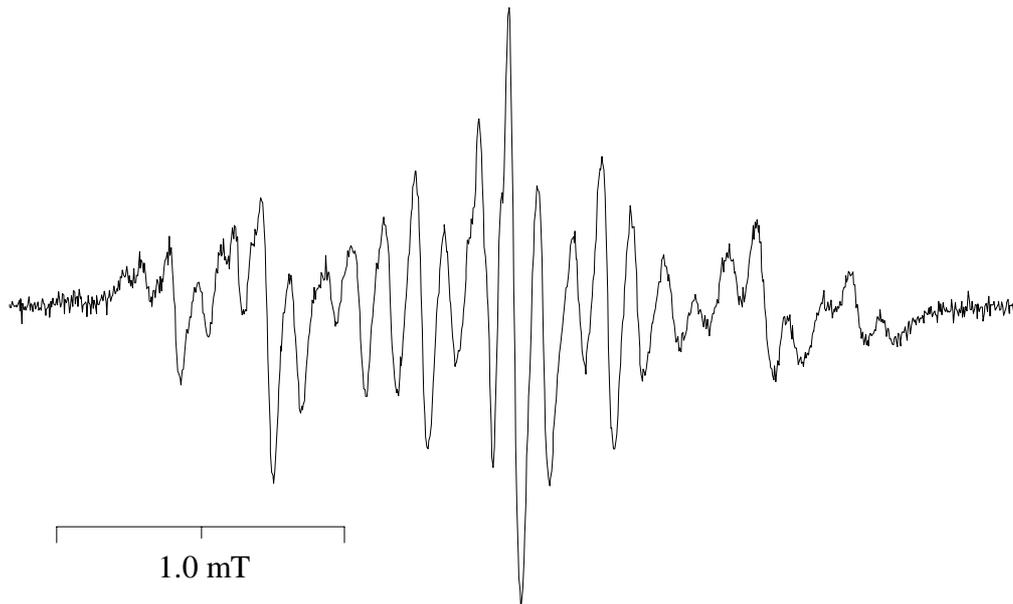


Abb. 54: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5,15-Bis(4-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**14b**), $U = -0.65$ V, RT.

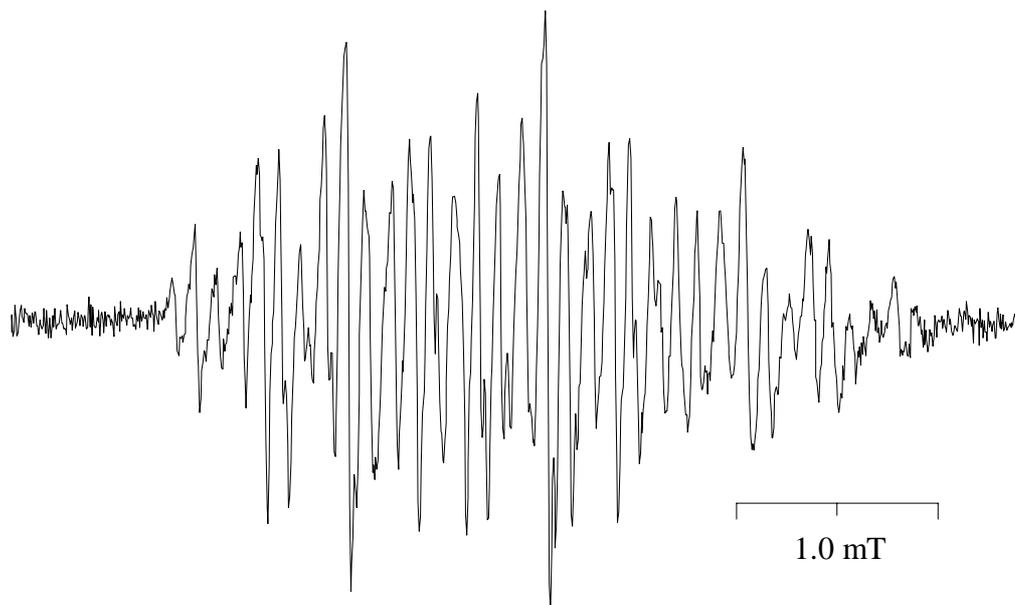


Abb. 55: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5-(4-Nitrobenzyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**17b**), $U = -0.40$ V, RT.

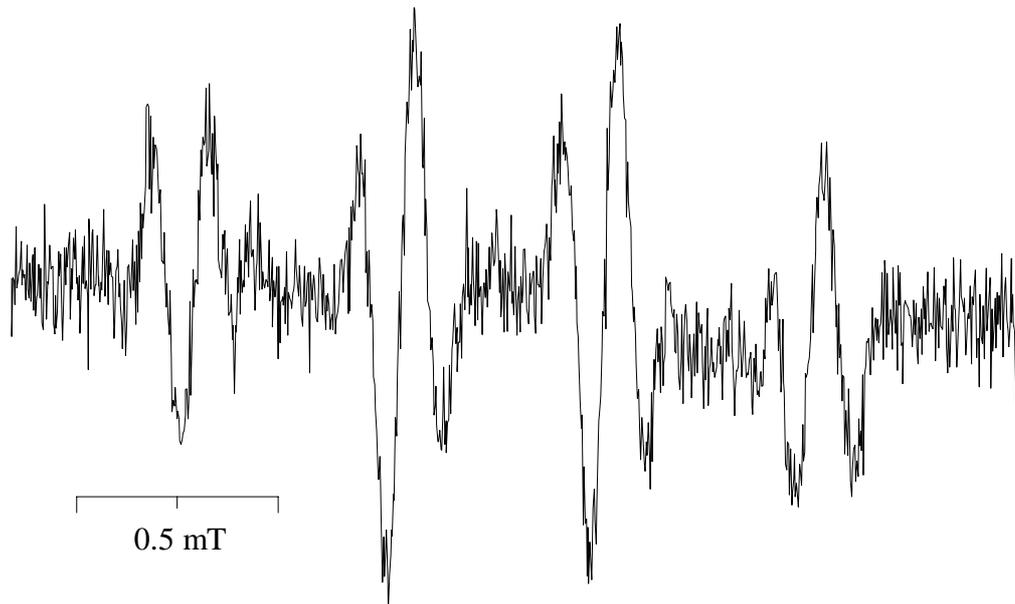


Abb. 56: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15**), $U = -0.40$ V, RT.

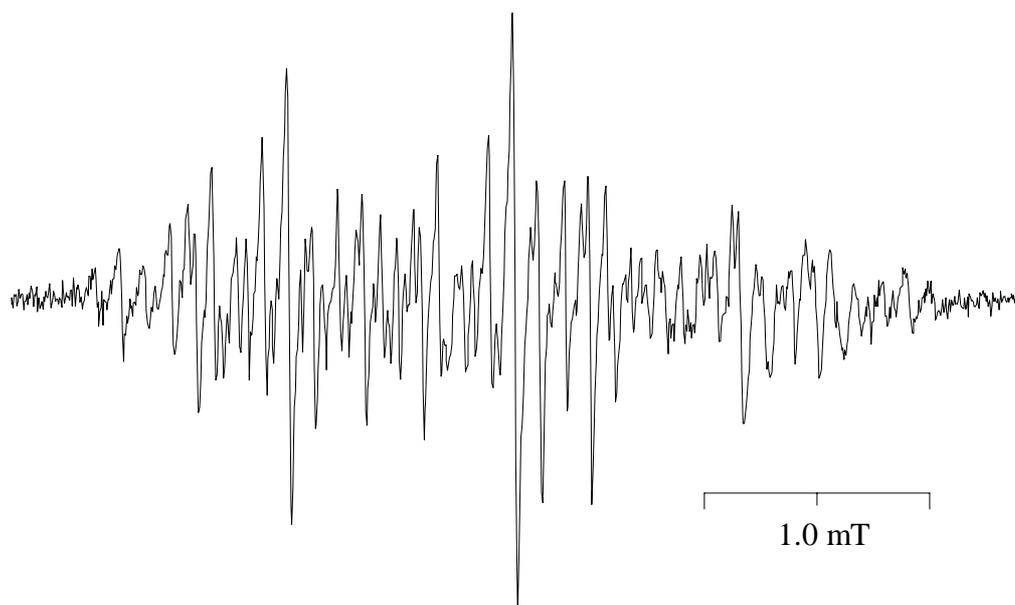


Abb. 57: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15a**), $U = -0.70$ V, RT.

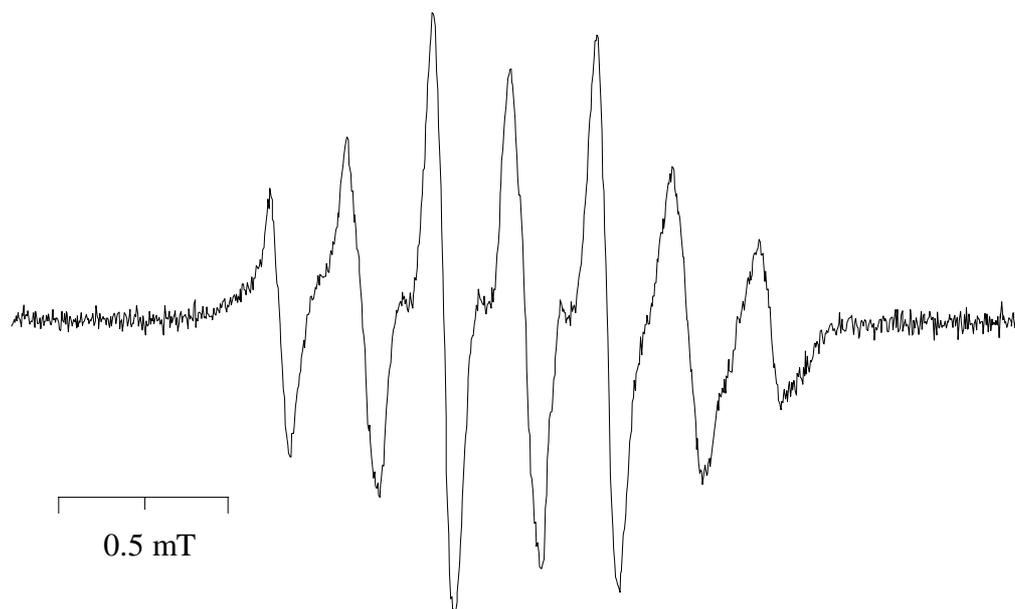


Abb. 58: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15b**), $U = -0.40$ V, RT.

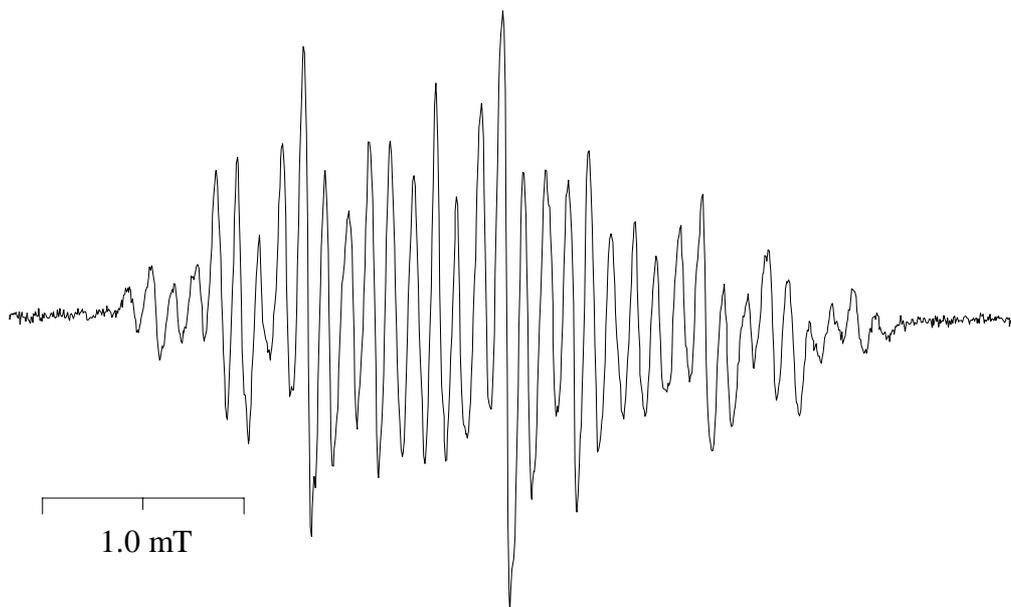


Abb. 59: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5,15-Bis(4-nitrobenzyl)-10,20-diphenylporphyrin (**15b**), $U = -0.80$ V, RT.

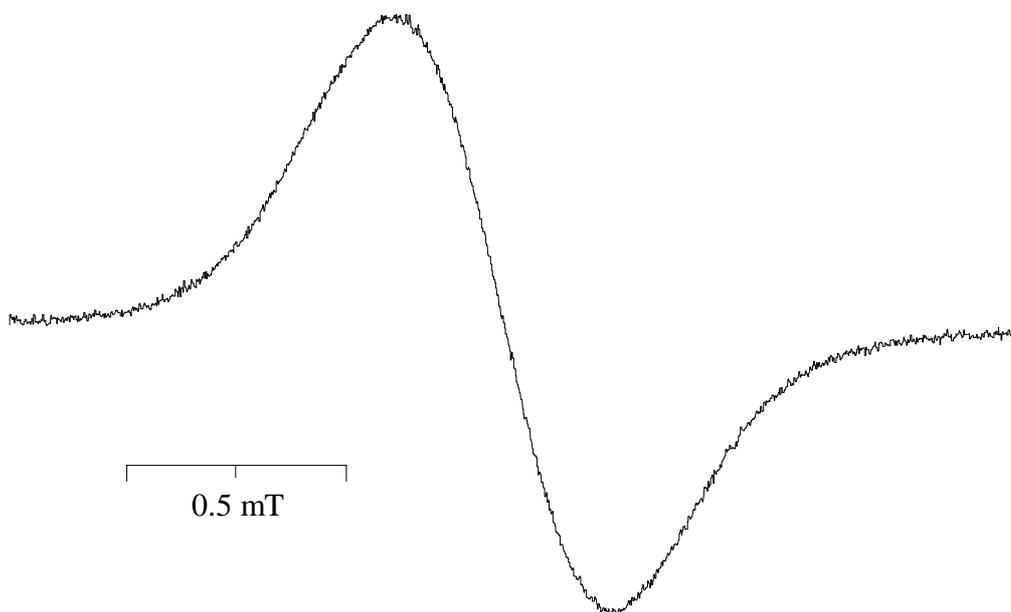


Abb. 60: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**18**), $U = -0.55$ V, RT.

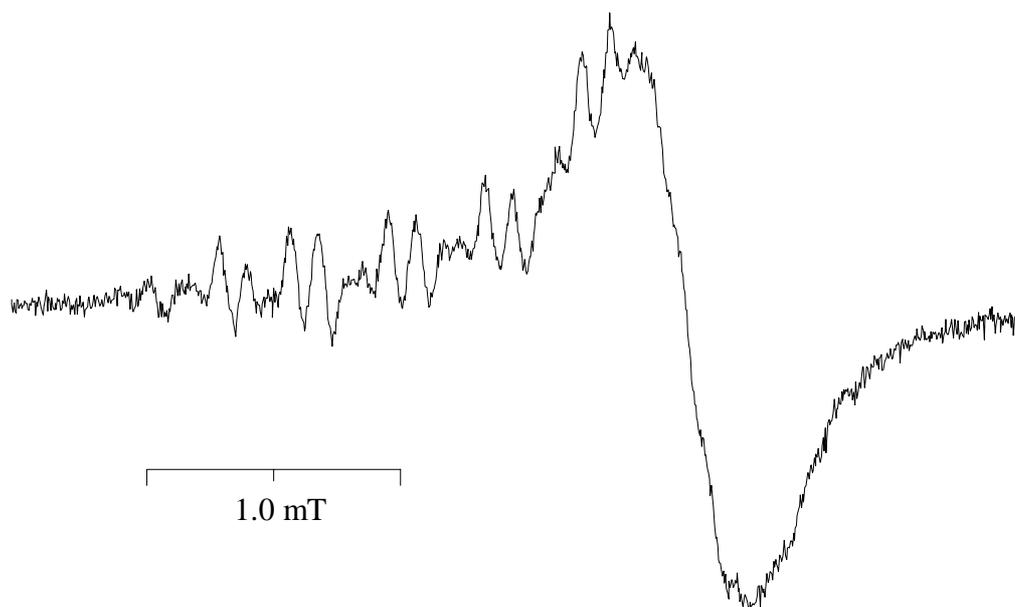


Abb. 61: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**18**), $U = -0.80$ V, RT.

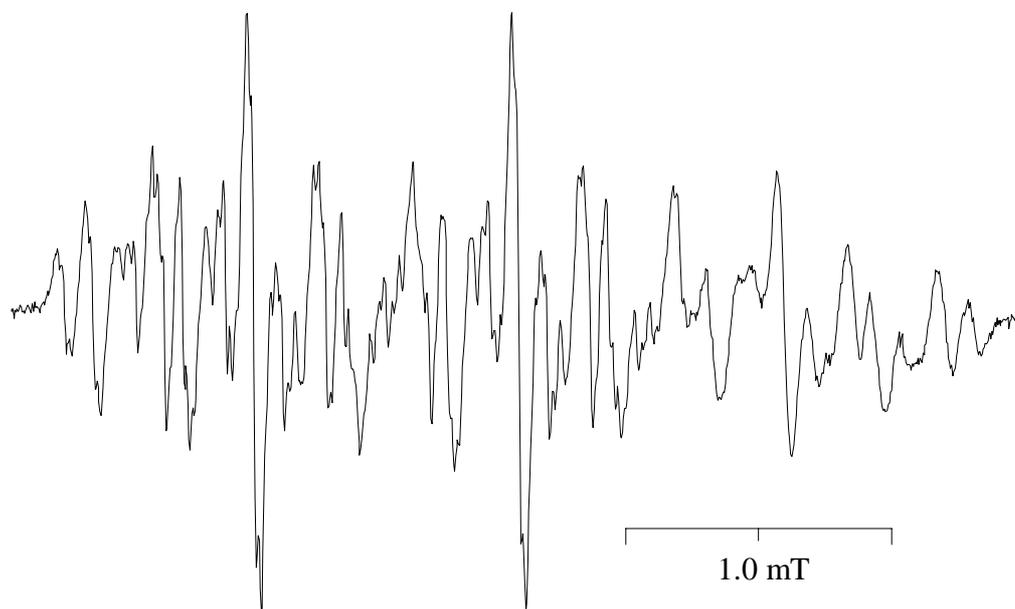


Abb. 62: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5-(4-Nitrophenylethyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**18a**), $U = -0.85$ V, RT.

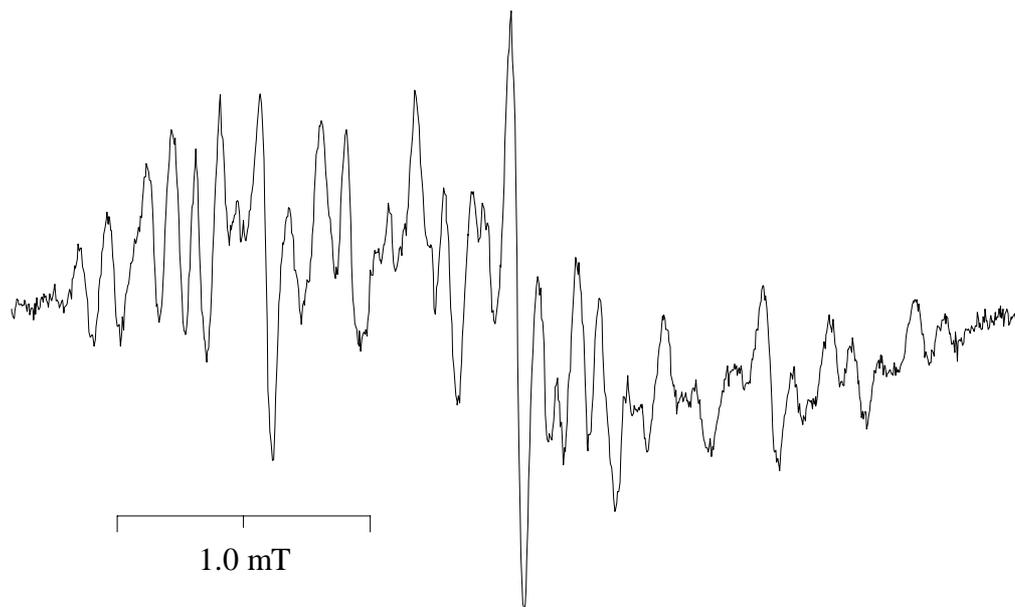


Abb. 63: EPR-Spektrum des Radikalanions von 5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-triphenylporphyrin (**16**), $U = -0.60$ V, RT.

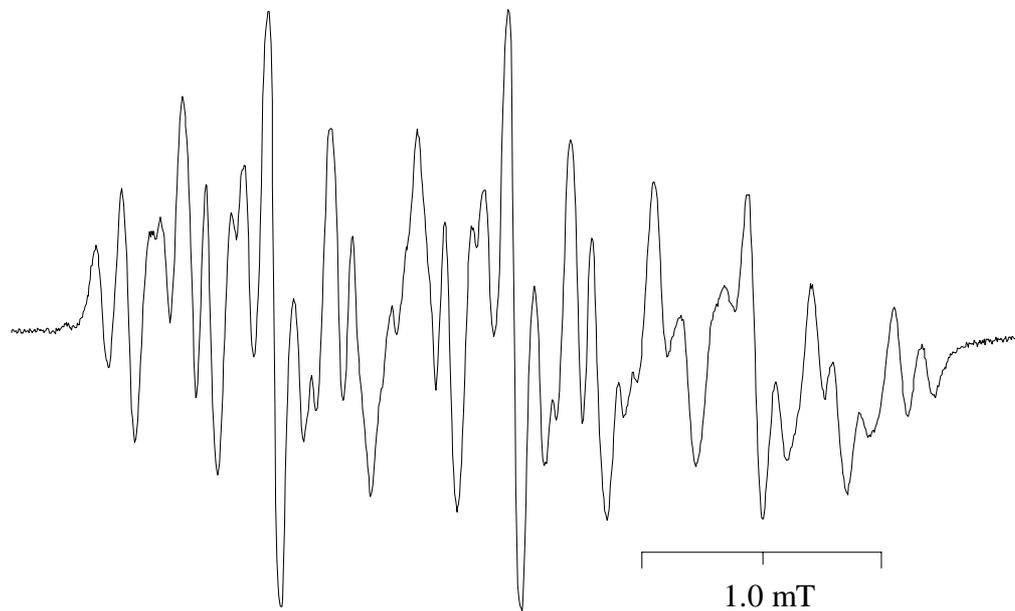


Abb. 64: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-triphenylporphyrin (**16a**), $U = -0.30$ V, RT.

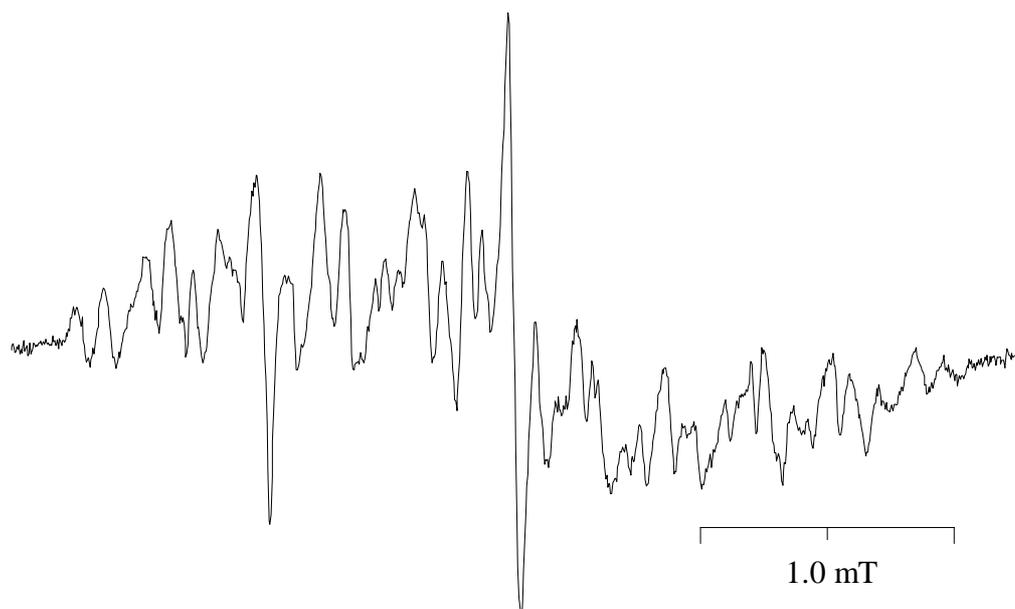


Abb. 65: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5,15-Bis(4-nitrophenylethyl)-10,20-triphenylporphyrin (**16b**), $U = -0.35$ V, RT.

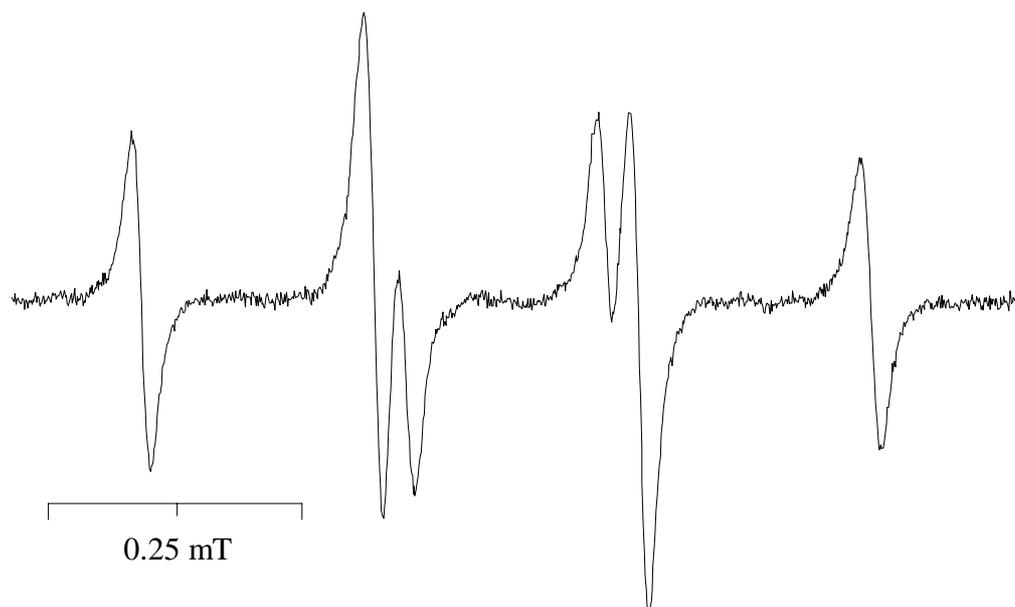


Abb. 66: EPR-Spektrum des Radikalanions von Cobalt-5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22a**), $U = -0.10$ V, RT.

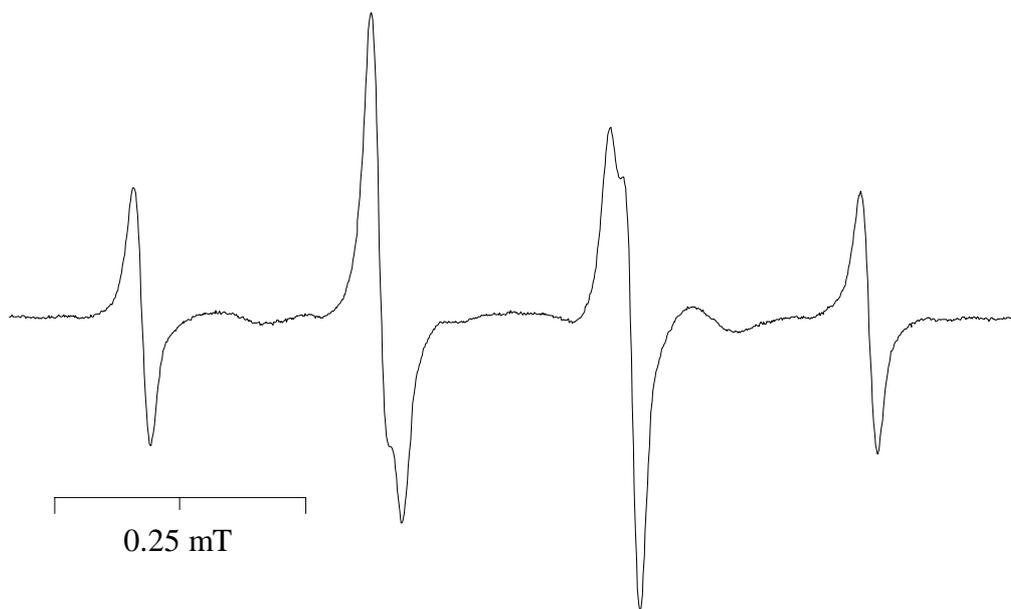


Abb. 67: EPR-Spektrum des Radikalanions von Zink-5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22b**), $U = -0.40$ V, RT.

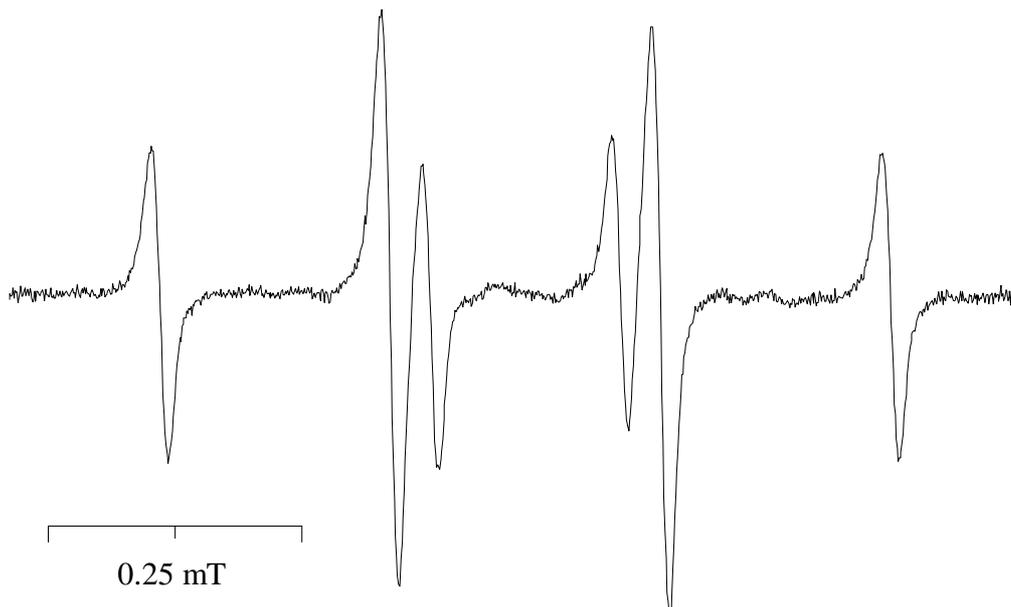


Abb. 68: EPR-Spektrum des Radikalanions von Eisen(III)chlorid-5-(Chinon-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22c**), $U = -0.40$ V, RT.

9.4. DFT-Rechnungen

9.4.1. Nitrosubstituierte Derivate

9.4.1.1 Freie Porphyrine

Tabelle 12: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	-0.3054	-0.1573	-0.0916	-0.2131	-0.2380	0.0402
3	0.0514	0.0839	-0.1445	0.0408	0.0175	-0.1951
7	0.0419	-0.0767	0.0169	0.0179	0.0201	-0.1096
8	-0.1477	-0.2112	0.0043	-0.1145	-0.1126	0.0054
12	-0.3046	-0.1620	-0.1329	-0.2121	-0.2348	0.0375
13	0.0455	0.0756	-0.1019	0.0443	0.0115	-0.1925
17	0.0360	-0.0801	0.0008	0.0199	0.0163	-0.1080
18	-0.1496	-0.1908	0.0019	-0.1174	-0.1077	0.0062
21	-0.0407	-0.0922	-0.0081	-0.0372	-0.0230	-0.0356
23	-0.0391	-0.1008	-0.0022	-0.0357	-0.0250	-0.0373
5 ^{01a}	-	-0.0284	0.1155	-	0.0635	0.2030
5 ^{01b}	-	0.2498	0.1487	-	0.0707	0.1384
5 ^{02a}	-	-	0.0388	-	-	0.0837
5 ^{02b}	-	-	0.0960	-	-	0.0507
5 ²	0.0437	0.0303	0.0738	0.0547	0.0065	0.0309
5 ³	-0.1408	-0.0818	-0.1922	-0.1845	-0.0493	-0.0879
5 ⁵	-0.0742	-0.1506	-0.1998	-0.0622	-0.0817	-0.0971
5 ⁶	0.0346	0.0467	0.0738	0.0319	0.0089	0.0325
10 ²	-0.0167	-0.0108	-0.0075	-0.0121	-0.0126	0.0024
10 ³	0.0172	0.0137	0.0093	0.0153	0.0147	-0.0081
10 ⁴	-0.0027	-0.0010	-0.0035	-0.0019	-0.0016	0.0021
10 ⁵	0.0182	0.0134	0.0089	0.0137	0.0148	-0.0085
10 ⁶	-0.0166	-0.0113	-0.0078	-0.0121	-0.0132	0.0022
15 ^{01a}	-	-	-	-	0.0829	0.1491
15 ^{01b}	-	-	-	-	0.0939	0.1841
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.0860
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0515
15 ²	0.0026	0.0010	-0.0190	0.0293	0.0169	0.0337
15 ³	-0.0126	-0.0104	0.0132	-0.0576	-0.0887	-0.0914
15 ⁴	0.0033	0.0027	0.0011	-	-	-
15 ⁵	-0.0126	-0.0104	0.0134	-0.1220	-0.0651	-0.0978
15 ⁶	0.0026	0.0011	-0.0191	0.0400	0.0191	0.0346
20 ²	-0.0167	-0.0115	0.0029	-0.0115	-0.0332	0.0027
20 ³	0.0182	0.0137	-0.0018	0.0131	0.0388	-0.0088
20 ⁴	-0.0016	-0.0024	0.0124	-0.0013	-0.0257	0.0022
20 ⁵	0.0172	0.0132	-0.0019	0.0147	0.0380	-0.0086
20 ⁶	-0.0169	-0.0120	0.0027	-0.0115	-0.0317	0.0029

Fortsetzung von Tabelle 12:

N						
21	0.0144	0.0593	-0.0129	0.0156	0.0029	0.0135
22	0.0615	-0.0245	0.0786	0.0367	0.0495	0.0304
23	0.0080	0.0635	-0.0162	0.0162	0.0046	0.0148
24	0.0568	-0.0221	0.0684	0.0369	0.0538	0.0294
5 ⁴	0.1044	0.1279	0.3372	0.1287	0.0947	0.1035
15 ⁴	-	-	-	0.0947	0.0925	0.1021

Tabelle 13: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	0.2788	0.1731	0.1406	0.2119	0.2295	-0.0711
3	-0.0984	-0.1059	0.1984	-0.0743	-0.0749	0.1983
7	-0.0661	0.0284	-0.0075	-0.0403	-0.0437	0.1143
8	0.1428	0.2020	-0.0095	0.1166	0.1254	-0.0266
12	0.2783	0.1841	0.1711	0.2127	0.2261	-0.0687
13	-0.0958	-0.1081	0.1666	-0.0758	-0.0689	0.1972
17	-0.0654	0.0373	0.0021	-0.0412	-0.0413	0.1133
18	0.1456	0.1787	-0.0089	0.1174	0.1218	-0.0273
5 ⁰¹	-	-0.0055	-0.0130	-	-0.0013	-0.0279
5 ⁰²	-	-	-0.0035	-	-	0.0066
5 ²	-0.0610	-0.0406	-0.1044	-0.0767	-0.0224	-0.0441
5 ³	0.1909	0.0707	0.1138	0.1438	0.0545	0.0838
5 ⁵	0.0709	0.1461	0.1190	0.0365	0.0960	0.0932
5 ⁶	-0.0354	-0.0593	-0.1055	-0.0455	-0.0300	-0.0468
10 ²	0.0140	0.0106	0.0088	0.0112	0.0114	-0.0025
10 ³	-0.0014	0.0009	0.0032	-0.0008	-0.0007	0.0062
10 ⁴	0.0021	0.0005	0.0010	0.0015	0.0015	-0.0030
10 ⁵	-0.0013	0.0007	0.0030	-0.0010	-0.0008	0.0061
10 ⁶	0.0143	0.0110	0.0091	0.0109	0.0117	-0.0023
15 ⁰¹	-	-	-	-	-0.0042	-0.0276
15 ⁰²	-	-	-	-	-	0.0066
15 ²	-0.0030	-0.0018	0.0155	-0.0289	-0.0371	-0.0454
15 ³	0.0089	0.0080	-0.0004	0.0620	0.1037	0.0871
15 ⁴	-0.0047	-0.0037	0.0017	-	-	-
15 ⁵	0.0089	0.0082	-0.0005	0.1658	0.0646	0.0941
15 ⁶	-0.0031	-0.0021	0.0157	-0.0524	-0.0314	-0.0473
20 ²	0.0144	0.0106	0.0027	0.0105	0.0252	-0.0026
20 ³	-0.0012	0.0001	0.0109	-0.0006	-0.0148	0.0063
20 ⁴	0.0018	0.0013	-0.0075	0.0011	0.0155	-0.0030
20 ⁵	-0.0012	-0.0001	0.0107	-0.0005	-0.0145	0.0063
20 ⁶	0.0143	0.0108	0.0030	0.0108	0.0247	-0.0027

Tabelle 14 Kopplungskonstanten [mT] der Radikaldianionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	-0.0504	-0.3164	-0.3431	-0.2335	-0.0014	-0.0821
3	-0.0083	-0.1158	-0.0314	-0.0166	-0.2788	-0.2858
7	-0.1920	-0.0474	-0.0662	-0.0164	-0.2145	-0.0742
8	-0.2123	-0.1931	-0.2217	-0.1279	-0.0041	0.0437
12	-0.0761	-0.3675	-0.3418	-0.2333	0.1024	-0.0504
13	0.0364	-0.0499	0.0043	-0.0172	-0.3656	-0.3129
17	-0.2321	-0.0349	-0.0359	-0.0171	-0.1807	-0.0818
18	-0.2742	-0.1909	-0.2182	-0.1279	-0.0144	0.0330
21	-0.1705	-0.0699	-0.0825	-0.0533	-0.0844	-0.0198
23	-0.1574	-0.0676	-0.0849	-0.0533	-0.0636	-0.0142
5 ^{01a}	-	-0.0049	0.0367	-	0.6413	0.2450
5 ^{01b}	-	1.0216	0.0400	-	0.7356	0.1829
5 ^{02a}	-	-	0.2785	-	-	0.1343
5 ^{02b}	-	-	0.1718	-	-	0.1182
5 ²	0.1057	0.0856	0.1018	0.0775	0.0796	0.0842
5 ³	-0.3799	-0.2177	-0.2944	-0.2289	-0.1775	-0.2364
5 ⁵	-0.3794	-0.3145	-0.3113	-0.2767	-0.2064	-0.2467
5 ⁶	0.1056	0.0957	0.1043	0.0861	0.0790	0.0852
10 ²	-0.0093	-0.0228	-0.0214	-0.0136	0.0053	0.0002
10 ³	0.0124	0.0163	0.0179	0.0198	-0.0214	-0.0113
10 ⁴	-0.0045	-0.0019	-0.0027	-0.0011	0.0065	0.0037
10 ⁵	0.0124	0.0163	0.0179	0.0198	-0.0217	-0.0113
10 ⁶	-0.0093	-0.0226	-0.0211	-0.0136	0.0051	-0.0033
15 ^{01a}	-	-	-	-	0.5050	0.1888
15 ^{01b}	-	-	-	-	0.4402	0.2597
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.1708
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0998
15 ²	-0.0069	-0.0051	-0.0048	0.0775	0.0614	0.0812
15 ³	0.0019	-0.0164	-0.0172	-0.2274	-0.2129	-0.2325
15 ⁴	-0.0006	0.0072	0.0053	-	-	-
15 ⁵	0.0019	-0.0166	-0.0174	-0.2769	-0.1821	-0.2443
15 ⁶	-0.0069	-0.0049	-0.0045	0.0863	0.0654	0.0828
20 ²	0.0207	-0.0217	-0.0217	-0.0136	-0.0088	-0.0067
20 ³	0.0474	0.0148	0.0185	0.0198	-0.0129	-0.0061
20 ⁴	0.0293	-0.0013	-0.0021	-0.0011	-0.0002	-0.0002
20 ⁵	0.0474	0.0144	0.0187	0.0198	-0.0124	-0.0059
20 ⁶	0.0207	-0.0212	-0.0219	-0.0136	-0.0086	-0.0054

Fortsetzung von Tabelle 14:

N						
21	0.1145	0.0125	0.0299	0.0277	0.0430	-0.0108
22	-0.0399	0.0838	0.0523	0.0592	0.0312	0.0990
23	0.1063	0.0175	0.0351	0.0271	0.0272	-0.0143
24	-0.0809	0.0710	0.0549	0.0586	0.0763	0.1037
5 ⁴	0.5648	0.3100	0.3245	0.2825	0.2439	0.2704
15 ⁴	-	-	-	0.2821	0.2746	0.2681

Tabelle 15: Kopplungskonstanten [mT] der Radikaldianionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	0.1997	0.2999	0.3284	0.2853	-0.0684	0.0157
3	0.1392	0.0811	-0.0135	-0.0473	0.3101	0.2869
7	0.1587	0.0151	0.0340	-0.0154	0.2151	0.0997
8	0.1730	0.1879	0.2137	0.1572	-0.0360	-0.0613
12	0.2469	0.3522	0.3334	0.2852	-0.1424	-0.0113
13	0.1718	0.0155	-0.0489	-0.0476	0.3726	0.3088
17	0.2082	0.0053	0.0034	-0.0162	0.1953	0.1020
18	0.2451	0.1761	0.2154	0.1569	-0.0270	-0.0514
5 ⁰¹	-	-0.0448	0.0137	-	-0.0736	-0.0308
5 ⁰²	-	-	-0.0249	-	-	0.0010
5 ²	-0.2051	-0.1227	-0.1493	-0.1183	-0.1007	-0.1206
5 ³	0.1693	0.2120	0.2802	0.2140	0.2561	0.2287
5 ⁵	0.1689	0.3080	0.2983	0.2635	0.2887	0.2395
5 ⁶	-0.2050	-0.1395	-0.1537	-0.1324	-0.1019	-0.1233
10 ²	0.0191	0.0211	0.0200	0.0150	-0.0044	-0.0004
10 ³	0.0136	0.0054	0.0036	0.0002	0.0165	0.0123
10 ⁴	-0.0013	0.0001	0.0006	0.0008	-0.0082	-0.0049
10 ⁵	0.0136	0.0053	0.0040	0.0001	0.0164	0.0104
10 ⁶	0.0191	0.0211	0.0195	0.0150	-0.0039	0.0027
15 ⁰¹	-	-	-	-	-0.0855	-0.0331
15 ⁰²	-	-	-	-	-	0.0008
15 ²	0.0179	0.0059	0.0045	-0.1184	-0.1117	-0.1190
15 ³	0.0189	0.0199	0.0185	0.2025	0.1428	0.2258
15 ⁴	-0.0048	-0.0092	-0.0079	-	-	-
15 ⁵	0.0189	0.0200	0.0187	0.2539	0.1224	0.2374
15 ⁶	0.0179	0.0057	0.0043	-0.1329	-0.1098	-0.1219
20 ²	0.0214	0.0202	0.0199	0.0150	0.0048	0.0051
20 ³	0.0117	0.0059	0.0034	0.0002	0.0120	0.0086
20 ⁴	-0.0007	-0.0005	0.0007	0.0008	-0.0034	-0.0025
20 ⁵	0.0117	0.0063	0.0032	0.0001	0.0121	0.0094
20 ⁶	0.0214	0.0196	0.0202	0.0150	0.0044	0.0038

Tabelle 16: Kopplungskonstanten [mT] von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**) in Abhängigkeit des Winkels zwischen dem Porphyrinring und der Nitrophenylgruppe (Fermi-Kontakt-Terme), geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
2	-0.0593	-0.0593	-0.0507	-0.0375	-0.0244	-0.0124	-0.0005	0.0136	0.0338	-0.2678
3	-0.2474	-0.2491	-0.2412	-0.2298	-0.2239	-0.2250	-0.2314	-0.2389	-0.2546	0.0657
7	-0.1798	-0.1847	-0.1839	-0.1743	-0.1654	-0.1606	-0.1585	-0.1606	-0.1628	0.0217
8	-0.0439	-0.0404	-0.0236	-0.0061	0.0057	0.0120	0.0148	0.0144	0.0105	-0.1533
12	0.1142	0.1132	0.1093	0.1034	0.0973	0.0919	0.0868	0.0866	0.0825	-0.2707
13	-0.2825	-0.2804	-0.2810	-0.2833	-0.2852	-0.2861	-0.2855	-0.2847	-0.2785	0.0571
17	-0.1104	-0.1081	-0.1072	-0.1093	-0.1134	-0.1188	-0.1254	-0.1346	-0.1451	0.0155
18	0.0553	0.0555	0.0553	0.0542	0.0520	0.0486	0.0440	0.0378	0.0297	-0.1563
21	-0.0062	-0.0053	-0.0022	-0.0011	-0.0029	-0.0070	-0.0137	-0.0234	-0.0356	-0.0528
23	-0.0545	-0.0533	-0.0504	-0.0477	-0.0461	-0.0455	-0.0458	-0.0478	-0.0518	-0.0502
5 ²	-0.0611	-0.0818	-0.0954	-0.0804	-0.0542	-0.0308	-0.0129	0.0011	0.0134	0.0585
5 ³	-0.0145	-0.0144	-0.0180	-0.0303	-0.0464	-0.0620	-0.0743	-0.0826	-0.0858	-0.2072
5 ⁵	-0.0206	-0.0214	-0.0246	-0.0337	-0.0450	-0.0561	-0.0665	-0.0758	-0.0852	-0.0547
5 ⁶	-0.0737	-0.0890	-0.0982	-0.0817	-0.0569	-0.0356	-0.0183	-0.0038	0.0116	0.0282
10 ²	0.0081	0.0081	0.0080	0.0077	0.0073	0.0070	0.0067	0.0065	0.0057	-0.0150
10 ³	-0.0152	-0.0150	-0.0148	-0.0145	-0.0144	-0.0142	-0.0142	-0.0144	-0.0140	0.0180
10 ⁴	0.0049	0.0049	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0049	0.0045	-0.0022
10 ⁵	-0.0152	-0.0150	-0.0147	-0.0142	-0.0140	-0.0139	-0.0137	-0.0139	-0.0134	0.0191
10 ⁶	0.0081	0.0080	0.0078	0.0075	0.0070	0.0067	0.0062	0.0061	0.0051	-0.0152
15 ²	-0.0182	-0.0180	-0.0179	-0.0177	-0.0175	-0.0174	-0.0172	-0.0172	-0.0166	0.0032
15 ³	0.0222	0.0220	0.0217	0.0214	0.0212	0.0211	0.0207	0.0207	0.0201	-0.0124
15 ⁴	-0.0038	-0.0038	-0.0038	-0.0038	-0.0038	-0.0038	-0.0037	-0.0037	-0.0030	0.0032
15 ⁵	0.0222	0.0220	0.0217	0.0215	0.0212	0.0211	0.0209	0.0207	0.0201	-0.0124
15 ⁶	-0.0182	-0.0180	-0.0179	-0.0177	-0.0175	-0.0174	-0.0172	-0.0172	-0.0166	0.0032
20 ²	0.0002	0.0002	0.0002	0.0005	0.0006	0.0011	0.0014	0.0019	0.0029	-0.0158
20 ³	-0.0064	-0.0061	-0.0059	-0.0062	-0.0067	-0.0075	-0.0085	-0.0096	-0.0108	0.0199
20 ⁴	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0021	0.0022	0.0024	0.0027	0.0030	-0.0035
20 ⁵	-0.0064	-0.0061	-0.0061	-0.0062	-0.0069	-0.0075	-0.0083	-0.0094	-0.0107	0.0190
20 ⁶	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0005	0.0008	0.0011	0.0021	-0.0158
N										
21	-0.0235	-0.0233	-0.0237	-0.0231	-0.0207	-0.0162	-0.0097	-0.0006	0.0101	0.0260
22	-0.0121	-0.0124	-0.0129	-0.0113	-0.0071	-0.0010	0.0068	0.0134	0.0221	0.0421
23	0.0233	0.0225	0.0201	0.0176	0.0159	0.0152	0.0153	0.0169	0.0203	0.0186
24	0.0805	0.0806	0.0797	0.0773	0.0737	0.0693	0.0638	0.0563	0.0477	0.0363
5 ⁴	0.0190	0.0214	0.0306	0.0431	0.0567	0.0704	0.0843	0.0975	0.1079	0.1413

Tabelle 17: Kopplungskonstanten [mT] von 5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**23**) in Abhängigkeit des Winkels zwischen dem Porphyrinring und der Nitrophenylgruppe (Spindichten), geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
2	-0.0171	-0.0175	-0.0097	0.0032	0.0164	0.0284	0.0408	0.0548	0.0750	-0.2736
3	-0.2324	-0.2206	-0.2148	-0.2143	-0.2183	-0.2254	-0.2351	-0.2453	-0.2611	0.1005
7	-0.1688	-0.1617	-0.1605	-0.1600	-0.1590	-0.1586	-0.1590	-0.1613	-0.1644	0.0473
8	-0.0124	-0.0086	0.0085	0.0258	0.0372	0.0432	0.0457	0.0459	0.0434	-0.1571
12	0.1520	0.1507	0.1463	0.1402	0.1339	0.1283	0.1229	0.1210	0.1172	-0.2749
13	-0.2910	-0.2888	-0.2885	-0.2894	-0.2903	-0.2904	-0.2894	-0.2884	-0.2844	0.0991
17	-0.1221	-0.1197	-0.1184	-0.1197	-0.1230	-0.1275	-0.1330	-0.1407	-0.1506	0.0468
18	0.0736	0.0732	0.0728	0.0719	0.0705	0.0684	0.0656	0.0615	0.0560	-0.1595
5 ²	-0.0851	-0.0781	-0.0690	-0.0542	-0.0364	-0.0181	-0.0007	0.0153	0.0289	0.0818
5 ³	0.0063	0.0001	-0.0131	-0.0307	-0.0494	-0.0666	-0.0810	-0.0920	-0.0977	-0.1956
5 ⁵	-0.0025	-0.0094	-0.0217	-0.0356	-0.0487	-0.0611	-0.0731	-0.0848	-0.0953	-0.0489
5 ⁶	-0.0862	-0.0788	-0.0688	-0.0545	-0.0383	-0.0214	-0.0043	0.0125	0.0285	0.0408
10 ²	0.0073	0.0074	0.0073	0.0071	0.0068	0.0065	0.0061	0.0060	0.0052	-0.0141
10 ³	-0.0095	-0.0093	-0.0091	-0.0090	-0.0091	-0.0092	-0.0095	-0.0099	-0.0099	0.0011
10 ⁴	0.0054	0.0053	0.0053	0.0052	0.0052	0.0052	0.0053	0.0054	0.0052	-0.0018
10 ⁵	-0.0095	-0.0092	-0.0090	-0.0089	-0.0089	-0.0090	-0.0092	-0.0095	-0.0096	0.0010
10 ⁶	0.0073	0.0072	0.0070	0.0066	0.0062	0.0058	0.0054	0.0051	0.0043	-0.0143
15 ²	-0.0170	-0.0169	-0.0167	-0.0165	-0.0164	-0.0162	-0.0160	-0.0159	-0.0155	0.0030
15 ³	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0022	0.0022	0.0021	0.0021	0.0017	-0.0093
15 ⁴	-0.0031	-0.0031	-0.0031	-0.0030	-0.0030	-0.0030	-0.0029	-0.0029	-0.0025	0.0045
15 ⁵	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0022	0.0022	0.0021	0.0021	0.0017	-0.0093
15 ⁶	-0.0170	-0.0168	-0.0167	-0.0165	-0.0163	-0.0162	-0.0160	-0.0159	-0.0155	0.0031
20 ²	0.0004	0.0003	0.0003	0.0005	0.0008	0.0011	0.0015	0.0020	0.0028	-0.0148
20 ³	-0.0070	-0.0068	-0.0067	-0.0068	-0.0070	-0.0073	-0.0077	-0.0082	-0.0088	0.0015
20 ⁴	0.0030	0.0029	0.0029	0.0029	0.0030	0.0032	0.0034	0.0037	0.0041	-0.0024
20 ⁵	-0.0070	-0.0068	-0.0066	-0.0066	-0.0068	-0.0070	-0.0074	-0.0078	-0.0084	0.0015
20 ⁶	0.0004	0.0002	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0009	0.0013	0.0020	-0.0145

Tabelle 18: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit AM1-Verfahren.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	-0.1555	-0.2115	-0.1053	-0.0234	-0.1418	-0.2475
3	-0.2271	-0.2502	-0.2919	-0.2343	-0.2739	-0.1215
7	-0.0563	0.0077	-0.0502	-0.0724	-0.0254	0.0498
8	0.0491	0.0340	0.0625	0.0410	0.0528	-0.0175
12	-0.0638	-0.1962	-0.0864	-0.0381	-0.1421	-0.2235
13	-0.2627	-0.2345	-0.2550	-0.2163	-0.2719	-0.1399
17	-0.0399	-0.0003	-0.0700	-0.1053	-0.0478	0.0308
18	0.0571	0.0298	0.0700	0.0399	0.0614	0.0081

Fortsetzung von Tabelle 18:

21	0.0182	0.0107	0.0037	-0.0053	0.0145	0.0241
23	0.0003	0.0124	0.0062	0.0003	0.0072	0.0094
5 ^{01a}	-	0.1791	0.1825	-	0.2399	0.0614
5 ^{01b}	-	0.2415	0.2619	-	0.3566	0.0935
5 ^{02a}	-	-	0.0882	-	-	0.0281
5 ^{02b}	-	-	0.0321	-	-	0.0517
5 ²	-0.0163	0.0056	0.0100	-0.0389	-0.0065	0.0081
5 ³	-0.0431	0.0027	-0.0458	-0.0022	-0.0054	-0.0359
5 ⁵	-0.0284	-0.0104	-0.0724	-0.0115	-0.0654	-0.0520
5 ⁶	-0.0271	0.0029	0.0180	-0.0309	0.0148	0.0124
10 ²	-0.0070	-0.0313	-0.0054	-0.0008	-0.0093	-0.0461
10 ³	0.0005	0.0134	0.0070	-0.0014	0.0108	0.0332
10 ⁴	-0.0038	-0.0226	-0.0105	0.0003	-0.0158	-0.0676
10 ⁵	0.0040	0.0155	0.0057	0.0002	0.0083	0.0309
10 ⁶	0.0005	-0.0183	-0.0158	0.0022	-0.0214	-0.0636
15 ^{01a}	-	-	-	-	0.2507	0.0723
15 ^{01b}	-	-	-	-	0.2916	0.1858
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.0359
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0396
15 ²	-0.0332	-0.0410	-0.0463	-0.0461	0.0121	0.0032
15 ³	0.0290	0.0346	0.0367	-0.0196	-0.0278	-0.0306
15 ⁴	-0.0402	-0.0553	-0.0576	-	-	-
15 ⁵	0.0266	0.0308	0.0337	-0.0303	0.0056	-0.0442
15 ⁶	-0.0426	-0.0534	-0.0542	-0.0365	0.0056	0.0065
20 ²	-0.0198	-0.0373	0.0014	0.0056	-0.0222	-0.0337
20 ³	0.0069	0.0159	0.0027	-0.0019	0.0057	0.0175
20 ⁴	-0.0140	-0.0252	-0.0065	0.0024	-0.0163	-0.0297
20 ⁵	0.0100	0.0152	-0.0003	-0.0037	0.0096	0.0204
20 ⁶	-0.0078	-0.0158	-0.0123	0.0014	-0.0070	-0.0214
N						
21	-0.0502	-0.0498	-0.0348	-0.0203	-0.0448	-0.0482
22	0.1035	0.2126	0.1685	0.0963	0.1896	0.1562
23	-0.0296	-0.0479	-0.0356	-0.0208	-0.0394	-0.0338
24	0.1883	0.1874	0.1497	0.0775	0.1844	0.1710
5 ⁴	0.0392	0.0049	0.0667	0.0220	0.034	0.0513
15 ⁴	-	-	-	0.0296	0.0100	0.0502

Tabelle 19: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit AM1-Verfahren.

H	tppnph (23)	tppnbn (17)	tppnpe (18)	dppnph (14)	dppnbn (15)	dppnpe (16)
2	0.1159	0.1590	0.0639	-0.0298	0.0885	0.2123
3	0.1952	0.2303	0.2645	0.2396	0.2488	0.0895
7	0.0667	0.0062	0.0604	0.0855	0.0433	-0.0472
8	-0.0617	-0.0390	-0.0685	-0.0634	-0.0587	0.0223
12	0.0194	0.1401	0.0448	-0.0040	0.0913	0.1921
13	0.2512	0.2119	0.2344	0.2141	0.2514	0.1107
17	0.0527	0.0174	0.0764	0.1210	0.0679	-0.0216
18	-0.0673	-0.0377	-0.0772	-0.0692	-0.0717	-0.0073
5 ⁰¹	-	-0.0281	-0.0312	-	-0.0432	-0.0073
5 ⁰²	-	-	0.0117	-	-	0.0031
5 ²	0.0118	-0.0024	-0.0198	0.0373	0.0043	-0.0156
5 ³	0.0456	0.0045	0.0401	0.0040	0.0032	0.0322
5 ⁵	0.0203	0.0154	0.0667	0.0193	0.0570	0.0485
5 ⁶	0.0275	-0.0044	-0.0303	0.0274	-0.0209	-0.0216
10 ²	0.0101	0.0325	0.0055	0.0054	0.0105	0.0500
10 ³	-0.0022	-0.0118	-0.0006	0.0008	-0.0030	-0.0253
10 ⁴	0.0058	0.0239	0.0117	0.0006	0.0172	0.0674
10 ⁵	0.0011	-0.0058	-0.0054	0.0025	-0.0079	-0.0321
10 ⁶	0.0009	0.0166	0.0190	-0.0018	0.0245	0.0644
15 ⁰¹	-	-	-	-	-0.0384	-0.0137
15 ⁰²	-	-	-	-	-	0.0056
15 ²	0.0347	0.0418	0.0467	0.0522	-0.0108	-0.0126
15 ³	-0.0152	-0.0206	-0.0234	0.0096	0.0265	0.0286
15 ⁴	0.0413	0.0556	0.0574	-	-	-
15 ⁵	-0.0186	-0.0256	-0.0265	0.0240	0.0031	0.0432
15 ⁶	0.0448	0.0554	0.0554	0.0431	-0.0018	-0.0179
20 ²	0.0250	0.0377	0.0023	-0.0045	0.0249	0.0350
20 ³	-0.0067	-0.0147	0.0027	0.0032	-0.0085	-0.0145
20 ⁴	0.0165	0.0288	0.0103	-0.0019	0.0176	0.0296
20 ⁵	-0.0015	-0.0066	-0.0030	0.0015	-0.0022	-0.0099
20 ⁶	0.0093	0.0185	0.0169	0.0021	0.0085	0.0220

9.4.1.2. Cobaltkomplexe

Tabelle 20: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	cotppnph (23a)	cotppnbn (17a)	cotppnpe (18a)	codppnph (14a)	codppnbn (15a)	codppnpe (16a)
2	-0.0801	-0.2024	-0.0774	-0.0041	0.1691	0.2536
3	0.0268	0.0287	-0.0694	-0.0223	-0.0164	0.2475
7	-0.1496	0.0332	-0.0471	-0.0292	-0.0097	0.2777
8	-0.1427	-0.1967	-0.0501	-0.0062	0.1746	0.3118
12	-0.0167	-0.1983	-0.0721	-0.0199	0.1692	-0.0016
13	-0.0400	0.0233	-0.0442	-0.0016	-0.0166	-0.0152
17	-0.1914	0.0292	-0.0515	-0.0029	-0.0096	0.0593
18	-0.2410	-0.1936	-0.0994	-0.0246	0.1745	0.3625
5 ^{01a}	-	0.1187	0.0809	-	-0.0656	0.0970
5 ^{01b}	-	0.1091	0.0394	-	-0.0774	0.1026
5 ^{02a}	-	-	0.1392	-	-	-0.0625
5 ^{02b}	-	-	0.1407	-	-	-0.0638
5 ²	0.0032	0.0306	0.0193	0.0893	-0.0260	0.2750
5 ³	-0.0753	-0.0876	-0.0290	-0.2397	0.0630	-0.0360
5 ⁵	-0.0753	-0.1965	-0.0373	-0.2397	0.1239	-0.0388
5 ⁶	0.0032	0.0541	0.0180	0.0893	-0.0384	0.3048
10 ²	-0.0067	-0.0183	-0.0188	-0.0013	0.0128	-0.0453
10 ³	-0.0038	0.0158	-0.0041	-0.0006	-0.0118	-0.0530
10 ⁴	0.0005	-0.0022	0.0029	0.0014	0.0013	-0.1458
10 ⁵	-0.0038	0.0158	-0.0040	-0.0006	-0.0118	-0.0274
10 ⁶	-0.0067	-0.0179	-0.0190	-0.0013	0.0128	-0.0692
15 ^{01a}	-	-	-	-	-0.0659	0.0440
15 ^{01b}	-	-	-	-	-0.0774	0.0410
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.0384
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0392
15 ²	-0.0102	0.0043	-0.5343	0.0258	-0.0266	0.0085
15 ³	-0.0043	-0.0131	0.1349	-0.1198	0.0640	0.1790
15 ⁴	0.0005	0.0033	-0.2455	-	-	-
15 ⁵	-0.0043	-0.0134	-0.4276	-0.1199	0.1236	0.1786
15 ⁶	-0.0102	0.0051	0.1802	0.0258	-0.0386	0.0085
20 ²	-0.0196	-0.0180	-0.2538	-0.0016	0.0128	-0.0517
20 ³	-0.0072	0.0158	-0.3723	-0.0002	-0.0118	-0.0195
20 ⁴	0.0032	-0.0022	0.0169	0.0011	0.0014	-0.1051
20 ⁵	-0.0073	0.0159	-0.2863	-0.0002	-0.0118	-0.0384
20 ⁶	-0.0196	-0.0185	-0.3898	-0.0016	0.0128	-0.0335

Fortsetzung von Tabelle 20:

N						
21	-0.1603	-0.2148	0.0605	-0.2234	0.8210	3.1063
22	-0.3495	-0.2094	0.0659	-0.2298	0.8245	3.6371
23	-0.1636	-0.2177	0.0390	-0.2248	0.8213	-0.0073
24	-0.3357	-0.2116	0.0372	-0.2248	0.8250	0.0223
5 ⁴	0.1758	0.2485	-0.0472	0.3706	-0.1652	-0.0387
15 ⁴	-	-	-	0.2309	-0.1647	0.2056

Tabelle 21: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	cotppnph (23a)	cotppnbn (17a)	cotppnpe (18a)	codppnph (14a)	codppnbn (15a)	codppnpe (16a)
2	0.0321	0.1866	0.0511	-0.0063	-0.1348	0.0296
3	-0.0527	-0.0639	0.0679	-0.0025	0.0686	0.0528
7	0.0147	-0.0668	0.1187	0.0005	0.0646	0.0624
8	0.0151	0.1828	0.0254	-0.0070	-0.1393	0.0409
12	-0.0184	0.1824	0.0978	0.0038	-0.1350	-0.0026
13	-0.0003	-0.0597	0.0586	-0.0130	0.0688	-0.0088
17	0.0075	-0.0637	0.0403	-0.0134	0.0645	0.0108
18	0.0447	0.1795	0.1149	0.0061	-0.1393	0.0102
5 ⁰¹	-	-0.0065	-0.0102	-	0.0018	0.0248
5 ⁰²	-	-	0.0071	-	-	-0.0609
5 ²	-0.0263	-0.0464	-0.0113	-0.1270	0.0334	-0.0139
5 ³	0.2755	0.0831	0.2046	0.0931	-0.0571	-0.0291
5 ⁵	0.2753	0.1841	0.1817	0.0931	-0.1183	-0.0283
5 ⁶	-0.0263	-0.0721	-0.0092	-0.1270	0.0475	-0.0139
10 ²	0.0016	0.0143	0.0086	0.0004	-0.0098	-0.0221
10 ³	0.0009	-0.0018	0.0041	0.0003	0.0011	-0.0135
10 ⁴	-0.0015	0.0027	-0.0026	-0.0006	-0.0018	0.0602
10 ⁵	0.0009	-0.0017	0.0040	0.0003	0.0011	-0.0337
10 ⁶	0.0016	0.0142	0.0087	0.0004	-0.0098	-0.0062
15 ⁰¹	-	-	-	-	0.0017	-0.0024
15 ⁰²	-	-	-	-	-	0.0046
15 ²	0.0029	-0.0020	0.2254	-0.0480	0.0337	0.0123
15 ³	0.0011	0.0105	-0.1928	0.2869	-0.0576	0.0997
15 ⁴	-0.0016	-0.0050	0.0512	-	-	-
15 ⁵	0.0011	0.0110	0.1743	0.2867	-0.1185	0.1001
15 ⁶	0.0029	-0.0032	-0.2031	-0.0480	0.0475	0.0123
20 ²	0.0065	0.0142	0.0263	0.0007	-0.0098	-0.0066
20 ³	0.0017	-0.0017	0.1224	0.0002	0.0011	-0.0244
20 ⁴	-0.0031	0.0027	-0.1015	-0.0004	-0.0018	0.0391
20 ⁵	0.0017	-0.0018	0.0633	0.0002	0.0011	-0.0094
20 ⁶	0.0065	0.0143	0.1076	0.0007	-0.0098	-0.0185

Tabelle 22: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit PM3tm-Verfahren.

H	cotppnph (23a)	cotppnbn (17a)	codppnbn (15a)	codppnpe (16a)
2	-0.0671	-0.0311	-0.0201	-0.0314
3	-0.0872	-0.0175	-0.0472	-0.0552
7	-0.1794	-0.1142	-0.0045	-0.0909
8	-0.1364	-0.1970	-0.0654	-0.0046
12	-0.1872	-0.0346	-0.0620	-0.0021
13	-0.0807	-0.0175	-0.0821	-0.0841
17	-0.1297	-0.1515	-0.0815	-0.1032
18	-0.0359	-0.1413	-0.0595	-0.0962
5 ^{01a}	-	0.1121	0.3992	-0.0029
5 ^{01b}	-	0.4625	0.1219	0.0408
5 ^{02a}	-	-	-	-0.0131
5 ^{02b}	-	-	-	0.0013
5 ²	0.0008	0.0431	-0.0799	-0.1013
5 ³	0.0051	-0.1270	-0.0177	-0.1525
5 ⁵	0.0035	-0.1828	-0.0872	-0.1239
5 ⁶	-0.0115	0.0545	0.0233	-0.1664
10 ²	-0.0199	-0.0155	-0.0062	0.0989
10 ³	0.0282	0.0064	0.0301	0.0164
10 ⁴	-0.0250	-0.0067	-0.0053	0.0183
10 ⁵	0.0346	0.0037	0.0223	0.0147
10 ⁶	-0.0278	-0.0057	-0.0041	0.0935
15 ^{01a}	-	-	0.2737	0.0646
15 ^{01b}	-	-	0.4971	0.0368
15 ^{02a}	-	-	-	0.1935
15 ^{02b}	-	-	-	0.0185
15 ²	-0.0609	-0.0026	0.0258	-0.1804
15 ³	0.0027	0.0040	-0.0364	-0.1683
15 ⁴	-0.0552	-0.0027	-	-
15 ⁵	0.0054	0.0043	-0.0418	-0.2249
15 ⁶	-0.0585	-0.0091	0.0581	-0.0987
20 ²	-0.0147	-0.0094	0.0083	-0.1944
20 ³	0.0097	0.0033	0.0010	0.0266
20 ⁴	-0.0123	-0.0038	-0.0723	-0.3396
20 ⁵	0.0100	0.0033	-0.0029	0.0273
20 ⁶	-0.0144	-0.0022	0.0137	-0.1946

Fortsetzung von Tabelle 22:

N				
21	0.2776	-0.2164	0.2623	-0.0825
22	0.4209	-0.3756	0.1484	-0.0382
23	0.2459	-0.1830	0.2302	-0.0312
24	0.6809	-0.3780	0.3066	-0.0708
5 ⁴	0.0133	0.2078	0.0637	0.0435
15 ⁴	-	-	0.0669	0.1116

Tabelle 23: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit PM3tm-Verfahren.

H	cotppnph (23a)	cotppnbn (17a)	codppnbn (15a)	codppnpe (16a)
2	0.0849	0.0054	0.1333	0.0241
3	0.1330	0.0226	0.1284	0.1031
7	0.3491	0.0947	0.1308	0.0523
8	0.1340	0.1635	0.1298	-0.0162
12	0.1499	0.0167	0.1755	-0.0082
13	0.0597	0.0040	0.1490	0.1222
17	0.1491	0.1192	0.2061	0.0800
18	0.0701	0.1048	0.1128	0.0031
5 ⁰¹	-	-0.0417	-0.0230	-0.0038
5 ⁰²	-	-	-	0.0001
5 ²	0.1282	-0.0622	-0.0044	0.0033
5 ³	0.0229	0.1150	-0.0437	0.0421
5 ⁵	0.0238	0.1707	-0.0049	0.0208
5 ⁶	0.1217	-0.0760	-0.0489	0.0331
10 ²	0.0308	0.0154	0.0291	-0.0135
10 ³	-0.0091	-0.0023	0.0004	0.0033
10 ⁴	0.0246	0.0061	0.0251	-0.0083
10 ⁵	-0.0112	0.0023	-0.0007	-0.0003
10 ⁶	0.0312	0.0038	0.0299	-0.0081
15 ⁰¹	-	-	-0.0011	0.0087
15 ⁰²	-	-	-	-0.0030
15 ²	0.0340	0.0024	-0.0095	0.0080
15 ³	-0.0155	0.0023	0.0605	0.1887
15 ⁴	0.0333	0.0031	-	-
15 ⁵	-0.0153	-0.0007	0.0294	0.2337
15 ⁶	0.0301	0.0113	0.0307	-0.0288
20 ²	0.0076	0.0117	-0.0087	0.0628
20 ³	-0.0003	-0.0014	0.0055	-0.1126
20 ⁴	0.0044	0.0039	0.0129	0.1655
20 ⁵	-0.0004	0.0016	0.0087	-0.1127
20 ⁶	0.0083	0.0023	-0.0103	0.0647

9.4.1.3. Zinkkomplexe

Tabelle 24: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	zntppnph (23b)	zntppnbn (17b)	zntppnpe (18b)	zndppnph (14b)	zndppnbn (15b)	zndppnpe (16b)
2	-0.1553	-0.1774	0.0105	-0.0640	-0.1343	0.0105
3	0.0392	0.0327	-0.1715	-0.0100	0.0203	-0.1022
7	0.0297	0.0246	-0.1646	-0.0100	0.0217	-0.1024
8	-0.1625	-0.1863	0.0182	-0.0640	-0.1313	0.0096
12	-0.1558	-0.1672	0.0233	-0.0665	-0.1313	0.0096
13	0.0378	0.0228	-0.1630	0.0029	0.0183	-0.1038
17	0.0285	0.0136	-0.1568	0.0029	0.0198	-0.1049
18	-0.1652	-0.1751	0.0301	-0.0667	-0.1298	0.0094
5 ^{01a}	-	0.1190	0.2059	-	0.0973	0.1319
5 ^{01b}	-	0.1361	0.2072	-	0.1016	0.1317
5 ^{02a}	-	-	0.1061	-	-	0.0839
5 ^{02b}	-	-	0.1089	-	-	0.0837
5 ²	0.0869	0.0459	0.0713	0.0842	0.0349	0.0545
5 ³	-0.2646	-0.1104	-0.1699	-0.1782	-0.0788	-0.1327
5 ⁵	-0.1582	-0.1976	-0.1697	-0.1770	-0.1458	-0.1325
5 ⁶	0.0743	0.0630	0.0713	0.0841	0.0464	0.0545
10 ²	-0.0150	-0.0164	0.0024	-0.0056	-0.0128	0.0019
10 ³	0.0167	0.0161	-0.0115	0.0018	0.0120	-0.0070
10 ⁴	-0.0021	-0.0021	0.0030	-0.0005	-0.0013	0.0016
10 ⁵	0.0161	0.0158	-0.0116	0.0018	0.0120	-0.0070
10 ⁶	-0.0150	-0.0156	0.0027	-0.0056	-0.0128	0.0019
15 ^{01a}	-	-	-	-	0.1043	0.1325
15 ^{01b}	-	-	-	-	0.1080	0.1324
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.0836
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0833
15 ²	0.0040	0.0008	-0.0158	0.0791	0.0423	0.0539
15 ³	-0.0120	-0.0121	0.0142	-0.1458	-0.0895	-0.1317
15 ⁴	0.0033	0.0027	-0.0016	-	-	-
15 ⁵	-0.0120	-0.0124	0.0140	-0.1447	-0.1531	-0.1317
15 ⁶	0.0040	0.0016	-0.0158	0.0791	0.0541	0.0539
20 ²	-0.0150	-0.0156	0.0038	-0.0056	-0.0128	0.0018
20 ³	0.0161	0.0156	-0.0126	0.0018	0.0120	-0.0062
20 ⁴	-0.0021	-0.0021	0.0032	-0.0005	-0.0013	0.0005
20 ⁵	0.0167	0.0161	-0.0107	0.0018	0.0120	-0.0062
20 ⁶	-0.0152	-0.0163	0.0018	-0.0056	-0.0128	0.0018

Fortsetzung von Tabelle 24:

N						
21	0.0409	0.0460	0.0374	0.0215	0.0298	0.0277
22	0.0306	0.0368	0.0457	0.0216	0.0323	0.0270
23	0.0376	0.0491	0.0389	0.0360	0.0314	0.0270
24	0.0270	0.0391	0.0464	0.0359	0.0331	0.0264
5 ⁴	0.3468	0.2599	0.2648	0.2923	0.1909	0.2155
15 ⁴	-	-	-	0.1999	0.1973	0.2128

Tabelle 25: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	zntppnph (23b)	zntppnbn (17b)	zntppnpe (18b)	zndppnph (14b)	zndppnbn (15b)	zndppnpe (16b)
2	0.1802	0.1810	-0.0388	0.0290	0.1376	-0.0290
3	-0.0474	-0.0619	0.1747	-0.0273	-0.0429	0.1072
7	-0.0399	-0.0564	0.1706	-0.0273	-0.0441	0.1074
8	0.1859	0.1874	-0.0439	0.0290	0.1357	-0.0285
12	0.1827	0.1730	-0.0528	0.0318	0.1358	-0.0288
13	-0.0489	-0.0541	0.1634	-0.0319	-0.0417	0.1078
17	-0.0411	-0.0474	0.1595	-0.0319	-0.0427	0.1083
18	0.1903	0.1785	-0.0571	0.0318	0.1347	-0.0286
5 ⁰¹	-	-0.0079	-0.0379	-	-0.0050	-0.0230
5 ⁰²	-	-	0.0013	-	-	-0.0017
5 ²	-0.1232	-0.0561	-0.0834	-0.0994	-0.0414	-0.0655
5 ³	0.2074	0.0955	0.1544	0.0698	0.0697	0.1225
5 ⁵	0.0796	0.1895	0.1544	0.0691	0.1394	0.1223
5 ⁶	-0.0867	-0.0779	-0.0834	-0.0991	-0.0573	-0.0654
10 ²	0.0134	0.0133	-0.0016	0.0029	0.0103	-0.0014
10 ³	-0.0012	-0.0016	0.0094	-0.0006	-0.0009	0.0056
10 ⁴	0.0026	0.0026	-0.0042	0.0001	0.0017	-0.0025
10 ⁵	-0.0013	-0.0014	0.0094	-0.0006	-0.0009	0.0056
10 ⁶	0.0132	0.0129	-0.0016	0.0029	0.0103	-0.0014
15 ⁰¹	-	-	-	-	-0.0062	-0.0232
15 ⁰²	-	-	-	-	-	-0.0017
15 ²	-0.0009	-0.0005	0.0123	-0.0714	-0.0461	-0.0652
15 ³	0.0112	0.0096	-0.0013	0.3089	0.0749	0.1208
15 ⁴	-0.0045	-0.0043	0.0021	-	-	-
15 ⁵	0.0112	0.0101	-0.0013	0.3059	0.1436	0.1207
15 ⁶	-0.0010	-0.0015	0.0123	-0.0708	-0.0618	-0.0651
20 ²	0.0133	0.0129	-0.0019	0.0029	0.0102	-0.0011
20 ³	-0.0013	-0.0014	0.0097	-0.0006	-0.0009	0.0052
20 ⁴	0.0027	0.0025	-0.0043	0.0001	0.0016	-0.0020
20 ⁵	-0.0013	-0.0016	0.0093	-0.0006	-0.0009	0.0052
20 ⁶	0.0135	0.0133	-0.0014	0.0029	0.0102	-0.0011

Tabelle 26: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit AM1-Verfahren.

H	zntppnph (23b)	zntppnbn (17b)	zntppnpe (18b)	zndppnph (14b)	zndppnbn (15b)	zndppnpe (16b)
2	0.0260	0.0144	-0.2646	0.0236	-0.1638	-0.0257
3	-0.1962	0.0037	-0.1024	-0.1365	-0.1455	-0.1563
7	-0.1947	-0.1437	0.0450	-0.1329	0.0305	-0.1175
8	0.0254	-0.1900	-0.0442	0.0260	-0.0187	0.0421
12	0.0619	0.0104	-0.1962	0.0191	-0.1947	-0.0263
13	-0.2145	-0.0003	-0.1113	-0.1613	-0.1475	-0.1380
17	-0.2163	-0.1652	0.0774	-0.1597	-0.0077	-0.0930
18	0.0641	-0.1420	-0.0896	0.0225	0.0112	0.0321
5 ^{01a}	-	0.1357	0.0593	-	0.0743	0.1927
5 ^{01b}	-	0.4970	0.0761	-	0.3318	0.1531
5 ^{02a}	-	-	0.0916	-	-	0.1305
5 ^{02b}	-	-	0.0566	-	-	0.0147
5 ²	-0.0239	0.0166	0.0281	0.0174	0.0102	0.0195
5 ³	-0.0590	-0.0872	-0.0864	-0.0952	-0.0365	-0.0582
5 ⁵	-0.0593	-0.1439	-0.1080	-0.0943	-0.0791	-0.0863
5 ⁶	-0.0238	0.0282	0.0319	0.0169	0.0185	0.0255
10 ²	0.0091	-0.0199	-0.0362	0.0056	-0.0321	0.0024
10 ³	-0.0093	0.0078	0.0190	-0.0054	0.0148	-0.0059
10 ⁴	0.0102	-0.0152	-0.0333	0.0051	-0.0270	0.0048
10 ⁵	-0.0086	0.0053	0.0196	-0.0053	0.0161	-0.0054
10 ⁶	0.0120	-0.0035	-0.0236	0.0061	-0.0187	0.0065
15 ^{01a}	-	-	-	-	0.1069	0.1801
15 ^{01b}	-	-	-	-	0.3807	0.1439
15 ^{02a}	-	-	-	-	-	0.1702
15 ^{02b}	-	-	-	-	-	0.0582
15 ²	-0.0612	-0.0139	-0.0118	-0.0242	0.0094	0.0584
15 ³	0.0391	0.0123	0.0002	-0.0362	-0.0346	-0.1298
15 ⁴	-0.0670	-0.0206	-0.0051	-	-	-
15 ⁵	0.0391	0.0123	0.0006	-0.0359	-0.0839	-0.1531
15 ⁶	-0.0612	-0.0271	0.0029	-0.0244	0.0163	0.0620
20 ²	0.0093	-0.0222	-0.0455	0.0069	-0.0108	0.0006
20 ³	-0.0094	0.0094	0.0255	-0.0064	0.0126	-0.0046
20 ⁴	0.0104	-0.0164	-0.0400	0.0059	-0.0195	0.0030
20 ⁵	-0.0088	0.0094	0.0260	-0.0062	0.0096	-0.0045
20 ⁶	0.0123	-0.0100	-0.0329	0.0070	-0.0217	0.0051

Fortsetzung von Tabelle 26:

N						
21	0.0111	0.1736	-0.0418	0.0295	-0.0584	0.0151
22	0.0124	-0.0570	0.1597	0.0360	0.1882	0.0807
23	0.0701	0.1799	-0.0664	0.0245	-0.0457	0.0088
24	0.0697	-0.0566	0.1953	0.0262	0.1657	0.0816
5 ⁴	0.1010	0.1693	0.1685	0.1227	0.1049	0.1324
15 ⁴	-	-	-	0.0873	0.1048	0.1735

Tabelle 27: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit AM1-Verfahren.

H	zntppnph (23b)	zntppnbn (17b)	zntppnpe (18b)	zndppnph (14b)	zndppnbn (15b)	zndppnpe (16b)
2	-0.0622	-0.0214	0.2282	-0.0522	0.1289	-0.0042
3	0.1916	0.0151	0.0848	0.1383	0.1295	0.1566
7	0.1908	0.1195	-0.0323	0.1365	-0.0246	0.1251
8	-0.0616	0.1585	0.0218	-0.0529	0.0110	-0.0648
12	-0.1036	-0.0106	0.1513	-0.0535	0.1597	-0.0012
13	0.2201	-0.0010	0.0908	0.1642	0.1279	0.1384
17	0.2211	0.1331	-0.0812	0.1637	0.0235	0.1020
18	-0.1048	0.1034	0.0781	-0.0561	-0.0281	-0.0528
5 ⁰¹	-	-0.0440	-0.0034	-	-0.0278	-0.0278
5 ⁰²	-	-	-0.0041	-	-	0.0051
5 ²	0.0229	-0.0378	-0.0377	-0.0222	-0.0111	-0.0257
5 ³	0.0506	0.0823	0.0734	0.0845	0.0278	0.0513
5 ⁵	0.0507	0.1433	0.0989	0.0838	0.0745	0.0802
5 ⁶	0.0228	-0.0549	-0.0473	-0.0218	-0.0266	-0.0377
10 ²	-0.0038	0.0219	0.0348	-0.0029	0.0326	0.0006
10 ³	0.0070	-0.0062	-0.0161	0.0044	-0.0129	0.0043
10 ⁴	-0.0094	0.0145	0.0289	-0.0053	0.0258	-0.0044
10 ⁵	0.0078	0.0000	-0.0106	0.0046	-0.0077	0.0058
10 ⁶	-0.0075	0.0069	0.0198	-0.0035	0.0191	-0.0036
15 ⁰¹	-	-	-	-	-0.0336	-0.0193
15 ⁰²	-	-	-	-	-	-0.0054
15 ²	0.0608	0.0133	0.0178	0.0167	-0.0116	-0.0642
15 ³	-0.0289	-0.0045	-0.0019	0.0372	0.0243	0.1093
15 ⁴	0.0678	0.0206	0.0079	-	-	-
15 ⁵	-0.0289	-0.0102	0.0042	0.0368	0.0738	0.1343
15 ⁶	0.0608	0.0280	0.0002	0.0170	-0.0285	-0.0730
20 ²	-0.0039	0.0236	0.0434	-0.0037	0.0104	0.0021
20 ³	0.0070	-0.0082	-0.0194	0.0050	-0.0043	0.0033
20 ⁴	-0.0095	0.0157	0.0375	-0.0059	0.0164	-0.0031
20 ⁵	0.0079	-0.0032	-0.0142	0.0051	-0.0088	0.0052
20 ⁶	-0.0077	0.0093	0.0294	-0.0040	0.0235	-0.0027

9.4.2. Tetraphenylporphyrine und chinonsubstituierte Derivate

Tabelle 28: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tetpp (19)	zntetpp (19b)	tpppi (22)	cotppi (22a)	zntppi (22b)
2	-0.2608	0.0593	-0.1301	-0.0150	-0.0246
3	-0.2611	-0.2502	-0.0322	-0.0110	-0.0013
7	0.0284	-0.2849	0.0070	-0.0145	-0.0013
8	0.0287	0.0167	-0.0049	-0.0072	-0.0246
12	-0.2608	0.0593	-0.0624	-0.0182	-0.0273
13	-0.2611	-0.2502	-0.0928	-0.0070	0.0022
17	0.0284	-0.2849	0.0212	0.0011	0.0024
18	0.0287	0.0167	0.0026	-0.0153	-0.0273
21	0.0193	-	0.0016	-	-
23	0.0193	-	0.0081	-	-
5 ²	-0.0142	-0.0244	-	-	-
5 ³	0.0097	0.0203	-0.1520	-0.1903	-0.1783
5 ⁴	-0.0019	-0.0019	-0.1620	-0.2523	-0.2233
5 ⁵	0.0097	0.0203	-	-	-
5 ⁶	-0.0142	-0.0244	-0.2665	-0.3464	-0.2919
10 ²	-0.0142	0.0033	-0.0013	-0.0005	-0.0016
10 ³	0.0097	-0.0211	0.0013	0.0019	0.0027
10 ⁴	-0.0019	0.0054	0.0013	0.0000	0.0000
10 ⁵	0.0097	-0.0211	0.0006	0.0018	0.0024
10 ⁶	-0.0142	0.0033	-0.0003	-0.0005	-0.0014
15 ²	-0.0142	-0.0244	-0.0048	-0.0014	0.0016
15 ³	0.0097	0.0203	0.0067	-0.0014	0.0018
15 ⁴	-0.0019	-0.0019	-0.0086	-0.0030	-0.0035
15 ⁵	0.0097	0.0203	0.0065	-0.0014	0.0016
15 ⁶	-0.0142	-0.0244	-0.0051	-0.0016	0.0016
20 ²	-0.0142	0.0033	-0.0065	-0.0005	-0.0014
20 ³	0.0097	-0.0211	0.0065	0.0019	0.0024
20 ⁴	-0.0019	0.0054	-0.0016	0.0000	0.0000
20 ⁵	0.0097	-0.0211	0.0065	0.0022	0.0027
20 ⁶	-0.0142	0.0033	-0.0070	-0.0006	-0.0016
N					
21	-0.0509	0.0888	-0.0072	-0.2430	0.0135
22	0.1598	0.0419	0.0368	-0.2417	0.0136
23	-0.0509	0.0888	-0.0182	-0.2348	0.0063
24	0.1598	0.0419	0.0595	-0.2327	0.0063

Tabelle 29: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, geometrieoptimiert mit MMFF-Methode.

H	tetpp (19)	zntetpp (19b)	tppch (22)	cotppchi (22a)	zntppchi (22b)
2	0.2166	-0.0956	0.1152	0.0162	0.0311
3	0.2171	0.2570	0.0164	-0.0073	-0.0103
7	-0.0191	0.2793	-0.0061	-0.0052	-0.0103
8	-0.0194	-0.0672	0.0045	0.0128	0.0310
12	0.2166	-0.0956	0.0574	0.0184	0.0332
13	0.2171	0.2570	0.0702	-0.0027	-0.0076
17	-0.0191	0.2793	-0.0202	-0.0054	-0.0076
18	-0.0194	-0.0672	0.0041	0.0183	0.0332
5 ²	0.0125	0.0191	-	-	-
5 ³	0.0038	-0.0013	0.1212	0.1195	0.1316
5 ⁴	0.0002	0.0029	0.1302	0.1949	0.1857
5 ⁵	0.0038	-0.0013	-	-	-
5 ⁶	0.0125	0.0191	0.2455	0.3069	0.2668
10 ²	0.0124	-0.0015	0.0022	0.0011	0.0020
10 ³	0.0038	0.0173	0.0019	0.0002	0.0002
10 ⁴	0.0002	-0.0078	-0.0011	0.0001	0.0001
10 ⁵	0.0038	0.0173	0.0024	0.0001	0.0002
10 ⁶	0.0124	-0.0015	0.0010	0.0012	0.0018
15 ²	0.0125	0.0191	0.0041	0.0006	0.0001
15 ³	0.0038	-0.0013	-0.0007	0.0011	0.0008
15 ⁴	0.0002	0.0029	0.0028	0.0004	0.0009
15 ⁵	0.0038	-0.0013	-0.0010	0.0010	0.0007
15 ⁶	0.0125	0.0191	0.0047	0.0008	0.0002
20 ²	0.0124	-0.0015	0.0056	0.0013	0.0018
20 ³	0.0038	0.0173	0.0001	0.0000	0.0002
20 ⁴	0.0002	-0.0078	0.0009	0.0002	0.0001
20 ⁵	0.0038	0.0173	-0.0002	0.0000	0.0002
20 ⁶	0.0124	-0.0015	0.0062	0.0012	0.0020

Tabelle 30: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Fermi-Kontakt-Termen, semi-empirisch geometrieoptimiert.

H	tetpp (19)	zntetpp (19b)	tppch (22)	cotppchi (22a)	zntppchi (22b)
2	-0.1509	-0.2203	-0.0656	-0.0957	0.0214
3	-0.2801	-0.2329	0.0105	-0.0928	-0.0691
7	-0.0026	-0.0239	-0.0402	-0.1219	-0.0531
8	0.0303	0.0274	0.0077	-0.1644	-0.0136
12	-0.1785	-0.2113	0.0530	-0.0191	0.0199
13	-0.2585	-0.2094	-0.1049	-0.0979	-0.0332
17	-0.0408	-0.0085	0.0019	-0.1265	-0.0796
18	0.0402	0.0069	0.0121	-0.0788	0.0183

Fortsetzung von Tabelle 30:

21	0.0222	-	0.0067	-	-
23	0.0150	-	0.0010	-	-
5 ²	-0.0241	-0.0400	-	-	-
5 ³	0.0238	0.0383	-0.1585	0.0177	-0.1858
5 ⁴	-0.0375	-0.0549	-0.1174	0.0463	-0.1169
5 ⁵	0.0196	0.0388	-	-	-
5 ⁶	-0.0367	-0.0571	-0.4434	0.0128	-0.4954
10 ²	-0.0241	-0.0290	0.0169	-0.0821	-0.0029
10 ³	0.0116	0.0096	-0.0116	-0.0844	0.0040
10 ⁴	-0.0250	-0.0204	0.0140	0.0145	-0.0043
10 ⁵	0.0152	0.0093	-0.0115	-0.0327	0.0030
10 ⁶	-0.0132	-0.0093	0.0166	-0.1244	-0.0053
15 ²	-0.0373	-0.0325	-0.0190	-0.1209	-0.0118
15 ³	0.0303	0.0120	0.0153	-0.0083	0.0091
15 ⁴	-0.0530	-0.0260	-0.0231	-0.2072	-0.0131
15 ⁵	0.0258	0.0150	0.0140	-0.0188	0.0078
15 ⁶	-0.0482	-0.0183	-0.0223	-0.0938	-0.0137
20 ²	-0.0144	-0.0193	-0.0159	-0.0021	0.0056
20 ³	0.0037	0.0183	0.0089	0.0089	-0.0038
20 ⁴	-0.0225	-0.0349	-0.0136	-0.0021	0.0048
20 ⁵	0.0086	0.0180	0.0110	0.0008	-0.0038
20 ⁶	-0.0037	-0.0378	-0.0126	-0.0008	0.0053
N					
21	-0.0585	-0.0803	-0.0127	0.3734	-0.0177
22	0.1840	0.2464	-0.0345	0.5414	-0.0141
23	-0.0501	-0.0722	-0.0065	0.2388	0.0497
24	0.1567	0.2130	0.0729	0.1725	0.0026

Tabelle 31: Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen berechnet nach den von Gaussian kalkulierten Spindichten, semi-empirisch geometrieoptimiert.

H	tetpp (19)	zntetpp (19b)	tppchi (22)	cotppchi (22a)	zntppchi (22b)
2	0.1009	0.1803	0.0436	0.1331	-0.0349
3	0.2550	0.1818	-0.0065	0.1154	0.0681
7	0.0088	0.0151	0.0371	0.1459	0.0549
8	-0.0375	-0.0312	-0.0205	0.1618	0.0001
12	0.1302	0.1856	-0.0548	0.0772	-0.0293
13	0.2332	0.1554	0.0996	0.1400	0.0399
17	0.0451	-0.0137	0.0090	0.1791	0.0828
18	-0.0584	0.0041	-0.0167	0.1240	-0.0323

Fortsetzung von Tabelle 31:

5^2	0.0263	0.0303	-	-	-
5^3	-0.0098	-0.0184	0.1248	0.0105	0.1381
5^4	0.0388	0.0432	0.0781	-0.0085	0.0834
5^5	-0.0160	-0.0269	-	-	-
5^6	0.0428	0.0515	0.4628	0.0386	0.4899
10^2	0.0300	0.0352	-0.0131	0.0234	0.0019
10^3	-0.0103	-0.0096	0.0087	0.0213	-0.0014
10^4	0.0242	0.0233	-0.0120	-0.0183	0.0030
10^5	-0.0042	-0.0002	0.0083	0.0020	-0.0023
10^6	0.0137	0.0108	-0.0123	0.0398	0.0057
15^2	0.0415	0.0354	0.0182	0.0686	0.0121
15^3	-0.0177	-0.0129	-0.0104	-0.0517	-0.0050
15^4	0.0569	0.0254	0.0212	0.1456	0.0135
15^5	-0.0226	-0.0050	-0.0112	-0.0340	-0.0056
15^6	0.0543	0.0147	0.0207	0.0490	0.0143
20^2	0.0224	0.0220	0.0138	0.0166	-0.0035
20^3	-0.0063	-0.0074	-0.0077	0.0059	0.0027
20^4	0.0189	0.0370	0.0116	0.0103	-0.0044
20^5	-0.0005	-0.0162	-0.0067	0.0062	0.0027
20^6	0.0062	0.0429	0.0101	0.0159	-0.0041

Nicht vorhandene Datensätze sind auf Fehlermeldungen des Gaussian Programmes zurückzuführen.

Danksagung

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß möchte ich mich herzlich für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Barbara Schuler für die Durchsicht des Manuskriptes und Norbert Schuler für die Erstellung kleiner Java- und Perl-Utilities, die die Auswertung der Datenflut sehr erleichtert haben.

Weiterhin danke ich folgenden Damen und Herren für die hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit:

Herrn Dr. V. Sinnwell, Frau E. Juhas, Frau S. Weidner und Frau I. Schult für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Herrn M. Didschun und Herrn M. Krasmann für ihre präparative Unterstützung.

Herrn M. Preuße für die Anfertigung von Massenspektren und Frau A. Meiners für die Aufnahme der FAB-Spektren.

Frau B. Alpers für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Publikationen

Poster:

„Intramolecular Electron Transfer in Radical Anions of Esters“

A. Sawluk, M. Schuler, J. Voss

Electron Spin Resonance in Electron Transfer and Organic Solids

Dresden, 22.11. - 25.11.1995

„Vergleichende Betrachtung zur quantentheoretischen Berechnung von HFS-Kopplungskonstanten in EPR-Spektren“

T. Behrens, S. Bruns, M. Schuler, J. Voss

Norddeutsches NMR / ESR Meeting 1998

Hamburg, 10.03.1998

Lebenslauf

Name: Mario Schuler
Geburtsdatum / -ort: 18.07.1970 / Hamburg
Familienstand: verheiratet

Schulische Ausbildung:

1976 - 1980: Wiesenschule, Buchholz
1980 - 1982: Orientierungsstufe I Buchholz
1982 - 1989: Albert-Einstein-Gymnasium, Buchholz
27.05.1989: Abitur

Oktober 1989-September 1990: Grundwehrdienst bei der Marine

Universitäre Ausbildung:

WS 1990: Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
03.12.1992: Diplomvorprüfung Chemie
19.04.1993: Diplomvorprüfung Betriebswirtschaftslehre
03.10.1993 - 14.03.1994: Auslandsstudium im Rahmen des ERASMUS-Programmes in Southampton / Großbritannien
15.02.1995: Diplomhauptprüfung Chemie
Februar 1995 - Oktober 1995: Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. J. Voß mit dem Thema „Synthese und EPR-spektroskopische Untersuchungen von *meso*-arylsubstituierten Porphyrinen“
11.10.1995: Zuerkennung des Diploms
Oktober 1995 - Oktober 1998: Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß
April 1996 - März 1998: Graduiertenförderung der Freien und Hansestadt Hamburg
Mai - September 1998: Stipendiat der Werner-Ranz-Stiftung

Berufliches:

März 1995 - November 1995: Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg
WS 1995/96 - SS 1998: Lehrbeauftragter im organisch-chemischen Praktikum für Mediziner
Februar -März 1996: Lehrbeauftragter im organisch-chemischen Nebenfach-praktikum