

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 Phenildipyrrolylmethan (**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.

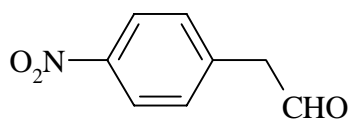
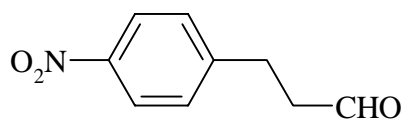
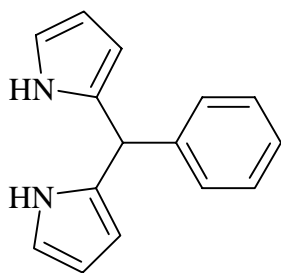
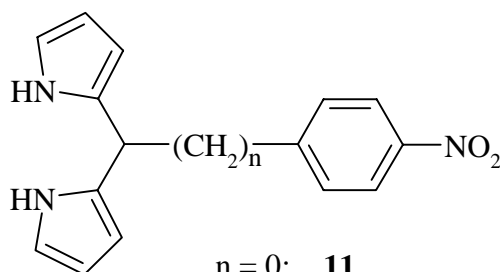
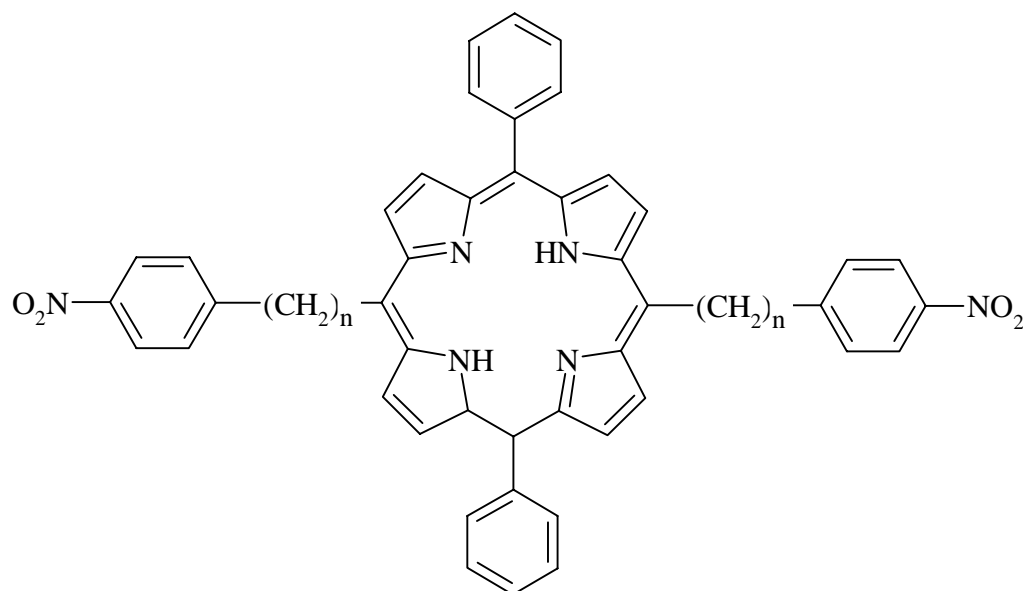
Bei den Semichinonderivaten **22**, **22a**, **22b** und **22c** ergab sich ein EPR-Spektrum, dessen Kopplungskonstanten den Wasserstoffatomen des Chinonsubstituenten zugeordnet werden müssen.

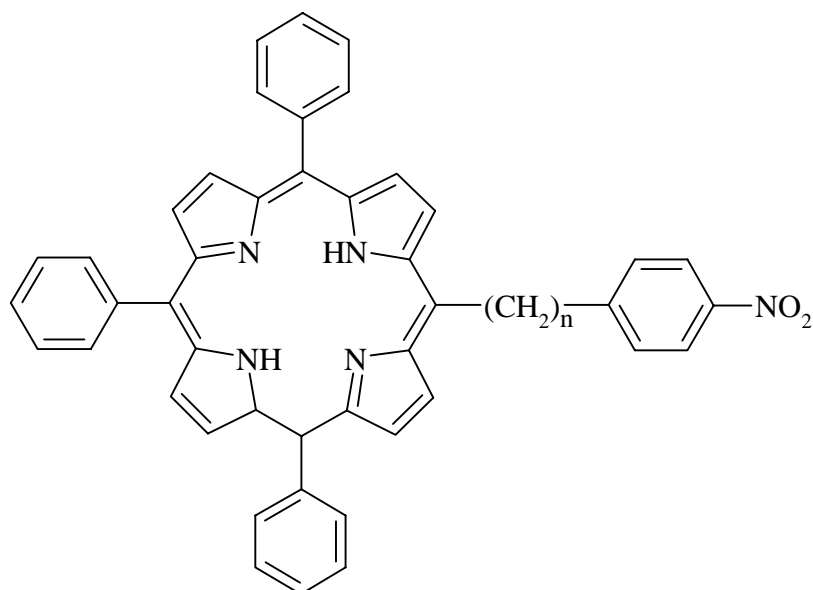
Die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP / 6-31G*) durchgeführten quantenchemischen Berechnungen weisen bei den Nitroporphyrinen eine deutliche Diskrepanz zu den experimentellen Daten auf. Kopplungen des Nitrosubstituenten werden im allgemeinen zu klein berechnet, während die Kopplungen des Porphyrinringes 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:

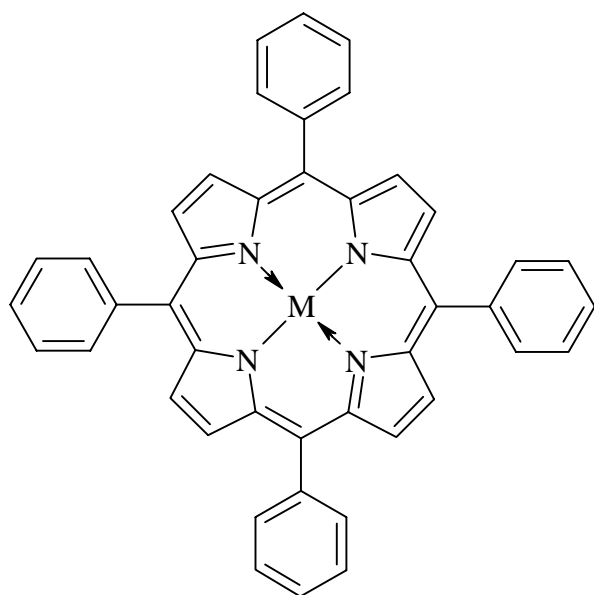
**3****7****10**n = 0: **11**n = 1: **12**n = 2: **13**n = 0: M = 2H **14**M = Zn **14a**M = Co **14b**n = 1: M = 2H **15**M = Zn **15a**M = Co **15b**n = 2: M = 2H **16**M = Zn **16a**M = Co **16b**



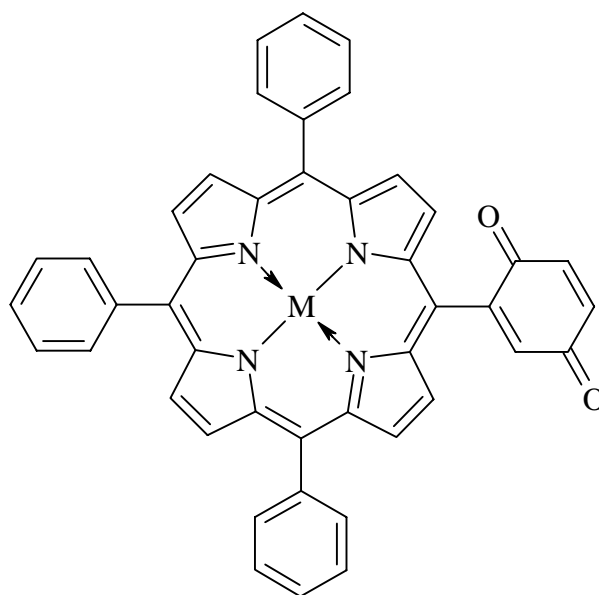
n = 0: M = 2H **23**
 M = Zn **23a**
 M = Co **23b**

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**