

trans-AB₂C-Porphyrine

Synthese in Lösung und an der Festphase, Verkettung und
photophysikalische Eigenschaften

Gutachter:

Prof. Dr. Katja Heinze

Prof. Dr. Gerald Linti

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom–Chemikerin Anja Reinhart
aus Friedelsheim
– 2008 –

Tag der mündlichen Prüfung:
06. Februar 2009

Kurzzusammenfassung

Artifizielle molekulare Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Systeme sind Schlüsselverbindungen für die Aufklärung mechanistischer Details von photoinduzierten Elektronentransfer-Prozessen (PET-Prozessen) in der Chemie und in der Biologie. Sie stellen die Grundlage für die Entwicklung künftiger artifizieller Photosysteme dar und sie könnten zudem in molekularen optoelektronischen Bauteilen oder Sensoren Anwendung finden.

In dieser Arbeit wird über die gezielte Synthese von *trans*-AB₂C-substituierten *meso*-Tetraarylporphyrinen berichtet. Diese sollen gezielt an der A- oder C-Seite mit dem Elektronendonator Ferrocen verknüpft werden. Die Tetraarylporphyrin-Synthese wurde für die Kombination A = C₆H₄-NO₂, B = C₆H₅ und C = C₆H₄COOMe unter Verwendung der entsprechend substituierten Dipyrrromethane (A = C₆H₄-NO₂, C = C₆H₄COOMe) optimiert.

Die Vorläufer-Dipyrrromethane selbst zeigen im Festkörper interessante supramolekulare Struktur motive. Zudem wurden die Dipyrrromethane zu heteroleptischen Dipyrrromethen-acetylacetonato-Kupfer(II)-Komplexen umgesetzt, welche ebenfalls im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen zeigen, was beispielsweise die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen bestimmt.

Als Schlüsselschritt für die gezielte Tetraarylporphyrin-Synthese erwies sich die doppelte Vielsmeier-Acylierung des Nitro-substituierten Dipyrrromethan-Derivats (A = C₆H₄-NO₂) als am effektivsten. Dieses diacylierte Dipyrrromethan-Derivat wird in situ mit Natriumborohydrid zum Diol reduziert, mit dem zweiten Dipyrrromethan-Baustein (C = C₆H₄COOMe) zum Porphyrinogen zyklisiert und mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zum *trans*-AB₂C-substituierten Porphyrin mit A = C₆H₄-NO₂ und C = C₆H₄COOMe oxidiert. Die Nitrogruppe dieses Porphyrins lässt sich durch Zinn(II)chlorid zum Amin reduzieren und der Ester dieses Porphyrins lässt sich alkalisch zur Carbonsäure verseifen, wobei die Reihenfolge dieser Reaktionsschritte frei wählbar ist, so dass diese Reaktionen die *trans*-AB₂C-substituierten *meso*-Porphyrine mit A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOMe, A = C₆H₄-NO₂ / C = C₆H₄COOH und A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOH in guten Ausbeuten liefern. Die Metallierung dieser Porphyrine mit Zink(II)- und Kupfer(II)-Ionen gelingt ebenfalls in guten Ausbeuten.

Die photophysikalischen Eigenschaften der freien Porphyrinbasen und der (Porphyrinato)zink(II)-Komplexe wurden durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt – die ausgeprägte elektronische Asymmetrie der Donor-/Akzeptor-substituierten „Porphyrin-Aminosäure“ ($A = C_6H_4-NH_2 / C = C_6H_4COOH$) und ihres Zink(II)-Komplexes wurden mit DFT-Methoden untermauert. Die (Porphyrinato)-Kupfer(II)-Komplexe wurden ESR-spektroskopisch untersucht – die elektronische Asymmetrie dieser Komplexe wird in den rhombischen ESR-Spektren in gefrorener Lösung offenbart.

An den funktionellen Gruppen $A = C_6H_4-NH_2$ bzw. $C = C_6H_4COOH$ der Porphyrinbasen lassen sich gezielt Ferrocen-Bausteine (Ferrocencarbonsäure oder Aminoferrocen) über Amidbindungen anknüpfen, wobei eine Aktivierung der Carbonsäure mit Hydroxybenzotriazol oder über Säurechloride möglich ist. So wurden Ferrocen-Porphyrin-Dyaden mit folgendem Substitutionsmuster erhalten: $A = C_6H_4-NH-CO-Fc / C = C_6H_4COOMe$, $A = C_6H_4-NO_2 / C = C_6H_4CO-NH-Fc$, $A = C_6H_4-NHFmoc / C = C_6H_4CO-NH-Fc$ und $A = C_6H_4-NH_2 / C = C_6H_4CO-NH-Fc$. In diesen Dyaden ist die Fluoreszenz des Porphyrin-Chromophors teilweise gelöscht, was auf intramolekulare photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse vom Ferrocen-Donor zum angeregten Porphyrin zurückgeführt werden kann. Die Effizienz des PET in diesen Amid-verknüpften Dyaden ist abhängig vom Redoxpotential des angeknüpften Ferrocen/Ferriciniumpaares und der Umgebung (Lösungsmittel).

Abstract

Artificial molecular electron donor / electron acceptor systems are key compounds for the elucidation of mechanistic details of photoinduced electron transfer processes (PET processes) in chemistry and biology. They are fundamental for the design of future artificial photosystems and they might find application in molecular optoelectronic devices or sensors.

In this thesis the selective synthesis of *trans*-AB₂C-substituted *meso*-tetraaryl porphyrins are reported. These porphyrins should be selectively functionalized with the electron donor ferrocene either at the A-site or the C-site.

The *meso*-tetraaryl porphyrin synthesis has been optimized for the combination A = C₆H₄-NO₂, B = C₆H₅ and C = C₆H₄COOMe using the respective substituted dipyrromethanes (A = C₆H₄-NO₂, C = C₆H₄COOMe). The precursor dipyrromethanes themselves form interesting supramolecular motifs in the solid state. Additionally the dipyrromethanes have been converted into heteroleptic dipyrromethene acetylacetonato copper(II) complexes which also feature intermolecular interactions in the solid state determining for example the magnetic properties of the compounds.

In the porphyrin synthesis a double Vielsmeyer acylation of the nitro dipyrromethane derivative has been proven pivotal. The diacylated product is reduced in situ by sodium tetrahydridoborate to the corresponding dicarbinol, condensed with the second dipyrromethane derivative (C = C₆H₄COOMe) to the porphyrinogen and oxidized with dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone to give the *trans*-AB₂C-substituted porphyrin with A = C₆H₄-NO₂ and C = C₆H₄COOMe.

The nitro group of this porphyrin is reduced by tin(II) chloride to the amine and the ester of this porphyrin is hydrolyzed to the carboxylic acid under alkaline conditions. As the reaction sequence is arbitrary the *trans*-AB₂C-substituted porphyrin with A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOMe, A = C₆H₄-NO₂ / C = C₆H₄COOH and A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOH are obtained in good yields.

Metallation of these porphyrins with zinc(II) or copper(II) is also successful in good yields. The photophysical properties of the free base porphyrins and the

(porphyrinato) zinc(II) complexes have been investigated using absorption and fluorescence spectroscopy – the electronic asymmetry of the donor/acceptor “porphyrin amino acid” (A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOH) and its zinc(II) complex has been underpinned by DFT methods. The (porphyrinato) copper(II) complexes have been investigated using ESR spectroscopy – the electronic asymmetry manifests itself in the rhombic ESR signal in frozen solution.

The functional groups of the free base porphyrins (A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄COOH) can be selectively conjugated to ferrocene building blocks (ferrocene carboxylic acid or amino ferrocene) via amide bonds whereupon activation of the carboxylic acid is accomplished by hydroxy benzotriazole or by using acid chlorides. The amide coupling reactions result in ferrocene-porphyrin dyads with the following substitution patterns: A = C₆H₄-NH-CO-Fc / C = C₆H₄COOMe, A = C₆H₄-NO₂ / C = C₆H₄CO-NH-Fc, A = C₆H₄-NHFmoc / C = C₆H₄CO-NH-Fc and A = C₆H₄-NH₂ / C = C₆H₄CO-NH-Fc. In these dyads the fluorescence of the porphyrin chromophore is partially quenched which results from intramolecular photoinduced electron transfer processes from the ferrocene donor to the excited porphyrin. The efficiency of the PET in these amide-linked dyads depends on the redox potential of the attached ferrocene and the surrounding medium (solvent).

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, im Dezember 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis Dezember 2008 unter Anleitung von Prof. Dr. Katja Heinze am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

PROF. DR. KATJA HEINZE

danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, die immerwährende Unterstützung, ihre stete Diskussionsbereitschaft und für die Freiheit, die Arbeit neben dem Beruf fertigzustellen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Photosynthese	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Kenntnisstand	5
2.1	Einführung, Nomenklatur.....	5
2.2	Chemische Eigenschaften	6
2.3	Physikalische Eigenschaften	8
2.4	Synthesemethoden	10
2.5	Natürlich vorkommende Porphyrine.....	14
2.6	Photochemie	17
2.7	Elektronentransfer-Modellsysteme	19
3	Diskussion der Ergebnisse.....	25
3.1	Dipyrromethane 1a-1d – Vorstufen zur Porphyrinsynthese	25
3.2	<i>meso</i> -Phenyl-dipyrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe.....	33
3.2.1	Synthese von 2a, 2d, 2e und 2f	34
3.2.2	Festkörperstrukturanalyse von 2a, 2d und 2e	37
3.2.3	Magnetische Eigenschaften von 2a, 2d, 2e und 2f	41
3.2.4	ESR-Spektroskopie von 2a, 2d, 2e und 2f	45
3.2.5	Thermische Stabilität von 2a, 2d, 2e und 2f	51
3.2.6	Pyridin-Koordination an 2a, 2d, 2e und 2f	53
3.3	<i>trans</i> -AB ₂ C substituierte Porphyrine	55
3.3.1	Synthese von 3a-5d	55
3.3.2	Festphasensynthese von <i>trans</i> -AB ₂ C-Porphyrinen.....	60
3.3.3	Festkörperstrukturanalyse von 3a, 4a und 5a	63
3.3.4	IR- und NMR-Spektroskopie von 3a-5d	64
3.3.5	ESR-Spektroskopie von 3a-5d	68
3.3.6	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von 3a-5d	71
3.3.7	Stabilitätsuntersuchungen von 3a-5d	79
3.3.8	Elektrochemie von 3a-5d	83

3.4	Reaktionen von Porphyrinen mit Aminosäuren und Ferrocenderivaten.....	85
3.4.1	Synthese von 6-11	86
3.4.2	IR- und NMR-Spektroskopie von 6-11	91
3.4.3	Thermische Stabilität von 6-11	95
3.4.4	Elektrochemie von 6-11	97
3.4.5	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von 6-11	98
3.4.6	Photoinduzierter Elektronentransfers (PET).....	103
3.4.7	Elektronentransfer von 6-11	106
4	Ausblick.....	114
5	Zusammenfassung	115
6	Experimenteller Teil.....	123
6.1	Apparaturen, Geräte und Arbeitstechniken	123
6.2	Versuchsbeschreibung und spektroskopische Daten	127
6.2.1	<i>meso</i> -Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe ...	127
6.2.2	<i>trans</i> -AB ₂ C-Porphyrine	132
6.2.3	Porphyrin-Ferrocen-Dyaden	156
7	Anhang	174
8	Molekülverzeichnis.....	179
9	Dank	183
10	Publikationen.....	185
11	Literaturverzeichnis	187

Liste der verwendeten Abkürzungen:

δ	Chemische Verschiebung [ppm]
ε	Molarer Extinktionskoeffizient [$M^{-1}cm^{-1}$]
λ	Wellenlänge [nm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
Φ	Quantenausbeute
A	Absorption
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
asym	asymmetrisch
ATP	Adenosintriphosphat
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
cm	Zentimeter
COSY	Correlated Spectroscopy (NMR)
Cp	Cyclopentadien(yl)
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
DMAP	4-(<i>N,N'</i> -Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential [V]
EI	Ionenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent
ESR	Elektronen Spin Resonanz
Et	Ethyl

FAB	Fast Atom Bombardement
Fc	Ferrocen(yl)
Fmoc	Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HSQC	Heteronuclear Single Bond Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HR-MS	High Resolution Massenspektrometrie
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
L	allgemein Ligand
M	allgemein Metall
M ⁺	Molpeak
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
NADP ⁺	Nicotinamid-adenin-dinukleotid-phosphat
n.s.	nicht sichtbar
ⁿ J	Kopplungskonstante
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
ns	Nanosekunde
NSD	Normale Coordinate Structural Decomposition
Ph	Phenyl
py	Pyridin(yl)
RT	Raumtemperatur

SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
SCE	Saturated Calomel Electrode
Smp.	Schmelzpunkt
sym.	symmetrisch
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolettes/sichtbares Licht
vgl.	vergleiche

1 Einleitung

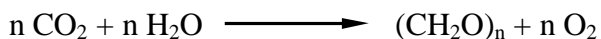
1.1 Photosynthese

Die Photosynthese stellt einen der ältesten und bedeutendsten biochemischen Prozesse der Erde dar. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sie eine große Faszination ausstrahlt.

Bereits J. B. Helmont (1577-1644) stellte fest, dass ein Weidezweig mit einem Gewicht von 2.5 kg, der fünf Jahre in einem Gefäß stand und ausreichend gegossen wurde, über 82 kg an Gewicht zunahm, obwohl die Erde im Topf nur um wenige Gramm abgenommen hatte. Erst der britische Naturforscher S. Hales (1677-1761) schlussfolgerte aus dieser Beobachtung, dass Luft und Licht zur Ernährung grüner Pflanzen lebensnotwendig ist. In Experimenten mit lebenden Mäusen fand Priestley (1733-1804) dann 1771 heraus, dass grüne Pflanzen bei der Photosynthese Sauerstoff produzieren den die Tiere zum Überleben benötigen. 1779 wies der niederländische Arzt und Naturforscher J. Ingenhousz (1730-1799) erstmals eindeutig nach, dass nur der grüne Teil der Pflanzen für die Sauerstoffproduktion verantwortlich ist.^[1]

Mit dem immer stärker wachsenden Verständnis der zugrundeliegenden molekularen Prozesse, wächst auch das Interesse stetig weiter, die Photosynthese für den Menschen umfangreich nutzbar zu machen, was sich in der Vielzahl der auf diesem Gebiet arbeitenden Gruppen widerspiegelt.^[2]

In der Photosynthese wird Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt und damit organische Materie synthetisiert. Vereinfacht lassen sich die ablaufenden chemischen Prozesse durch folgende Reaktion darstellen:



Hierbei wird Kohlendioxid zu Kohlenhydraten reduziert, Sauerstoff entsteht als Nebenprodukt. Die obige Reaktion ist endergonisch, das Sonnenlicht liefert die nötige Energie, damit der Prozess trotzdem ablaufen kann.^[3]

Der Prozess der Photosynthese kann in zwei Teile unterteilt werden. Zum einen die Lichtreaktion, bei der Lichtquanten durch den lichtsammelnden Komplex gespeichert

Einleitung

werden. Die Speicherung erfolgt in Form chemischer Energie in ATP (Adenosintriphosphat). Zum anderen schließt sich die Dunkelreaktion an, in der es zur Fixierung des Kohlendioxids und zur Umwandlung in Kohlenhydrate kommt. Im Gegensatz zur weitgehend aufgeklärten Dunkelreaktion gibt es bei der Lichtreaktion noch viele offene Fragen. Die Aufnahme der Lichtenergie und deren Umwandlung in chemische Energie sind dabei von besonders großem Interesse.^[2]

Unsere fossilen Brennstoffe sind begrenzt, daher muss unsere Zivilisation neue Möglichkeiten der Energiegewinnung finden. Die effiziente Umwandlung von Sonnenenergie in speicherbare Energie kann hierzu einen Lösungsansatz darstellen.

In der Photosynthese spielen die Chlorophyll-Farbstoffe eine zentrale Rolle. Die Lichtsammelkomplexe enthalten Chlorophyll a und Chlorophyll b, sowie Carotinoide (Abbildung 1.1).^[3]

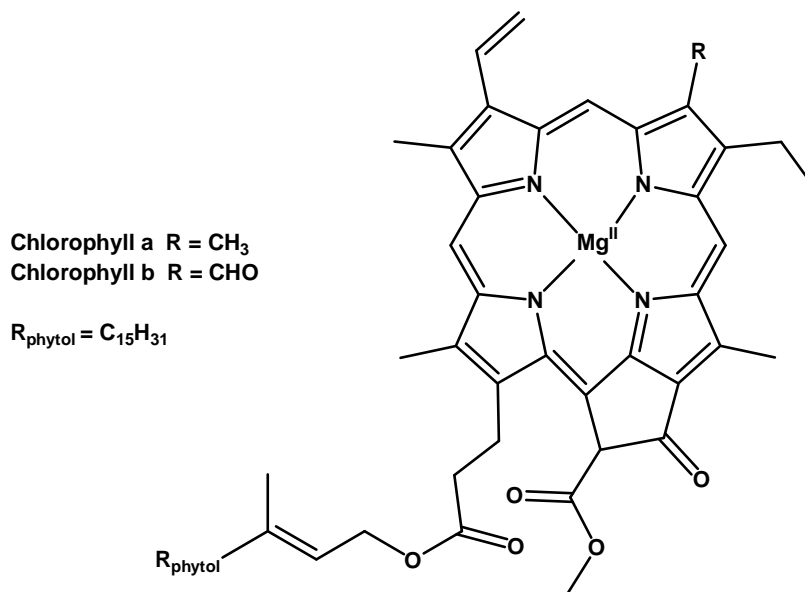


Abbildung 1.1: Chlorophyll a und Chlorophyll b.

Die Chromophore leiten die Energie der absorbierten Lichtquanten verlustfrei (Förster-Resonanzenergietransfer) zu den photosynthetischen Reaktionszentren. Dabei decken die Absorptionsspektren der Pigmente das gesamte Spektrum nutzbarer Wellenlängen ab.^[2]

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die schrittweise Synthese einer „*trans*-AB₂C-Porphyrinaminosäure“ (Abbildung 1.2) und deren Kupplung an Ferrocenderivate über Amidbindungen. Auf diesem Weg sollten Systeme entstehen, in denen Porphyrin als Chromophor und Ferrocen als Elektronendonator fungieren und so durch Lichtanregung ein Elektronentransfer möglich ist. Die Amidbindung wird in Anlehnung an die natürlichen Peptidketten aufgrund ihrer Stabilität und leichten Bildung verwendet. Zudem sind die Systeme so kompatibel zu Festphasenpeptidsynthesen.

So erhält man Donor-Chromophor-Akzeptor-Systeme mit vorgegebener Richtung. Durch die unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist zudem eine selektive Reaktionskontrolle bei der Anbindung des Ferrocens bzw. einer Akzeptorgruppe möglich. Als Akzeptorgruppen können in Zukunft zum Beispiel Fullerene oder Chinone eingesetzt werden.

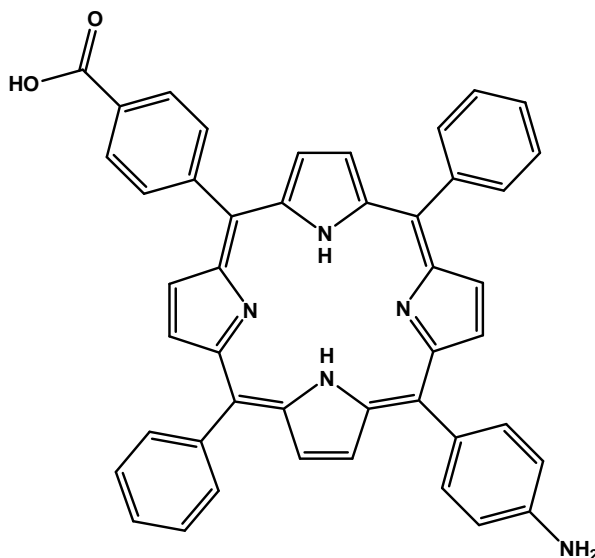


Abbildung 1.2: Struktur einer *trans* AB₂C-Porphyrinaminosäure.

Die bisherigen Porphyrinsynthesen mit *trans*-AB₂C-Substitutionsmuster sind meist nur im Milligramm-Maßstab möglich. Zudem ist das hier gewünschte Substitutionsmuster nicht auf den in der Literatur beschriebenen Syntheserouten erreichbar. Die hierfür neu entwickelte Synthese sollte möglichst im Gramm-Maßstab durchführbar sein.

Einleitung

Die Eigenschaften der synthetisierten Porphyrine, sowie deren Zink(II)- und Kupfer(II)komplexe sollten untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf den photophysikalischen Eigenschaften, die die Grundlage eines Elektronentransfers bilden.

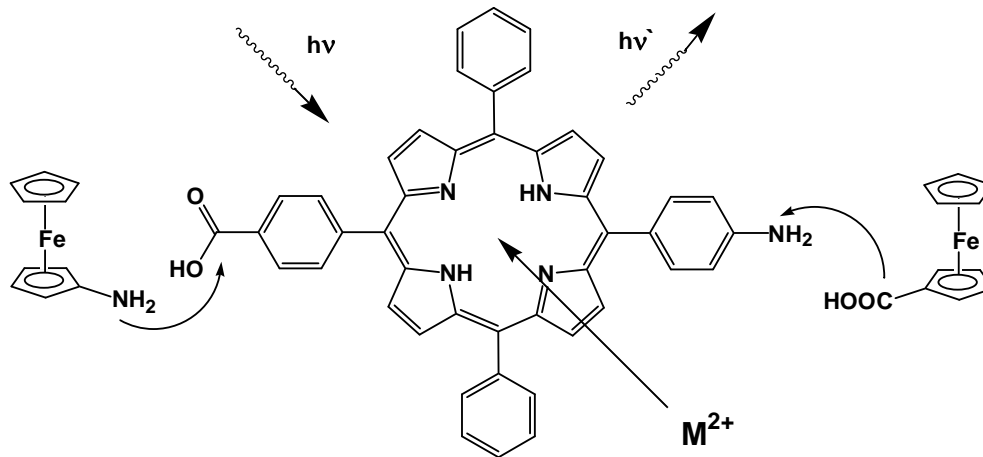


Abbildung 1.3: Mögliche Bildung von Porphyrin-Ferrocen-Dyaden.

Mit dem Design der Porphyrin-Ferrocen-Dyaden (Abbildung 1.3) und durch äußere Einflüsse (z.B. Lösungsmittel) sollte der Elektronentransfer gesteuert werden. Um den Einfluss der Richtung von Amidbindungen auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Porphyrin-Ferrocen-Dyaden sowohl durch Kupplung über die Carbonsäurefunktion des Porphyrins, als auch über die Aminofunktion realisiert. Aufgrund der steuerbaren Eigenschaften sollten diese Systeme als sehr einfache Modelle für den Ladungstrennungsschritt in der Photosynthese dienen können oder als Sensorsysteme mit externer Steuerung verwendet werden können.

2 Kenntnisstand

2.1 Einführung, Nomenklatur

Die Stammverbindung der Porphyrine ist Porphin mit der Summenformel $C_{20}H_{14}N_4$. Sie zählen zu den am häufigsten vorkommenden und wichtigsten natürlichen Macrozyklen. Ein Porphin-Ring besteht aus vier Pyrroleinheiten, die miteinander durch Methinbrücken ($-CH=$) zyklisch verbunden sind (Abbildung 2.1).

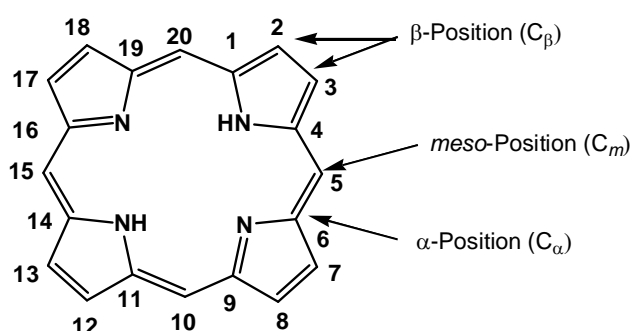


Abbildung 2.1: Nomenklatur des Porphinrings.

Ursprünglich kommt der Name Porphyrin aus dem Griechischen ($\rho\omicron\rho\phi\rho\rho\alpha$) und wurde im Altertum zur Beschreibung der Farbe des Purpurs verwendet. Die Nomenklatur folgt den Richtlinien der „International Union of Pure Applied Chemistry“ (IUPAC).^[4] Als Tetrapyrrole bezeichnet man alle Verbindungen, die vier Pyrrol- oder pyrrolähnliche Ringe enthalten. Die Atome des Makrocyclus werden von 1-20 durchnummeriert und im Allgemeinen die Positionen 5, 10, 15, 20 als *meso*-Positionen (C_m), die Positionen 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 als β -Position (C_β) und die Positionen 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 als α -Position (C_α) bezeichnet. Der Grundkörper mit Wasserstoffatomen an zwei Pyrrolringen wird freie Porphyrinbase genannt. Als mögliche Koordinationsstelle existiert nur die Mitte des Rings.^[5]

Aufgrund der unterschiedlichen Positionen (α -, β - und *meso*-Position) werden Porphyrine in drei Klassen eingeteilt (Abbildung 2.2).

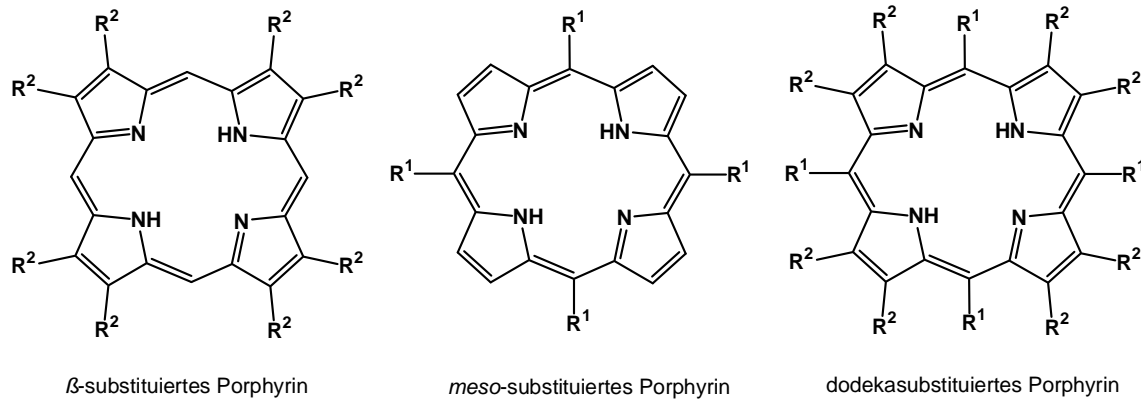


Abbildung 2.2: Substituierte Porphyrine.

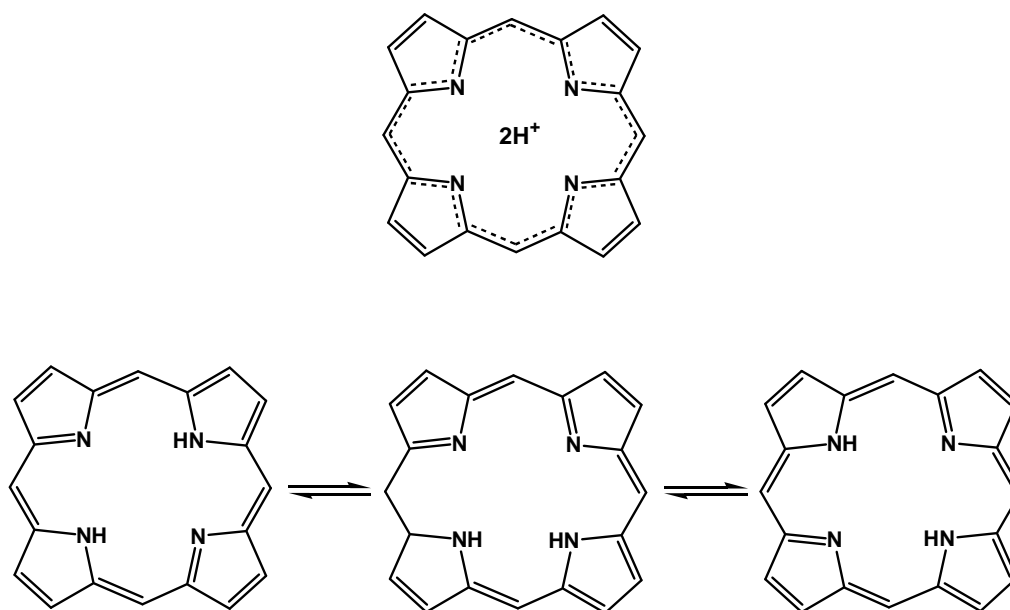
- β -substituierte Porphyrine ($R^2 = \text{Alkyl- oder Aryl}$),
- *meso*-substituierte Porphyrine ($R^1 = \text{Alkyl- oder Aryl}$)
- dodekasubstituierte Porphyrine ($R^1, R^2 = \text{Alkyl- oder Aryl}$).

2.2 Chemische Eigenschaften

Der Porphyrin-Ring besitzt ein vollständig konjugiertes π -Elektronensystem mit insgesamt 22 π -Elektronen, wovon 18 zyklisch delokalisiert sind. Hierdurch ist die $(4n+2)$ -Hückel-Regel der Aromatizität erfüllt (Schema 1).^[6]

Im freien Porphyrinliganden sind zwei der vier Pyrrolringe am Stickstoff protoniert, welche zum aromatischen Ring gehören. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich die Aromatizität durch die Tieffeldverschiebung der äußeren Protonen, die ein Signal bei $\delta_H = 8-10$ aufweisen. Die NH-Protonen hingegen sind durch die starke Abschirmung im Bereich von $\delta_H = -4$ bis -2 zu finden.^[7]

Kenntnisstand



Schema 1: Tautomerie des Porphyrinrings.

In dem Ausdruck „Porphyrinbase“ kommt die Basizität von Porphyrin ($PorH_2$) bereits zum Ausdruck. Durch Protonierung entsteht das stabile Dikation ($PorH_4^{2+}$). Der Säurecharakter zeigt sich in der Bildung von Metallporphyrinen durch Abgabe von zwei Protonen.^[8]

Das Porphyringerüst ist thermodynamisch sehr stabil, weshalb eine Funktionalisierung des Systems am Besten vor der Zyklisierung stattfindet.

Porphyrine verhalten sich aufgrund ihres aromatischen Charakters analog zu Aromaten wie Benzol, so dass elektrophile Substitutionen durchgeführt werden können. Porphyrinen stehen aber viel mehr Position zur Reaktion zur Verfügung. Zum einen die *meso*-Position, zum anderen die pyrrolischen β -Positionen, wobei die *meso*-Positionen durch den höheren elektrophilen Charakter am reaktivsten sind. Neben dem elektrophilen Angriff ist aber auch ein nukleophiler, zum Beispiel mit Alkyllithium, möglich.^[9]

2.3 Physikalische Eigenschaften

Porphyrine sind meist rot-violette Verbindungen mit extrem intensiver Färbung. Diese besondere Eigenschaft wird bei Betrachtung des UV/Vis-Spektrums verständlich. Die metallfreien Porphyrine besitzen ein Spektrum, das weit bis in den Rotbereich hineinreicht. Charakteristisch ist eine sehr intensive Bande im Nah-UV-Bereich, um die 390-425 nm. Sie wird B-Bande oder nach ihrem Entdecker auch Soret-Bande genannt. Soret entdeckte die Bande 1883 bei Hämoglobin. Im Bereich von 480 bis 700 nm findet man bis zu vier weitere schwächere Banden, die sogenannten Q-Banden (Abbildung 2.3).^[2,10] Um diese Eigenschaften zu verstehen ist es notwendig, Informationen über die relevanten Grenzorbitale zu haben.

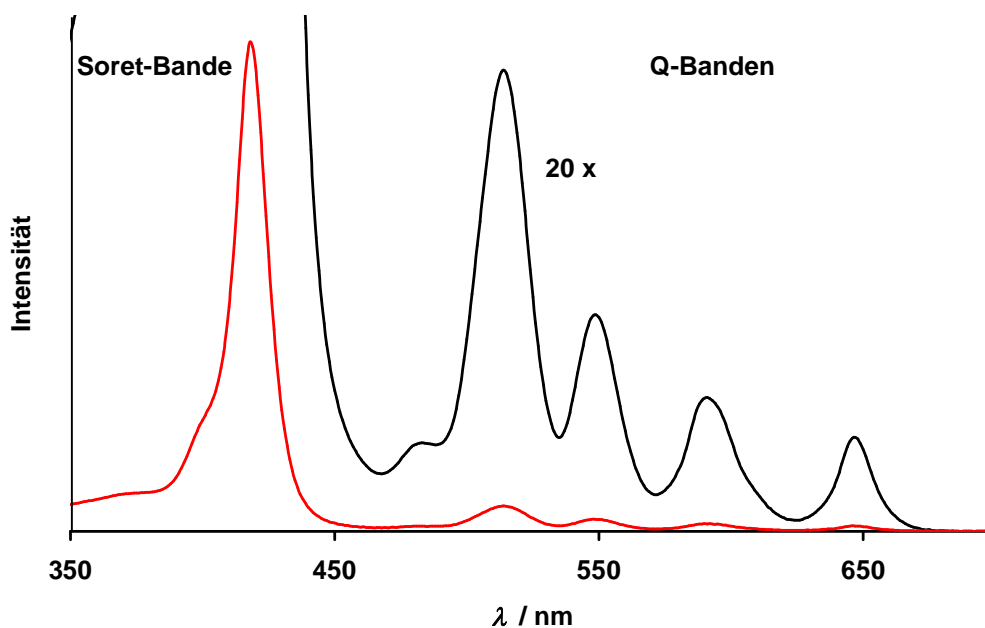


Abbildung 2.3: UV/Vis-Spektrum von Porphyrin.

Gouterman führte hierzu das Vier-Orbital-Modell ein.^[11] Das Goutermansche Vier-Orbital-Modell beschreibt die niedrig-energetischen π - π^* angeregten Zustände von Porphyrinen und Metalloporphyrinen im Rahmen von Übergängen zwischen den zwei höchsten besetzten π -Orbitalen [HOMOs: $a_{2u}(\pi)$ und $a_{1u}(\pi)$] zu den entarteten unbesetzten π^* -Orbitalen (LUMOs: e_g^*). Diese Nomenklatur bezieht sich auf die D_{4h} -Symmetrie der Metalloporphyrine, in H_2Porph ist e_g^* nicht mehr exakt entartet.

Da die a_{2u} - und a_{1u} -Orbitale sehr ähnliche Energie besitzen, sind die angeregten Singulett-Zustände niedrigster Energie $^1(a_{2u}, e_g)$ und $^1(a_{1g}, e_g)$ praktisch entartet und es resultiert eine starke elektronische Wechselwirkung, die die Einelektronenzustände $^1(a_{2u}, e_g)$ und $^1(a_{1g}, e_g)$ mischt. Die resultierenden Zustände ergeben zum einen die relativ schwache Q(0.0)-Bande, wobei sich hier die Übergangsdipole der zwei Elektronenkonfigurationen praktisch aufheben und zum anderen die intensive Soret-Bande [B(0.0)] im nahen UV-Bereich, wobei sich hier die Übergangsdipole der zwei Elektronenkonfigurationen addieren. Die Intensität der Q-Banden liegt daher weit unter denen der B-Banden. Die Angaben (0.0) beziehen sich auf die Schwingungsniveaus des Grund- bzw. angeregten Zustands. Meist wird noch eine Schwingungsprogression der Q-Bande beobachtet [Q(1.0)], d.h. in D_{4h} -symmetrischen Metalloporphyrinen sind in der Regel eine intensive Soret-Bande und zwei Q-Banden zu beobachten [Q(0.0) und Q(1.0)]. In den D_{2h} -symmetrischen H_2 Porphyrinen sind die LUMOs nicht mehr entartet und die Q(0.0)- und Q(1.0)-Banden werden zusätzlich in $Q_x(0.0) / Q_y(0.0)$ und $Q_x(1.0) / Q_y(1.0)$ aufgespalten, so dass für die freien Porphyrinbasen vier Q-Banden beobachtet werden können (Abbildung 2.3 und 2.4).^[12]

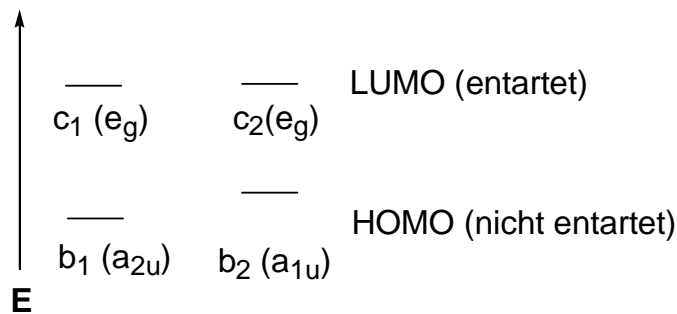


Abbildung 2.4: Vier-Orbital-Modell nach Gouterman.

Die Metalloporphyrine sind ebenfalls farbig und können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen Komplexe, die Metalle mit vollbesetzten oder leeren Schalen enthalten (z.B. Zn^{2+} , d^{10} ; Mg^{2+} , d^0 ; usw.), die als „normale Porphyrine“ bezeichnet werden. Deren d_{xz} - und d_{yz} -Metallorbitale liegen energetisch sehr niedrig, wodurch sie die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Porphyrins kaum beeinflussen. Die andere Gruppe bilden Porphyrine mit Übergangsmetallen, deren d-Schalen unvollständig besetzt sind (z.B. Cu^{2+} , d^9 ; Ni^{2+} , d^8 , usw.), diese Komplexe werden als „hypsochrome Porphyrine“

bezeichnet. Bei diesen Komplexen beobachtet man eine Metall→Ligand π -Rückbindung, die die Übergänge des Ringsystems beeinflussen. Da die π^* -Orbitale des Porphyrins sehr stark angehoben werden, sind die Übergänge energiereicher und deshalb in den kurzwelligeren Bereich verschoben (Abbildung 2.5).^[2]

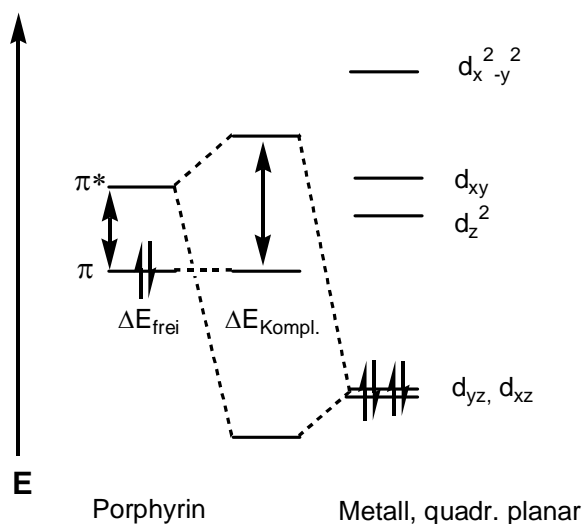


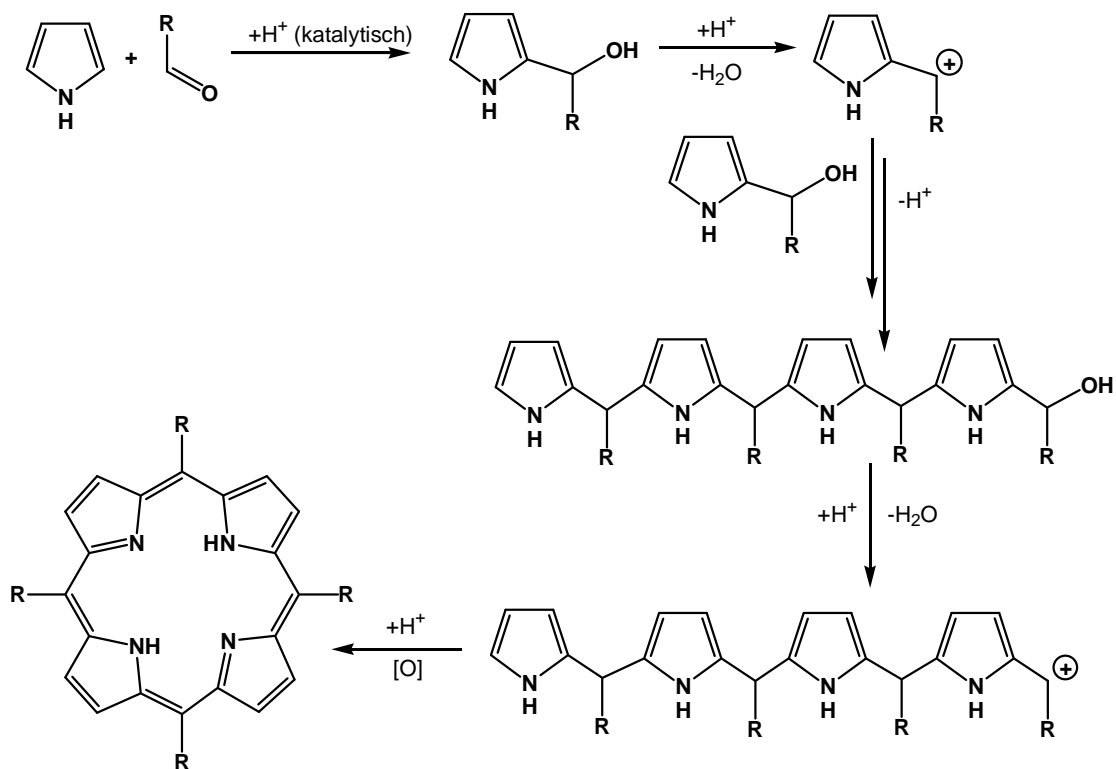
Abbildung 2.5: Ursache der Hypsochromie von Metalloporphyrinen.

In Porphyrinsystemen liegen starke π - π -Wechselwirkungen vor, die zwischen Porphyrinen in Lösung zur Aggregation führen, womit auch die geringe Löslichkeit vieler Porphyrine erklärt werden kann. Zur geringen Löslichkeit kommt der oft sehr hohe Schmelzpunkt hinzu.

2.4 Synthesemethoden

Die Synthese *meso*-substituierter Porphyrine ist 1939 von Rosemund in einer „Eintopfreaktion“ gelungen. Er setzte Pyrrol mit mehr als 25 verschiedenen aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Aldehyden um, erzielte aber unter anaeroben Bedingungen mit Pyridin als Lösungsmittel nur Ausbeuten von weniger als 5 %.^[13] Später stellte unter anderem Alder et al. fest, dass die Reaktion unter sauren

Bedingungen zu höheren Ausbeuten führt. Schema 2 zeigt den Reaktionsmechanismus der Porphyrinbildung aus Pyrrol und Aldehyd.^[14, 15]

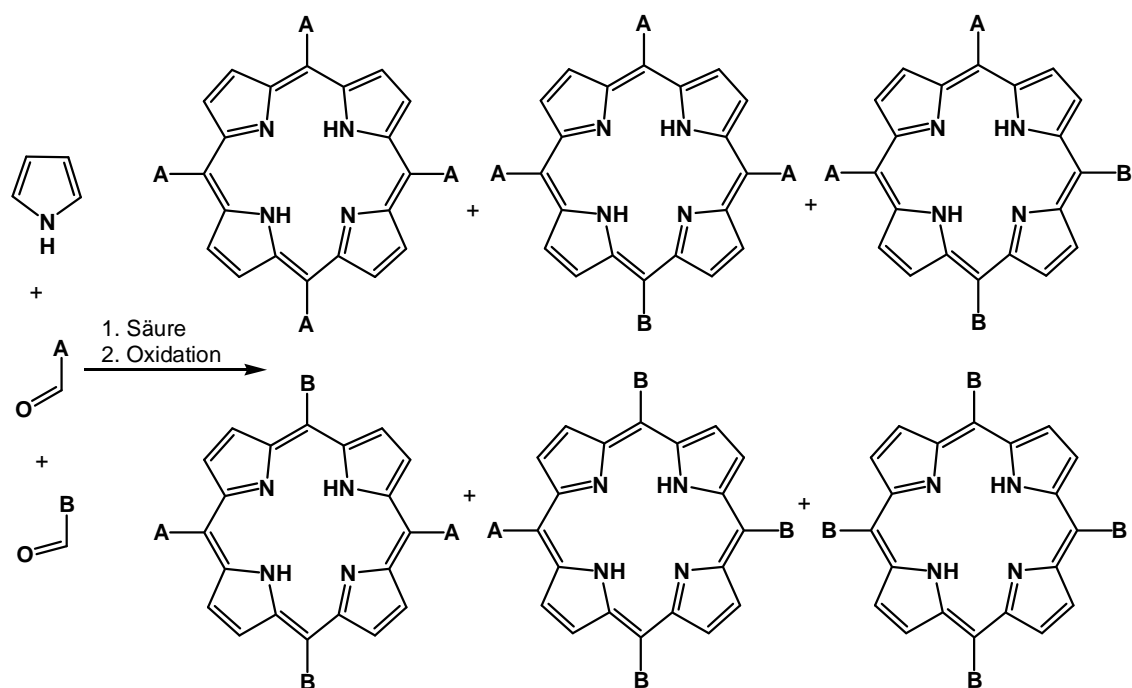


Schema 2: Porphyrinsynthese nach Alder.

Zu Beginn der Synthese findet ein elektrophiler Angriff des Aldehyds an der Pyrrol- α -Position statt, über das 2-Pyrrolmethanol bildet sich ein Carbenium-Ion und Wasser. Dadurch entsteht das entsprechende Dipyrrromethan. In weiteren Schritten bildet sich ein Bilancarenium-Ion, welches sich schlussendlich zum Porphyrinogen zyklisiert, aus dem sich durch Oxidation Porphyrin bildet.

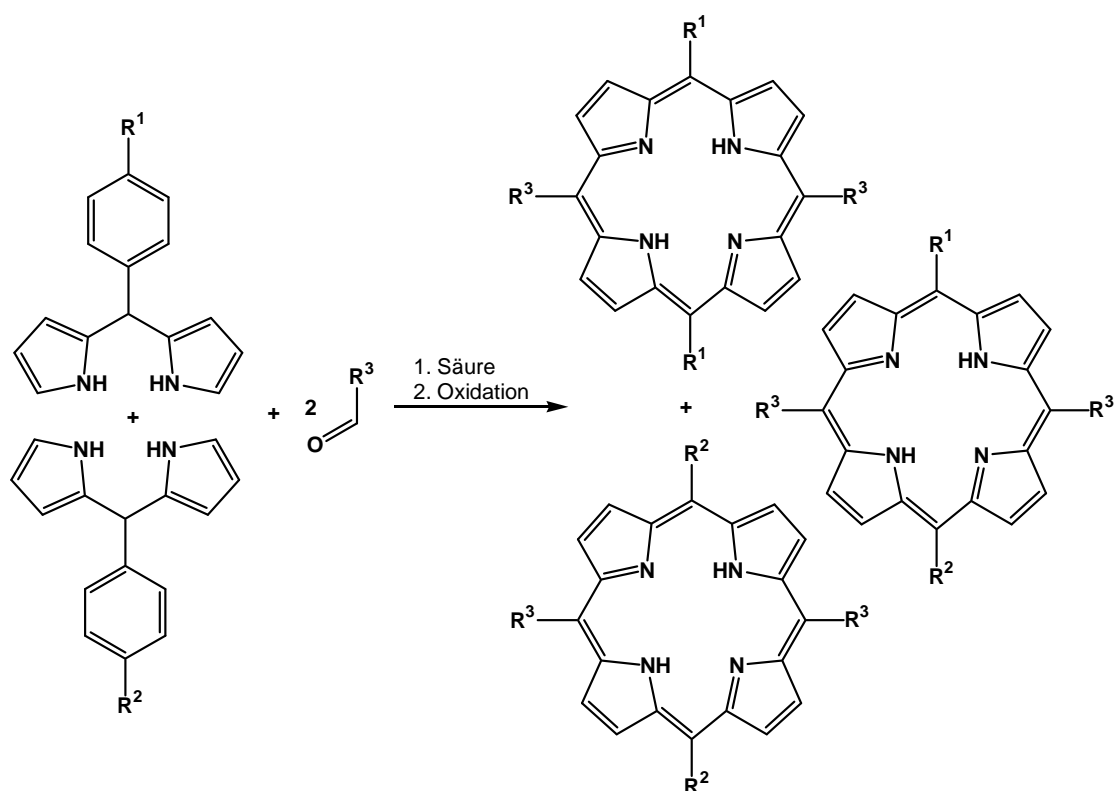
Für die Synthese unsymmetrischer Porphyrine aus verschiedenen Aldehyden ist dieser Weg jedoch nicht geeignet, da die möglichen Produkte in statistischer Verteilung anfallen. Durch Kondensation von Pyrrol mit zwei unterschiedlichen Aldehyden erhält man sechs mögliche Kombinationen, die aufwändig durch wiederholte Chromatographie getrennt werden müssen (Schema 3).

Kenntnisstand



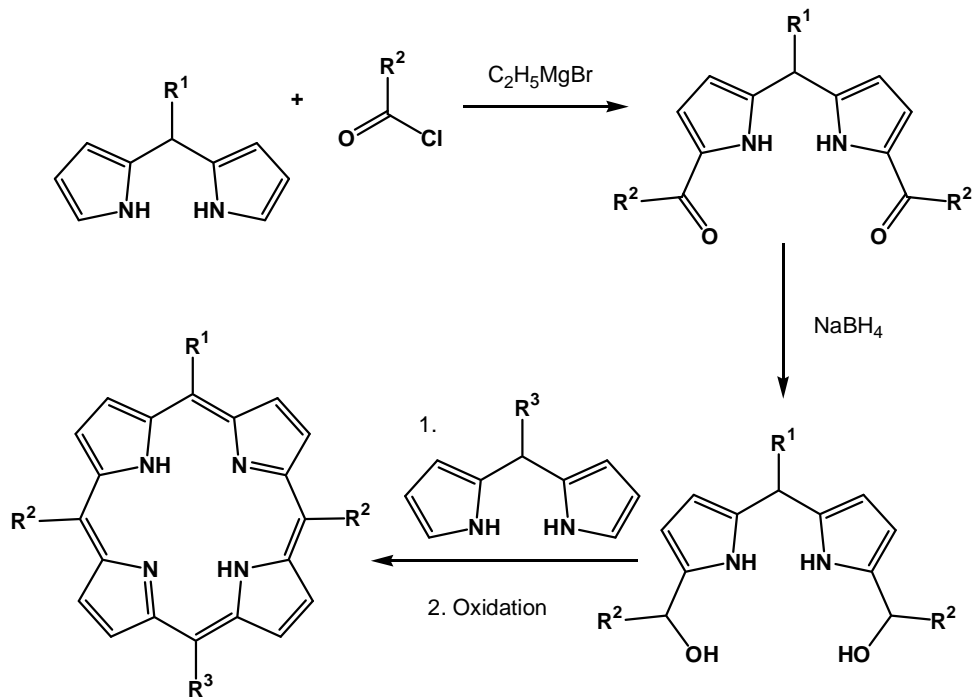
Schema 3: Statistische Synthese unsymmetrisch substituierter Porphyrine.

Als effektive Vorstufen zur gezielten Synthese unsymmetrischer Porphyrine haben sich Dipyrromethane etabliert. Durch die in Schema 4 gezeigte säurekatalysierte Umsetzung von Dipyrromethanen mit einem Aldehyd erhält man nach Oxidation mit einer Gesamtausbeute von 10-20 % Gemische aus nur noch drei Porphyrinen.^[18]



Schema 4. Synthese von Porphyrinen ausgehend von Dipyrromethanen.

Die sogenannte McDonald-Kondensation, eine [2+2]-Kondensation diformylierter oder bis-hydroxymethyl-substituierter Dipyrromethane mit α -unsubstituierten Dipyrromethanen unter Säurekatalyse, stellt die wichtigste und effektivste Strategie zur gezielten Synthese funktionalisierter Porphyrine (Schema 5) dar.^[16,17,18]



Schema 5: Schrittweise Synthese von *trans*-ABC₂-Porphyrinen.

Lindsey optimierte diesen Syntheseweg. Dipyrromethane werden in C²-Stellung der Pyrrolringe mittels Ethylgrignard deprotoniert und anschließend mit einem Säurechlorid zum entsprechenden Keton umgesetzt, womit eine Weiterreaktion zu Porphyrinen blockiert ist. Erst durch Reduktion zur Hydroxyfunktion mit Natriumborhydrid findet eine Weiterreaktion mit einem anderen Dipyrromethan statt, so dass ausschließlich das gewünschte Porphyrin entsteht. Schema 5 zeigt den vollständigen Reaktionsablauf.^[17]

2.5 Natürlich vorkommende Porphyrine

Zahlreiche biologisch bedeutende, lebenswichtige Pigmente wie das Häm im Hämoglobin; Chlorophylle, Bacteriochlorophylle in der Photosynthese; Vitamin B₁₂ etc. gehören zur Familie der Tetrapyrrol-Farbstoffe und deren Abkömmlingen. Da diese Farbstoffe lebensnotwendig sind, werden sie auch „Pigmente des Lebens“ genannt.^[3,19] Studien zu diesen Systemen verbinden die Bereiche Chemie, Physik, Biologie und Medizin eng miteinander. Der Porphyrinligand bildet mit zahlreichen Metallkationen biologisch wichtige Komplexe, die zum Beispiel zu Sauerstofftransport

und -speicherung (Hämoglobin und Myoglobin), Elektronen- und Energietransfer (Cytochrome und Chlorophyll) oder Katalyse biochemischer Reaktionen (Vitamin B₁₂ und Cytochrom P₄₅₀) befähigt sind.^[20]

Das wohl meist untersuchte System ist das Hämoglobin, ein tetrameres Protein, das in vielen Organismen die Aufgabe des Sauerstofftransportes im Blut übernimmt. Das Zentralatom ist in diesem Fall Eisen(II) (Abbildung 2.6).^[3]

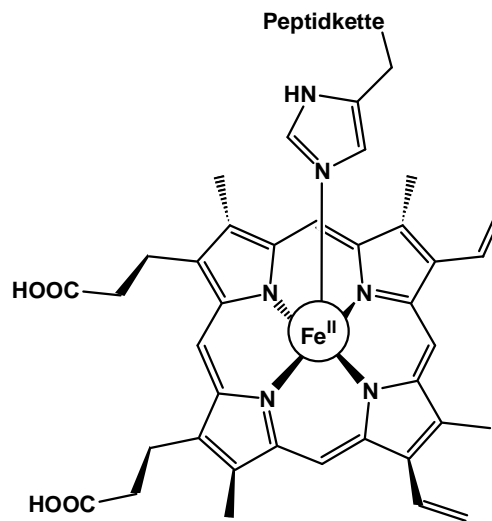


Abbildung 2.6: „out-of-plane“ Koordination von Eisen(II) im Desoxy-Häm.

Der Häm-Teil bildet etwa 4 Gew.% des entsprechenden Enzyms und besteht aus einem Porphyrin-Ring, der zusätzlich Methyl-, Vinyl- und Propionylcarbonsäurereste besitzt. Das zentrale Eisen(II)-Ion ist über den Imidazolstickstoff eines Histidinrestes an eine Peptidkette gebunden. Die sechste Koordinationsstelle des Eisens dient dem Transport des Sauerstoffs von der Lunge in die Zellen. Das Metall befindet sich ohne koordinierten Sauerstoff im high-spin-Zustand und ist damit zu groß, um sich in der Ebene des Pophyrinsystems einzufügen, es ist in einer „out-of-plane“-Stellung koordiniert. Weiterhin ist zur Aufnahme von Sauerstoff der kooperative Effekt im Enzym entscheidend, durch den vier Häm-Zentren im Enzym sich gegenseitig beeinflussen. Dies äußert sich in einer Veränderung der Quartärstruktur des Enzyms und auch des Ligandenfeldes des Metalls, welches in den low-spin-Zustand wechselt, einen kleineren Ionenradius aufweist und somit in die Ebene des Porphyrins hineinpasst. Dadurch verschiebt sich der Histidinrest in Richtung des Ringsystems und mit ihm die gesamte Peptidkette. Dies führt zu einer Weitung der übrigen

Häm-Taschen, wodurch die Aufnahme von weiterem Sauerstoff erleichtert wird. Durch die unterschiedliche Sauerstoffkonzentration in Lunge und Zellen findet dann ein effizienter Sauerstoff-Transport statt. Darin wird deutlich, dass Ionen mit einem Radius von 60-70 pm am besten in das „Loch“ der Tetrapyrrol-Makrozyklen passen.^[3]

Ein weiteres wichtiges, dem Porphyrin verwandtes System, ist das Methylcobalamin. Der Corrin-Ligand besitzt im Vergleich zum Porphyrin eine geringere Ringgröße, woraus eine Nichtplanarität des Komplexes folgt. Die oktaedrische Symmetrie des Komplexes ist daher deutlich tetragonal verzerrt. Das Zentralatom dieses Komplexes ist Cobalt(I), das an die Stickstoffatome des Ringsystems koordiniert und in axialer Position noch an eine Methyl-Gruppe gebunden ist. Dabei handelt es sich um eine „echte“ metallorganische Bindung, die äußerst hydrolysestabil ist, was die Bildung reaktiver Radikale ermöglicht. An der zweiten axialen Position koordiniert ein 5,6-Dimethylbenzimidazol-Ring, der über eine längere Kette an den Corrin-Zyklus gebunden ist (Abbildung 2.7).^[2]

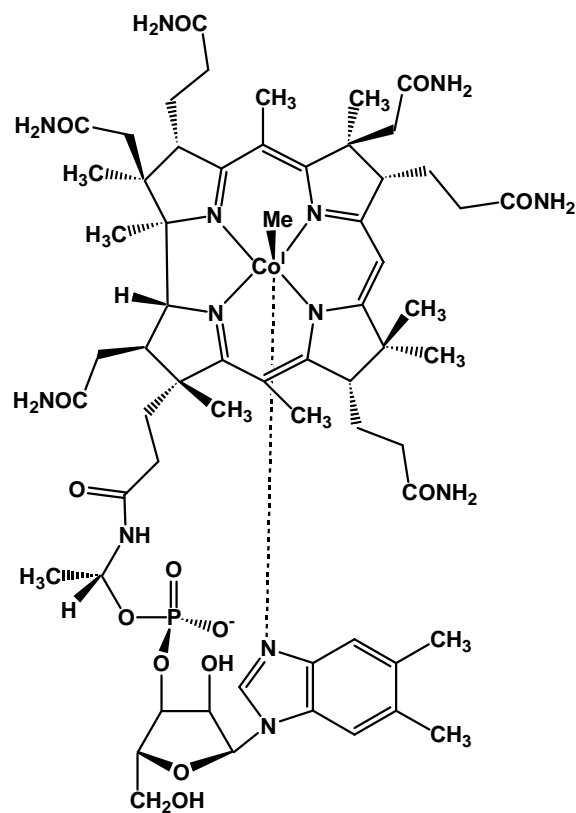


Abbildung 2.7: Methylcobalamin.

Die Anwendung natürlicher und synthetischer Tetrapyrrolysysteme hat sich in den letzten Jahren immer mehr verstärkt und überspannt dabei eine Vielzahl an Bereichen. Zum einen existieren in der Chemie Beispiele zur Verwendung als Katalysatoren bei Oxidationsreaktionen oder zur molekularen Erkennung von Aminosäuren und anderen Verbindungen, zum anderen werden sie in der Sensortechnik oder in der Photovoltaik eingesetzt. Des Weiteren dienen Tetrapyrrolysysteme in der Medizin zum Beispiel der photodynamischen Tumorthherapie (PDT) oder werden in der Kosmetik zur Behandlung von Akne verwendet. Schlussendlich finden Porphyrine in Form von Tetraazoporphyrin Phtalocyanin Einsatz in der Datenspeicherung. Dabei bilden Porphyrinmoleküle unter Selbstorganisation Netzwerke mit Poren aus je sechs Molekülen aus. An diese Poren ordnen sich weitere Moleküle an, die sich je nach Temperatur in unterschiedlichen Positionen anordnen. Bei -160°C lassen sich die Moleküle mittels eines Rastertunnel-Mikroskopes gezielt positionieren und dienen so als supramolekulare Schalter.^[21,22,23,24,25,26,27]

2.6 Photochemie

In photochemischen Reaktionen wird ultraviolettes oder sichtbares Licht ($\lambda = 200\text{-}750\text{ nm}$) als Energiequelle genutzt. Dabei ist mindestens ein elektronisch angeregtes Molekül beteiligt.

Durch Absorption eines Lichtquants wird ein Molekül aus dem Grundzustand (S_0) in einen elektronisch angeregten Zustand (S_1) transferiert. Durch Stöße mit seiner Umgebung klettert es auf der Leiter seiner Schwingungsniveaus immer weiter nach unten, bis es durch strahlungslose Desaktivierung in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes gelangt (Schwingungsrelaxation). Durch einen strahlungslosen Übergang (internal conversion, IC) und anschließender Schwingungsrelaxation kann das Molekül in den Grundzustand (S_0) zurückkehren. Oft existiert der angeregte Zustand aber lange genug, um seine verbliebende Anregungsenergie durch spontane Emission abzugeben, so dass der elektronische Übergang vertikal stattfindet (Fluoreszenz $h\nu_F$; $\tau_{1/2} = 10^{-6}\text{ s}$). Existiert neben dem elektronisch angeregten Zustand (S_1) noch ein Triplett-Zustand (T_1), kann es zum intersystem crossing (ISC) kommen,

Kenntnisstand

wenn die Spin-Bahn-Kopplung groß genug ist. Nach dem Übergang in den Triplettzustand gibt das Molekül ebenfalls einen Teil seiner Energie durch Stöße an die Umgebung ab und landet im Schwingungsgrundzustand des Triplettzustandes. Der Übergang in den Schwingungsgrundzustand ist nun quasi spin-verboden und erfolgt daher nur sehr langsam (Phosphoreszenz $h\nu_P$; $\tau_{1/2} =$ bis zu 10^2 s). Alle möglichen photophysikalischen Prozesse bei Lichtabsorption eines Moleküls ausgehend von einem Singulett-Grundzustand (S_0) werden im Jablonski-Diagramm dargestellt. Dabei sind strahlungslose Übergänge als Wellenlinien dargestellt (Abbildung 2.8).^[28]

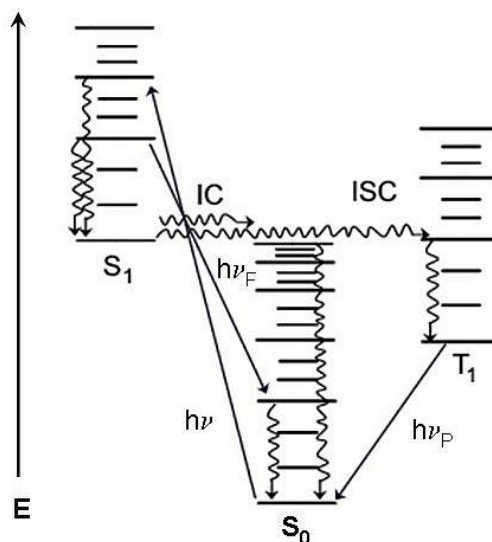


Abbildung 2.8: Jablonski-Diagramm; $h\nu$ = Absorption; $h\nu_F$ = Fluoreszenz; $h\nu_P$ = Phosphoreszenz; IC = internal conversion; ISC = intersystem crossing.

Chlorophylle haben innerhalb der Photosynthese mehrere Aufgaben. Der mit Abstand größte Anteil dient der Lichtabsorption und der Weiterleitung der absorbierten Energie, wofür die Bildung von Elektronen/Lochpaaren im ladungsgetrennten Zustand essentiell ist. Hierzu sind die Chlorophyllmoleküle in Lichtsammelkomplexen organisiert, die so angeordnet sind, dass einerseits eine möglichst große absorbierende Fläche gebildet wird und andererseits ein energetischer Trichter entsteht, der die absorbierte Energie zum sogenannten Reaktionszentrum leitet. Im Reaktionszentrum dienen zwei Chlorophylle als Akzeptor dieser Energie. Sie sind so speziell angeordnet, dass ihre Anregung zu einer Ladungstrennung führt, die als erster Schritt der eigentlichen Photosynthese betrachtet werden kann. Dieses Chlorophyllpaar wird im englischen als

special pair bezeichnet. Als Elektronenquelle dient Wasser, welches mittels des Oxygen Evolving Complex (OEC) gespalten wird. Sauerstoff entsteht dabei als Nebenprodukt der Redoxreaktion.^[3]



Im Photosystem I werden am Ende der Elektronentransferkette die Elektronen zur Reduktion von NADP^+ zu NADPH genutzt. Dieses reduziert in der Dunkelreaktion Kohlendioxid zu Kohlenwasserstoffen, um Energie in Form von Kohlenhydraten zu speichern.^[2]

2.7 Elektronentransfer-Modellsysteme

In neuester Zeit benutzt man als Modellsysteme von Einelektronen-Transfer(ET)-Vorgängen Ketten von Porphyrinen, die meist über metallorganisch-katalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen verbunden werden. Solche Systeme haben den Vorteil, dass die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes stark beeinflusst werden kann. Abbildung 2.9 zeigt ein Beispiel für ein starres Tris-Porphyrin, in dem die Makrozyklen über Alkynyl-Linker verknüpft sind.^[29]

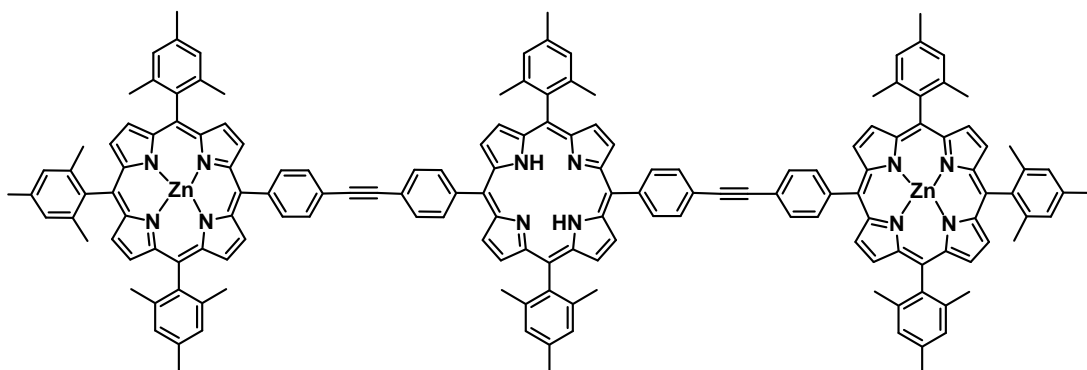


Abbildung 2.9: Über Alkynyl-Linker verknüpftes Trisporphyrin.

Um Modell-Photosysteme zu erhalten, wurde beispielsweise von Fukuzumi et al.^[30] ein Donor-Akzeptor-System entwickelt, mit dem photoinduzierter ET möglich ist. Es

handelt sich hierbei um ein *meso, meso*-verbundenes Porphyrindimer [(ZnPorph)₂], das an einer Seite mit Ferrocen (Fc) und an der anderen Seite mit Fulleren (C₆₀) substituiert ist. Ferrocen dient als Elektronen-Donor, Fulleren fungiert als Elektronen-Akzeptor (Abbildung 2.10).

In diesem Fc-(ZnPorph)₂-C₆₀-System findet ein Elektronentransfer vom ersten photoangeregten Zustand des Porphyrindimers [(ZnPorph)₂] zum C₆₀ statt, wodurch ein Porphyrindimer-Radikalkation-C₆₀-Radikalanionen-Paar, Fc-(ZnPorph)₂^{•+}-C₆₀^{•-}, gebildet wird. Dieser Vorgang ist ein Modell für das *special pair* in der Photosynthese. In Konkurrenz zum Elektronen-Rücktransport vom C₆₀^{•-} zum (ZnPorph)₂^{•+}-Grundzustand, findet ein Elektronentransfer vom Ferrocen zum (ZnPorph)₂^{•+} statt und führt bei Raumtemperatur zum ladungsseparierten Zustand Fc⁺-(ZnPorph)₂-C₆₀^{•-}. Dieser Zustand besitzt eine Lebensdauer von 19 μs, das heißt der Elektronenrücktransport ist stark behindert. Besonders interessant ist an diesem Beispiel, dass das Porphyrindimer über Amidbindungen mit Ferrocen und Fulleren verbunden ist. Das zeigt, dass Phenylamido-Verknüpfungen den Elektronentransfer vom Ferrocen zum Porphyrin und von Porphyrin zu Fulleren vermitteln können (Abbildung 2.10).

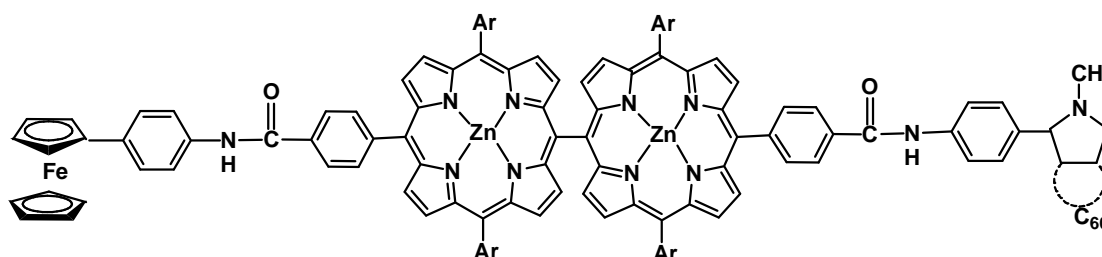


Abbildung 2.10: Fc-(ZnPorph)₂-C₆₀-System von Fukuzumi.^[30]

Sollen statt identischer Zentralatome verschiedene Metalle in einer Kette von Porphyrinen komplexiert werden, treten weitere Schwierigkeiten auf. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen darf ein bereits gebildeter Komplex nicht bei der unter Säure-Katalyse verlaufenden Bildung eines weiteren Porphyrinringes zerstört werden. Daher sollte der Einsatz von starken Brönstedt-Säuren wie Trifluoressigsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluorid vermieden werden. Lindsey et al. untersuchten eine Reihe von milden Lewis-Säuren auf ihre katalytische Wirksamkeit beim schrittweisen Porphyrinringschluss und den Anteil am Metallaustausch. Die untersuchten Lewis-Säuren InCl₃, Sc(OTf)₃ und Dy(OTf)₃ zeigen keine oder nur

geringe Demetallierung bei Magnesium- oder Kupfer(II)-porphyrin-Komplexen. In Tabelle 2.1 ist die Stabilität von Porphyrinmetall-Komplexen gegenüber Brönstedt-Säuren aufgeführt. Porphyrinmetall-Komplexe können in fünf Klassen eingeteilt werden, wobei Klasse I die stabilsten Komplexe umfasst. Die jeweils genannte Säure demetalliert den Komplex. Ein Komplex der Klasse III ist somit stabil gegenüber den in IV und V genannten Bedingungen, aber instabil gegen über den Bedingungen von II und I.^[31]

Tabelle 2.1: Stabilitätsklassen von Metalloporphyrinen.^[30]

Stabilitätsklasse	Säure	Effekt	Metalloporphyrin
I	H ₂ SO ₄	Partielle Demetallierung	Al, Pd, V
II	H ₂ SO ₄	Demetallierung	Co, Cu, Ni
III	HCl/H ₂ O-CH ₂ Cl ₂	Demetallierung	Fe, In, Zn
IV	AcOH	Demetallierung	Mg, Mn, Pb
V	H ₂ O-CH ₂ Cl ₂	Demetallierung	Ba, Ca, Sr

Die Amidbindung ist zur Kupplung redoxaktiver und photoaktiver Übergangsmetall-Komplexe eine sehr attraktive Syntheseroute, um funktionale oligonukleare Metallkomplexe zu erhalten. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.11 gezeigt. Die unter I zusammengefassten Beispiele tragen eine α -Aminosäurefunktionalität und können so einfach in Peptidketten eingebunden werden.

Allerdings wurde in linearen peptidähnlich angeordneten Systemen, aus den in I gezeigten Synthonen noch nie Elektronentransfer beobachtet. Die Komplexe sind in diesem Fall nicht in das Rückgrat der Peptidkette integriert. Wird ein Übergangsmetallfragment als Kettenglied zwischen einer Amino- und einer Carbonsäurefunktion eingebaut (II-III), entstehen vollständig andere Systeme (z.B. IV und V). Die Komplexe sind in das Peptidrückgrat integriert, wodurch eine elektronische Kommunikation der Bausteine in IV und V möglich ist.^[32,33,34]

Kenntnisstand

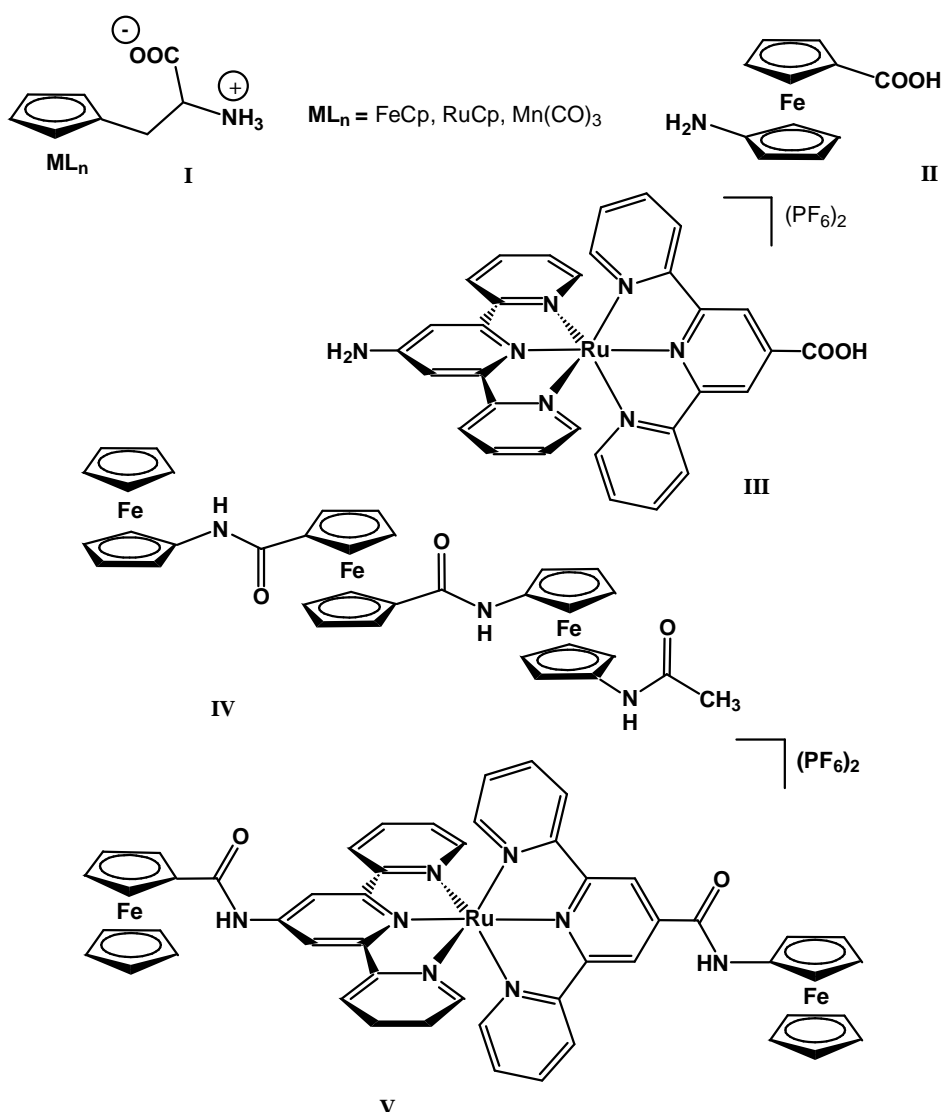


Abbildung 2.11: Übergangsmetallkomplexe mit Aminofunktion.

Für die Verwendung von Amidbindungen zur Synthese von Photosynthese-Modellsystemen, in denen auch die Porphyrine auf diese Weise gekuppelt werden, finden sich immer mehr Beispiele in der Literatur.^[35a,b] Dabei ist es bereits gelungen, ein System zu erhalten, in dem der ladungstrennte Zustand in gefrorenem Benzonitril eine Lebensdauer von 0.38 s besitzt (im natürlichen Photosystem werden 1-5 ns angenommen).^[35b,36] Es findet ein stufenweiser Elektronentransfer wie analog zu dem in Abbildung 2.10 gezeigten System von Ferrocen zu Fulleren statt (Abbildung 2.12).

Kenntnisstand

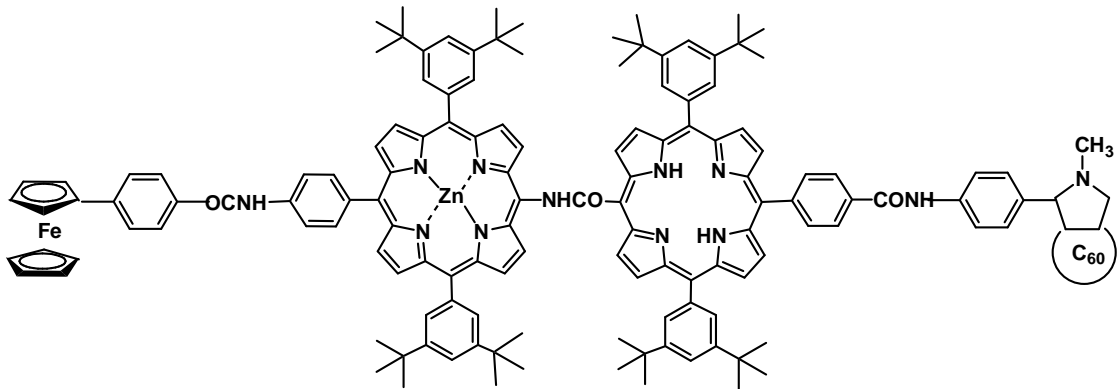


Abbildung 2.12: Photosynthese-Modellsystem mit einer Lebensdauer von 0.38 s des ladungsgetrennten Zustands.

Durch Anregung über einen Laser der Wellenlänge 532 nm können beide Porphyrineinheiten in den angeregten Singulett-Zustand überführt werden, ZnPorph (2.04 eV) und H₂Porph (1.89 eV). In Anbetracht des Energieabstandes zwischen beiden Zuständen von 0.15 eV, kommt es zu einem schnellen Energietransfer mit $k_{\text{EN}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Dabei bildet sich das angeregte ¹H₂Porph* (1.89 eV), welches sich in räumlicher Nähe zum Elektronen- und Energieakzeptor Fulleren befindet. Somit ist ¹H₂Porph* der Ausgangspunkt für die Bildung von Fc-ZnPorph-H₂Porph^{•+}-C₆₀^{•-} (1.63 eV) mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{ET}} = 7.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Anschließend bildet sich aus dem H₂Porph- π -Radikalkation durch Deaktivierung das ZnPorph- π -Radikalkation mit $k_{\text{ET}} = 2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. In einem letzten Schritt findet ein Elektronentransfer vom Ferrocen zum ZnPorph statt, so dass der ladungsgetrennte Zustand Fc⁺-ZnPorph-H₂Porph-C₆₀^{•-} mit $k_{\text{ET}} = 1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ gebildet wird (Abbildung 2.13).

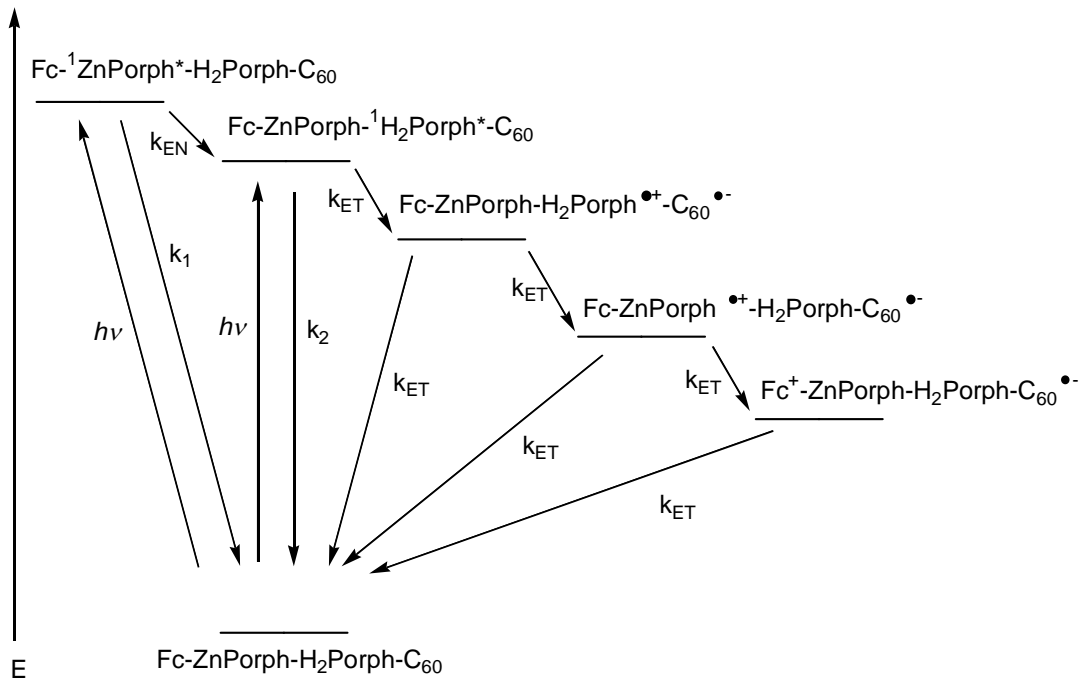


Abbildung 2.13: Reaktionsschema und Energiediagramm für Fc-ZnPorph-H₂Porph-C₆₀ in Benzonitril.

Durch die Anbindung über die Amidfunktion müssen die Porphyrine nicht schrittweise in der Kette aufgebaut, sondern können als Ganzes miteinander verknüpft werden. Auf diesem Weg ist es auch wesentlich einfacher, freie Porphyrinbasen und komplexierte Porphyrine in gezielter Reihenfolge miteinander zu verbinden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Dipyrrromethane 1a-1d – Vorstufen zur Porphyrinsynthese

Die gezielte Synthese substituierter Porphyrine gestaltet sich durch die Vielzahl an möglichen Nebenprodukten schwierig. Bei der Umsetzung von Pyrrol mit Aldehyden entstehen die möglichen Substitutionsmuster in statistischer Verteilung (siehe Schema 3, Kapitel 2.4) und zusätzlich ist die Bildung von Polymeren möglich.

Um gezielt *trans*-AB₂C-Porphyrine synthetisieren zu können, muss der Ring schrittweise aufgebaut werden. Als Vorstufen empfehlen sich Dipyrrromethane, die in *para*-Position die gewünschten Substituenten tragen.^[18] In dieser Arbeit werden Carboxylester-(**1a**), Amino-(**1b**), Carbonsäure-(**1c**), Nitro-(**1d**) und Amid-(**1e**)-Funktionalitäten verwendet (Abbildung 3.1).

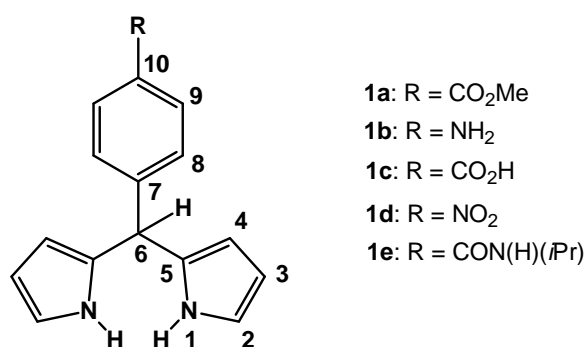
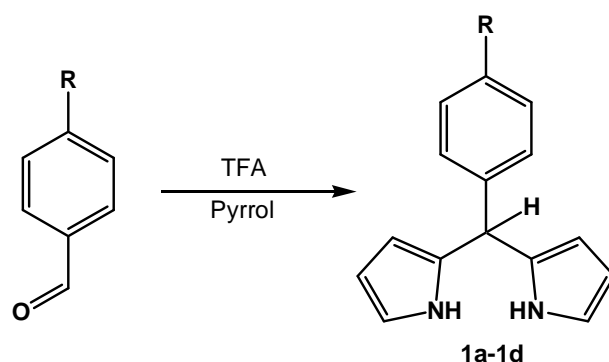


Abbildung 3.1: Synthetisierte Dipyrrromethane und Atomnummerierung.

Die Darstellung der Dipyrrromethane findet nach Lindsey et al. statt.^[16] Dabei wird der entsprechend substituierte Aldehyd in Pyrrol suspendiert und mit einer katalytischen Menge Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Die Ausbeuten an Dipyrrromethan sind gut bis sehr gut (Schema 6).

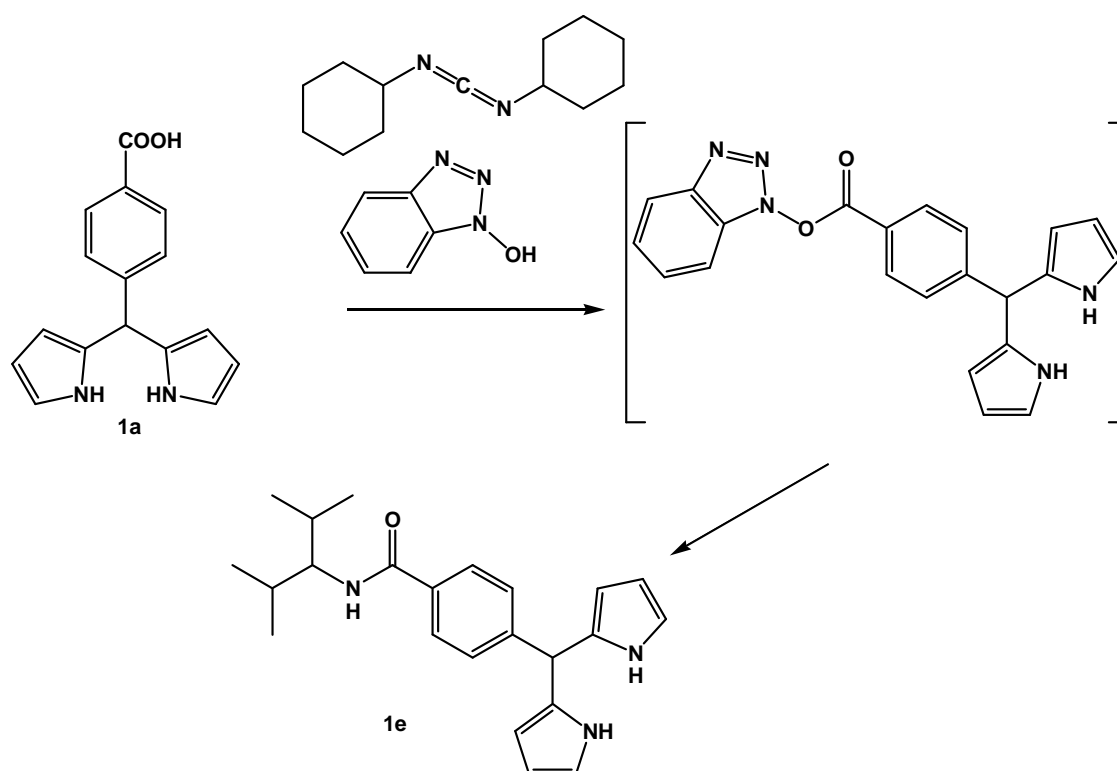
Diskussion der Ergebnisse



R = COOMe (95 %, 1a), NH₂ (50 %, 1b), COOH (75 %, 1c), NO₂ (87 %, 1d)

Schema 6: Darstellung der Dipyrromethane **1a-1d**.

Dipyrromethan **1e** ($R = \text{CON}(\text{H})(i\text{Pr})$) wird nicht direkt aus dem entsprechend substituierten Aldehyd gewonnen, sondern aus **1b**. Nach der intermediären Bildung des Benzotriazol-Aktivesters erhält man **1e** durch Umsetzung mit Isopropylamin (Schema 7).^[37]



Schema 7: Synthese von **1e** über Benzotriazol-Aktivester.

Die Dipyrromethane **1a-1e** sind vollständig spektroskopisch charakterisiert. Die Signale der NMR-aktiven Kerne (¹H, ¹³C) von **1a-1e** lassen sich eindeutig mit Hilfe von NOESY- und C,H-COSY-Spektren zuordnen. In den Tabelle 3.1 und 3.2 sind die Daten

Diskussion der Ergebnisse

der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen und ihre Zuordnung aufgeführt.

Tabelle 3.1: Charakteristische ^1H -NMR-Daten von **1a-1e** in CD_2Cl_2 und d_6 -Aceton (**1e**) (Atomnummerierung siehe Abbildung 3.1).

	1a	1b	1c	1d	1e
$\delta(\text{H}^1)$	8.15 (bs)	7.95 (bs)	8.00 (bs)	8.15 (br)	9.74 (br)
$\delta(\text{H}^2)$	6.77 (dd, $^3J = 2.7; 1.6$ Hz)	6.68-6.75 (m)	6.76 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.7; 1.4$ Hz)	6.73-6.83 (m)	7.71 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.3; 1.6$ Hz)
$\delta(\text{H}^3)$	6.17 (dd, $^3J = 2.7; 2.7$ Hz)	6.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.1; 2.7$ Hz)	6.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.1; 2.7$ Hz)	6.10-6.25 (m)	6.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.7; 2.7$ Hz)
$\delta(\text{H}^4)$	5.90-5.95 (m)	5.90-6.00 (m)	5.90-6.00 (m)	5.80-5.88 (m)	5.74-5.82 (m)
$\delta(\text{H}^6)$	5.59 (s)	5.41 (s)	5.59 (s)	5.60 (s)	5.53 (s)
$\delta(\text{H}^8)$	7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz)	7.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
$\delta(\text{H}^9)$	8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	6.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz)	7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
weitere	3.94 (s, CH_3)	3.70 (br, NH_2)			1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz) 4.15-4.35 (m, CH) 7.42 (br, NH)

Tabelle 3.2: Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten von **1a-1e** in CD_2Cl_2 und d_6 -Aceton (**1e**) (Atomnummerierung siehe Abbildung 3.1).

	1a	1b	1c	1d	1e
$\delta(\text{C}^2)$	117.9	115.8	118.0	118.2	117.7
$\delta(\text{C}^3)$	108.9	108.8	109.1	109.0	107.9
$\delta(\text{C}^4)$	107.7	107.4	108.0	108.0	107.1
$\delta(\text{C}^5)$	148.7	133.6	148.8	–	147.1
$\delta(\text{C}^6)$	44.4	43.8	44.5	44.5	44.3
$\delta(\text{C}^7)$	131.8	132.5	131.9	131.3	134.0
$\delta(\text{C}^8)$	128.8	129.8	128.4	124.2	128.8
$\delta(\text{C}^9)$	130.2	120.0	131.0	129.7	127.4
$\delta(\text{C}^{10})$	129.0	145.7	129.0	–	133.2
weitere	52.4 (CH_3) 167.0 (CO_2Me)		171.7 (CO_2H)		22.4 (CH_3) 42.0 (CH) 166.1 (CON)

Die Bildung der Dipyrromethanprodukte zeigt sich durch die charakteristischen Signale des H^6 -Protonen bei deutlicher Tieffeldverschiebung der NMR-Signale bei $\delta \sim 5.5$. Die ^1H -NMR-Signale von H^8 und H^9 besitzen je nach funktioneller Gruppe an C^{10} typische Verschiebungen. Die Signale von H^2 - H^4 befinden sich für alle Verbindungen im selben Bereich von $\delta \approx 5.0$ - 7.0 . Alle für die funktionellen Gruppen erwarteten ^1H -NMR-Signale können zugeordnet werden. Auch die ^{13}C -NMR-Signale zeigen die erwarteten Verschiebungen.

Diskussion der Ergebnisse

Neben ihrer Rolle als Vorstufen zur Porphyrinsynthese werden in dieser Arbeit die supramolekularen Eigenschaften und die Anordnung im Kristall von **1a-1c** und **1e** untersucht. In der Literatur findet man nur wenige Beispiele vergleichbarer Verbindungsklassen auf diesem Gebiet. Es gibt Beispiele mit $R = H$ ^[16], Mesityldipyrrromehtan^[16], Bis(dipyrrromethan)^[38] und (Nitrophenyl)-dipyrrromethan (**1d**).^[39] Im (Nitrophenyl)dipyrrromethan ist die Nitrogruppe an einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem der aciden Pyrrolwasserstoffatome beteiligt, wohingegen in anderen Fällen eine schwache $N-H \cdots \pi(\text{Pyrrol})$ -Interaktion im Festkörper beobachtet werden kann.^[38,40]

1a, **1c** und **1e** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthalten zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. **1c** kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser. **1b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Aus den Kristallstrukturen von **1a-1c** und **1e** (Abbildung 3.2) ist ersichtlich, dass ein Wasserstoffatom am Pyrrolstickstoff an einer Wasserstoffbrückenbindung zum *para*-Substituenten des Nachbarmoleküls unter Bildung von inversionssymmetrischen Dimeren (**1a**, **1c**, **1e**) oder helikalen Ketten entlang einer zweizähligen Achse (**1b**) beteiligt ist (Tabelle 3.3, Abbildung 3.2).

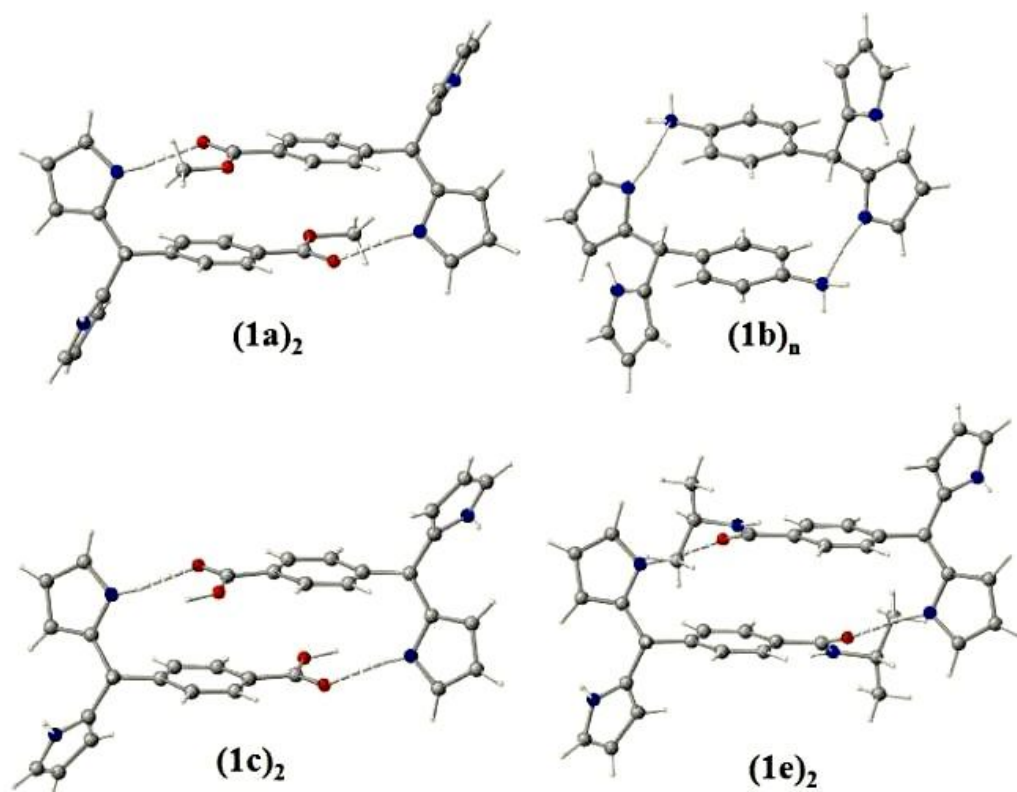


Abbildung 3.2: Ring- und Ketten Motive der Festkörperstrukturen von **1a**, **1b**, **1c** und **1e**.

Zwischen der Donor- und der Akzeptor-Position befinden sich im Fall von **1a**, **1c** und **1e** sieben Atome, bei **1b** sechs Atome. Somit beträgt der intramolekulare Abstand zwischen Wasserstoffatom-Donor und Wasserstoffatom-Akzeptor rund 7 Å (Abbildung 3.3). Es handelt sich dabei um den bisher größten literaturbeschriebenen Abstand bei Wasserstoffbindungsmotiven.^[41,14] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

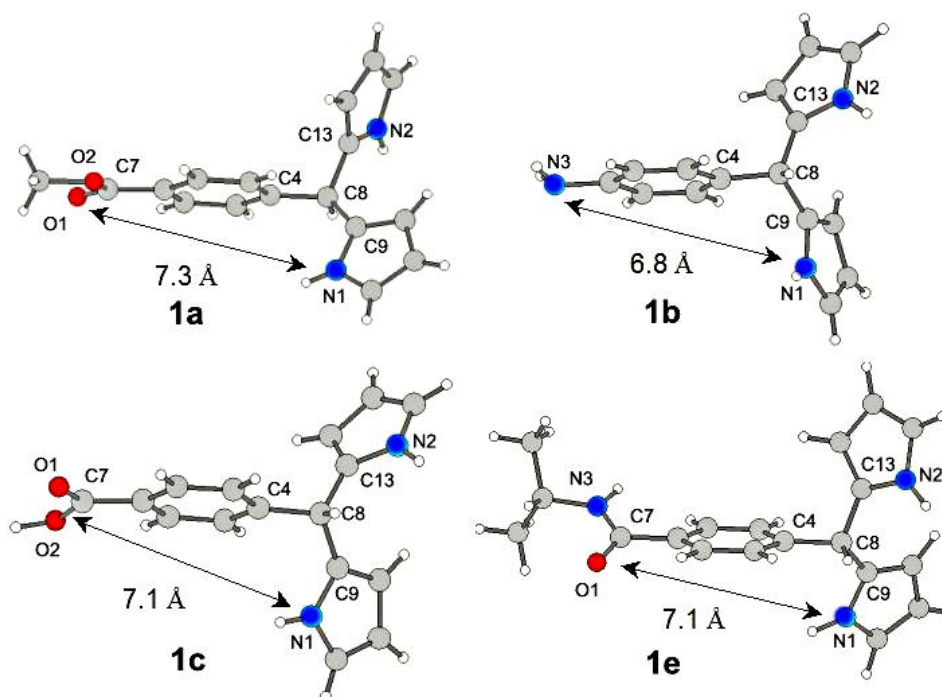


Abbildung 3.3: Molekülstrukturen von **1a-1c** und **1e**.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1a-1c** und **1e** und der DFT optimierten Struktur des Di(pyrrol-2-yl)-phenyl-methans.

	1a X = O1	1b X = N3	1c(xH₂O) X = O1	1e X = O1	DFT
N1...X ^a	2.917	2.989	2.970	2.832	-
N1-H9...X ^a	169.2	160.2	170.9	171.8	-
N1...X	7.3	6.8	7.1	7.1	-
C4-C8-C9-N1	-35.7	-70.6	-41.7	-40.5	88.5
C4-C8-C13-N2	125.1	155.5	146.3	152.4	164.4

^a Atom des Nachbarmoleküls.

Im Allgemeinen beträgt der Donor-Akzeptor-Abstand bei Carbonsäuren oder Amiden nur 2.2 - 2.3 Å. Der große Abstand zwischen den Donor- und Akzeptorgruppen bei **1a-1c** und **1e** und der Winkel N1-C8-X von 92° bis 102° (X = O1, N3) führt zur Ausbildung von kleinen ellipsoiden Kanälen im Festkörper mit einem Durchmesser von annähernd 8-10 Å × 3.7 Å (Atom-Atom-Abstand; **1a**: 5.65; **1b**: 6.18; **1c**: 5.87; **1e**: 5.66 Å). In Abbildung 3.4 sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die für **1a-1c** und **1e** beobachtet werden, schematisch dargestellt.

Für **1a**, **1c** und **1e** sind diese Motive dimere Ringsysteme die sich mit dem Graphensatz $R^2_2(20)^{[42]}$ beschreiben lassen. **1b** lässt sich mit einem Kettenmotiv mit dem

Graphiksatz C(9)^[42] beschreiben. Im Vergleich dazu bildet *meso*-(4-Nitrophenyl)-dipyrromethan **1d** Ketten des Graphiksatzes C(10)^[39]. Das größte Ringmotiv **A** besitzt den Graphiksatz $R^2_2(20)$, das gemäß einer statistischen Analyse^[43] mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auftritt (C = Kette, R = Ring; Abbildung 3.4).

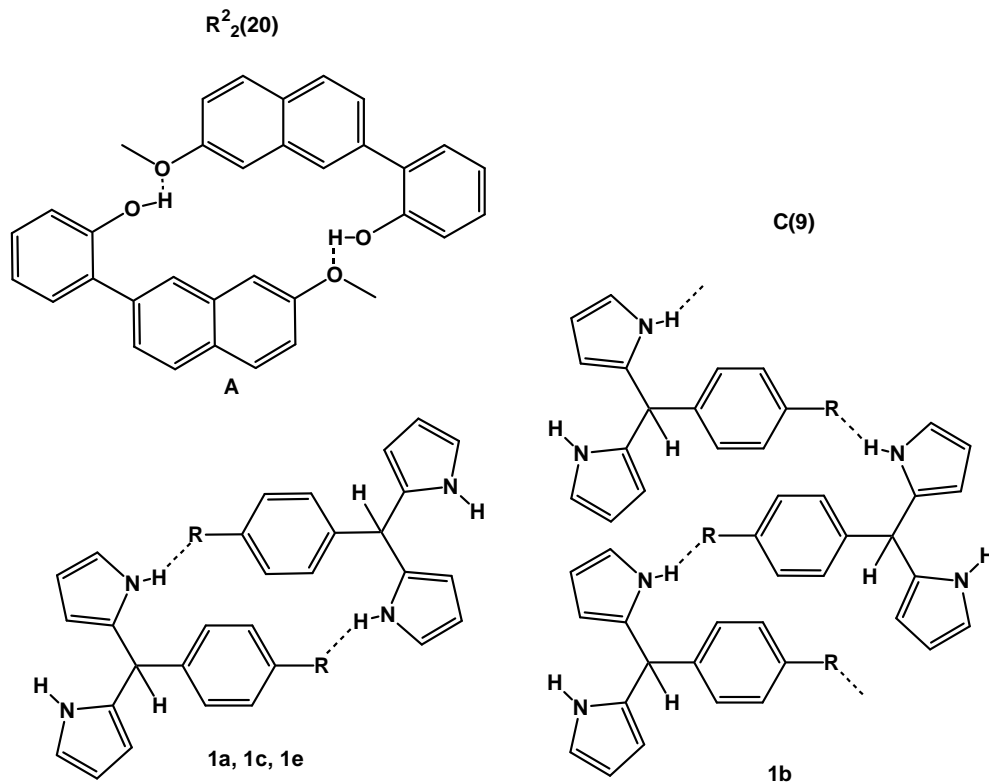


Abbildung 3.4: Wasserstoffbrückenbindungs motive von **1a-1c**, **1e** und **A**.

Die Abschätzung der Wahrscheinlichkeit für eine Ausbildung von Ring- oder Kettenstrukturen von akzeptorsubstituierten Dipyrromethanen ist zur Zeit aus Ermangelung kristallographischer Daten schwierig. Trotzdem kann aufgrund der vorhandenen Daten angenommen werden, dass die von **1a-1c** und **1e** ausgebildeten Motive erfolgreich mit der Dimerisierung von Carbonsäuren und Amiden konkurrieren können. Selbst die Anwesenheit eines Wassermoleküls in der Kristallstruktur von **1c** stört die Ausbildung des Dimers nicht. Stattdessen bildet das Dimer über eine $\text{OH}\cdots\text{OH}_2\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke einen Doppelstrang aus.

Im Gegensatz zu typischen Synthone (z.B. Carbonsäuren) sind Dipyrromethane flexibel und demnach für die Aggregation nicht präorganisiert. Um einen Einblick in die Flexibilität der Dipyrromethane zu erhalten, wird die Struktur von unsubstituierten

Diskussion der Ergebnisse

Dipyrromethanen in der Gasphase durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31 G+(d,p)) ermittelt. Dabei zeigt sich, dass der größte konformative Unterschied zwischen Gasphasengeometrie und Festkörperstruktur in der Verzerrung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper liegt. Der Torsionswinkel des Pyrrol-N1-Ringes C4-C8-C9-N1 liegt zwischen 35° und 71°, während der Torsionswinkel des zweiten Pyrrolrings (C4-C8-C13-N2) 125° bis 176° beträgt (Tabelle 3.3, Abbildung 3.3). Die sehr flexible Orientierung der Pyrrolringe erlaubt Aggregationen. Zusätzlich ist die Energiebarriere für die Ringrotation sehr klein und kann einfach durch die Bildung von Wasserstoffbrücken überwunden werden. Eine Wasserstoffbrückenbindung reicht aus, um zwei Dipyrromethanmoleküle in die doppelt gebundene Ring-Konformation zu zwingen, was den mittels DFT-Rechnung (B3LYP, 3-21G*) erhaltenen Ergebnissen von (**1a**)₂ entspricht.

Die dargestellten substituierten Phenyl-Dipyrromethane sind also nicht nur gute Vorstufen zur Porphyrinsynthese, sondern auch interessante Synthone für die Konstruktion von Wasserstoffbrücken-gebundenen supramolekularen Systemen, obwohl der Donor-Akzeptorabstand mit 7 Å sehr groß und die relative Orientierung von Wasserstoffatom-Donor und Wasserstoffatom-Akzeptor sehr flexibel ist und dort keine starke Präorganisation vorliegt.

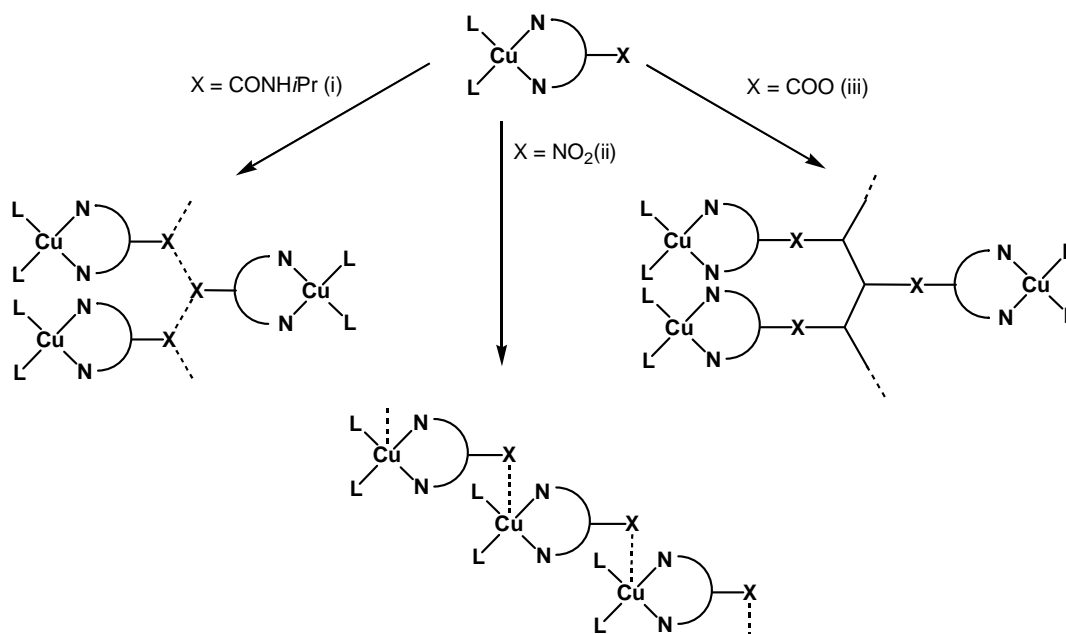
3.2 *meso*-Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe

Die Dipyrrromethane **1a**, **1d** und **1e** (Abbildung 3.1) können in die entsprechenden heteroleptischen *meso*-Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe (dipyrrromethen: dpm, acetylacetonato: acac) überführt werden (Schema 9,10). Da diese *meso*-Phenyl-dpm-acac-kupfer(II)-Komplexe ein sehr interessantes chemisches Verhalten und supramolekulare Eigenschaften besitzen, sollen sie in dieser Arbeit näher beschrieben werden.

Das Interesse an Polymeren, die aus molekularen Vorstufen bestehen, die mittels verschieden starker Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, koordinativen Bindungen oder kovalenten Bindungen verknüpft sind, ist sehr groß. Diese können in magnetischen oder elektronischen Materialien genauso zum Einsatz kommen wie in neuen Adsorbentien, Sensoren oder Speichermaterialien.^[44,45] An Polymeren immobilisierte Komplexe werden in der heterogenen Katalyse bereits erfolgreich eingesetzt.^[46,47] Von Cohen et al. wurden selbstorganisierte Kupfer(II)-Komplexe von *meso*-substituierten Pyridyl- und Thioether-dipyrrromethen-Liganden dargestellt, die Koordinationspolymere und diskrete oligomere Strukturen bilden.^[48,49,50,51]

Die synthetisierten Dipyrrromethenkupfer(II)-Komplexe **2d** und **2e** bilden durch Selbstorganisation über Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen Polymerstrukturen im kristallinen Festkörper (i, ii; Schema 8). Die Eigenschaften des immobilisierten Komplex **2f** (iii), also ein mittels kovalenter Bindungen gebildetes ungeordnetes Polymer, werden zum Vergleich herangezogen (Schema 8).

Diskussion der Ergebnisse

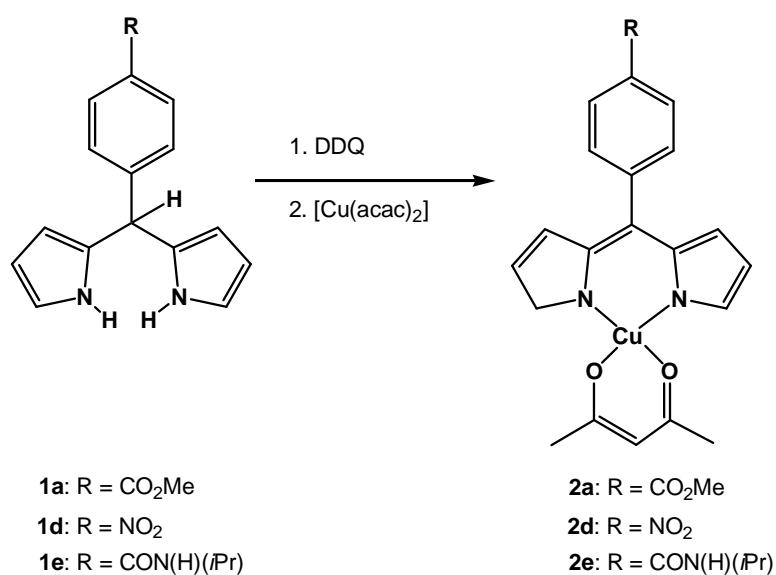


Schema 8: Schematische Darstellung der Polymerbildung *meso*-Phenyl-dipyromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe via (i) Wasserstoffbrückenbindungen (**2e**), (ii) koordinative Bindungen (**2d**), (iii) kovalente Bindungen (**2f**); L = Acetylacetonatoligand; N∩N = Dipyromethenligand.

3.2.1 Synthese von **2a**, **2d**, **2e** und **2f**

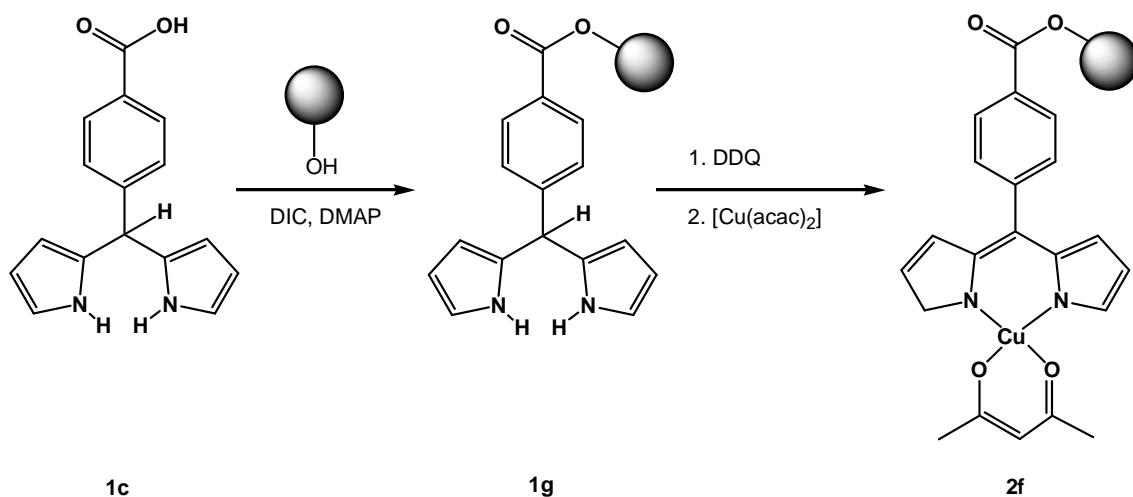
Die heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe **2a**, **2d** und **2e** werden aus den entsprechend substituierten Dipyromethanen **1a**, **1d** und **1e** durch Oxidation mit DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) und Umsetzung mit Kupferacetylacetonat dargestellt (Schema 9).^[16,37] Da ebenfalls die homoleptischen Komplexe entstehen, muss abschließend chromatographisch gereinigt werden.

Diskussion der Ergebnisse



Schema 9: Synthese der Komplexe **2a**, **2d** und **2e**.

Zusätzlich zu den in Lösung synthetisierten Komplexen wird ein weiterer heteroleptischer Kupfer(II)-Komplex **2f** an der Festphase in einer Zweistufen-Synthese immobilisiert (Schema 10). Als Festphase wird Wangharz (Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Wang-Linker) verwendet, welches einen Hydroxylinker besitzt. An diesen können Carbonsäuren über Aktivesterzwischenstufen gekuppelt werden.^[30,52]



Schema 10: Synthese des immobilisierten Kupfer(II)-Komplexes **2f** am Wangharz.

Die Vorstufe, der Dipyrromethanligand **1c**,^[37] wird über eine Aktivierung mit DMAP (4-(*N,N*-Dimethylamino)-pyridin) und DIC (*N,N*-Diisopropylcarbodiimid) an das

unlösliche Wang-Harz gebunden (**1g**).^[53,54] Die Reaktion kann im IR-Spektrum des gewaschenen und getrockneten Polymers über die Bildung von Banden bei 3417 cm⁻¹ ($\nu(\text{NH})$ -Streckschwingung) und bei 1720 cm⁻¹ ($\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{ester}})$ -Streckschwingung) beobachtet werden. Dabei ist anzumerken, dass die $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingung von **1g** im Vergleich zu **1a-1c** und **1e** bei höherer Energie auftritt (~3350 cm⁻¹).^[37] Bei **1a-1c** und **1e** existieren, wie vorher bereits erwähnt, im festen Zustand intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Pyrrol-NH und den Substituenten R.^[31,33] Diese intermolekularen Wechselwirkungen werden bei **1g** durch das Polymer unterdrückt und somit wird die NH-Streckschwingung bei höheren Energien beobachtet.^[55,56] Im nächsten Schritt wird analog zur Synthese in Lösung vorgegangen, indem das immobilisierte Dipyrrromethan **1g** durch DDQ zum entsprechenden Dipyrrromethen oxidiert und mit Kupferacetylacetonat in den Komplex **2f** überführt wird. Man erhält, entsprechend den Synthesen (**2a**, **2d** und **2e**) in Lösung, ein dunkles grün-rotes Harz (**2f**). Am Fehlen der Bande für die NH-Streckschwingung im IR-Spektrum erkennt man, dass die Oxidation erfolgreich war. Im Gegensatz dazu bleibt die CO-Streckschwingung des Esters unverändert. Im Fingerprintbereich entstehen neue Signale bei 1407 und 1343 cm⁻¹, welche dem Dipyrrromethenliganden zugeordnet werden können. Alle übrigen, für die *meso*-Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe typischen Signale, werden durch die Polymersignale in **2f** überdeckt.

Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen Mikroorganisationen auf die koordinative Geometrie, die magnetischen Eigenschaften, die Stabilität und die Reaktivität untersucht.

In den UV/Vis-Spektren der Komplexe **2a**, **2d** und **2e** sind die für *meso*-Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe charakteristischen Charge-Transfer-Banden bei 494 nm zu sehen.^[37] In den IR-Spektren erkennt man deutlich die Signale für die Dipyrrromethen- und Acetylacetonatoliganden im Bereich von 1600-1200 cm⁻¹.^[48] Zusätzlich sind je nach Substitution des Dipyrrromethenliganden weitere IR-Banden sichtbar, im Fall von **2a** die der Estergruppe in dem für diese typischen Bereich von 1724 (C=O) und 1281 cm⁻¹ (C-O). Im IR-Spektrum von **2d** sind die asymmetrische und die symmetrische Streckschwingung der Nitrogruppe bei 1520 cm⁻¹ und 1350 cm⁻¹ zu finden. **2e** zeigt Banden bei 3264 cm⁻¹ (Amid A), 1628 cm⁻¹ (Amid I)

und 1562 cm^{-1} (Amid II), was typisch für Wasserstoffbrücken-gebundene Amidgruppen ist. Dadurch kann auf die Selbstorganisation von **2e** mittels Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden. Die EI-Spektren bestätigen eindeutig die erfolgreiche Synthese von **2a**, **2d** und **2e** und zeigen den Molekülpeak mit dem erwarteten Isotopenmuster.

3.2.2 Festkörperstrukturanalyse von **2a**, **2d** und **2e**

Aus den Lösungen von **2a**, **2d** und **2e** werden glänzende rot-grüne Kristalle, wie sie typisch für Cu-Komplexe mit Dipyrrromethenliganden sind, gewonnen. Die Kristalle waren zur Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignet (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) von **2a**, **2d** und **2e**.

	2a	2d	2e
Cu1–N1	1.951(2)	1.963(4)	1.976(7)
Cu1–N2	1.956(2)	1.966(4)	1.952(8)
Cu1–O2	1.928(19)	1.938(3)	1.929(6)
Cu1–O3	1.938(18)	1.937(3)	1.924(7)
N1–Cu1–N2	91.57(9)	90.47(16)	90.6(3)
N1–Cu1–O2	177.41(9)	178.66(15)	176.1(3)
N1–Cu1–O3	89.08(8)	89.30(15)	91.30(3)
N2–Cu1–O2	88.82(8)	88.66(15)	87.70(3)
N2–Cu1–O3	171.10(9)	178.66(15)	176.10(3)
O2–Cu1–O3	90.93(8)	91.55(13)	90.6(3)
C3–C4–C8–C9	-73.1(3)	-64.9(6)	-61.0(1)
Cu•••Cu (kürzester)	4.5	5.2	6.3
ω^a	4.6	1.4	9.2

^a Winkel zwischen der CuO₂ und CuN₂ Ebene.

Die Komplexe **2a** und **2d** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$, **2e** in der Raumgruppe Cc ; alle drei enthalten 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kupfer(II)-Komplexe besitzen eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit Cu–N und Cu–O Bindungslängen von 1.93 bis 1.98 Å, vergleichbar zu anderen *meso*-Phenyl-dipyrrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexen ([Cu(dpm)(acac)]-Komplexe).^[48-51] Die Arylsubstituenten sind aus der Ebene herausgedreht und stehen zum Dipyrrromethan- π -System in einem Winkel von ca. 66° (Torsionswinkel C3–C4–C8–C9).

Diskussion der Ergebnisse

Komplex **2a** kristallisiert in Form von isolierten Komplexmolekülen, die keine kurzen intermolekularen Abständen zeigen (Abbildung 3.5).

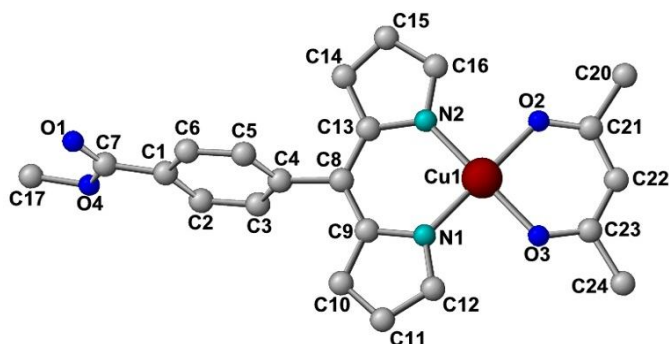


Abbildung 3.5: Struktur von **2a** im Festkörper mit Atomnummerierung (Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet).

In der Festkörperstruktur von **2d** finden Wechselwirkungen zwischen Kupfer(II)ion und Nitrogruppe des Nachbarmoleküls ($O1 \cdots Cu1 = 2.96 \text{ \AA}$) statt, was zu einer quadratisch-pyramidalen [4+1] Koordinationsgeometrie des Kupferzentralatoms, ähnlich wie bei Pyridyl- und $C_6H_4SCH_3$ - *meso*-substituierten $[Cu(dpm)(acac)]$ -Komplexen, führt (Abbildung 3.6).^[42-45] Der recht große $O1 \cdots Cu1$ Abstand ist allerdings mehr auf einen Packungseffekt im Kristallgitter zurückzuführen. Die Ausbildung einer Kupfer-Sauerstoffbindung spielt wohl kaum eine Rolle, was auch durch fehlende Aggregationen in Lösung bestätigt wird. Der intermolekulare Kontakt beeinflusst allerdings die Eigenschaften des festen Materials. Daher bestimmt die Natur des weiter entfernten Substituenten, also im Fall von **2d** die Nitrofunktion, die Art der Wechselwirkungen im festen Zustand.

Diskussion der Ergebnisse

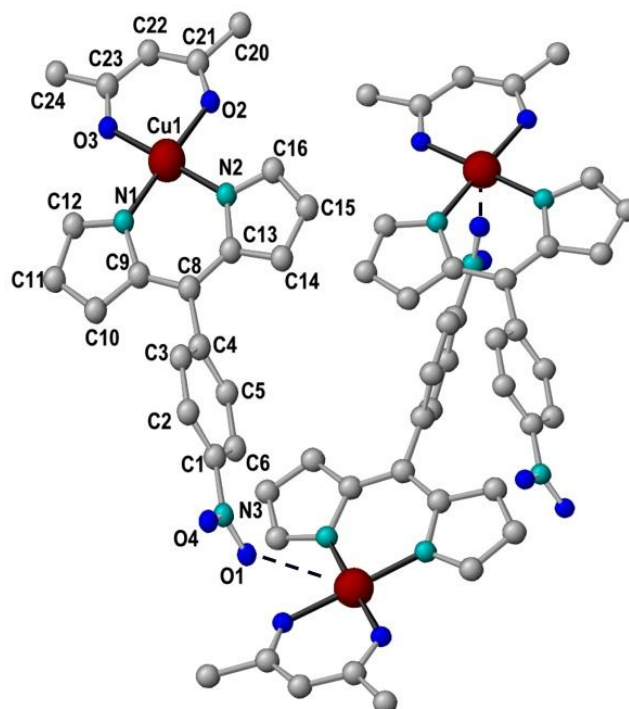


Abbildung 3.6: Struktur von **2d** im Festkörper mit partieller Atomnummerierung (Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet).

Wie man aus den IR-Daten bereits schließen kann, zeigt der amidsubstituierte Komplex **2e** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen ($\text{N3}\cdots\text{O1}$), die einen $\text{N3}\cdots\text{O1}$ -Abstand von $2.85(1) \text{ \AA}$ besitzen. Dadurch entstehen im Festkörper Molekülketten (Abbildung 3.7).

Diskussion der Ergebnisse

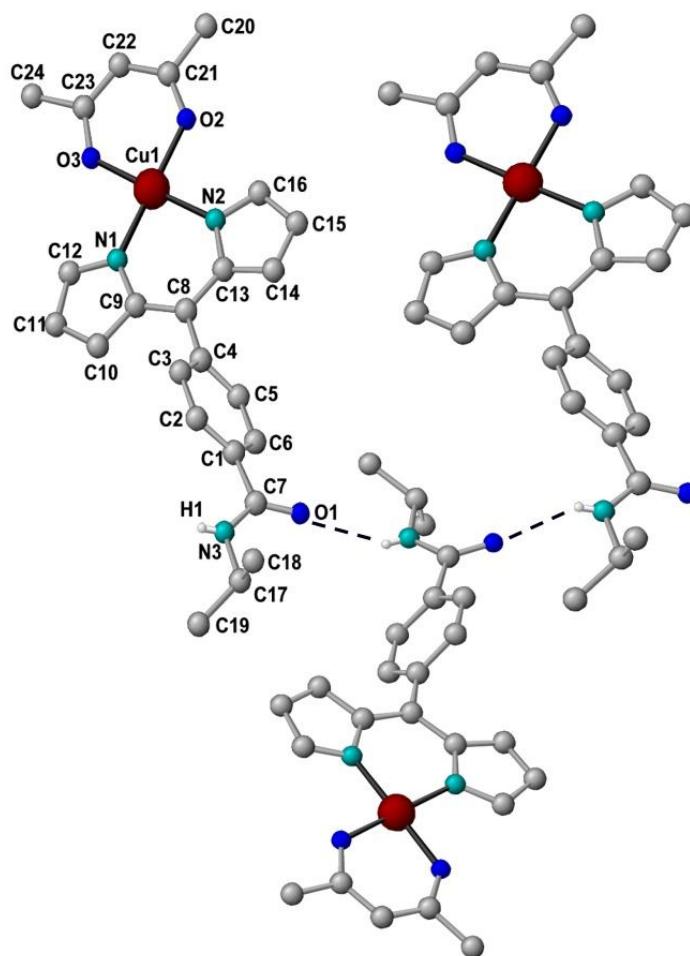


Abbildung 3.7: Struktur von **2e** im Festkörper mit partieller Atomnummerierung (Wasserstoffatome wurden bis auf H¹ nicht abgebildet).

Mit diesen Beispielen wird deutlich, dass vom Zentrum entfernte Substituenten die Wechselwirkungen im Festkörper mitbestimmen können.

Die Geometrien von **2a**, **2d**, **2e** und eines Vergleichskomplexes [Cu(dpm)(acac)](**x**) werden außerdem mittels DFT berechnet. Die quadratisch-planare Koordination des Zentralatoms und der Torsionswinkel C3–C4–C8–C9 werden durch die Rechnung gut reproduziert. Der Basissatz LANL2DZ liefert allerdings für die Cu–O- und Cu–N-Bindungslängen um 0.05 und 0.01 Å zu hohe Werte. Mit dem SDD-Basisatz ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten besser, weshalb für spätere Rechnungen die SDD-optimierte Geometrie verwendet wird. In Tabelle 3.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Der Vollständigkeit halber ist zusätzlich ein mit Pyridin koordinierter Modellkomplex [Cu(dpm)(acac)(py)](**y**) aufgeführt, auf den in Kapitel 3.2.6 näher eingegangen wird.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.5: Ausgewählte berechnete Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2a**, **2d**, **2e** und von den Modellkomplexen [Cu(dpm)(acac)](**x**) und [Cu(dpm)(acac)(py)](**y**) (B3LYP/LANL2DZ (1. Wert); B3LYP/SDD (2.Wert)).

	2a	2d	2e	x	^a
Cu1–N1	1.970/1.960	1.972/1.962	1.970/1.959	–/1.967	–/1.992
Cu1–N2	1.970/1.960	1.972/1.962	1.970/1.959	–/1.967	–/1.992
Cu1–O2	1.981/1.970	1.979/1.967	1.982/1.970	–/1.969	–/2.004
Cu1–O3	1.980/1.970	1.979/1.967	1.982/1.970	–/1.969	–/2.006
N1–Cu1–N2	91.5/92.0	91.4/92.0	91.4/92.0	–/93.1	–/92.5
N1–Cu1–O2	178.2/177.8	178.4/178.1	178.0/177.6	–/177.7	–/167.7
N1–Cu1–O3	90.1/89.8	90.3/89.8	90.1/89.9	–/89.2	–/88.9
N2–Cu1–O2	90.1/89.8	90.0/89.8	90.1/89.9	–/89.2	–/88.6
N2–Cu1–O3	178.2/177.8	178.4/178.1	178.1/177.6	–/177.7	–/171.2
O2–Cu–O3	88.4/88.3	88.5/88.5	88.3/88.3	–/88.5	–/88.2
C3–C4–C8–C9	–61.8/–62.1	–62.6/–62.8	–61.5/–61.7		
ω^a	1.3/1.6	1.2/0.9	1.6/2.2	–/0.0	–

^a Winkel zwischen der CuO₂ und CuN₂ Ebene.

3.2.3 Magnetische Eigenschaften von **2a**, **2d**, **2e** und **2f**

In wie weit die Festkörperstrukturen die magnetischen Eigenschaften der Systeme beeinflussen, soll im Folgenden beschrieben werden.

Mittels SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)-Messungen wird die Temperaturabhängigkeit des Produktes $\chi_M T$ der Kristalle von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** bei 0.1 T von 2 bis 300 K untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.6 dargestellt und geben Auskunft über die magnetischen Eigenschaften. In Abbildung 3.8 sind die dazugehörigen $\chi_M T$ vs. T -Kurven von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** gezeigt.

Tabelle 3.6: Magnetische Daten von **2a**, **2d**, **2e** und **2f**.

	2a	2d	2e	2f^a
$\mu_{eff}(300\text{ K}) / \mu_B$	1.76	1.75	1.79	1.70
$C / \text{emu K mol}^{-1b}$	0.385	0.409	0.421	0.385
Θ / K^b	–0.93	+3.08	+2.37	–0.04

^a berechnet für $M = 5000\text{ g mol}^{-1}$, entsprechend einer Beladung von 0.2 mmol g^{-1} .

^b gefittet mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes $\chi_M = C/(T - \Theta)$ im Temperaturbereich 2-300 K.

Diskussion der Ergebnisse

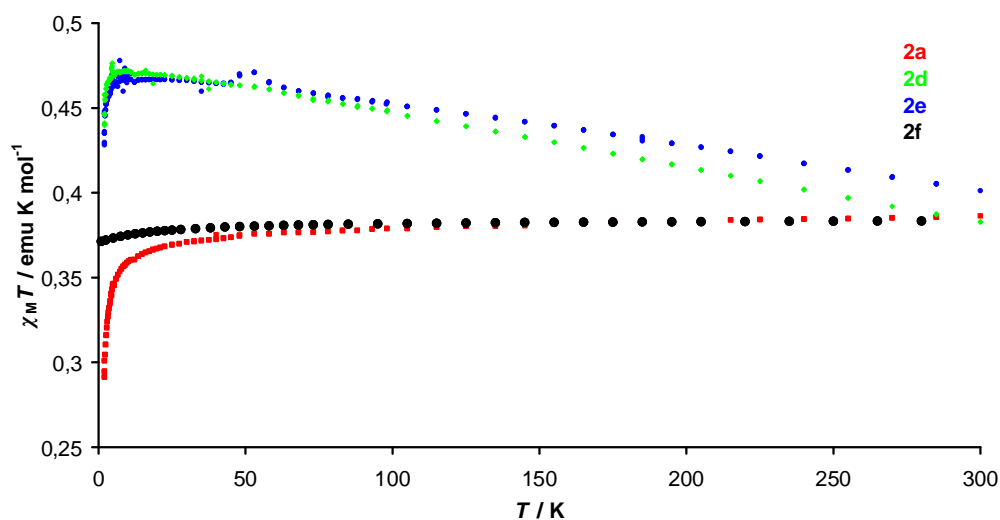


Abbildung 3.8: Temperaturabhängige magnetische Daten für **2a**, **2d**, **2e** und **2f**.

Die Komplexe **2a**, **2d** und **2e** sind mit einem μ_{eff} von $1.76 \mu\text{B}$ bei 300 K paramagnetisch ($\chi_{\text{M}}T = 0.383\text{-}0.403 \text{ emu K mol}^{-1}$), wie es für nicht wechselwirkende $S = \frac{1}{2}$ Systeme zu erwarten ist. Für **2a** bleibt $\chi_{\text{M}}T$ bis ca. 50 K konstant und nimmt dann bis auf $0.291 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 2 K schnell ab, was ein Indiz für schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen ist (Weiss-Konstante $\Theta = -0.93 \text{ K}$). Im Gegensatz hierzu steigt $\chi_{\text{M}}T$ für **2d** und **2e** auf $0.47 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 4.6 K an. Das weist auf schwache ferromagnetische Wechselwirkung ($\Theta = +2.37 \text{ K}$ (**2d**) und $+3.08 \text{ K}$ (**2e**)) hin. Es ist möglich, die verschiedenen magnetischen Eigenschaften auf die unterschiedlichen Anordnungen in der Festkörperstruktur zurückzuführen.

In der Kristallstruktur von **2a** liegen die Komplexe mit einem $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand von 4.5 \AA gestapelt angeordnet vor. Durch die Nähe der Kupferzentralatome ist die antiferromagnetische Kopplung naheliegend (Abbildung 3.9).

Für **2d** und **2e** ist der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand mit 5.2 und 6.3 \AA größer, da hier die Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen verbunden sind, so dass eine Spinpolarisierung entlang des Dipyrrromethen- $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -Rückgrates zu ferromagnetischer Kopplung führt (Tabelle 3.5; Abbildung 3.9).

Diskussion der Ergebnisse

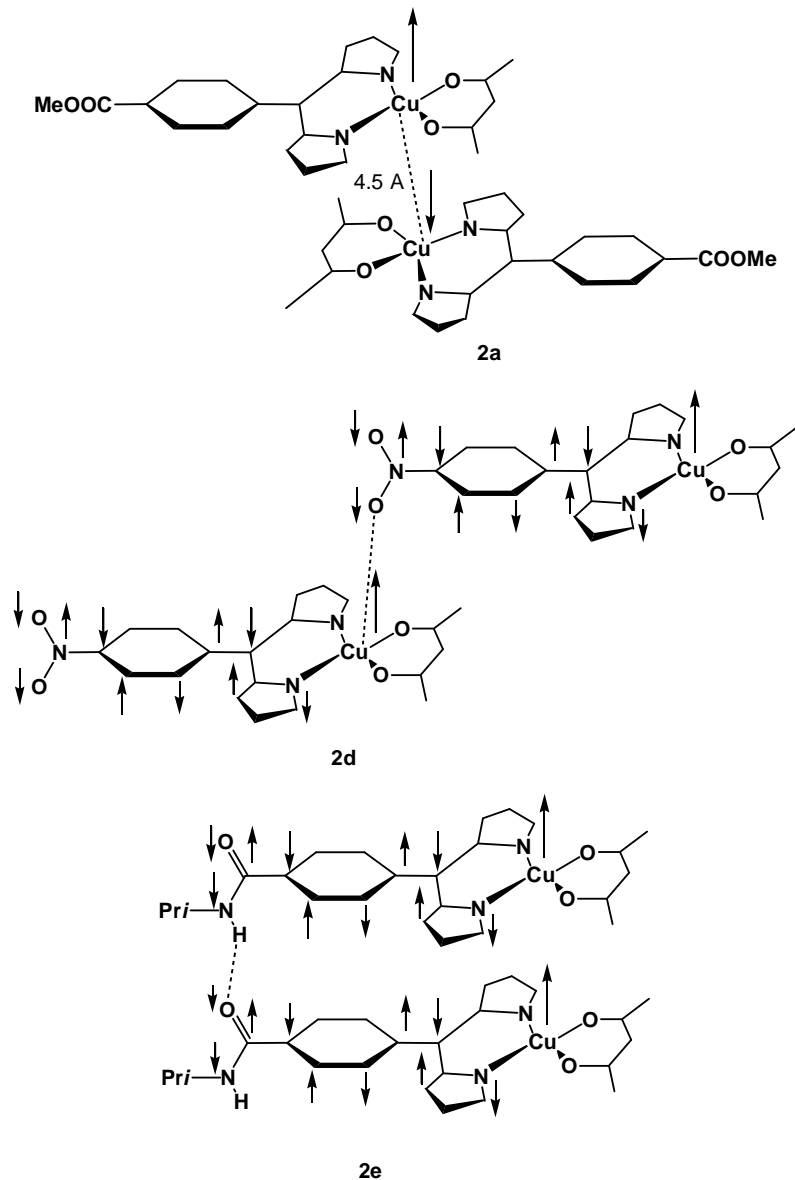


Abbildung 3.9: Mögliche magnetische Wechselwirkungen in den Festkörperstrukturen von **2a**, **2d** und **2e**.

Der immobilisierte Kupfer(II)-Komplex **2f** verhält sich wie ein idealer Paramagnet ($\Theta = -0.04$ K; $\chi_M T = 0.362$ emu K mol⁻¹ bei 2 K). Die magnetische Abschirmung der spintragenden Zentren durch das Polymer reicht aus, um die intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen zu unterbinden. Diese Beobachtung passt auch zu der Feststellung, dass im unkomplexierten Polymer **1g** keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH_{pyrrol} und den Substituenten vorhanden sind (siehe Kapitel 3.2).

Die Beladung des Polymers **2f** mit Cu²⁺ beträgt 0.18 mmol g⁻¹, was mittels Integration des ESR-Signals (siehe auch Kapitel 3.2.4) von **2f** berechnet werden kann. Zur

Diskussion der Ergebnisse

Erstellung einer Eichkurve werden mechanische Mischungen aus Polystyrol/Divinylbenzol-Polymer und **2a** hergestellt und die erhaltenen ESR-Spektren integriert (Abbildung 3.10, 3.11). Aus der in Abbildung 3.11 gezeigten Eichkurve kann dann die Beladung von **2f** abgelesen werden. Dieser Wert bestätigt die mittlere Molekülmasse, die aus den magnetischen Daten abgeschätzt werden kann ($\approx 5000 \text{ g mol}^{-1}$; 0.2 mmol g^{-1}). Statistisch gesehen wird also jede Komplexeinheit in **2f** durch 45-50 Styroleinheiten des Polymers umgeben, was die magnetische Abschirmung der spintragenden Zentren erklärt.

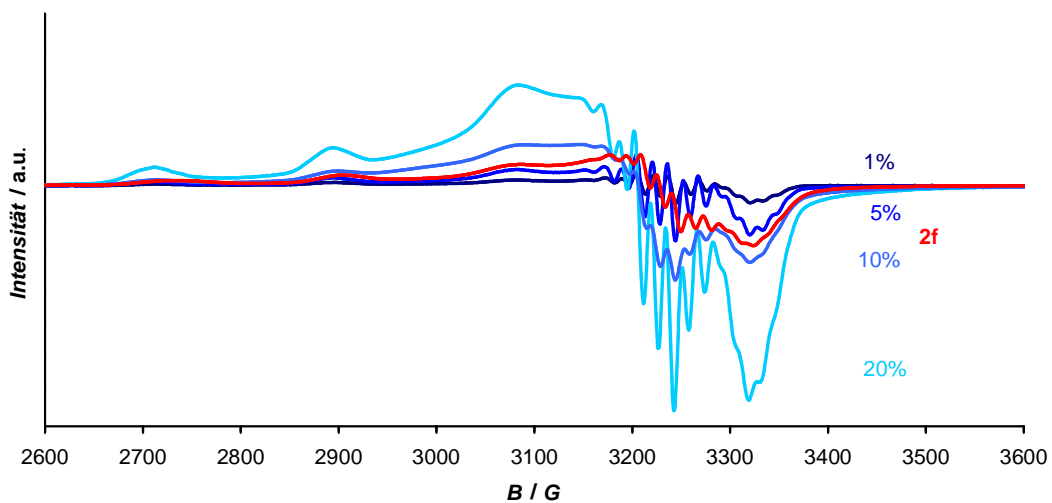


Abbildung 3.10: ESR-Kalibrationskurven zur quantitativen Analyse von **2f**.

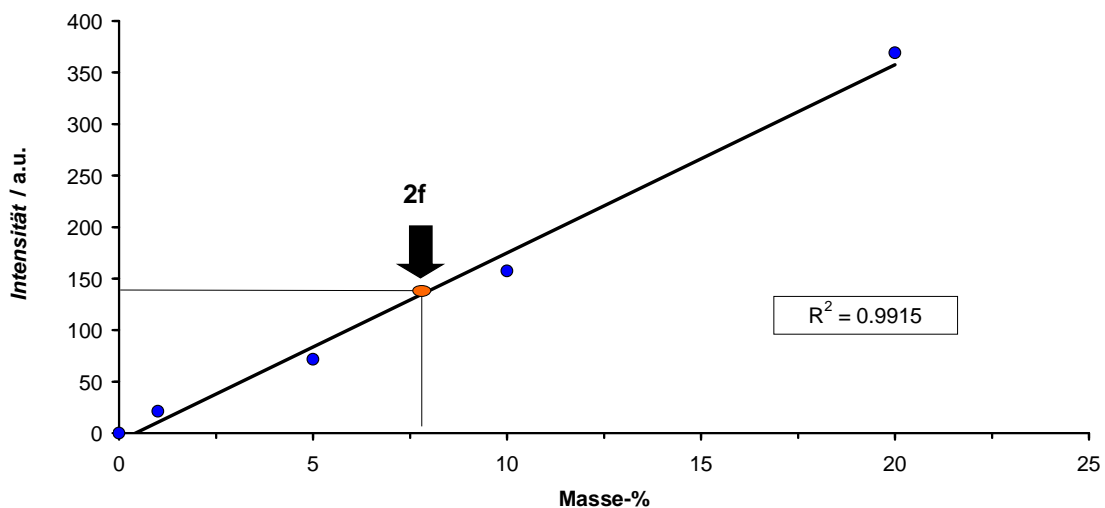


Abbildung 3.11: Eichkurve zur quantitativen Analyse von **2f**.

3.2.4 ESR-Spektroskopie von **2a**, **2d**, **2e** und **2f**

Die Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung paramagnetischer Moleküle. Da solche Moleküle über mindestens ein ungepaartes Elektron verfügen ($\text{Spin} \geq 1/2$), haben sie ein permanentes magnetisches Moment. Bringt man eine Probe mit permanentem magnetischen Moment in ein Magnetfeld, so spalten die entarteten Energiezustände auf (Zeeman-Effekt). Je stärker das Magnetfeld, desto größer wird die Energiedifferenz der Zustände. Durch Bestrahlung mit passender Frequenz (Mikrowelle) kommt es zur Absorption. Der g -Faktor verknüpft die Größe des magnetischen Moments eines Atoms mit seinem Gesamtdrehimpuls. Die Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen und dem Kernspin bezeichnet man als Hyperfeinaufspaltung. Die Größe der Hyperfeinwechselwirkung ist proportional zur Elektronendichte am Ort des Kerns. Die Spektren geben somit Auskunft über die Aufenthaltsorte der ungepaarten Elektronen und können eine Hilfestellung zur Aufklärung der Molekülstruktur sein.

Kupfer(II)-Komplexe besitzen aufgrund ihres ungepaarten Elektrons paramagnetische Eigenschaften. Daher können sie mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden.

Die X-Band ESR-Spektren von **2a**, **2d** und **2e** werden in Lösung bei Raumtemperatur (300 K) und in gefrorener Lösung bei 130 K aufgenommen, während **2f** in einer THF-Suspension bei Raum- und Tieftemperatur und im trockenen (lösungsmittelfreien) Zustand bei Raumtemperatur untersucht wird (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: ESR-Daten von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** bei 300 K und 130 K.

	2a	2d	2e	2f
g_{iso}	2.119	2.116	2.118	2.116
$A_{\text{iso}}(\text{Cu})/\text{G}$	77	79	77	76
$A_{\text{iso}}(\text{N})/\text{G}$	10	11	10	n.s. ^a
g_{\parallel}	2.230	2.230	2.230	2.226 ^b
$A_{\parallel}(\text{Cu})/\text{G}$	185	185	185	177 ^b
$A_{\parallel}(\text{N})/\text{G}$	11.6	n.s. ^a	11.6	n.s. ^a
g_{\perp}	2.05	2.05	2.05	2.05 ^b
$A_{\perp}(\text{N})/\text{G}$	15	15	15	14 ^b

^a n.s., nicht sichtbar. ^b diese Werte wurden bei 300 K ohne Lösungsmittel aufgenommen.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den isotropen Raumtemperaturspektren erhält man $g_{\text{iso}} \sim 2.117$, $A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu}) \sim 77 \text{ G}$ und $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) \sim 10 \text{ G}$. In Abbildung 3.12 sind die Raumtemperaturspektren von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** gezeigt. Die isotropen Hyperfeinkopplungen zum Kupferkern in **2a**, **2d** und **2e** sind deutlich größer als die für Bis(dipyrromethen)-Komplexe erhaltenen Werte ($A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu}) \sim 63 \text{ G}^{[60]}$).

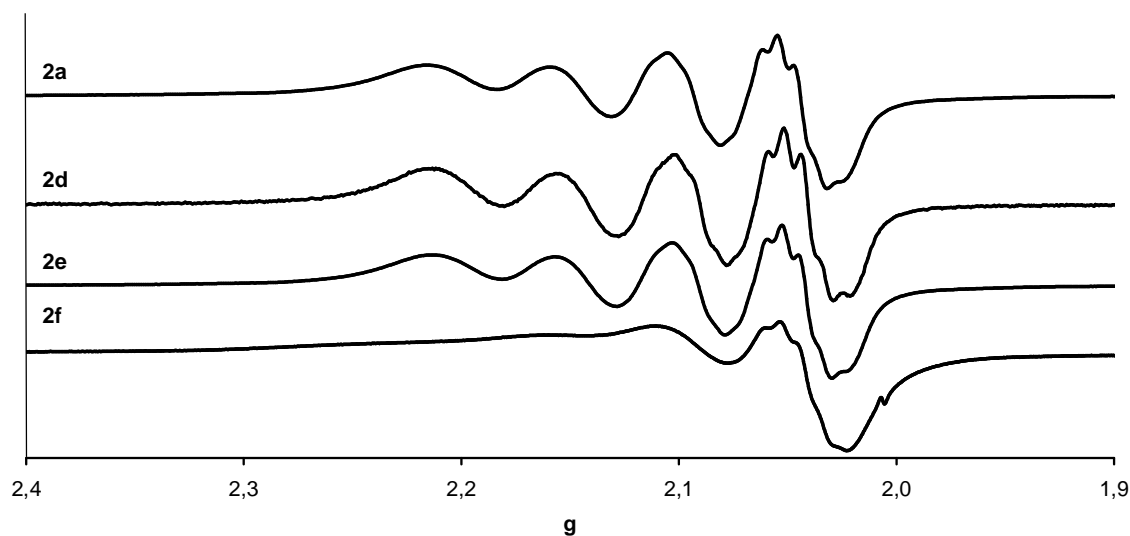


Abbildung 3.12: Isotrope X-Band ESR-Spektren von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** in THF bei 300 K.

Diese Feststellung kann durch die größere Verdrillung der beiden Ligandenebenen bei homoleptischen Komplexen ($\omega \sim 44^\circ$)^[57] im Vergleich zu der Verdrillung der quadratisch-planaren heteroleptischen Komplexe **2a**, **2d** und **2e** erklärt werden, wobei $\omega = 0^\circ$ einer quadratisch-planaren und $\omega = 90^\circ$ einer tetraedrischen Geometrie entspricht. Die Ursache hierfür ist die geringere sterische Hinderung der heteroleptischen Komplexe, da der Acetylacetonatligand kleiner ist, als der Dipyrromethenligand. Die g -Werte und Hyperfein-Kopplungskonstanten der Raumtemperatur-ESR-Spektren bestätigen somit die quadratisch-planare Konformation der Komplexe in Lösung (**2a**, **2d** und **2e**) und im mit THF gequollenen Polymer (**2f**). Die g -Werte und Kopplungskonstanten des immobilisierten Kupfer(II)-Komplexes in der Suspension bei Raumtemperatur sind in einer vergleichbaren Größenordnung zu **2a**, **2d** und **2e** in Lösung, weshalb die Bewegungsfreiheit des immobilisierten Kupfer(II)-Komplexes in diesem Fall vergleichbar mit der von **2a**, **2d** und **2e** in Lösung ist, der

Diskussion der Ergebnisse

Komplex also nahezu quadratisch-planar vorliegt, was zu isotropen ESR-Spektren führt, obwohl es sich um eine Suspension des gequollenen Polymers handelt.^[58,59]

Die $A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu})$ -Werte aus den ESR-Spektren in gefrorener Lösung (Abbildung 3.13) verdeutlichen ebenfalls den Unterschied zwischen der Koordinationsanordnung der quadratisch-planaren Komplexe **2a**, **2d** und **2e** ($A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu}) = 185 \text{ G}$) und dem verzerrten homoleptischen $[\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ -Komplex ($A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu}) < 165 \text{ G}$ ^[60]).

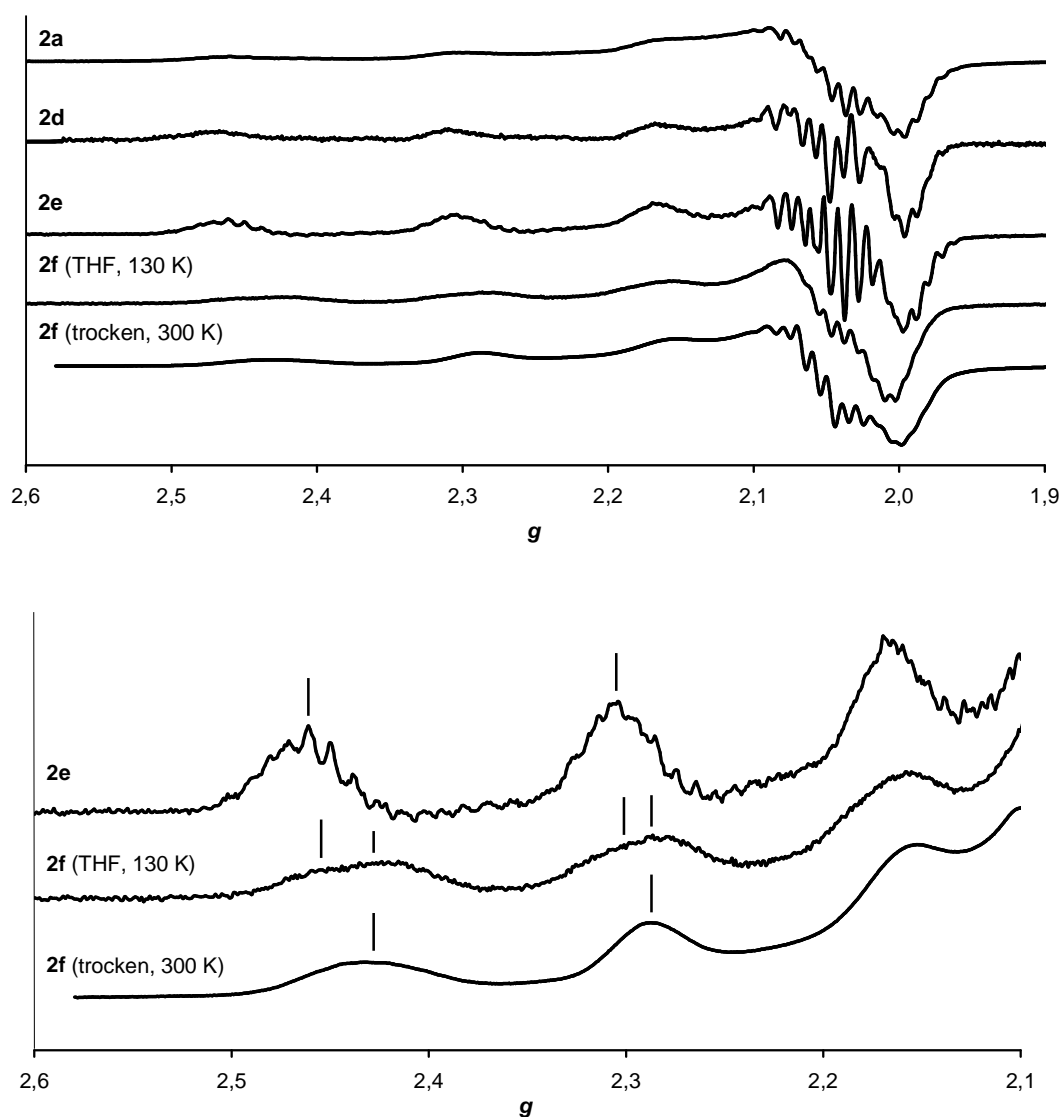


Abbildung 3.13: Anisotrope X-Band ESR-Spektren von **2a**, **2d**, **2e** (130 K, THF) und **2f** (130 K, THF; 300 K, trocken) (oben). Vergrößerung der g_{\parallel} -Region für **2e** und **2f** (unten).

Die Verringerung der Hyperfein-Kopplungskonstante durch Geometrieänderung von quadratisch-planar zu tetraedrisch wird auch bei planaren und sattelförmigen

Diskussion der Ergebnisse

Kupfer(II)-porphyrin-Komplexen beobachtet ($A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu,planar}) = 220 \text{ G}$; $A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu,sattelförmig}) = 209 \text{ G}$).^[61]

Die Hyperfeinkopplungen zum Kupferkern im trockenen Polymer **2f** ($A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu}) = 177 \text{ G}$) sind signifikant kleiner (96%) als die Hyperfeinkopplungen von **2a**, **2d** und **2e** ($A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu}) = 185 \text{ G}$) (Abbildung 3.14, Tabelle 3.6). Als mögliche Deformationen, welche für die Erniedrigung von $A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu})$ im trockenem Polymer **2f** mit verantwortlich sind, kommen Verdrillen aus der Ligandenebene (Verzerrung in Richtung Tetraeder) und die „out-of-plane“-Koordination (tetragonale Verzerrung) des Kupferzentrums in Frage (Abbildung 3.14).

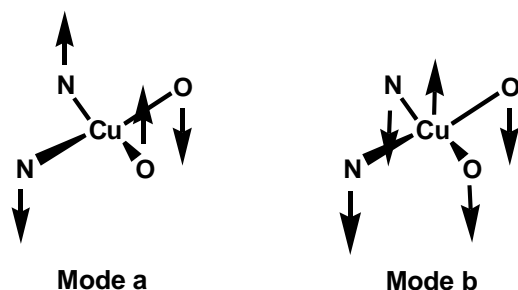


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der nichtplanaren Verzerrung von $[\text{Cu}(\text{dpm})(\text{acac})]$: sattelförmig (Mode a) und gewölbt (Mode b) (optisch abgeschätzt).

Durch Trocknen des Polymers findet eine Volumenverringerng um 60-65% (optisch abgeschätzt) statt, wodurch der Komplex möglicherweise in verzerrte Geometrien gezwungen wird. Diese Volumenverringerng ist bei Betrachtung von in THF gequollenem Polymer gegenüber dem trockenen Polymer durch ein Mikroskop erkennbar (Abbildung 3.15).^[62,63,64]

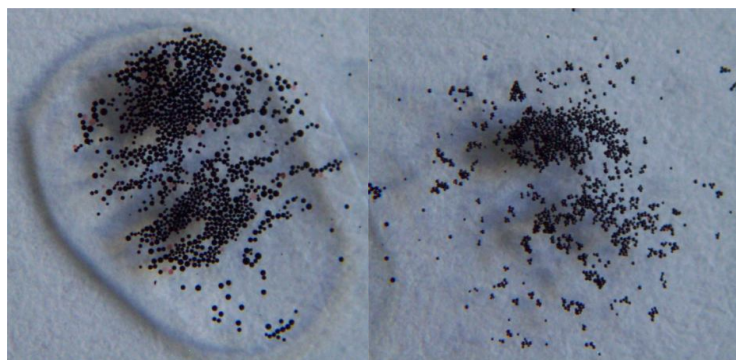


Abbildung 3.15: Foto von THF-gequollenem und trockenem Polymer **2f**.

Der interne Druck des trockenen Polymers ist offenbar größer als der eines gefrorenen THF-Glases. Durch sterische Wechselwirkungen mit Polymerketten wird der Komplex **2f** möglicherweise verzerrt. Bei 130 K (gefrorenes THF-Glas) sind die Signale des gequollenen Polymers **2f** in der Hochfeld-Region breiter als im Spektrum des trockenen Polymers **2f**, was für die Anwesenheit sowohl eher quadratisch-planarer ($A_{\parallel}(\text{Cu}) = 185 \text{ G}$) als auch verzerrter Komplexe ($A_{\parallel}(\text{Cu}) = 177 \text{ G}$) spricht (Abbildung 3.13, unten). Also hat bei 130 K nur ein Teil der Komplexmoleküle von **2f** in gequollenem Polymer zu **2a**, **2d** und **2e** ähnliche Geometrie.

Um diese Hypothesen zu bestätigen, werden die Hyperfein-Kopplungskonstanten für **2a**, **2d** und **2e** und des Modellkomplexes $[\text{Cu}(\text{dpm})(\text{acac})]$ in quadratisch-planarer und verzerrter Geometrie entlang der Schwingungs-Mode a und der Schwingungs-Mode b (siehe Abbildung 3.14) mit DFT-Methoden berechnet. Hierfür wird der EPR-II Basissatz von Barone^[65] für C, H, O und N und ein „all-electron“ Basissatz 6-311G(d) für Kupfer in einer Single-Point-Rechnung auf die SDD-optimierte Geometrie angewendet (siehe Tabelle 3.5). Die berechneten Kopplungskonstanten sind unabhängig vom Rest R, wie auch in den Experimenten beobachtet wird (Tabelle 3.8). Die Kopplung zum Dipyrrromethen-Stickstoff-Kern wird mit 170 % und die Kopplung zum Kupferkern mit 160 % überbewertet.^[66] Diese Abweichung kommt durch den 6-311G(d) Basissatz zustande, der für den Kupferkern verwendet wird, da dieser Basissatz und die Anwendung des B3LYP-Funktional nicht für Berechnungen von magnetischen Eigenschaften optimiert ist.^[67]

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.8: Ausgewählte isotrope und anisotrope Hyperfein-Kopplungskonstanten, Mulliken Spinpopulationen, natürliche Atomladung, 4s-Anteil von ausgewählten Atomen für **2a**, **2d** und **2e**, Modelkomplex [Cu(dpm)(acac)](**X**) in quadratisch-planarer (**X**¹) und verzerrter Geometrie (**X**², **X**³), und Modelkomplex [Cu(dpm)(acac)(py)] (**Y**).

	2a	2d	2e	X ¹	X ² (Mode a)	X ³ (Mode b)	Y
$A_{\text{iso}}(\text{Cu})/\text{G}$	-122	-122	-122	-122	-113	-118	-108
$A_{\text{iso}}(\text{N})/\text{G}$	17.1	17.0	17.1	16.7	14.6	17.4	15.8
$A_{\parallel}(\text{Cu})/\text{G}$	-299	-299	-299	-299	-289	-290	-291
Spinpop. Cu	0.6531	0.6533	0.6530	0.6549	0.6708	0.6403	0.6914
Spinpop. N	0.0934	0.0915	0.0937	0.0918	0.0870	0.0943	0.0839
Spinpop. O	0.0693	0.0711	0.0690	0.0704	0.0671	0.0747	0.0620
Spinpop. C22	0.0006	0.0007	0.0006	0.0004	0.0082	0.0004	0.0005
natürl. Ladung Cu	1.40	1.40	1.40	1.40	1.43	1.42	1.46
4s Beitrag [%]	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.3	3.3

^a $\omega = 40^\circ$ (gesattelt, Mode a). ^b C8–Cu1–C22, 130° (gewölbt, Mode b). ^c C8–Cu1–C22, 169° ; Cu1–Npy, 2.342 Å.

Durch Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie über Mode a (**X**²) oder Mode b (**X**³) nehmen die isotropen und die anisotropen Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu})$ und $A_{\parallel}(\text{optisch abgeschätzt})\text{Cu}$ ab, da der s-Charakter des ungepaarten Elektrons reduziert wird (Tabelle 3.8). Zusätzlich ist die Spindichte um das Kohlenstoffatom C22 auf den Acetylacetonatoliganden (**X**², Mode a) oder um das Stickstoffatom und das Sauerstoff-Donoratom des Liganden (**X**³, Mode b, Tabelle 3.8) delokalisiert, was sich in der Form des entsprechenden einfach besetzten Molekülorbitals widerspiegelt (Abbildung 3.16).

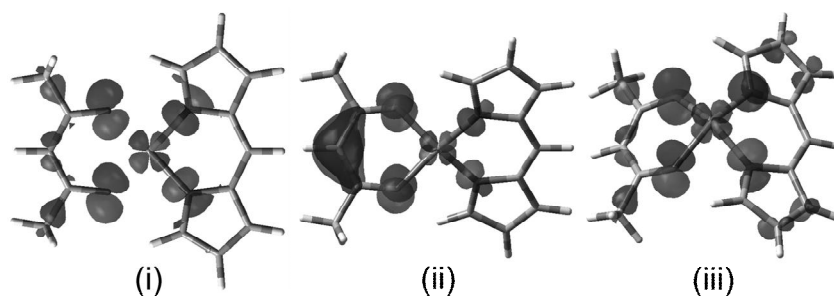


Abbildung 3.16: Einfach besetztes Kohn-Sham-Orbital von [Cu(dpm)(acac)] in der quadratisch-planaren (i) und verzerrten Geometrie: (ii) Mode a ($\omega = 40^\circ$); (iii) Mode b (C8–Cu1–C22 = 130°) [iso-Oberfläche bei 0.05 au].

Um eine 96 %ige Verringerung von $A_{\parallel}(\text{Cu})$ zu erreichen, müssen die Liganden gemäß den DFT-Rechnungen um 40° aus der Ebene gedreht sein (sattelförmig, Mode a, etwa

„halbe Strecke“ zum Tetraeder). Eine andere Möglichkeit ist, dass die Ligandenebenen einen kleineren Winkel von 130° statt zuvor 180° einnehmen (gewölbt, Mode b, quadratische Pyramide). Möglicherweise spielen beide Varianten eine Rolle für den Komplex im trockenen Polymer.

3.2.5 Thermische Stabilität von **2a**, **2d**, **2e** und **2f**

Um Auskunft über die thermische Stabilität der Kupfer(II)-Komplexe und die Zersetzung unter höheren Temperaturen zu erhalten, werden thermogravimetrische Untersuchungen (TG) von **2a**, **2d**, **2e** und **2f** durchgeführt. Die TG-Kurven von **2a**, **2d** und **2e** zeigen eine Zersetzung in drei Schritten, wobei zuerst kleine Molekülteile des Restes R, wie CO oder NO ($\Delta m/m \sim 7\%$) abgespalten werden. Der Verlust des Acetylacetonatoliganden ($\Delta m/m \sim 22\%$) und des Dipyrrromethen- C_6H_4R -Liganden ($\Delta m/m \sim 57\%$) schließt sich an. Eine vollständige Zersetzung ist bei 550°C erreicht und das Endgewicht beträgt $\Delta m/m \sim 14\%$, was dem Gewicht von elementarem Kupfer entspricht. In Abbildung 3.17 sind alle Kurven dargestellt und in Tabelle 3.9 die wichtigsten Werte aufgeführt.

Die DSC-Kurven von **2a**, **2d** und **2e** zeigen exotherme Peaks bei $\sim 200^\circ\text{C}$, welche mit dem Verlust kleiner Molekülteile erklärt werden können (Abbildung 3.17). Die thermische Stabilität wächst in der Reihe **2a** < **2e** ~ **2d**. Ein endothermer Peak bei rund 260°C ist dem Schmelzpunkt und weiterer Zersetzung zuzuordnen, was mit den Analyseergebnissen eines $[\text{Cu}(\text{dpm})(\text{acac})]$ -Komplexes mit pyridylsubstituiertem Dipyrrromethen-Ligand gut übereinstimmt.^[48]

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.9: Thermische Analyse von **2a**, **2d** und **2e**.

	2a	2d	2e
$\Delta m/m_{\text{gef}}/\%$ ($T/^\circ\text{C}$)	5.9 (170)	7.0 (202)	6.4 (202)
$\Delta m/m_{\text{ber}}/\%$ [X]	6.4 [CO]	7.0 [NO]	6.0 [CO]
$\Delta m/m_{\text{gef}}/\%$ ($T/^\circ\text{C}$)	20.9 (350)	20.5 (350)	21.1 (350)
$\Delta m/m_{\text{ber}}/\%$ [X]	22.5 [acac]	23.2 [acac]	21.2 [acac]
gef. Endgew. %	15.2	15.8	13.6
ber. Endgew. %/[X]	14.4 [Cu]	14.9 [Cu]	13.6 [Cu]
$T/^\circ\text{C}$ ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$)	188 (-25.1)	223 (-6.5)	228 (-51.1)
$T/^\circ\text{C}$ ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$)		234 (-33.4)	
$T/^\circ\text{C}$ ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$)	258 (40.4)	263 (44.2)	258 (49.3)

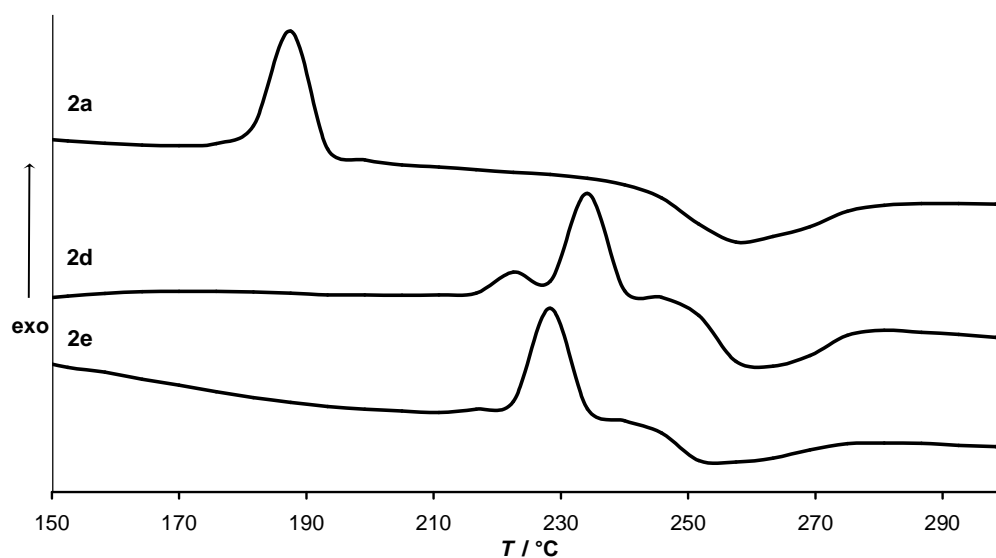
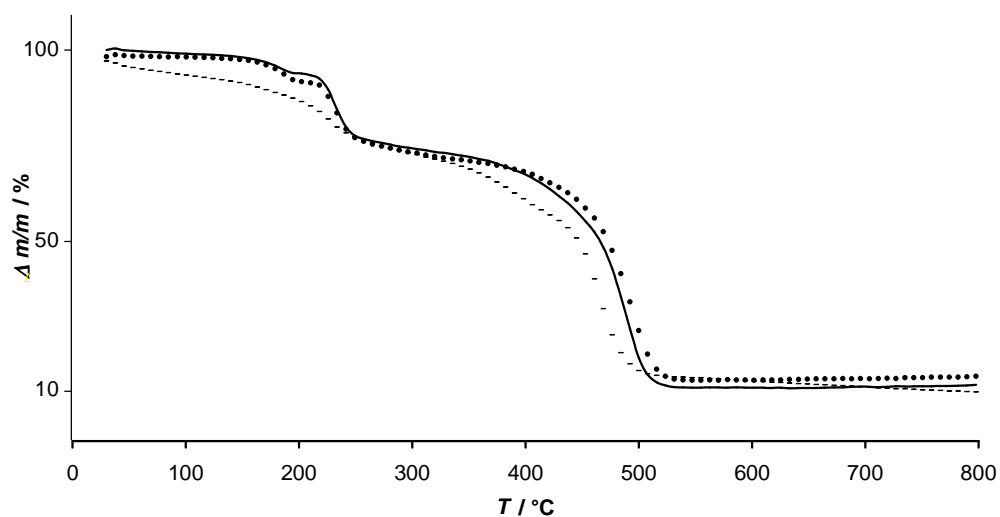
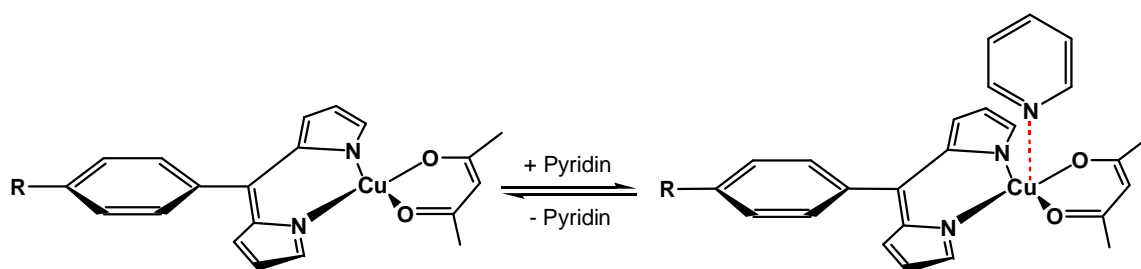


Abbildung 3.17: DSC- und TG-Kurven von **2a**, **2d** und **2e** (**2a**, durchgezogene Linie; **2d**, gestrichelt; **2e**, gepunktet).

Beim immobilisierten Komplex **2f** kann nur die charakteristische Zweistufen-Zersetzung des Polymers beobachtet werden, die praktisch identisch mit der des kupferfreien Polymers **1g** ist.

3.2.6 Pyridin-Koordination an **2a**, **2d**, **2e** und **2f**

Die quadratisch-planaren Komplexe **2a**, **2d**, **2e** und **2f** werden in THF mit Pyridin umgesetzt und reagieren zu den Pyridinaddukten **2a•py**, **2d•py**, **2e•py** und **2f•py** (Schema 11). In wasserfreien Lösungsmitteln unter Einwirkung von Pyridindampf auf **2f** ist kaum oder keine Koordinatin von Pyridin zu beobachten.



Schema 11: Pyridinkoordination.

Die Addukte werden mittels ESR-Spektroskopie in Lösung und in gefrorener Lösung untersucht. In jedem Fall ist die Hyperfein-Kopplungskonstante zum Kupferatom bei **2a•py**, **2d•py**, **2e•py** und **2f•py** im Vergleich zu **2a**, **2d**, **2e** und **2f** reduziert [$A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu}) = 70 \text{ G}$ und $A_{\parallel}(^{63,65}\text{Cu}) = 170 \text{ G}$; (Tabelle 3.8, Abbildung 3.18)].

Diskussion der Ergebnisse

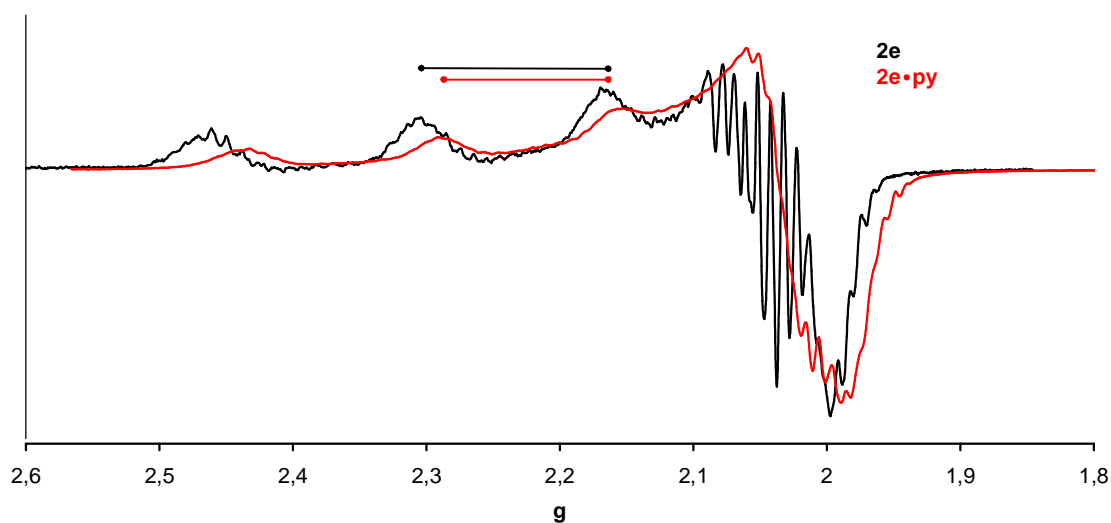


Abbildung 3.18: X-Band ESR-Spektren von **2e** und **2e•py** (130 K, THF).

Die kleinere Hyperfein-Kopplungskonstante des Kupferatoms ist im verringerten s-Charakter des ungepaarten Elektrons bei **2a•py**, **2d•py**, **2e•py** und **2f•py** im Vergleich zu **2a**, **2d**, **2e** und **2f** begründet, was sehr gut in DFT-Rechnungen des Modellkomplexes [Cu(dpm-(4-py)(acac)) (**y**)] reproduziert werden kann (Tabelle 3.8). Die optimierten Geometrien des Modellkomplexes **y** [Cu(dpm)acac(py)] reproduzieren die Koordinationsgeometrie der Festkörperstrukturen [Cu(dpm-(3-py)(acac))] und [Cu(dpm-(4-py)(acac)],^[43] mit Pyridin in axialer Position einer quadratisch-planaren Pyramide gut (gefunden: Cu1-Npy = 2.28 Å und 2.32 Å; berechnet: Cu1-Npy = 2.34 Å; gefunden: C8-Cu1-C22 = 158° und 179°; berechnet: C8-Cu1-C22 = 169°).

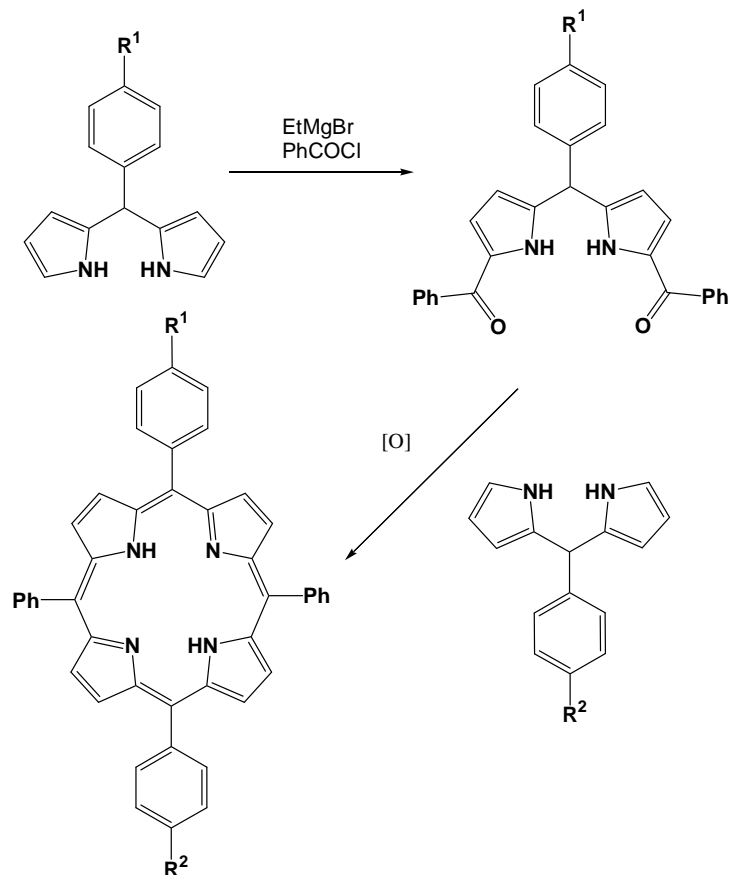
Für den Modellkomplex [Cu(dpm)(acac)(py)] **y** ist $A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu})$ im Vergleich zu [Cu(dpm)(acac)] auf 88 % reduziert und $A_{\parallel}(\text{Cu})$ auf 97 %, was ebenso die experimentell gefundenen Ergebnisse bestätigt, bei denen eine reduzierte Hyperfein-Kopplungskonstante auf 91 % und 92 % gefunden wird. Die Koordination des Pyridins ist reversibel und so ist **2f** durch einfaches Waschen und Filtration des unlöslichen Polymers wieder aus **2f•py** zurückzugewinnen.

3.3 *trans*-AB₂C substituierte Porphyrine

Porphyrine sind aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften interessante Verbindungen und schon seit vielen Jahren im Fokus der Wissenschaft.^[68,69,70,71,72,73] Sie sind an zahlreichen natürlichen Prozessen beteiligt, zum Beispiel in Form des Chlorophylls und des Hämoglobins. Die Synthese unsymmetrisch substituierter Porphyrine gestaltet sich allerdings schwierig.

3.3.1 Synthese von 3a-5d

Um Substituenten gezielt einführen zu können, muss das Porphyrin-Ringsystem schrittweise aufgebaut werden. Üblicherweise werden substituierte Porphyrine nach einer Route von Lindsey et al. aus Dipyrromethanen synthetisiert (Schema 12).^[18]



Schema 12: Synthese substituierter Porphyrine nach Lindsey.

Diskussion der Ergebnisse

Dabei wird ein Dipyrrromethan zunächst in C²-Position diacyliert und nach der Reduktion zum Dicarbinol mit einem weiteren Dipyrrromethan unter Säurekatalyse zyklisiert. Durch abschließende Oxidation erhält man den gewünschten Porphyrinring. Das Ziel dieser Arbeit war eine „*trans*-AB₂C-Porphyrinaminosäure“ mit A = C₆H₄-NH₂ und B = C₆H₄-COOH. Auf dieses Substitutionsmuster lässt sich keine der bisher beschriebenen Syntheserouten anwenden. Es war daher nötig, eine neue Strategie zu entwickeln. Als Ausgangssubstanzen werden die methylestersubstituierten (**1a**) und nitrosubstituierten (**1d**) Dipyrrromethane verwendet. Beide können über mehrere Stufen zum entsprechend substituierten Porphyrin umgesetzt und durch Reduktion der Nitrogruppe zur Amino- und durch Esterspaltung zur Carbonsäurefunktionalität weitere Substitutionsmuster erhalten werden. In Abbildung 3.19 sind alle in dieser Arbeit synthetisierten Porphyrine dargestellt.

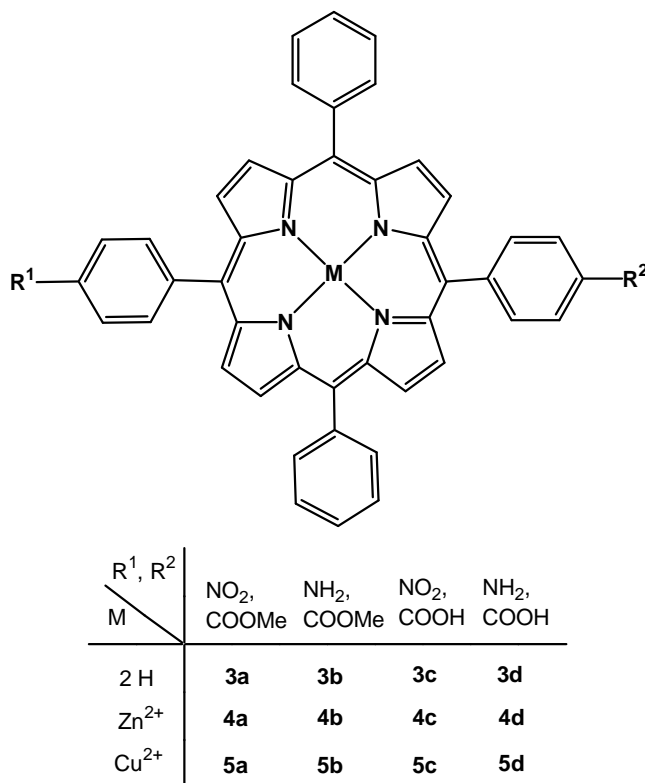
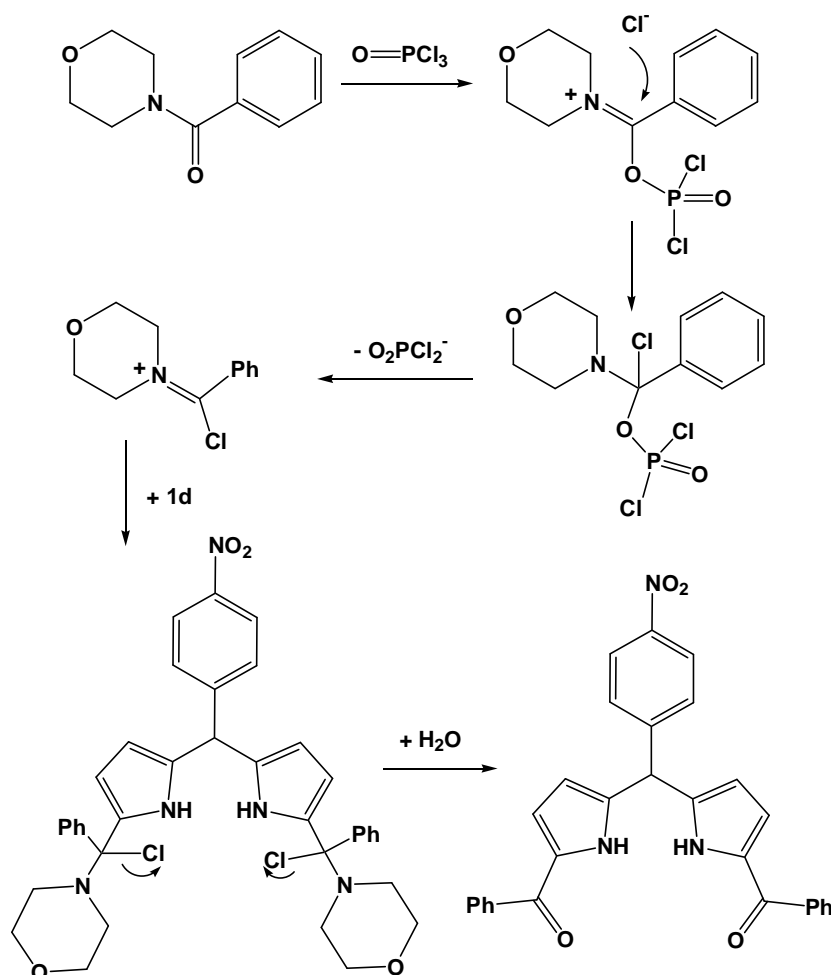


Abbildung 3.19: In dieser Arbeit synthetisierte Porphyrine und ihre Zn²⁺- und Cu²⁺- Komplexe.

Um eine effiziente Diacylierung des 4-Nitrophenyldipyrrromethans **1d** zu erreichen, ist bei diesem Substitutionsmuster die übliche Grignard-Route nach Lindsey et al. nicht verwendbar, da es hauptsächlich zur Monoacylierung kommt. Stattdessen wird in dieser

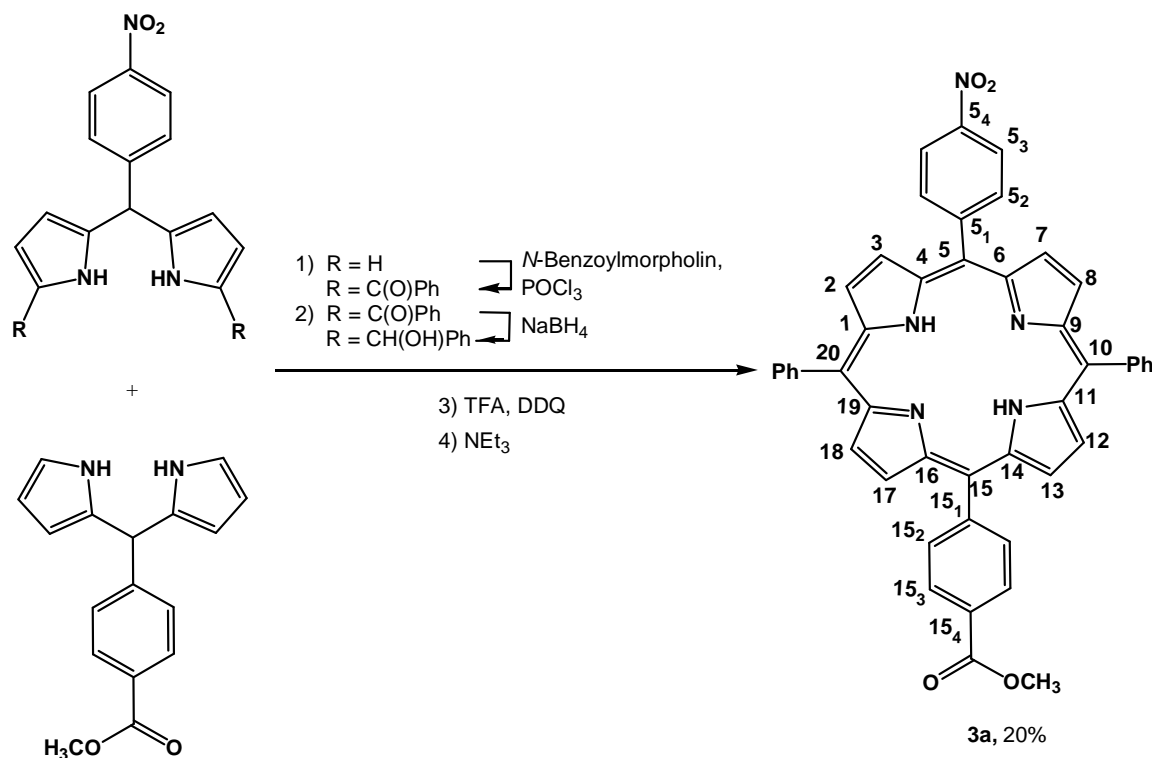
Arbeit in situ ein Salz aus Phosphor(V)oxychlorid und *N*-Benzoylmorpholin als Acylierungsmittel gebildet, woraus das diacylierte Dipyrrromethan gewonnen werden kann (Schema 13).^[74]



Schema 13: Vilsmeier-Acylierung.

Diese modifizierte Vilsmeier-Acylierung ist kompatibel mit der Nitrogruppe und führt zu hohen Ausbeuten von 72 %, wobei die Reaktion im Grammaßstab durchführbar ist. Es kommt zu keiner störenden Bildung des monoacylierten Dipyrrromethans wie bei der Durchführung der Grignard-Route nach Lindsey. Die weiteren Schritte entsprechen der Synthese nach Lindsey. Das diacylierte Produkt wird intermediär mit Natriumborhydrid zum Dicarbinol reduziert, unter Säurekatalyse mit **1a** umgesetzt und der Ring durch Zugabe von DDQ oxidiert. Mit Hilfe von Triethylamin wird neutralisiert und das Produkt kann säulenchromatographisch gereinigt werden (Schema 14, Ausbeute ~20 %). Dabei ist auf äußerste Sauberkeit zu achten, da bereits kleinste

Verunreinigungen am Glas die Polymerbildung fördern und die Ausbeuten deutlich herabsetzen.

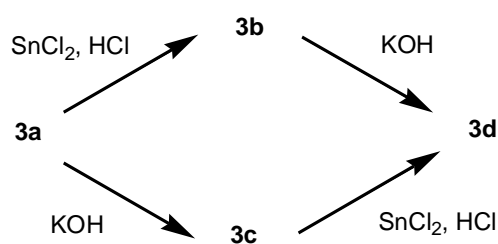


Schema 14: Synthese des *trans*-AB₂C-Porphyrins **3a**.

Eine *trans*-AB₂C-Porphyrinaminosäure mit dem Substitutionsmuster A = C₆H₄-NH₂ / B = C₆H₄-COOH ist auf dieser Route nicht direkt synthetisierbar, da die entsprechenden Dipyrromethane nicht oder nur sehr schlecht diacyliert werden können. Stattdessen wird einerseits eine Nitrogruppe als latente Amingruppe verwendet und andererseits die Säurefunktion mittels eines Methylesters geschützt.

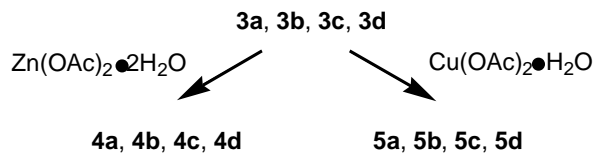
Ausgehend von **3a** kann nun aber die Nitrofunktion mittels Zinn(II)-chlorid zum Amin reduziert, und der Ester alkalisch gespalten werden. Führt man beide Schritte nacheinander durch, erhält man die entsprechende Aminosäure mit einer Gesamtausbeute von 9 % über alle Stufen, dabei ist die Reihenfolge frei wählbar, so dass sowohl NH₂/COOMe-substituierte (**3b**) als auch NO₂/COOH-substituierte (**3c**) Porphyrine erhalten werden können (Schema 15).

Diskussion der Ergebnisse



Schema 15: Synthese der freien Porphyrinbasen **3b-3d**.

Die Porphyrine **3a**, **3b**, **3c** und **3d** können mit Zink(II)- und Kupfer(II)-acetylacetonat zu den entsprechenden Komplexen **4a-5d** umgesetzt werden. Die Verwendung eines basischen Salzes ist notwendig, da der Porphyrinring deprotoniert und die Komplexierung so erleichtert wird (Schema. 16).

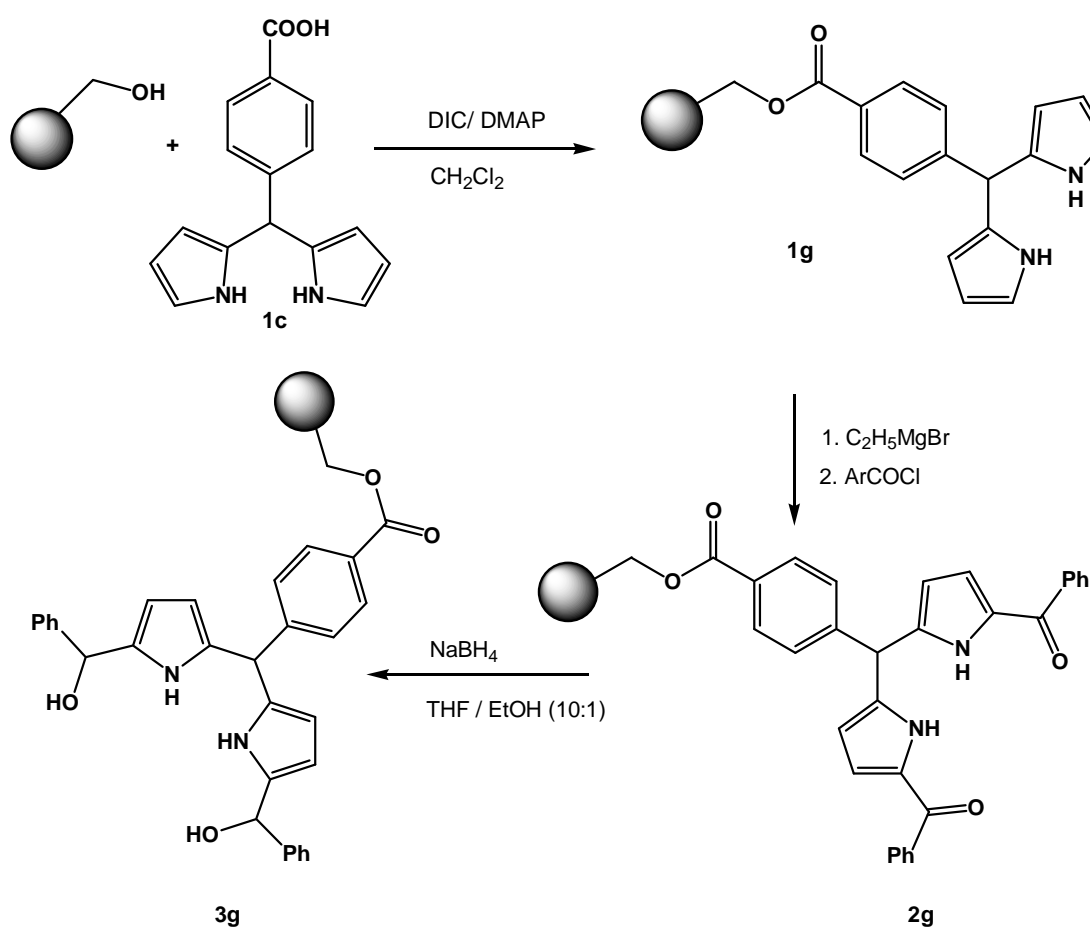


Schema 16: Synthese der Zink(II)- und Kupfer(II)-Komplexe.

Alle Verbindungen wurden durch IR-Spektroskopie, hochaufgelöste Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , 2D-NMR), ESR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie und thermischer Analyse charakterisiert.

3.3.2 Festphasensynthese von *trans*-AB₂C-Porphyrinen

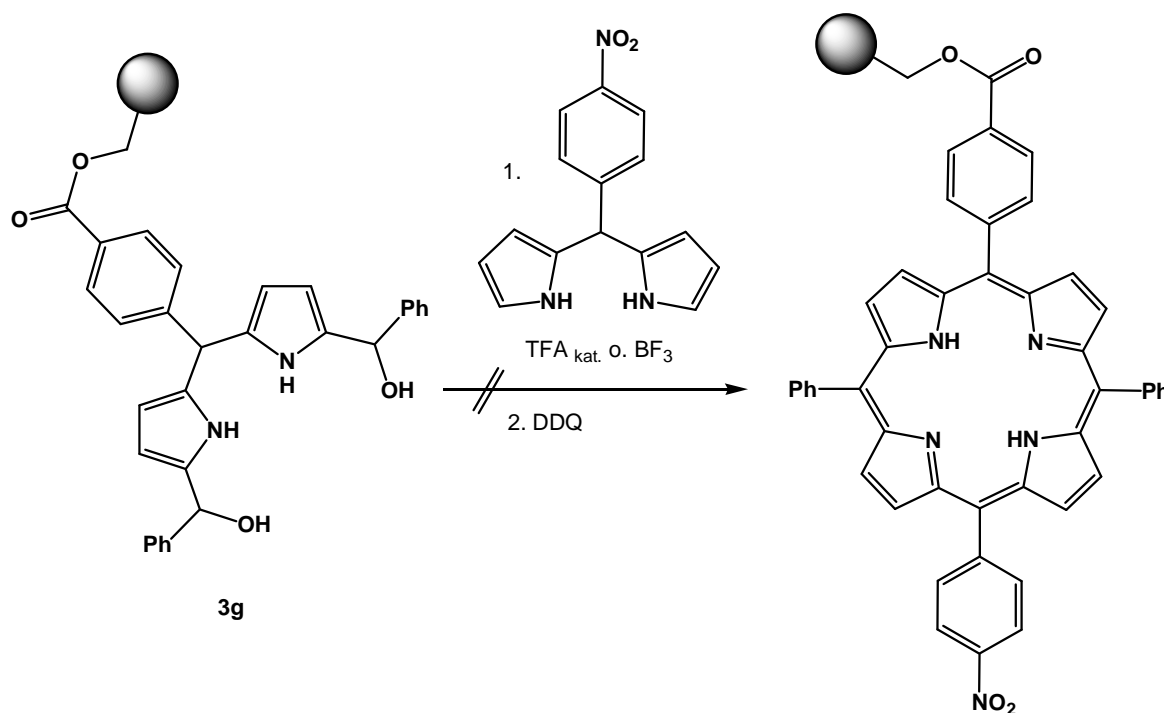
Die Festphasensynthese von *trans*-AB₂C-Porphyrinen gestaltet sich schwierig. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt wird, ist der erste Schritt der Synthese, die Anknüpfung eines Dipyrrromethans an ein Polymer, in guten Ausbeuten möglich. Die anschließende Diacylierung findet nach der Grignard-Route von Lindsey statt und kann IR-spektroskopisch anhand der gebildeten Ketofunktion mit einer C=O-Bande bei 1620 cm⁻¹ verfolgt werden. Nach dem Abspalten vom Polymer durch TFA kann das diacylierte Dipyrrromethan auch ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Reduktion des diacylierten Dipyrrromethans am Polymer zum Dicarbinol gelingt analog zur Synthese in Lösung mit Natriumborhydrid in einem THF/Methanol (10:1)-Gemisch (Schema 17).^[37]



Schema 17: Festphasensynthese von *trans*-AB₂C-Porphyrin (Teil 1).

Diskussion der Ergebnisse

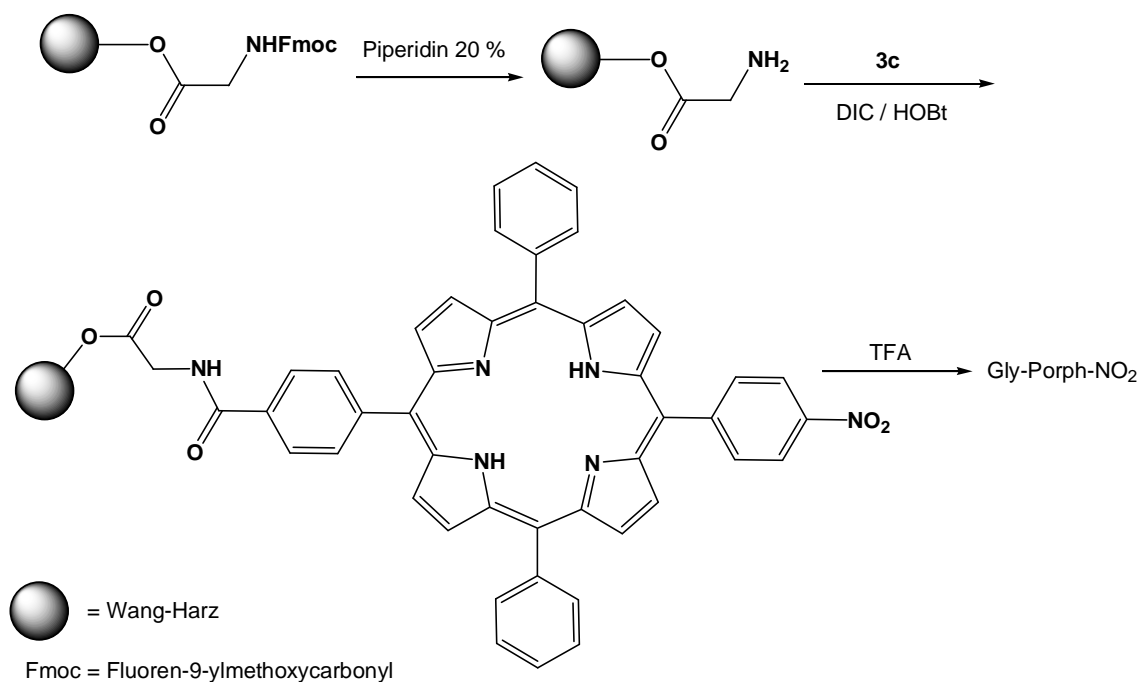
Um zum Porphyrin zu gelangen, muss das Diol im nächsten Schritt mit einem weiteren Dipyrrromethan umgesetzt und anschließend der Ring oxidiert werden. Hier versagt bisher die Festphasensynthese, da auch hier die Bildung von Nebenprodukten, wie Polymerbildung und die Ausbildung größerer Ringe nicht vermieden werden kann und diese naturgemäß nicht abgetrennt werden können. Auch das Arbeiten unter großer Verdünnung aufgrund der Heterogenität des Systems stellt keine Lösung dieses Problems dar. Zudem wird normalerweise katalytisch TFA eingesetzt, was gleichzeitig eine Abspaltung der Zwischenprodukte bewirken kann. Daher wurde Bortrifluorid als Alternative getestet, was aber leider zu keiner Reaktion führte (Schema 18).



Schema 18: Festphasensynthese von *trans*-AB₂C-Porphyrin (Teil 2).

Eine weitere Möglichkeit, Reaktionen mit Porphyrinen an der Festphase durchzuführen, ist die direkte Anbindung eines *trans*-AB₂C-Porphyrins. Getestet wurde diese Reaktion mit einem Wang-Harz, was allerdings zu keiner Esterbildung führte. Bei Verwendung eines mit Glycin vorbeladenen Wangharzes ist eine Reaktion zum Amid nachweisbar (Schema 19).

Diskussion der Ergebnisse



Schema 19: Anknüpfung und Freisetzung von **3c** am Glycin-Wang-Harz.

Das Wang-Gly-Harz färbt sich nach Entschützung durch Piperidin und Reaktion mit **3c** deutlich violett. Nach Abspaltung des Konjugates vom Polymer sind Signale für die Pyrrolwasserstoffkerne, im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar und belegen die erfolgreiche Reaktion. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak ($m/z = 764 [M^{3+}]$) des abgespaltenen Produktes zu erkennen. In einem weiteren Schritt sollte die Nitrofunktion des Konjugates am Polymer zur Aminofunktion reduziert werden. Dies kann jedoch nicht, wie in Lösung, mit Zinn(II)-chlorid stattfinden, da die benötigte konzentrierte HCl schlechte Quelleigenschaften für das Harz aufweist und zudem zu einer Abspaltung der Intermediate vom Polymer führen kann. In Lösung wurde bereits gezeigt, dass eine Reduktion mit Natriumthiosulfat ebenfalls zur Aminofunktion führt. Die Übertragung auf die Festphasensynthese war bisher jedoch noch nicht gelungen.

3.3.3 Festkörperstrukturanalyse von **3a**, **4a** und **5a**

Von **3a**, **4a**•THF und **5a** konnten Einkristallröntgenstrukturen erhalten werden, die die *trans*-AB₂C-Substitution von **3a** bestätigen (Tabelle 3.10, Abbildung 3.20).

Die freie Porphyrinbase **3a** und der Kupfer(II)-Komplex **5a** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, der Zink(II)-Komplex **4a** in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Alle *meso*-Aryl-Substituenten sind nicht co-planar mit der Porphyrinebene ebenso wie bei H₂TPP in seiner triklinen Modifikation angeordnet.^[75] Die Nitro- und Estergruppen sind aus den jeweiligen Arylebenen mit einem Torsionswinkel von 10.9° bzw. -13.3° herausgedreht (Tabelle 3.10).

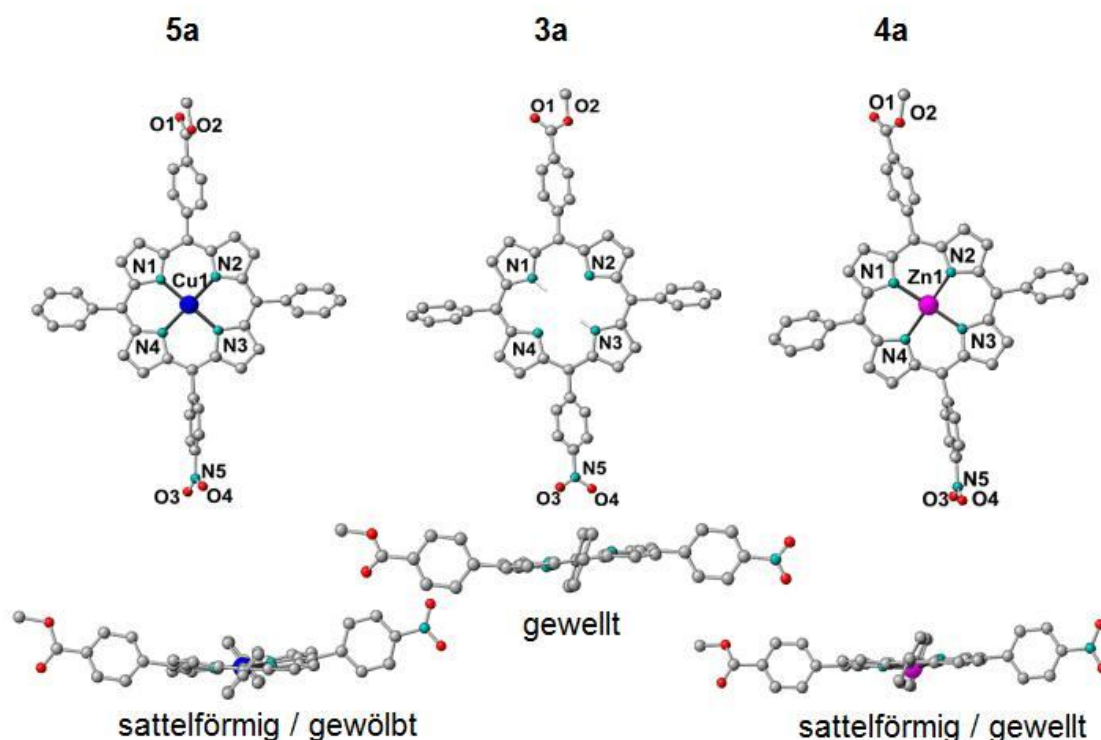


Abbildung 3.20: Festkörperstruktur von **3a**, **4a**•THF und **5a** im Kristall.

Der Porphyrinring der freien Porphyrinbase **3a** liegt leicht gewellt vor (siehe Tabelle 3.10).^[76,77,78] Dadurch liegen die Stickstoffatome N1 und N3 um 0.16 Å über bzw. unter der Hauptebene, so dass der H1•••H4-Abstand im Makrozyklus verringert wird. In **4a**•THF ist das Zink(II)ion mit einem THF-Molekül in der fünften Position quadratisch-pyramidal koordiniert (Abbildung 3.20). Das Zink(II)ion ist mit 0.310 Å

oberhalb der Hauptebene in Richtung des THF-Sauerstoffatoms O5 plaziert, sodass der Makrozyklus leicht verzerrt mit einer sattelförmigen Struktur vorliegt (Tabelle 3.10). Die Nitro und Methylstersubstituenten von **4a**•THF stehen coplanar zu ihren Arylringen.

Der Makrozyklus des Kupfer(II)-porphyrins **5a** ist mit einer sattelförmigen Struktur weitaus stärker verzerrt als **3a** und **4a** (Abbildung 3.20).

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3a**, **4a**•THF, **5a** und CuTPP.

	3a	4a •THF	5a	CuTPP
M–N1	-	2.062 (4)	2.001 (4)	1.981 (7)
M–N2	-	2.057 (4)	2.002 (4)	1.981 (7)
M–N3	-	2.071 (4)	1.995 (4)	1.981 (7)
M–N4	-	2.057 (4)	1.989 (4)	1.981 (7)
M–O5	-	2.137 (4)	-	-
O3–N5–C30–C31	10.9 (3)	1.1 (8)	–12.6 (9)	-
O1–C45–C24–C25	–13.3 (3)	–0.5 (10)	–20.0 (9)	-

Die Werte für unsubstituiertes CuTPP sind ähnlich zu denen von **5a** (Tabelle 3.10). Die Verzerrung ist somit unabhängig von den Substituenten am Porphyrinring. Aber im Gegensatz zu **5a** besitzt CuTPP aufgrund der (kristallographischen) vierzähligen Symmetrie vier identische Abstände für Cu–N von 1.981 Å; **5a** ist mit einem kürzeren Cu–N-Abstand verzerrt^[79] (Tabelle 3.10).

In dieser Serie beeinflussen hauptsächlich die Metallzentren und Co-Liganden die Deformation des Makrozyklus. Die peripheren Nitro- oder Ester-substituenten spielen eine untergeordnete Rolle.

3.3.4 IR- und NMR-Spektroskopie von **3a-5d**

Charakteristische IR- und NMR-Daten der freien Porphyrinbasen **3a-3d** und der metallierten Porphyrine **4a-5d** sind in den Tabelle 3.11-3.13 dargestellt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3a-5a** zeigen charakteristische Banden für die verschiedenen Substituenten (Tabelle 3.11). Die NH_{pyrrol}-Banden von **3a-3c** liegen bei 3320 cm⁻¹. Die Komplexbildung äußert sich im Verschwinden dieser Bande. Die Absorption für die ν(C=O_{Ester})-Schwingung von **3a**, **3b**, **4a**, **4b**, **5a** und **5b** ist um

Diskussion der Ergebnisse

1722 cm⁻¹ sichtbar, die Bande der $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}})$ -Schwingung von **3c**, **3d**, **4c**, **4d**, **5c** und **5d** ist bei 1690 cm⁻¹ zu erkennen. Daher kann die Esterspaltung auch im IR-Spektrum auf Vollständigkeit überprüft werden. Die $\nu(\text{NO}_2)$ -Streckschwingungen von **3a**, **3c**, **4a**, **4c**, **5a** und **5c** liegt bei 1520 und 1344 cm⁻¹. Die Bande für die NH-Streck-Schwingung ist bis auf wenige Ausnahmen möglicherweise aufgrund von Aggregationen durch Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand nicht sichtbar.

Tabelle 3.11: Charakteristische IR-Daten von **3a-3d**, **4a-4d** und **5a-5d** im Festkörper.

	$\nu(\text{NH}_{\text{pyrrol}})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO}_2)$
3a	3322	–	1722	1520, 1346
3b	3320	3468, 3375	1724	–
3c	3320	–	1691	1520, 1347
3d	n.s.	n.s.	1691	–
4a	–	–	1724	1521, 1341
4b	–	n.s.	1723	–
4c	–	–	1687	1517, 1344
4d	–	n.s.	1707	–
5a	–	–	1722	1519, 1345
5b	–	3471, 3382	1720	–
5c	–	–	1687	1520, 1350
5d	–	n.s.	1691	–

n.s.: nicht sichtbar.

In Tabelle 3.12 und 3.11 sind ausgewählte NMR-Daten von **3a-4d** zusammengefasst. Von den Kupfer(II)-Komplexen **5a-5d** existieren aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften keine NMR-Daten. Die charakteristischen NMR-Signale der NH_{pyrrol}-Protonen der freien Porphyrinbasen **3a-3d** liegen bei $\delta = -2.7$. Wie erwartet sind diese Signale bei den Zink(II)-Komplexen **4a-4d** nicht vorhanden. Die Signale der Aminprotonen von **3b**, **3d**, **4b** und **4d** sind bei $\delta \approx 5.0$ sichtbar und die Protonenresonanz der Methylgruppe von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** bei $\delta = 4.0$. Die verschiedenen Substituenten verursachen charakteristische chemische Verschiebungen der Protonen und Kohlenstoffkerne in den substituierten Phenylringen (H15₂, H15₃, H5₂ und H5₃; C15₂, C15₃, C15₄, C5₂, C5₃ und C5₄), unabhängig davon, ob Zink anwesend ist oder nicht (Tabelle 3.12, 3.13).

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.12: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3a-3d** und **4a-4d** in $d_8\text{-THF}$ (Atomnummerierung siehe Schema 14).

	$\delta(\text{NH}_{\text{pyrrol}})$	$\delta(\text{H5}_2)$	$\delta(\text{H5}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$
3a	-2.72 (s)	8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	4.04 (s)
3b	-2.66 (s)	7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz)	4.04 (s)
3c	-2.72 (s)	8.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz)	8.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz)	–
3d	-2.67 (s)	7.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	–
4a	–	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz)	8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz)	4.04 (s)
4b	–	7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	4.04 (s)
4c	–	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	–
4d	–	7.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz)	–

	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{H15}_2)$	$\delta(\text{H15}_3)$
3a	–	8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
3b	5.00 (br.s)	8.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)	8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)
3c	–	8.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz)	8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz)
3d	5.04 (br.s)	8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz)	8.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz)
4a	–	8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)	8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)
4b	4.88 (br.s)	8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
4c	–	8.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
4d	5.35 (br.s)	8.30 (m)	8.42 (m)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit sind die eindimensionalen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wenig informativ, aber mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC, siehe Abbildung 3.21) können alle Protonensignale und dadurch auch alle ^{13}C -Signale zugeordnet werden. Die Korrelation und die Signalmuster bestätigen vollständig das *trans*- AB_2C -Substitutionsmuster und die Reinheit der Produkte **3a-3d** und **4a-4d**.

In Abbildung 3.21 sind beispielhaft das HSQC- und HMBC-Spektrum von **4a** gezeigt. Die Korrelation der Signale ist gut sichtbar und ermöglicht ohne Probleme die Zuordnungen der Kohlenstoffresonanzen.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.13: Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten von **3a-3d** und **4a-4d** in d_8 -THF (Atomnummerierung siehe Schema 14).

	$\delta(\text{C}5_2)$	$\delta(\text{C}5_3)$	$\delta(\text{C}5_4)$	$\delta(\text{C}15_2)$	$\delta(\text{C}15_3)$	$\delta(\text{C}15_4)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CO})$
3a	135.3 (s)	122.5 (s)	148.9 (s)	135.3 (s)	128.5 (s)	130.8 (s)	52.2 (s)	167.0 (s)
3b	136.1 (s)	112.9 (s)	149.7 (s)	134.9 (s)	128.1 (s)	130.4 (s)	51.9 (s)	167.3 (s)
3c	135.9 (s)	122.3 (s)	148.5 (s)	135.3 (s)	128.6 (s)	131.6 (s)	–	167.6 (s)
3d	136.3 (s)	113.0 (s)	143.4 (s)	134.9 (s)	128.5 (s)	131.3 (s)	–	169.6 (s)
4a	135.8 (s)	122.0 (s)	148.6 (s)	135.2 (s)	127.9 (s)	130.3 (s)	52.2 (s)	167.0 (s)
4b	136.2 (s)	112.7 (s)	148.7 (s)	135.2 (s)	128.0 (s)	130.0 (s)	52.2 (s)	167.3 (s)
4c	135.7 (s)	122.1 (s)	148.6 (s)	135.0 (s)	128.1 (s)	131.2 (s)	–	168.9 (s)
4d	135.5 (s)	119.1 (s)	150.9 (s)	134.9 (s)	128.0 (s)	130.7 (s)	–	167.4 (s)

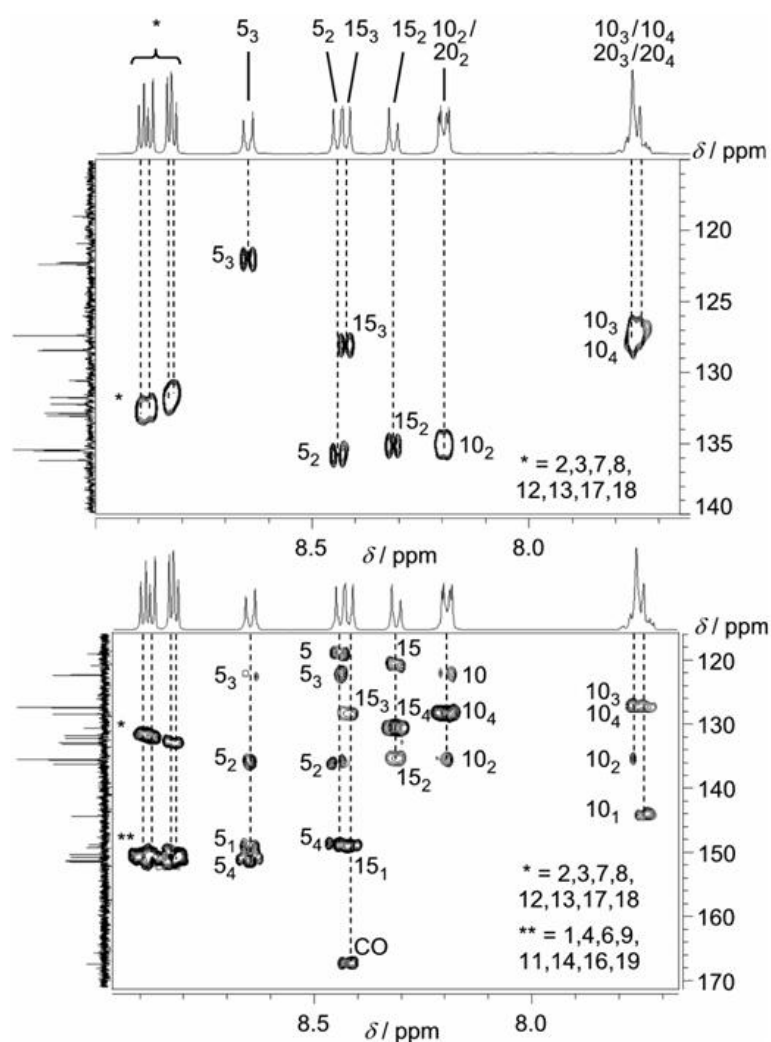


Abbildung 3.21: HSQC (oben) und HMBC Spektrum (unten) von **4a** in d_8 -THF; * = Pyrrolringe (Atomnummerierung siehe Schema 14).

Über die charakteristischen Signale der Phenylringe 15 und 5 kann eine Reaktionskontrolle stattfinden (Abbildung 3.22). So verschieben sich die Signale von H5₂ und H5₃ bei der Reduktion der Nitrogruppe (**3a**) zur Aminogruppe (**3b**) deutlich in den Hochfeldbereich (von $\delta = 8.45$ (H5₂), 8.66 (H5₃) zu $\delta = 7.88$ (H5₂), 6.99 (H5₃); siehe Abbildung 3.22). Bei der Spaltung der Esterfunktion (**3d**) entfernen sich die Signale von H15₂ und H15₃ voneinander (von $\delta = 8.32$ (H15₂), 8.44 (H15₃) zu $\delta = 8.26$ (H15₂), 8.47 (H15₃); siehe Abbildung 3.22).

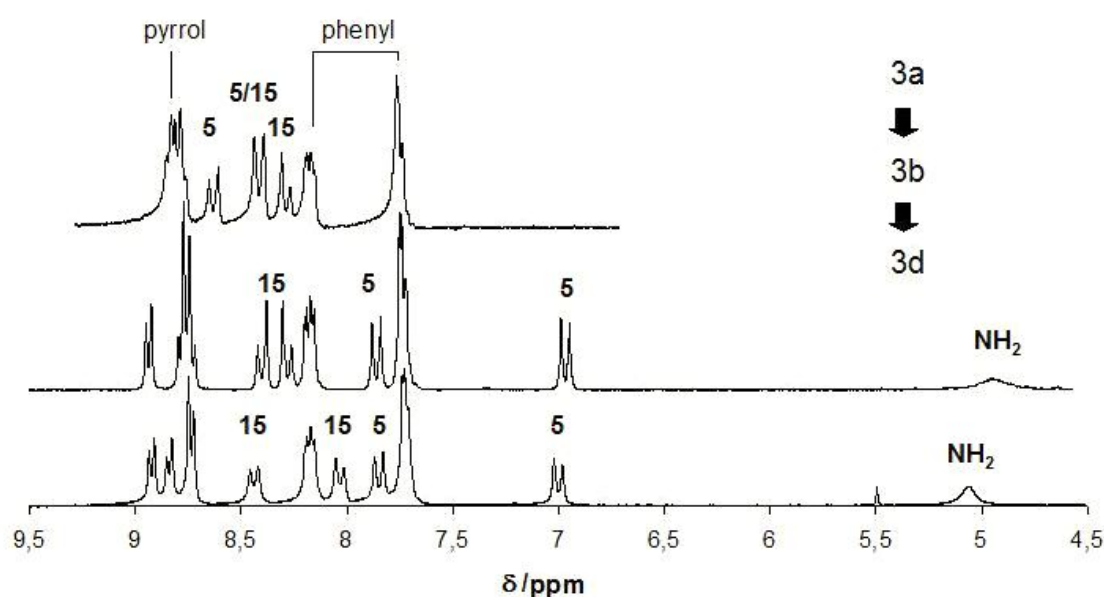


Abbildung 3.22: Reaktionskontrolle über ¹H-NMR-Spektroskopie (Atomnummerierung siehe Schema 14).

3.3.5 ESR-Spektroskopie von 3a-5d

Die paramagnetischen Kupfer(II)-porphyrinato-Komplexe **5a-5d** werden, in THF gelöst, mittels X-Band ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur (300 K) und in gefrorenem THF bei 130 K untersucht (Tabelle 3.14). Unter diesen Bedingungen sind Aggregate unwahrscheinlich, wie es an den Hyperfeinkopplungskonstanten zum Kupferkern und den Stickstoffatomen sichtbar ist (Abbildung 3.23, 3.25).

Bei Raumtemperatur sind die ESR-Spektren von **5a-5d** sehr ähnlich und von dem des unsubstituierten CuTPP kaum zu unterscheiden (Abbildung 3.23). Durch die hohe

Diskussion der Ergebnisse

Bewegungsfreiheit in Lösung können Komplexe wie CuTPP eine nahezu quadratisch planare Struktur einnehmen. Wechselwirkungen des Metalls oder der funktionellen Gruppen untereinander kommen nicht zum Tragen. Die Hyperfeinkopplungen zu $^{63/65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) und zu vier Stickstoffkernen ($4 \text{ N}; I = 1$) sind mittels XSophe Simulation und Überlagerung der Spektren bestimmt worden und ergeben für $g_{\text{iso}} = 2.097$, $A_{\text{iso}}(^{63,65}\text{Cu}) = 84 \text{ G}$ und $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 15.4 \text{ G}$ (Tabelle 3.14).

Tabelle 3.14: ESR-Daten von **5a-5d** und CuTPP in THF.

	5a	5b	5c	5d	CuTPP
g_{iso}	2.097	2.097	2.097	2.097	2.097
$A_{\text{iso}}(\text{Cu})^{\text{a}}$	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0
$A_{\text{iso}}(\text{N})^{\text{a}}$	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
g_1^{b}	2.200	2.200	2.200	2.200	2.197
$A_1(\text{Cu})^{\text{a,b}}$	198.0	198.0	198.0	198.0	197.0
$A_1(\text{N})^{\text{a,b}}$	16.4	16.4	16.4	16.4	15.5
g_2^{b}	2.073	2.073	2.073	2.073	–
$A_2(\text{Cu})^{\text{a,b}}$	32.0	32.0	32.0	32.0	–
$A_2(\text{N})^{\text{a,b}}$	16.0	16.0	16.0	16.0	–
g_3^{b}	2.024	2.024	2.024	2.024	2.054
$A_3(\text{Cu})^{\text{a,b}}$	32.0	32.0	32.0	32.0	35.0
$A_3(\text{N})^{\text{a,b}}$	16.0	16.0	16.0	16.0	15.0

^a Hyperfein-Kopplungskonstanten in G. ^b bei 130 K.

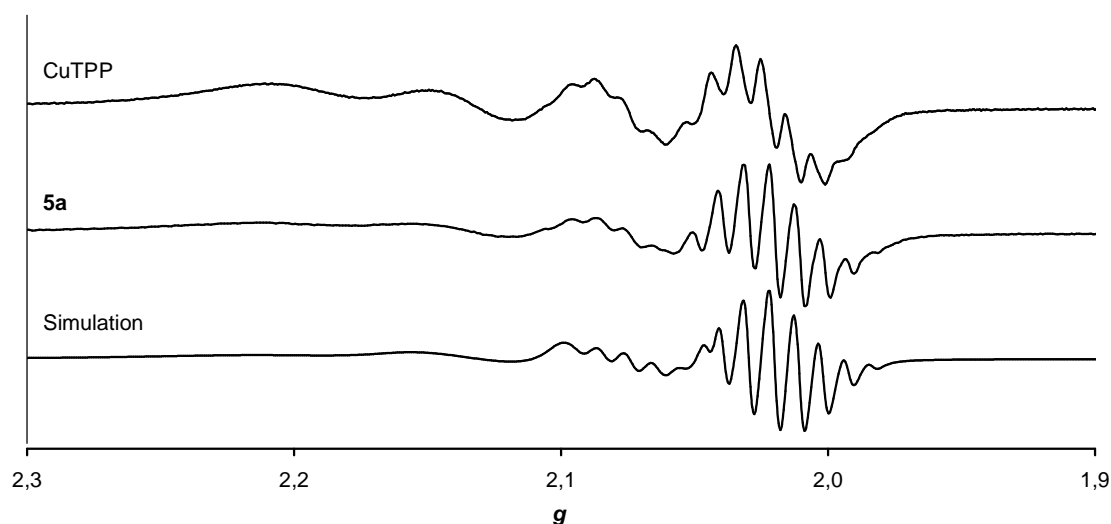


Abbildung 3.23: X-Band ESR-Spektren von CuTPP und **5a** in THF bei 295 °C und simuliertes Spektrum.

In gefrorenem THF-Glas sind die Spektren von **5a-5d** untereinander wieder sehr ähnlich, aber besonders in der Hochfeldregion verschieden von dem des CuTPP. In Abbildung 3.24 und 3.25 sind exemplarisch die Spektren von CuTPP und **5a** dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Hochfeldregion in der THF-Matrix ist gut aufgelöst, während die Signale in der Tieffeldregion verbreitert sind, womöglich durch Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. In der Kristallstruktur von **5a** beträgt der kürzeste Cu•••Cu-Abstand 4.85 Å, was für Aggregation der Komplexe im Glas spricht. In der Hochfeldregion wird beim Vergleich mit CuTPP deutlich, dass mehrere Hyperfeinkopplungen überlagern. Daraus kann man schließen, dass im gefrorenen Zustand die quadratisch planare Struktur verzerrt wird, wodurch g_{\perp} in zwei g -Werte (g_1, g_2) aufspaltet (Abbildung 3.25).

Die Tieftemperatur-ESR-Spektren für **5a-5d** können daher nicht mit CuTPP vergleichbar simuliert werden [CuTPP: $g_{\parallel} = 2.197$, $g_{\perp} = 2.054$, $A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu}) = 197$ G, $A_{\perp}({}^{63,65}\text{Cu}) = 35$ G].^[80,81] Für **5a** wird im festen Zustand eine asymmetrische Koordination erwartet. Aufgrund der elektronischen und der strukturellen Asymmetrie von **5a-5d** werden Simulationen mit rhombisch anisotropen ESR-Spektren vorgenommen.

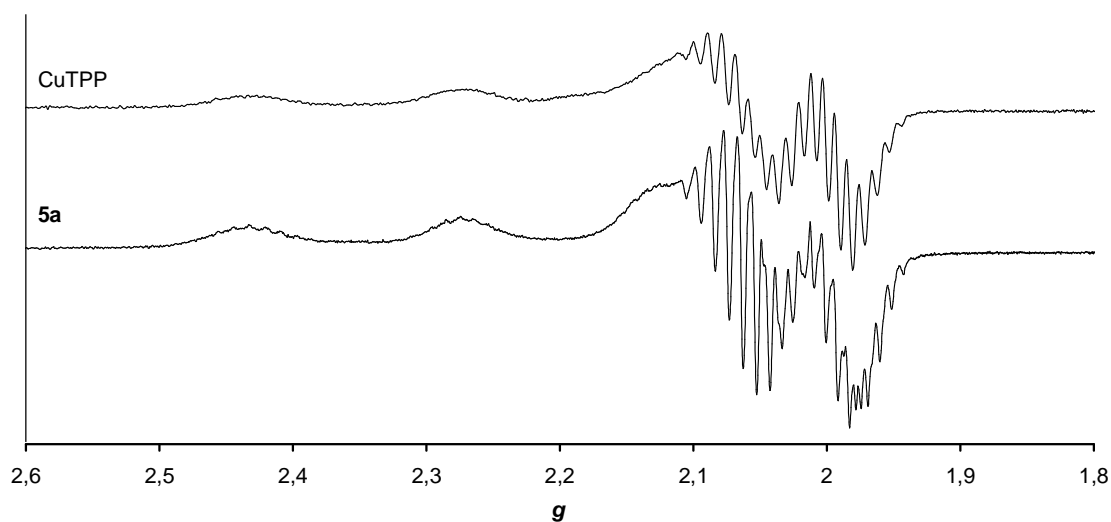


Abbildung 3.24: X-Band ESR-Spektrum von CuTPP und **5a** in THF bei 130 °C.

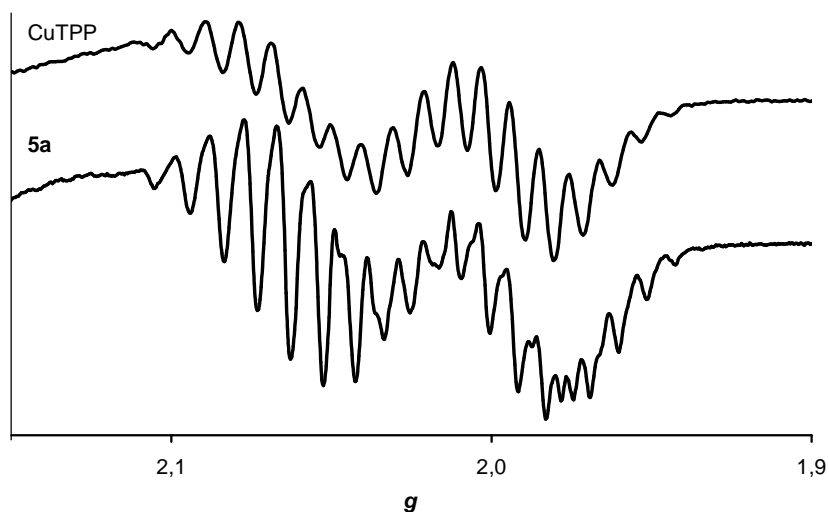


Abbildung 3.25: X-Band ESR-Spektrum von CuTPP und **5a** in THF bei 130 °C (Hochfeldregion).

Man erhält eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Werten in Tabelle 3.14. Die Anzahl der zu berücksichtigenden Parameter mindert die jedoch Aussagekraft der Werte. Dennoch bleibt die Feststellung der elektronischen Asymmetrie der anisotropen ESR-Spektren von **5a-5d** im Gegensatz zu CuTPP unbestritten.

3.3.6 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von **3a-5d**

Die Absorptions- und Emissionsspektren der freien Porphyrine **3a-3d** und der Zink(II)-Komplexe **4a-4d** sowie die Absorptionsspektren der Kupfer(II)-Komplexe **5a-5d** werden in THF bei Raumtemperatur aufgenommen. THF wird verwendet, um Aggregationen durch Koordination der Substituenten zum zentralen Metallatom oder Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH_2/COOH bzw. π -Stapelung zu vermindern. Zusätzlich sollte durch die verwendete Konzentration von $< 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ das Auftreten unerwünschter Aggregate verringert werden. In **4a** koordiniert allerdings THF im festen Zustand an das Zink(II)ion, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass dies auch in Lösung der Fall ist. Die photophysikalischen Daten aller Verbindungen und Referenzkomponenten sind in Tabelle 3.15 und 3.16 zusammengefasst.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.15: UV/Vis-Daten von **3a-5d** in THF.

	Soret ^a	Q _y (1,0) ^{a,b}	Q _y (0,0) ^b	Q _x (1,0) ^b	Q _x (0,0) ^b	A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)] ^c
3a	418 (56.9)	514 (3.30) [1]	548 [0.49]	590 [0.31]	647 [0.22]	0.54
3b	419 (29.5)	516 (1.28) [1]	554 [0.62]	592 [0.31]	651 [0.27]	0.68
3c	418 (56.1)	514 (1.47) [1]	550 [0.52]	592 [0.31]	648 [0.22]	0.57
3d	419 (28.3)	517 (1.64) [1]	554 [0.65]	595 [0.30]	651 [0.30]	0.73
H ₂ TPP	416 (52.6)	513 (2.16) [1]	547 [0.42]	592 [0.25]	649 [0.23]	0.50
H ₂ TPP ^d	419 (46.9)	515 (1.87) [1]	549 [0.41]	591 [0.29]	650 [0.18]	0.46
4a	424 (53.0)	557 (2.80) [1]	598 [0.39]	–	–	0.39
4b	426 (51.3)	557 (3.44) [1]	598 [0.47]	–	–	0.47
4c	424 (45.1)	557 (3.36) [1]	598 [0.41]	–	–	0.41
4d	425 (21.4)	558 (0.84) [1]	599 [0.46]	–	–	0.46
ZnTPP	423 (73.7)	556 (2.37) [1]	595 [0.30]	–	–	0.30
ZnTPP ^d	423 (49.7)	548 (2.09) [1]	586 [0.16]	–	–	0.16
5a	415 (28.7)	540 (1.69) [1]	576 [0.18]	–	–	0.18
5b	417 (42.9)	542 (2.86) [1]	582 [0.22]	–	–	0.22
5c	416 (35.0)	540 (5.51) [1]	575 [0.18]	–	–	0.18
5d	415 (28.7)	542 (1.69) [1]	580 [0.22]	–	–	0.22
CuTPP	415 (52.6)	540 (1.87) [1]	583 [0.13]	–	–	0.13
CuTPP ^e	414 (46.3)	538 (1.92) [1]	574 [0.10]	–	–	0.10

^a λ_{\max} in nm (ϵ in $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). ^b relative Intensitäten für Q_y (1,0) = 1. ^c für freies Porphyrin Absorptionsverhältnis $A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)] = \{A[Q_x(0,0)]+A[Q_y(0,0)]\}/\{A[Q_x(1,0)]+A[Q_y(1,0)]\}$. ^d Referenz [85], in Benzol. ^e Referenz [82], in CH₂Cl₂.

Durch Komplexierung der freien Porphyrinbasen ändert sich die Symmetrie der Verbindungen ohne Berücksichtigung der Substituenten von D_{2h} zu D_{4h}, wodurch sich auch die Absorptionsspektren ändern. Durch die höhere Symmetrie sind die Q_x- und Q_y-Banden entartet und die Q-Bandenanzahl verringert sich von vier auf zwei (siehe Kapitel 2.3). Zusätzlich findet durch die Metallierung eine weniger auffällige Verschiebung der Soret-Bande statt. Wie erwartet zeigen die Zink(II)-Komplexe **4a-4d** eine bathochrome, die Kupfer(II)-Komplexe **5a-5d** eine hypsochrome Verschiebung der Soretbande in den Absorptionsspektren relativ zu denen der freien Porphyrinbasen **3a-3d** in THF (Tabelle 3.15).

Wenn die elektronenziehende Nitrogruppe bei **3a/3c** durch die elektronenschiebende Aminogruppe (**3b/3d**) ersetzt wird, entsteht ein Donor/Akzeptor substituiertes Porphyrin mit Rot-verschobenen der Absorptions- und Emissionsbanden (Abbildung 3.26 und 3.31, Tabelle 3.15 und 3.16).

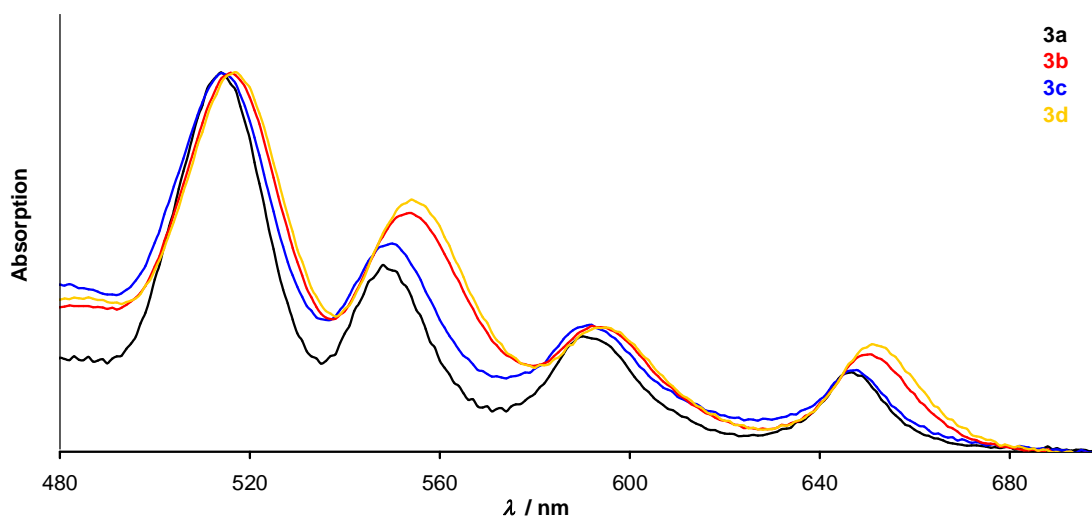


Abbildung 3.26: Normalisierte [auf $Q_y(1,0)$] Absorptionsspektren von **3a-3d** in THF bei 295 K.

Das Verhältnis der Absorptionsintensitäten ist wie folgt bei Porphyrinbasen definiert:

$$A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)] = \{A[Q_x(0,0)]+A[Q_y(0,0)]\}/\{A[Q_x(1,0)]+A[Q_y(1,0)]\}$$

Dies wird als Maß für die Entartung der Orbitalconfiguration $^1(a_{2u}, e_g)$ und $^1(a_{1u}, e_g)$ im Vierorbitalmodell mit a_{2u} und a_{1u} HOMOs und e_g LUMOs genutzt.^[11,83] Je stärker die Entartung der Grenzorbitale dieser Konfigurationen ist, desto intensitätsschwächer wird die $Q(0,0)$ -Bande, wobei die Intensität der $Q(1,0)$ -Bande unverändert bleibt. Umgekehrt gilt, je ausgeprägter die elektronische Asymmetrie ist, desto höher ist die Absorptionsverhältnis.^[77] Eine große elektronische Asymmetrie folgt aus der Aufspaltung des e_g -Niveaus und der größeren Aufspaltung der a_{2u} - und a_{1u} -Orbitale.

Die experimentell festgestellte Absorptionsverhältnis ist für die aminsubstituierten Derivate **3b/3d** größer als für die nitrosubstituierten **3a/3c** (Tabelle 3.15). Die Effekte der elektronischen Asymmetrie sind auch in den Metallkomplexen sichtbar, wobei die Absorptionsverhältnis $A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)]$ von **4b/4d** und **5b/5d** größer ist als die von **4a/4c** und **5a/5c** (Abbildung 3.27, Tabelle 3.15). Zusätzlich ist ein Rotshift der Q -Banden von **5b/5d** und der Emissionsbanden von **4b/4d** zu beobachten (Abbildung 3.27 und 3.32, Tabelle 3.15 und 3.16).

Diskussion der Ergebnisse

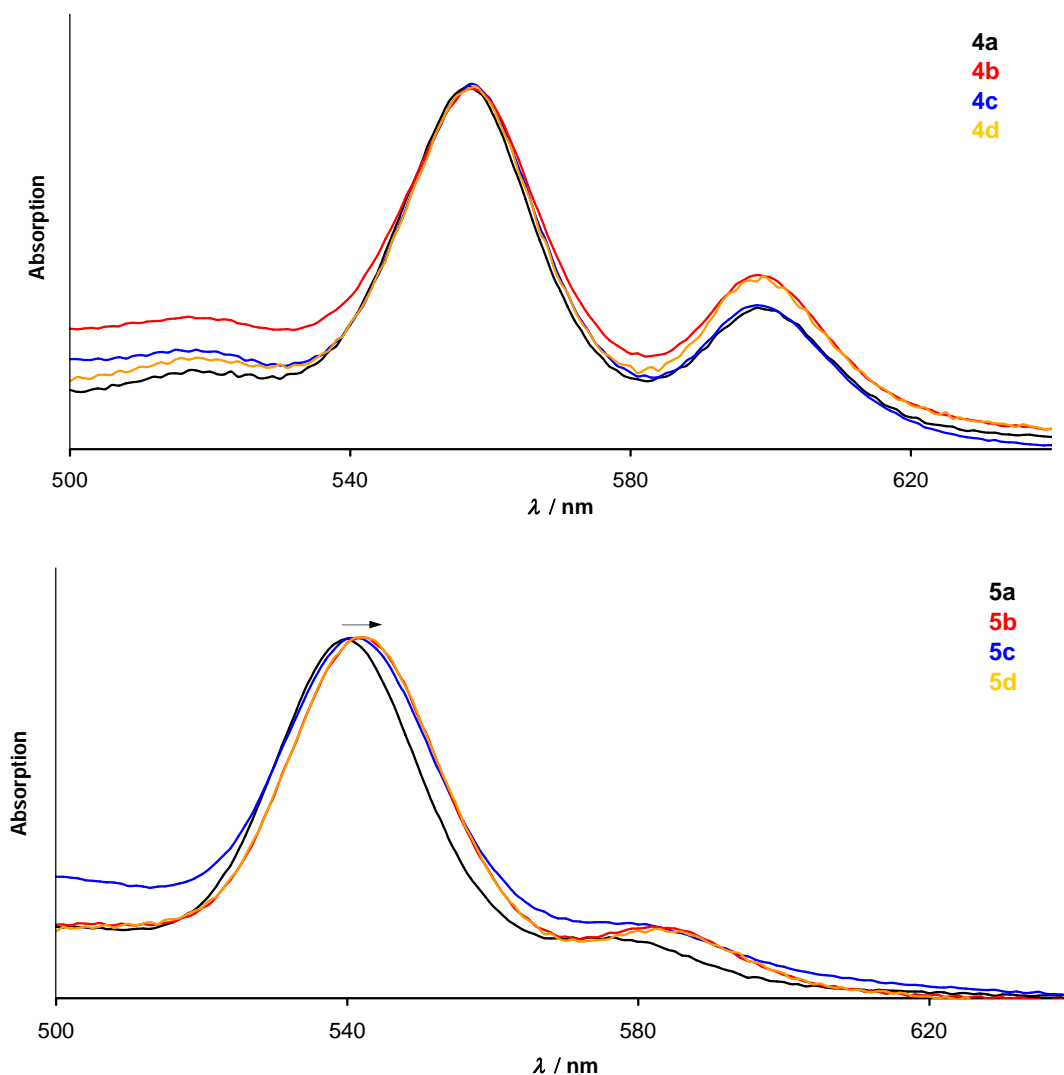


Abbildung 3.27: Normalisierte [auf Q(1,0)] Absorptionsspektren von **4a-4d** (oben) und **5a-5d** (unten) in THF bei 295 K.

Des Weiteren wurde die Koordinationsmöglichkeit von 3,5-Dimethylanilin an **4a** (entsprechendes gilt für **4c**) untersucht. In Dichlormethan führt die Zugabe von 3,5-Dimethylanilin zu **4a** oder **4c** zu einer deutlichen Rot-Verschiebung aller Absorptionsbanden. In THF findet dagegen keine Koordination an das Zink(II)ion statt, da diese Position bereits durch THF besetzt ist. In THF konkurrieren die Lösungsmittelmoleküle also mit 3,5-Dimethylanilin erfolgreich um die axiale Koordination am Zink(II)ion von **4a** und **4c** (Abbildung 3.28). Im Gegensatz hierzu tendieren die NH_2 -Gruppen von **4b** und **4d** in THF nur in geringem Maße zur Koordination am Zink(II), so dass keine Aggregate vorliegen sollten.

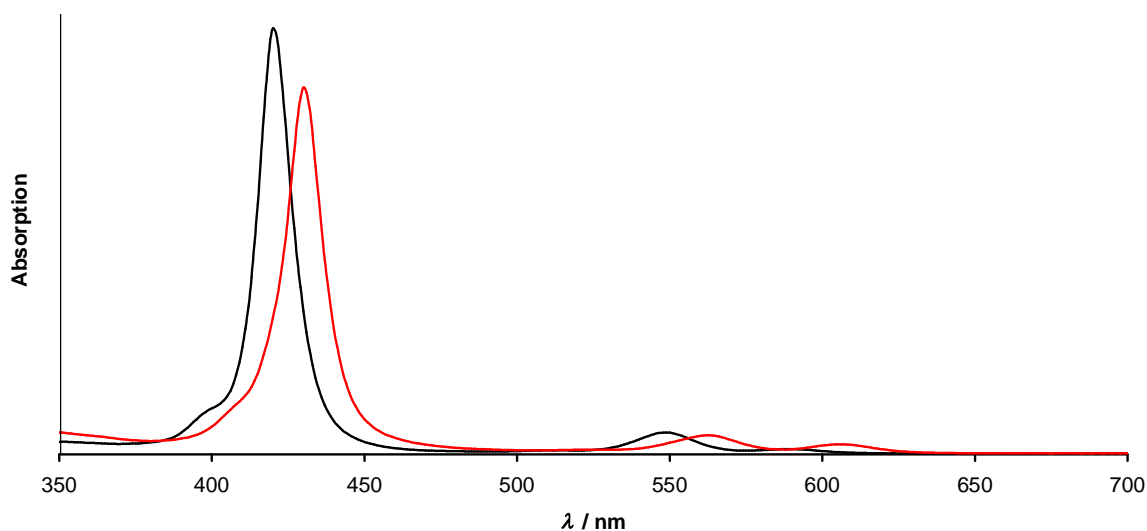


Abbildung 3.28: UV/Vis-Spektren von **4a** ohne (schwarz) und mit 3,5-Dimethylanilin in CH₂Cl₂ (rot).

DFT-Rechnungen (B3LYP / LANL2DZ) untermauern die elektronische Asymmetrie in den aminosubstituierten Zink(II)-Porphyrinen. Exemplarisch hierfür sind die Grenzorbitale von **4c** und **4d** in Abbildung 3.29 gezeigt.

Zwei elektronenziehende Substituenten in *trans*-AB₂C-substituierten Porphyrinen (**4a**, **4c**) resultieren lediglich in einer leichten Aufspaltung der Gouterman-Orbitale „e_g“ von 0.03 eV.^[82] Allerdings erhöht ein elektronenziehender Substituent in Kombination mit einem elektronenschiebenden die Energiedifferenz zwischen den „a_{2u}“ und „a_{1u}“ Gouterman-Orbitalen von **4d** um 0.09 eV relativ zu **4c**. Das „a_{2u}“-Orbital von **4d** ist auf den aminosubstituierten Arylring ausgedehnt, obwohl die Arylringe nicht co-planar zur Porphyrinebene stehen, während das energetisch niedrigere e_g(1)-Orbital den größeren Koeffizienten am carboxylsubstituierten Arylring trägt (Abbildung 3.29).

Diskussion der Ergebnisse

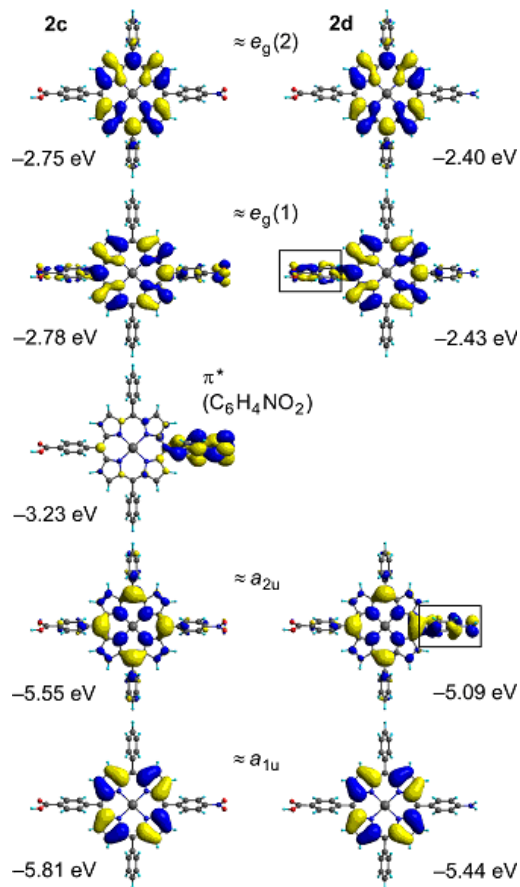


Abbildung 3.29: Kohn-Sham Grenzorbitale von **4c** und **4d**; irreduzible Darstellungen der D_{4h} Punktgruppe von ZnTPP als Bezeichnungen gewählt (iso-Oberfläche bei 0.02 au).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung eines Donor/Akzeptor substituierten Porphyrins einen Charge-Transfer-Charakter aufweist, und zwar von der N-substituierten Donorseite zur C-substituierten Akzeptorseite.

In Tabelle 3.16 sind die Daten aus den Fluoreszenzspektren und die dazugehörigen Quantenausbeuten und Lebensdauern aufgeführt. Alle Fluoreszenzspektren von **3a-4d** weisen zwei Banden auf. Diese kommen durch den Übergang vom elektronisch angeregten Zustand S_1 in Grundzustand S_0 entweder in das erste schwingungsangeregte Niveau vom S_0 [$S(0,1)$] bzw. in den Schwingungsgrundzustand von S_0 [$S(0,0)$]. Die Bandenlage und die Quantenausbeute ist unabhängig davon, ob in die Soret-Bande (S_2) oder in die Q-Bande (S_1) eingestrahlt wird, da bei Anregung in die Soret-Bande (S_2) eine rasche interne Konversion nach S_1 stattfindet ($\sim 10^{-12}$ s)^[84] (Abbildung 3.30).

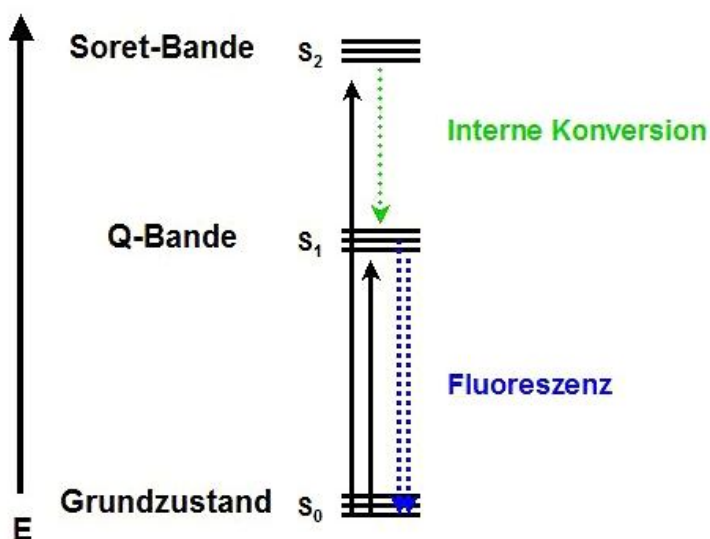


Abbildung 3.30: Jablonski-Diagramm der Porphyrinanregung.

 Tabelle 3.16: Fluoreszenzdaten von **3a-4d** in THF bei 295 K^a.

	Q(0,0) ^a	Q(0,1) ^a	Φ	$\tau_{1/2}$ / ns
3a	652 (1.0)	719 (0.41)	0.14	9.9
3b	658 (1.0)	720 (0.31)	0.16	8.9
3c	652 (1.0)	719 (0.42)	0.14	10.0
3d	660 (1.0)	723 (0.32)	0.16	9.0
H ₂ TPP	650 (1.0)	718 (0.47)	0.13	10.0
H ₂ TPP ^b	652 (1.0)	718 (1.11)	0.11	13.6
4a	613 (1.0)	654 (0.57)	0.11	1.7
4b	612 (1.0)	658 (0.54)	0.06	1.5
4c	612 (1.0)	655 (0.67)	0.11	1.7
4d	610 (1.0)	658 (0.62)	0.08	1.6
ZnTPP	602 (1.0)	654 (0.94)	0.06	1.8
ZnTPP ^b	585 (1.0)	647 (0.21)	0.033	1.9

^a λ_{\max} in nm (rel. Int.). ^b Referenz [78], aufgenommen in Benzol.

In Abbildung 3.31 ist zu erkennen, dass beim Ersetzen der elektronenziehenden Nitrogruppe bei **3a/3c** durch die elektronenschiebende Aminogruppe (**3b/3d**) ein Donor/Akzeptor-substituiertes Porphyrin mit rotverschobenen Emissionsbanden entsteht (Abbildung 3.26 und 3.31, Tabelle 3.15 und 3.16). Eine Rotverschiebung der Emissionsbanden von **4b/4d** relativ zu denen von **4a/4c** ist in Abbildung 3.32 zu sehen.

Diskussion der Ergebnisse

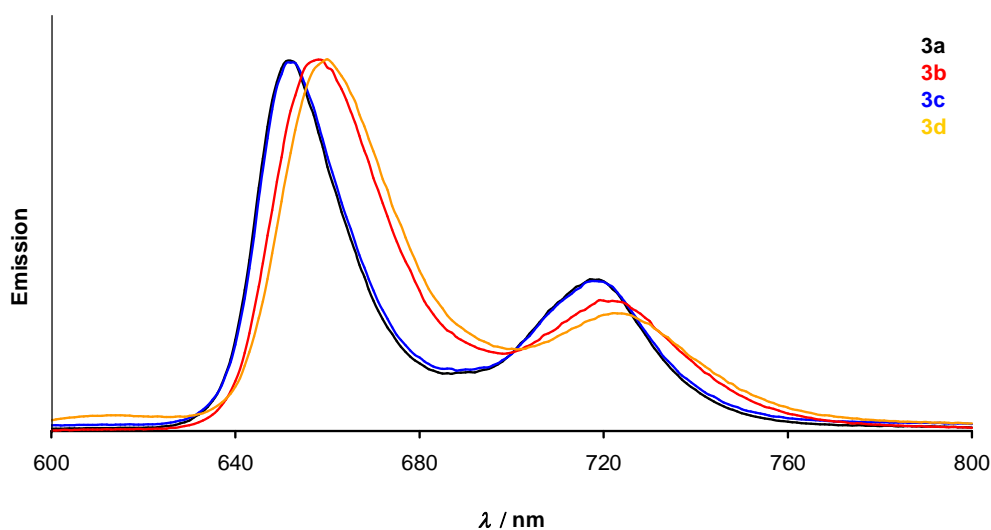


Abbildung 3.31: Normalisierte [auf Q(0,0)] Emissionsspektren von **3a-3d** in THF bei 295 K.

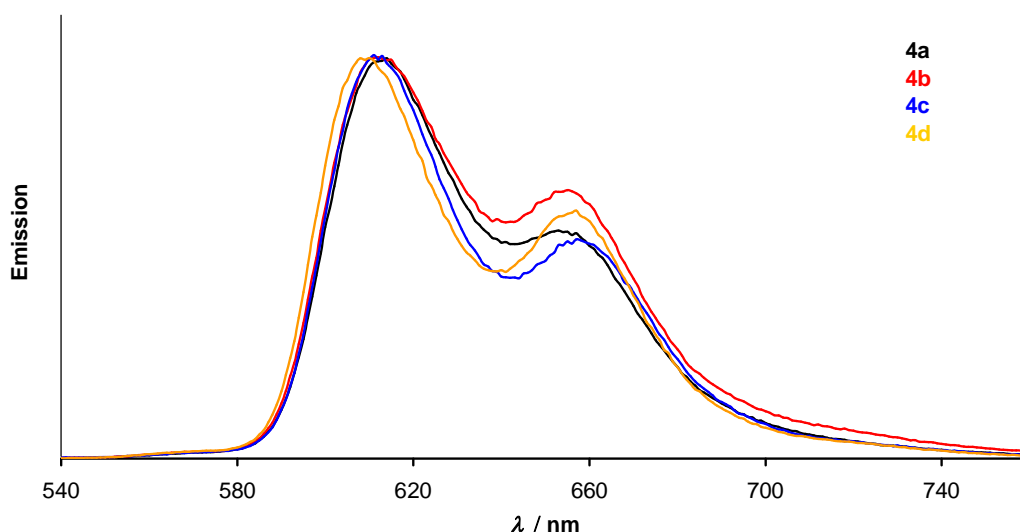


Abbildung 3.32: Normalisierte [auf Q(0,0)] Emissionsspektren von **4a-4d** in THF bei 295 K.

Der elektronenziehende bzw. elektronenschiebende Charakter der Substituenten beeinflusst die Quantenausbeute und die Lebensdauern des angeregten S_1 -Zustandes von **3a/3c** und **3b/3d** (Tabelle 3.16). Die Abnahme der Emission ist in allen Fällen monoexponentiell. Bei **3a/3c** sind die Quantenausbeuten mit $\Phi = 0.14$ geringer als die von **3b/3d** mit $\Phi = 0.16$. Die Lebensdauer hingegen beträgt für **3a/3c** $\tau_{1/2} \sim 10$ ns und für **3b/3d** $\tau_{1/2} \sim 9$ ns. Im Gegensatz hierzu sind die Quantenausbeuten der aminosubstituierten Zink(II)-Komplexe **4a/4c** mit $\Phi = 0.11$ höher als die von **4b/4d** mit

$\Phi = 0.07$. Diese Feststellung könnten durch die Koordination der NH_2 -Gruppe zum Zink(II)ion in **4b** und **4d** erklärt werden, da 3,5-Dimethylanilin die Quantenausbeute von **4a/4c** reduziert.

Die Lebensdauern $\tau_{1/2}$ der angeregten Zink(II)-Komplexe **4a-4d** sind mit ~ 1.6 ns deutlich kürzer als die der freien Porphyrinbasen **3a-3d**. Die Quantenausbeuten sind ebenfalls kleiner als bei **3a-3d**. Die gewonnenen Daten sind ähnlich zu denen für H_2TPP und ZnTPP in der Literatur beschriebenen Werte (Tabelle 3.16). Möglicherweise liegt also eine dynamische Koordination der NH_2 -Gruppe in Konkurrenz zur THF-Koordination an Zink(II) vor

3.3.7 Stabilitätsuntersuchungen von 3a-5d

Die Stabilität der freien Porphyrinbasen und der metallierten Porphyrine unter sauren Bedingungen wird mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur freien Porphyrinbase resultiert in einer reversiblen zweifachen Protonierung, was zum entsprechenden *meso*-Tetraarylporphyrindikation ($\text{H}_2\mathbf{3}$)(Cl_2) führt. Dabei färbt sich die zuvor violette Lösung grün.

Das Porphyrindikation zeigt sowohl eine bathochromen Verschiebung der Soret- und der Q-Banden, als auch eine Verringerung der Q-Bandenanzahl, verursacht durch die höhere lokale Symmetrie des protonierten Makrozyklus (Abbildung 3.33).

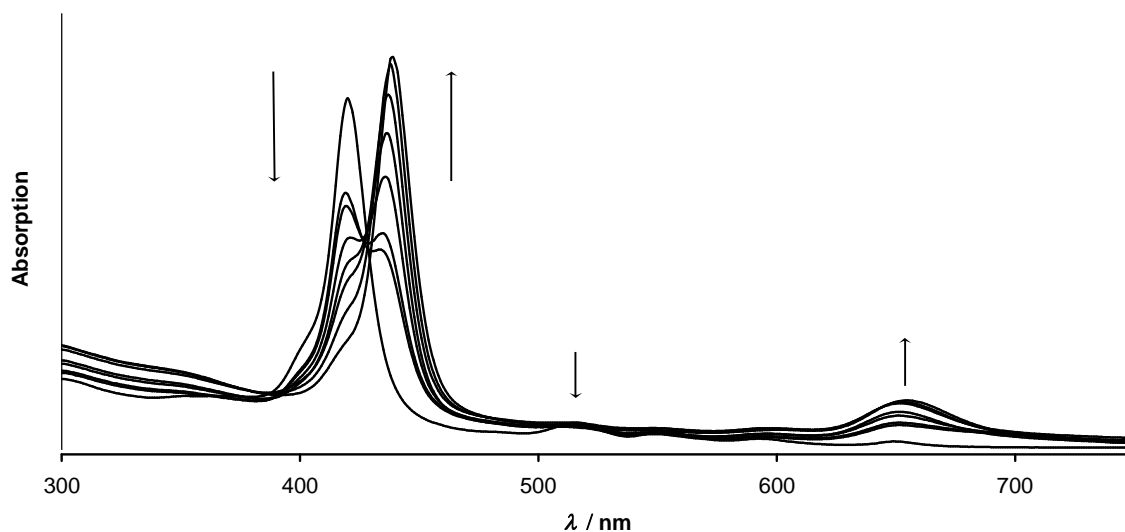


Abbildung 3.33: Ansäuern von **3d** mit konz. HCl in H₂O / THF (3:1).

Die niederenergetische Kombination des Gouterman-Übergangs (Q-Bande) ist für (H₂**3d**)(Cl₂) bei ca. 653 nm sichtbar und weist einen deutlichen Chlorid-zu-Porphyrin Charge-Transfer-Charakter auf (Abbildung 3.32).^[85]

Durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung erhält man das ursprüngliche Porphyrinspektrum zurück, was die Reversibilität des Säure/Base-Gleichgewichtes beweist. Protonierung oder Deprotonierung der Amin- oder Carbonsäure-Gruppe wird während der Zugabe von Säure oder Base zu **3d** im UV/Vis-Spektrum nicht beobachtet. Unter normalen Bedingungen in THF existiert die „Aminosäure“ **3d** nicht als Zwitterion [$pK_a = 4.2$ (PhCOOH); $pK_b = 9.4$ (PhNH₂)]. Im ¹H-NMR-Spektrum verschwindet das Signal der Aminprotonen von **3d** bei pH = 7 und das Signal des Säureprotons wird sichtbar (Abbildung 3.34).

Diskussion der Ergebnisse

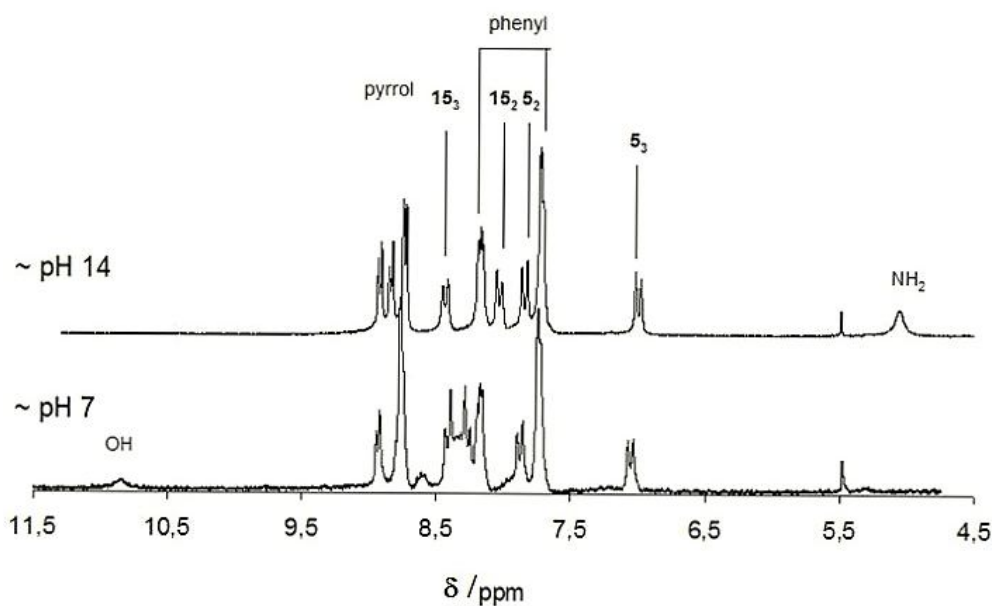


Abbildung 3.34: pH-abhängige ¹H-NMR-Spektren von **3d** (Atomnummerierung siehe Schema 14).

Die Behandlung von Zink(II)-Porphyrinen mit verdünnter Salzsäure führt sofort zu einer irreversiblen Demetallierung und ergibt das doppelt protonierte Porphyrin (Abbildung 3.35).

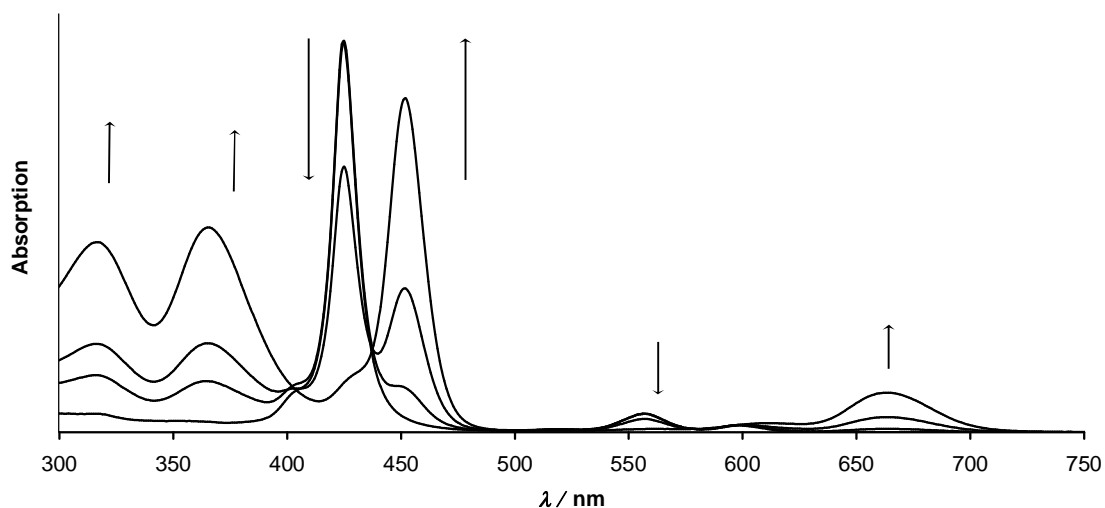


Abbildung 3.35: Ansäuern von **4a** mit verdünnter HCl_{aq} in THF.

Nach der Zugabe von wässriger Ammoniaklösung oder Triethylamin zu dieser Lösung erhält man die freie Porphyrinbase zurück. Im Gegensatz hierzu sind die Kupfer(II)-Komplexe auch in Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure oder Trifluoressigsäure stabil.^[86]

Diskussion der Ergebnisse

Die thermische Stabilität wird mittels DSC untersucht. Die freien Porphyrinbasen bilden die Stabilitätsreihe **3d** < **3b** ~ **3c** < **3a**. Den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt **3b**, während **3c** den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Durch Komplexierung mit Zink(II) und Kupfer erhöhen sich alle Schmelzpunkte deutlich. Auch die Zersetzungstemperaturen erhöhen sich. Nur **5c** bildet hier eine Ausnahme (Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17: DSC-Werte von **3a-5d** [°C].

	3a	3b	3c	3d
Schmelzpunkt	~100	100	210	185
Zersetzung	412	400	400	250
	5a	5b	5c	5d
Schmelzpunkt	250	205	355	200
Zersetzung	400	340	390	370
	4a	4b	4c	4d
Schmelzpunkt	220	–	210	320
Zersetzung	410	350	400	370

Für die nitrosubstituierten Derivate ist zusätzlich zum endothermen Schmelzpunkt ein exothermer Vorgang bei rund 400°C zu beobachten, was auf den Verlust der Nitrogruppe zurückzuführen ist (Abbildung 3.36).

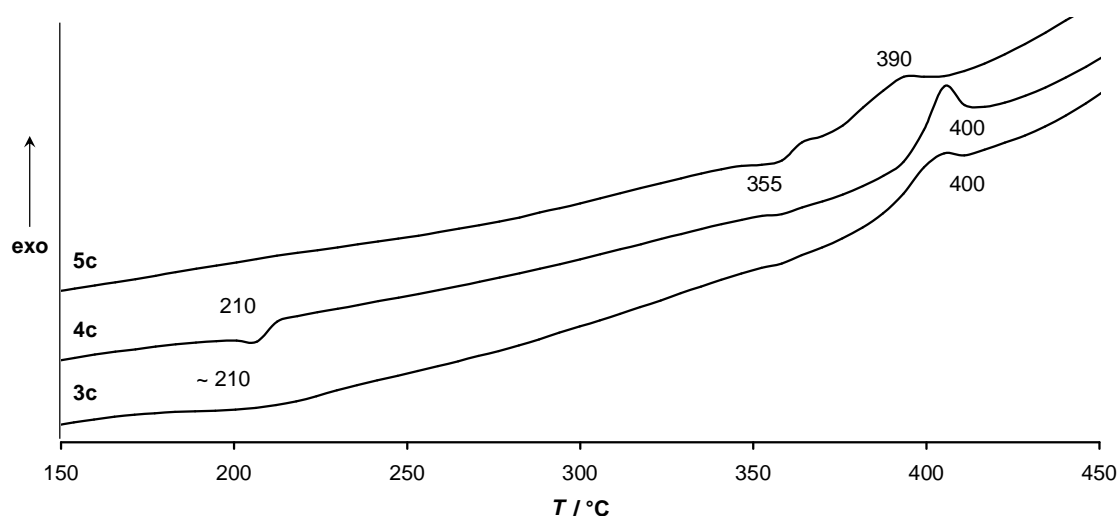


Abbildung 3.36: DSC-Kurven der Nitroderivate **3c**, **4c** und **5c**.

3.3.8 Elektrochemie von 3a-5d

Die Porphyrinverbindungen sind nicht nur photochemisch sehr interessant, sondern besitzen auch charakteristische elektrochemische Eigenschaften. Diese werden mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

Wie erwartet findet man für die freien Basen und die Zink(II)- und Kupfer(II)-porphyrine bis zu vier reversible Redoxprozesse unter den bei den Messungen erreichbaren Bedingungen (Abbildung 3.37). Die Reduktion führt zu einem π -Radikalanion, während die zwei Oxidationen zum π -Radikalkation und dem Porphyrindikation führen (Tabelle 3.18). In allen Fällen findet die Redoxchemie am Liganden und nicht am Metall statt.

Tabelle 3.18: Redoxpotentiale von **3a-5d** in $n\text{BuNPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 295 K vs. SCE.

	$E_{1/2}(\text{red2})$ [V]	$E_{1/2}(\text{red1})$ [V]	$E_{1/2}(\text{ox1})$ [V]	$E_{1/2}(\text{ox2})$ [V]
3a	–	–1.13 ^a	1.08	1.31
3b	–1.67	–1.34	0.93 ^b	–
3c	–1.69 ^b	–1.25 ^b	1.08	1.34
3d		–1.34	1.00 ^b	–
4a		–1.21 ^b	0.84	1.15
4b		–1.43 ^b	0.85 ^b	1.17 ^b
4c		–1.50 ^b	1.07	1.34
4d		–1.50 ^b	0.85 ^b	–
5a		–1.30 ^b	1.02	1.38 ^b
5b		–1.44	0.93 ^b	–
5c		–1.38 ^b	1.04	1.36
5d		–1.43	0.93 ^b	–

^a Zwei-Elektronen-Prozess. ^b Irreversibel oder quasireversibel; Peakpotential E_p / V gegeben.

Im Allgemeinen lassen sich die Zink(II)komplexe leichter oxidieren und schwerer reduzieren als die freien Porphyrinbasen, während sich die Kupfer(II)-Komplexe ähnlich den freien Porphyrinbasen verhalten (Tabelle 3.18).^[73]

Diskussion der Ergebnisse

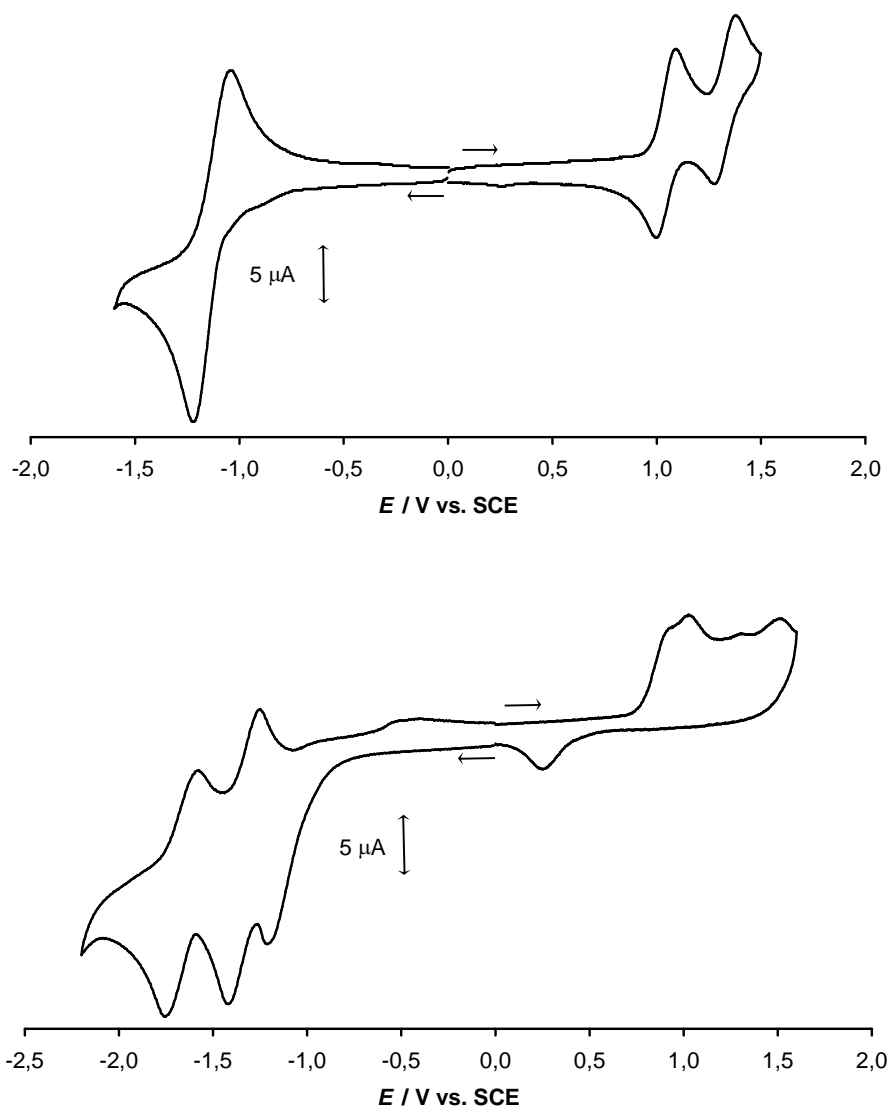


Abbildung 3.37: Cyclovoltammogramm von **3a** (oben) und **3b** (unten) in $n\text{BuNPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs. SCE.

Für H_2TPP , ZnTPP und CuTPP werden unter unseren Bedingungen die Oxidationspotentiale 0.94/1.29 V, 0.75/1.08 V und 0.92/1.30 V gemessen. Die Aminofunktion führt im Oxidationsprozess allerdings zu irreversiblen und Mehrelektronen-Oxidationen, welche zu Elektropolymerisation führen können (Abbildung 3.37, unten).^[87,88] Die irreversible Natur dieser Redoxprozesse macht den direkten Vergleich der nitro- und aminosubstituierten Porphyrine unmöglich.

3.4 Reaktionen von Porphyrinen mit Aminosäuren und Ferrocenderivaten

Elektronentransferreaktionen in natürlichen und künstlich geschaffenen Systemen werden seit Jahrzehnten intensiv untersucht.^[30,32,89] In der natürlichen Photosynthese läuft der Elektronentransfer (ET) in einer Kaskade ab, in der am Ende Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird. Die Nachahmung dieses komplexen Systems führte vielfach zu Porphyrin-verknüpften Donor-Akzeptor-Einheiten. Die größte Schwierigkeit hierbei besteht im Erreichen der benötigten langen Lebensdauern und der hohen Effizienz der Bildung des ladungstrennten Zustandes (CS-state: charge separation state). Eine besondere Herausforderung ist ein fein abgestimmter, effektiver Redoxgradient entlang der Donor-Akzeptor-Kette zur Förderung des ET. In der Literatur existieren zahlreiche Beispiele für Porphyrin-verbrückte Donor-Akzeptor-Systeme.^[90] Dabei fungieren oft Fullerene aufgrund der niedrigen Reorganisationsenergie beim ET als Elektronenakzeptoren. Als Elektronendonoren haben sich Ferrocene aufgrund des reversiblen Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaares bewährt. Das bisher effektivste System (Fc-ZnPorph-H₂Porph-C₆₀) mit einer Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes von 380 ms stammt aus der Arbeitsgruppe von Fukuzumi.^[35b] Das Maß für die Triebkraft des photoinduzierten Elektronentransfers ist die freie Enthalpie des Elektronentransfers ΔG° . Für das System von Fukuzumi beträgt $\Delta G^\circ = -1.11$ eV in Benzonitril.^[35b] Ein weiterer wichtiger Wert zur Beurteilung der Fähigkeit zum Elektronentransfer ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers k_{ET} , die für das System von Fukuzumi nur abgeschätzt werden konnte. Für Systeme mit einem Porphyrinring zwischen Donor und Akzeptor beträgt $k_{ET} \sim 1.2 \times 10^5$ s.^[35b] Auch Porphyrin-Ferrocen-Systeme ohne Akzeptor sind bereits zum ET befähigt.^[91] Ein in der Literatur beschriebenes Porphyrin-Ferrocen-System (P3Fc) der Gruppe Dixon et al. besitzt eine freie Enthalpie des Elektronentransfers von $\Delta G^\circ = -0.66$ eV^[92], die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $k_{ET} \geq 1 \times 10^{10}$ s. Im folgenden Kapitel wird die Synthese von Porphyrin-Ferrocen-Konjugaten aus den in Kapitel 3.3 behandelten *trans*-AB₂C-Porphyrinen **3b-3d** und deren photochemische Eigenschaften beschrieben. Dabei werden Ferrocenderivate verwendet, die entweder mit

einer Carbonsäure- oder Aminofunktion funktionalisiert sind. So können die Bausteine nach dem Vorbild der Peptidsynthese über Amidbindungen verknüpft werden.^[93]

3.4.1 Synthese von 6-11

Die verschiedenen *trans*-AB₂C-Porphyrine **3b-3d** werden mit Ferrocencarbonsäure oder Aminoferrocen zu den Konjugaten **8-11** umgesetzt (Abbildung 3.38). Um ein Vergleichssystem zu erhalten, wurde zusätzlich zu den Porphyrin-Ferrocen-Dyaden ein Fmoc-geschütztes Valin an **3b** gebunden (Fmoc = Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl). Alle Verbindungen wurden durch IR-Spektroskopie, hochaufgelöste Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, 2D-NMR), Cyclovoltammetrie, UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie und thermischer Analyse charakterisiert. Die in dieser Arbeit dargestellten Dyaden sind in Abbildung 3.38 dargestellt.

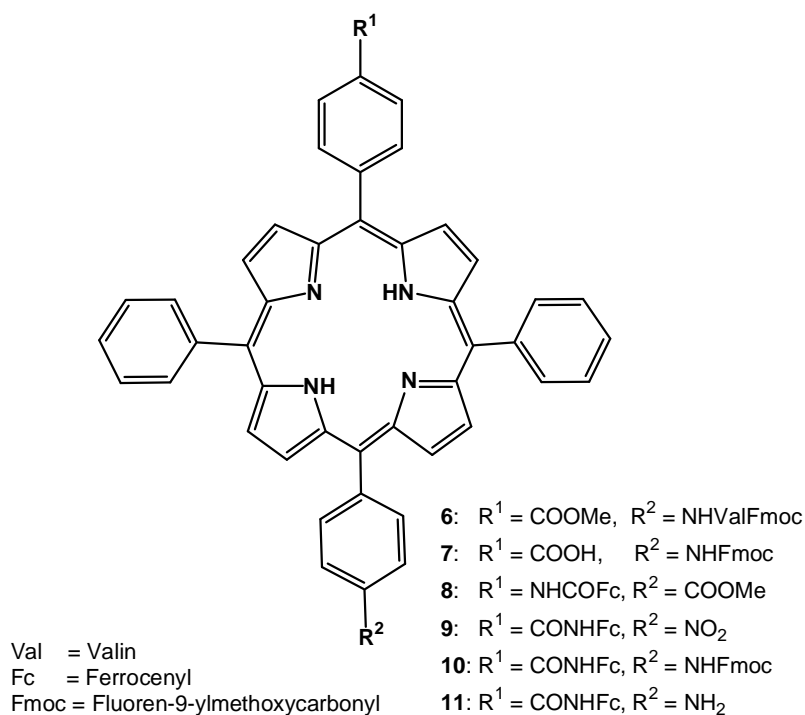
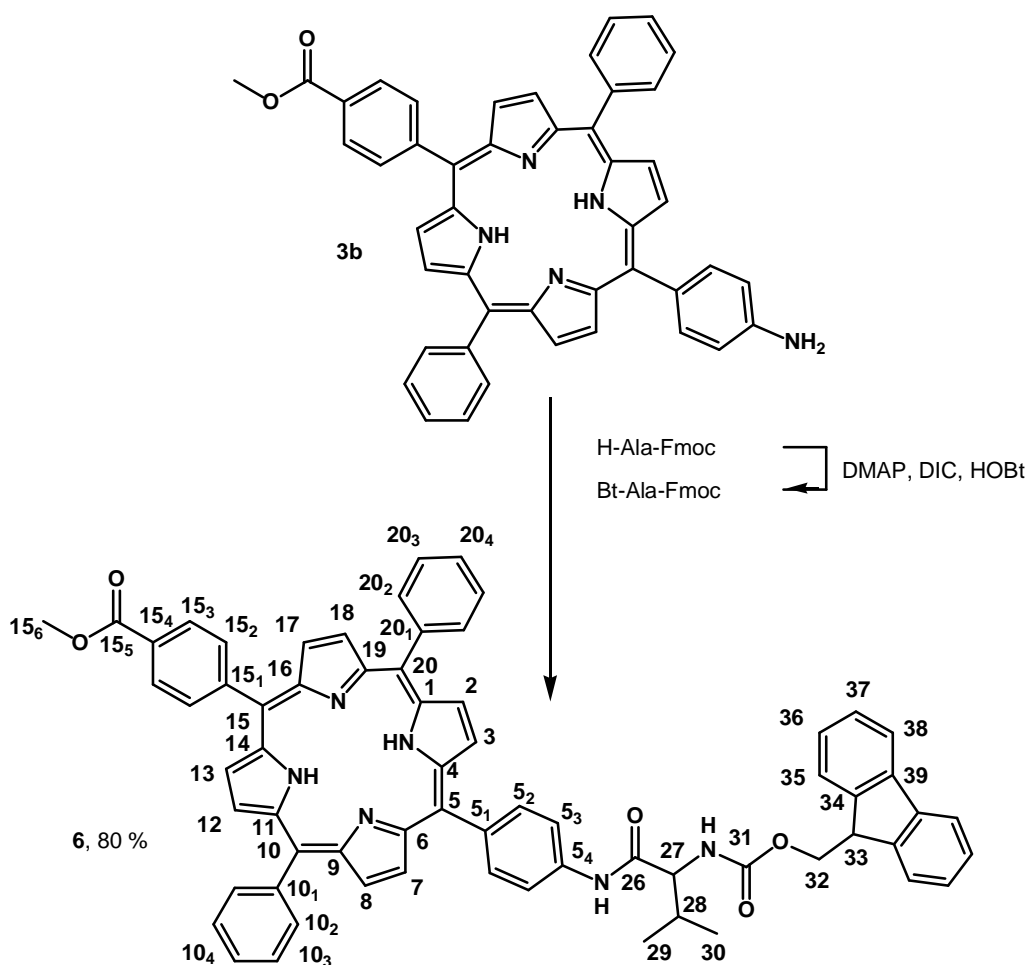


Abbildung 3.38: Porphyrinkonjugate **6-11**.

Zur Synthese von **6** wird intermediär der Benzotriazol-Aktivester (Bt-Val-Fmoc) gebildet und anschließend wird *in situ* **3b** zugegeben (Schema 21).

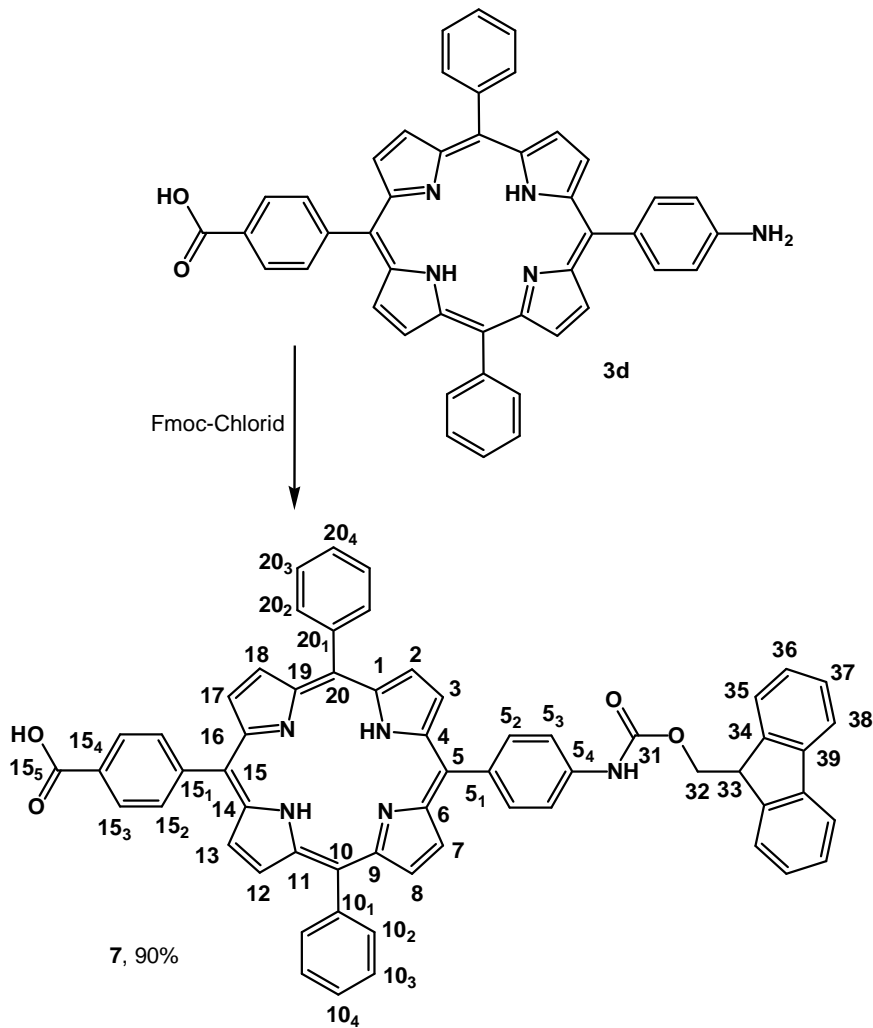
Diskussion der Ergebnisse



Schema 21: Synthese von **6** mit Atomnumerierung.

Die Aminosäure **3d** kann nicht direkt mit Aminoferrocen umgesetzt werden, da **3d** aufgrund der funktionellen Gruppen mit sich selbst reagieren könnte. Daher muss zuerst die Aminofunktion von **3d** geschützt werden. Durch Umsetzung von **3b** mit Fmoc-Chlorid entsteht *N*-geschütztes **7**. Ein zusätzlicher positiver Effekt ist die hierdurch verbesserte Löslichkeit gegenüber der ungeschützten Aminosäure **3d** (Schema 22).

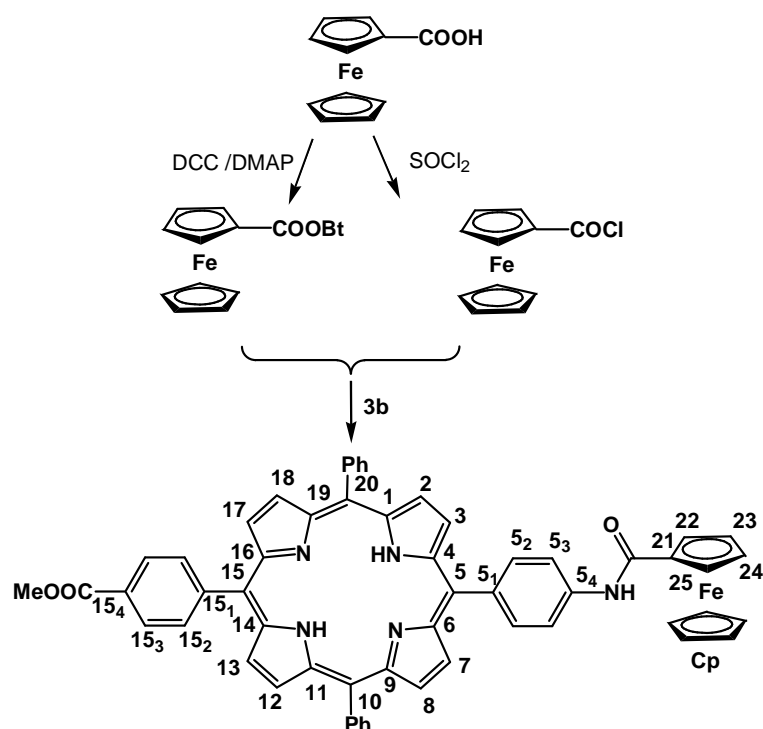
Diskussion der Ergebnisse



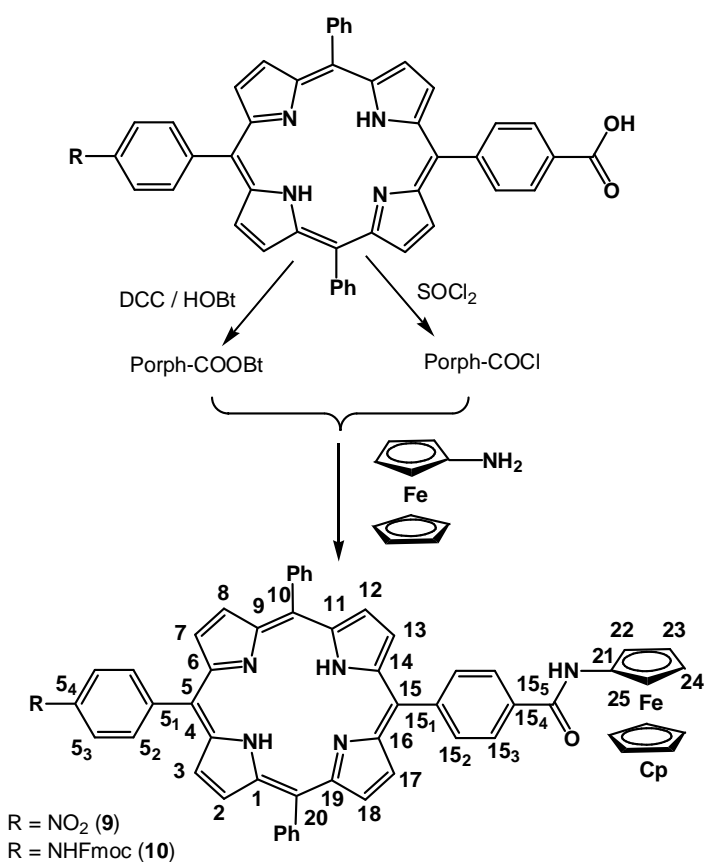
Schema 22: Synthese von **7** mit Atomnummerierung.

Die Porphyrin-Ferrocen-Dyaden **8-10** können über Aktivesterzwischenstufen (**8**: 55 %; **9**: 100 %; **10**: 75 %, Schema 23, 24) synthetisiert werden. Bei **8** findet die Aktivierung mit DCC/DMAP durch die Bildung eines reaktiven Acylisoharnstoffes statt, bei **9/10** mit HOBt über den Benzotriazolester. Diese Aktivierungsrouten werden bei Peptidsynthesen häufig verwendet.^[94] Eine andere Möglichkeit ist der Weg über die entsprechenden Säurechloride (**8**: 85 %; **10**: 68 %, Schema 23, 24), wobei kein Verlust der Fmoc-Schutzgruppe im Fall der Umsetzung von **7** zu **10** beobachtet wird.

Diskussion der Ergebnisse



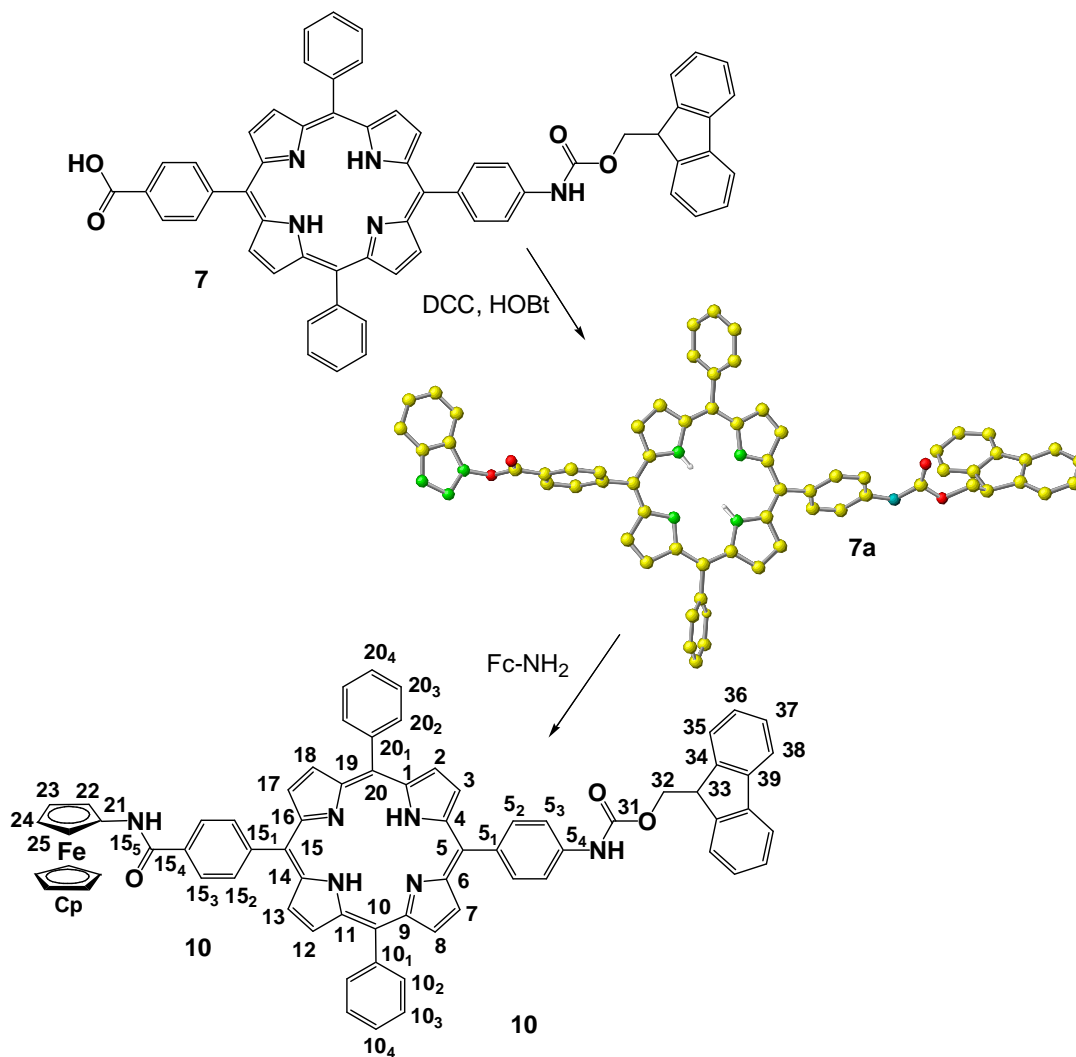
Schema 23: Synthese von **8** über Aktivester oder über Säurechlorid mit Atomnummerierung.



Schema 24: Synthese von **9-10** über Aktivester oder über Säurechlorid mit Atomnummerierung.

Diskussion der Ergebnisse

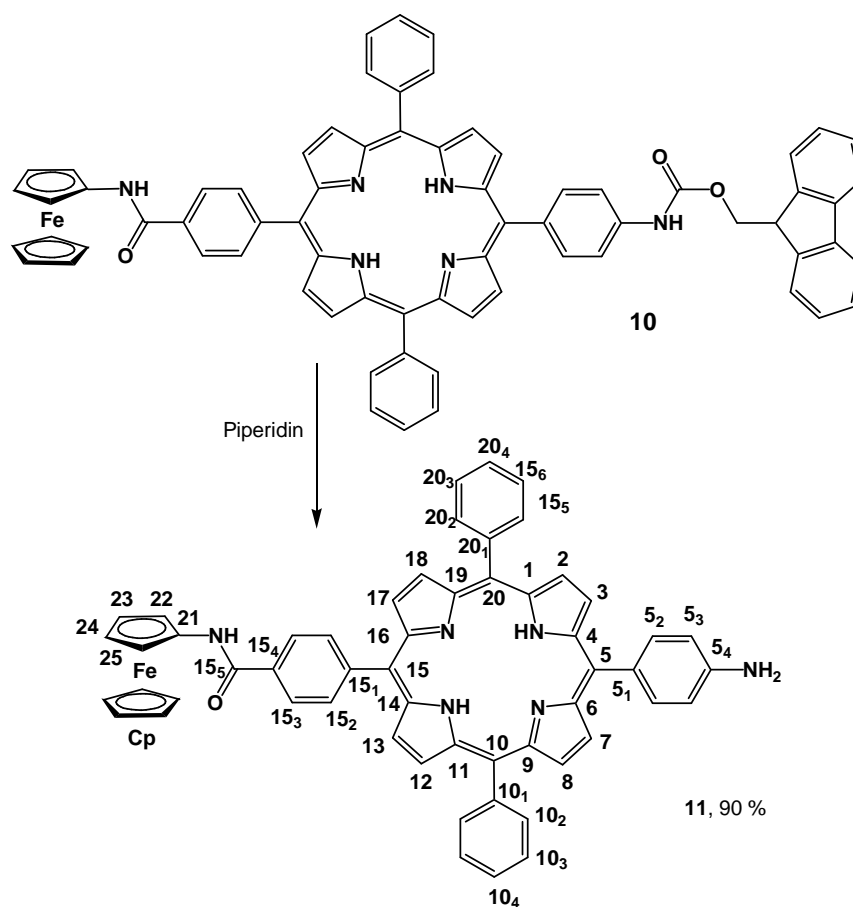
Aus der Reaktionsequenz von **7** zu **10** kristallisierte der intermediär gebildete und üblicherweise jedoch nicht isolierte, Aktivester **7a** aus. Der Aktivester **7a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in einem triklinen Kristallsystem. Der Porphyrinring liegt in gewellter Form vor. Die Bt-Gruppe ist um $\sim 50^\circ$ aus der Porphyrinebene herausgedreht, wohingegen die Fmoc-Gruppe nur 12° aus der Porphyrinebene herausgedreht ist. (Schema 25).



Schema 25: Synthese von **10** über Aktivester **7a** mit Atomnummerierung.

Um **11** zu erhalten, wird die Fmoc-Schutzgruppe mittels Piperidin abgespalten (Schema 26). Durch die nun geschaffene Aminfunktion ist prinzipiell die Anknüpfung von weiteren Bausteinen über Amidbindungen möglich.

Diskussion der Ergebnisse



Schema 26: Synthese von **11** und Atomnummerierung.

Alle Verbindungen **6-11** werden mittels HR-Massenspektrometrie, IR-, NMR-, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

3.4.2 IR- und NMR-Spektroskopie von **6-11**

Charakteristische IR- und NMR-Daten von **6-11** sind den Tabelle 3.19-3.21 dargestellt. Die IR-Spektren zeigen charakteristische Banden für die verschiedenen Substituenten wie die entsprechenden freien Porphyrinbasen (Tabelle 3.19). Die bei **11** erwarteten Banden für die NH₂-Schwingungen sind möglicherweise aufgrund von Aggregation durch Wasserstoffbrückenbindungen nicht sichtbar. Die Bande für die $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}})$ -Schwingungen von **6-11** liegt wie erwartet bei niedrigeren Wellenzahlen (1600-1680 cm⁻¹) als die entsprechende $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}})$ -Schwingung des Porphyrins **3c**

Diskussion der Ergebnisse

(1691 cm^{-1}). Die Bande der $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}})$ - bzw. der $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}})$ -Schwingungen von **6-11** ist neben der Amidbande ebenfalls zu erkennen. Auffallend ist die zu sehr niedrigen Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}})$ -Schwingung von **11** (1648 cm^{-1}). Das Ferrocen verursacht keine charakteristischen Signale, so dass der Erfolg der Reaktion nur durch das Auftreten von Amidbanden im IR-Spektrum sichtbar wird.

Tabelle 3.19: Charakteristische IR-Daten von **6-11** im Festkörper.

	$\nu(\text{NH}_{\text{pyrrol}})$	$\nu(\text{NH}_{\text{amid}})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO}_2)$
6	3319	–	1725, 1680	–
7	–	3437	1710, 1603	–
8	3320	–	1702, 1683	–
9	3317	3425	1671	1522, 1346
10	3324	3383	1710, 1684	–
11	3320	3380	1648, 1610	–

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6-11** sind die Signale des Porphyrinrings zumeist ähnlich mit denen der Stammporphyrine. Auffällig ist, dass bei **9, 10** und **11** die Signale von H15₂ und H15₃ zusammenfallen, also zufällig isochron sind. Das $\text{NH}_{\text{pyrrol}}$ -Signal ist für **6-11** wie erwartet bei ca. $\delta = -2.70$ ppm zu finden. Zusätzlich treten die Signale des Alanins (**6**) und des Ferrocens (**8-11**) in den erwarteten Verschiebungsbereichen auf. Die Resonanzen der Fmoc-Schutzgruppe bei **6, 7** und **10** bestätigen durch korrekte Integrale, dass keine Abspaltung der Schutzgruppe aufgetreten ist.

Alle erwarteten $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **6-11** sind sichtbar und können mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 3.39). Ausgewählte Werte sind in Tabelle 3.20 dargestellt, die vollständigen NMR-Daten sind in den Tabellen 6.1-6.4 aufgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.20: Charakteristische ^1H -NMR-Daten von **6-11** in d_8 -THF (Atomnummerierung siehe Schema 21-26).

	$\delta(\text{NH}_{\text{pyrrol}})$	$\delta(\text{H5}_2)$	$\delta(\text{H5}_3)$	$\delta(\text{Cp})$
6	-2.70 (s)	8.13 (s)	8.13 (s)	-
7	-2.71 (s)	7.90-7.96 (br)	8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz)	-
8	-2.69 (s)	8.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	4.32 (s)
9	-2.71 (s)	8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz)	4.24 (s)
10	-2.70 (s)	7.91-7.97 (br)	8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	4.23 (s)
11	-2.65 (s)	7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz)	6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz)	4.23 (s)

	$\delta(\text{Amid})$	$\delta(\text{H15}_2)$	$\delta(\text{H15}_3)$
6	9.76 (s)	8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
7	-	8.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)
8	9.02 (s)	8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz)
9	9.18 (s)	8.31 (s)	8.31 (s)
10	9.30 (s)	8.31 (s)	8.31 (s)
11	9.25 (s)	8.31 (s)	8.31 (s)

Die ^{13}C -NMR-Daten sind aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen nur mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren auszuwerten (Abbildung 3.39). Leider sind die Signale der quartären Kohlenstoffatome nicht in allen Fällen zu beobachten. Auch das Erwärmen der Lösung brachte hier keine besseren Ergebnisse. Die ^{13}C -Resonanzen des Porphyrinrings liegen in ähnlichen Bereichen wie die der Stammporphyrine (Kapitel 3.3) und auch die Signale der α -Aminosäure (C^{27} - C^{31}) und des Ferrocens (C^{21} - C^{25} und C^{Cp}) liegen im erwarteten Bereich (Tabelle 3.21). In Tabelle 3.21 ist beispielhaft das Signal des unsubstituierten Cp-Ringes [$\delta(\text{Cp})$] aufgeführt.

Tabelle 3.21: Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten von **6-11** in d_8 -THF (Atomnummerierung siehe Schema 21-26).

	$\delta(\text{C5}_2)$	$\delta(\text{C5}_3)$	$\delta(\text{C5}_4)$	$\delta(\text{C15}_2)$	$\delta(\text{C15}_3)$	$\delta(\text{C15}_4)$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{C15}_5)$
6	135.3 (s)	118.1 (s)	136.4	135.3 (s)	128.3 (s)	134.2	-	165.8
7	135.5 (s)	116.9 (s)	n.s.	135.0 (s)	128.6 (s)	131.8 (s)	-	167.8 (s)
8	135.3 (s)	118.3 (s)	140.7 (s)	135.0 (s)	128.5 (s)	130.5 (s)	70.3 (s)	166.9 (s)
9	135.6 (s)	122.4 (s)	149.2 (s)	135.1 (s)	126.1 (s)	136.2 (s)	69.6 (s)	166.0 (s)
10	135.4 (s)	116.9 (s)	n.s.	135.0 (s)	126.2 (s)	136.4 (s)	69.6 (s)	165.5 (s)
11	136.0 (s)	112.8 (s)	n.s.	134.7 (s)	125.9 (s)	n.s.	69.4 (s)	n.s.

n.s.: nicht sichtbar.

Diskussion der Ergebnisse

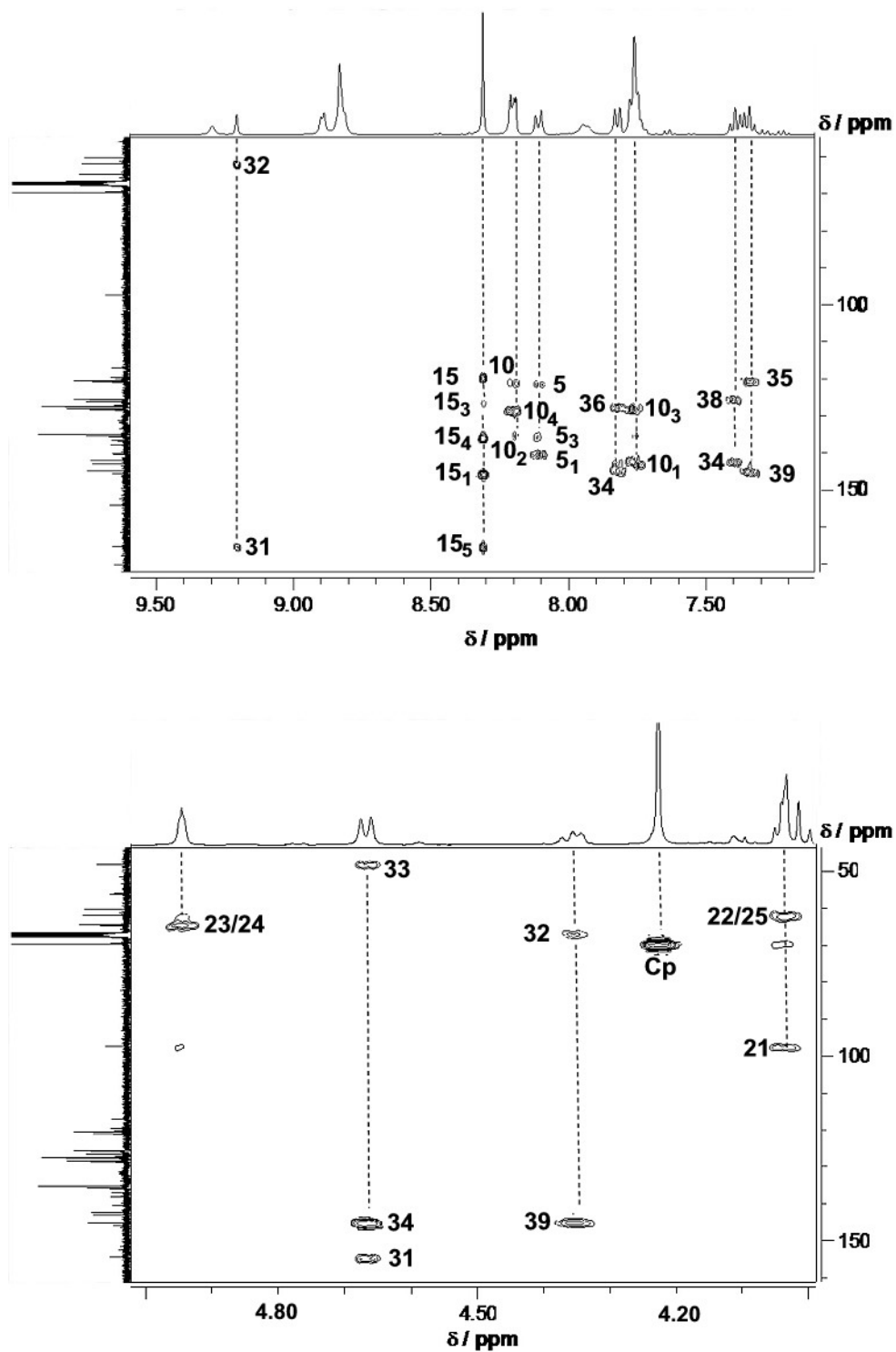


Abbildung 3.39: Auschnitte aus dem HMBC-Spektrum von **10** (Atomnummerierung siehe Schema 25).

3.4.3 Thermische Stabilität von 6-11

Die thermische Stabilität der Porphyrin-Ferrocen-Dyaden **8-11** wird mittels DSC und TG untersucht. Schmelzpunkte sind in keiner der Kurven zu erkennen. Die Zersetzungstemperaturen sind sehr unterschiedlich. So steigt die Stabilität der Produkte in der Reihenfolge **10 < 8 < 11 < 9**. Die Zersetzung von **10** und **11** läuft stetig ab, wohin gegen die Zersetzung von **9** deutlich später beginnt, aber als erstes abgeschlossen ist (Abbildung 3.40).

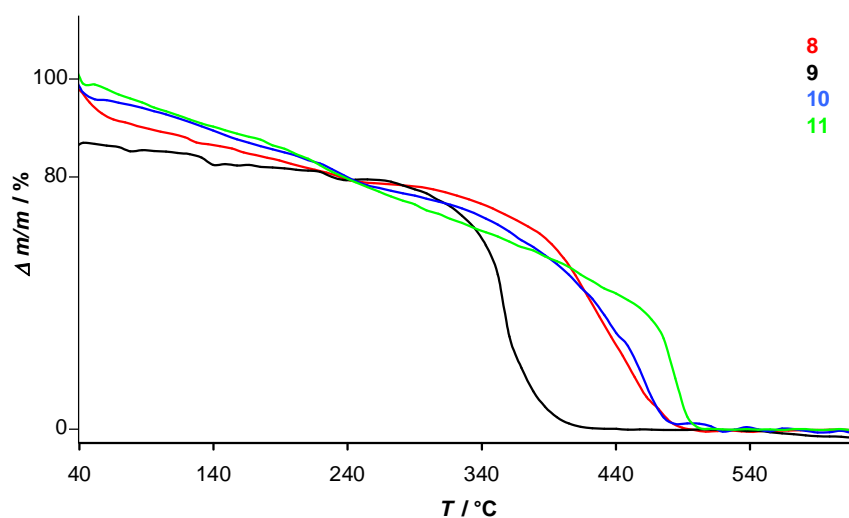


Abbildung 3.40: TG-Kurven von 8-11.

Durch den Vergleich mit den DSC-Kurven von **3c**, **4c** und **5c** kann man schließen, dass bei **9** die Zersetzung (340°C) wahrscheinlich ebenfalls mit der Abspaltung der Nitro-Gruppe beginnt. In Abbildung 3.41 ist die DSC-Kurve von **9** dargestellt. Alle Peaks sind exotherm, ein Schmelzpunkt ist nicht erkennbar.

Diskussion der Ergebnisse

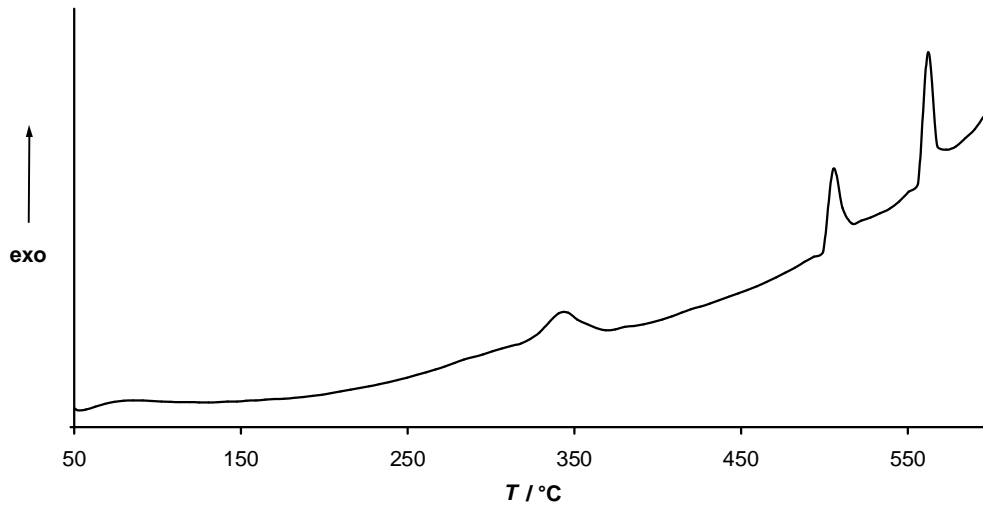


Abbildung 3.41: DSC-Kurve von **9**.

Die niedrige Zersetzungstemperatur (160°C) von **10** lässt sich wohl auf den Verlust der Fmoc-Schutzgruppe zurückführen, da sich **7** im Vergleich hierzu bei 140°C zersetzt, was ebenfalls für den leichten Verlust der Fmoc-Schutzgruppe spricht. Die Fmoc-Schutzgruppe des Valins bei **6** hingegen ist offenbar sehr stabil. **6** zersetzt sich wie **8** erst durch die Abspaltung der Estergruppe bei 250°C (Abbildung 3.42).

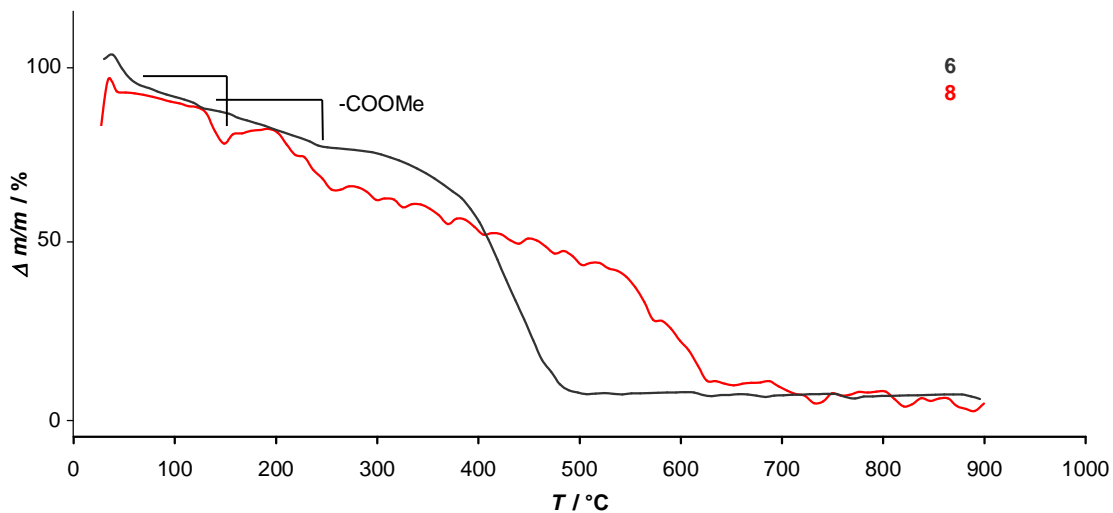


Abbildung 3.42: TG-Kurven von **6** (-) und **8** (x).

Allgemein ist festzustellen, dass die Porphyrin-Konjugate thermisch instabiler sind als die Stammporphyrine, bei denen eine Zersetzung erst bei ca 400°C stattfindet. Daher

scheint eine Destabilisierung der Systeme durch die Anwesenheit des Ferrocens statt zu finden.

3.4.4 Elektrochemie von 6-11

Wie bereits bei den Porphyrinen in Kapitel 3.3.7 beschrieben, werden bis zu vier reversible Redoxprozesse erwartet. Durch die Anwesenheit des Ferrocens kommt ein weiterer Oxidationsschritt hinzu. Ist das Ferrocen über einen elektronenschiebenden Substituenten wie bei **9** an das Porphyrin gebunden, ist es leichter zu oxidieren, im Fall von **8** durch den elektronenziehenden Substituenten schwerer zu oxidieren (Abbildung 3.43, Tabelle 3.22). Am schwersten zu oxidieren und am leichtesten zu reduzieren ist **9**, wie auch das entsprechende Porphyrin **3a**. Die Anwesenheit der Fmoc-Schutzgruppe bei **7** und **10** erschwert die Reduktion. Die weiter entfernte Fmoc-Schutzgruppe von **6** hat keine Auswirkung auf die Redoxpotentiale (Tabelle 3.22). Im Fall von **11** führt die Aminofunktion im Oxidationsprozess zu irreversiblen und Mehrelektronen-Oxidationen, wodurch kein Vergleich mit den übrigen Verbindungen in diesem Bereich möglich ist. Das Oxidationspotential des Ferrocen-Restes bleibt davon unbeeinflusst.

Tabelle 3.22: Redoxpotentiale von **6-11** in $n\text{BuNPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 295 K vs. SCE.

	$E_{1/2}(\text{red2}) / \text{V}$	$E_{1/2}(\text{red1}) / \text{V}$	$E_{1/2}(\text{Fc}) / \text{V}$	$E_{1/2}(\text{ox1}) / \text{V}$	$E_{1/2}(\text{ox2}) / \text{V}$
6	-1.58	-1.23	–	0.99	1.33
7	-1.65	-1.28	–	0.98	n.s.
8	-1.58	-1.25	0.63	0.97	1.30
9	-1.57	-1.11	0.34	1.07	n.s.
10	-1.59	-1.26	0.32	0.98	n.s.
11	-1.56	-1.26	0.37	1.07 ^a	–

^a Irreversibel ; E_p / V ; n.s.: nicht sichtbar.

Diskussion der Ergebnisse

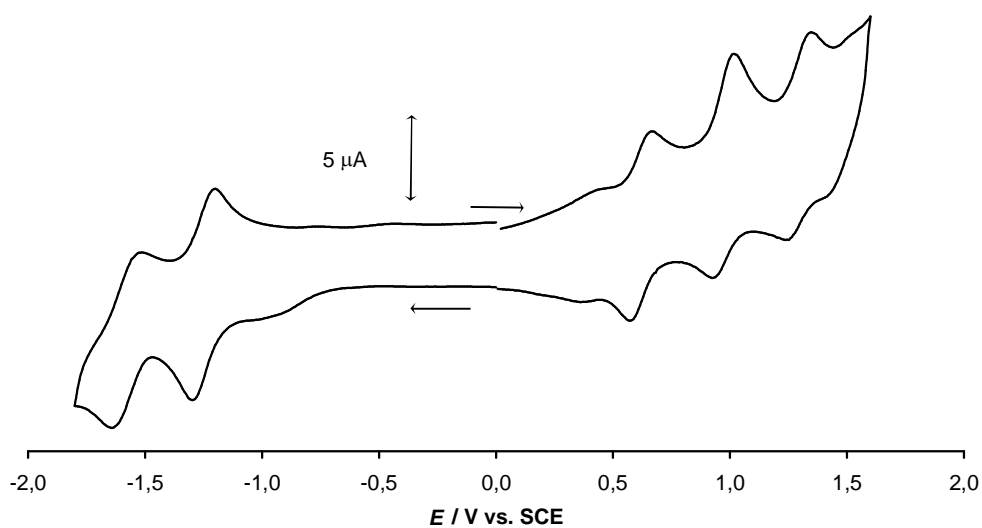


Abbildung 3.43: Cyclovoltammogramm von **8** in $n\text{BuNPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs. SCE.

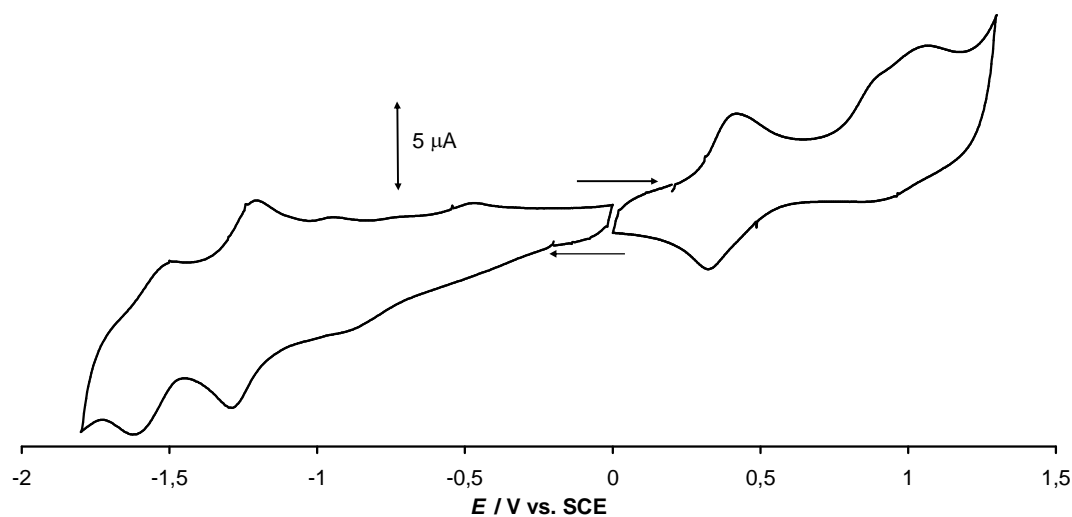


Abbildung 3.44: Cyclovoltammogramm von **11** in $n\text{BuNPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs. SCE.

3.4.5 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von **6-11**

Die Absorptions- und Emissionsspektren, sowie Lebensdauern der angeregten Zustände und Quantenausbeuten der Fluoreszenz von **6-11** werden in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, CH_2Cl_2 , Toluol, DMSO) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die photophysikalischen Daten der Verbindungen **6-11** sind in den Tabellen 3.23 und 3.24 zusammengefasst.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.23: Absorptionsdaten von **6-11** in THF, CH₂Cl₂, Toluol und DMSO.

THF	Soret ^a	Q _y (1,0) ^{a,b}	Q _y (0,0) ^b	Q _x (1,0) ^b	Q _x (0,0) ^b	A[Q(0,0)]/[Q(1,0)] ^c
6	419 (25.0)	515 (1.05) [1]	552 [0.59]	592 [0.32]	646 [0.30]	0.67
7	418 (42.6)	514 (1.86) [1]	549 [0.54]	593 [0.31]	647 [0.11]	0.49
8	419 (25.1)	513 (1.14) [1]	550 [0.57]	591 [0.30]	647 [0.26]	0.63
9	418 (52.3)	513 (2.66) [1]	548 [0.49]	590 [0.28]	646 [0.21]	0.55
10	418 (28.3)	513 (1.23) [1]	549 [0.55]	591 [0.28]	647 [0.23]	0.61
11	418 (10.4)	515 (0.75) [1]	554 [0.75]	591 [0.45]	649 [0.37]	0.78
CH ₂ Cl ₂						
6	420 (26.4)	515 (1.05) [1]	551 [0.59]	592 [0.32]	646 [0.30]	0.67
7	419 (23.5)	515 (0.86) [1]	551 [0.42]	593 [0.20]	647 [0.20]	0.60
8	420 (34.9)	515 (1.53) [1]	550 [0.52]	589 [0.30]	645 [0.25]	0.59
9	419 (36.3)	514 (1.83) [1]	550 [0.51]	589 [0.33]	644 [0.25]	0.56
10	419 (39.1)	514 (1.56) [1]	550 [0.52]	590 [0.31]	645 [0.24]	0.58
11	420 (11.7)	515 (0.66) [1]	553 [0.65]	591 [0.38]	646 [0.32]	0.70
Toluol						
6	422 (26.4)	515 (1.05) [1]	552 [0.59]	592 [0.32]	646 [0.30]	0.67
7	421 (23.5)	515 (0.86) [1]	551 [0.51]	593 [0.23]	647 [0.23]	0.60
8	422 (19.86)	514 (0.85) [1]	550 [0.53]	591 [0.27]	648 [0.22]	0.59
9	420 (30.6)	514 (1.83) [1]	550 [0.54]	591 [0.33]	646 [0.23]	0.58
10	421 (31.4)	514 (1.44) [1]	550 [0.56]	591 [0.35]	646 [0.23]	0.59
11	421 (6.82)	516 (0.38) [1]	552 [0.58]	592 [0.29]	648 [0.24]	0.63
DMSO						
6	421 (25.2)	515 (1.05) [1]	552 [0.59]	592 [0.32]	646 [0.30]	0.67
7	420 (22.2)	515 (0.86) [1]	551 [0.51]	593 [0.23]	647 [0.23]	0.60
8	421 (21.2)	515 (0.91) [1]	551 [0.56]	592 [0.29]	645 [0.27]	0.65
9	420 (38.6)	515 (2.04) [1]	551 [0.52]	590 [0.31]	644 [0.25]	0.59
10	421 (29.3)	515 (1.20) [1]	551 [0.58]	589 [0.30]	645 [0.29]	0.67
11	420 (9.67)	516 (0.59) [1]	555 [0.75]	591 [0.42]	648 [0.36]	0.77

^a λ_{\max} in nm (ϵ in $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). ^b relative Intensitäten für Q_y (1,0) = 1. ^c für freie Porphyrinbase Absorptionsverhältnis $A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)] = \{A[Q_x(0,0)]+A[Q_y(0,0)]\}/\{A[Q_x(1,0)]+A[Q_y(1,0)]\}$.

In den Absorptionsspektren von **6-11** sind nur geringfügige Unterschiede zu erkennen, die Anwesenheit von – im Vergleich zu Porphyrinen – schwach absorbierenden Substituenten (Ferrocenyl, Fluorenyl) ist kaum zu detektieren. Auch der Einfluss des Lösungsmittels ist gering, es wird nur eine wenig ausgeprägte Solvatochromie beobachtet. Einzig die elektronische Asymmetrie im Amino-substituierten Porphyrin **11** zeigt sich durch ein recht hohes A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)]-Verhältnis der Q-Banden, analog zur Donor/Akzeptor-substituierten Porphyrin-Aminosäure **3d**, durch eine sehr intensitätsschwache Soret-Bande und durch recht langwellige Q-Banden (Abbildung 3.46). Die Intensitäten der Soret-Banden sind durch das Lösungsmittel beeinflusst

Diskussion der Ergebnisse

(siehe z.B. Abbildung 3.45). Ein einfacher hyperchromer oder hypochromer Zusammenhang ist jedoch nicht erkennbar.

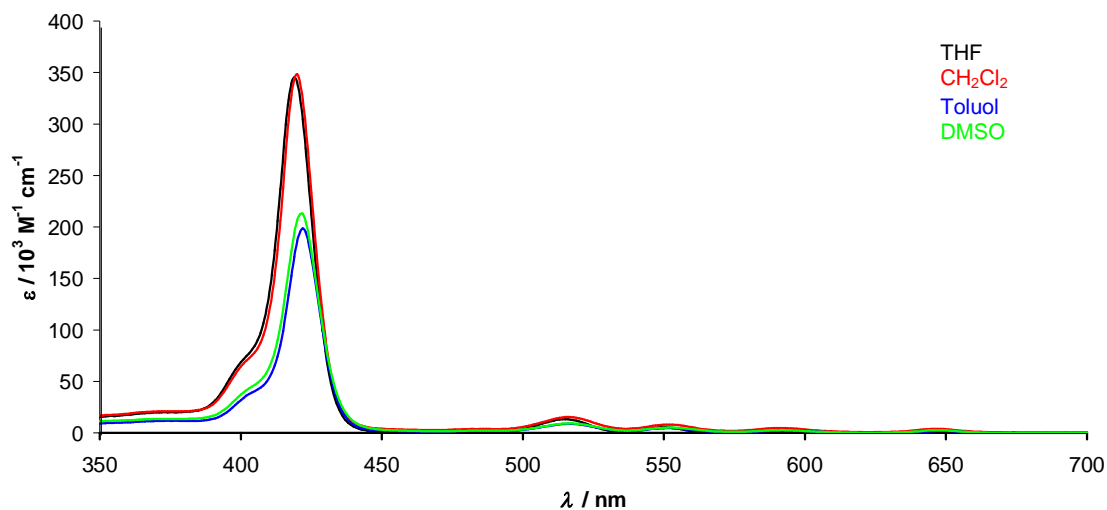


Abbildung 3.45: Absorptionsspektren von 8 in verschiedenen Lösungsmitteln

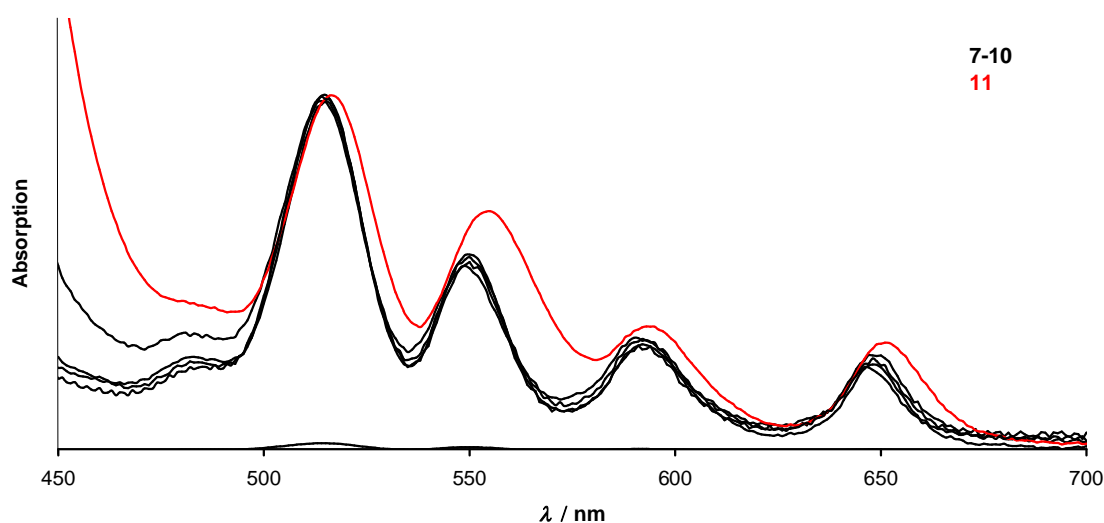


Abbildung 3.46: Normalisierte [auf $Q_y(1,0)$] Absorptionsspektren von 7-11 in THF.

Die Fluoreszenzdaten von 6-11 in den vier verschiedenen Lösungsmitteln (THF, CH₂Cl₂, Toluol, DMSO) sind in Tabelle 3.24 zusammengefasst. Auch hier sind die Energien der Emissionsbanden Q(0,0) und Q(1,0) nicht signifikant von den Substituenten oder dem Lösungsmittel beeinflusst. Die Quantenausbeuten Φ und Lebensdauern $\tau_{1/2}$ der angeregten emittierenden Zustände (S_1) sind jedoch dramatisch

Diskussion der Ergebnisse

von der Ab- bzw. Anwesenheit eines Ferrocenyl-Substituenten ebenso wie von der Art des Lösungsmittels abhängig. So sind zum Beispiel in den Fluoreszenzspektren von **11** die Banden in CH_2Cl_2 und Toluol zu höheren Wellenlängen verschoben (Abbildung 3.47).

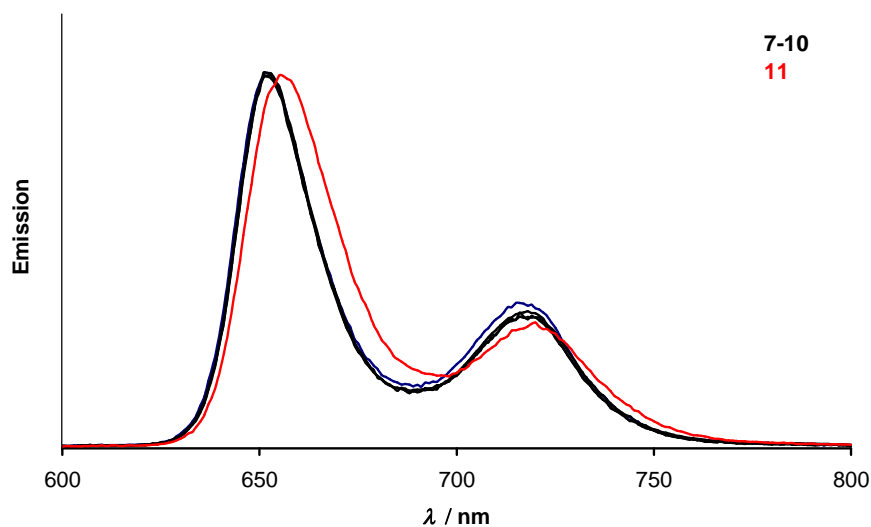


Abbildung 3.47: Normalisierte [auf Q(1,0)] Emissionsspektren von 7-11 in CH_2Cl_2 .

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.24: Fluoreszenzdaten von **6-11** bei 295 K.

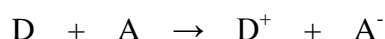
THF	Q(0,0) ^a	Q(0,1) ^a	Φ	$\tau_{1/2}$ / ns
6	653 (1.0)	720 (0.37)	0.17	9.2 (100%)
7	654 (1.0)	720 (0.38)	0.17	9.4 (100%)
8	654 (1.0)	720 (0.35)	0.055	9.0 (84%) / 1.8 (16%)
9	652 (1.0)	719 (0.37)	0.006	9.8 (95%) / 0.2 (5%)
10	660 (1.0)	723 (0.34)	0.031	8.9 (90%) / 0.4 (10%)
11	654 (1.0)	720 (0.36)	0.048	9.2 (94%) / 3.9 (6%)
CH ₂ Cl ₂				
6	652 (1.0)	718 (0.36)	0.15	2.1 (100%)
7	653 (1.0)	719 (0.37)	0.15	6.0 (27%) / 1.9 (73%)
8	653 (1.0)	718 (0.36)	0.052	7.9 (72%) / 1.9 (28%)
9	653 (1.0)	717 (0.39)	0.013	8.1 (98%) / 0.3 (2%)
10	652 (1.0)	717 (0.35)	0.022	7.8 (83%) / 0.4 (17%)
11	656 (1.0)	720 (0.33)	0.033	7.8 (87%) / 0.8 (13%)
Toluol				
6	654 (1.0)	720 (0.39)	0.17	9.7 (84%) / 1.6 (16%)
7	654 (1.0)	720 (0.39)	0.17	9.1 (100%)
8	654 (1.0)	720 (0.37)	0.089	8.7 (84%) / 2.0 (16%)
9	653 (1.0)	720 (0.41)	0.053	9.1 (88%) / 0.8 (12%)
10	654 (1.0)	720 (0.39)	0.038	9.1 (54%) / 1.6 (46%)
11	657 (1.0)	721 (0.35)	0.066	9.5 (64%) / 2.4 (36%)
DMSO				
6	653 (1.0)	719 (0.32)	0.24	10.0 (88%) / 1.9 (12%)
7	653 (1.0)	719 (0.31)	0.24	10.0 (100%)
8	653 (1.0)	719 (0.31)	0.225	10.3 (95%) / 1.5 (5%)
9	653 (1.0)	719 (0.31)	0.050	9.7 (95%) / 1.8 (5%)
10	653 (1.0)	719 (0.31)	0.058	10.9 (97%) / 3.0 (3%)
11	653 (1.0)	719 (0.34)	0.051	8.6 (88%) / 1.0 (12%)

Zunächst sollen die Ferrocen-freien Konjugate **6** und **7** betrachtet werden: die Quantenausbeuten $\Phi = 0.16$ von **6** und **7** liegen im selben Bereich wie er für die Stammverbindungen gefunden wurde (Tabelle 3.16 und Tabelle 3.24). Dies gilt ebenso für die beobachteten Lebensdauern $\tau_{1/2} = 9$ ns. Die Quantenausbeuten $\Phi = 0.24$ in DMSO sind jedoch signifikant höher als in THF, CH₂Cl₂ oder Toluol. Dies mag auf Aggregationseffekte zurückgeführt werden können, z.B. Verminderung der Bildung von Carbonsäure-Dimeren von **7** in DMSO.

Für einen möglichen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) sind natürlich vor allem die Ferrocenyl-substituierten Konjugate **8-11** von Interesse. Zunächst sollen allgemeine theoretische Betrachtungen zum photoinduzierten Elektronentransfer der Diskussion von **8-11** vorangestellt werden.

3.4.6 Photoinduzierter Elektronentransfers (PET)

In den sechziger Jahren lieferte A. Marcus erstmals eine theoretische Beschreibung des Elektronentransfers, welche in den Achtzigern verifiziert werden konnte und 1992 mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde.^[95] Allgemein bedeutet ET die Übertragung eines Elektrons von einem Donor (D) auf einen Akzeptor (A):^[95c,96]



Werden D oder A zuvor photoangeregt und erfolgt die Elektronenübertragung entweder aus einem angeregten Niveau des Donors oder auf ein angeregtes Niveau des Akzeptors, so spricht man von photoinduziertem Elektronentransfer (PET).

D und A können voneinander unabhängige, frei bewegliche Teilchen sein oder aber miteinander verbunden sein. Da die in dieser Arbeit behandelten Systeme kovalent verbunden sind, muss in der Geschwindigkeitskonstante für die Ladungsseparation die Diffusion nicht berücksichtigt werden.

Chemische Reaktionen können über die Bewegung der beteiligten Atome auf einer Potentialhyperfläche beschrieben werden, durch welche die elektronische Energie des Gesamtsystems als Funktion aller (relevanter) Atompositionen dargestellt werden kann. Da Lösungsmiteleinflüsse sehr komplex sind, führte Marcus als Vereinfachung in das vieldimensionale Koordinatensystem eine allgemeine Reaktionskoordinate (q) ein und verwendet statt der potentiellen Energie die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) des Systems. Der Fall einer PET-Reaktion, wie bei Ferrocen-Porphyrin-Konjugaten möglich, ist in Abbildung 3.48 dargestellt.

Nach Anregung das S₁-Zustandes des Porphyrins Fc-P* ($h\nu$) kann entweder Fluoreszenz ($h\nu'$) oder der ET zu Fc⁺-P^{*} stattfinden.

Diskussion der Ergebnisse

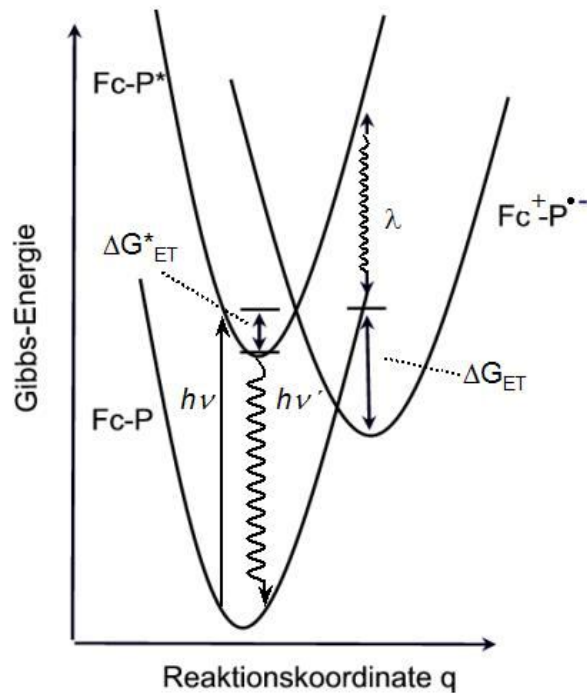


Abbildung 3.48: Darstellung der freien Enthalpie eines Fc-P-Systems entlang einer allgemeinen Reaktionskoordinate mit ΔG_{ET} = freie Aktivierungsenthalpie, $\Delta^* G_{\text{ET}}$ = freie Reaktionsenthalpie, λ = Reorganisationsenthalpie, Fc-P = Grundzustand, Fc-P* = angeregter Zustand und Fc⁺-P⁻* = ladungsgetrennter Zustand.

Der ET erfolgt am Kreuzungspunkt der Parabeln an dem die Kernkoordinaten des angeregten Zustandes Fc-P* und des ladungsgetrennten Zustandes Fc⁺-P⁻* identisch sind. Zwei Größen sind hierbei von Bedeutung: Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{ET} , welche die Energie wiedergibt, die nötig ist, um den Kreuzungspunkt zwischen angeregtem und ladungsgetrennten Zustand zu erreichen und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta^* G_{\text{ET}}$.

Die freie Enthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET} kann für starre, nicht elektronisch gekoppelte Diaden mit punktförmigem Donor und Akzeptor näherungsweise mit der Rehm-Weller-Gleichung beschrieben werden.^[97] ΔG_{ET} ist demnach vom ersten Oxidationspotential des Donors $E_{\text{ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$, dem ersten Reduktionspotential des Akzeptors $E_{\text{red}}(\text{P}/\text{P}^-)$, dem energetischen Abstand zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand $E(\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1)$, dem Mittelpunktsabstand zwischen Elektronendonator und Elektronenakzeptor r_{DA} , den Ladungen von Edukten und Produkten sowie der statischen relativen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ϵ_{st}

abhängig. Für neutrale Dyaden, in denen nach Lichtanregung ein intramolekularer Transfer eines einzelnen Elektrons stattfindet, kann ΔG_{ET} wie folgt beschrieben werden.

Gleichung 1:

$$\Delta G_{ET} = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-) - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}r_{DA}} - E(S_0 \rightarrow S_1)$$

ϵ_0 = Vakuum-Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_0 = 8.85519 \times 10^{-12}$ F/m)

ϵ_{st} = relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Der Ladungszustand der Reaktionspartner beeinflusst nach diesem Modell die Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor nicht. Der Term $E(S_0 \rightarrow S_1)$ kann aus den Absorptions- und Emissionsspektren gewonnen werden.

Gleichung 2:

$$E(S_0 \rightarrow S_1) = \frac{(\lambda_{max, Fluor} + \lambda_{max, Abs})}{2}$$

Da Redoxpotentiale der Verbindungen nur in Dichlormethan gemessen wurden und Vergleichswerte in der Literatur keine zufriedenstellende Auskunft geben, muss ΔG_{ET} anhand der Referenzwerte in Dichlormethan abgeschätzt werden. Die Lösungsmittelpolarität fließt in den Coulomb-Term $-e_0^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}r_{DA})$ ein, die im Redoxterm der Rehm-Weller-Gleichung enthalten ist.

Der Coulomb-Term gilt in polaren Lösungsmitteln als vernachlässigbar (DMSO: $\epsilon_{st} = 46.68$), muss jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol ($\epsilon_{st} = 2.37$) berücksichtigt werden. Mit $\epsilon_{st} = 7.58$ (THF), 2.38 (Toluol), 46.68 (DMSO) und 8.93 (CH_2Cl_2) folgt für den Coulomb-Term -0.146 eV (THF), -0.124 (CH_2Cl_2), -0.465 eV (Toluol) und -0.024 eV (DMSO).

k_{ET} wird über die Fluoreszenzlebensdauer (τ) bestimmt. Hierfür benötigt man die Fluoreszenzlebensdauer einer strukturverwandten Referenzsubstanz (τ_0), bei der kein Elektronentransfer stattfindet.

Gleichung 3:

$$k_{ET} = 1/\tau - 1/\tau_0$$

3.4.7 Elektronentransfer von 6-11

Der beobachtete Elektronentransfer in den Porphyrin-Ferrocen-Dyaden **8-11** wird im Folgenden näher beschrieben. In Abbildung 3.49 sind die Fluoreszenzspektren sowohl von der Porphyrinstammverbindung **3a** als auch von den Porphyrin-Ferrocen-Dyaden **8** und **9** in THF gegenübergestellt. Alle drei Spektren wurden bei gleicher Absorptivität aufgenommen.

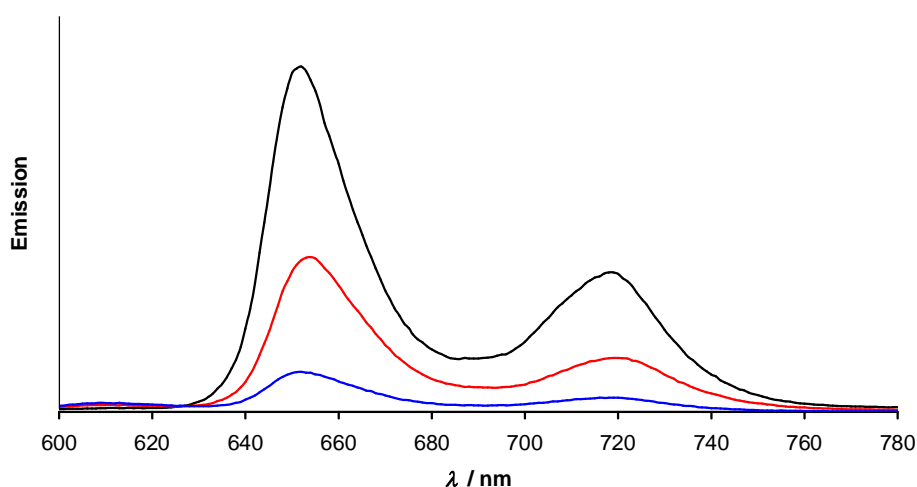


Abbildung 3.49: Fluoreszenzspektren von **3a** (schwarz), **8** (rot) und **9** (blau) in THF.

Der emittierende S_1 -Zustand der vier Ferrocen-Konjugate **8-11** wird durch die Anwesenheit von kovalent angebundenem Ferrocen deutlich gelöscht, die Quantenausbeuten liegen deutlich unter denen der Referenzverbindungen **6**, **7** oder **3a** (Tabelle 3.16 und Tabelle 3.24, Abbildung 3.49). Am wenigsten ausgeprägt ist die Fluoreszenzlöschung bei **8**, wo ein NH-CO-Fc-Substituent am Porphyrin-System angefügt ist. Dieser Ferrocenbaustein weist auch das höchste Redoxpotential in der Reihe **8-11** auf, was als ein Hinweis auf einen möglichen intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer gelten kann.^[91] Die Ferrocenbausteine -CO-NH-Fc- in **9-11** werden bereits bei deutlich niedrigerem Potential oxidiert (Tabelle 3.22). Die stärkste Fluoreszenz-Löschung wird für das Nitro-Derivat **9** beobachtet. Die Nitrogruppe besitzt starke Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften, was

möglicherweise einen photoinduzierten Elektronentransfer vom Ferrocen über das Porphyrin zur Nitrogruppe erleichtert.

Als Lösungsmittelkorrektur wurde nur der Coulomb-Term [-0.146 eV (THF), -0.124 (CH₂Cl₂), -0.465 eV (Toluol) und -0.024 eV (DMSO)] berücksichtigt. Die Redoxpotentiale von Ferrocen-Donor und Porphyrin-Akzeptor wurden bezüglich der verschiedenen Lösungsmittel nicht korrigiert.

Die Geschwindigkeitskonstanten für den PET k_{ET} wurden anhand Gleichung 3 abgeschätzt, wobei für τ_0 als Referenz die größeren $\tau_{1/2}$ -Werte (etwa 9 ns) in den beobachteten biexponentiellen Fluoreszenz-Abklingkurven eingesetzt wurden (Tabelle 3.24, Abbildung 3.50).

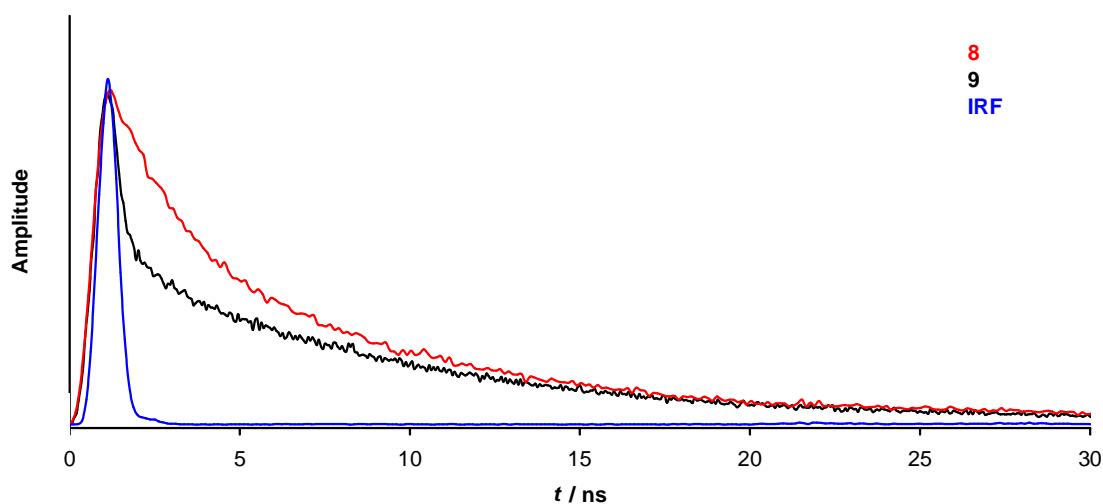


Abbildung 3.50: Biexponentieller Abfall von **8** und **9** (IRF = instrument response function).

Energietransfer als Löschmechanismus des angeregten Singulett-Zustandes S_1 des Porphyrins durch den Ferrocen-Baustein ist unwahrscheinlich, da der Singulett-Zustand des Ferrocens bei ca. 2.46 eV^[91], also oberhalb des fluoreszenten S_1 -Zustands des Porphyrins (ca. 1.9 eV) liegt. Ein Singulett-Singulett-Energietransfer wäre also endergon. Ein Triplett-Energietransfer über Intersystem Crossing gefördert durch Ferrocen wurde in ähnlichen Ferrocen-Porphyrin-Systemen ebenfalls ausgeschlossen.^[90]

Diskussion der Ergebnisse

Die Triebkraft ΔG_{ET} für einen PET von Ferrocen auf das angeregte Porphyrin in **8-11** wurde anhand der Gleichungen (1) und (2) abgeschätzt (Tabelle 3.25, Abbildung 3.51).

Tabelle 3.25: Werte zu $E(S_0 \rightarrow S_1)$, Coloumb-Term, Lebensdauer, Quantenausbeute, Reaktionsgeschwindigkeit und freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers.

	$E(S_0 \rightarrow S_1)$ [eV]	Coloumb- Term [eV]	$k_{\text{ET}} [10^8 \text{ sec}^{-1}]$	ΔG_{ET} [eV]	E_{ox} [V] (Fc/Fc ⁺)	E_{red} [V] (P/P ^{•-})
THF		-0.146				
8	1.906		4.4	-0.172		
9	1.910		49	-0.606		
10	1.900		24	-0.466		
11	1.900		1.5	-0.416		
CH ₂ Cl ₂		-0.124				
8	1.911		4.0	-0.155	0.63	-1.25
9	1.912		32	-0.586	0.34	-1.11
10	1.911		24	-0.455	0.32	-1.26
11	1.905		11	-0.399	0.37	-1.26
Toluol		-0.465				
8	1.905		3.9	-0.490		
9	1.910		11	-0.925		
10	1.908		5.2	-0.793		
11	1.900		3.1	-0.735		
DMSO		-0.024				
8	1.911		5.7	-0.055		
9	1.912		4.5	-0.486		
10	1.911		2.4	-0.355		
11	1.906		8.8	-0.300		

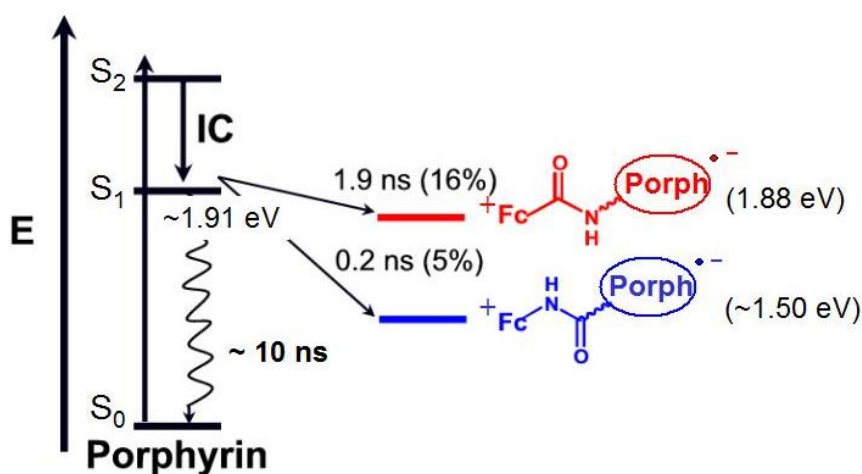


Abbildung 3.51: Jablonskidiagramm.

Diskussion der Ergebnisse

Da die Redoxpotentiale $E_{\text{ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ und $E_{\text{red}}(\text{Porph}/\text{Porph}^-)$ von **8-11** nur in CH_2Cl_2 verlässlich bestimmt wurden, sollen auch nur die Elektronentransfergeschwindigkeiten k_{ET} mit der thermodynamischen Triebkraft ΔG_{ET} in CH_2Cl_2 korreliert werden. Dies zeigt Abbildung 3.52. Es wird offensichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Triebkraft zunimmt, der Elektronentransfer unter diesen Bedingungen also im normalen Marcus-Bereich abläuft.

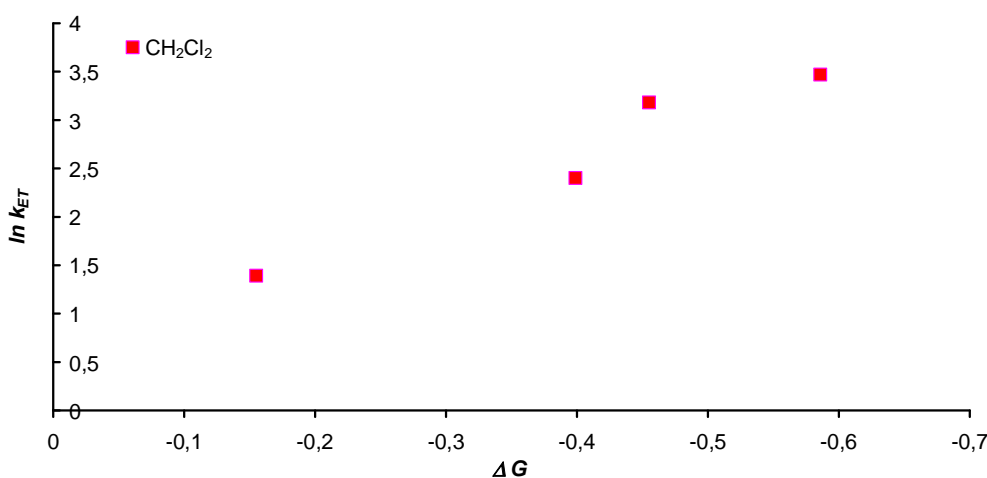


Abbildung 3.52: Abhängigkeit des ET von der freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionsgeschwindigkeit in CH_2Cl_2 .

Ein intermolekularer Elektronentransfer konnte dadurch unplausibel gemacht werden, dass durch Zugabe von Ferrocen als potentiellm Fluoreszenzlöcher zu **3b** (auch in 10-fachem Überschuss) keine Änderung der Quantenausbeuten oder Lebensdauern beobachtet werden kann (ein Stern-Volmer-Plot ist somit nicht sinnvoll).

Es bleibt abschließend die Frage zu klären, warum die Fluoreszenz-Abklingkurven von **8-11** nach biexponentiellen Gesetzen verlaufen (Tabelle 3.24, Abbildung 3.50).

Der langsame Prozess kann der üblichen strahlungslosen Relaxation von Porphyrinen ($\tau = 9\text{-}10$ ns) zugeordnet werden und der schnellere Prozess dem PET. Offenbar können nicht alle Ferrocen-Porphyrin-Dyaden den PET gleich effizient vollziehen und offenbar hängt das auch noch von dem umgebenden Medium ab (Beeinflussung der thermodynamischen Triebkraft ΔG_{ET}).

Möglicherweise sind nur einige Konformationen der Dyaden zu einem PET befähigt. Die Population bestimmter Konformationen ist sicher ebenfalls abhängig von der Umgebung (Ionenstärke, Polarität, Wasserstoffbrücken-Bindungsfähigkeit). Beispiels-

Diskussion der Ergebnisse

weise ist aus Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe für Ferrocen-Diamide bekannt, dass ihre Konformation in Lösung durch Ionen gesteuert werden kann (Abbildung 3.53).^[93] Ebenso ändert sich hierbei durch die Anwesenheit von Ionen auch das Potential des Fc/Fc⁺-Paares. Möglicherweise kann auch DMSO in den Ferrocen-Porphyrin-Konjugaten ähnliche konformative Effekte bewirken (Abbildung 3.54).

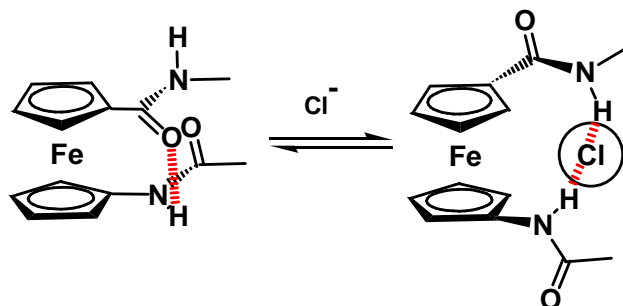


Abbildung 3.53: Einfluss von Ionen auf Ferrocenderivate mit $\Delta(\Delta E_{1/2}) = 30$ mV.

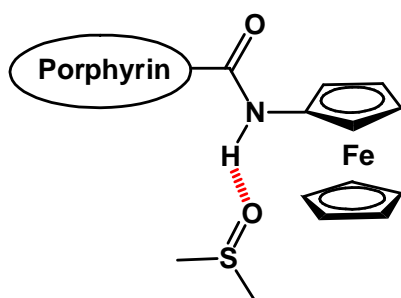


Abbildung 3.54: Koordinationsmöglichkeit von DMSO.

Durch die Änderung des Redoxpotentials mit Hilfe von äußeren Einflüssen kann die Effizienz des PET beeinflusst werden, da die Population der in Lösung vorhandenen Konformere gesteuert werden kann. Durch Zugabe von Ionen oder Wahl des Lösungsmittels werden bestimmte Konformere bevorzugt (selektiviert) vorliegen. Somit kann entweder der PET gefördert oder unterbunden werden.

Um nähere Informationen über mögliche Konformere zu erhalten, werden Konformationsanalysen mit Amber94, unter dem Programm Makromodell durchgeführt. Die Ferrocen-Parameter wurden hierfür freundlicherweise von Prof. Per-Ola Norrby zur Verfügung gestellt.^[98] Abbildung 3.55 zeigt das verwendete Modellsystem

Diskussion der Ergebnisse

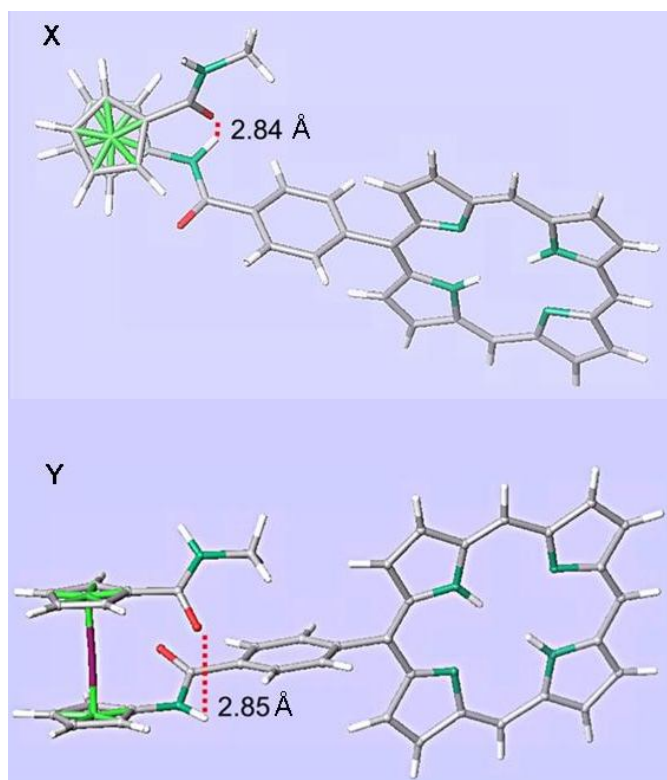


Abbildung 3.56: Minimumstrukturen X (oben) und Y (unten) des Modellkomplexes.

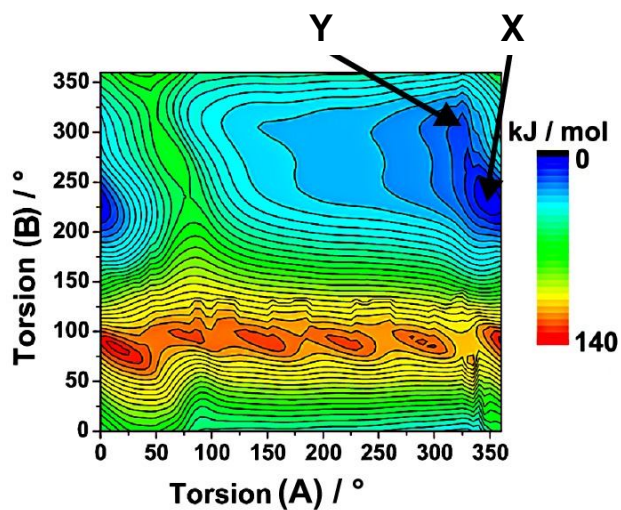


Abbildung 3.57: Energiediagramm des Modellkomplexes.

Für einen intramolekularen Elektronentransfer ist sicher die Konformation der Brücke zwischen Porphyrin und Ferrocen entscheidend. Eine planare Situation sollte den Elektronentransfer durch eine gute Überlappung der relevanten π -Orbitale eher fördern, während Torsionen einen Elektronentransfer sicher ausbremsen. Die Stellung der Aryl-Ringe relativ zum Porphyrin ist sicher nur wenig durch äußere Stimuli beeinflussbar.

Diskussion der Ergebnisse

Jedoch ist möglicherweise die Planarität der Einheit Cp–NH–CO–C₆H₄– durch koordinierende Lösungsmittel oder Ionen direkt beeinflussbar, so dass die Elektronentransfer-Effizienz (und damit die Fluoreszenz-Quantenausbeute) durch koordinierende Lösungsmittel oder Ionen vielleicht sogar einmal gezielt gesteuert werden kann.

Damit sind die Ferrocen-Porphyrin-Dyaden **8-11**, in denen Elektronendonator (Ferrocen) und Elektronenakzeptor (Porphyrin) über Amidbrücken verbunden sind, möglicherweise nicht nur als sehr einfache Modelle für elaboriertere PET-Systeme wie das Photosystem aufzufassen, sondern auch als mögliche Ionen-selektive Sensoren. Die Ausarbeitung dieser Forschungsrichtung ist Gegenstand aktueller Untersuchungen im Arbeitskreis.

4 Ausblick

Mit den Ferrocen-Porphyrin-Konjugaten **8-11** konnte gezeigt werden, dass bereits in einfachen Dyaden ein photoinduzierter Elektronentransfer möglich ist. Um die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes zu verlängern und so in Zukunft nach dem Vorbild der Photosynthese die Energie speicherbar und damit für andere Vorgänge nutzbar zu machen, kann neben Ferrocen als Donor auf der anderen Seite der Kette ein Elektronenakzeptor gebunden werden. Zwischen Donor und Akzeptor können mehrere Porphyrine und deren Komplexe zu Ketten verknüpft werden. Nach Möglichkeit sollten diese in ihren Grenzorbitalen entlang der Kette ein „energetisches Gefälle“ besitzen, das den Fluss des Elektronentransfers fördert (Abbildung 4.1).

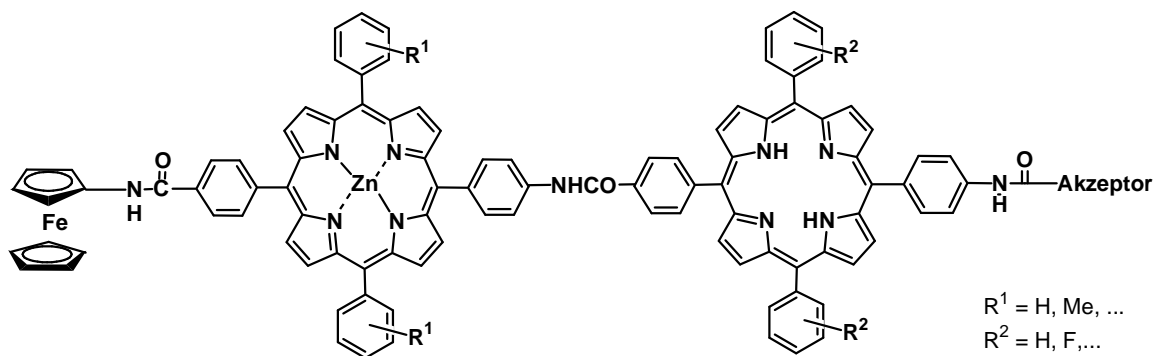


Abbildung 4.1: Photosynthese-Modellsystem.

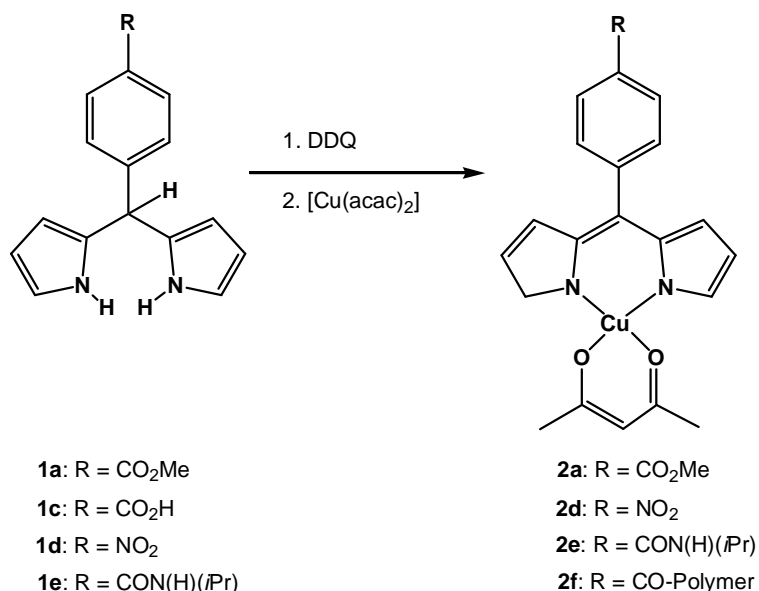
Ausgehend von den gefundenen Minimumstrukturen der Amber94-Simulationen können in Zukunft mittels DFT-Berechnungen die entsprechenden Grenzorbitale bestimmt werden, um so die für einen Elektronentransfer optimale Abfolge von Porphyrin-Bausteinen abschätzen zu können.

Durch die Untersuchung in verschiedenen Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Struktur – definiert durch die kovalente Verknüpfung – sondern auch äußere Einflüsse wie Lösungsmittel die photophysikalischen Eigenschaften beeinflussen. Diese Effekte könnten in Zukunft auch für Sensoren genutzt werden.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine „*trans*-AB₂C-Porphyrinaminosäure“ **3d** zu synthetisieren und sowohl diese als auch die Derivate **3b** (A = C₆H₄-NO₂, B = C₆H₄-COOMe) und **3c** (A = C₆H₄-NH₂, B = C₆H₄-COOMe) über Amidbindungen mit anderen Bausteinen wie Ferrocenderivaten und natürlichen α -Aminosäuren zu verknüpfen.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit den Eigenschaften von Dipyrromethanen (**1a-1e**), welche als Vorstufen zur Porphyrinsynthese dienen, und deren heteroleptischen Kupfer(II)-acetylacetonato-Komplexe (**2a, 2c, 2e**) (Schema 26).



Schema 26: Dipyrromethane **1a-1e** und ihre Kupfer(II)-acetylacetonato-Komplexe **2a-2d, 2e, 2f**.

Beide Verbindungsklassen zeigen im Festkörper interessante supramolekulare Eigenschaften. Dipyrromethane bilden unter Beteiligung des Pyrrolwasserstoffatoms am Stickstoff Wasserstoffbrückenbindungen zum Substituenten eines Nachbarmoleküls aus, wodurch Dimere und helikale Ketten gebildet werden. Mit etwa 7 Å handelt es sich um den bisher größten gefundenen Abstand der Wasserstoff-Donor- und der Wasserstoff-Akzeptor-Position bei Wasserstoffbrückenbindungsmotiven.^[14,41]

Zusammenfassung

Die *meso*-Phenyl-dipyrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe bilden, abhängig von ihren Substituenten, mittels verschieden starker Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen (**2e**), koordinativen Bindungen (**2d**) oder kovalenten Bindungen (**2f**) polymere Strukturen aus. Dadurch besitzen die Stoffe interessante magnetische und elektronische Eigenschaften.

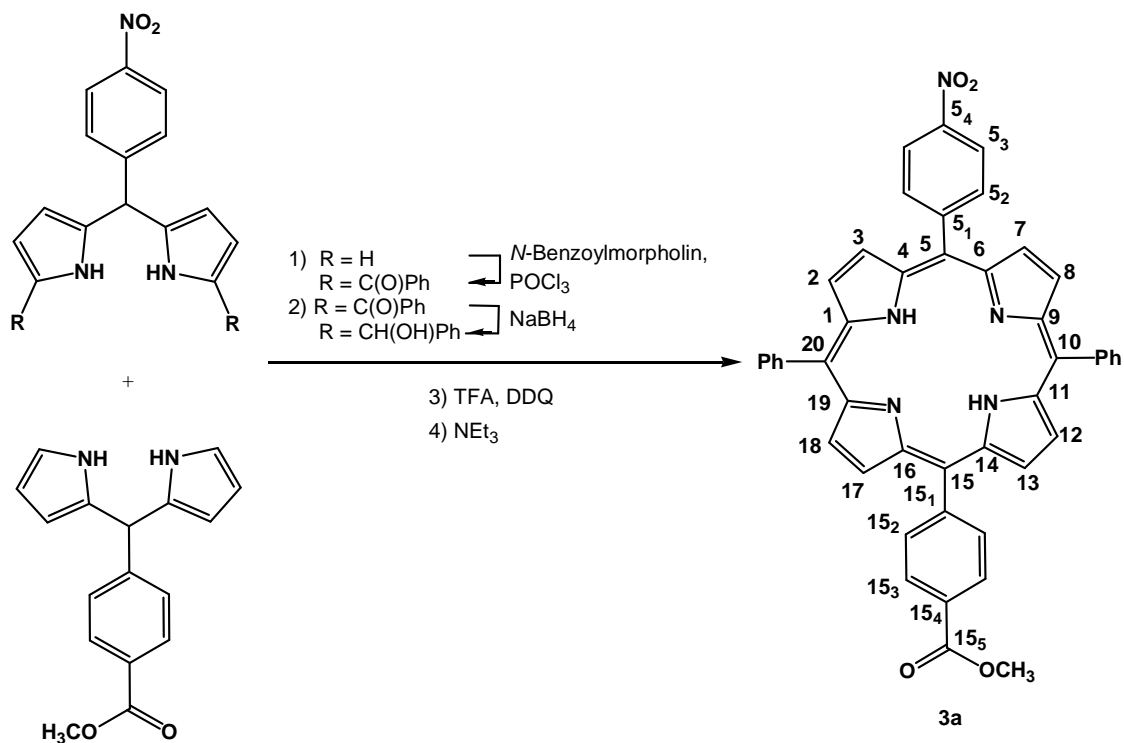
In der Kristallstruktur von **2a** liegen die Komplexe mit einem Cu•••Cu-Abstand von 4.5 Å gestapelt angeordnet vor, wodurch eine schwache antiferromagnetische Kopplung resultiert. Für **2d** und **2e** ist der Cu•••Cu-Abstand größer. Jedoch sind hier die Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen (**2e**) bzw. koordinative Bindungen (**2d**) verbunden, so dass Spinpolarisation entlang des Dipyrromethen-C₆H₄R-Rückgrates zu ferromagnetischer Kopplung führt. Ein immobilisierte Kupfer(II)-Komplex **2f** verhält sich wie ein idealer Paramagnet, da die magnetische Abschirmung der spin-tragende Zentren durch das Polymer groß genug ist, um eine magnetische Wechselwirkung der Komplexe untereinander zu unterbinden (magnetische Verdünnung).

Die Kupfer(II)-Komplexe **2a**, **2c**, **2e** und **2f** konnten zusätzlich mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei wurde ebenfalls der Einfluss des Polymers auf die elektronische und geometrische Struktur (**2f**) deutlich. Im trockenen Zustand wird der Komplex durch den Platzanspruch des Polymers in eine verzerrte (nicht-planare) Koordination gezwungen. Rechnungen bestätigten, dass es entweder zu einer Verdrillung der Chelat-Liganden aus der Ebene in Richtung Tetraeder, oder zu einer exponierten Position des Kupfers tetragonale Verzerrung kommen kann.

Im gequollenen Zustand des Polymers ist durch die Volumenerhöhung um ca. 60% die Bewegungsfreiheit weniger eingeschränkt, was sich in der Überlagerung zweier ESR-Spektren äußerte. Neben der verzerrten Geometrie lag auch eine nahezu unverzerrte quadratisch-planare Konformation, den übrigen Komplexen **2a**, **2d** und **2e** entsprechend, vor.

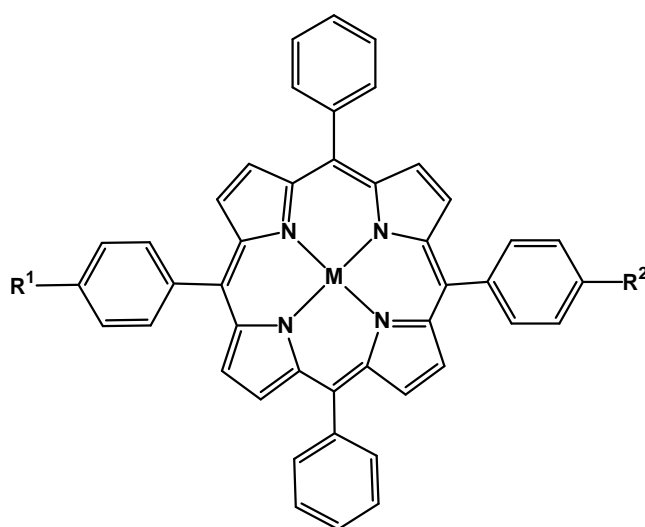
Aus den Dipyrromethanen **1a** und **1d** wurde ein *trans*-AB₂C-substituiertes Porphyrin mit A = C₆H₄-NO₂ und B = C₆H₄-COOMe synthetisiert. Hierzu wurde **1d** mittels einer modifizierten Vielsmeier-Acylierung diacyliert. Das diacylierte Produkt wurde intermediär zum Bicarbinol mit NaBH₄ reduziert, unter Säurekatalyse mit **1a** umgesetzt und der Ring durch Zugabe von DDQ oxidiert. Durch Zugabe von Triethylamin wurde

neutralisiert und das Porphyrin **3a** konnte säulenchromatographisch gereinigt werden (Schema 27).



Schema 27: Synthese des *trans* AB₂C-Porphyrins **3a**.

Durch Reduktion der Nitrogruppe von **3a** zum Amin (**3b**) und Esterspaltung, erhielt man die Porphyrinaminosäure **3d**. Diese Route kann auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden. So erhält man im ersten Schritt aus **3a** durch Esterspaltung **3c** und nach Reduktion der Nitrogruppe von **3c** zum Amin ebenfalls das Porphyrin **3d**. Alle Porphyrinderivate wurden mit Zink(II) und Kupfer(II) zu den entsprechenden Zink(II)-porphyrin- (**4a-4d**) und Kupfer(II)-porphyrin-Komplexen (**5a-5d**) umgesetzt (Abbildung 5.1).



M \ R ¹ , R ²	R ¹ , R ²			
	NO ₂ , COOMe	NH ₂ , COOMe	NO ₂ , COOH	NH ₂ , COOH
2 H	3a	3b	3c	3d
Zn ²⁺	4a	4b	4c	4d
Cu ²⁺	5a	5b	5c	5d

Abbildung 5.1: Synthetisierte Porphyrine und deren Zink(II)- und Kupfer(II)-Komplexe.

Die Kupfer(II)-Komplexe **5a-5d** wurden ESR-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Spektren mit denen von CuTPP verglichen. Bei Raumtemperatur unterschieden sich die Spektren nicht voneinander und waren somit unabhängig von den Substituenten. Die *g*-Werte und Kopplungskonstanten konnten durch Simulation der Spektren mit XSophe bestimmt werden. Bei 130 K unterschieden sich die Spektren der Komplexe **5a-5d** wieder kaum voneinander, aber stark von dem des CuTPP.

Bei Betrachtung der Hochfeldregion wurde deutlich, dass ein komplizierteres Kopplungsmuster vorliegt als bei CuTPP. Daraus kann man schließen, dass eine quadratisch-planare Struktur verzerrt vorliegt, woraus die Aufspaltung in drei *g*-Werte resultiert. Aufgrund der Komplexität konnten die Spektren nur angenähert mit XSophe simuliert werden.

Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren in THF beobachtete man die Verminderung der Q-Bandenanzahl beim Übergang der freien Porphyrinbasen in ihre Komplexe, was durch die Symmetrienerhöhung von D_{2h} zu D_{4h} begründet ist. Zusätzlich zeigten die Zink(II)-Komplexe **4a-4d** eine bathochrome, die Kupfer(II)-Komplexe **5a-5d** eine hypsochrome Verschiebung der Soretbande in den Absorptionsspektren relativ zu denen der freien

Porphyrinbasen **3a-3d**. Vergleicht man **3a/3c**, welche eine elektronenziehende Nitrogruppe tragen, mit **3b/3d**, in denen diese durch eine elektronenschiebende Aminogruppe ersetzt wurde, erkennt man durch die nun vorhandene Donor-/Akzeptorsubstitution eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden. Für die Aminderivate **3b/3d** war das experimentell bestimmte Absorptionsverhältnis $A[Q(0,0)]/A[Q(1,0)] = \{A[Q_x(0,0)]+A[Q_y(0,0)]\}/\{A[Q_x(1,0)]+A[Q_y(1,0)]\}$ am größten, also sollte deren elektronische Asymmetrie am größten sein. Dieser Effekt setzte sich auch in den Spektren der Komplexe **4b/4d** und **5b/5d** fort und konnte dadurch erklärt werden, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Donor-/Akzeptor-substituierten Porphyrins einen Charge-Transfer-Charakter von der N-terminalen Seite zur C-terminalen aufweist, was durch DFT-Rechnungen gestützt wurde.

Alle Fluoreszenzspektren von **3a-4d** wiesen zwei Banden auf. Diese kommen durch den Übergang von S_1 entweder in $S(0,1)$ oder $S(0,0)$ zustande. Die Quantenausbeute war unabhängig davon, ob in die Soret-Bande oder in die Q-Bande eingestrahlt wurde, da bei Anregung in die Soret-Bande (S_2) eine rasche interne Konversion nach S_1 stattfindet.

In allen Fällen **3a-4a** war die Abnahme der Fluoreszenz monoexponentiell. Die Quantenausbeute der aminosubstituierten Porphyrine **3b/3d** war geringfügig höher als die von **3a/3c**, wohingegen die der aminosubstituierten Zink(II)-Komplexe **4b/4d** mit denen von **4a/4c** ähnlich war. Diese Beobachtung könnte durch Koordination der NH_2 -Gruppe zum Zink(II)ion in **4b** und **4d** erklärt werden. Allgemein waren die Quantenausbeuten und Lebensdauern der Zink(II)-Komplexe geringer als die der freien Porphyrinbasen.

Bei der Untersuchung der Säurestabilität von **3a-5d** wurden diese mit TFA und HCl behandelt und die UV/Vis-Spektren verglichen. Die Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur freien Porphyrinbase resultierte in einer reversiblen zweifachen Protonierung, was zum entsprechenden *meso*-Tetraarylporphyrindikation ($H_2\mathbf{3}$)(Cl₂) führte. In den UV/Vis-Spektren äußerte sich dies durch die bathochrome Verschiebung der Soretbande und der Verringerung der Q-Bandenanzahl. Bei 653 nm kam eine Bande mit deutlichem Chlorid-zu-Porphyrin Charge-Transfer-Charakter hinzu. Beim Neutralisieren der Lösung mit wässriger Ammoniaklösung erhielt man als Bestätigung der Reversibilität das ursprüngliche Porphyrinspektrum zurück. Die Kupfer(II)-

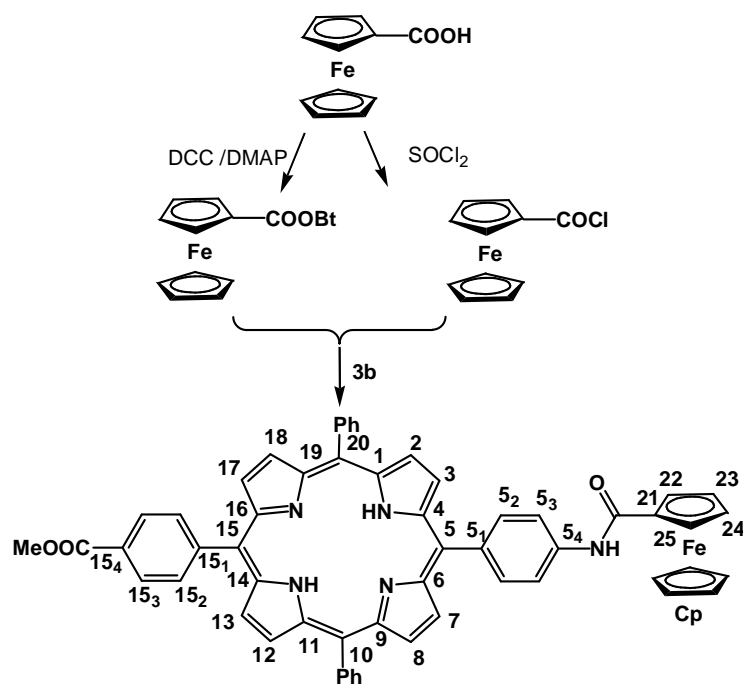
Zusammenfassung

Komplexe waren sehr säurestabil, im Gegensatz zu den Zink(II)-Komplexen, die sich bereits durch verdünnte HCl demetallieren ließen. Alle Verbindungen sind bis rund 400°C thermisch stabil.

Über die elektrochemischen Eigenschaften gaben cyclovoltammetrische Untersuchungen Aufschluss. Dabei wurden wie erwartet bis zu vier reversible Redoxprozesse gefunden. Die Reduktion lieferte ein π -Radikalanion, während die zwei Oxidationen zum π -Radikalkation und zu dem Porphyrindikation führten.

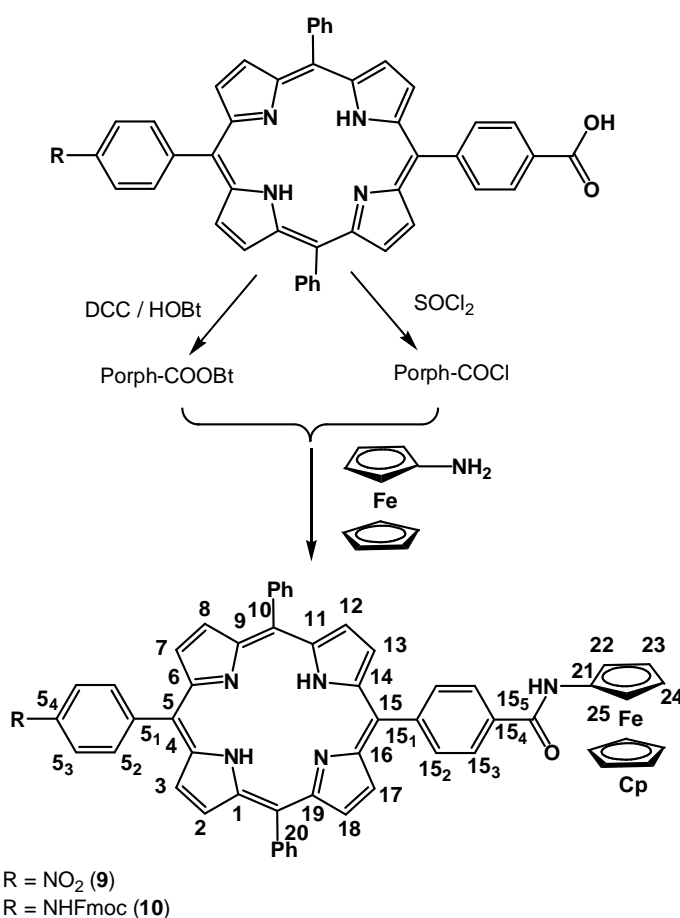
Die Redoxchemie fand in allen Fällen am Liganden statt, dabei ließen sich die Zink(II)-Komplexe leichter oxidieren und schwerer reduzieren als die freien Porphyrinbasen und die Kupfer(II)-Komplexe. Durch die Aminofunktion kam es zu Mehrfachoxidationen und Elektropolymerisationen, weshalb die Redoxprozesse irreversibel verliefen.

Die Porphyrine **3b**, **3c** und **3d** wurden über eine Amidbindungen mit Ferrocenderivaten (**8-11**) und Valin (**6**) verknüpft. Dabei wurde eine, für die Peptidsynthese typische, Aktivesteroute beschritten, die in Schema 28 und 29 für die Porphyrin-Ferrocen-Dyaden gezeigt ist. Bei der Porphyrinaminosäure **3d** musste zunächst die Aminofunktion mit Fmoc geschützt werden (**7**). Diese Schutzgruppe konnte nach der Umsetzung zu **10** wieder entfernt werden (**11**). Die Porphyrin-Ferrocen-Dyaden waren auch über Säurechloride erhältlich.



Schema 28: :Synthese von **8** über Aktivester oder über Säurechlorid mit Atomnummerierung.

Zusammenfassung



Schema 29: Synthese von **9-10** über Aktivester oder über Säurechlorid mit Atomnummerierung.

Im Vergleich zu den Stammverbindungen **3b-3d** stellte sich heraus, dass die Porphyrin-Ferrocen-Dyaden (**8-11**) thermisch instabiler sind, zudem waren keine Schmelzpunkte erkennbar. Die Fmoc-Schutzgruppe bei **7** und **10** war besonders labil und wurde am leichtesten thermisch abgespalten.

Die Porphyrin-Ferrocen-Dyaden waren zum photoinduzierten Elektronentransfer (PET) befähigt, was sich durch die starke Abnahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute äußerte. Zusätzlich fiel die Emission nicht mehr monoexponentiell, wie bei den Ferrocen-freien Systemen, sondern biexponentiell ab. Intermolekularer Elektronentransfer und Energietransfer konnten als Lösprozesse ausgeschlossen werden.

Die Porphyrin-Ferrocen-Dyade **9** trug zusätzlich zum als Elektronen-Donor fungierenden Ferrocen auf der Gegenseite eine Nitrofunktion, welche als Elektronenakzeptor wirken konnte. Hierdurch wurde der Elektronenfluss zusätzlich gefördert, was sich in den geringsten Fluoreszenz-Quantenausbeuten im Vergleich zu den übrigen Verbindungen **8**, **10**, **11** äußerte. Um den Elektronentransfer bzw.

Zusammenfassung

Fluoreszenzlöschung zum Beispiel in Ionensensoren nutzen zu können, wurde der Einfluss des Lösungsmittels untersucht.

Die Art des Lösungsmittels beeinflusst deutlich die Fluoreszenz (Quantenausbeute und Abklingkurven) bzw. den intramolekularen PET in **8-11**. Dies könnte mit unterschiedlichen Populationen von Konformeren in Lösung zusammenhängen, die zu unterschiedlich effizientem Elektronentransfer bzw. Fluoreszenzlöschung befähigt sind. Möglicherweise ist die Planarität der Brücke (π -Orbital-Überlappung) zwischen Elektronendonator (Ferrocen) und Elektronakzeptor (Porphyrin) hierfür entscheidend. Somit könnten selbst solch einfache Dyaden **8-11** aus Ferrocen und Porphyrin – verknüpft über Amidbindungen, welche zur Koordination von Lösungsmittelmolekülen oder Anionen befähigt sind – zu (ionenselektiven) Sensoren weiterentwickelt werden. Dies ist Gegenstand aktueller Forschungen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Apparaturen, Geräte und Arbeitstechniken

Apparaturen: Alle Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen oder in Schlenkrohren und, wenn nötig, unter getrockneter Schutzatmosphäre durchgeführt (Stickstoff der Firma Messer Griesheim, Qualität 4.8; Trocknung durch Molekularsieb der Firma Merck; Beseitigung von O₂ durch CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Dazu wurden alle verwendeten Glasgeräte unter Einsatz eines Heißluftgebläses ausgeheizt, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Lösungsmittel: Alle Reaktionen mit empfindlichen Stoffen wurden in frisch absolutierten und destillierten, entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Trocknung der Lösungsmittel wurden verwendet:

Methylenchlorid: mindestens 24 h Refluxieren über Calciumhydrid, Filtrieren mit neutralem ALOX.

Tetrahydrofuran: Refluxieren über Kalium bei Kontrolle mit Hilfe der Benzophenonketyl-Reaktion.

Säulenchromatographie: Verwendet wurde Kieselgel (0.032-0.064 mm) der Firma ICN Biomedicals GmbH, bzw. ALOX neutral (Typ 507C) Aktivitätsstufe III der Firma Aldrich. Die Säulen wurden nass gepackt und das Eluat in 20 ml Reagenzglasfraktionen gesammelt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (UV254) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Dünnschichtchromatogramme wurden mit Hilfe von UV-Licht ausgewertet.

IR-Spektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT3000 der Firma Biorad. In der Auswertung wurden die Intensitäten der IR-Banden mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) abgekürzt.

Experimenteller Teil

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit Hilfe eines UV/Vis/NIR-Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin Elmer angefertigt. Es wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet (Typ Hellma 110 Suprasil).

Emissionsspektroskopie: Die Emissionsspektren wurden mit Hilfe eines Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometers mit einer Spaltbreite von 5 nm aufgenommen. Quantenausbeuten wurden durch Integrieren der Fläche unter den Emissionsbanden auf einer Wellenzahlenskala erhalten und bezogen auf eine Referenzsubstanz [$\Phi(\text{H}_2\text{TPP}) = 0.12$ in Toluol] berechnet.

Fluoreszenz-Lebensdauern: Die Fluoreszenz-Lebensdauern wurden mit einem PicoQuant FluoTime 100 durch zeitkorrelierte Single-Photon-Zählung aufgenommen. Die Lebensdauern wurden unter Verwendung der FluoFit-Software gewonnen. Das Kriterium für den besten Fit sind die Werte von χ^2 .

Massenspektrometrie (MS): Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma Finnigan mit dem Datensystem SS300 aufgenommen. Die untersuchten Ionen wurden entweder durch Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) oder durch Fast-Atom-Bombardement (FAB) in 4-Nitrobenzylalkohol erzeugt.

NMR-Spektroskopie: Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Avance DPX 200 Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung (δ in ppm) beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H -NMR bzw. $\delta = 77.0$ für ^{13}C -NMR), CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ für ^1H -NMR bzw. $\delta = 53.5$ für ^{13}C -NMR) und d_8 -THF ($\delta = 1.73; 3.58$ für ^1H -NMR bzw. $\delta = 25.5; 67.7$ $\delta = 206.1$ für ^{13}C -NMR) relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0$ für ^1H -NMR und ^{13}C -NMR. Die Heterokern-Spektren sind ^1H -entkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung. Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett, bs = breites Signal, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplet, q = Quartett, qq = Quartett von Quartetts, m = Multiplett.

Cyclovoltammetrie: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten „Universal Mess- und Titriergefäß“ der Firma Metrohm durchgeführt. Das verwendete Leitsalz $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ wurde aus Essigsäureethylester/Heptan umkristallisiert und mit Heptan gewaschen, 3 Tage bei 70°C im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Firma EG&G Princeton Applied Research an einer geregelt rotierbaren Glassy-Carbon(GC)-Scheibenelektrode RDE 628 der Firma Metrohm aufgenommen. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Alle Potentiale werden gegen SCE angegeben.

Kalorimetrie (DSC): Kalorimetrische Messungen wurden auf einem Mettler Toledo TC-15 (Modul DSC 50) aufgenommen bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Ar-Durchflussgeschwindigkeit: 150 ml/min

Heizrate: 10°C/min

Temperaturbereich: 30-600°C

Thermogravimetrie (TG): Die Thermogravimetrie-Daten wurden mit einem Mettler TC-15 unter Argon in einem Temperaturbereich von 30-800°C mit einer Heizrate von 10°C/min gewonnen.

ESR-Spektroskopie: Die ESR-Spektren wurden auf einem ELEXSYS der Firma Bruker aufgenommen. Zur Simulation der Spektren wurde das Programm XSophe, Version 1.0.2 β , der Firma Bruker verwendet.

SQUID (Superconducting QUantum Interference Device): Die magnetischen Eigenschaften wurden als polykristallines Pulver oder trockenes Polymer mit einem Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID Magnetometer in einem Temperaturbereich von 2-300 K mit einem angelegten Feld von 0.1 T in Gelatinekapseln aufgenommen. Der diamagnetische Anteil des Polymers wurde in einer separaten Messung ermittelt.

Schmelzpunktmessung: Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde mit einem Messgerät der Firma Gallenkamp durchgeführt. Die Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen aus Sodaglas sind von der Firma Hilgenberg.

Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α Strahlung ($\lambda_{\text{Mo}} = 71.071$ pm) durchgeführt. Die Datensammlung und -reduktion erfolgten mit Standard Nonius Software. Die Lösung und Verfeinerung der Daten wurde mit dem SHELXT-PLUS Programmpaket SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 durchgeführt.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

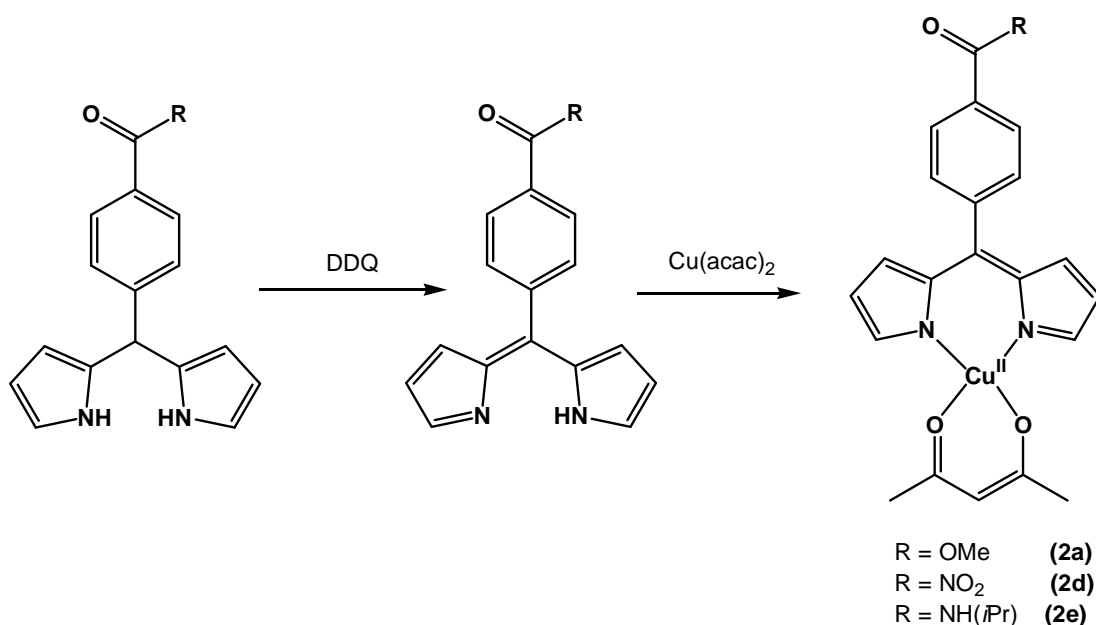
DFT-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian03^[99], dem Funktional B3LYP^[100,101] und dem Basissatz LANL2DZ^[102,103,104,105] oder SDD^[78] durchgeführt. Hyperfein-Kopplungskonstanten wurden unter Verwendung des ESR-II-Basissatzes mit Barone für H, C, N und O berechnet, welcher speziell für Hyperfein-Kopplungskonstanten optimiert ist.^[65] Für Kupfer wurde der Basissatz 6-311G(d) verwendet.^[106,107] Diese Rechnungen wurden von Prof. Dr. Katja Heinze durchgeführt.

6.2 Versuchsbeschreibung und spektroskopische Daten

Alle nicht selbst hergestellten Verbindungen wurden von Aldrich, Fluka, Merck, Acros oder der Chemikalienausgabe des chemischen Institutes der Universität Heidelberg erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.2.1 *meso*-Phenyl-dipyrromethen-acetylacetonato-kupfer(II)-Komplexe

6.2.1.1 Komplexsynthese in Lösung



1a (140.2 mg, 0.5 mmol), **1e** (155.0 mg, 0.5 mmol) bzw. **2d** (133.3 mg, 0.5 mmol) werden in Dichlormethan (20 mL) gelöst und DDQ (114.0 mg, 0.5 mmol) zugegeben. Wenn sich nicht alles vollständig löst, gibt man ein paar Tropfen DMF zu und wartet anschließend ein paar Minuten. Dann gibt man Bis(acetylacetonato)-Kupfer(II) (198.0 mg, 0.75 mmol) hinzu und überwacht die Reaktion durch DC-Kontrolle.

Es ist eine deutliche Farbänderung nach Rot zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Produkte werden mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan/Essigsäureethylester; 8:1) gereinigt.

Spektroskopische Daten von 2a

Aussehen:	dunkelroter, grün schimmernder Feststoff
Ausbeute:	57.19 mg (0.12 mmol), 23 %, bezogen auf 1a
Summenformel:	$C_{22}H_{20}N_2O_4Cu$
Molmasse:	439.95 g/mol
Schmelzpunkt:	188 °C
EA:	ber.: C 60.06, H 4.58, N 6.37 gef.: C 60.75, H 4.54, N 6.74
MS (EI):	$m/z = 439$ (M^+ , 99), 397 ($M^+ - C_2H_4O$, 100), 340 ($M^+ - C_5H_7O_2$, 35), 280 ($M^+ - Cu(acac)$, 18), 145 ($M^+ - C_8H_4O_2$, 97).
HR-MS (EI):	ber.: 441.0715 [M^+ , 65Cu], 439.0819 [M^+ , 63Cu]. gef.: 441.0727 [M^+ , 65Cu], 439.0744 [M^+ , 63Cu].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 1724$ (C=O, s), 1582 (acac, s), 1555 (dpm, s), 1404 (dpm, s), 1381 (dpm, s), 1339 (dpm, s), 1281 (C–O, s), 1246 (s, dpm).
UV / Vis (CH_2Cl_2)	
λ [nm] (ϵ [$10^3 M^{-1}cm^{-1}$]):	305 (19.6), 494 (32.9).
λ[nm] (Festkörper):	1100, 500 (Schulter)
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_{iso} = 2.119$ $A_{iso}(Cu) = 77$ G; $A_{iso}(N) = 10$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{\parallel} = 2.230$; $g_{\perp} = 2.05$ $A_{\parallel}(Cu) = 185$ G; $A_{\parallel}(N) = 11.6$ G $A_{\perp}(N) = 15$ G

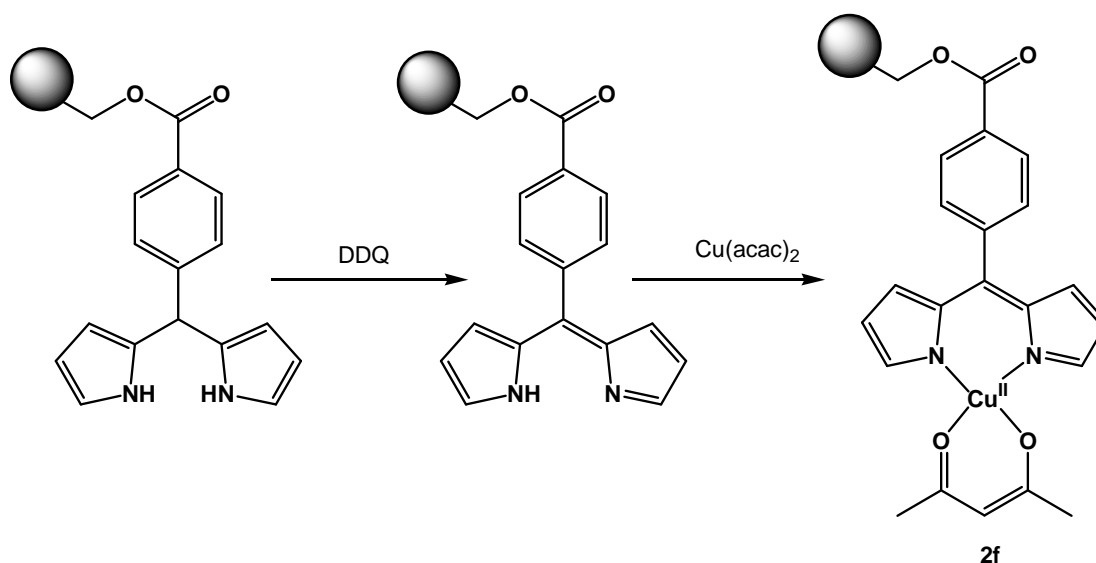
Spektroskopische Daten von 2d

Aussehen:	dunkelroter, grün schimmernder Feststoff
Ausbeute:	42.6 mg (0.10 mmol), 20 %, bezogen auf 1d
Summenformel:	$C_{20}H_{17}N_3O_4Cu$
Molmasse:	426.91 g/mol
Schmelzpunkt:	223 °C
EA:	ber.: C 56.27, H 4.01, N 9.84 gef.: C 55.73, H 3.98, N 9.82
MS (EI):	$m/z = 426 (M^+, 100), 327 (M^+ - acac, 22).$
HR-MS (EI):	ber.: 428.0510 [$M^+, ^{65}Cu$], 426.0615 [$M^+, ^{63}Cu$]. gef.: 428.0514 [$M^+, ^{65}Cu$], 426.0518 [$M^+, ^{63}Cu$].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 1593$ (acac, s), 1554 (dpm, s), 1520 (NO_{asym} , s), 1404 (dpm, s), 1377 (dpm, s), 1350 (NO_{sym} , s), 1339 (dpm, s), 1246 (dpm, s).
UV / Vis (CH_2Cl_2)	
λ [nm] (ϵ [$10^3 M^{-1}cm^{-1}$]):	304 (20.1), 496 (29.6).
λ [nm] (Festkörper):	930 (Schulter), 500.
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{iso} = 2.116$ $A_{iso}(Cu) = 79$ G; $A_{iso}(N) = 11$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_{\parallel} = 2.230$; $g_{\perp} = 2.05$ $A_{\parallel}(Cu) = 185$ G; $A_{\parallel}(N) = n.s.$ G $A_{\perp}(N) = 15$ G

Spektroskopische Daten von 2e

Aussehen:	dunkelroter, grün schimmernder Feststoff
Ausbeute:	46.7 mg (0.10 mmol), 20 %, bezogen auf 1e
Summenformel:	$C_{24}H_{25}N_3O_3Cu$
Molmasse:	467.02 g/mol
Schmelzpunkt:	228 °C
EA:	ber.: C 61.72, H 5.40, N 9.00 gef.: C 60.90, H 5.40, N 8.60
MS (EI):	$m/z = 466 (M^+, 100), 424 (M^+-C_2H_4O, 100), 367 (M^+-acac, 22), 304 (M^+-Cu(acac), 18).$
HR-MS (EI):	ber.: 468.1190 [$M^+, {}^{65}Cu$], 466.1292 [$M^+, {}^{63}Cu$]. gef.: 468.1199 [$M^+, {}^{65}Cu$], 466.1255 [$M^+, {}^{63}Cu$].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 3264 (NH, m), 1628 (C=O_{amid}, s), 1585 (acac, s), 1562 (CN, s), 1547 (dpm, s), 1408 (dpm,s), 1377 (dpm, s), 1335 (dpm, s), 1261 (m), 1242 (dpm, s).$
UV / Vis (CH_2Cl_2)	
λ [nm] (ϵ [$10^3 M^{-1}cm^{-1}$]):	303 (19.4), 494 (30.4).
λ [nm] (Festkörper):	930 (Schulter), 500.
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{iso} = 2.118$ $A_{iso}(Cu) = 77$ G; $A_{iso}(N) = 10$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_{\parallel} = 2.230; g_{\perp} = 2.051$ $A_{\parallel}(Cu) = 185$ G; $A_{\parallel}(N) = 11.6$ G $A_{\perp}(N) = 15$ G

6.2.1.2 Komplexsynthese an der Festphase (2f)



In einem 100 ml Schlenk Kolben suspendiert man **1g** (500.0 mg, 0.48-0.70 mmol/g) in 30 ml Dichlormethan. Dann gibt man DDQ (228.0 mg, 1.0 mmol) zu und rührt für 15 Minuten. Nach der Zugabe von Bis(acetylacetonato)-Kupfer(II) (264.0 mg, 1.0 mmol) rührt man für weitere 16 Stunden. Nach dem Abfiltrieren der Lösung wäscht man mehrfach mit DMF bis die Lösung nicht mehr gelb gefärbt ist. Dann spült man mit Dichlormethan und trocknet das Harz im Vakuum.

Aussehen: dunkelrotes bis schwarzes Polymer

IR (CsI) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 1720$ (C=O, s).

UV/Vis (Festkörper)

λ [nm]: 955, 478 (Schulter).

ESR

(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):

$g_{\text{iso}} = 2.116$

$A_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 76$ G; $A_{\text{iso}}(\text{N}) = \text{n.s.}$ G

ESR

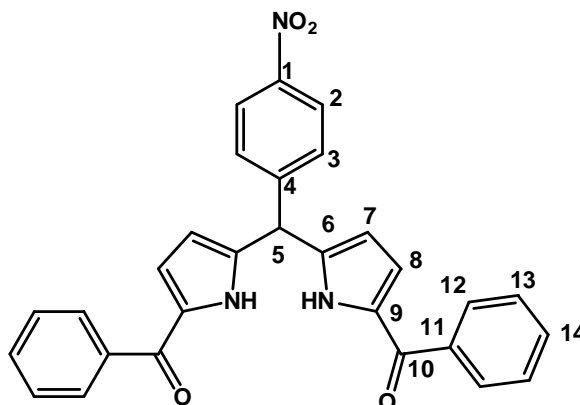
(Festkörper/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):

$g_{\parallel} = 2.226$; $g_{\perp} = 2.050$

$A_{\parallel}(\text{Cu}) = 177$ G, $A_{\perp}(\text{N}) = 14$ G

6.2.2 *trans*-AB₂C-Porphyrine

6.2.2.1 1,9-Bis(benzoyl)-5-(4-nitrophenyl)dipyrromethan



N-Benzoylmorpholin (40 mmol, 7.65 g) und Phosphor(V)oxychlorid (80 mmol, 7.44 ml) werden unter Schutzgasatmosphäre bei 65°C für 3 h gerührt. Dann werden trockenes 1,2-Dichlormethan (60 mL) und 4-Nitrophenyldipyrromethan (10 mmol, 2.65 g) zugegeben. Die Lösung wird für 2 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend mit gesättigter wässriger Natriumacetatlösung (60 ml) gequentscht und eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, 200 mL Wasser und 200 mL Dichlormethan zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat 10:1, R_f = 0.70).

Aussehen: schwarzer Feststoff

Ausbeute: 3.42 g (28.8 mmol), 72%

Summenformel: C₂₉H₂₁N₃O₄

Molmasse: 475.49 g/mol

MS (EI): $m/z = 475$ (100, M⁺), 370 (40, [M-C₆H₅CO]⁺), 353 (29, [M-C₆H₄NO₂]⁺), 105 (60, [C₆H₅CO]⁺), 77 (23, [C₆H₅]⁺).

HR-MS (EI): ber.: 475.1532

gef.: 475.1534

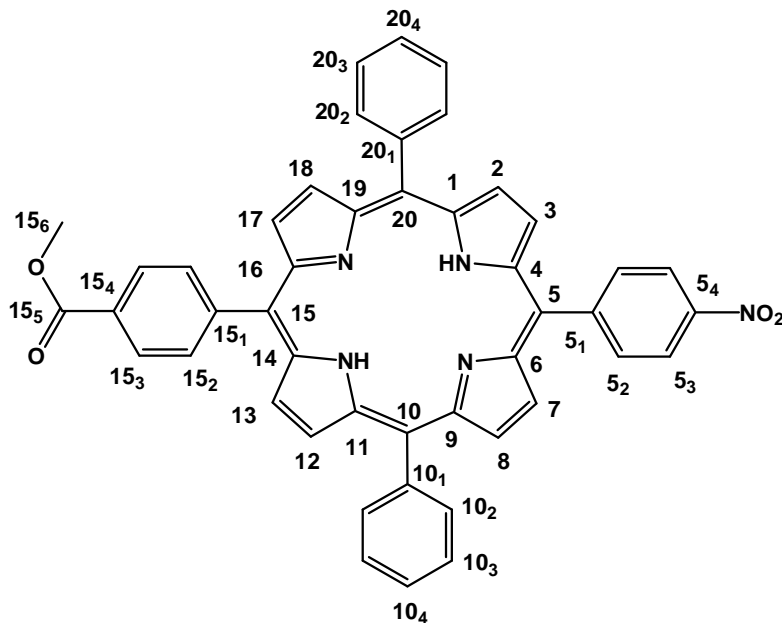
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz):

δ = 5.85 (s, 1H, H⁵), 5.99 (m, 2H, H⁷), 6.59 (m, 2H, H⁸), 7.41 (pt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, H¹³), 7.51 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, H¹⁴), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, H¹²), 7.75 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H³), 8.22 (d, ³J_{HH} = 8.3, 2H, H²), 11.64 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz):

δ = 44.9 (s, C⁵), 111.5 (s, C⁷), 121.0 (s, C⁸), 124.3 (s, C²), 128.3 (s, C¹³), 129.7 (s, C¹²), 130.2 (s, C³), 131.8 (s), 132.1 (s, C¹⁴), 138.2 (s), 139.5 (s), 147.7 (s), 148.1 (s), 184.9 (s, C¹⁰).

6.2.2.2 4-[15-(4-Nitro-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzoesäuremethylester 3a



NaBH₄ (30 mmol, 1.13 g) wird unter Stickstoffatmosphäre in kleinen Portionen zu einer gut gerührten Lösung von 1,9-Bis(benzoyl)-5-(4-nitrophenyl)dipyrromethan (0.71 g, 1.5 mmol) in THF/Methanol (10:1, 20 ml) gegeben, dabei ist eine starke Gasentwicklung des entweichenden Wasserstoffs zu beobachten. Nach 1 h wird unter Eiskühlung vorsichtig mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung gequench und Dichlormethan zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan noch einmal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (2×) und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen luftempfindlichen braunen Feststoff. Zu diesem Dipyrromethandicarbinol (1.5 mmol, ausgehend von quantitativer Reduktion) wird 5-(4-Benzoesäuremethylester)dipyrromethan (0.51 g, 1.8 mmol) und Acetonitril (100 ml) gegeben. Die Mischung wird für 5 min gerührt bis sich alles vollständig gelöst hat. Diese Lösung wird in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 20 min zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von DMF (1.0 mL), Trifluoressigsäure (1.4 mL) und Acetonitril (220 mL) gegeben. Nach weiteren 10 min. wird 2,3-Dicyano-5,6-dichloro-*p*-benzochinon (DDQ, 1.30 g, 5.7 mmol) zugegeben und für 1 h gerührt. Danach neutralisiert man mit Triethylamin (1 ml) und filtriert über einem Pad von neutralem Aluminiumoxid, wobei mit 300 mL Acetonitril nachgespült wird. Nach dem Entfernen

Experimenteller Teil

des Lösungsmittels im Vakuum wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Dichlormethan).

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	0.22 g (0.30 mmol), 20%
Summenformel:	$C_{46}H_{31}N_5O_4$
Molmasse:	717.77 g/mol
Zersetzungspunkt:	410°C
MS (EI):	$m/z = 717 (100, M^+)$

HR-MS (EI):	gef.: 717.2383
	ber.: 717.2376

IR (CsI) [cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 3322 (NH_{pyrrol}, w), 1722 (C=O, s), 1520 (NO, s), 1346 (NO, s).$
---	---

1H -NMR (d_8 -THF, 400 MHz):

$\delta = -2.72$ (s, 2 H, $H^{pyrrolNH}$), 4.04 (s, 3 H, H^{15_6}), 7.77 (m, 6 H, $H^{10/20_{3/4}}$), 8.19 (m, 4 H, $H^{10/20_2}$), 8.32 (d, $^3J_{HH} = 8.0$, 2 H^{15_2}), 8.44 (d, $^3J_{HH} = 8.0$, 2 H, H^{15_3}), 8.45 (d, $^3J_{HH} = 8.5$, 2 H, H^5_2), 8.66 (d, $^3J_{HH} = 8.5$, 2 H, H^5_3), 8.78-8.83 (br, 4 H, H^{pyrrol}), 8.86 (m, 4 H, H^{pyrrol}).

^{13}C -NMR (d_8 -THF, 100 MHz):

$\delta = 52.2 (C^{15_6}), 122.5 (C^5_3), 127.4 (C^{10/20_3}), 128.5 (C^{15_3}), 128.6 (C^{10/20_4}), 131.1 (C^{pyrrol}), 131.5 (C^{pyrrol}), 135.3 (C^{10/20_2}), 135.3 (C^{15_2}), 135.3 (C^5_2), 118.4 (C^5_{quart.}), 120.2 (C^{15}_{quart.}), 121.3 (C^{10/20}_{quart.}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 130.8 (C^{15}_{4quart.}), 142.6 (C^{10/20}_{1quart.}), 147.7 (C^{15}_{1quart.}), 148.9 (C^5_{4quart.}), 149.5 (C^5_{1quart.}), 167.0 (C^{15}_{5quart.}).$

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]):	418 (56.9), 514 (3.30), 548 (0.49), 590 (0.31), 647 (0.22).
---	---

Experimenteller Teil

Fluoreszenz (THF)

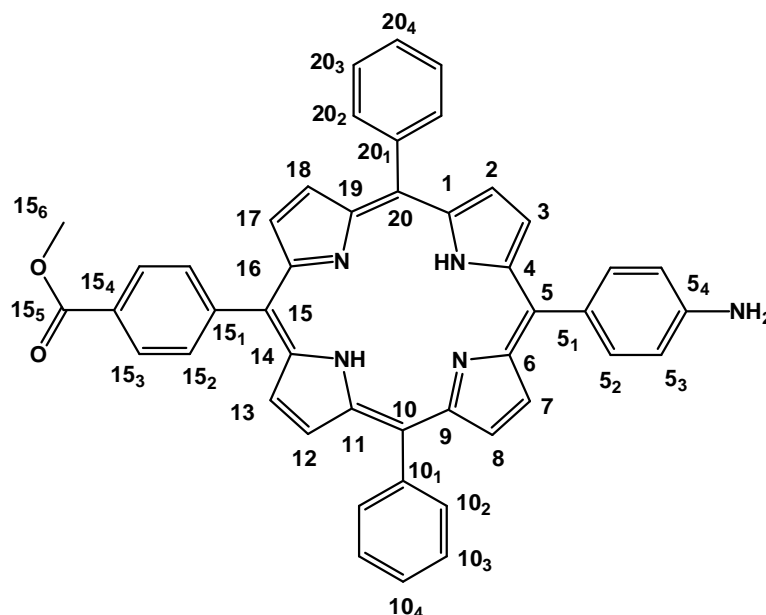
λ_{max} [nm] (rel. int.): 652 (1.00), 719 (0.41).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 9.90$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.14$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 1.08
Ox₂: 1.31
Red₁: -1.13
Red₂: -

6.2.2.3 4-[15-(4-Amino-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzoesäurmethylester 3b



Unter Schutzgasatmosphäre wird Porphyrin **3a** (0.33 g, 0.46 mmol) in konz. HCl (100 mL) suspendiert, wobei sich die Lösung grün färbt und Zinn(II)-chlorid (1.50 g, 6.6 mmol) zugegeben. Für 1 h wird die Lösung zum Sieden erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung neutralisiert bis die Lösung violett ist. Die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester extrahiert bis diese farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	0.25 g (0.37 mmol), 80%
Summenformel:	C ₄₆ H ₃₃ N ₅ O ₂
Molmasse:	687.79 g/mol
Schmelzpunkt:	240°C
MS (FAB⁺):	m/z = 688 (100, M ⁺)

Experimenteller Teil

HR-MS (EI): gef.: 687.2658
ber.: 687.2634

IR (CsI) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3468 / 3375$ (NH_2), 3320 ($\text{NH}_{\text{pyrrol}}$, w), 1724 ($\text{C}=\text{O}$, s).

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF, 400 MHz):

$\delta = -2.66$ (s, 2 H, $\text{H}^{\text{pyrrolNH}}$), 4.04 (s, 3 H, H^{15_6}), 5.00 (br, 2 H, H^{NH_2}). 7.76 (m, 6 H, $\text{H}^{10/20_{3/4}}$), 8.20 (m, 4 H, $\text{H}^{10/20_2}$), 8.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2 H^{15_2}), 8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2 H, H^{15_3}), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, 2 H, H^{5_2}), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, 2 H, H^{5_3}), 8.78 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$, 2 H, H^{pyrrol}),

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_8 -THF, 100 MHz):

$\delta = 51.9$ (C^{15_6}), 112.9 (C^{5_3}), 127.5 ($\text{C}^{10/20_3}$), 128.1 (C^{15_3}), 128.5 ($\text{C}^{10/20_4}$), 131.2 (C^{pyrrol}), 131.8 (C^{pyrrol}), 134.9 (C^{15_2}), 135.2 ($\text{C}^{10/20_2}$), 136.1 (C^{5_2}), 118.3 ($\text{C}^{15_{\text{quart.}}}$), 120.9 ($\text{C}^{10/20_{\text{quart.}}}$), 122.8 ($\text{C}^{5_{\text{quart.}}}$), n.s. ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 130.4 ($\text{C}^{15_{4\text{quart.}}}$), 130.6 ($\text{C}^{5_{1\text{quart.}}}$), 143.4 ($\text{C}^{10/20_{1\text{quart.}}}$), 148.0 ($\text{C}^{15_{1\text{quart.}}}$), 149.7 ($\text{C}^{5_{4\text{quart.}}}$), 167.3 ($\text{C}^{15_{5\text{quart.}}}$).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 419 (29.5), 516 (1.28), 554 (0.62), 592 (0.31), 651 (0.27).

Fluoreszenz (THF)

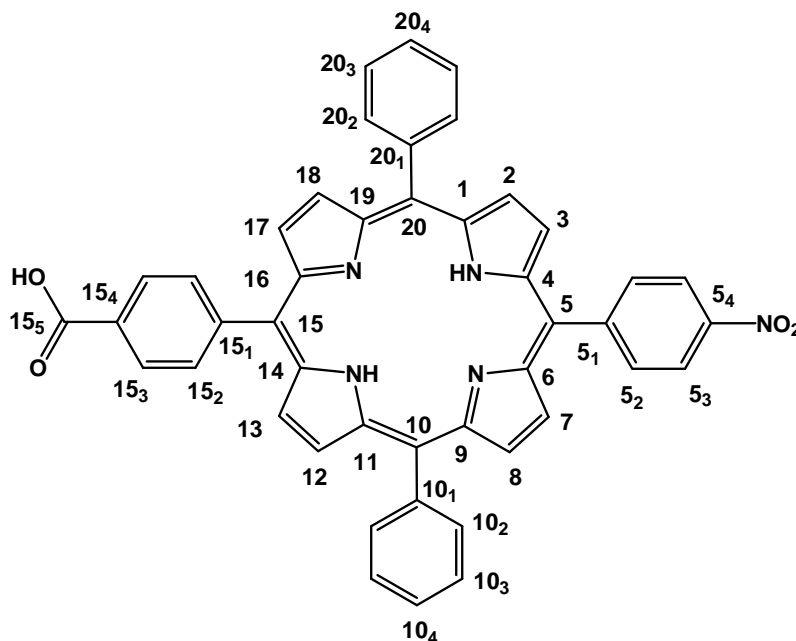
λ_{max} [nm] (rel. int.): 658 (1.00), 720 (0.31).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 8.90$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.16$

CV (SCE, 200 mV s^{-1} , CH_2Cl_2) [V]: Ox₁: 0.93
Ox₂: –
Red₁: -1.34
Red₂: -1.67

6.2.2.4 4-[15-(4-Nitro-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzoesäure **3c**



Eine Mischung aus **3a** (77 mg, 0.1 mmol) in THF/Ethanol (1:1, 50 ml) und KOH (0.51 g, 9 mmol) in Wasser (5 ml) wird für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 50 ml Wasser zugegeben. Man filtriert die Lösung und wäscht den Rückstand mit Wasser. Der Rückstand wird nach dem Trocknen des Filters mit THF im Ultraschallbad wieder gelöst. Das Lösungsmittels wird im Vakuum entfernt.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	63.0 mg (0.09 mol), 90%
Summenformel:	C ₄₅ H ₂₉ N ₅ O ₄
Molmasse:	703.74 g/mol
Schmelzpunkt:	210°C (400°C Zersetzung)
MS (EI):	<i>m/z</i> = 703 (100, M ⁺)
HR-MS (EI):	gef.: 703.2208 ber.: 703.2220

Experimenteller Teil

IR (CsI)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3320$ (NH_{pyrrol}, w), 1691 (C=O, s), 1520 (NO, s), 1347 (NO, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.72$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 7.77 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.29 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H¹⁵₂), 8.45 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H, H¹⁵₃), 8.46 (d, ³J_{HH} = 8.4, 2 H, H⁵₂), 8.67 (d, ³J_{HH} = 8.4, 2 H, H⁵₃), 8.84 (br, 8 H, H^{pyrrol}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 122.3$ (C⁵₃), 127.5 (C^{10/20}₃), 128.6 (C¹⁵₃), 128.8 (C^{10/20}₄), 134.9 (C^{10/20}₂), 135.3 (C¹⁵₂), n.s. (C^{pyrrol}), 135.9 (C⁵₂), 120.8 (C¹⁵_{quart.}), 121.4 (C⁵_{quart.}), 121.4 (C^{10/20}_{quart.}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 131.6 (C¹⁵_{4quart.}), 142.8 (C^{10/20}_{1quart.}), 147.4 (C¹⁵_{1quart.}), 148.5 (C⁵_{4quart.}), 149.6 (C⁵_{1quart.}), 167.6 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10⁴ M⁻¹cm⁻¹]): 418 (56.1), 514 (1.47), 550 (0.52), 592 (0.31), 648 (0.22).

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 652 (1.00), 719 (0.42).

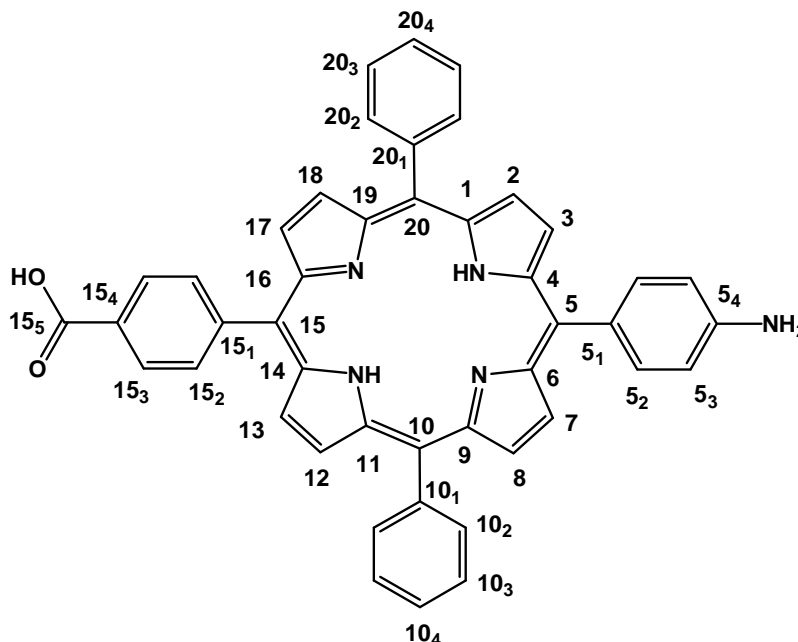
Lebensdauer [ns]: $\tau = 10.0$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.14$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]:

Ox ₁ :	1.08
Ox ₂ :	1.34
Red ₁ :	-1.25
Red ₂ :	-1.69

6.2.2.5 4-[15-(4-Amino-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzoesäure **3d**



Eine Mischung aus **3b** (69 g, 0.1 mmol) in THF/Ethanol (1:1, 50 ml) und KOH (0.51 g, 9 mmol) in Wasser (5 ml) wird für drei Tage unter Rückluss erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 50 ml Wasser zugegeben. Man filtriert die Lösung und wäscht den Rückstand mit Wasser. Der Rückstand wird nach dem Trocknen des Filters mit THF im Ultraschallbad wieder gelöst. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **3d**.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	54.0 mg (0.08 mol), 80%
Summenformel:	$C_{45}H_{31}N_5O_2$
Molmasse:	673.76 g/mol
Schmelzpunkt:	185°C
MS (EI):	$m/z = 673 (100, M^+)$
HR-MS (EI):	gef.: 673.2527 ber.: 673.2478
IR (CsI) [cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} =$ n.s. (NH_{pyrrol}), n.s. (NH_2), 1691 ($C=O$, s).

Experimenteller Teil

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.67$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 5.04 (br, 2 H, H⁵₃), 7.72 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.16 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.26 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H¹⁵₂), 8.47 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H, H¹⁵₃), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.2, 2 H, H⁵₂), 6.99 (d, ³J_{HH} = 8.2, 2 H, H⁵₃), 8.78 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.95 ((d, ³J_{HH} = 4.5, 2 H, H^{pyrrol}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 113.0$ (C⁵₃), 127.4 (C^{10/20}₃), 128.5 (C^{10/20}₄), 128.5 (C¹⁵₃), 131.0 (C^{pyrrol}), 131.6 (C^{pyrrol}), 134.9 (C¹⁵₂), 135.1 (C^{10/20}₂), 136.3 (C⁵₂), 119.8 (C¹⁵_{quart.}), 120.7 (C⁵_{quart.}), 123.0 (C^{10/20}_{quart.}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 128.9 (C⁵_{1quart.}), 131.3 (C¹⁵_{4quart.}), 141.9 (C^{10/20}_{1quart.}), 142.2 (C¹⁵_{1quart.}), 143.4 (C⁵_{4quart.}), 169.6 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10^4 M⁻¹cm⁻¹]): 419 (28.3), 517 (1.64), 554 (0.65), 595 (0.30), 651 (0.30).

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 660 (1.00), 723 (0.32).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 9.00$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.16$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 1.00
Ox₂: –
Red₁: –1.34
Red₂: –

6.2.2.6 4-[15-(4-Amino-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzoesäure **3d**

Unter Schutzgasatmosphäre wird **3c** (0.32 g, 0.46 mmol) in konz. HCl (100 mL) suspendiert, wobei sich die Lösung grün färbt und Zinn(II)chlorid (1.50 g, 6.6 mmol) zugegeben. Für 1 h wird zum Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung neutralisiert bis die Lösung violett ist. Die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester extrahiert bis diese farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	0.15 g (0.23 mol), 50%
Summenformel:	C ₄₅ H ₃₁ N ₅ O ₂
Molmasse:	673.76 g/mol
Schmelzpunkt:	185°C
MS (EI):	<i>m/z</i> = 673 (100, M ⁺)

HR-MS (EI):	gef.: 673.2527
	ber.: 673.2478

IR (CsI) [cm⁻¹]:	$\tilde{\nu}$ = n.s. (NH _{pyrrol}), n.s. (NH ₂), 1691 (C=O, s).
------------------------------------	---

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

δ = -2.67 (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 5.04 (br, 2 H, H⁵₃), 7.72 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.16 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.26 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H¹⁵₂), 8.47 (d, ³J_{HH} = 7.8, 2 H, H¹⁵₃), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.2, 2 H, H⁵₂), 6.99 (d, ³J_{HH} = 8.2, 2 H, H⁵₃), 8.78 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.95 ((d, ³J_{HH} = 4.5, 2 H, H^{pyrrol}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

δ = 113.0 (C⁵₃), 127.4 (C^{10/20}₃), 128.5 (C^{10/20}₄), 128.5 (C¹⁵₃), 134.9 (C¹⁵₂), 131.0 (C^{pyrrol}), 131.6 (C^{pyrrol}), 135.1 (C^{10/20}₂), 136.3 (C⁵₂), 119.8 (C¹⁵_{quart.}), 120.7 (C⁵_{quart.}), 123.0 (C^{10/20}_{quart.}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 128.9 (C⁵_{1quart.}), 131.3 (C¹⁵_{4quart.}), 141.9 (C^{10/20}_{1quart.}), 142.2 (C¹⁵_{1quart.}), 143.4 (C⁵_{4quart.}), 169.6 (C¹⁵_{5quart.}).

Experimenteller Teil

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 419 (28.3), 517 (1.64), 554 (0.65), 595 (0.30), 651 (0.30).

Fluoreszenz (THF)

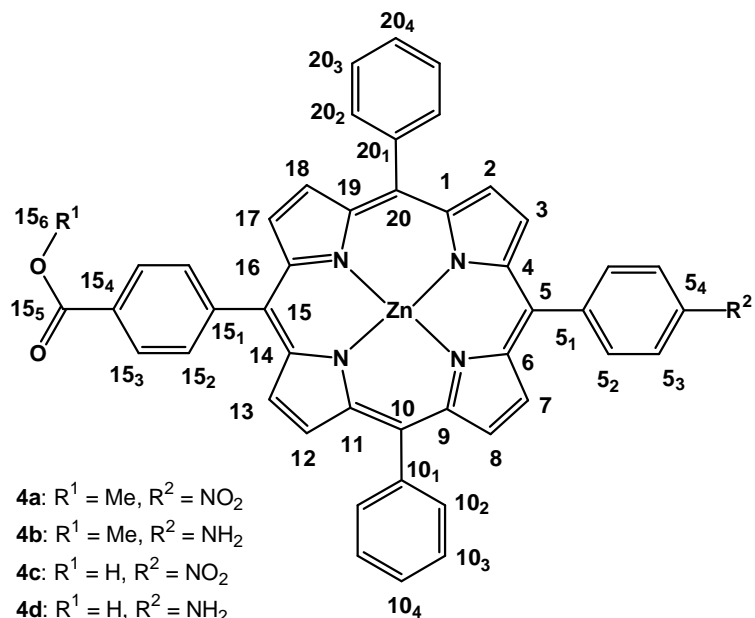
λ_{max} [nm] (rel. int.): 660 (1.00), 723 (0.32).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 9.00$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.16$

CV (SCE, 200 mV s^{-1} , CH_2Cl_2) [V]: Ox₁: 1.00
Ox₂: –
Red₁: –1.34
Red₂: –

6.2.2.7 Zink(II)-porphyrin-Komplexe 4a-4d



Eine Lösung von Zink(II)-acetat-Dihydrat (0.16 g, 0.72 mmol) und Porphyrin **3a**, **3b**, **3c** und **3d** (0.14 mmol) in Dichlormethan wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; CH_2Cl_2 / Essigsäureethylester; 1:3).

Spektroskopische Daten von 4a

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	98.5 mg (0.13 mmol), 90%
Summenformel:	$\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$
Molmasse:	781.51 g/mol
Schmelzpunkt:	222°C (410°C Zersetzung)
MS (EI):	$m/z = 779$ (100, M^+)
HR-MS (EI):	gef.: 779.1517 ber.: 779.1511
IR (CsI) [cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 1724$ (C=O, s), 1521 / 1341 (NO_2 , s).

Experimenteller Teil

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = 4.04$ (s, 3 H, H¹⁵₆), 7.74 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.19 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.30 (d, ³J_{HH} = 8.1, 2 H¹⁵₂), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.1, 2 H, H¹⁵₃), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.6, 2 H, H⁵₂), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.6, 2 H, H⁵₃), 8.81 (m, 4 H, H^{pyrrol}), 8.86 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}), 8.88 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 52.2$ (C¹⁵₆), 122.0 (C⁵₃), 127.0 (C^{10/20}₃), 127.9 (C¹⁵₃), 128.1 (C^{10/20}₄), 131.5 (C^{pyrrol}), 132.6 (C^{pyrrol}), 132.8 (C^{pyrrol}), 134.9 (C^{10/20}₂), 135.2 (C¹⁵₂), 135.8 (C⁵₂), 118.9 (C⁵_{quart.}), 121.9 (C^{10/20}_{quart.}), 120.2 (C¹⁵_{quart.}), 130.3 (C¹⁵_{4quart.}), 143.8 (C^{10/20}_{1quart.}), 148.6 (C⁵_{4quart.}), 148.8 (C¹⁵_{1quart.}), 149.9 (C⁵_{1quart.}), 150.3 / 150.7 / 151.4 / 151.5 (C^{pyrrol}_{quart.}), 167.0 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10^4 M⁻¹cm⁻¹]): 424 (53.0), 557 (2.80), 598 (0.39).

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 613 (1.00), 654 (0.57)

Lebensdauer [ns]: $\tau = 1.7$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.11$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 0.84
Ox₂: 1.15
Red₁: -1.21
Red₂: -

Spektroskopische Daten von 4b

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	82.6 mg (0.11 mmol), 80%
Summenformel:	$C_{46}H_{31}N_5O_2Zn$
Molmasse:	751.16 g/mol
Zersetzungspunkt:	350°C
MS (EI):	$m/z = 749$ (100, M^+)

HR-MS (FAB⁺):	gef.: 749.1735
	ber.: 749.1769

IR (CsI) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} =$ n.s. (NH₂), 1723 (C=O, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta =$ 4.04 (s, 3 H, H¹⁵₆), 7.73 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.19 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.30 (d, ³ $J_{HH} = 8.0$, 2 H¹⁵₂), 8.39 (d, ³ $J_{HH} = 8.0$, 2 H, H¹⁵₃), 7.86 (d, ³ $J_{HH} = 6.7$, 2 H, H⁵₂), 6.95 (d, ³ $J_{HH} = 6.7$, 2 H, H⁵₃), 8.77 (d, ³ $J_{HH} = 4.5$, 2 H, H^{pyrrol}), 8.80 (d, ³ $J_{HH} = 4.5$, 2 H, H^{pyrrol}), 8.83 (d, ³ $J_{HH} = 4.5$, 2 H, H^{pyrrol}), 8.98 (d, ³ $J_{HH} = 4.5$, 2 H, H^{pyrrol}), 4.88 (s, 3 H, H^{NH₂}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta =$ 52.2 (C¹⁵₆), 112.7 (C⁵₃), 127.1 (C^{10/20}₃), 128.0 (C¹⁵₃), 128.3 (C^{10/20}₄), 131.4 (C^{pyrrol}), 131.3 (C^{pyrrol}), 131.7 (C^{pyrrol}), 132.0 (C^{pyrrol}), 132.6 (C^{pyrrol}), 135.2 (C¹⁵₂), 135.2 (C^{10/20}₂), 136.2 (C⁵₂), 119.2 (C¹⁵_{quart.}), 121.7 (C^{10/20}_{quart.}), 123.1 (C⁵_{quart.}), 130.0 (C¹⁵_{4quart.}), 132.0 (C⁵_{1quart.}), 144.5 (C^{10/20}_{1quart.}), 148.7 (C⁵_{4quart.}), 149.5 (C¹⁵_{1quart.}), 150.1 (C^{pyrrol}_{quart.}), 150.8 (C^{pyrrol}_{quart.}), 151.0 (C^{pyrrol}_{quart.}), 151.4 (C^{pyrrol}_{quart.}), 167.3 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]): 426 (51.3), 557 (3.44), 598 (0.47).

Experimenteller Teil

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 612 (1.00), 658 (0.54)

Lebensdauer [ns]: $\tau = 1.5$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.06$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 0.85
Ox₂: 1.17
Red₁: -1.43
Red₂: -

Spektroskopische Daten von 4c

Aussehen: violetter Feststoff
Ausbeute: 80.5 g (0.11 mmol), 75%
Summenformel: C₄₅H₂₇N₅O₄Zn
Molmasse: 767.12 g/mol
Schmelzpunkt: 205°C (400°C Zersetzung)
MS (MALDI): $m/z = 765$ (100, M⁺)

HR-MS (EI): gef.: 765.1379
ber.: 765.1354

IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 1687$ (C=O, s), 1517 / 1344 (NO₂, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = 7.74$ (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 8.18 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.28 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H¹⁵₂), 8.42 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H¹⁵₃), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.5, 2 H, H⁵₂), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.5, 2 H, H⁵₃), 8.81 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}), 8.84 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}), 8.87 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}), 8.89 (d, ³J_{HH} = 4.6, 2 H, H^{pyrrol}).

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (d₈-THF, 100 MHz):

δ = 122.1 (C^5_3), 127.1 ($\text{C}^{10/20}_3$), 128.0 ($\text{C}^{10/20}_4$), 128.1 (C^{15}_3), 131.4 (C^{pyrrol}), 131.7 (C^{pyrrol}), 132.1 (C^{pyrrol}), 132.3 (C^{pyrrol}), 132.6 (C^{pyrrol}), 135.0 (C^{15}_2), 135.0 ($\text{C}^{10/20}_2$), 135.7 (C^5_2), 118.5 ($\text{C}^5_{\text{quart.}}$), 120.8 ($\text{C}^{15}_{\text{quart.}}$), 121.7 ($\text{C}^{10/20}_{\text{quart.}}$), 131.2 ($\text{C}^{15}_{4\text{quart.}}$), 144.2 ($\text{C}^{10/20}_{1\text{quart.}}$), 148.4 ($\text{C}^{15}_{1\text{quart.}}$), 148.6 ($\text{C}^5_{4\text{quart.}}$), 149.9 / 150.1 / 150.3 / 150.7 ($\text{C}^{\text{pyrrol}}_{\text{quart.}}$), 150.3 ($\text{C}^5_{1\text{quart.}}$), 168.9 ($\text{C}^{15}_{5\text{quart.}}$).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 424 (45.1), 557 (3.36), 598 (0.41).

Fluoreszenz (THF)

λ_{max} [nm] (rel. int.): 612 (1.00), 655 (0.67)

Lebensdauer [ns]: $\tau = 1.7$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.11$

CV (SCE, 200 mV s^{-1} , CH_2Cl_2) [V]: Ox₁: 1.07
Ox₂: 1.34
Red₁: -1.50
Red₂: -

Spektroskopische Daten von 4d

Aussehen: violetter Feststoff
Ausbeute: 38.2 g (0.05 mmol), 37%
Summenformel: $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$
Molmasse: 781.14 g/mol
Schmelzpunkt: 205°C (330°C Zersetzung)
MS (EI): $m/z = 779$ (100, M^+)
HR-MS (FAB⁺): gef.: 779.1517
ber.: 779.1511

Experimenteller Teil

IR (CsI) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = n.s. (NH_2), 1707 ($\text{C}=\text{O}$, s).

^1H -NMR (d_8 -THF, 400 MHz):

δ = 5.35 (br, 2 H, H^{NH_2}), 7.76 (m, 6 H, $\text{H}^{10/20_{3/4}}$), 8.20 (m, 4 H, $\text{H}^{10/20_2}$), 8.30 (m, 2 H^{15_2}), 8.42 (m, 2 H, H^{15_3}), 7.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, 2 H, H^{5_2}), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, 2 H, H^{5_3}), 8.89 (m, 8 H, H^{pyrrol}).

^{13}C -NMR (d_8 -THF, 100 MHz):

δ = 119.1 (C^5_3), 126.5 ($\text{C}^{10/20_3}$), 128.0 (C^{15_3}), 128.2 ($\text{C}^{10/20_4}$), 131.5 (C^{pyrrol}), 131.8 (C^{pyrrol}), 131.9 (C^{pyrrol}), 132.5 (C^{pyrrol}), 134.9 (C^{15_2}), 134.9 ($\text{C}^{10/20_2}$), 135.5 (C^5_2), 119.7 ($\text{C}^{15_{\text{quart.}}}$), 121.6 ($\text{C}^{10/20_{\text{quart.}}}$), 124.2 ($\text{C}^5_{\text{quart.}}$), 130.7 ($\text{C}^{15_{4\text{quart.}}}$), 140.5 ($\text{C}^5_{1\text{quart.}}$), 144.4 ($\text{C}^{10/20_{1\text{quart.}}}$), 148.7 ($\text{C}^{15_{1\text{quart.}}}$), 150.5 ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 150.6 ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 150.9 ($\text{C}^5_{4\text{quart.}}$), 151.0 ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 151.1 ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 167.4 ($\text{C}^{15_{5\text{quart.}}}$).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 425 (21.4), 558 (0.84), 599 (0.46).

Fluoreszenz (THF)

λ_{max} [nm] (rel. int.): 610 (1.00), 658 (0.62)

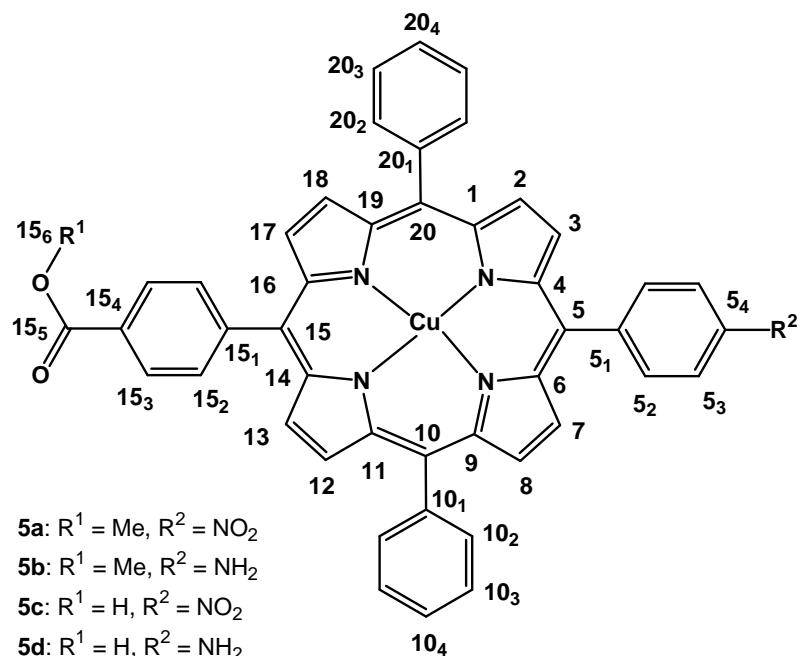
Lebensdauer [ns]: $\tau = 1.16$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.08$

CV (SCE, 200 mV s^{-1} , CH_2Cl_2) [V]:

Ox ₁ :	0.85
Ox ₂ :	–
Red ₁ :	–1.50
Red ₂ :	–

6.2.2.8 Kupfer(II)-porphyrin-Komplexe 5a-5d



Eine Lösung von Kupfer(II)-acetat-Monohydrat (0.15 g, 0.72 mmol) und Porphyrin **3a**, **3b**, **3c** und **3d** (0.14 mmol) in Dichlormethan wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; CH_2Cl_2 / Essigsäureethylester; 1:3).

Spektroskopische Daten von 5a

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	109.1 mg (0.14 mmol), 100 %
Summenformel:	$\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{Cu}$
Molmasse:	779.30 g/mol
Schmelzpunkt:	245°C (395°C Zersetzung)
MS (MALDI):	$m/z = 780, 778 (\text{M}^+, 100)$.
HR-MS (EI):	ber.: 780.1616 [M^+ , ^{65}Cu], 778.1616 [M^+ , ^{63}Cu]. gef.: 780.1545 [M^+ , ^{65}Cu], 778.1494 [M^+ , ^{63}Cu].

Experimenteller Teil

IR (CsI)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 1722$ (C=O, s), 1519 / 1345 (NO₂, s).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10⁴ M⁻¹cm⁻¹]): 415 (28.7), 540 (1.64), 576 (0.18).

ESR

(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz): $g_{\text{iso}} = 2.097$

$A_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 84$ G; $A_{\text{iso}}(\text{N}) = 15.4$ G

ESR

(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz): $g_1 = 2.200$; $g_2 = 2.073$; $g_3 = 2.024$

$A_1(\text{Cu}) = 198$; $A_2(\text{Cu}) = 32$; $A_3(\text{Cu}) = 32$

$A_1(\text{N}) = 16.4$; $A_2(\text{N}) = 16.0$; $A_3(\text{N}) = 16.0$

CV (SCE, 100 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]:

Ox ₁ :	1.02
Ox ₂ :	1.38
Red ₁ :	-1.30
Red ₂ :	-

Spektroskopische Daten von 5b

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	83.9 mg (0.11 mmol), 80 %
Summenformel:	$C_{46}H_{31}N_5O_2Cu$
Molmasse:	749.32 g/mol
Schmelzpunkt:	205°C (340°C Zersetzung)
MS (FAB⁺):	$m/z = 750 (M^+, 100)$.
HR-MS (FAB⁺):	ber.: 750.1873 [M^+ , ^{65}Cu], 748.1873 [M^+ , ^{63}Cu]. gef.: 750.1775 [M^+ , ^{65}Cu], 748.1746 [M^+ , ^{63}Cu].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 3471 / 3382 (NH_2, w), 1720 (C=O, s)$.
UV / Vis (THF)	
λ [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]):	417 (42.9), 542 (2.86), 582 (0.22).
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{iso} = 2.097$ $A_{iso}(Cu) = 84$ G; $A_{iso}(N) = 15.4$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_1 = 2.200; g_2 = 2.073; g_3 = 2.024$ $A_1(Cu) = 198; A_2(Cu) = 32; A_3(Cu) = 32$ $A_1(N) = 16.4; A_2(N) = 16.0; A_3(N) = 16.0$
CV (SCE, 100 $mV s^{-1}$, CH_2Cl_2) [V]:	Ox ₁ : 0.93 Ox ₂ : – Red ₁ : –1.44 Red ₂ : –

Spektroskopische Daten von 5c

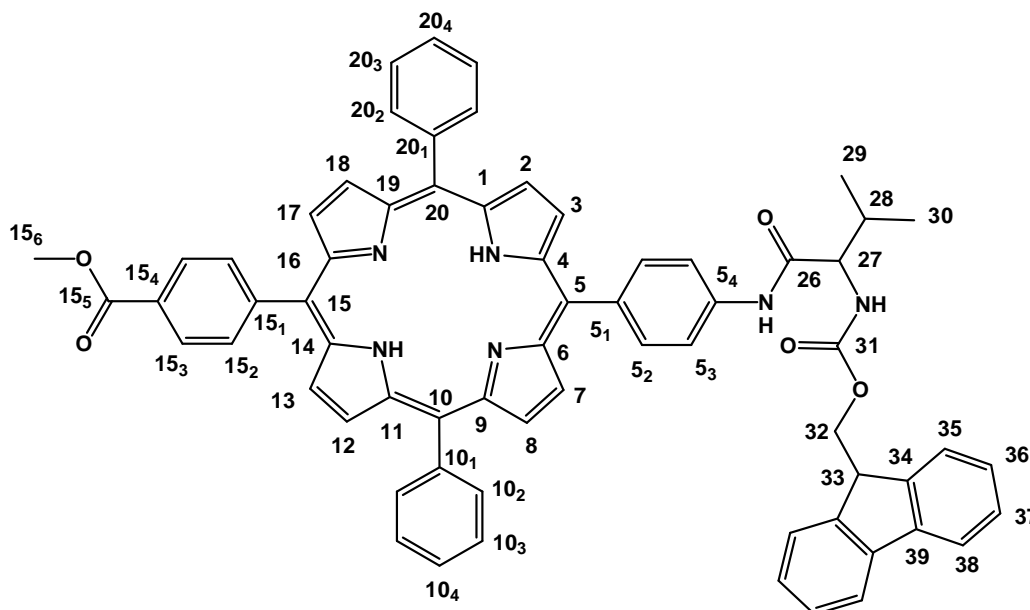
Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	77.1 mg (0.10 mmol), 72 %
Summenformel:	$C_{45}H_{27}N_5O_4Cu$
Molmasse:	765.27 g/mol
Schmelzpunkt:	355°C (390°C Zersetzung)
MS (MALDI):	$m/z = 766, 764 (M^+, 100)$.
HR-MS (FAB⁺):	ber.: 766.1459 [$M^+, {}^{65}Cu$], 764.1459 [$M^+, {}^{63}Cu$]. gef.: 766.1371 [$M^+, {}^{65}Cu$], 764.1365 [$M^+, {}^{63}Cu$].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 1687 (C=O, s), 1520 / 1350 (NO_2, s)$.
UV / Vis (THF)	
λ [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]):	416 (35.0), 540 (5.51), 575 (0.18).
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{iso} = 2.097$ $A_{iso}(Cu) = 84$ G; $A_{iso}(N) = 15.4$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_1 = 2.200; g_2 = 2.073; g_3 = 2.024$ $A_1(Cu) = 198; A_2(Cu) = 32; A_3(Cu) = 32$ $A_1(N) = 16.4; A_2(N) = 16.0; A_3(N) = 16.0$
CV (SCE, 100 mV s^{-1}, CH_2Cl_2) [V]:	Ox ₁ : 1.04 Ox ₂ : 1.36 Red ₁ : -1.38 Red ₂ : -

Spektroskopische Daten von 5d

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	44.3 mg (0.06 mmol), 43 %
Summenformel:	$C_{45}H_{29}N_5O_2Cu$
Molmasse:	735.29 g/mol
Schmelzpunkt:	200°C (380°C Zersetzung)
MS (FAB⁺):	$m/z = 734 (M^+, 100)$.
HR-MS (FAB⁺):	ber.: 736.1717 [M^+ , ^{65}Cu], 734.1717 [M^+ , ^{63}Cu]. gef.: 736.1627 [M^+ , ^{65}Cu], 734.1632 [M^+ , ^{63}Cu].
IR (CsI)[cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = n.s (NH_2, w), 1691 (C=O, s)$.
UV / Vis (THF)	
λ [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]):	415 (28.7), 542 (1.69), 580 (0.22).
ESR	
(THF/295 K, $\nu = 9.28711$ GHz):	$g_{iso} = 2.097$ $A_{iso}(Cu) = 84$ G; $A_{iso}(N) = 15.4$ G
ESR	
(THF/130 K, $\nu = 9.29688$ GHz):	$g_1 = 2.200; g_2 = 2.073; g_3 = 2.024$ $A_1(Cu) = 198; A_2(Cu) = 32; A_3(Cu) = 32$ $A_1(N) = 16.4; A_2(N) = 16.0; A_3(N) = 16.0$
CV (SCE, 100 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]:	Ox ₁ : 0.93 Ox ₂ : – Red ₁ : -1.43 Red ₂ : –

6.2.3 Porphyrin-Ferrocen-Dyaden

6.2.3.1 4-(15-{4-[2-(9H-Fluoren-9-ylmethoxycarbonylamino)-3-methyl-buteryl-amino]-phenyl}-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl)-benzoesäuremethyl ester (6)



Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von Fmoc-Val-OH (24.0 mg, 0.07 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) DMAP (5.00 mg, 0.04 mmol), DCC (18.7 mg, 0.09 mmol) und **3b** (50.0 mg, 0.07 mmol) zugegeben und für drei Tage gerührt. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (1. Kieselgel, Dichlormethan; 2. Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester, 3:1; R_f (CH_2Cl_2) = 0.13)).

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	56.5 mg (0.06 mmol), 80 %
Summenformel:	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_5$
Molmasse:	1009.16 g/mol
Schmelzpunkt:	250 °C (520 °C Zersetzung)
MS (FAB⁺):	$m/z = 1009$ (70, M^+)
HR-MS (FAB⁺):	gef.: 1008.4024 ber.: 1008.3999

Experimenteller Teil

IR (CsD)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3319$ (NH_{pyrrol}, m), 1725 (C=O, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.70$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.7, 3 H, H^{29/30}), 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.7, 3 H, H^{29/30}), 2.24 (m, ³J_{HH} = 6.7, 1 H, H²⁸), 4.03 (s, 3 H, H¹⁵₆), 4.23 (m, 1 H, H²⁷), 4.27 (t, ³J_{HH} = 7.0, 2 H, H³³), 4.43 (d, ³J_{HH} = 7.0, 2 H, H³²), 7.16 (s, 1 H, H^{fmocamid}), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.4, 2 H, H^{36/37}), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.4, 2 H, H^{36/37}), 7.74 (m, 2 H, H^{35/38}), 7.76 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 7.77 (m, 2 H, H^{35/38}), 8.13 (s, 4 H, H⁵_{2/3}), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.30 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H¹⁵₂), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H¹⁵₃), 8.80 (d, ³J_{HH} = 4.1, 6 H, H^{pyrrol}), 8.90 (br, 2 H, H^{pyrrol}), 9.76 (s, 1 H, H^{amid}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 17.6$ (C^{29/30}), 18.4 (C^{29/30}), 31.8 (C²⁸), 48.1 (C²⁷), 52.3 (C¹⁵₆), 62.1 (C³³), 66.7 (C³²), 117.7 (C¹⁵_{quart.}), 118.1 (C⁵₃), 119.4 (C³⁵), 122.4 (C⁵_{quart.}), 124.7 (C³⁸), 126.8 (C^{10/20}₃), 126.8 (C^{10/20}_{quart.}), 127.6 (C^{36/37}), 127.8 (C^{36/37}), 127.9 (C^{10/20}₄), 128.3 (C¹⁵₃), 131.5 (C^{pyrrol}), 131.8 (C^{pyrrol}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 135.3 (C¹⁵₂), 135.3 (C^{10/20}₂), 135.3 (C⁵₂), 136.4 (C¹⁵_{4quart.}), 136.4 (C⁵_{4quart.}), 138.5 (C⁵_{1quart.}), 140.7 (C³⁴), 143.3 (C²⁶), 143.3 (C³¹), 143.7 (C³⁹), 146.3 (C¹⁵_{1quart.}), 149.7 (C^{10/20}_{1quart.}), 165.8 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10^4 M⁻¹cm⁻¹]): 419 (25.0), 514 (1.03), 551 (0.61), 591 (0.33), 646 (0.31).

Fluoreszenz (THF)

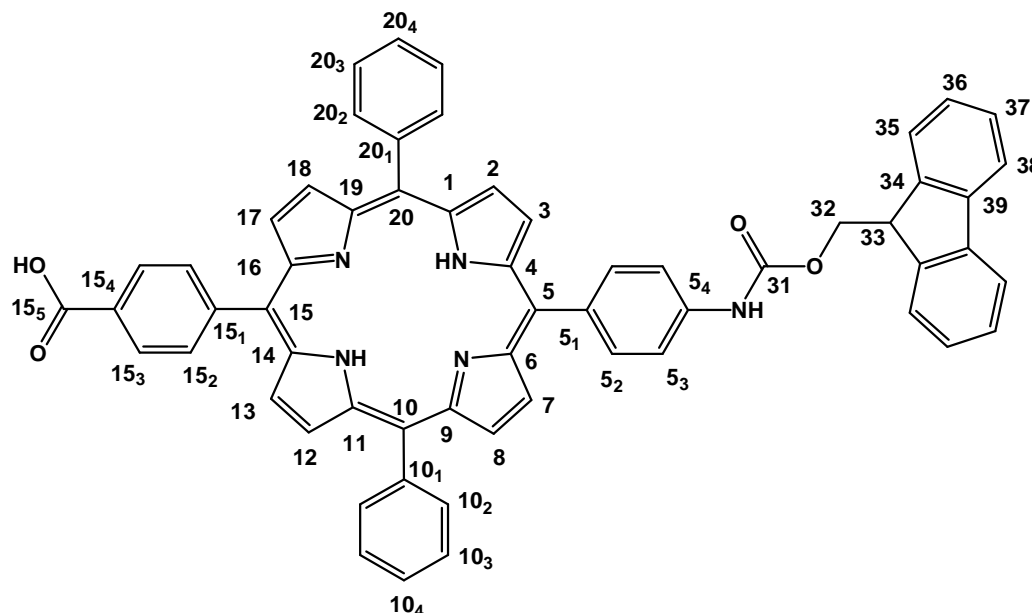
λ_{\max} [nm] (rel. int.): 653 (1.00), 719 (0.38).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 9.2$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.17$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 0.99
Ox₂: 1.33
Red₁: -1.23
Red₂: -1.58

6.2.3.2 4-{15-[4-(9H-Fluoren-9-ylmethoxycarbonylamino)-phenyl]-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl}-benzoesäure (7)



Zu einer Suspension von **3d** (0.60 g, 0.84 mmol) und FmocCl (0.23 g, 0.90 mmol) in Phosphatpuffer (pH = 7.0) (6 mL) werden 3mL DME zugegeben, so dass sich alles löst und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man Dichlormethan (100 mL) zu und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird so lange mit Dichlormethan extrahiert, bis sie farblos ist. Anschließend wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	0.68 g (0.76 mmol), 90%
Summenformel:	C ₆₀ H ₄₁ N ₅ O ₄
Molmasse:	896.00 g/mol
Schmelzpunkt:	140 °C Zersetzung
MS (FAB⁺):	<i>m/z</i> = 896 (100, M ⁺)
HR-MS (FAB⁺):	gef.: 895.3130 ber.: 895.3159

Experimenteller Teil

IR (CsI)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3437$ (NH_{pyrrol}, m), 1710 (C=O, s), 1603 (C=O, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.71$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 4.38 (d, ³J_{HH} = 6.1, 2 H, H³³), 4.68 (d, ³J_{HH} = 6.1, 2 H, H³²), 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{36/37}), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{36/37}), 7.77 (m, 6 H, H^{10/20_{3/4}}), 7.79 (m, 2 H, H^{35/38}), 7.84 (d, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{35/38}), 7.90-7.96 (br, 2 H, H⁵), 8.09 (d, ³J_{HH} = 8.4, 2 H, H^{5₃}), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20₂}), 8.29 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H^{15₂}), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H^{15₃}), 8.80 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.88 (d, ³J_{HH} = 4.4, 2 H, H^{pyrrol}), 9.28 (s, 1 H, H^{amid}), 11.59 (s, 1 H, H^{OH}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 66.5$ (C³²), 116.9 (C^{5₂}), 119.8 (C^{15_{quart.}}), 120.5 (C³⁵), 125.6 (C³⁸), 127.3 (C^{10/20₃}), 127.6 (C³⁷), 128.0 (C³⁶), 128.2 (C^{10/20₄}), 128.6 (C^{15₃}), 128.9 (C^{10/20_{quart.}}), 131.2 (C^{pyrrol}), 134.9 (C^{10/20₂}), 135.0 (C^{15₂}), 135.5 (C^{5₃}), 142.4 (C³⁴), 145.0 (C³⁹), 154.9 (C³¹), n.s. (C^{5_{quart.}}), n.s. (C^{pyrrol_{quart.}}), 131.8 (C^{15_{4quart.}}), 140.2 (C^{5_{1quart.}}), 143.3 (C^{10/20_{1quart.}}), 147.8 (C^{15_{1quart.}}), n.s. (C^{5_{4quart.}}), 167.8 (C^{15_{5quart.}}), n.s. (C³³).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10⁴ M⁻¹cm⁻¹]): 418 (42.6), 513 (1.84), 549 (1.01), 593 (0.59), 648 (0.47).

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 654 (1.00), 720 (0.39).

Lebensdauer [ns]: $\tau = 9.00$ (100%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.17$

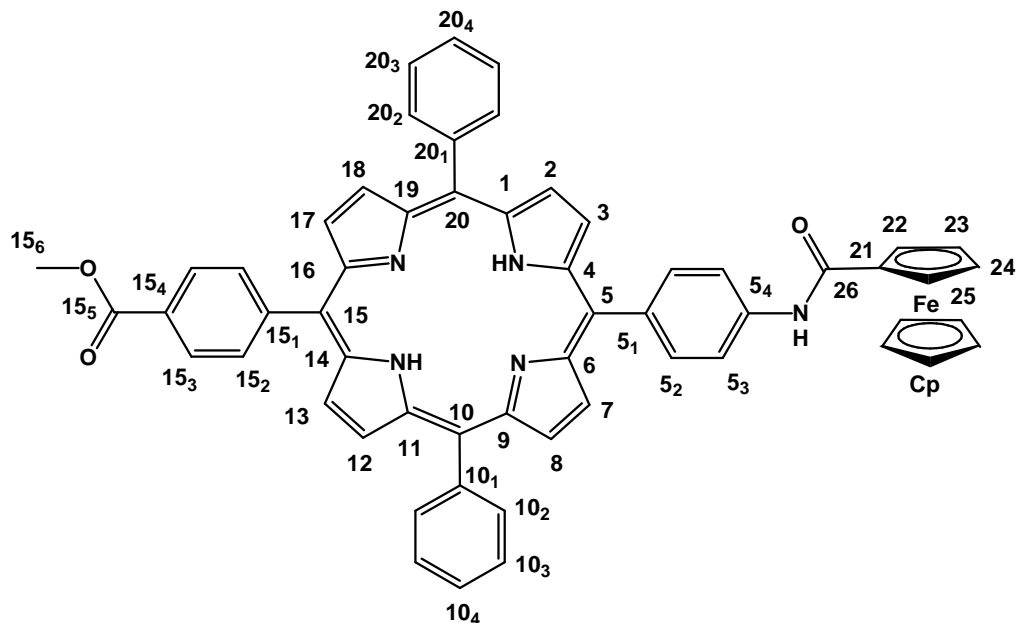
CV (SCE, 100 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox₁: 0.55

Ox₂: 0.98

Red₁: -1.28

Red₂: -1.66

6.2.3.3 4-Ferrocenyl-[5-(4-Acetylamino-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-15-yl]-benzoesäuremethylester 8



Methode a:

Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von Ferrocencarbonsäure (20.0 mg, 0.11 mmol) in trockenem Dichlormethan (50 mL) DMAP (5.00 mg, 0.04 mmol), DCC (18.0 mg, 0.09 mmol) und **3b** (50.0 mg, 0.07 mmol) zugegeben und die Lösung sieben Tage lang bei RT gerührt. Das Produkt wird chromatographisch aufgereinigt (1. Kieselgel, Dichlormethan; 2. Kieselgel, Essigsäureethylester, R_f (CH_2Cl_2) = 0.10).

Aussehen: violetter Feststoff

Ausbeute: 34.6 mg (0.04 mmol), 55%

Methode b:

Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von Ferrocencarbonsäure (70.0 mg, 0.40 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) Oxalylchlorid (0.1 mL) und Pyridin (1 Tropfen) zugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit trockenem Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut im Vakuum getrocknet. Dann werden 20 mL Dichlormethan, **3b** (0.10 g, 0.14 mmol) und Pyridin (0.5 mL) zugegeben und die Lösung wird über Nacht gerührt. Das Produkt wird

Experimenteller Teil

chromatographisch gereinigt (1. Kieselgel, Dichlormethan; 2. Kieselgel, Essigsäureethylester, R_f (CH_2Cl_2) = 0.10).

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	81.9 mg (0.09 mmol), 65 %
Summenformel:	$\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{FeN}_5\text{O}_3$
Molmasse:	899.81 g/mol
Schmelzpunkt:	230°C Zersetzung
MS (FAB⁺):	$m/z = 900$ (35, M^+)

HR-MS (FAB⁺):	gef.: 899.2596
	ber.: 899.2559

IR (CsI)[cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3320$ ($\text{NH}_{\text{pyrrol}}$, m), 1702 ($\text{C}=\text{O}$, m).

¹H-NMR (d_8 -THF, 400 MHz):

$\delta = -2.69$ (s, 2 H, $\text{H}^{\text{pyrrolNH}}$), 4.04 (s, 3 H, H^{15_6}), 4.32 (s, 5 H, H^{Cp}), 4.45 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$, $\text{H}^{23/24}$), 5.05 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$, $\text{H}^{22/25}$), 7.77 (m, 6 H, $\text{H}^{10/20_{3/4}}$), 8.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 2 H, H^{5_2}), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 2 H, H^{5_3}), 8.21 (m, 4 H, $\text{H}^{10/20_2}$), 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2 H, H^{15_2}), 8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2 H, H^{15_3}), 8.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$, 2 H, H^{pyrrol}), 8.83 (m, 4 H, H^{pyrrol}), 8.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$, 2 H, H^{pyrrol}), 9.02 (s, 1 H, H^{amid}).

¹³C-NMR (d_8 -THF, 100 MHz):

$\delta = 52.2$ (C^{15_6}), 69.2 ($\text{C}^{22/25}$), 70.3 (C^{Cp}), 70.9 ($\text{C}^{23/24}$), 118.3 (C^{5_3}), 127.6 ($\text{C}^{10/20_3}$), 128.0 ($\text{C}^{10/20_4}$), 128.5 (C^{15_3}), 131.9 (C^{pyrrol}), 135.0 (C^{15_2}), 135.1 ($\text{C}^{10/20_2}$), 135.3 (C^{5_2}), 119.0 ($\text{C}^{15_{\text{quart.}}}$), 121.1 ($\text{C}^{5_{\text{quart.}}}$), 121.8 ($\text{C}^{10/20_{\text{quart.}}}$), n.s. ($\text{C}^{\text{pyrrol}_{\text{quart.}}}$), 130.5 ($\text{C}^{15_{4\text{quart.}}}$), 140.7 ($\text{C}^{5_{4\text{quart.}}}$), 140.9 ($\text{C}^{5_{1\text{quart.}}}$), 142.8 ($\text{C}^{10/20_{1\text{quart.}}}$), 147.8 ($\text{C}^{15_{1\text{quart.}}}$), 166.9 ($\text{C}^{15_{5\text{quart.}}}$), n.s. (C^{21}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 419 (25.1), 513 (1.14), 550 (0.65), 591 (0.34), 647 (0.28).

Experimenteller Teil

Fluoreszenz (THF)

λ_{max} [nm] (rel. int.): 654 (1.00), 720 (0.36).

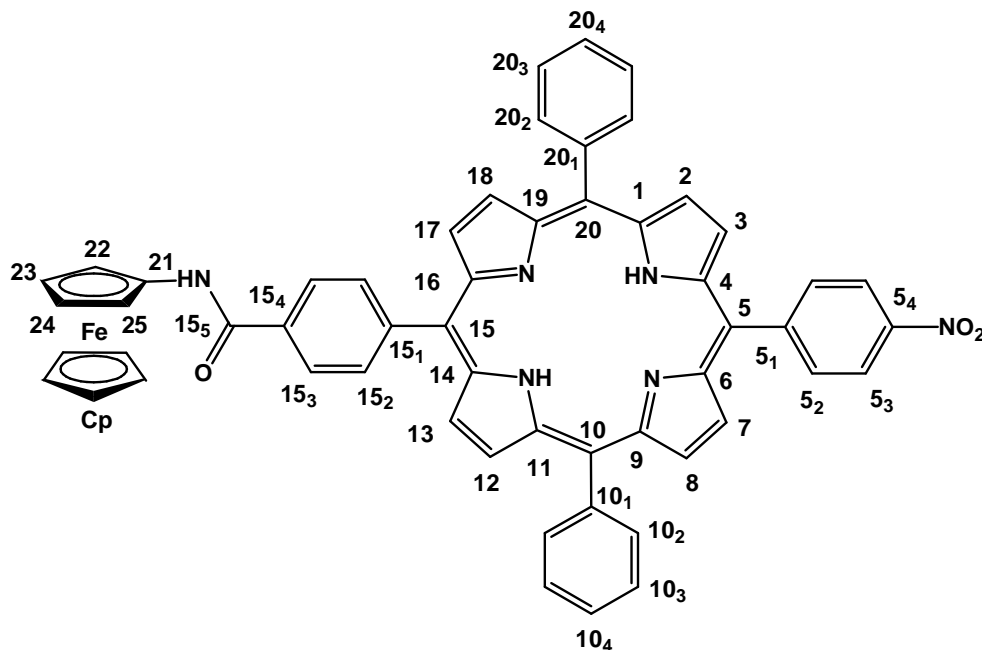
Lebensdauer [ns]: $\tau_1 = 8.99$ (84%), $\tau_2 = 1.82$ (16%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.055$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]:

- O_{XFc}: 0.63
- O_{X1}: 0.97
- O_{X2}: 1.30
- Red₁: -1.25
- Red₂: -1.58

6.2.3.4 4-Ferrocenyl-[15-(4-nitro-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-benzamid 9



Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von **3c** (0.20 g, 0.27 mmol) in trockenem Dichlormethan (50 mL) DCC (0.12 g, 0.58 mmol) und HOBt (0.07 g, 0.52 mmol) gegeben und die Lösung wird über Nacht gerührt. Durch DC-Kontrolle (Kieselgel, Dichlormethan) ist zuerst die Bildung des reaktiven reaktiven Acylisoharnstoffes (R_f (CH_2Cl_2) = 0.37) und dann des Benzotriazol-Aktivesters (R_f (CH_2Cl_2) = 0.30) zu beobachten. Dann gibt man Aminoferrocen (0.14 g, 0.70 mmol) zu und rührt für weitere 24 Stunden. Die Bildung des Produktes ist wiederum durch DC-Kontrolle (Kieselgel, Dichlormethan) beobachtbar. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (1. Kieselgel, Dichlormethan; 2. Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester, 4:1; R_f (CH_2Cl_2) = 0.17).

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	0.19 g (0.22 mmol), 80 %
Summenformel:	$\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{FeN}_6\text{O}_3$
Molmasse:	886.77 g/mol
Schmelzpunkt:	340°C Zersetzung
MS (FAB⁺):	$m/z = 886$ (35, M^+)

Experimenteller Teil

HR-MS (FAB⁺): gef.: 886.2399
ber.: 886.2355

IR (CsI)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3317 (NH_{pyrrol}, m), 1671 (C=O, m), 1522 (NO, s), 1346 (NO, s).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

δ = -2.71 (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 4.06 (s, 2 H, H^{23/24}), 4.24 (s, 5 H, H^{Cp}), 4.95 (s, 2 H, H^{22/25}), 7.78 (m, 6 H, H^{10/20_{3/4}}), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20₂}), 8.31 (s, 4 H, H^{15_{2/3}}), 8.45 (d, ³J_{HH} = 8.5, 2 H, H^{5₂}), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.5, 2 H, H^{5₃}), 8.80 (d, ³J_{HH} = 4.1, 2 H, H^{pyrrol}), 8.86 (br, 6 H, H^{pyrrol}), 9.18 (s, 1 H, H^{amid}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

δ = 62.0 (C^{22/25}), 64.9 (C^{23/24}), 69.6 (C^{Cp}), 97.5 (C²¹), 122.4 (C^{5₃}), 126.1 (C^{15₃}), 127.3 (C^{10/20₃}), 128.0 (C^{10/20₄}), 131.6/131.9 (C^{pyrrol}), 134.9 (C^{10/20₂}), 135.1 (C^{15₂}), 135.6 (C^{5₂}), 118.6 (C^{5_{quart.}}), 121.0 (C^{15_{quart.}}), 129.2 (C^{10/20_{quart.}}), n.s. (C^{pyrrol_{quart.}}), 136.2 (C^{15_{4quart.}}), 142.7 (C^{10/20_{1quart.}}), 145.9 (C^{15_{1quart.}}), 149.2 (C^{5_{4quart.}}), 149.4 (C^{5_{1quart.}}), 166.0 (C^{15_{5quart.}}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10⁴ M⁻¹cm⁻¹]): 418 (52.3), 514 (2.66), 548 (1.31), 590 (0.74), 646 (0.57).

Fluoreszenz (THF)

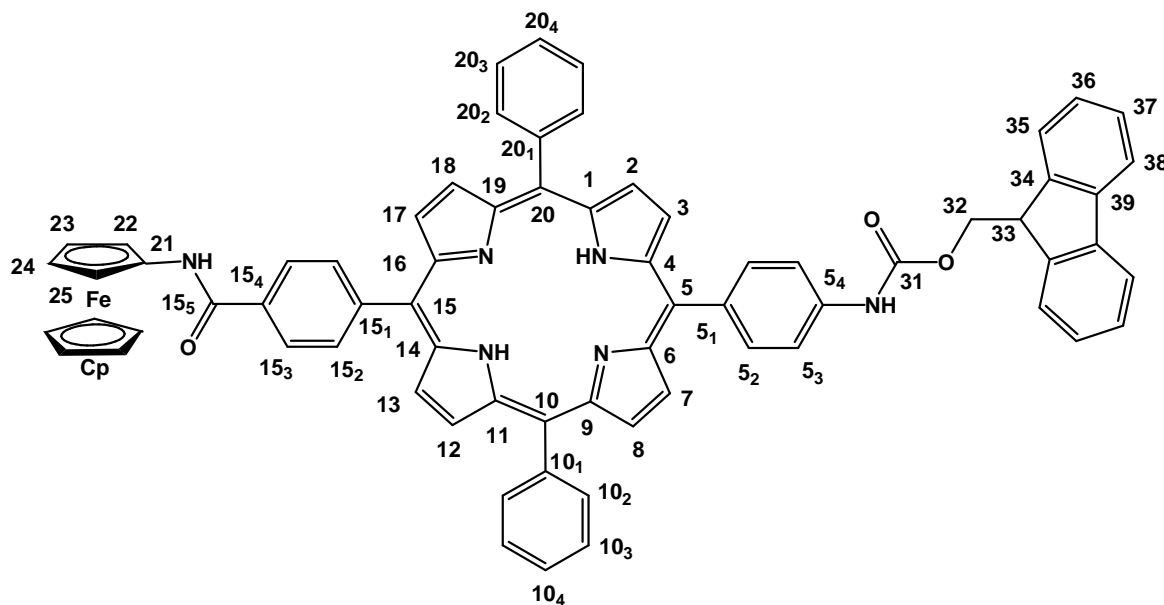
λ_{\max} [nm] (rel. int.): 653 (1.00), 720 (0.40).

Lebensdauer [ns]: τ_1 = 9.8 (95%), τ_2 = 0.2 (5 %)

Quantenausbeute: Φ = 0.006

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: O_{XFc}: 0.34
O_{X1}: 1.07
O_{X2}: –
Red₁: -1.11
Red₂: -1.57

6.2.3.5 {4-Ferrocenyl-[15-(4-Methylcarbamoyl-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-phenyl}-carbamatsäure-9H-fluoren-9-ylmethylester 10



Methode a:

Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von **7** (0.10 g, 0.11 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) DCC (50.0 mg, 0.24 mmol) und HOBT (30.0 mg, 0.22 mmol) gegeben und die Lösung wird über Nacht gerührt. Durch DC-Kontrolle (Kieselgel, Dichlormethan: Essigsäureethylester, 3:1) ist zuerst die Bildung des reaktiven Acylharbstoffes (R_f (CH_2Cl_2) = 0.37) und dann die des Benzotriazol-Aktivesters (R_f (CH_2Cl_2) = 0.30) zu beobachten. Dann gibt man Aminoferrocen (50.0 mg, 0.25 mmol) zu und rührt für weitere 24 Stunden. Die Bildung des Produktes ist wiederum durch DC-Kontrolle (Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester, 3:1) beobachtbar. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester, 3:1; R_f (CH_2Cl_2) = 0.10)).

Aussehen: violetter Feststoff

Ausbeute: 89.0 mg (0.08 mmol), 75%

Experimenteller Teil

Methode b:

Unter Schutzgasatmosphäre werden zu einer Lösung von **7** (0.10 g, 0.11 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) Oxalylchlorid (0.5 mL) und Pyridin (5 Tropfen) gegeben und für 3 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit trockenem Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut im Vakuum getrocknet. Dann werden 20 mL Tetrahydrofuran, Aminoferrrocen (50.0 mg, 0.25 mmol) und Pyridin (0.50 mL) zugegeben und die Lösung wird über Nacht gerührt. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester; 10:1).

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	80.7 mg (0.07 mmol), 68 %
Summenformel:	$C_{70}H_{50}FeN_6O_3$
Molmasse:	1079.03 g/mol
Schmelzpunkt:	160 °C Zersetzung
MS (FAB⁺):	$m/z = 1079$ (100, M ⁺)

HR-MS (FAB⁺):	gef.: 1078.3340
	ber.: 1078.3294

IR (CsI)[cm⁻¹]:	$\tilde{\nu} = 3383 / 3324$ (NH _{pyrrol} , m), 1710 (C=O, s), 1684 (C=O, s).
-----------------------------------	--

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.70$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 4.04 (s, 2 H, H^{23/24}), 4.23 (s, 5 H, H^{Cp}), 4.38 (t, ³J_{HH} = 6.1, 1 H, H³³), 4.66 (d, ³J_{HH} = 6.1, 2 H, H³²), 4.96 (s, 2 H, H^{22/25}), 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{36/37}), 7.41 (t, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{36/37}), 7.78 (m, 6 H, H^{10/20}_{3/4}), 7.79 (m, 2 H, H^{35/38}), 7.84 (d, ³J_{HH} = 7.3, 2 H, H^{35/38}), 7.91-7.97 (br, 2 H, H⁵₂), 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.0, 2 H, H⁵₃), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20}₂), 8.31 (s, 2 H, H¹⁵_{2/3}), 8.83 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.88 (d, ³J_{HH} = 4.3, 2 H, H^{pyrrol}), 9.30 (s, 1 H, H^{amid}), 9.37 (s, 1 H, H^{fimocamid}).

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 47.8$ (C³³), 61.7 (C^{22/25}), 64.5 (C^{23/24}), 66.6 (C³²), 69.6 (C^{Cp}), 97.4 (C²¹), 116.9 (C⁵₂), 120.4 (C³⁵), 125.5 (C³⁸), 126.2 (C¹⁵₃), 127.5 (C^{10/20}₃), 127.6 (C³⁷), 128.0 (C³⁶), 128.3 (C^{10/20}₄), 131.4 (C^{pyrrol}), 135.0 (C^{10/20}₂), 135.0 (C¹⁵₂), 135.4 (C⁵₃), 142.7 (C³⁴), 145.3 (C³⁹), 165.7 (C³¹), 120.2 (C¹⁵_{quart.}), 121.5 (C^{10/20}_{quart.}), 121.7 (C⁵_{quart.}), n.s. (C^{pyrrol}_{quart.}), 136.4 (C¹⁵_{4quart.}), 140.8 (C⁵_{1quart.}), 143.6 (C^{10/20}_{1quart.}), 146.2 (C¹⁵_{1quart.}), n.s. (C⁵_{4quart.}), 165.5 (C¹⁵_{5quart.}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 418 (28.3), 513 (1.23), 549 (0.68), 591 (0.34), 647 (0.28).

Fluoreszenz (THF)

λ_{max} [nm] (rel. int.): 654 (1.00), 720 (0.37).

Lebensdauer [ns]: $\tau_1 = 8.93$ (90%), $\tau_2 = 0.44$ (10%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.031$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]: Ox_{fc}: 0.32

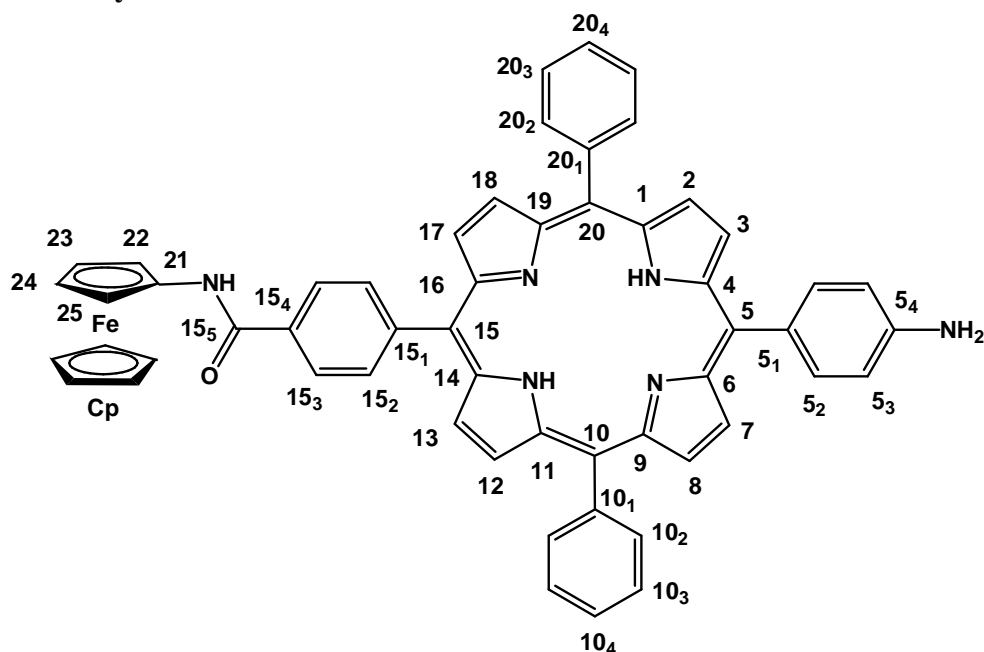
Ox₁: 0.98

Ox₂: –

Red₁: –1.26

Red₂: –1.59

6.2.3.6 4-Ferrocenyl-[15-(4-Amino-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrin-5-yl]-N-methyl-benzamid **11**



10 (0.10 g, 0.09 mmol) wird in einer Lösung aus Dichlormethan und Piperidin (20 %) für 1 h gerührt. Dann gibt man Wasser (100 mL) und Dichormethan (100 mL) zu und extrahiert die wässrige Phase so lange mit Dichlormethan, bis sie farblos ist, und trocknet die organische Phase mit MgSO_4 . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man mit Tetrahydrofuran auf und filtriert die Lösung. Es wird so lange mit Tetrahydrofuran gewaschen, bis der Rückstand farblos ist. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	71.3 mg (0.08 mmol), 90%
Summenformel:	$\text{C}_{55}\text{H}_{40}\text{FeN}_6\text{O}$
Molmasse:	856.79 g/mol
Schmelzpunkt:	270°C Zersetzung
MS (FAB^+):	$m/z = 857$ (100, M^+)
HR-MS (FAB^+):	gef.: 856.2574 ber.: 856.2613

Experimenteller Teil

IR (CsI)[cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3320$ (NH_{pyrrol}, m), 1648 (C=O, m).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz):

$\delta = -2.65$ (s, 2 H, H^{pyrrolNH}), 4.04 (s, 2 H, H^{23/24}), 4.23 (s, 5 H, H^{Cp}), 4.96 (s, 2 H, H^{22/25}), 6.99 (d, ³J_{HH} = 7.7, 2 H, H^{5₃}), 7.77 (m, 6 H, H^{10/20_{3/4}}), .88 (d, ³J_{HH} = 7.7, 2 H, H^{5₂}), 8.20 (m, 4 H, H^{10/20₂}), 8.31 (s, 4 H, H^{15_{2/3}}), 8.81 (m, 6 H, H^{pyrrol}), 8.96 (m, 2 H, H^{pyrrol}), 9.25 (s, 1 H, H^{amid}).

¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz):

$\delta = 61.4$ (C^{22/25}), 64.4 (C^{23/24}), 69.4 (C^{Cp}), 112.8 (C^{5₃}), 125.9 (C^{15₃}), 127.1 (C^{10/20₃}), 128.2 (C^{10/20₄}), 131.3 (C^{pyrrol}), 134.7 (C^{15₂}), 134.8 (C^{10/20₂}), 136.0 (C^{5₂}), n.s. (C²¹), n.s. (C^{15_{quart.}}), n.s. (C^{5_{quart.}}), n.s. (C^{10/20_{quart.}}), n.s. (C^{pyrrol_{quart.}}), n.s. (C^{5_{1quart.}}), n.s. (C^{15_{4quart.}}), n.s. (C^{10/20_{1quart.}}), n.s. (C^{15_{1quart.}}), n.s. (C^{5_{4quart.}}).

UV / Vis (THF)

λ [nm] (ϵ [10⁴ M⁻¹cm⁻¹]): 418 (10.4), 515 (0.77), 554 (0.57), 591 (0.34), 649 (0.28).

Fluoreszenz (THF)

λ_{\max} [nm] (rel. int.): 660 (1.00), 722 (0.34).

Lebensdauer [ns]: $\tau_1 = 9.24$ (94%); $\tau_2 = 3.94$ (6%)

Quantenausbeute: $\Phi = 0.048$

CV (SCE, 200 mV s⁻¹, CH₂Cl₂) [V]:

Ox _{Fc} :	0.37
Ox ₁ :	–
Ox ₂ :	–
Red ₁ :	–1.26
Red ₂ :	–1.56

Experimenteller Teil

Tabelle 6.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6-8** in $\text{d}_8\text{-THF}$ (400 MHz)

	6 (Ar-209)	7 (Ar-236)	8 (Ar-210)
$\text{NH}^{\text{pyrrol}}$	-2.70 (s, 2 H)	-2.71 (s, 2 H)	-2.69 (s, 2 H)
H^{pyrrol}	8.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$, 6 H) 8.90 (br, 2 H)	8.80 (m, 6 H) 8.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$, 2 H)	8.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$, 2 H) 8.83 (m, 4 H) 8.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$, 2 H)
H^{15}_6	4.03 (s, 3 H)		4.04 (s, 3H)
H^5_2	8.13 (s, 4 H)	7.90-7.96 (br, 2 H)	8.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 2 H)
H^5_3		8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, 2 H)	8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, 2 H)
$\text{H}^{10/20}_2$	8.20 (m, 2 H)	8.20 (m, 4 H)	8.21 (m, 4 H)
$\text{H}^{10/20}_{3/4}$	7.76 (m, 6 H)	7.77 (m, 6 H)	7.77 (m, 6 H)
H^{15}_2	8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 2 H)	8.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 2 H)	8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2 H)
H^{15}_3	8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 2 H)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, 2 H)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2H)
H^{amid}	9.76 (s, 1 H)		9.02 (s, 1 H)
$\text{H}^{\text{fmocamid}}$	7.16 (s, 1 H)	9.28 (s, 1 H)	
$\text{H}^{22/25}$			5.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$, 2 H)
$\text{H}^{23/24}$			4.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$, 2 H)
H^{Cp}			4.32 (s, 5 H)
OH		11.59 (s, 1 H)	
H^{27}	4.23 (m, 1 H)		
H^{28}	1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, 3 H)		
$\text{H}^{29/30}$	1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, 3 H)		
H^{32}	4.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, 2 H)	4.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, 2 H)	
H^{33}	4.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, 2 H)	4.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, 1 H)	
$\text{H}^{35/38}$	7.74 (m, 2 H)	7.79 (m, 2 H)	
$\text{H}^{36/37}$	7.77 (m, 2 H)	7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 2H)	
	7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 2 H)	7.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 2 H)	
	7.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 2 H)	7.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 2 H)	

Experimenteller Teil

Tabelle 6.2: ¹H-NMR-Daten von 9-11 in d₈-THF (400 MHz)

	9 (Ar-176)	10 (Ar-237)	11 (Ar-237b)
NH ^{pyrrol}	-2.71 (s, 2 H)	-2.70 (s, 2H)	-2.65 (s, 2 H)
H ^{pyrrol}	8.80 (d, ³ J _{HH} = 4.1, 2 H)	8.83 (m, 6 H)	8.81 (m, 6 H)
	8.86 (m, 6 H)	8.88 (d, ³ J _{HH} = 4.3, 2 H)	8.96 (m, 2 h)
H ⁵ ₂	8.45 (d, ³ J _{HH} = 8.5, 2 H)	7.91-7.97 (br, 2 H)	7.88 (d, ³ J _{HH} = 7.7, 2 H)
H ⁵ ₃	8.66 (d, ³ J _{HH} = 8.5, 2 H)	8.10 (d, ³ J _{HH} = 8.0, 2 H)	6.99 (d, ³ J _{HH} = 7.7, 2 H)
H ^{10/20} ₂	8.20 (m, 4 H)	8.20 (m, 4 H)	8.20 (m, 4 H)
H ^{10/20} _{3/4}	7.78 (m, 6 H)	7.78 (m, 6 H)	7.77 (m, 6 H)
H ¹⁵ _{2/3}	8.31 (s, 4 H)	8.31 (s, 4 H)	8.31 (s, 4H)
H ^{amid}	9.18 (s, 1 H)	9.30 (s, 1 H)	9.25 (s, 1 H)
H ^{fmocamid}		9.37 (s, 1 H)	
H ²¹	n.s.	n.s.	n.s.
H ^{22/25}	4.95 (s, 2H)	4.96 (s, 2 H)	4.96 (m, 2 H)
H ^{23/24}	4.06 (s, 2 H)	4.04 (s, 2 H)	4.04 (m, 2 H)
H ^{Cp}	4.24 (s, 5H)	4.23 (s, 5 H)	4.23 (s, 5 H)
H ³²		4.66 (d, ³ J _{HH} = 6.1, 2 H)	
H ³³		4.38 (t, ³ J _{HH} = 6.1, 1 H)	
H ^{35/38}		7.79 (m, 2 H)	
		7.84 (d, ³ J _{HH} = 7.3, 2 H)	
H ^{36/37}		7.35 (t, ³ J _{HH} = 7.3, 2 H)	
		7.41 (t, ³ J _{HH} = 7.3, 2 H)	

Experimenteller Teil

Tabelle 6.3: ^{13}C -NMR-Daten von **6-8** in d_8 -THF (100 MHz)

	6 (Ar-209)	7 (Ar-236)	8 (Ar-210)
C^{pyrrol}	131.5	131.2	131.9
	131.8		
C_2^5	135.3	116.9	135.3
C_3^5	118.1	135.5	118.3
$\text{C}_{10/20}^2$	135.3	134.9	135.1
$\text{C}_{10/20}^3$	126.8	127.3	127.6
$\text{C}_{10/20}^4$	127.9	128.2	128.0
C_2^{15}	135.3	135.0	135.0
C_3^{15}	128.3	128.6	128.5
C_6^{15}	52.3	–	52.2
quartäre C-Atome			
$\text{C}^{\text{pyrrol}}_{\text{quart}}$	n.s.	n.s.	n.s.
C_1^5	122.4	n.s.	121.1
C_4^5	138.5	140.2	140.9
$\text{C}_{10/20}^1$	136.4	n.s.	140.7
C_1^{15}	126.8	128.9	121.8
C_1^{15}	149.7	143.3	142.8
C_1^{15}	117.7	119.8	119.0
C_1^{15}	146.3	147.8	147.8
C_4^{15}	136.4	131.8	130.5
C_5^{15}	165.8	167.8	166.9
C^{21}	n.s.	n.s.	n.s.
$\text{C}^{22/25}$			69.2
$\text{C}^{23/24}$			70.9
C^{Cp}			70.3
C^{26}	143.3		
C^{27}	48.1		
C^{28}	31.8		
$\text{C}^{29/30}$	17.6		
	18.4		
C^{31}	143.3	154.9	
C^{32}	66.7	66.5	
C^{33}	62.1	n.s.	
C^{34}	140.7	142.4	
C^{35}	119.4	120.5	
C^{36}	127.6	128.0	
C^{37}	127.8	127.6	
C^{38}	124.7	125.6	
C^{39}	143.7	145.0	

Experimenteller Teil

Tabelle 6.4: ^{13}C -NMR-Daten von **9-11** in d_8 -THF (100 MHz)

	9 (Ar-176)	10 (Ar-237)	11 (Ar-237b)
C^{pyrrol}	131.6, 131.9	131.4	131.3
C_2^5	135.6	116.9	136.0
C_3^5	122.4	135.4	112.8
$\text{C}_{10/20}^2$	134.9	135.0	134.8
$\text{C}_{10/20}^3$	127.3	127.5	127.1
$\text{C}_{10/20}^4$	128.0	128.3	128.2
C_2^{15}	135.1	135.0	134.8
C_3^{15}	126.1	126.2	125.9
C_6^{15}	–	–	–
quartäre C-Atome			
$\text{C}^{\text{pyrrol}}_{\text{quart}}$	n.s.	n.s.	n.s.
C_1^5	118.6	121.7	n.s.
C_4^5	149.4	140.8	n.s.
$\text{C}_1^{10/20}$	149.2	n.s.	n.s.
C_1^{15}	129.2	121.5	n.s.
C_1^{15}	142.7	143.6	n.s.
C_4^{15}	121.0	120.2	n.s.
C_5^{15}	145.9	146.2	n.s.
C_5^{15}	136.2	136.4	n.s.
C^{21}	166.0	165.5	
$\text{C}^{22/25}$	97.5	97.4	n.s.
$\text{C}^{23/24}$	62.0	61.7	61.4
C^{Cp}	64.9	64.5	64.4
C^{31}	69.6	69.6	69.4
C^{32}		165.7	
C^{33}		66.6	
C^{34}		47.8	
C^{35}		142.7	
C^{36}		120.4	
C^{37}		128.0	
C^{38}		127.6	
C^{39}		125.5	
		145.3	

7 Anhang

Kristallstrukturdaten

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Nonius Kappa CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Daten wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 200 K gesammelt. Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [$I \geq 2\sigma(I)$]. Die Intensitäten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung (direkte und Patterson-Methode) und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97^[108] und SHELXS-97^[108]. Die Atomfaktoren wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[109] entnommen. Die graphische Bearbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm XMPA.^[110] Abbildungen wurden mit Zuhilfenahme von Winray erstellt. Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und R_w sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{0.5}$$

F_0 = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

F_c = berechneter Betrag der Strukturamplitude

w = Wichtungsfaktor.

Anhang

Verbindung	2a (Ar-146)	2e (Ar-142)
Summenformel	$C_{22}H_{20}CuN_2O_4$	$C_{24}H_{24}CuN_3O_3$
Molmasse [g/mol]	439.94	466.00
Kristalldimensionen [mm]	$0.20 \times 0.10 \times 0.05$	$0.02 \times 0.03 \times 0.01$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	Cc
Gitterkonstanten	$a = 10.144(2) \text{ \AA}$ $b = 23.902(5) \text{ \AA}$ $c = 8.3310(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00(0)^\circ$ $\beta = 105.81(3)^\circ$ $\gamma = 90.00(0)^\circ$	$a = 9.4560(19) \text{ \AA}$ $b = 36.660(7) \text{ \AA}$ $c = 6.8970(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00(0)^\circ$ $\beta = 114.51(3)^\circ$ $\gamma = 90.00(0)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1943.5(7)	2175.5(8)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.504	1.423
Messbereich	$4.2^\circ \geq 2\theta \geq 55^\circ$	$4.4^\circ \geq 2\theta \geq 54.9^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8354	4600
unabhängigen Reflexe	4458	4547
beobachteten Reflexe	3129	3139
($I \geq 2\sigma$)		
Zahl der verfeinerten Parameter	270	294
Maximale Restelektronendichte [10^{-6} e/pm^3]	0.37	1.17
Übereinstimmungsfaktoren	0.041/0.105	0.079/0.239
R_1/R_w		

Anhang

Verbindung	2d (Ar-100)	3a (Ar-92)
Summenformel	$C_{20}H_{17}CuN_3O_4$	$C_{46}H_{31}N_5O_4$
Molmasse [g/mol]	426.91	717.76
Kristalldimensionen [mm]	$0.10 \times 0.10 \times 0.02$	$0.5 \times 0.1 \times 0.03$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 13.917(2) \text{ \AA}$ $b = 8.9550(5) \text{ \AA}$ $c = 14.856(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00(0)^\circ$ $\beta = 93.21(3)^\circ$ $\gamma = 90.00(0)^\circ$	$a = 6.5450(9) \text{ \AA}$ $b = 12.5885(7) \text{ \AA}$ $c = 23.2140(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.636(3)^\circ$ $\beta = 91.808(3)^\circ$ $\gamma = 102.738(3)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1848.5(6)	1849.9(5)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 2$
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.534	1.289
Messbereich	$2.9^\circ \geq 2\theta \geq 55^\circ$	$3.3^\circ \geq 2\theta \geq 55^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6901	44414
unabhängigen Reflexe	4147	8483
beobachteten Reflexe ($I \geq 2\sigma$)	2503	5109
Zahl der verfeinerten Parameter	259	503
Maximale Restelektronendichte [10^{-6} e/pm^3]	0.61	0.39
Übereinstimmungsfaktoren	0.067/0.182	0.054/0.158
R_1/R_w		

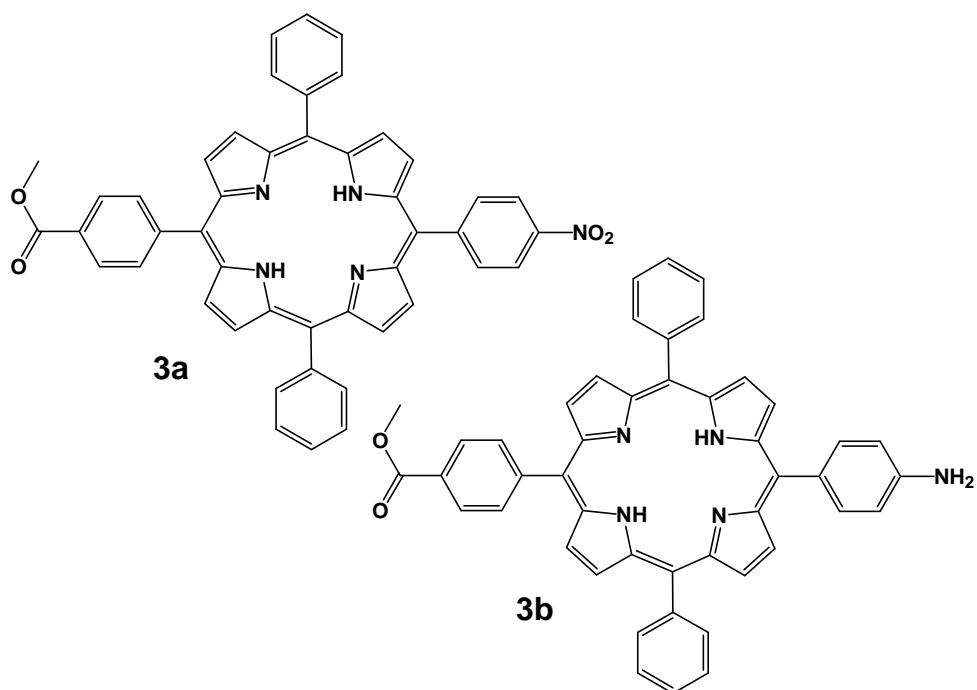
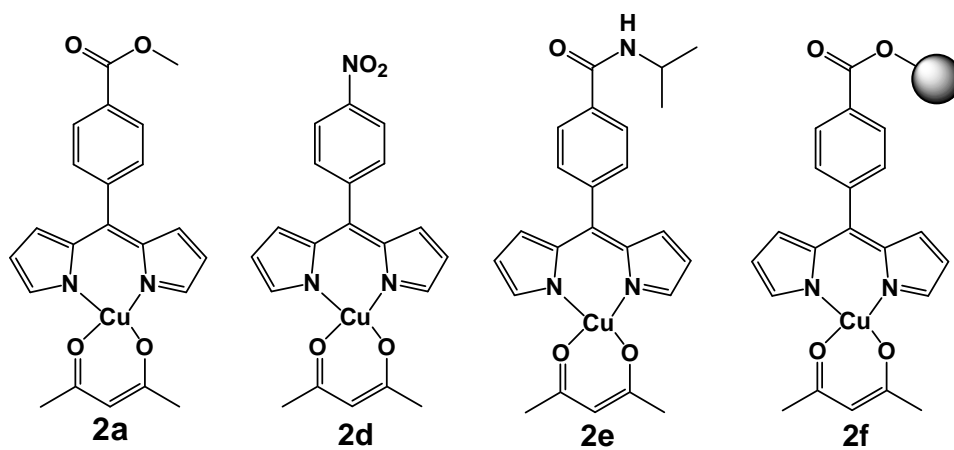
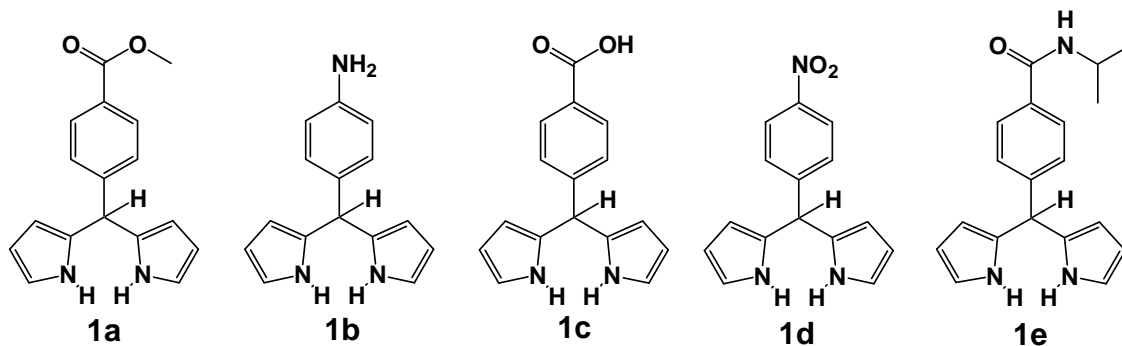
Anhang

Verbindung	4a (Ar-221)	5a (Ar-92Cu)
Summenformel	$C_{52}H_{35}CuN_5O_5$	$C_{47}H_{29}N_5O_4$
Molmasse [g/mol]	883.37	795.29
Kristalldimensionen [mm]	$0.20 \times 0.20 \times 0.05$	$0.15 \times 0.1 \times 0.05$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 23.0928(11) \text{ \AA}$ $b = 31.4296(19) \text{ \AA}$ $c = 12.8840(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00(0)^\circ$ $\beta = 111.443(3)^\circ$ $\gamma = 90.00(0)^\circ$	$a = 10.0786(8) \text{ \AA}$ $b = 12.1933(10) \text{ \AA}$ $c = 16.6574(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 68.8270(10)^\circ$ $\beta = 75.0110(10)^\circ$ $\gamma = 82.700(2)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	8703.9(9)	1842.6(3)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 8$	$Z = 2$
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.348	1.433
Messbereich	$2.6^\circ \geq 2\theta \geq 58^\circ$	$3.6^\circ \geq 2\theta \geq 52^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	216499	7266
unabhängigen Reflexe	11580	7261
beobachteten Reflexe ($I \geq 2\sigma$)	6709	4846
Zahl der verfeinerten Parameter	666	509
Maximale Restelektronendichte [10^{-6} e/pm^3]	0.93	1.39
Übereinstimmungsfaktoren	0.089/0.308	0.064/0.206
R_1/R_w		

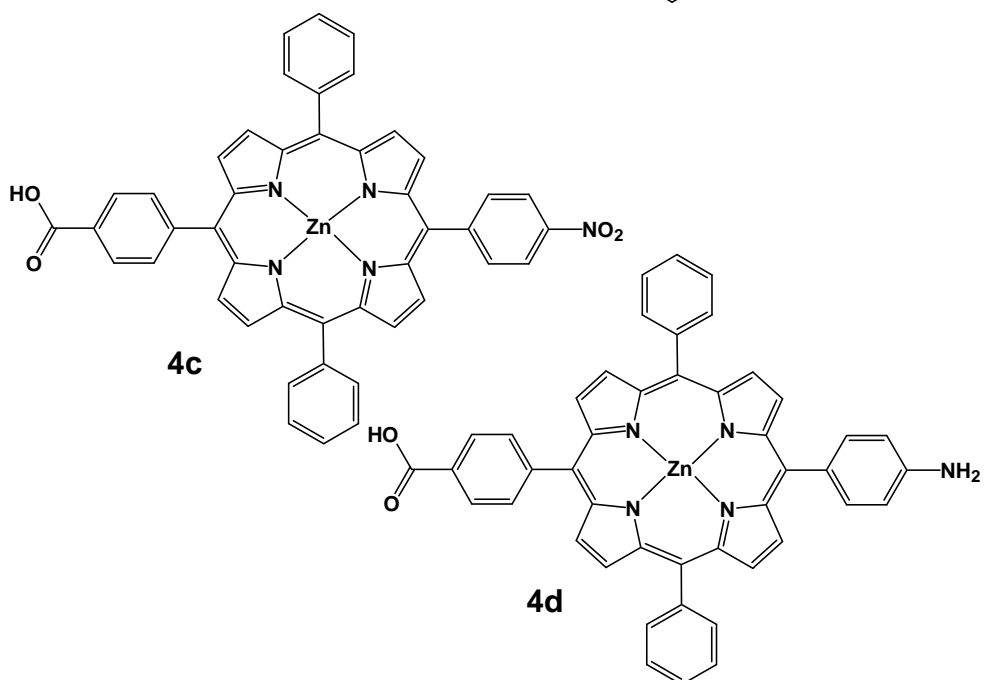
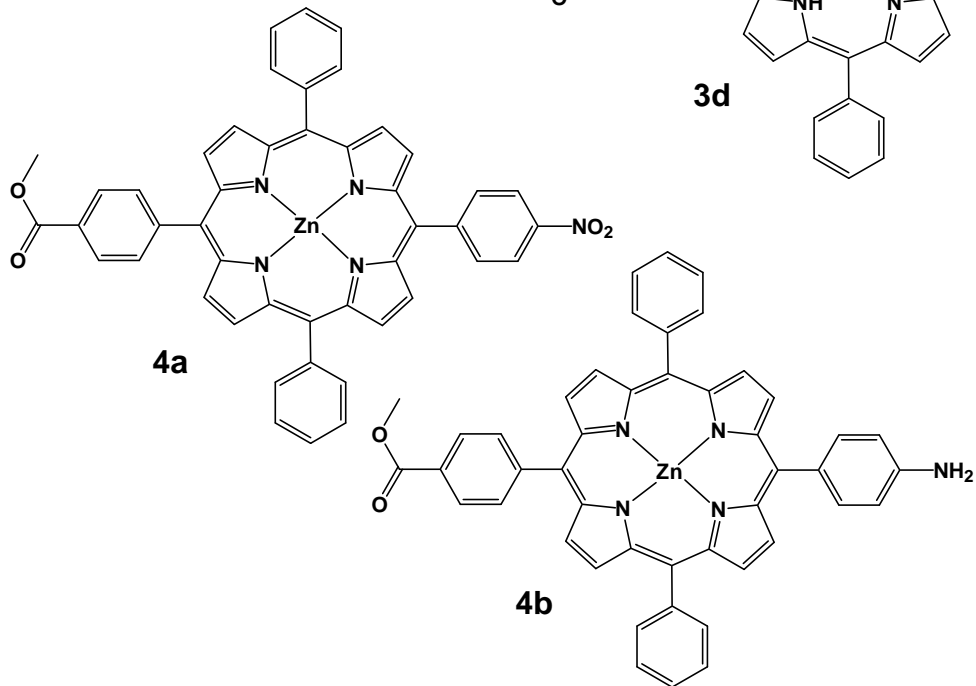
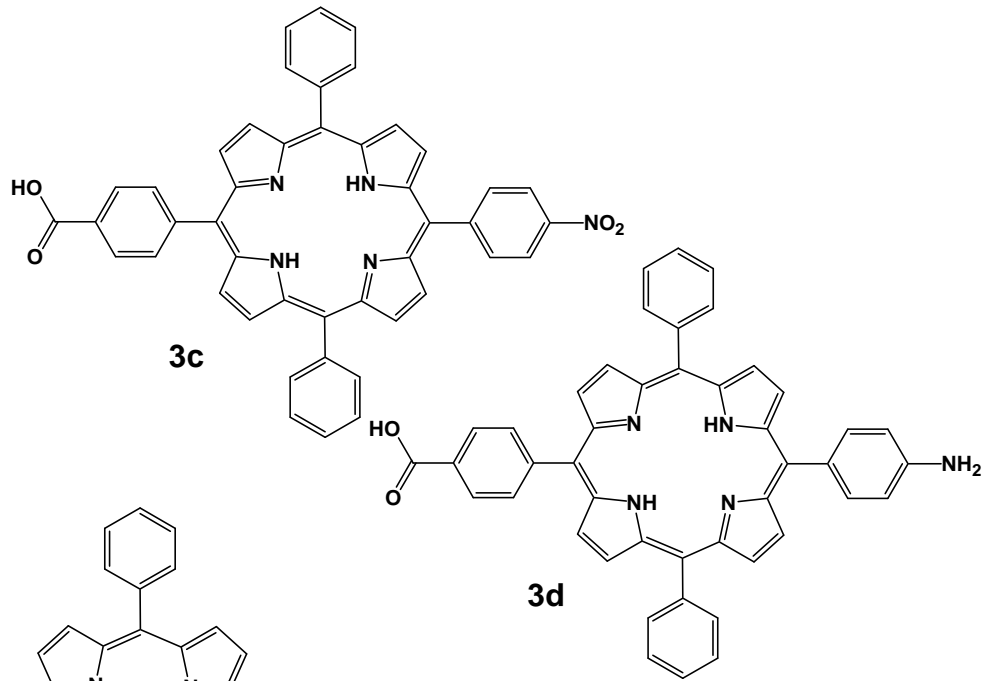
Anhang

Verbindung	7a (Ar-240)
Summenformel	$C_{67}H_{46}C_{12}N_8O_{6.75}$
Molmasse [g/mol]	1142.02
Kristalldimensionen [mm]	$0.15 \times 0.10 \times 0.05$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 1277.4(3) \text{ \AA}$ $b = 1658.4(3) \text{ \AA}$ $c = 1732.4 \text{ \AA}$ $\alpha = 113.94(3)^\circ$ $\beta = 96.93(3)^\circ$ $\gamma = 108.78(3)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	3038.80
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.248
Messbereich	$2.9^\circ \geq 2\theta \geq 52^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	16958
unabhängigen Reflexe	11486
beobachteten Reflexe ($I \geq 2 \sigma$)	6320
Zahl der verfeinerten Parameter	740
Maximale Restelektronendichte [10^{-6} e/pm^3]	1.34
Übereinstimmungsfaktoren R_1/R_w	0.138/0.428

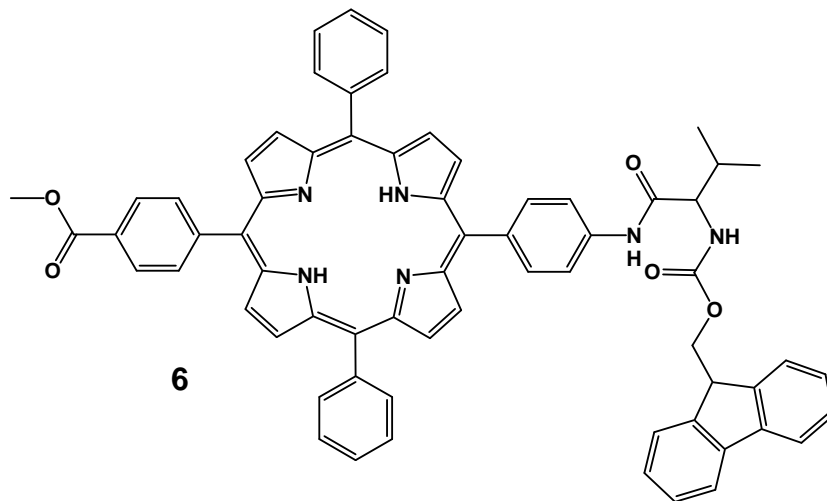
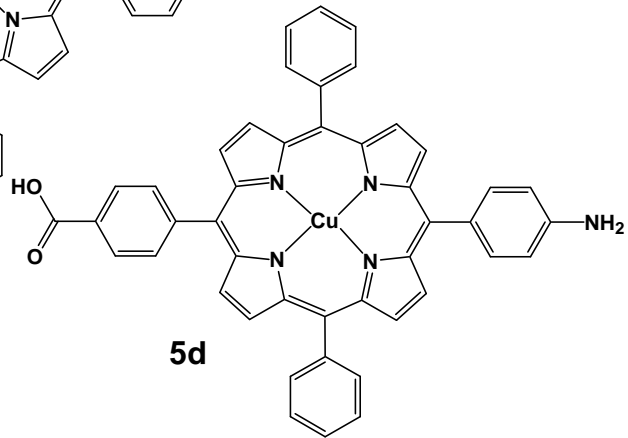
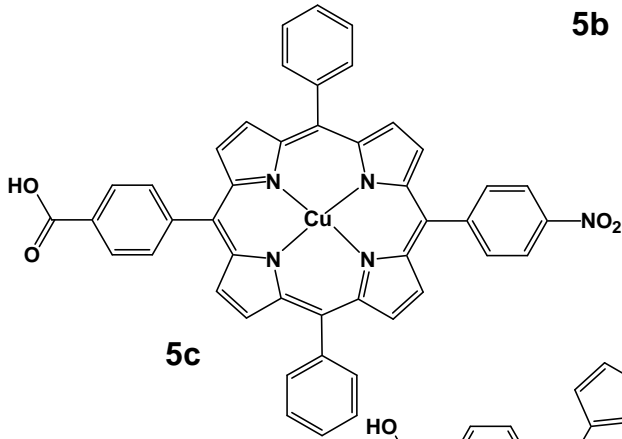
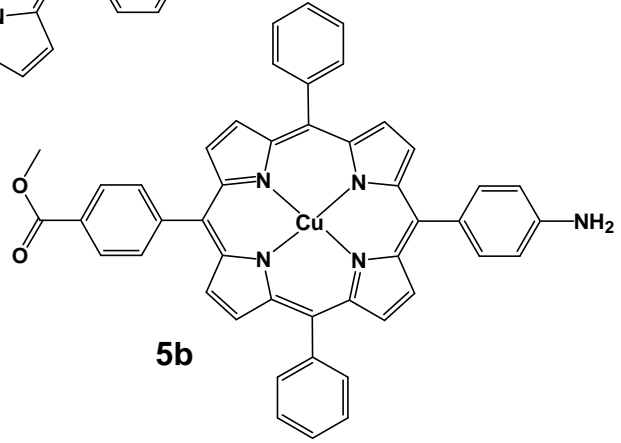
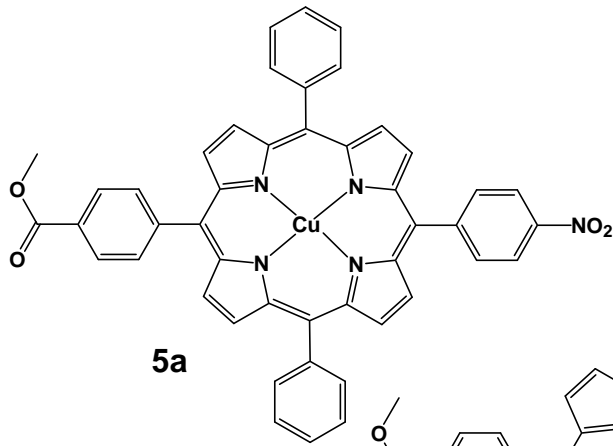
8 Molekülverzeichnis



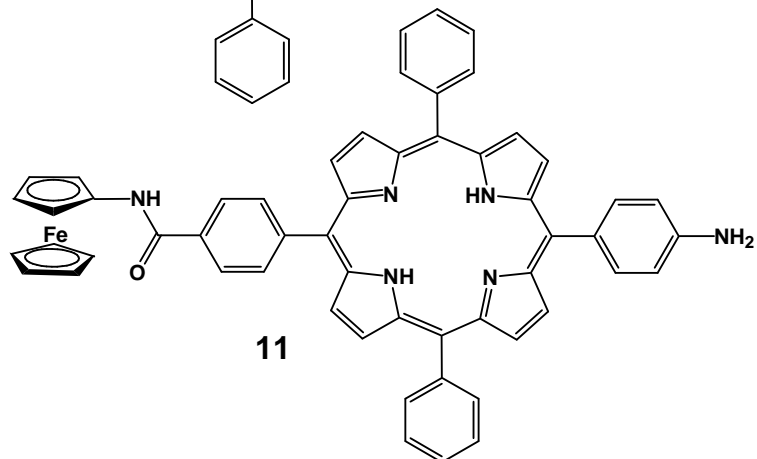
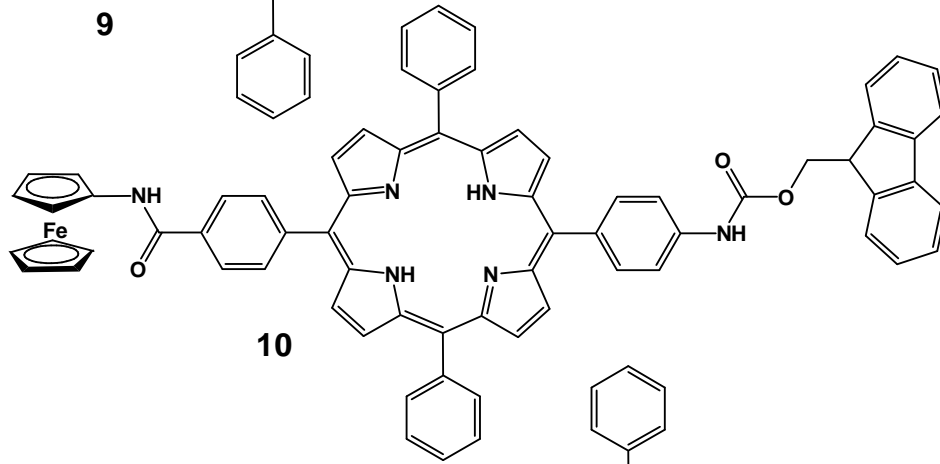
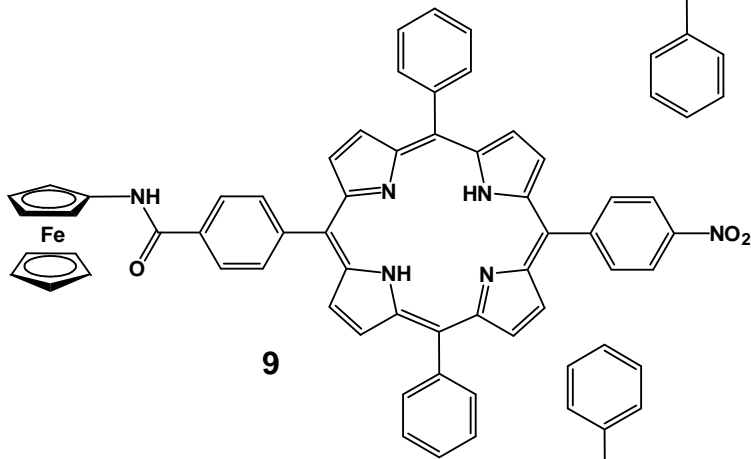
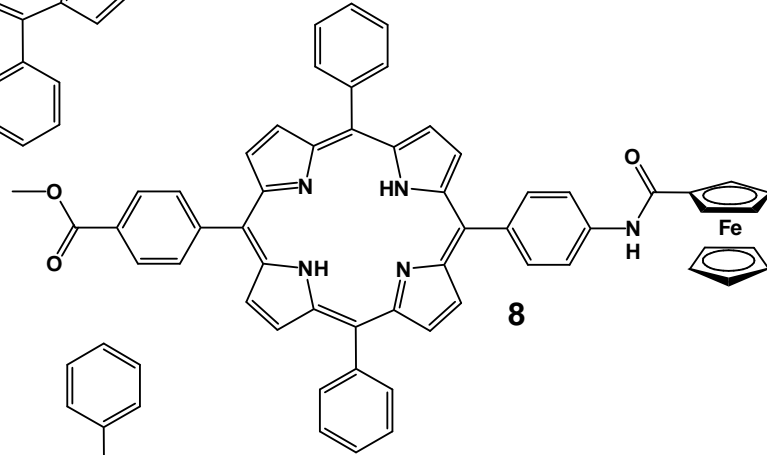
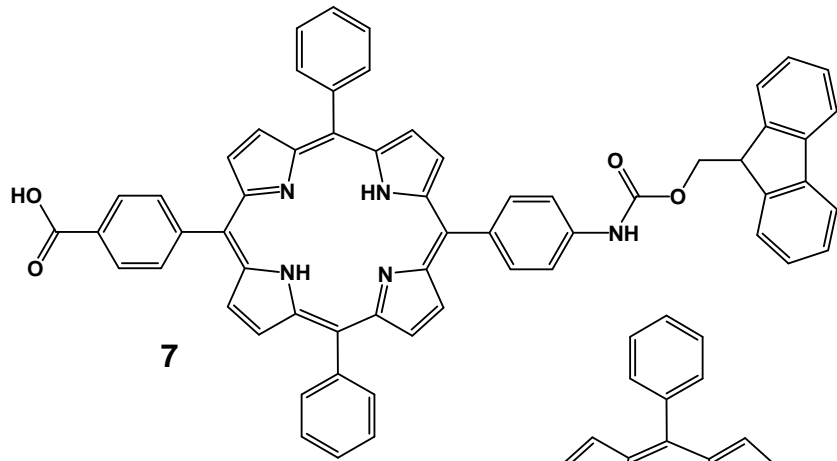
Molekülverzeichnis



Molekülverzeichnis



Molekülverzeichnis



9 Dank

Ich danke

allen Mitgliedern der *AG Heinze*, aber natürlich auch den *Huttners* und *Himmels* für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft, aber auch für all die Abende, die wir gemeinsam verbracht haben,

allen Mitgliedern des *GradKoll 850* – für die vielfältigen, anregenden Diskussionen auch zu späterer Stunde,

Katja Heinze – nicht nur für die Aufnahme in Ihrer Arbeitsgruppe, sondern auch für all die (manchmal undankbaren) Einkristallröntgenstrukturanalysen,

Sven Reinhardt – für seine harte, aber immer herzliche Kritik und die Unterstützung in zahlreichen Lebenssituationen – Du wirst mir fehlen...

Klaus Hempel – für seine erfrischende Art und die (manchmal unsinnigen Kaffeezimmer-) Diskussionen und die Unterstützung am undankbaren CV-Gerät,

Manuela Beckmann für all die beantworteten Fragen und die Unterstützung in allem, was NMR betrifft,

Andreas Fischer – für eine etwas andere Sichtweise auf die Realität,

Carolin Welther – die für mich immer ein offenes Ohr hat und mir immer ein Türchen in die Organik offenhielt,

Bodo Martin – dafür, dass er nie nein sagen kann und nie aufgegeben hat, mir Dinge näher zu bringen, von denen ich gar keine Ahnung habe,

Christoph Busche – für die Einführung in das SQUID und der dazugehörigen Fehlerdiskussion,

Beate Termin – für die Unmengen an (manchmal grauseligen) NMR-Spektren,

Danuta Dethlef – für die geopferte Zeit, meine Verbindungen auch in CV's zu bändigen,

Thomas Jannack für die Aufnahme der Massenspektren und der massenspektroskopischen Abteilung des Organisch Chemischen Institutes,

Karin und *Lizzy* für alles, was mit Organisation zu tun hat,

meinen *Eltern* und meiner *Oma* – dafür dass sie mir all das ermöglicht haben,

Robin Geradt – dafür, dass er mich immer wieder aufbaut hat und nie aufhört, an mich zu glauben..

10 Publikationen

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

“Structural and Photophysical Studies of *trans*-AB₂C-substituted Porphyrin Ligands and their Zinc and Copper Complexes”.

K. Heinze*, A. Reinhart, *Dalton Trans.* **2008**, 469-480.

“Heteroleptic Cu(II) Dipyrriene Complexes Linked via Hydrogen Bonds, Coordinative Bonds and Covalent Bonds: Probing the Coordination Environment by EPR Spectroscopy”.

K. Heinze*, A. Reinhart, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2695-2703.

“A new hydrogen-bonding motif with constituents bearing donor and acceptor sites 7 Å apart”.

K. Heinze*, A. Reinhart, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 758-762.

Vorträge:

„Photoinduzierter Elektronentransfer in Porphyrin-Ferrocen-Dyaden.“

Anja Reinhart

5th German Ferrocene Colloquium **2007**, Kaiserslautern.

Poster:

„Strukturuntersuchungen an immobilisierten Kupfer(II)-Komplexen mittels ESR-Spektroskopie.“

Anja Reinhart, Katja Heinze

Vernetzungstreffen mit dem Graduiertenkolleg 352, **2005**, Berlin.

„Looking into polymers with EPR spectroscopy.”

Anja Reinhart, Katja Heinze

Leopoldina-Tagung “Dendrimers: Platforms for Chemical Functionality”, **2005**, Heidelberg.

Publikationen

11 Literaturverzeichnis

- ¹ <http://www2.vobs.at/bio/botanik/b-photosynthese-1.htm>
- ² a) J. Kurreck, D. Niethammer, H. Kurreck, „Primärprozesse der Photosynthese und ihre Modellierung“ *Chemie in unserer Zeit* **1999**, Bd. 33, 2, 72-83; b) D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1999**, ISBN 3-13-115021-1.
- ³ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner-Verlag, 3. Auflage **2004**, 71-85; J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 2. Auflage **1995**, 1071.
- ⁴ International Union of Pure and Applied Chemistry, International Union of Biochemistry. Joint Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779-832.
- ⁵ M. O. Senge, *The Porphyrin Handbook Ed.* (K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard; Academic Press, New York) **2000**, Vol. 1, 239-347.
- ⁶ L. E. Webb, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (3), 667-669.
- ⁷ J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H. H. Limbach, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2302-2304; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2215-2217.
- ⁸ C. B. Strom, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (5), 1745-1747.
- ⁹ E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, **2001**.
- ¹⁰ D. A. Shultz, H. Lee, R. K. Kumar, K. P. Gwaltney, *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (25), 9124-9136.
- ¹¹ M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-163.
- ¹² P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 386-391
- ¹³ H. Fischer, J. Klarer, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 448, 178-193.
- ¹⁴ a) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010-2011; b) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2912-2915; c) P. Rothemund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267-270.
- ¹⁵ R: E. Falvo, L. M. Mink, D. F. Marsh, *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 237-239.
- ¹⁶ B. J. Littler, M. A. Miller, C-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O`Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391-1396.
- ¹⁷ B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864-2872.

-
- ¹⁸ P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- ¹⁹ a) K. Araki, L. Angnes, C. M. N. Azevedo, H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205-210; b) S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F. P. Mentforts, M. Wedel, *Sensors* **2003**, *3*, 213-222.
- ²⁰ G. Renger, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28* (3), 118-130.
- ²¹ M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1971**, 3681-3690.
- ²² http://www.aesthetic.lumenis.com/pdf/Clearlight_Germany.pdf.
- ²³ a) www.medizin-netz.de/science/pdt.htm; b) A. Hirth, H. Michelsen, D. Wöhrle, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, *33* (2), 84-94; c) V. Chaleix, V. Sol, Yi-Ming Huang, M. Guilloton, R. Granet, J. C. Blais, P. Krausz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1486-1493.
- ²⁴ a) J. Basu, K. K. R. Mukherjee, B. B. Bohwmick, *Solar Energie Materials and Solar Cells* **1995**, *39* (1), 39-47; b) R. C. Cogdell, J. G. Lindsay, *Tibtech* **1998**, *16*, 521-527.
- ²⁵ K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347-414.
- ²⁶ a) K. Araki, L. Angnes, C. M. N. Azevedo, H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205-210; b) S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F. P. Mentforts, M. Wedel, *Sensors* **2003**, *3*, 213-222.
- ²⁷ A. R. Battersby, K. Frobel, *Chemie in unserer Zeit* **1982**, *16* (4), 124-134.
- ²⁸ J. Mattay, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, *36*, 98-106.
- ²⁹ R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266-5273.
- ³⁰ H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5165-5174.
- ³¹ M. Speckbacher, L. Yu, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4322-4337.
- ³² a) K. Severin, R. Bergs and W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722-1743; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 1635-1654; b) R. F. W. Jackson, D. Turner, M. H. Block, *Synlett* **1996**, 862-864; c) H. Brunner, W. Koenig, B. Nuber, *Tetrahedron Asym.* **1993**, *4*, 699-707; d) P. Maes, A. Ricouart, E. Escher, A. Tartar, C. Sergheraert, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2914-2919; e) A. Ricouart, P. Maes, T. Battmann, B. Kerdelhue, A. Tartar, C. Sergheraert, *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1988**, *32*, 56-63; f) W. H. Soine, C. E. Guyer, F. F. Knapp, Jr., *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 803-806; f) E. Cuingnet, M. Dautrevaux, C. Sergheraert, A. Tartar, B. Attali and J. Cros, *Eur. J.*

-
- Med. Chem.* **1982**, *17*, 203-206 ; g) J. C. Brunet, E. Cuingnet, M. Dautrevaux, A. Demarly, H. Gras, P. Marcincal, C. Sergheraert, A. Tartar, J. C. Vanvoorde, M. Vanpoucke, in *Proceedings of the 16th European Peptide Symposium*, (Ed.: K. Brunfeldt), Kopenhagen, **1981**, 603-607 ; h) R. Epton, G. Marr, G. A. Willmore, D. Hudson, P. H. Snell, C. R. Snell, *Int. J. Biol. Macromol.* **1981**, *3*, 395-396; i) J. C. Brunet, E. Cuingnet, H. Gras, P. Marcincal, A. Mocz, C. Sergheraert, A. Tartar, J. *Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 73-77 ; j) E. Cuingnet, C. Sergheraert, A. Tartar, M. Dautrevaux, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 325-329; k) J. Pospisek, S. Toma, I. Fric, K. Blaha, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 435-441; l) K. Schloegel, *Monatsh. Chem.* **1957**, *88*, 601-621; m) T. Okamura, K. Sakauye, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6731-6736.
- ³³ a) L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat. Chem. Acta* **2002**, *75*, 199-210; b) K. Heinze, M. Schlenker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2974-2988.
- ³⁴ a) K. Heinze, K. Hempel, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2040-2050; b) K. Heinze, U. Wild, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 617-623; c) K. Heinze, D. Siebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, angenommen.
- ³⁵ a) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Soc.* **2000**, *122*, 6535-6551; b) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yutaka, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Soc.* **2001**, *123*, 6617-6628.
- ³⁶ W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler *Biophysik*, zweite Auflage Birkhäuser, **1982**, 535, ISBN 0387113355.
- ³⁷ A. Reinhart, *Wege zur Porphyrinsynthese an der Festphase*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2004**.
- ³⁸ V. Bennis, J. F. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 130-132.
- ³⁹ G. K. Parta, Y. Diskin-Posner, I. Goldberg, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, o530.
- ⁴⁰ J. F. Gallagher, E. Moriarty, *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 1079-1082.
- ⁴¹ T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- ⁴² J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689-1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555-1573.
- ⁴³ F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *New J. Chem.* **1999**, 25-34.

-
- ⁴⁴ S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- ⁴⁵ B. Moulton, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658.
- ⁴⁶ D. E. De Vos, I. F. J. Vanelecon, P. A. Jacobs, *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling*, Eds.; Wiley-VCH; Weinheim, Deutschland, **2000**.
- ⁴⁷ C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164-191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156-181.
- ⁴⁸ S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242-1249.
- ⁴⁹ S. R. Halper, S. M. Cohen, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 2439-2442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2385-2388.
- ⁵⁰ S. R. Halper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4139-4141.
- ⁵¹ L. Do, S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2004**, 2662-2663.
- ⁵² F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091-2157.
- ⁵³ K. Heinze, U. Winterhalter, T. Jannack, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 4203-4210.
- ⁵⁴ B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 621-630.
- ⁵⁵ P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 417-424.
- ⁵⁶ L. T. Scott, J. Rebek, L. Ovsyanko, C. L. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 625-626.
- ⁵⁷ S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 4661-4669.
- ⁵⁸ A. R. Vaino, D. B. Goodin, K. D. Janda, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 330-336.
- ⁵⁹ S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5275-5276.
- ⁶⁰ Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1728-1734.
- ⁶¹ J. Shao, E. Steene, B. M. Hoffman, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1609-1615.
- ⁶² K. Heinze, J. B. Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507.
- ⁶³ K. Heinze, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932.
- ⁶⁴ R. Santini, M. C. Griffith, M. Qi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8951-8954.
- ⁶⁵ V. Barone, In *Recent Advances in Density Functional Methods*, D. P. Chong, Ed., World Scientific Singapore: Singapore, **1995**, Part 1.
- ⁶⁶ A. Perrier, D. Gourier, L. Joubert, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1337-1343.
- ⁶⁷ R. K. Szilagyi, M. Metz, E. I. Solomon, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2994-3007.

-
- ⁶⁸ D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Chem. Commun.* **2006**, 1169-1178.
- ⁶⁹ F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 327-336.
- ⁷⁰ D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57-69.
- ⁷¹ A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2751-2796.
- ⁷² S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469-475.
- ⁷³ D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205.
- ⁷⁴ D. T. Gryko, M. Tasior, B. Koszarna, *J. Porph. Phthal.* **2003**, *7*, 239-248.
- ⁷⁵ S. J. Silvers, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 3331-3337.
- ⁷⁶ J. A. Shelnut, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31-41.
- ⁷⁷ W. Jentzen, X.-Z. Song, J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1684-1699.
- ⁷⁸ <http://jasheln.unm.edu/jasheln/>.
- ⁷⁹ E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342-2347.
- ⁸⁰ J. Shao, E. Steene, B. M. Hoffman, A. Gosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1609-1615.
- ⁸¹ A. Wolberg, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982-2991.
- ⁸² K. L. Cunningham, K. M. McNett, R. A. Pierce, K. A. Davis, H. H. Harris, D. M. Falck, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 608-613.
- ⁸³ P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 386-391.
- ⁸⁴ www.biologie.uni-erlangen.de/botanik1/html/photobiologie/kapitel_2.html
- ⁸⁵ A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, A. Romeo, L. Monsù Scolaro, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11468-11482.
- ⁸⁶ M. Speckbacher, L. Yu, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4322-4337.
- ⁸⁷ A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009-1017.
- ⁸⁸ C.-Y. Lin, Y.-C. Hung, C.-M. Liu, C.-F. Lo, Y.-C. Lin, C.-L. Lin, *Dalton Trans.* **2005**, 396-401.
- ⁸⁹ a) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111-1121; b) C. Kirmaier, D. Holton, Ed. J. Deisenhofer, J.R. Norris, *The Photosynthetic Reaction Center vol. II*, Academic Press, San Diego **1993**.

-
- ⁹⁰ a) P. D. Beer, S. S. Kurek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, C6-C8, 366; b) G. B. Maiya, J.-M. Barbe, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2524-2527; c) E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3718-3720; d) R. G. Wollmann, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3079-3089.
- ⁹¹ R. Giasson, E. J. Lee, X. Zhao, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2596-2601.
- ⁹² N. B. Thornton, H. Wojtowicz, T. Netzel, D. W. Dixon, *J. Phys. Chem B* **1998**, 102, 2101-2110.
- ⁹³ Manuela Beckmann, *Ferrocenamide – Synthese, Strukturen und Reaktionen*, Dissertation, Universität Heidelberg, **2005**.
- ⁹⁴ F. Z. Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Supports, Linkers, Reactions, Wiley-VCH Weinheim, **2000**.
- ⁹⁵ a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978; b) R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 74, 7-15.
- ⁹⁶ H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929-947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 849-866.
- ⁹⁷ D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259-271.
- ⁹⁸ <http://msg.ku.edu/~msg/MGM/links/ffield.html>.
- ⁹⁹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03 Inc., Revision B.03, Pittsburgh PA, **2003**.
- ¹⁰⁰ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

-
- ¹⁰¹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789.
- ¹⁰² T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press (New York, USA), **1976**, 1-28.
- ¹⁰³ P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- ¹⁰⁴ P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- ¹⁰⁵ W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- ¹⁰⁶ J. P. Colman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, S. E. Hayes, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 2761-2765.
- ¹⁰⁷ M. Munzarová, M. J. Kaupp, *Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 9966-9983.
- ¹⁰⁸ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm for Cristall Structure Solution* **1997**, Universität Göttingen, Deutschland, <http://www.shelx.uni-ac.gwdg.de/shelx/index.html>.
- ¹⁰⁹ *International Tables for X-ray Crystallography* **1974**, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, U. K.
- ¹¹⁰ L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA* **1998**, University of Heidelberg, Germany, <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~ill/laszlo/xpm.html>.