

Aus dem Institut für Chemie
der Universität zu Lübeck
Direktor: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Peters

**Synthese, spektroskopische und elektrochemische
Untersuchung von alkylsubstituierten Porphyrinen**

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Universität zu Lübeck
-Aus der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät-

vorgelegt von
Christof Engelhard
aus Stade

Lübeck 2003

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Hermann K. Hombrecher
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Stefan Anemüller
Tag der mündlichen Prüfung: 10.02.2004
Zum Druck genehmigt: Lübeck, den 10.02.2004

gez.: Prof. Dr. math. Rüdiger K. Reischuk
Dekan der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Lübeck

Für Sonja

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Eigenschaften von Porphyrinen	1
1.2.	Porphyrene in photosynthetischen Reaktionszentren	2
1.3.	Modellsysteme für photosynthetische Reaktionszentren.....	5
1.4.	Nichtplanare Porphyrine als Modellsysteme für photosynthetische Reaktionszentren	8
2.	Aufgabenstellung.....	14
3.	Darstellung alkylsubstituierter Porphyrine.....	16
3.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	17
3.1.1.	Synthese der Pyrrole	18
3.1.2.	Synthese der Dipyrromethane	19
3.1.3.	Abspaltung der Schutzgruppe	21
3.1.4.	Darstellung der Iminiumsalze	23
3.2.	Darstellung der alkylsubstituierten Porphyrine	23
3.2.1.	Syntheseplanung und Vorversuche	23
3.2.2.	Wahl des Säurekatalysators	27
3.2.3.	Wahl des Oxidationsmittels	28
3.2.4.	Wahl der übrigen Reaktionsbedingungen	29
3.2.5.	Porphyrinsynthesen	30
3.3.	NMR-Spektroskopie an alkylsubstituierten Porphyrinen	32
3.3.1.	Konstitutionsisomere nonaalkylsubstituierte Porphyrine	32
3.3.2.	Verschiebung der Signale der NH-Protonen.....	38
4.	Spektroskopische Untersuchungen.....	42
4.1.	Absorptionsspektroskopie	42
4.1.1.	Lage der Absorptionsbanden	45
4.1.2.	Aufspaltung der Q-Banden	49
4.1.3.	Absorptionskoeffizienten	50
4.2.	Fluoreszenzspektroskopie	52
4.2.1.	Lage der Fluoreszenzbanden.....	53
4.2.2.	Relative Intensitäten der Fluoreszenzbanden.....	57
4.2.3.	Aufspaltung der Fluoreszenzbanden.....	59
4.2.4.	Stokessche Verschiebung.....	60
4.3.	Lebenszeiten angeregter Zustände	62
4.4.	Interpretation der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	68
5.	Elektrochemische Untersuchungen	72
5.1.	Messverfahren und untersuchte Substanzen	72
5.1.1.	Cyclovoltammetrie	73
5.1.2.	Chronoamperometrie	76
5.1.3.	Pulsvoltammetrie.....	77
5.1.4.	Untersuchte Substanzen	78

Inhaltsverzeichnis

5.2.	Oxidations- und Reduktionspotentiale.....	80
5.2.1.	Oxidationspotentiale	80
5.2.2.	Reduktionspotentiale.....	90
5.2.3.	HOMO-LUMO-Differenzen.....	98
5.3.	Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan.....	101
5.4.	Kinetik des heterogenen Elektronentransfers	107
5.5.	Interpretation der Ergebnisse elektrochemischer Messungen.....	117
6.	Tetraphenylporphyrin mit β-Thiosubstituenten.....	120
7.	Zusammenfassung.....	123
8.	Experimenteller Teil	127
8.1.	Abkürzungen	127
8.2.	Symbole.....	128
8.2.1.	Lateinische Symbole	128
8.2.2.	Griechische Symbole	129
8.3.	Geräte	129
8.4.	Elektrochemische Untersuchungen.....	131
8.5.	Synthesen	133
8.5.1.	Darstellung der Pyrrole	133
8.5.2.	Darstellung der Dipyrromethane.....	137
8.5.3.	Darstellung anderer Ausgangssubstanzen.....	158
8.5.4.	Darstellung der Porphyrine	159
9.	Literaturverzeichnis.....	172

1. Einleitung

1.1. Eigenschaften von Porphyrinen

Seit geraumer Zeit ist bekannt, dass Porphyrine und ihre Derivate eine wichtige Rolle in der belebten Natur spielen¹⁾. Sie werden in tierischen Organismen, z. B. im Hämoglobin und Myoglobin, gefunden, wo sie eine entscheidende Rolle bei der Sauerstoffversorgung des Organismus spielen. Aber auch als prosthetische Gruppe von Enzymen, wie Katalasen und Peroxidasen, sind sie an Redoxreaktionen beteiligt. In Pflanzen und Bakterien spielen reduzierte Porphyrine, die Chlorine und Bacteriochlorine, als Bestandteile von Chlorophyllen und Cytochromen eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung von Lichtenergie in chemische Energie im Rahmen der Photosynthese²⁾.

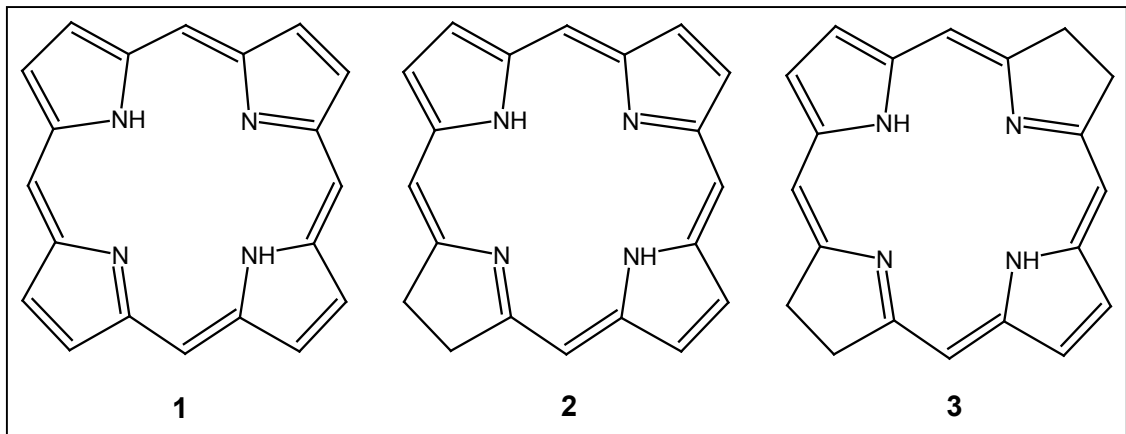
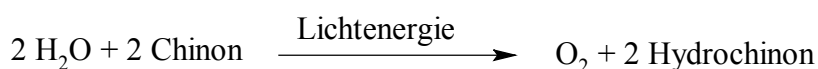


Abb. 1: Grundgerüst der wichtigsten natürlich vorkommenden Tetrapyrrole: Porphyrine 1, Chlorine 2, Bacteriochlorine 3

Pflanzen und Bakterien, die sich der Photosynthese bedienen, verfügen über Membranproteine, mit deren Hilfe sie Sonnenlicht nutzen, um aus anorganischen Grundstoffen organische Stoffe zu synthetisieren³⁾. Hier sind auch die photosynthetischen Reaktionszentren lokalisiert. Sie sind in der Lage, mit Hilfe von Sonnenlicht Ladungen zu trennen und einen Protonengradienten quer zur Membran zu erzeugen. Pflanzen und Cyanobakterien sind im Gegensatz zu einfachen phototrophen Bakterien in der Lage, Wasser zu oxidieren, wobei Sauerstoff frei wird⁴⁾.



In den photosynthetischen Reaktionszentren dieser Proteine werden mit Hilfe von Lichtenergie Ladungen getrennt. Die getrennten Ladungen werden anschließend abgeleitet und auf Chinone übertragen. Dann können sie an andere Stellen

transportiert werden, wo sie chemisch genutzt werden. An der Ladungstrennung und am Ladungstransfer sind Porphyrinderivate an entscheidenden Stellen beteiligt.

1.2. Porphyrine in photosynthetischen Reaktionszentren

Lange war die Funktionsweise der Photosynthese ein großes Rätsel der Natur. Erst nachdem 1968 Reed und Clayton die ersten photosynthetischen Reaktionszentren isoliert hatten⁵⁾, ist man der Lösung dieses Rätsels mit großen Schritten näher gekommen. In den 80er Jahren gelang es schließlich, das photosynthetische Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis* zu kristallisieren⁶⁾ und seine Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären⁷⁻¹⁴⁾. Für diese Arbeit sind R. Huber, J. Deisenhofer und H. Michel 1989 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden. Einen guten Überblick geben die Nobel-Vorträge^{15,16)}. Wenig später gelang auch die Aufklärung der Struktur des photosynthetischen Reaktionszentrums des Purpurbakteriums *Rhodobacter sphaeroides* (früher: *Rhodospseudomonas sphaeroides*¹⁷⁾)¹⁸⁻²¹⁾.

In Pflanzen, Algen und Cyanobakterien findet der Vorgang der Ladungstrennung im Photosystem II (PS II) statt. Es handelt sich um einen Enzymkomplex aus mindestens 17 Proteineinheiten²²⁾ und mit einer relativen Molekülmasse von über 600 K²³⁾. Trotz der Größe und Komplexität des PS II sind in neuester Zeit erhebliche Fortschritte bei der Aufklärung seiner Struktur gemacht worden. So wurde im Jahr 2000 die Struktur von aktivem PS II der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* und des thermophilen Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* durch elektronenmikroskopische Untersuchungen mit einer Auflösung von 30 Å aufgeklärt²⁴⁾. Bereits 1998 war über die Struktur eines inaktiven Fragmentes aus einem pflanzlichen PS II, die mit einer Auflösung von 8 Å durch Elektronenkristallographie ermittelt worden war, berichtet worden²⁵⁾. Im Februar 2001 veröffentlichte eine Berliner Arbeitsgruppe die Struktur eines aktiven und zur Oxidation von Wasser fähigen PS II aus dem Cyanobakterium *Synechococcus elongatus*²⁶⁾. Die Struktur war durch Röntgenstrukturanalyse mit einer Auflösung von 3,8 Å ermittelt worden. Bei dieser Auflösung ist die Lage und Orientierung von Molekülen und Atomgruppen erkennbar, nicht jedoch die Lage einzelner Atome.

Aus dem Vergleich der genannten Untersuchungen ergibt sich, dass die photosynthetischen Reaktionszentren von *Rhodospseudomonas viridis* und *Rhodobacter sphaeroides* einander recht ähnlich sind^{19,27)}, während das Photosystem II der Pflanzen erheblich komplexer aufgebaut ist. Betrachtet man nur die Cofaktoren, die an der Ladungstrennung und am Elektronentransfer durch die Membran beteiligt sind, und lässt man die Archaeobakterien²⁸⁾ außen vor, so ist der Aufbau aller bekannten photosynthetischen Reaktionszentren jedoch sehr ähnlich. Daher

wird zur Zeit allgemein davon ausgegangen, dass sich alle heute in der Natur vorkommenden photosynthetischen Reaktionszentren aus einem gemeinsamen evolutionären Vorgänger entwickelt haben^{29,30)}.

Aus den Röntgenstrukturuntersuchungen sind die Positionen und Orientierungen der in den photosynthetischen Reaktionszentren vorkommenden chemischen Gruppen bekannt. Schon vor der ersten Aufklärung der Struktur eines photosynthetischen Reaktionszentrums durch Michel, Deisenhofer und Huber waren spektroskopische Untersuchungen zum Ablauf des lichtinduzierten Ladungstrennungs- und Elektronentransferprozesses bekannt³¹⁻³⁴⁾. Die Existenz eines "special pair" (P_{SP} , s. Abb. 2) wurde bereits 1971 nach ESR-Untersuchungen postuliert³⁵⁾.

Nach Aufklärung der Struktur einiger photosynthetischer Reaktionszentren ist inzwischen auch der zeitliche Ablauf des Elektronentrfers bis auf Bruchteile von Pikosekunden genau bekannt³⁶⁻⁴²⁾. Gut untersucht ist der Elektronentransfer in den photosynthetischen Reaktionszentren von *Rhodobacter sphaeroides* (s. Abb. 2). Zunächst wird eingestrahlt Licht von einem System von Antennen-

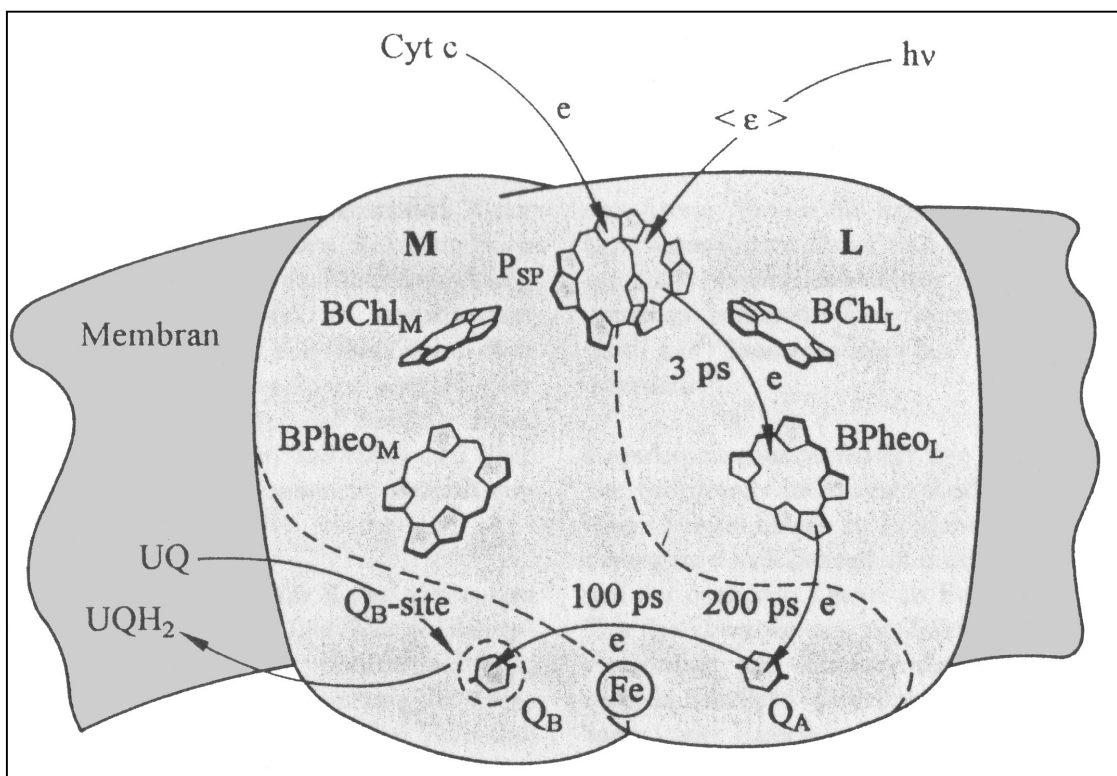


Abb. 2: Darstellung der Chromophore des photosynthetischen Reaktionszentrums aus *Rhodobacter sphaeroides*⁴³⁾. Die Chromophore und die Chinone des Reaktionszentrums sind in zwei Ästen (M- und L-Zweig) angeordnet. Offensichtlich ist die annähernde C2-Symmetrie. Trotzdem läuft der Elektronentransfer ausschließlich über den L-Zweig. Die Anordnung der Chromophore und der Ablauf des Elektronentransfers sowie die annähernde C2-Symmetrie sind in allen bekannten photosynthetischen Reaktionszentren sehr ähnlich.

molekülen aus Chlorinen und Carotinoiden auf der periplasmatischen Seite der Membran absorbiert^{44,45)}. Die aufgenommene Energie wird innerhalb von 150 fs auf das sogenannte „special pair“ übertragen, ein Paar von zwei eng benachbarten Bacteriochlorophyllmolekülen (P_{SP}). Hier kommt es zur Ladungstrennung und es entsteht ein Paar von Radikationen. Anschließend wird ein Elektron in nur 2,8 ps sehr schnell auf das Bacteriophäophytin ($BPheo_L$) übertragen^{46,47)}. Die Elektronenübertragung findet ausschließlich in Richtung des L-Zweigs statt⁴⁸⁾. Die Rückübertragung des Elektrons findet nur sehr langsam statt und ist praktisch bedeutungslos. Die Gründe hierfür sind nicht genau bekannt, es gibt aber einige plausible Erklärungsversuche⁴⁹⁾. Daher steht genügend Zeit zur Verfügung, um das Elektron innerhalb von 200 ps auf ein Menachinonmolekül (Q_A) zu übertragen^{38,39)}, von wo aus das Elektron in etwa 100 μ s auf ein Ubichinon-9-Molekül (Q_B) übertragen wird.

Das oxidierte „special pair“ (P_{SP}) wird durch ein lösliches Cytochrom c_2 in einem zyklischen Prozess reduziert⁵⁰⁾. Es steht für den nächsten Ladungstrennungsprozess zur Verfügung, bei dem ein zweites Elektron auf das Ubichinon-9-Molekül (Q_B) übertragen wird⁵¹⁾. Dieses löst sich nach Aufnahme von zwei Protonen als Hydrochinon aus der Proteinmatrix und wird durch ein anderes Ubichinonmolekül aus dem Ubichinonpool in der Membran ersetzt. Das Hydrochinon diffundiert zum Cytochrom b/c1, wo es seine Elektronen und seine Protonen abgibt, und kehrt in den Ubichinonpool zurück. Die Elektronen werden vom Cytochrom b/c1 auf ein lösliches Cytochrom c_2 (beim photosynthetischen Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis* handelt es sich um ein gebundenes Cytochrom) übertragen, welches das „special pair“ (P_{SP}) reduziert. Insgesamt kommt es zu einem Protonengradienten senkrecht zur Membran, der als Triebkraft zur Bildung von ATP durch membrangebundene ProtonenATPase dient²⁸⁾.

Obwohl die Funktion des photosynthetischen Reaktionszentrums im Großen und Ganzen bekannt ist, sind einige Punkte bis heute unverstanden. Es handelt sich zum einen um die Rolle des monomeren Bacteriochlorophylls ($BChl_L$), das anscheinend nicht am Elektronentransfer beteiligt ist^{52,53)}. Dieser experimentelle Befund wird durch theoretische Berechnungen gestützt, nach denen ein Zustand mit getrennten Ladungen unter Beteiligung des $BChl_L$ sehr energiereich und daher unwahrscheinlich ist^{54,55)}. Das $BChl_L$ wird daher auch als „Voyeur-“ bzw. „spectator“-Chlorophyll bezeichnet. Es gibt jedoch die Vermutung, dass das $BChl_L$ durch einen „Superaustauschmechanismus“ doch am Elektronentransport beteiligt ist^{47,48,56)}. Ein solcher einstufiger Superaustauschmechanismus ist von Jortner⁵⁷⁾ einem zweistufigen Mechanismus unter Beteiligung des monomeren $BChl_L$ aufgrund theoretischer Berechnungen vorgezogen worden. Zum anderen ist noch ungeklärt, warum das Elektron ausschließlich über den L-Zweig übertragen wird und nicht über den M-Zweig, obwohl beide Zweige fast identisch aufgebaut sind und das Reaktionszentrum annähernd eine C_2 -Symmetrie (eine zweizählige Rotationsachse) aufweist. Es gibt Versuche, dies mit Unterschieden in der Proteinumgebung der beiden Zweige zu erklären^{10,14)}. Daneben gibt es die

Vermutung, dass die Freisetzung eines Elektrons in Richtung des L-Zweiges durch die unterschiedliche Konformation der beiden Bacteriochlorophyllmoleküle des "special pair" (P_{SP}) begünstigt wird⁴⁶⁾. Beide Moleküle sind starr durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen in die Proteinmatrix eingebunden und weichen unterschiedlich stark von der Planarität ab, wobei das Bacteriochlorophyllmolekül des M-Zweigs die stärkere Verzerrung aufweist. EPR-Messungen von Norris haben gezeigt, dass bereits die Triplett-Anregung des "special pair" vorwiegend auf der L-Seite angesiedelt ist⁵⁸⁾. Theoretische Berechnungen sagen zwar einen schnelleren Elektronentransfer über den L-Zweig voraus, erklären aber nicht, warum der Elektronentransfer ausschließlich über den L-Zweig abläuft^{48,57)}. Übrigens weist auch das Bacteriopheophytin des M-Zweigs ($BPheo_M$) eine weniger planare Konformation auf als sein Gegenstück im L-Zweig ($BPheo_L$)⁵⁹⁾.

An weiteren ungeklärten Fragen zur Funktion des Reaktionszentrums sei hier nur noch die Frage nach der Funktion des Nicht-Häm-Eisens zwischen den Chinonen Q_A und Q_B genannt, das anscheinend nicht am Elektronentransfer beteiligt ist.

1.3. Modellsysteme für photosynthetische Reaktionszentren

Um die Funktion der natürlichen photosynthetischen Reaktionszentren besser zu verstehen, aber auch, um künstliche photosynthetische Reaktionszentren zu konstruieren, sind Modellsysteme für photosynthetische Reaktionszentren in großer Zahl dargestellt und charakterisiert worden. In besonders großer Zahl wurden solche Modellsysteme seit der Strukturaufklärung der ersten photosynthetischen Reaktionszentren in der zweiten Hälfte der 80er Jahre dargestellt und untersucht.

Zentrale Vorgänge in photosynthetischen Reaktionszentren sind die Ladungstrennung und der Elektronentransfer durch die Membran. Den heutigen Stand der Theorie des Elektronentransfers beschreiben Marcus und Sutin⁶⁰⁾. Einen Überblick über die Theorie des Elektronentransfers und über Modellsysteme geben Kurreck und Huber⁶¹⁾, Wasielewski⁶²⁾ und Gust und Moore⁶³⁾ sowie eine Kurzzusammenfassung von Akins⁶⁴⁾.

Modellsysteme sind zu allen Bereichen des photosynthetischen Prozesses hergestellt worden, beginnend mit künstlichen Antennensystemen^{65,66)}. Lindsey hat beispielsweise ein künstliches Antennensystem hergestellt, das Energie mit einer Effektivität von 80% auf ein Porphyrin überträgt⁶⁷⁾. Als Modelle für das "special pair" sind Diporphyrine mit genau definierten Abständen und Orientierungen der Makrozyklen in großer Zahl hergestellt worden⁶⁸⁻⁷⁰⁾. Untersucht wurden die für die lichtinduzierte Ladungstrennung und den Elektronentransfer bedeutenden physikalischen Eigenschaften. Dazu gehören Fluoreszenz-⁷¹⁾ und Absorptions-

spektren⁷²⁾ sowie elektrochemische Eigenschaften⁷³⁾, aber auch Elektronentransfergeschwindigkeiten⁷⁴⁾ und Kristallstrukturen⁷⁵⁾.

Als Modelle für den Elektronentransfer im photosynthetischen Reaktionszentrum sind zahlreiche Donor-Akzeptor-Systeme synthetisiert worden. Dem natürlichen Vorbild am nächsten kommen Systeme mit einer Porphyrin- und einer Chinoneinheit⁷⁶⁾. Solche Systeme sind in großer Anzahl bekannt, wobei verschiedene Parameter teilweise systematisch variiert worden sind. So hat Connolly Systeme mit variierbarem Porphyrin-Chinon Abstand hergestellt⁷⁷⁾. Wasielewski hat die Porphyrin- und die Chinoneinheit über unterschiedliche Spacer verbunden und die Elektronentransfergeschwindigkeiten gemessen⁷⁸⁾. Sakata und Wasielewski haben die Porphyrin-Chinon-Orientierung systematisch variiert und eine deutliche Abhängigkeit der Abklingzeiten der Fluoreszenz von der Chromophor-Chinon-Orientierung festgestellt^{79,80)}. Kurreck hat durch Einführung unterschiedlicher Substituenten an der Chinoneinheit die Akzeptorstärke variiert⁸¹⁾. In anderen Untersuchungen wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf den intramolekularen Elektronentransfer untersucht^{82,83)}.

Häufig sind Donor-Acceptor-Systeme so dargestellt worden, dass eine Porphyrineinheit auf einer Seite oder auf beiden Seiten durch Chinoneinheiten überbrückt wird, wodurch Cyclophane entstehen. Derartige Systeme wurden unter anderem von Staab hergestellt⁸⁴⁾, der auch die Redox-Potentiale⁸⁵⁾, die Fluoreszenzspektren⁸⁶⁾, die Fluoreszenz-Lebenszeiten^{87,88)} sowie die Elektronentransfergeschwindigkeiten⁸⁸⁾ bestimmt hat. An den Cyclophanen ist auch der Einfluß des Porphyrin-Chinon-Abstandes⁸⁹⁾ und der Akzeptorstärke des Chinons^{90,91)} auf den lichtinduzierten Elektronentransfer untersucht worden. Maruyama hat in einer Untersuchung das Fluoreszenzverhalten von Cyclophanen und linear gebundenen Porphyrin-Chinon-Einheiten gegenübergestellt⁹²⁾.

Da in den photosynthetischen Reaktionszentren Porphyrin und Chinon nicht kovalent aneinander gebunden sind, sind einige Versuche gemacht worden, den Elektronentransfer in Donor-Akzeptor-Modellen zu untersuchen, in denen Porphyrin und Chinon ebenfalls nicht kovalent gebunden sind. Hunter hat Systeme untersucht, in denen ein Chinonmolekül über Wasserstoffbrückenbindungen an ein Molekül gebunden ist, das wiederum über eine Komplexbindung an das Zinkatom eines Porphyrin-Zink-Komplexes gebunden ist⁹³⁾. Von Sessler wurde ein anderer Porphyrin-Zink-Komplex hergestellt, der einen Substituenten mit mehreren OH-Gruppen trägt, die relativ stabile Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Chinonmolekül ausbilden⁹⁴⁾. Die Bindung der Elektronenakzeptoren über Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen kommt dem natürlichen Vorbild näher als die Bindung über kovalente Bindungen.

Von Interesse sind auch Modelle, die mehrere Schritte des Ladungstransferprozesses nachbilden. In diesem Sinne sind verschiedene Modelle für den Elektronentransfer vom "special pair" über das Bacteriochlorophyll (BChl_L) zum Bacte-

riophäophytin (Bp_{heo}_L) hergestellt worden. Solche Modelle bestehen aus Triaden aus drei Tetrapyrroleinheiten, die meist kovalent gebunden sind⁹⁵⁾.

Als Modelle für den Elektronentransfer vom special-pair zum Chinon sind Systeme aus zwei Porphyrin-Einheiten und einer Chinoneinheit untersucht worden. Die beiden Porphyrineinheiten können direkt⁹⁶⁾ oder über einen Aromaten aneinander gebunden sein, wodurch eine Variation der Orientierung der Porphyrinmakrozyklen möglich wird⁹⁷⁾. Außerdem kann die Chinoneinheit direkt an das Porphyrindimer gebunden sein^{97,98)} oder über einen Spacer⁹⁶⁾. Osuka, Mataga und Okada haben die Fluoreszenzlebenszeiten eines komplexen Diporphyrin-Chinon-Systems untersucht. Schließlich haben sie ein Modell entwickelt, an dem sie durch zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie nach der Anregung einen erstaunlich langlebigen angeregten Zustand nachgewiesen haben^{99,100)}. Von Osuka und Okada stammt auch ein Modell, das aus einer Porphyrin-Triade und einem Chinon besteht und das eine erheblich längere Lebensdauer des angeregten Zustandes aufweist als nur die entsprechende Porphyrin-Triade¹⁰¹⁾.

Schließlich sind einige Modellsysteme entwickelt worden, die den gesamten lichtinduzierten Ladungstrennungsprozess nachbilden sollen. Sie bestehen aus einer Carotineinheit als Modell für das Antennensystem, einer Porphyrineinheit und einer Chinoneinheit^{102,103)}. Zu den komplexen Modellen gehört auch ein Modell von Nango und Tsuda, die den Elektronentransfer durch die Membran anhand eines Diporphyrins sowohl in einer stabilen Keratinmembran als auch in einer Lipid-Doppelschicht nachgebildet haben¹⁰⁴⁾.

Schon früh sind "special pair"-Modelle, die aus zwei identischen Porphyrinliganden an einem Metallion bestehen, hergestellt und untersucht worden¹⁰⁵⁾. Daher sind die Besonderheiten der spektroskopischen Eigenschaften und der Redoxpotentiale solcher Systeme bekannt. Die Analogie zum "special pair" liegt in der cofacialen Anordnung der Porphyrineinheiten. Ein tieferes Verständnis des "special pair" können sie nicht geben, weil die beiden Bacteriochlorophyllmoleküle in der Natur charakteristische Unterschiede aufweisen und nur teilweise überlappen, während die Porphyrine in diesen einfachen Modellen identisch sind und vollständig überlappen.

Inzwischen gibt es auch Untersuchungen, in denen Donor-Akzeptor-Moleküle theoretisch modelliert werden. So hat beispielsweise Beratan ein theoretisches Modell eines porphyrinverbrückten und eines diporphyrinverbrückten Donor-Akzeptor-Moleküls im Hinblick auf Daten, die für den Elektronentransfer relevant sind, durchgerechnet¹⁰⁶⁾.

1.4. Nichtplanare Porphyrine als Modellsysteme für photosynthetische Reaktionszentren

Die Modelle für die verschiedenen Teile der photosynthetischen Reaktionszentren haben zum Verständnis des Elektronentransfers in den photosynthetischen Reaktionszentren beigetragen. Ein weiterer Punkt zum Verständnis der photosynthetischen Reaktionszentren ist die Funktionsweise des Primärschrittes der licht-induzierten Ladungstrennung, die im "special pair" (P_{SP}) stattfindet. In diesem Bereich sind einige Punkte noch nicht endgültig verstanden. Hierzu zählt die Frage, warum das Elektron ausschließlich über den L-Zweig übertragen wird, obwohl die photosynthetischen Reaktionszentren annähernd eine C_2 -Symmetrie (eine zweizählige Rotationsachse) aufweisen. Es treten lediglich geringe Unterschiede in der Konformation der beiden Zweige auf. Diese Unterschiede sind schon früh bei der Aufklärung der ersten Strukturen von photosynthetischen Reaktionszentren herausgearbeitet worden⁹⁾. Neben der Vermutung, dass die unterschiedliche Proteinumgebung beider Zweige bei der Richtung des Elektronentransfers eine Rolle spielt^{10,14)} ist schon bald vermutet worden, dass der Grund in der Konformation der beiden Bacteriochlorophyllmoleküle des "special pair" (P_{SP}) selbst liegen könnte⁴⁶⁾. Aus den Strukturaufklärungen der photosynthetischen Reaktionszentren ist bekannt, dass die beiden Bacteriochlorophyllmoleküle fest in eine Proteinmatrix eingebettet sind. Durch die Wechselwirkung mit der Proteinmatrix weichen beide unterschiedlich stark von der planaren Konformation ab. Das Bacteriochlorophyllmolekül des M-Zweigs ($BChl_M$) weicht stärker von der Planarität ab als das des L-Zweigs ($BChl_L$). Auch das Bacteriopheophytin des M-Zweigs ($BPheo_M$) ist stärker nichtplanar als sein Gegenstück im L-Zweig ($BPheo_L$)⁵⁹⁾. Nichtplanare Tetrapyrroleinheiten sind auch aus aktiven Zentren von anderen Proteinen wie z. B. Hämoglobin bekannt¹⁰⁷⁾. Um die Rolle von nichtplanaren Tetrapyrrolen in Redoxreaktionen besser zu verstehen, sind verschiedene nichtplanare Tetrapyrrole als Modellsysteme hergestellt und untersucht worden. Eine besondere Rolle spielen hier nichtplanare Porphyrine, die synthetisch gut zugänglich sind.

Bei der Untersuchung von Porphyrinen, die, wie von der Natur vorgegeben, durch die Wechselwirkung mit einer umgebenden Matrix von der planaren Konformation abweichen, stößt man schnell auf experimentelle Schwierigkeiten. Einerseits sind solche Systeme recht komplex und daher sehr schwierig zu synthetisieren. Andererseits ist in solchen Systemen das Porphyrin durch die umgebende Matrix von der Umgebung abgeschirmt und daher für einige Untersuchungen nicht zugänglich. Eine Alternative ist die Synthese und Untersuchung von Porphyrinen, die von sich aus nicht planar sind. Diese sind synthetisch leichter zugänglich und können einfacher untersucht werden. Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieser nichtplanaren Porphyrine bleiben aber

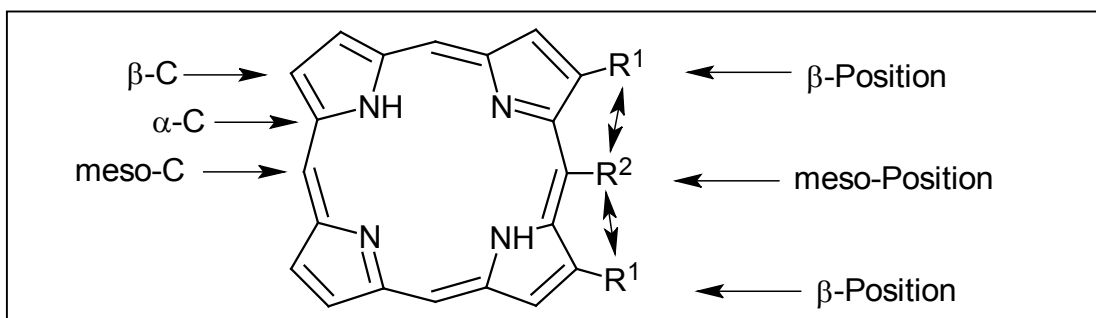


Abb. 3: Darstellung der α -, β - und meso-Kohlenstoffatome sowie von Substituenten in β - und meso-Positionen von Porphyrinen. Die Doppelpfeile zeigen an, wo sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten auftreten. Die zugehörigen β -Kohlenstoffatome weichen nach oben oder nach unten aus der Ringebene aus. Dabei werden die einzelnen Pyrrolringe gekippt und bleiben annähernd planar¹⁰⁸⁾.

Wechselwirkungen mit einer umgebenden Proteinmatrix, die bei Redoxreaktionen in Proteinen wahrscheinlich eine Rolle spielen, außer Betracht.

Als brauchbarer Zugang zu nichtplanaren Porphyrinen haben sich Porphyrine erwiesen, die über mehrere benachbarte Substituenten verfügen. Woodward hat schon 1960 im Zusammenhang mit der Totalsynthese des Chlorophylls festgestellt: „In der Umgebung der Ringe III und IV ist die Peripherie der vom Chlorophyll abgeleiteten Porphyrine so dicht mit Substituenten besetzt, dass ohne beträchtliche Verzerrungen gar nicht alle Platz finden können“¹⁰⁹⁾. Insbesondere die sterische Wechselwirkung zwischen Substituenten in benachbarten β - und

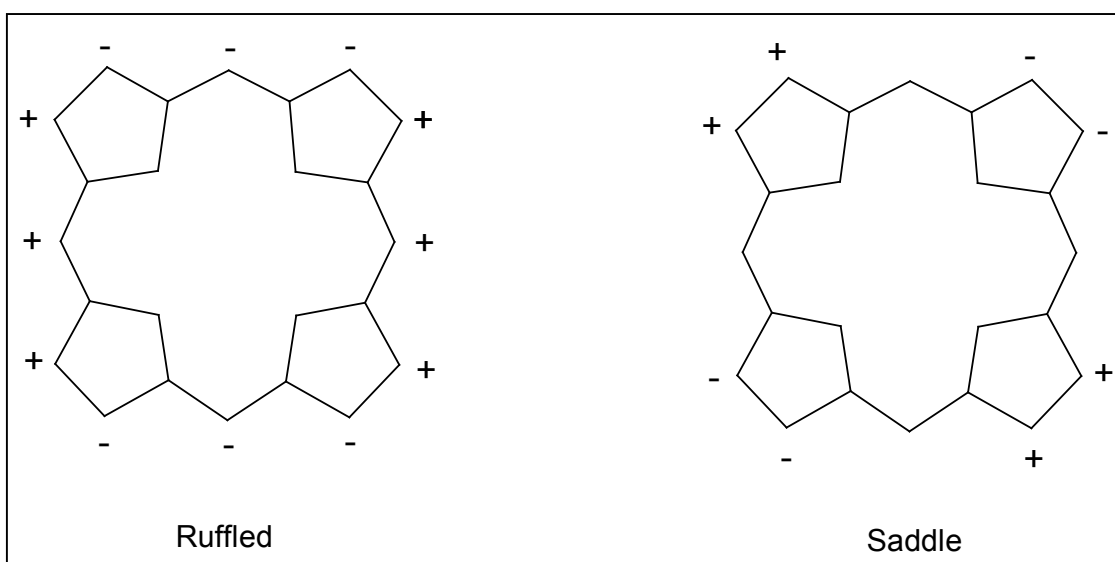


Abb. 4: Bei nichtplanaren Porphyrinen werden bestimmte Verzerrungsmodi beobachtet. Die wichtigsten bei bei synthetisch hergestellten Porphyrinen sind die Ruffled- und die Saddle-Konformation¹⁰⁸⁾. Dabei befinden sich einige Atome oberhalb (+) bzw. unterhalb (-) der Ringebene.

meso-Positionen ist so stark, dass der Porphyrinmakrozyklus aus der planaren Konformation herausgedrängt wird (s. Abb. 3). Dabei treten bestimmte immer wiederkehrende Verzerrungsmodi auf (s. Abb. 4)¹⁰⁸⁾. Die wichtigsten Verzerrungsmodi bei Porphyrinen mit Wechselwirkungen von β - und meso-Substituenten sind die Ruffled- und die Saddle-Konformation. Die Ruffled-Konformation wird vorwiegend bei Porphyrinen mit kleinen zentralen Metallionen wie z. B. Nickel beobachtet, während die Saddle-Konformation bei besonders stark von der planaren Konformation abweichenden Porphyrinen mit starken Wechselwirkungen der Substituenten beobachtet wird⁵⁹⁾.

In den letzten Jahren sind einige Gruppen von Porphyrinen entwickelt worden, die durch die sterische Wechselwirkung mehrerer benachbarter Substituenten von der planaren Konformation abweichen. Interessant ist hier auch die Möglichkeit, unterschiedlich stark von der Planarität abweichende Porphyrine herzustellen, die sich nur in der Anzahl der Substituenten unterscheiden und ansonsten in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Porphyrine, die durch sterische Wechselwirkungen von Substituenten eine maximale Nichtplanarität aufweisen, verfügen über zwölf Substituenten. Derartige Porphyrine sind seit den 70er Jahren bekannt. Schon 1970 hat Dolphin ein Octamethyltetraphenylporphyrin OMTTP, ein Porphyrin mit acht Methyl- und vier Phenylsubstituenten hergestellt¹¹⁰⁾. Analog zu den planaren Porphyrinen Octaethylporphyrin (OEP) **4** einerseits und Tetraphenylporphyrin (TPP) **5** andererseits ist Octaethyltetraphenylporphyrin (OETPP) **6** mit zwölf Substituenten 1977 von Smith dargestellt worden¹¹¹⁾ (s. Abb. 5). Es weicht laut Röntgenstrukturuntersuchungen tatsächlich erheblich von der planaren Konformation ab^{112,113)}. Später sind auch Porphyrine mit zwölf Alkylsubstituenten hergestellt worden¹¹³⁾.

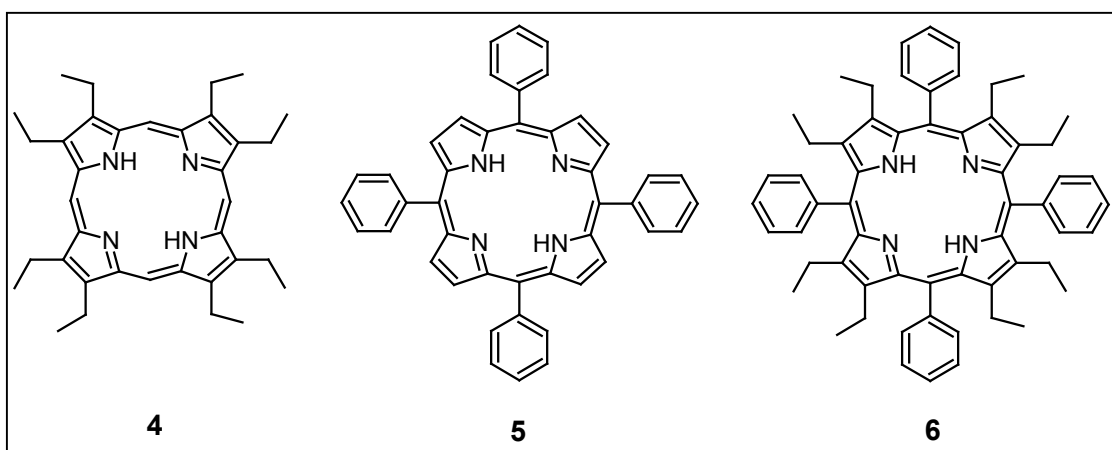


Abb. 5: 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin (OEP) **4** und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP) **5** sind planar. 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (OETPP) **6** weicht erheblich von der planaren Konformation ab^{112,113)}.

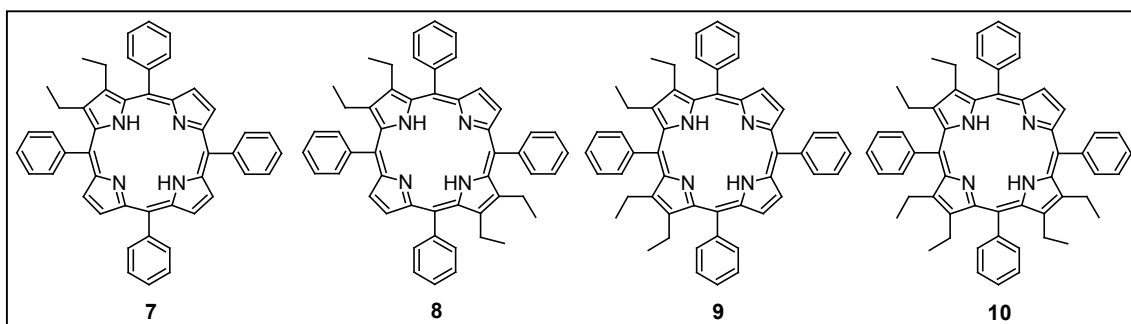


Abb. 6: Von 2,3-diethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (DETPP) **7** über 2,3,12,13-tetraethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (*trans*-TETPP) **8** und 2,3,7,8-tetraethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (*cis*-TETPP) **9** zum 2,3,7,8,12,13-hexaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (HETPP) **10** treten jeweils zwei zusätzliche Wechselwirkungen zwischen β - und meso-Substituenten auf. Der Grad der Abweichung von der Planarität steigt an¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾.

Eine interessante Gruppe von Porphyrinen mit unterschiedlich starker Abweichung von der Planarität ist von Senge und Kalisch hergestellt und untersucht worden¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾. Es handelt sich um Tetraphenylporphyrin mit zwei, vier, sechs bzw. acht Ethylgruppen in den β -Positionen (Abb. 5 und 6). Zusammen mit TPP **5** und OETPP **6** ergibt sich eine Reihe von sechs Porphyrinen mit unterschiedlicher Anzahl an sterischen Wechselwirkungen zwischen β - und meso-Substituenten und unterschiedlichen Abweichungen von der planaren Konformation. Diese Porphyrine sind als freie Basen und als Komplexe verschiedener Metalle kristallisiert und mit der Röntgenstrukturanalyse untersucht worden¹¹⁷⁾. Wie erwartet, führt die Wechselwirkung der benachbarten Substituenten dazu, dass die Porphyrin-Makrozyklen mit zunehmendem Substitutionsgrad immer weiter von der planaren Konformation abweichen.

Ein anderer Weg zu nichtplanaren Porphyrinen sind β -Octaalkylporphyrine mit weiteren Substituenten in einer oder in zwei gegenüberliegenden meso-Positionen (s. Abb. 7). Nach diesem Substitutionsmuster ergeben sich Porphyrine mit acht, neun und zehn Substituenten. So große Abweichungen von der planaren Konformation wie bei dodecasubstituierten Porphyrinen sind daher nicht zu erwarten. Die Porphyrine verfügen aber über eine bzw. zwei Gruppen von je fünf benachbarten Substituenten. Daraus resultieren zwei bzw. vier sterische Wechselwirkungen zwischen β - und meso-Substituenten. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist bekannt, dass decaalkylsubstituierte Porphyrine mit diesem Substitutionsmuster deutlich nichtplanar verzerrt sind¹¹⁸⁾.

Zusätzlich zur nichtplanaren Verzerrung tritt eine Verzerrung in der Ebene ("in-plane nuclear reorganization"¹¹⁹⁾) auf, die dazu führt, dass die substituierten meso-Kohlenstoffatome nach außen verschoben werden. Durch veränderte Bindungswinkel werden die benachbarten Pyrroleinheiten in der Ebene um einige Grad gedreht und der Abstand zu den benachbarten β -Substituenten wird vergrößert.

Bert. Insgesamt wird das Porphyrin in Richtung der meso-Substituenten in die Länge gezogen, was zu einer leicht elliptischen Form führt. Daher wird diese Art der Verzerrung gelegentlich als elliptische Verzerrung¹¹⁸⁾ bezeichnet.

Die meso-Substituenten werden durch die Wechselwirkung mit den benachbarten β -Substituenten erheblich aus der Porphyrinebene herausgedrängt. Dabei können zwei Substituenten an gegenüberliegenden meso-Positionen auf der gleichen Seite (syn-Konformation) oder auf unterschiedlichen Seiten der Porphyrinebene stehen (anti-Konformation). Die decasubstituierten Porphyrine nehmen beide Konformationen ein und Maruyama hat aus NMR-Untersuchungen die Geschwindigkeit des Wechsels zwischen den Konformationen bestimmt¹²⁰⁾.

Trotz der geringeren Abweichung von der planaren Konformation gegenüber dodecasubstituierten Porphyrinen sind sie für Modellsysteme interessant, denn auch natürliche, in Redoxreaktionen aktive Porphyrine in Proteinen weisen einen geringeren Substitutionsgrad und eine geringere Abweichung von der planaren Konformation auf.

Einige Porphyrine mit acht, neun und zehn Substituenten mit diesem Substitutionsmuster sind schon 1963 von Abraham dargestellt worden¹²¹⁾. Er hat Porphyrine hergestellt, die in den β -Positionen mit acht Alkylgruppen und in den meso-Positionen mit null, ein oder zwei Methylgruppen substituiert waren, und deutliche Veränderungen der ^1H -NMR-Spektren mit steigendem Substitutionsgrad festgestellt.

Eine Serie von octa-, nona- und decasubstituierten Porphyrinen mit diesem Substitutionsmuster sind mit einer weiterentwickelten Synthese von Hombrecher hergestellt worden¹²²⁾. Er hat Porphyrine hergestellt und untersucht, die acht Alkylsubstituenten in den β -Positionen und null, ein oder zwei Arylsubstituenten in

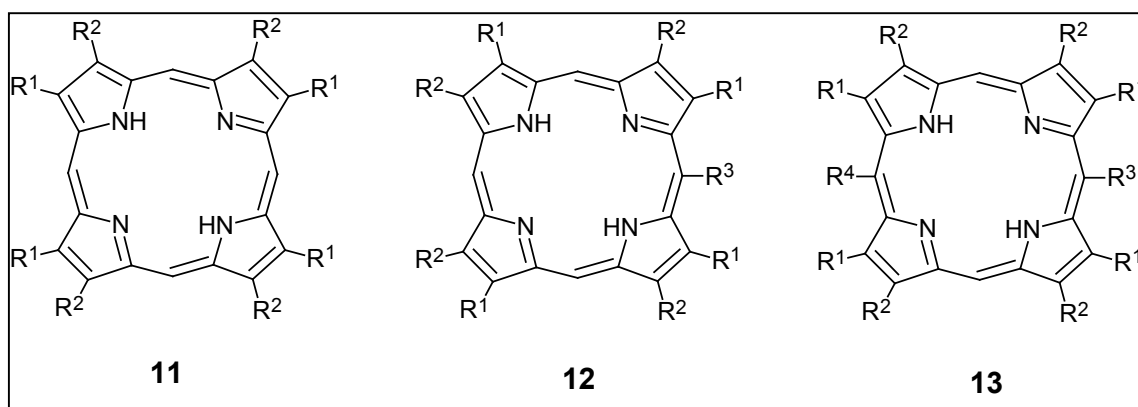


Abb. 7: Porphyrine mit acht, neun bzw. zehn Substituenten nach Hombrecher¹²²⁻¹²⁴⁾. Bei den Substituenten R^1 und R^2 in β -Position handelt es sich um Alkylgruppen, bei den Substituenten R^3 und R^4 in meso-Position um Arylgruppen. Nach der Synthese von Hombrecher können viele verschiedene Alkyl- und Arylsubstituenten eingebaut werden und sogar Diporphyrine hergestellt werden.

den meso-Positionen tragen^{123,124)} (s. Abb. 7). Obwohl keine Röntgenstrukturuntersuchungen vorliegen, deuten die physikalischen Daten eindeutig darauf hin, dass auch diese Substanzen nicht planar sind¹²²⁾.

Durch die von Hombrecher beschriebene Synthese können ganz unterschiedliche Arylgruppen mit unterschiedlich stark elektronenziehenden Substituenten in meso-Position eingeführt werden. Bei zwei Arylsubstituenten kann es sich um gleiche oder um unterschiedliche Substituenten handeln, die sich am Porphyrin in Position 5 und 15 gegenüber sitzen. Daher können nicht nur die sterischen, sondern auch die elektronischen Einflüsse der Substituenten variiert und untersucht werden. Weiterhin können die Alkylgruppen in den β -Positionen variiert werden. So kann durch verzweigte Alkylgruppen die sterische Wechselwirkung der Substituenten verstärkt und die Abweichung der Porphyrine von der planaren Konformation vergrößert werden.

2. Aufgabenstellung

Durch die Untersuchung natürlicher photosynthetischer Reaktionszentren, durch die Synthese und Untersuchung von Modellsystemen und durch theoretische Berechnungen ist das Verständnis für die Funktionsweise der Photosynthese in den letzten 20 Jahren sehr weit fortgeschritten. Trotzdem bleiben bis heute einige ungeklärte Fragen. Einige davon betreffen die Rolle von nichtplanaren Tetrapyrrolen in photosynthetischen Reaktionszentren. Auch in anderen an Redoxreaktionen beteiligten Proteinen spielen nichtplanare Tetrapyrrole eine wichtige Rolle.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, durch physikalische Untersuchungen an geeigneten Porphyrinen zum Verständnis der lichtinduzierten Ladungstrennung in photosynthetischen Reaktionszentren beizutragen. Daher sollten, ausgehend von der Annahme, dass die lichtinduzierte Ladungstrennung im "special pair" mit der unterschiedlichen nichtplanaren Konformation der beiden Tetrapyrrolmoleküle zusammenhängt, im Rahmen dieser Arbeit physikalische Eigenschaften von nichtplanaren Porphyrinen untersucht werden. Nichtplanare Porphyrine sind bis hin zu Porphyrinen, die erheblich von der planaren Konformation abweichen, bekannt und synthetisch zugänglich. Eine systematische Untersuchung solcher Substanzen im Hinblick auf physikalische Eigenschaften, die für den lichtinduzierten Elektronentransfer von Bedeutung sind, hat aber bisher kaum stattgefunden.

Daraus ergab sich, dass in dieser Arbeit physikalische Eigenschaften von Porphyrinen in Abhängigkeit von der Abweichung der Porphyrine von der planaren Konformation untersucht werden sollten. Um tatsächlich die physikalischen Eigenschaften der Porphyrine in Abhängigkeit von der Abweichung von der Planarität zu erfassen, sollten elektronische Einflüsse der Substituenten möglichst gering sein. Diese Bedingung wird von Alkylsubstituenten annähernd erfüllt, die als primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylgruppen zwar einen unterschiedlich großen sterischen Anspruch haben, aber nur einen schwachen elektronischen Einfluss ausüben. Arylsubstituenten üben dagegen einen stärkeren elektronischen Einfluss aus, während ihr sterischer Anspruch eher geringer als der primärer Alkylgruppen ist. Daher fiel die Wahl auf Substanzgruppen, die sich nur in der Zahl und der Verzweigung der Alkylsubstituenten unterscheiden. Sie sollten entweder keine oder zumindest gleiche Arylsubstituenten tragen.

Dazu mussten zunächst geeignete nichtplanare Porphyrine ausgewählt und hergestellt werden. Die Auswahl der Substanzen erfolgte nach folgenden Kriterien:

1. Es kamen nur Porphyrine mit benachbarten β - und meso-Substituenten in Frage.
2. Es sollte sich um mehrere Substanzen mit abgestufter Abweichung von der planaren Konformation handeln.
3. Um zufällige Ergebnisse zu erkennen, sollten auch mehrere Substanzen mit ähnlicher Abweichung von der Planarität untersucht werden.
4. Die Substituenten sollten möglichst geringe elektronische Einflüsse ausüben.
5. Die Substanzen sollten sich möglichst ähnlich sein, um die Ergebnisse möglichst aussagekräftig vergleichen zu können.

Porphyrine, die die gestellten Bedingungen erfüllen und die untersucht werden sollten, sind die unterschiedlich stark mit β -Ethylgruppen substituierten Tetraphenylporphyrine **5-10** (s. S. 10f). Eine Anzahl dieser Substanzen standen als freie Basen und als Metallkomplexe für Untersuchungen zur Verfügung. Die Konformationen dieser Substanzen sind aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt^{116,117}.

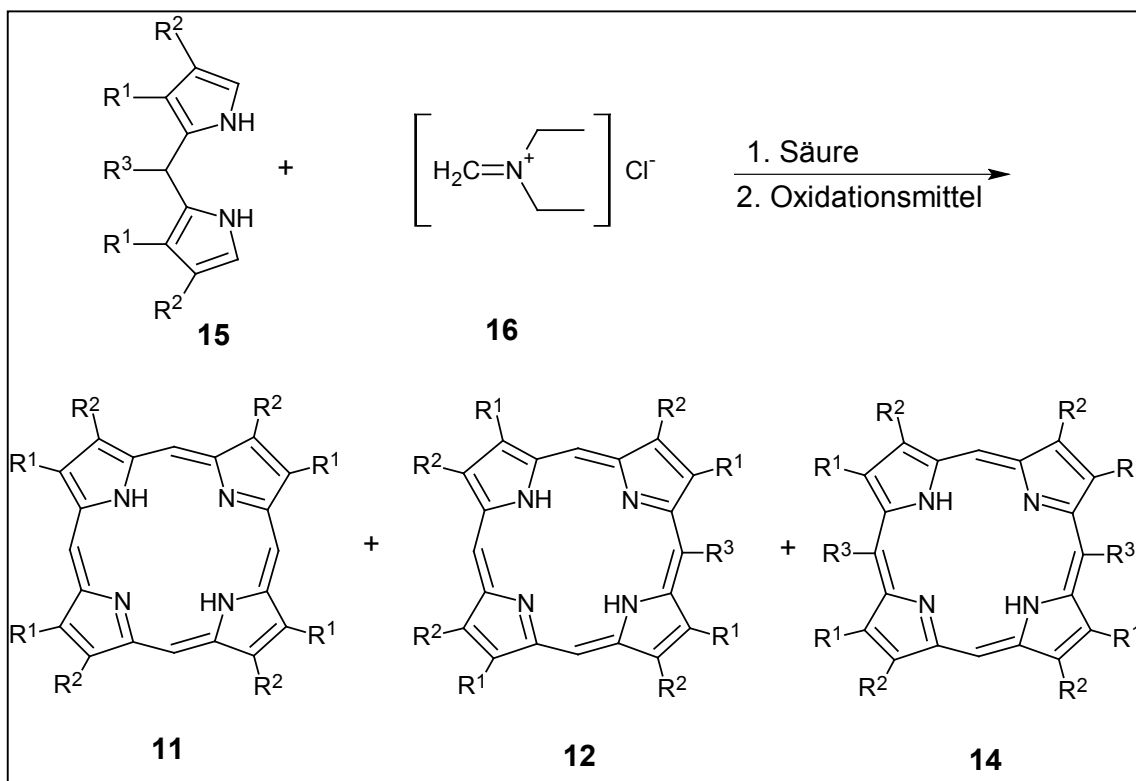
Um den elektronischen Einfluss von Arylsubstituenten ganz auszuschalten, sollte außerdem eine Reihe von Porphyrinen mit unterschiedlicher Abweichung von der planaren Konformation hergestellt werden, die ausschließlich mit Alkylgruppen substituiert sind.

An den ausgewählten Substanzen sollten dann systematisch umfangreiche spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen vorgenommen werden, die zum Verständnis der lichtinduzierten Ladungstrennung geeignet sind. Sowohl spektroskopisch als auch elektrochemisch sollten daher neben statischen auch kinetische Daten gemessen werden. Als statische Daten waren hier die Lage der Absorptions- und Emissionslinien aus der Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektroskopie sowie die Lage aller elektrochemischen Oxidations- und Reduktionspotentiale von Interesse. Als kinetische Daten sollten die Lebenszeiten angeregter Zustände durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie und die Geschwindigkeit des heterogenen Elektronentransfers zwischen den Substanzen und der Elektrode untersucht werden.

3. Darstellung alkylsubstituierter Porphyrine

Ziel der Synthesen war, Gruppen von Porphyrinen mit abgestufter Abweichung von der planaren Konformation herzustellen. Um elektronische Effekte durch Arylsubstituenten zu vermeiden, sollten die Porphyrine möglichst nur über Alkylsubstituenten und keine Arylsubstituenten verfügen. Eine abgestufte Abweichung von der planaren Konformation sollte durch die Anzahl der Alkylgruppen sowie deren sterischen Anspruch als primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylgruppen erzielt werden. Prinzipiell ist die Synthese von Porphyrinen häufig mühsam, da viele Porphyrinsynthesen nur mit geringer Ausbeute gelingen. Um eine ganze Gruppe von Porphyrinen mit begrenztem Einsatz an Zeit und Ressourcen herstellen zu können, sollte eine Synthese mit brauchbaren Ausbeuten und nicht zu vielen Synthesestufen absehbar sein.

Zur Synthese ausgewählt wurde eine Gruppe von Porphyrinen mit acht, neun bzw. zehn Alkylsubstituenten (s. Schema 1). Einige Porphyrine mit diesem Substitutionsmuster sind bereits früher^{118,120,121,125,126)} nach der Porphyrinsynthese von Woodward^{109,127)} und von MacDonald^{128,129)} hergestellt worden. Diese Synthese erschien aufgrund der geringen Ausbeute (maximal 1,5%¹²¹⁾) und der aufwendigen Synthese der Ausgangssubstanzen nicht zur Synthese einer ganzen Gruppe von Porphyrinen geeignet.

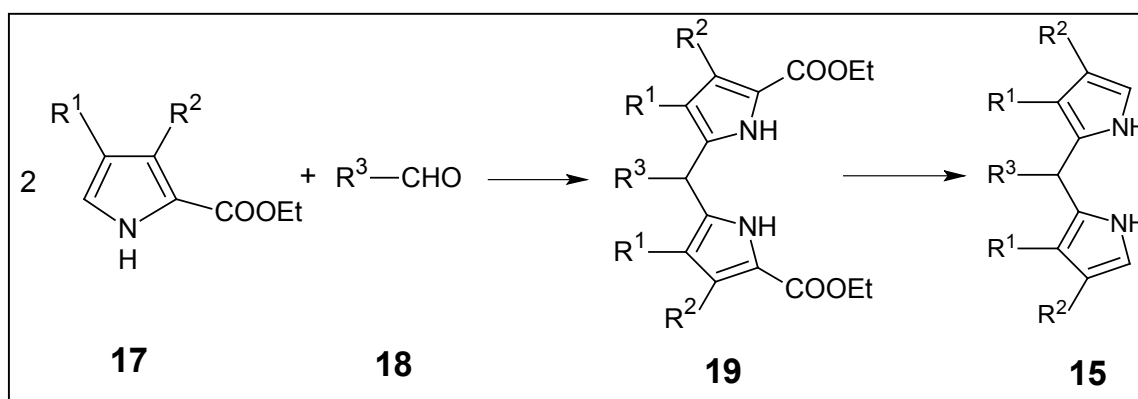


Schema 1: Bei der Porphyrinsynthese von Hombrecher¹²²⁻¹²⁴⁾ entstehen, abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen Porphyrine mit acht, neun oder zehn Substituenten. R^1 und R^2 sind Alkyl- und R^3 Arylsubstituenten.

Höhere Ausbeuten und eine einfachere Synthese der Ausgangssubstanzen versprach eine Methode, die von Hombrecher zur Synthese von Porphyrinen mit ähnlichem Substitutionsmuster entwickelt wurde¹²²⁻¹²⁴⁾ (s. S. 12f). Diese trugen jedoch in meso-Position null, ein oder zwei Arylsubstituenten. Eine Anpassung der Synthese für meso-Alkylsubstituenten erschien erfolgversprechend, weil die entsprechenden Dipyrromethane **15** aufgrund des induktiven Effekts der Alkylgruppen elektronenreicher und daher reaktiver sein sollten. Es ist aber auch bekannt, dass die während der Reaktion gebildeten Zwischenprodukte zu Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen neigen^{122,130,131)}. Aufgrund der erhöhten Elektronendichte an den meso-Positionen war zu erwarten, dass die während der Reaktion gebildeten meso-alkylsubstituierten Zwischenprodukte über eine erhöhte Reaktivität verfügen und stärker zu Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen neigen. Entsprechend musste die Synthese für meso-Alkylsubstituenten angepasst werden.

3.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die zur Synthese der Porphyrine benötigten Dipyrromethane **15** tragen bereits die späteren β - und meso-Substituenten. Dipyrromethane mit diesem Substitutionsmuster können nach einem Verfahren von Sessler und Hombrecher aus geeigneten Pyrrolen und Aldehyden mit guter Ausbeute hergestellt werden^{123,132,133)}. Dabei befinden sich am Pyrrol **17** bereits die β -Substituenten und am Aldehyd **18** die späteren meso-Substituenten.

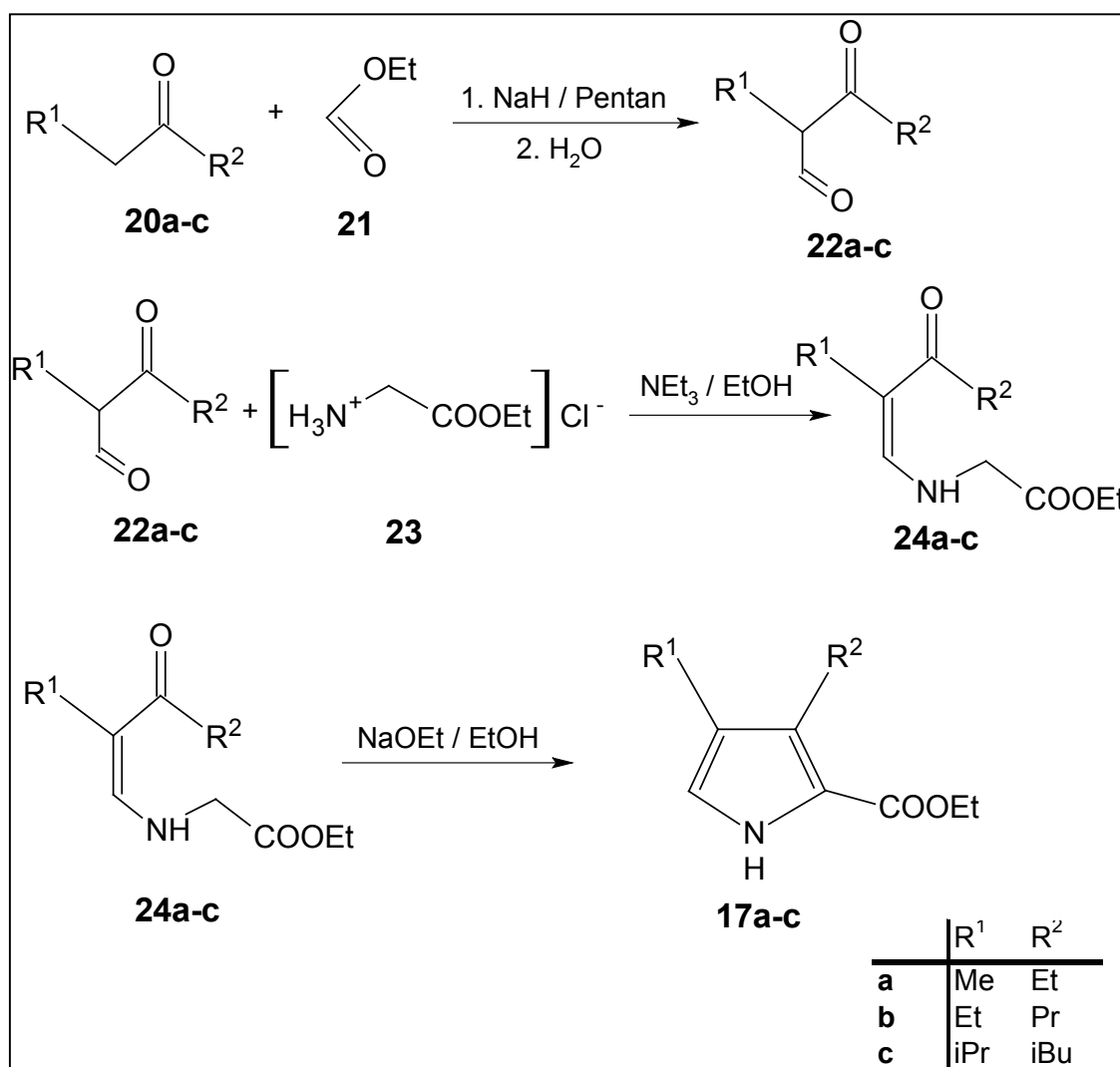


Schema 2: Dipyrromethansynthese nach der Methode von Sessler und Hombrecher^{123,132,133)}

3.1.1. Synthese der Pyrrole

Für die Dipyrrromethansynthese werden Pyrrole **17** benötigt, die bereits die β -Substituenten tragen und in einer α -Position geschützt sind. Prinzipiell können solche 3,4-dialkylsubstituierten Pyrrolcarboxylate mit Hilfe der Kleinspehn-Variante¹³⁴⁾ der Knorr-Synthese dargestellt werden. Für Pyrrole, die in 5-Position unsubstituiert sind, sind auf diesem Weg aber nur geringe Ausbeuten zu erwarten. Gute Ausbeuten und eine im Labormaßstab gut durchzuführende Aufarbeitung der Produkte verspricht eine von Hombrecher entwickelte Synthese¹³⁵⁾. Es handelt sich um die Weiterentwicklung einer Synthese von Treibs und Ohorodnik¹³⁶⁾.

Zunächst wurden die Dialkylketone **20a-c** mit Ethylformiat **21** in einer Suspension aus Natriumhydrid in Pentan kondensiert. Nach anschließender Hydrolyse entstanden die 1,3-Dicarbonylverbindungen **22a-c** mit einer Ausbeute von 84-88%. Die erhaltenen 1,3-Dicarbonylverbindungen **22a-c** wurden mit Glycineethylesterhydrochlorid **23** in Ethanol unter Zugabe einer äquimolaren Menge

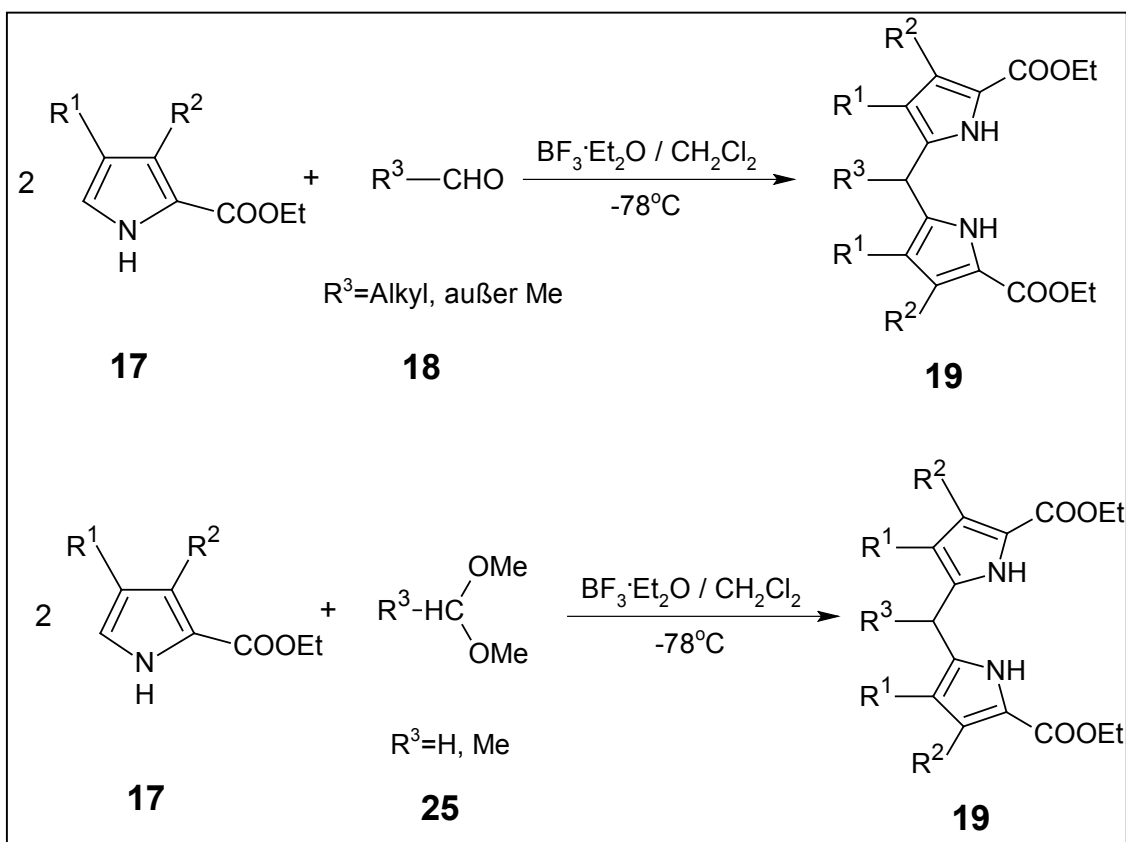


Schema 3: Synthese der 3,4-Dialkylpyrrol-2-carbonsäureethylester **17a-c**

Triethylamin kondensiert. Es entstanden die (3-Oxo-2-alkyl-1-alkenyl)glycinethylester **24a-c** in einer Ausbeute von 80-82%. Die (3-Oxo-2-alkyl-1-alkenyl)glycinethylester **24a-c** wurden in Anwesenheit einer äquimolaren Menge Natriumethanolat in Ethanol zyklisiert. Die gewünschten 3,4-Dialkylpyrrol-2-carbonsäureethylester **17a-c** entstanden mit einer Ausbeute von 31-37%.

3.1.2. Synthese der Dipyrrromethane

Für die weitere Synthese wurden alkylsubstituierte Dipyrrromethane benötigt. Die entsprechenden arylsubstituierten Dipyrrromethane können durch Kondensation des in 2-Position geschützten Pyrrols mit dem entsprechenden Aldehyd in siedendem Ethanol in Gegenwart von Salzsäure dargestellt werden¹³⁷⁾. Eine besonders schonende Methode ist die Kondensation in 80-90%igem Ethanol in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure bei Raumtemperatur^{123,124)}. Arylsubstituierte Dipyrrromethane fallen bei dieser schonenden Methode mit hoher Ausbeute und in guter Reinheit aus. Alkylsubstituierte Dipyrrromethane hat Hombrecher durch Umsetzung der Pyrrole mit den Dimethylacetalen der ent-



Schema 4: Synthese der estergeschützten Dipyrrromethane **19**. Die Synthese wurde auch mit einigen aromatischen Aldehyden ($R^3 = \text{Aryl}$) erfolgreich durchgeführt.

sprechenden Aldehyde in Dichlormethan in Anwesenheit von Bortrifluorid-etherat bei -78°C in hoher Ausbeute erhalten ¹²²⁾.

Die Synthese der alkylsubstituierten Dipyrromethane **19b,c,e** in Ethanol/Schwefelsäure bei Raumtemperatur (Methode A) gelang mit einer Ausbeute von 28 bis 36%. Nach einer Reaktionsdauer von 40 Stunden war das eingesetzte Pyrrol erst zu etwa 75% umgesetzt. Die Synthese in Dichlormethan/Bortrifluorid bei -78°C (Methode B) erbrachte dagegen fast quantitative Ausbeuten von rund 90%. Es zeigte sich, dass nicht nur bei Einsatz der Dimethylacetale **25** der Aldehyde, sondern auch der Aldehyde selbst **18** diese hohen Ausbeuten erreicht werden. Daher

Tabelle 1: Die hergestellten estergeschützten Dipyrromethane **19a-u**

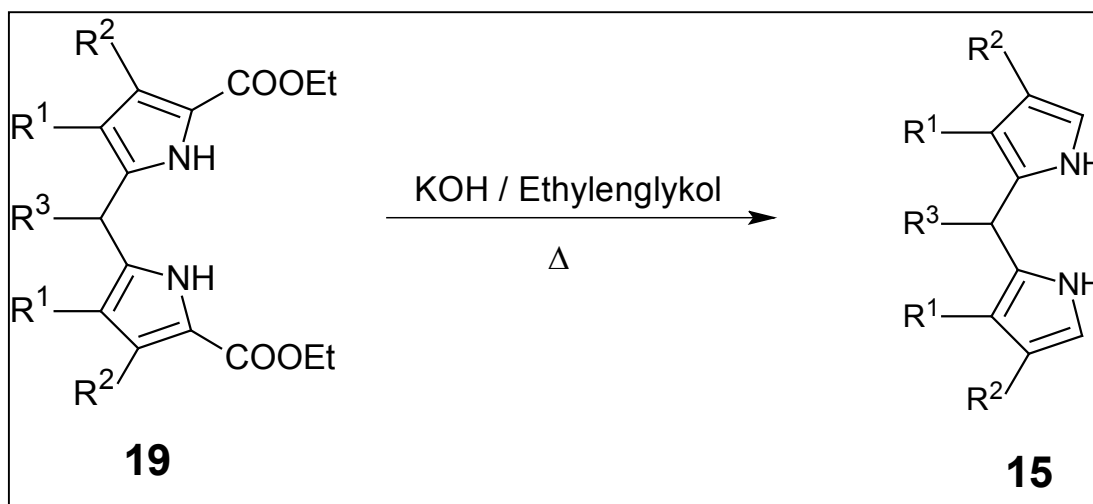
Substanz	R1	R2	R3	Ausbeute	Schmelzpunkt
19a	Me	Et	Me	96%	119°C
19b	Me	Et	Et	93%	151°C
19c	Me	Et	Pr	97%	112-113°C
19d	Me	Et	iPr	92%	180-180,5°C
19e	Me	Et	Cyclohexyl	97%	187°C
19f	Et	Pr	Me	97%	113-114°C
19g	Et	Pr	Et	97%	133°C
19h	Et	Pr	Pr	92%	134°C
19i	Et	Pr	iPr	97%	171°C
19j	Et	Pr	Cyclohexyl	89%	163-164°C
19k	iPr	iBu	Me	94%	114-115°C
19l	iPr	iBu	Et	78%	201°C
19m	iPr	iBu	Pr	94%	155°C
19n	iPr	iBu	iPr	90%	162°C
19o	iPr	iBu	Cyclohexyl	85%	152°C
19p	Me	Et	H	63%	140-142°C
19q	Me	Et	tBu	80%	n. best.
19r	Me	Et	Phenyl	91%	157-158°C
19s	iPr	iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₃ H ₆	93%	zähflüssig
19t	Me	Et	Br-CH ₂	55%	instabil
19u	Et	Pr	Br-CH ₂	50%	instabil

wurden in der Reaktion in der Regel die Aldehyde und nur von Form- und Acetaldehyd die Dimethylacetale eingesetzt. Bei Versuchen mit aromatischen Aldehyden zeigte sich, dass Methode B auch zur Synthese von arylsubstituierten Dipyrrromethanen geeignet ist. Die Ausbeuten lagen auch hier sehr hoch.

3.1.3. Abspaltung der Schutzgruppe

Die Abspaltung der Schutzgruppen aus den 2-Positionen der Pyrrolgruppen kann durch Verseifen der Ester mit Natriumhydroxid in Ethanol und anschließende Decarboxylierung in siedendem Ethanolamin durchgeführt werden¹³⁷⁾. In nur einer Synthesestufe ist die Verseifung und Decarboxylierung mit Kaliumhydroxid in siedendem Ethylenglykol möglich¹³²⁾.

Die Abspaltung der Schutzgruppe der alkylsubstituierten Dipyrrromethane mit Kaliumhydroxid in siedendem Ethylenglykol gelang mit hoher Ausbeute. Es zeigte sich, dass nach 20 Minuten der Ester vollständig verseift, die Decarboxylierung aber noch nicht vollständig abgelaufen war. Nach 45 Minuten war die Reaktion vollständig abgelaufen, während eine längere Reaktionsdauer von 120 Minuten das Ergebnis nicht beeinträchtigte. Bei einer Reaktionsdauer von 45 bis 120 Minuten wurden die besten Ergebnisse mit Ausbeuten bis über 90% erzielt.



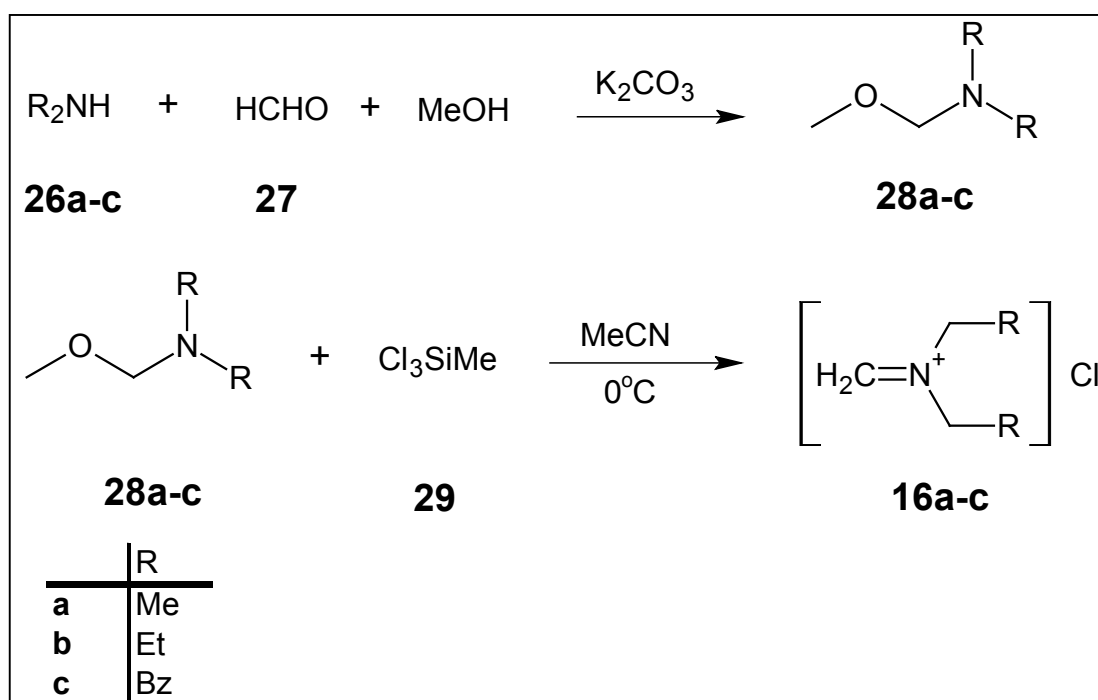
Schema 5: Die Verseifung und Decarboxylierung der Schutzgruppen erfolgte in einem Schritt.

Tabelle 2: Die hergestellten Dipyrromethane **15a-q**

Substanz	R1	R2	R3	Ausbeute	Schmelzpunkt
15a	Me	Et	Me	92%	zähflüssig
15b	Me	Et	Et	92%	zähflüssig
15c	Me	Et	Pr	92%	zähflüssig
15d	Me	Et	iPr	93%	zähflüssig
15e	Me	Et	Cyclohexyl	91%	zähflüssig
15f	Et	Pr	Me	84%	zähflüssig
15g	Et	Pr	Et	92%	zähflüssig
15h	Et	Pr	Pr	89%	zähflüssig
15i	Et	Pr	iPr	84%	zähflüssig
15j	Et	Pr	Cyclohexyl	79%	zähflüssig
15k	iPr	iBu	Me	77%	zähflüssig
15l	iPr	iBu	Et	77%	zähflüssig
15m	iPr	iBu	Pr	76%	zähflüssig
15n	iPr	iBu	iPr	75%	zähflüssig
15o	iPr	iBu	Cyclohexyl	74%	zähflüssig
15p	Me	Et	C ₆ H ₅	95%	zähflüssig
15q	iPr	iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₃ H ₆	90%	zähflüssig

3.1.4. Darstellung der Iminiumsalze

Um Porphyrine nach der genannten Methode herzustellen, wurden zunächst die Mannich-Reagenzien **16a-c** nach einer bekannten Methode in einer zweistufigen Synthese hergestellt ¹³⁸⁾ (s. Schema 6). In der ersten Stufe wurde Paraformaldehyd **27** mit Dimethylamin **26a**, Diethylamin **26b** oder Dibenzylamin **26c** und Methanol unter schwach alkalischen Bedingungen in Gegenwart von Kaliumcarbonat umgesetzt. Es entstand das entsprechende N,O-Acetal **28a-c** in Ausbeuten von ca. 30-35%. In der zweiten Stufe wurde das N,O-Acetal **28a-c** unter trockenem Stickstoff und unter Eiskühlung mit Trichlormethylsilan **29** zum Iminiumsalz **16a-c** umgesetzt



Schema 6: Synthese von Iminiumsalzen, die als Mannich-Basen in der Porphyrinsynthese eingesetzt wurden ¹³⁷⁾.

3.2. Darstellung der alkylsubstituierten Porphyrine

3.2.1. Syntheseplanung und Vorversuche

Zur Kopplung von zwei in den α -Positionen ungeschützten Dipyrromethaneinheiten, die an der Methylengruppe substituiert sind, zu einem Porphyrin mit zehn Substituenten ist von Hombrecher ¹²²⁻¹²⁴⁾ eine geeignete Methode entwickelt worden. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Variation der Porphyrinsynthese

von Woodward^{109,127)} und MacDonald^{128,129)}. Sie ist zur Synthese von Porphyrinen mit zwei Arylsubstituenten in gegenüberliegenden meso-Positionen (Positionen 5 und 15) und acht Alkylsubstituenten in β -Positionen entwickelt worden. Bei der genannten Synthese wird ein in den freien α -Positionen ungeschütztes Dipyrrromethan unter schonenden Bedingungen mit einem Mannich-Reagenz aminomethyliert. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden so gewählt, dass das entstandene Zwischenprodukt mit einem weiteren Molekül Dipyrrromethan zum Porphyrinogen reagieren kann. Dieses wird anschließend durch Zugabe von p-Chloranil zum Porphyrin oxidiert. Es ist bekannt, dass das Porphyrinogen zur Fragmentierung und zur Umlagerung neigt^{122,130,131)}. Dabei können einzelne meso-Substituenten abgespalten werden, sodass Porphyrine mit einem bzw. keinem meso-Substituenten entstehen. Durch Umlagerungen können Pyrroleinheiten gedreht werden, wobei Porphyrine entstehen, bei denen die β -Substituenten einzelner Pyrroleinheiten vertauscht sind.

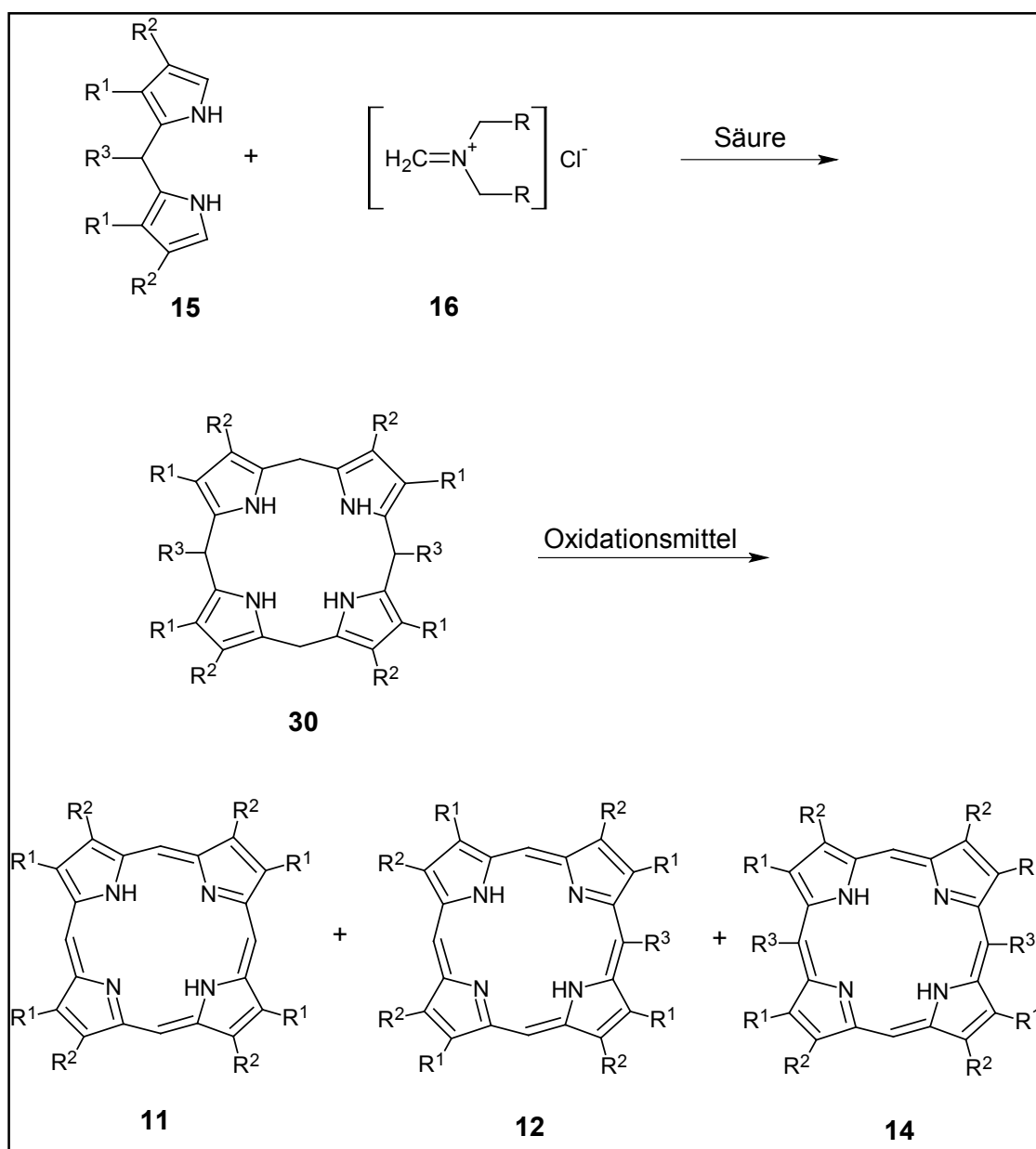
Die Porphyrinsynthese wurde zunächst, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt. Dazu wurde Dipyrrromethan **15** mit dem Iminiumsalz **16b** in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt. Nachdem es ohne Säurekatalyse zu keiner Reaktion kam, wurden 40 μ l Trifluoressigsäure als Katalysator zugegeben. Nach 16stündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurde 30 Minuten mit p-Chloranil oxidiert (Variante I). Dabei zeigte sich, dass nach dieser Methode lediglich Porphyrin mit acht Substituenten **11** und mit neun Substituenten **12** mit einer Ausbeute von rund 4% entstand. Porphyrin mit zehn Alkylsubstituenten **14** entstand nicht oder mit einer Ausbeute von maximal 0,5%. Auch das Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** konnte hergestellt werden. Um auch decaalkylsubstituiertes Porphyrin zu erhalten, wurde nach Varianten dieser Synthese gesucht, durch die die decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** in besseren Ausbeuten zugänglich waren. Außerdem wurde nach einer leistungsfähigeren Synthese zur Herstellung von nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** mit verzweigten meso-Substituenten gesucht.

Bei der Optimierung der Synthese im Hinblick auf die Herstellung alkylsubstituierter Porphyrine ist zu berücksichtigen, dass die eingesetzten Dipyrrromethane statt eines Aryl- einen Alkylsubstituenten tragen, der durch den induktiven Effekt die Elektronendichte der Pyrrolgruppen erhöht. Daher ist zu erwarten, dass sie reaktiver sein werden. Es ist aber auch zu erwarten, dass die Zwischenprodukte eine höhere Reaktivität bei Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen zeigen. Entsprechend mussten die Reaktionsbedingungen zur Synthese alkylsubstituierter Porphyrine angepasst werden. Dabei wurden mehrere Parameter der Reaktionsbedingungen variiert.

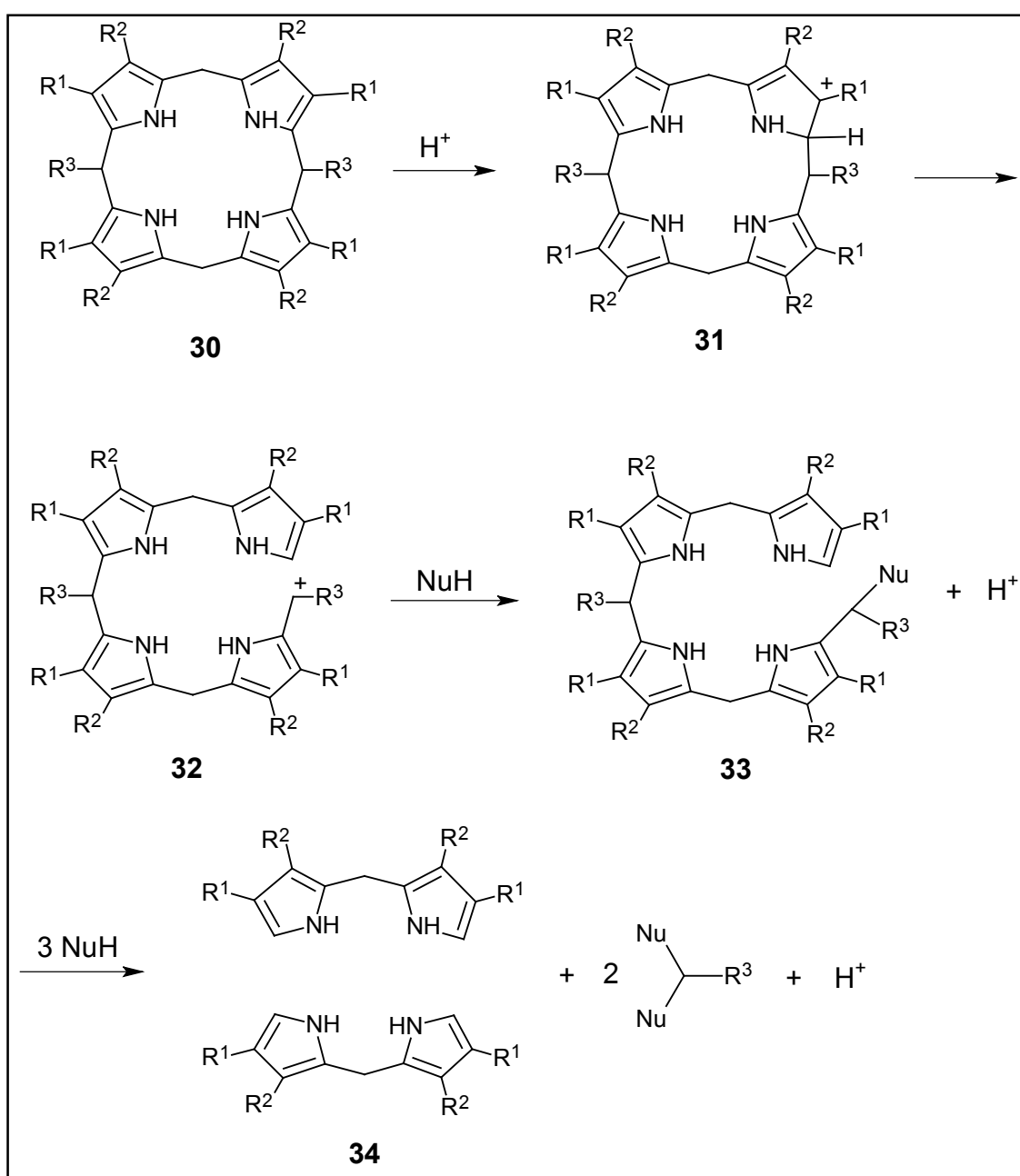
1. Für die Methylierung kamen verschiedene Methylenkomponenten in Frage. Das waren neben stickstoffhaltigen Iminiumsalzen **16** und N,O-Acetalen **28** auch sauerstoffhaltiges Formaldehyd **27**.
2. Die Reaktion konnte in unterschiedlich saurem Medium durchgeführt werden.

3. Die Reaktion konnte in unterschiedlichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden.
4. Temperatur und Reaktionsdauer konnten verändert werden.
5. Es kamen verschiedene Oxidationsmittel in Frage.

Die Ausbeuten an nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** hatten etwa 4% betragen. Diese Substanzen müssen durch eine Fragmentierungsreaktion einen Alkylsubstituenten verloren haben. Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (NOESY- und HMBC-Spektren) ließ sich zeigen, dass einzelne oder mehrere Pyrroleinheiten der nonaalkylsubstituierten Porphyrine gedreht waren, sodass mehrere Isomere vorlagen (s. S. 32ff). Es traten also Umlagerungsreaktionen auf.



Schema 7: Darstellung alkylsubstituierter Porphyrine



Schema 8: Angenommener Reaktionsmechanismus für den säurekatalysierten Zerfall der Porphyrinogene nach Hombrecher¹²²⁻¹²⁴⁾

Fragmentierungen und Umlagerungen sind bereits früher an meso-arylsubstituierten Porphyrinen beobachtet worden, die nach dieser Methode hergestellt wurden^{122,130,131)}.

Für die Entstehung der Umlagerungs- und Fragmentierungsprodukte bei der Darstellung meso-arylsubstituierter Porphyrine hat Hombrecher einen Mechanismus vorgeschlagen, der auf der katalytischen Wirkung von Protonen auf die als Zwischenprodukte entstehenden Porphyrinogene **30** beruht¹²²⁻¹²⁴⁾ (s. Schema 8). Danach wird zunächst eine α -Position einer Pyrroleinheit des Porphyrinogens **30** protoniert. Die positive Ladung des entstehenden Zwischenproduktes **31** wird durch Mesomerie im Pyrrolring stabilisiert. Wird der Makrozyklus des Porphyri-

nogens geöffnet, so kann die positive Ladung des entstehenden Zwischenproduktes **32** durch Mesomerie mit dem benachbarten Pyrrolring und durch die benachbarte Aryl- oder Alkylgruppe R^3 noch besser stabilisiert werden. Durch nachfolgende Reaktion mit einem Nukleophil kann der geöffnete Ring zum Zwischenprodukt **33** stabilisiert werden. Durch drei weitere Angriffe von Proton und Nukleophil können die Substituenten R^3 aus den meso-Positionen abgespalten werden. Übrig bleibt das Dipyrromethan **34**, das an den Methylengruppen unsubstituiert ist. Wenn dieses Dipyrromethan **34** mit dem Dipyrromethan **15** koppelt, können Porphyrine mit nur einem meso-Substituenten und vertauschten β -Substituenten an zwei Pyrroleinheiten, die dem meso-Substituenten gegenüber sitzen, entstehen. Für den vorgeschlagenen Mechanismus spricht, dass ein solches Substitutionsmuster bei den monoarylsubstituierten Porphyrinen tatsächlich beobachtet worden ist.

Legt man den vorgeschlagenen Mechanismus zugrunde, so kann das Ergebnis der Synthese verbessert werden, indem der Einfluss von Protonen auf die Porphyrinogene verringert wird. Die Wirkung von Protonen auf die Porphyrinogene kann auf mehrere Arten verringert werden.

- Zum einen kann die Protonenkonzentration verringert werden, indem in schwächer saurem oder neutralem Medium gearbeitet wird. Dieser Methode sind Grenzen gesetzt, da es sich zeigte, dass die Reaktion im neutralen Bereich nicht abläuft. Eine interessante Möglichkeit ist die Pufferung mit wässrigen Puffersystemen.
- Ein Oxidationsmittel kann von Anfang an zugegeben werden, um das gebildete Porphyrinogen sofort zum Porphyrin zu oxidieren. Zu diesem Zweck müsste ein sehr schonendes Oxidationsmittel eingesetzt werden, weil hochsubstituierte Porphyrine leicht irreversibel oxidiert werden und dann ihrerseits zu Fragmentierungsreaktionen neigen (s. Kap. 5).
- Die Reaktionsdauer kann verkürzt werden. Dazu müsste die Reaktion durch erhöhte Temperatur oder andere optimierte Bedingungen beschleunigt werden. Es ist aber zu erwarten, dass bei Erhöhung der Temperatur auch die Nebenreaktionen beschleunigt werden.

3.2.2. Wahl des Säurekatalysators

In Versuchen zur Säurekatalyse zeigte sich, dass die Reaktion ohne Säurekatalyse nicht abläuft. Daher wurde zunächst die Katalyse mit anderen Säuren als der zuerst verwendeten Trifluoressigsäure versucht, die in der Porphyrinsynthese bewährt sind. Andere Säuren, die zu Katalyse von Porphyrinsynthesen eingesetzt worden sind, sind beispielsweise Perchlorsäure und p-Toluolsulfonsäure¹¹¹⁾. Mit

diesen starken Säuren wurden durchweg schlechtere Ergebnisse als mit Trifluoressigsäure erhalten. Daher wurde die Katalyse mit schwächeren Säuren versucht. Die Katalyse mit Essigsäure führte zu schlechteren Ergebnissen. Eine interessante in der Literatur beschriebene Möglichkeit ist der Einsatz von wässrigem Acetatpuffer ¹²²⁾. Davon ausgehend wurden Versuche nicht nur mit Acetatpuffern, sondern auch mit Phosphatpuffern mit pH-Werten von 4,0 bis 6,5 durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden bei Zugabe eines wässrigen Acetatpuffers mit pH 4,75 erzielt. Mit Acetatpufferung und nachfolgender Oxidation mit p-Chloranil (Variante II) konnten die decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** und die nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** in einem Reaktionsansatz in hohen Ausbeuten von über 7% dargestellt werden. Das nonaalkylsubstituierte Porphyrin **12g**, das in meso-Position durch eine Isopropylgruppe substituiert ist, konnte dagegen nur in Spuren erhalten werden. Die guten Ergebnisse bei Einsatz des wässrigen Acetatpuffers sind insofern erstaunlich, als die Dipyrromethane **15** in Acetonitril oder Dichlormethan eingesetzt wurden und in Wasser nicht löslich sind.

Als weitere Wirkung des wässrigen Acetatpuffers ist die Hydrolyse des eingesetzten Iminiumsals **16** zu erwarten, bei der Formaldehyd **27** frei wird. Daher wurden Versuche gemacht, als Methylenkomponente statt eines Iminiumsals **16** gleich Formaldehyd **27** einzusetzen, die durchaus erfolgreich waren (s. Kap. 3.2.4., S. 29).

3.2.3. Wahl des Oxidationsmittels

Bei der Wahl des Oxidationsmittels gibt es einige Alternativen zum oben verwendeten p-Chloranil. Ein anderes, dem p-Chloranil sehr ähnliches und häufig in der Porphyrinsynthese verwendetes Oxidationsmittel, ist o-Chloranil ^{132,137,139)}. In der Synthese meso-arylsubstituierter Porphyrine nach obiger Methode ist auch DDQ als Oxidationsmittel verwendet worden ¹²³⁾. Beide Oxidationsmittel sind p-Chloranil sehr ähnlich. Bei Versuchen mit o-Chloranil wurden Ergebnisse erhalten, die denen beim Einsatz von p-Chloranil entsprachen, sodass sich durch Verwendung von o-Chloranil kein Vorteil ergab. Bei Versuchen mit DDQ zeigte sich, dass die Oxidation mit DDQ wesentlich schneller abläuft als mit p-Chloranil. Das gilt sowohl im Hinblick auf die Oxidation des Porphyrinogens zum Porphyrin als auch im Hinblick auf Fragmentierungsreaktionen. Daher war es beim Einsatz von DDQ sehr schwierig, die Oxidation zu einem Zeitpunkt abubrechen, zu dem überhaupt noch decaalkylsubstituiertes Porphyrin **14** nachweisbar war.

Eine interessante Alternative ist der Einsatz schonender Oxidationsmittel, die schon zu Beginn der Synthese zugegeben werden können und gebildetes Porphyrin

rinogen sofort zum Porphyrin oxidieren können. Dadurch könnten Fragmentierungs- und Umlagerungsreaktionen möglicherweise teilweise vermieden werden, und der Anteil an decaalkylsubstituiertem Porphyrin **14** im Produktgemisch könnte erhöht werden. In Frage kommen hier molekularer Sauerstoff (O_2) oder rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$)¹³⁹. Bei Versuchen mit Luftsauerstoff zeigte sich, dass die Oxidation wesentlich langsamer verlief als die anderen Reaktionsschritte. Während es unter den gewählten Bedingungen mit Acetatpufferung maximal vier Stunden dauerte, bis das Dipyrromethan abreagiert war, waren bei der Oxidation mit Luftsauerstoff nach vier Stunden erst Spuren von alkylsubstituiertem Porphyrin entstanden. Möglicherweise könnten beim Einsatz von reinem Sauerstoff bessere Ergebnisse erzielt werden. Bessere Ergebnisse wurden beim Einsatz von rotem Blutlaugensalz erzielt. Bei Acetatpufferung und einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur (Variante III) wurden Ausbeuten von 3-5 % nona- **12** und annähernd 3 % decaalkylsubstituiertem Porphyrin **14** erhalten. Die Ausbeuten bleiben deutlich hinter denen, die bei nachträglicher Oxidation mit p-Chloranil erzielt wurden (Variante II), zurück. Eingesetzt wurde Variante III jedoch zur Synthese des nonaalkylsubstituierten Porphyrins mit einem meso-Isopropylsubstituenten **12g**, das mit einer Ausbeute von fast 5% entstand.

3.2.4. Wahl der übrigen Reaktionsbedingungen

Um die Reaktion zu beschleunigen und möglicherweise die Ausbeute zu verbessern, wurden verschiedene Iminiumsalze sowie andere Methylenkomponenten eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die drei eingesetzten Iminiumsalze **16a**, **16b** und **16c** annähernd gleich gute Ergebnisse lieferten. Bei Einsatz von wässrigen Puffersystemen waren die Ergebnisse bei Verwendung des Dimethyliminiumsalzes **16a** etwas besser als bei Einsatz der anderen Iminiumsalze. Möglicherweise verläuft die Hydrolyse des Dimethyliminiumsalzes **16a** aufgrund der Methylgruppen langsamer als die Hydrolyse der beiden anderen Iminiumsalze. Dann würde länger das Iminiumsalz als wirksameres Methylierungsreagenz zur Verfügung stehen und erst später das durch Hydrolyse entstandene weniger wirksame Methylierungsreagenz Formaldehyd.

Der Einsatz des N,O-Acetals **28c** erbrachte wesentlich geringere Ausbeuten. Decaalkylsubstituiertes Porphyrin entstand nicht. Bessere Resultate wurden durch den Einsatz von Formalin, einer 37%igen wässrigen Lösung von Formaldehyd, erhalten. Die Ausbeuten lagen bei Acetatpufferung und nachträglicher Oxidation mit p-Chloranil (Variante IIa, analog zu Variante II) bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** geringfügig höher und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** geringfügig niedriger als beim Einsatz von Iminiumsal-

zen. Das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Isopropylsubstituenten **12g** konnte bei Einsatz von Formalin als Methylenkomponente nur in geringen Mengen erhalten werden.

Auch beim Einsatz von Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd konnte Porphyrin hergestellt werden. Die Ausbeuten lagen bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** bei bis zu 7%. Decaalkylsubstituierte Porphyrine **14** entstanden nur in Spuren, weshalb diese Möglichkeit nicht weiterverfolgt wurde.

3.2.5. Porphyrinsynthesen

Aus den Versuchen zur Synthese alkylsubstituierter Porphyrine resultieren fünf Varianten, die zur Porphyrinsynthese eingesetzt wurden.

Variante I: Es wurden die aus der Literatur bekannten Reagenzien und Reaktionsbedingungen verwendet¹²²⁻¹²⁴. Die Dipyrromethane **15** wurden mit dem Iminiumsalz **16b** unter Säurekatalyse mit Trifluoressigsäure gekoppelt. Die Oxidation erfolgte anschließend mit p-Chloranil. Nach dieser Variante konnten nur die nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** mit unverzweigten meso-Substituenten in guter Ausbeute hergestellt werden.

Variante II: Die Dipyrromethane **15** wurden mit dem Iminiumsalz **16a** unter Zugabe eines wässrigen Acetatpuffers gekoppelt. Zur Oxidation wurde anschließend p-Chloranil verwendet. Diese Variante ergab die höchsten Ausbeuten für decaalkylsubstituierte Porphyrine **14** und für nonaalkylsubstituierte Porphyrine **12** mit unverzweigten meso-Substituenten.

Variante IIa: Diese Variante entspricht Variante II mit der Abweichung, dass als Methylierungsreagenz Formaldehyd **27** als 37%ige wässrige Lösung (Formalinlösung) eingesetzt wurde. Diese Variante lieferte gute Ergebnisse, die aber bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** leicht hinter den Ergebnissen mit Variante II zurücklagen, während nonaalkylsubstituierte Porphyrine **12** mit etwas höheren Ausbeuten entstanden.

Variante III: Die Dipyrromethane **15** wurden ebenfalls mit dem Iminiumsalz **16a** unter Zugabe eines wässrigen Acetatpuffers gekoppelt. Als Oxidationsmittel diente rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$), das bereits zu Beginn der Kopplungsreaktion zugegeben wurde. Mit dieser schonenden Variante wurden die besten Ausbeuten für das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** erzielt. Bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** und nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** mit unverzweigten Substituenten waren die Ausbeuten deutlich geringer als mit Variante II.

Variante IV: Es wurden wie in Variante I Trifluoressigsäure und Iminiumsalz **16b** eingesetzt. Die Oxidation erfolgte aber mit Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$), das bereits zu Beginn der Kopplungsreaktion zugegeben wurde. Mit dieser Variante wurden hohe Ausbeuten der nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** mit unverzweigtem meso-Substituenten erreicht. Die Ausbeuten der deca-substituierten Porphyrine **14** waren mit 0,5% gering.

Tabelle 3: Die Synthesen der decaalkylsubstituierten Porphyrine **14a-f** und der diarylsubstituierten Porphyrine **14g** und **14h**

Sub-stanz	R1	R2	R3	Ausbeute nach Variante				
				I	II	Ila	III	IV
14a	Me	Et	Me		7,3%	6,0%	0,65%	0,45%
14b	Me	Et	Et			7,5%	1,0%	0,5%
14c	Me	Et	Pr		7,2%	4,0%	1,25%	0,3%
14d	Et	Pr	Me		7,6%		2,5%	0,2%
14e	Et	Pr	Et				2,2%	
14f	Et	Pr	Pr				2,6%	
14g	Me	Et	Phenyl				2,5%	
14h	Ipr	iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₃ H ₆	1,0%				

Tabelle 4: Die Synthesen der nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12a-h,j** und der arylsubstituierten Porphyrine **12i** und **12k**

Sub-stanz	R1	R2	R3	Ausbeute nach Variante				
				I	II	Ila	III	IV
12a	Me	Et	Me		9,5%	10,3%	5,1%	10,5%
12b	Me	Et	Et			10,7%	4,5%	12,6%
12c	Me	Et	Pr		9,0%	14,2%	4,5%	8,5%
12d	Et	Pr	Me		8,8%		3,7%	2,1%
12e	Et	Pr	Et				3,5%	
12f	Et	Pr	Pr				3,3%	
12g	Me	Et	iPr	4,0%	Spuren		4,75%	
12h	Me	Et	Cyclohexyl	Spuren	Spuren	Spuren	0,05%	
12i	Me	Et	Phenyl				6,7%	
12j	Et	Pr	iPr				Spuren	
12k	Ipr	iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₃ H ₆	2,5%				

Octaalkylsubstituierte Porphyrine **11** entstanden als Nebenprodukte in allen Varianten der Porphyrinsynthese, wurden als ungereinigte Rohprodukte gesammelt und in größeren Mengen gereinigt.

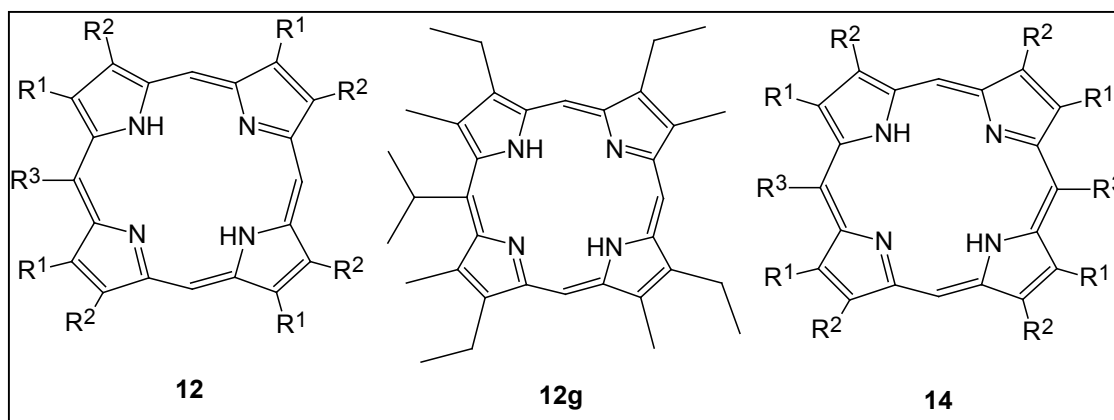
3.3. NMR-Spektroskopie an alkylsubstituierten Porphyrinen

3.3.1. Konstitutionsisomere nonaalkylsubstituierte Porphyrine

Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen können interessante Informationen über die Anordnung der Substituenten der Porphyrine gewonnen werden. Zweidimensionale NMR-Techniken liefern Informationen über die Kopplung von Atomkernen. Diese kann über chemische Bindungen übertragen werden oder als NOE-Effekt durch den Raum wirken.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe von COSY- (^1H - ^1H -Kopplung) und HMQC-Spektren (^1H - ^{13}C -Kopplung). Mit Hilfe von HMBC-Spektren konnten für einige der hergestellten Substanzen ^1H - ^{13}C -Kopplungen über mehrere Bindungen zugeordnet werden. Damit war auch eine Zuordnung der ^{13}C -Signale zu den quartären Kohlenstoffatomen prinzipiell möglich. Erschwert wurde diese Zuordnung durch das Auftreten von Isomeren. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale zu den quartären Kohlenstoffatomen wurde exemplarisch für das Porphyrin **12g** durchgeführt, bei dem neben dem Hauptprodukt nur wenig Nebenprodukt vorlag. Mit Hilfe der HMBC-Spektren war es weiterhin möglich, über die Kopplung mit den quartären Kohlenstoffatomen festzustellen, welche meso-H-Atome welchen β -Substituenten benachbart sind. Dadurch ließ sich das Substitutionsmuster der Hauptprodukte der einzelnen Synthesen ermitteln (s. Schema 9).

Die decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** zeigten eindeutige Spektren, und es traten bei den Synthesen keine Isomeren auf. Es entstand nur das erwartete Produkt. Bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** waren, wie bereits in Kapitel 3.2.1. diskutiert wurde, durch Fragmentierungsreaktionen auf der Stufe des Porphyrinogens vertauschte β -Substituenten an zwei Pyrroleinheiten zu erwarten. Die erwartete Substanz (Substanz **12** in Schema 9) war tatsächlich bei den Syn-



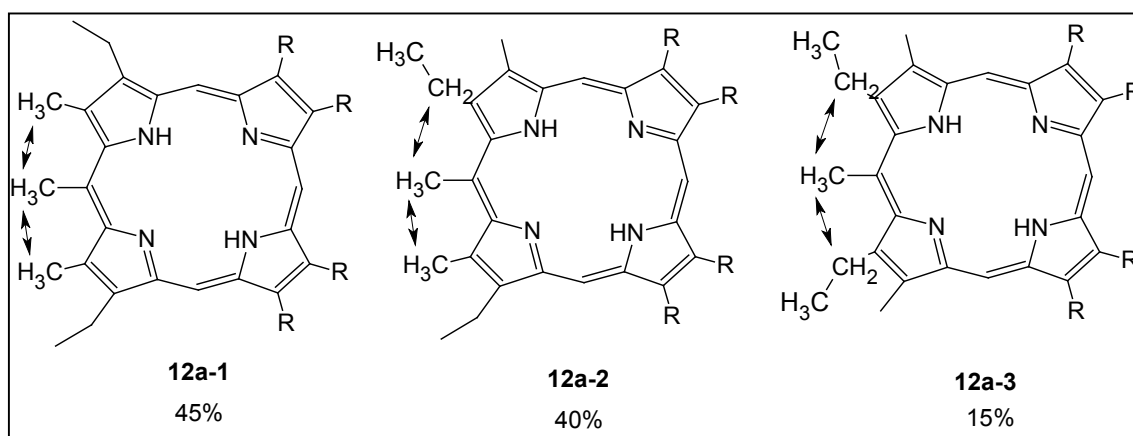
Schema 9: Die Hauptprodukte der Synthesen alkylsubstituierter Porphyrine

thesen von Porphyrinen mit unverzweigten meso-Substituenten das häufigste nonaalkylsubstituierte Porphyrin. Es konnte allerdings nachgewiesen werden, dass im Produktgemisch auch Isomere vorhanden waren. Bei dem Porphyrin **12g** mit einem verzweigten meso-Substituenten waren beim Hauptprodukt dagegen nur die Substituenten an einer Pyrroleinheit vertauscht. Neben dem Hauptprodukt **12g** entstand nur sehr wenig Isomer.

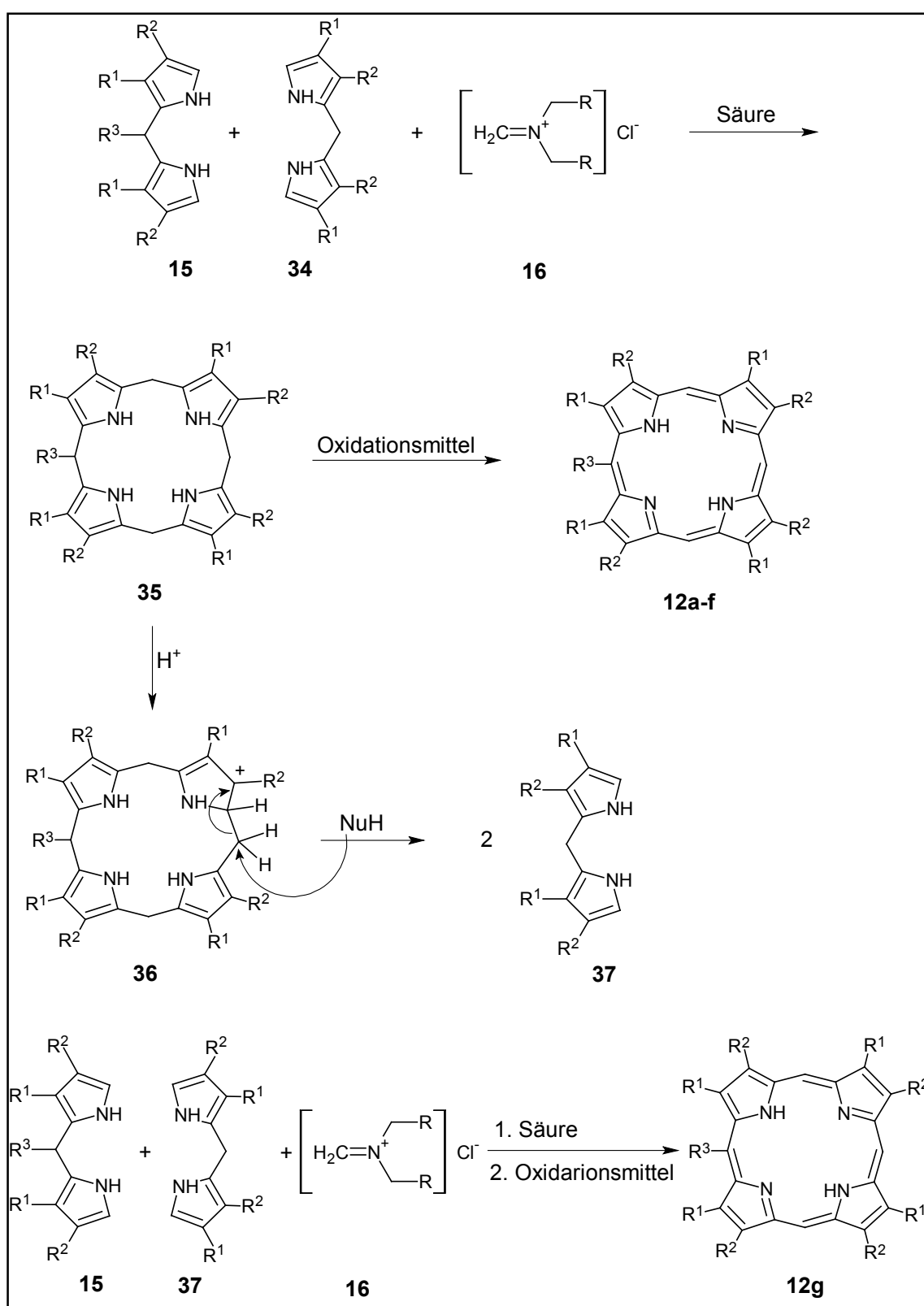
Der Nachweis von Isomeren wurde bei einem Ansatz des nonaalkylsubstituierten Porphyrins **12a** durch ein NOESY-Spektrum erbracht. Die meso-Methylgruppe zeigte im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale bei 4,49, 4,54 und 4,59 ppm, die einzeln integriert werden konnten. Aus dem NOESY-Spektrum ergab sich, dass das Signal bei 4,49 ppm nur mit β -Methylgruppen, das Signal bei 4,54 ppm mit β -Methyl- und β -Methylengruppen und das Signal bei 4,59 ppm nur mit β -Methylengruppen einen NOE zeigt. Der Nachweis der Isomeren mit ihrer Häufigkeiten gelang nur beim Porphyrin mit der meso-Methylgruppe, weil andere meso-Substituenten Aufspaltungen zeigen, die eine exakte Zuordnung erschweren.

Um die experimentellen Ergebnisse zu deuten, gilt es, einen Mechanismus zu finden, der die Bildung der Substanzen **12a-2**, **12a-3** und **12g** ermöglicht:

1. **12g** hat gegenüber den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** genau eine gedrehte Pyrrolgruppe und hat einen meso-Substituenten verloren.
2. **12a-2** und **12a-3** verfügen auf der Seite des meso-Substituenten über gedrehte Pyrrolgruppen.

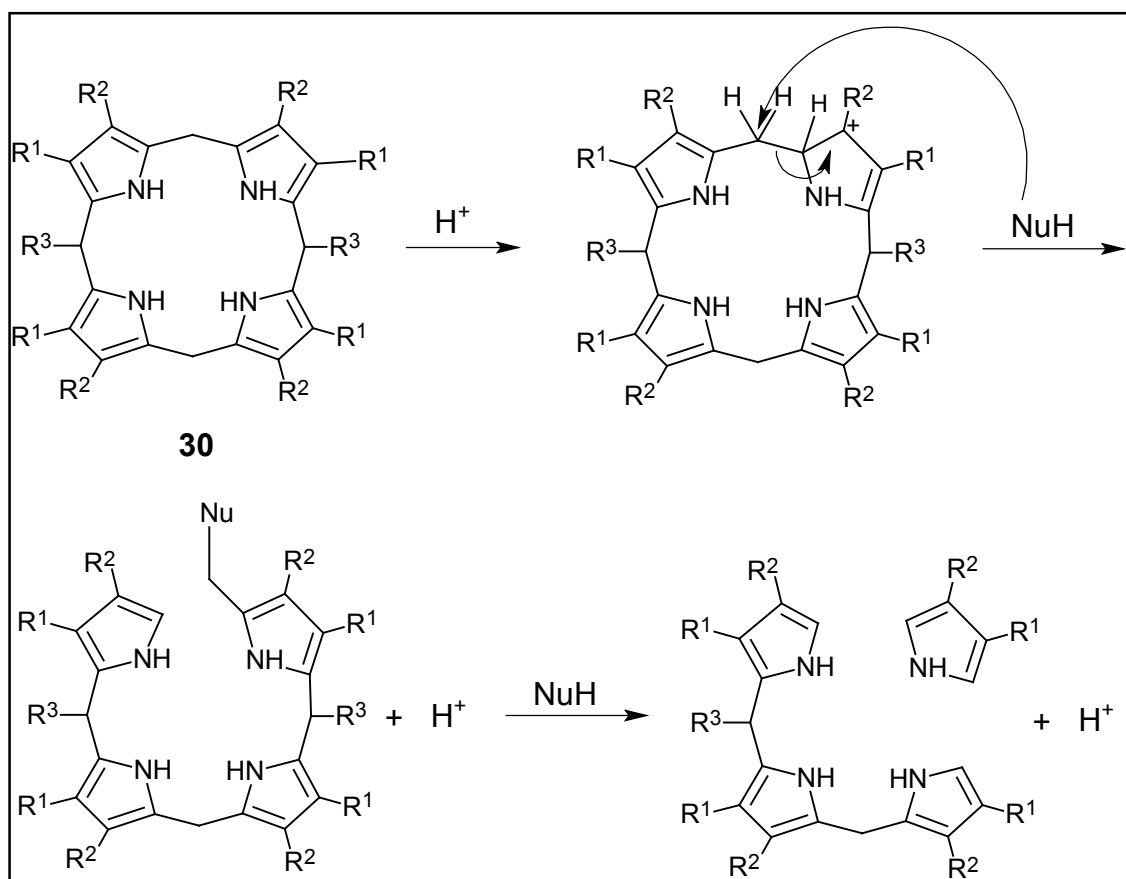


Schema 10: Auf der Seite des meso-Alkylsubstituenten treten beim nonaalkylsubstituierten Porphyrin **12a** drei Substitutionsmuster auf. Die Zuordnung erfolgte durch ein NOESY-Spektrum, an den Stellen der Doppelpfeile wurden NOEs beobachtet.



Schema 11: Wenn ein Proton an einer α -Position einer Pyrroleinheit neben einer unsubstituierten Methylengruppe angreifen und einen Bindungsbruch initiieren könnte, könnte das Dipyrromethan **37** freigesetzt werden. Wenn dieses mit dem ursprünglich eingesetzten Dipyrromethan **15** koppelt, kann das Porphyrin mit dem Substitutionsmuster des Porphyrins **12g** (Schema 9) entstehen.

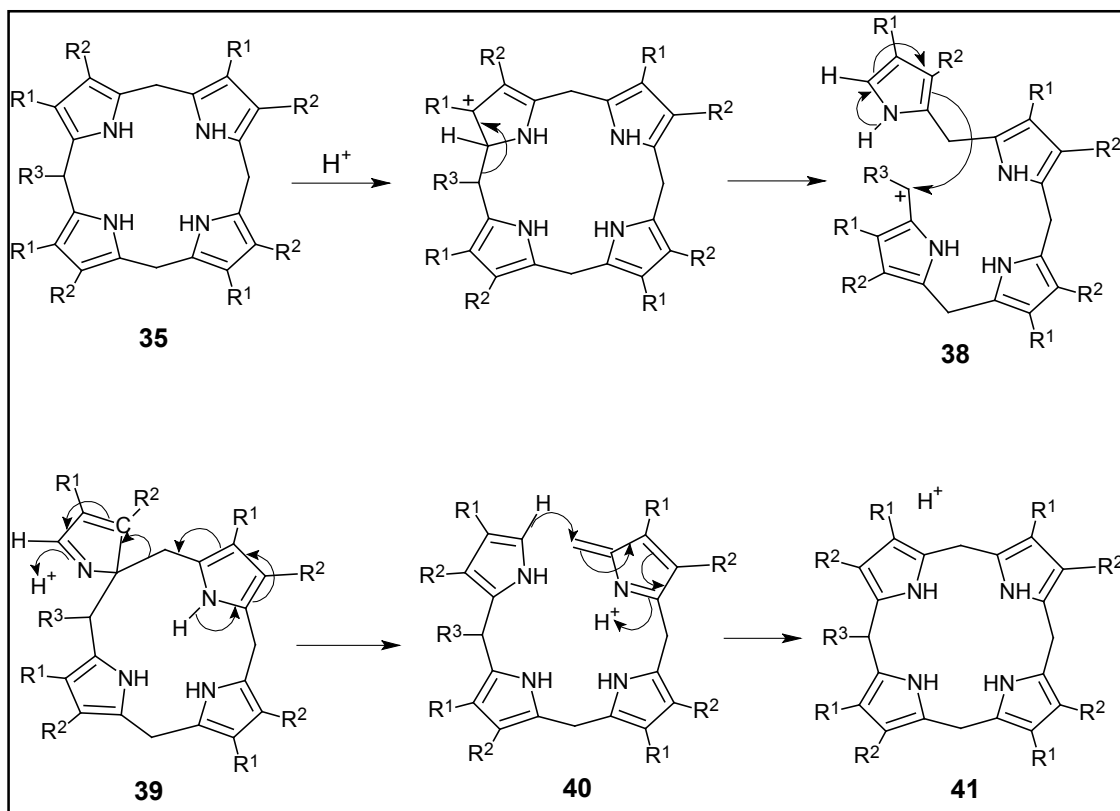
Die Bildung des Porphyrins **12g** kann erklärt werden, wenn man den Fragmentierungsmechanismus von Hombrecher¹²²⁾ (s. Schema 8, S. 26) insofern erweitert, dass der Angriff von Protonen mit nachfolgender Bindungsspaltung auch an α -Positionen erfolgen kann, die neben unsubstituierten Methylengruppen lokalisiert sind (Schema 11). Wenn das Dipyrromethan **34**, das aus der Fragmentierungsreaktion nach Schema 8 hervorgegangen ist, mit dem Dipyrromethan **15** koppelt, entsteht das Porphyrinogen **35**. Dieses kann zum Porphyrin **12a-f** oxidiert werden oder an einer α -Position, die dem Substituenten R^3 gegenüberliegt, protoniert werden **36**. Eine Ringöffnung mit nachfolgendem Angriff eines Nukleophils erscheint an dieser Position unwahrscheinlich, da die positive Ladung zwischenzeitlich an einer Methylgruppe lokalisiert wäre, wo sie nicht gut stabilisiert werden kann. Statt dessen kommt der Angriff eines Nukleophils an der Methylen-Gruppe des protonierten Porphyrinogens mit gleichzeitiger Ringöffnung in Frage. Nach weiteren Angriffen von Protonen und Nukleophil entstehen als Fragmentierungsprodukt zwei Moleküle des Dipyrromethans **37**. Wenn dieses mit dem eingesetzten Dipyrromethan **15** koppelt, kann das Porphyrin mit dem Substitutionsmuster von **12g** entstehen.



Schema 12: Wenn ein Proton an einer α -Position einer Pyrroleinheit neben einer unsubstituierten Methylengruppe angreifen und einen Bindungsbruch initiieren könnte, könnten Pyrroleinheiten mit unsubstituierten α -Positionen freigesetzt werden. Wenn diese gedreht wieder eingebaut werden, können Porphyrine mit dem Substitutionsmuster von **12g** in Schema 9 entstehen

Wenn durch den Angriff von Protonen und Nukleophil an einer unsubstituierten meso-Position eines Porphyrinogens der Ring geöffnet werden könnte, könnte dieser Angriff auch am Porphyrinogen **30** stattfinden (s. Schema 12). Dabei könnten Pyrrolmoleküle mit zwei ungeschützten α -Positionen frei werden. Wenn diese gedreht wieder eingebaut werden, können ebenfalls Porphyrine mit dem Substitutionsmuster des Porphyrins **12g** (Schema 9) entstehen. Da der Wiedereinbau des gedrehten Pyrrolmoleküls in das Porphyrinogen recht unwahrscheinlich erscheint, ist als Mechanismus zur Entstehung des Porphyrins **12g** der erste Mechanismus (Schema 11) vorzuziehen. Der Fragmentierungsmechanismus nach Schema 12 könnte aber für die geringe Gesamtausbeute der Porphyrinsynthesen mitverantwortlich sein.

Als weiterer Punkt ist die Bildung der Porphyrine **12a-2** und **12a-3** zu erklären, bei denen Pyrroleinheiten neben dem meso-Substituenten gedreht sind. Einen Mechanismus, der die Drehung von Pyrrolgruppen im Porphyrinogen erklären könnte, geht auf Arbeiten von Mathewson und Corwin im Zusammenhang mit der Aufklärung der Biosynthese von Uroporphyrinogen III zurück¹⁴¹⁾. Es handelt sich um einen Mechanismus, der unter den in dieser Arbeit bei der Synthese herrschenden Bedingungen durch Säure initiiert werden könnte und der die Drehung einer Pyrrolgruppe neben einem meso-Alkylsubstituenten R^3 über einen Spiro-Übergangszustand **39** erklärt (s. Schema 13). Der genannte Mechanismus ist nur schwer nachzuweisen und ist auch im Zusammenhang mit der Biosynthese von

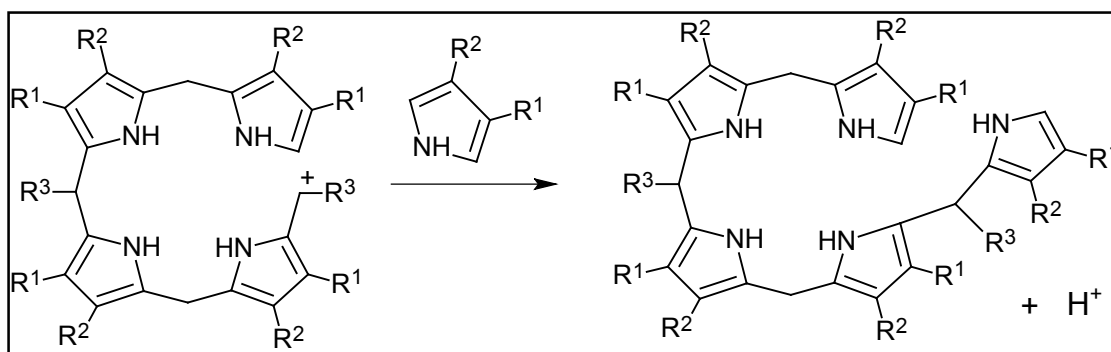


Schema 13: Reaktionsmechanismus nach Mathewson und Corwin¹⁴¹⁾ zur Drehung von Pyrrolgruppen im Porphyrinogen

Uroporphyrinogen III nicht unumstritten¹⁴²⁾. So hat Battersby Hinweise gefunden, die für einen Spiro-Übergangszustand sprechen¹⁴³⁾, während Scott einen anderen Mechanismus für die Drehung der Pyrrolgruppe vorgeschlagen hat¹⁴⁴⁾, der auf die in dieser Arbeit dargestellten Porphyrine nicht übertragbar ist.

Falls der Mechanismus von Mathewson und Corwin für die Drehung der Pyrrolgruppe verantwortlich ist, sollte er auch auf die decaalkylsubstituierten Porphyrinogene **35** anwendbar sein und daher wäre auch die Entstehung von Konstitutionsisomeren der decaalkylsubstituierten Porphyrine zu erwarten. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen eindeutigen NMR-Spektren haben aber keine Hinweise auf konstitutionsisomere decaalkylsubstituierte Porphyrine ergeben. Möglicherweise ist die sterische Spannung der decaalkylsubstituierten Porphyrinogene so groß, dass es bei den Zwischenprodukten mit geöffnetem Makrozyklus, die den Zwischenprodukten **38** und **40** entsprechen, nicht mehr in größerem Umfang zum Ringschluss kommt.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Entstehung von Porphyrinen mit dem Substitutionsmuster von **12a-2** und **12a-3** wäre der in Schema 14 dargestellte Angriff eines nach dem Mechanismus von Schema 12 freigesetzten Pyrrolmoleküls als Nukleophil nach der Protonierung und dem Bindungsbruch eines Porphyrinogens (s. Schema 8). Nach einer weiteren Fragmentierungsreaktion könnte eine Dipyrromethaneinheit mit einer gedrehten Pyrrolgruppe und dem meso-Substituenten R³ für eine Porphyrinsynthese zur Verfügung stehen. Ein solcher Mechanismus erscheint nicht unwahrscheinlich, weil Pyrrole in α -Position sehr elektronenreich sind und als starke Nukleophile reagieren können. Die Rolle als angreifendes Nukleophil könnte auch ein Dipyrromethanmolekül **15** einnehmen. Dann müsste aber ein zusätzlicher Fragmentierungsschritt zwingend postuliert werden, da keine Porphyrine mit meso-Substituenten in den Positionen 5 und 10 nachgewiesen wurden. Außerdem wäre das entstehende Dipyrromethan mit einer gedrehten Pyrrolgruppe geeignet, mit dem eingesetzten Dipyrromethan **15** zu



Schema 14: Wenn nach dem Angriffe eines Protons und nachfolgendem Bindungsbruch (s. Schema 8) ein nach dem Mechanismus aus Schema 12 gebildetes α -unsubstituiertes Pyrrolmolekül als Nukleophil angreift, könnten nach weiteren Reaktionsschritten letztlich Porphyrine mit dem Substitutionsmuster der Substanzen **12a-2** und **12a-3** aus Schema 10 gebildet werden.

koppeln und ein konstitutionsisomeres decaalkylsubstituiertes Porphyrin zu bilden. Da keine in den Positionen 5 und 10 alkylsubstituierten Porphyrine und keine konstitutionsisomeren decaalkylsubstituierten Porphyrine gefunden wurden, ist der Mechanismus nach Schema 14 zur Bildung von Porphyrinen unter den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen wohl auszuschließen.

3.3.2. Verschiebung der Signale der NH-Protonen

Durch den Ringstrom im Makrozyklus der Porphyrine kommt es zu einer Abschirmung der Atome im Innern des Porphyrinringes. Diese Abschirmung macht sich im ^1H -NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung der NH-Protonen der freien Basen bemerkbar. Die Hochfeldverschiebung der NH-Protonen von Porphyrinen ist ganz erheblich. Buchler hat decaalkylsubstituierte Porphyrine in zwei gegenüberliegenden meso-Positionen protoniert, wodurch der Ringstrom der Porphyrine unterbrochen wird. Durch Vergleich der NMR Spektren mit den Spektren des unprotonierten Porphyrins ergab sich, dass die NH-Protonen des Porphyrins um 14,28 ppm hochfeldverschoben waren ¹²⁶⁾.

Eine Gruppe von Porphyrinen mit acht, neun und zehn Alkylsubstituenten mit diesem Substitutionsmuster ist 1963 von Abraham dargestellt worden ¹²¹⁾. Er hat Porphyrine hergestellt, die in den β -Positionen mit acht Alkylgruppen und in den meso-Positionen mit null, ein oder zwei Methylgruppen substituiert waren. Bei ^1H -NMR-Untersuchungen wurde unter anderem eine abnehmende Hochfeldverschiebung der inneren NH-Protonen mit steigender Anzahl von Substituenten festgestellt, die auf eine Abschwächung des Ringstroms zurückgeführt wurde.

Eine abnehmende Hochfeldverschiebung der NH-Protonen hat Jackson 1967 auch bei Einführung einer Methylgruppe in eine meso-Position festgestellt, deren benachbarte β -Positionen unsubstituiert waren ¹²⁵⁾. Die Abnahme der Hochfeldverschiebung war etwa ein Drittel so groß wie bei Porphyrinen, die an den β -Positionen neben dem meso-Methylsubstituenten methylsubstituiert waren. Daraus ergibt sich, dass der größte Teil der abnehmenden Hochfeldverschiebung durch Wechselwirkungen von Substituenten verursacht wird.

Eine stärker abnehmende Hochfeldverschiebung wird bei Porphyrinen mit sterisch anspruchsvolleren meso-Substituenten auch ohne benachbarte β -Substituenten beobachtet. So liegen die Resonanzen der NH-Protonen des unsubstituierten Porphyrins bei -3,76 ppm. Die Resonanzen der NH-Protonen von 5,15-Di(tert-butyl)porphyrin liegen bei -0,95 ppm und die Resonanzen der NH-Protonen von 5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin liegen bei +1,58 ppm ¹⁴⁴⁾. Da die genannten Porphyrine planar sind, ergibt sich auch ein Einfluss der planaren Verzerrung der Porphyrine auf den Ringstrom.

An verschiedenen Beispielen nichtplanar verzerrter Porphyrine wird beobachtet, dass die Hochfeldverschiebung mit zunehmender nichtplanarer Verzerrung abnimmt¹⁴⁴⁾. Die Abnahme der Hochfeldverschiebung steht in direktem Zusammenhang mit einer Abnahme des Ringstromes. Empirisch ergibt sich daher ein Zusammenhang von nichtplanarer Verzerrung, abnehmendem Ringstrom und abnehmender Hochfeldverschiebung der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sterische Wechselwirkungen von Substituenten auch zu einer planaren Verzerrung führen können, die auch einen gewissen Einfluss auf den Ringstrom und die Verschiebung der Resonanzen der NH-Protonen hat.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Porphyrine unterscheiden sich nur in der Anzahl, Länge und Verzweigung ihrer Alkylsubstituenten. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch Wechselwirkungen der Substituenten sowohl eine nichtplanare Verzerrung als auch eine Verzerrung in der Ebene hervorgerufen wird. Aufgrund der vorliegenden empirischen Ergebnisse kann die chemische Verschiebung der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum als Nachweis und relatives Maß für die nichtplanare Verzerrung der Porphyrine gelten. Lediglich bei dem Porphyrin mit einem verzweigten meso-Isopropylsubstituenten kann es möglicherweise zu einer verstärkten Verzerrung in der Ebene kommen, die ebenfalls die Verschiebung der NH-Protonen beeinflusst. Über die nichtplanare Verzerrung der Porphyrine ist nur eine qualitative Aussage möglich. Es werden aber im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse nicht die Konformationen im kristallinen Festkörper, sondern die Konformationen in Lösung berücksichtigt.

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 5) ist auffällig, dass die chemische Verschiebung der NH-Protonen abhängig vom Substitutionsgrad der Porphyrine ist. Die Resonanzen der NH-Protonen sind von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** immer weniger hochfeldverschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass die Porphyrine in dieser Reihe zunehmend weniger planar sind.

Das Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** weist eine deutlich geringere Hochfeldverschiebung der NH-Resonanz auf als die entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**. Dagegen weisen die meso-phenylsubstituierten Porphyrine **12i** und **14g** eine deutlich größere Hochfeldverschiebung der Resonanzen der NH-Protonen auf als die entsprechenden meso-alkylsubstituierten Porphyrine. Daraus ergibt sich, dass das Porphyrin mit einem verzweigten meso-Alkylsubstituenten **12g** wie erwartet stärker nichtplanar verzerrt ist als die entsprechenden Porphyrine mit unverzweigten meso-Alkylsubstituenten. Diese sind wiederum stärker nichtplanar verzerrt als entsprechende Porphyrine mit meso-Phenylsubstituenten.

Unterschiedliche unverzweigte meso-Alkylsubstituenten wirken sich dagegen nur geringfügig auf die Lage der Resonanzen der NH-Protonen aus. Methyl-, Ethyl- und Propylgruppen in der meso-Position wirken sich im Rahmen der

Tabelle 5: Die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Substanz	R ¹ , R ²	R ³	$\delta(\text{N-H})$ in ppm
11a	Me, Et	keine	-3,74
11b	Et, Pr	keine	-3,74
12a	Me, Et	Me	-3,03
12b	Me, Et	Et	-2,88
12c	Me, Et	Pr	-2,82
12d	Et, Pr	Me	-2,83
12e	Et, Pr	Et	-2,74
12f	Et, Pr	Pr	-2,73
12g	Me, Et	iPr	-2,52
12i	Me, Et	Phenyl	-3,35
14a	Me, Et	2 Me	-1,72
14b	Me, Et	2 Et	-1,76
14c	Me, Et	2 Pr	-1,74
14d	Et, Pr	2 Me	-1,51
14e	Et, Pr	2 Et	-1,49
14f	Et, Pr	2 Pr	-1,53
14g	Me, Et	2 Phenyl	-2,33

Messgenauigkeit annähernd gleich stark auf die Lage der NH-Resonanzen aus. Lediglich bei nonaalkylsubstituierten Porphyrinen ist die Hochfeldverschiebung mit einem meso-Methylsubstituenten etwa 0,1 bzw. 0,15 ppm größer als mit einem Ethyl- oder Propylsubstituenten.

Die in den meso-Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind jeweils weniger hochfeldverschoben als die entsprechenden methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine. Das gilt bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** mit einem durchschnittlichen Unterschied von 0,23 ppm in stärkerem Maße als bei nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** mit einem durchschnittlichen Unterschied von 0,14 ppm. Bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** tritt kein Unterschied auf. Eine β -Ethylgruppe neben einem meso-Substituenten scheint eine stärkere sterische Wechselwirkung mit den meso-Substituenten auszuüben als eine Methylgruppe. Dann ergibt sich die stärkere Verschiebung der Resonanzen der NH-Protonen bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** daraus, dass bei diesen Substanzen doppelt so viele Wechselwirkungen zwischen β - und meso-Substituenten auftreten wie bei nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12**.

Die Lage der Resonanzen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum wird also von Substituenten folgendermaßen beeinflusst:

1. Den größten Einfluss übt die Anzahl der Substituenten aus. Steigender Substitutionsgrad führt zu abnehmender Hochfeldverschiebung.
2. Verzweigte meso-Alkylsubstituenten üben einen stärkeren Einfluss aus als unverzweigte meso-Alkylsubstituenten und führen zu einer geringeren Hochfeldverschiebung.
3. Der Einfluss von meso-Phenylsubstituenten ist erheblich schwächer als der Einfluss von meso-Alkylsubstituenten. Bei meso-phenylsubstituierten Porphyrinen ist die Hochfeldverschiebung wesentlich größer als bei meso-alkylsubstituierten Porphyrinen.
4. In meso-Position sind die Einflüsse von Ethyl- und Propylsubstituenten gleich groß. Ein Methylsubstituent übt dagegen einen geringfügig kleineren Einfluss aus und führt zu einer größeren Hochfeldverschiebung.
5. In β -Position führen die Substituenten Ethyl/Propyl zu einer geringeren Hochfeldverschiebung als die Substituenten Methyl/Ethyl.

4. Spektroskopische Untersuchungen

4.1. Absorptionsspektroskopie

Das Aussehen der Porphyrinspektren ergibt sich grundsätzlich aus dem Standardmodell der Porphyrinspektren, das Gouterman 1961 aufgestellt hat^{146,147)}. Porphyrine verfügen über ein System von neun konjugierten Doppelbindungen mit 18 Elektronen. Damit gehorchen sie der $(4n+2)$ -Regel von Hückel und verfügen über zwei entartete HOMOs und zwei entartete LUMOs. Diese Grenzorbitale sind energetisch so weit von allen anderen Orbitalen entfernt, dass andere Orbitale die spektroskopischen Eigenschaften nicht beeinflussen. Während die LUMOs vollständig entartet sind, unterscheiden sich die HOMOs in ihrer Energie, wobei a_{1u} die höhere Energie aufweist. Es ergeben sich zwei π, π^* -Übergänge. Ein erlaubter Übergang höherer Energie vom a_{2u} zum LUMO absorbiert stark bei ca. 400 nm. Die entsprechende Absorptionsbande wird als B-Bande oder nach ihrem

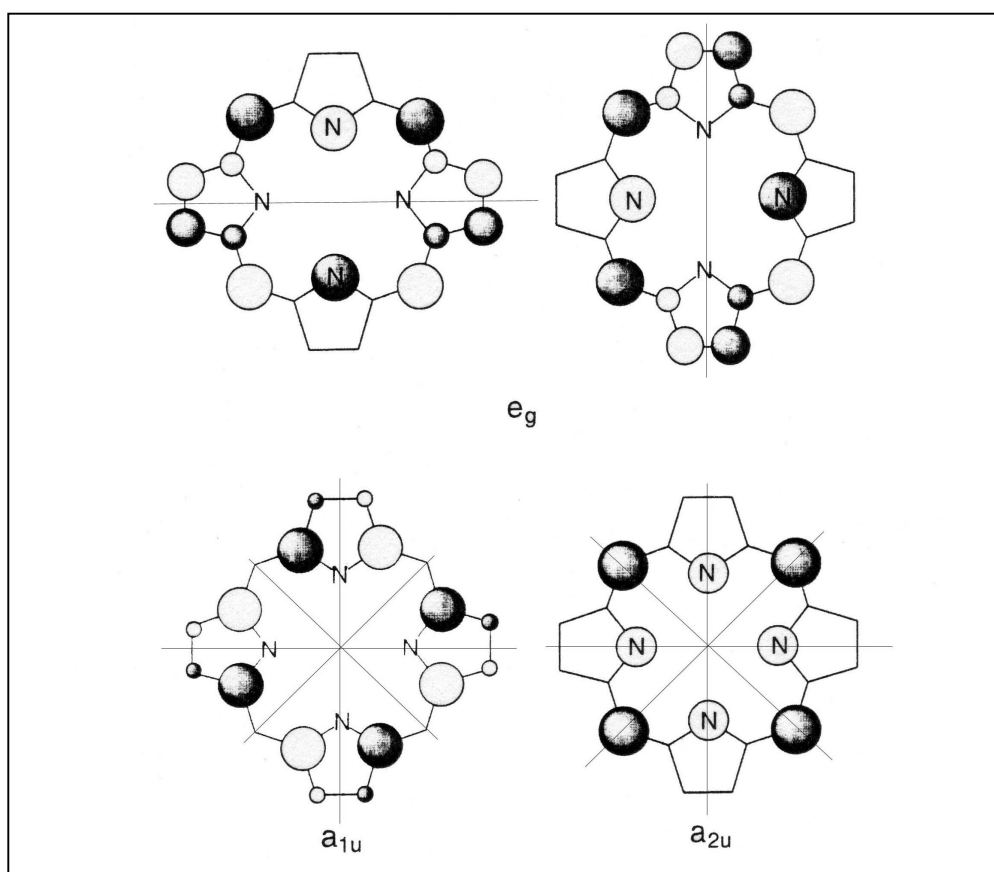


Abb. 8: Darstellung der HOMOs a_{1u} und a_{2u} und LUMOs e_g von Porphyrinen nach dem Standardmodell der Porphyrinspektren von Gouterman^{146,147)}. Die Größe der Kreise entspricht den Koeffizienten der Orbitale. Helle und dunkle Kreise kennzeichnen das Vorzeichen. Die HOMOs haben vier (bei Berücksichtigung der inneren Wasserstoffatome zwei) und die LUMOs eine Symmetrieachse.

Entdecker als Soret-Bande bezeichnet. Durch die Entartung der LUMOs und die teilweise Entartung der HOMOs ist der Übergang vom a_{1u} zum LUMO nur quasi-erlaubt und hat wesentlich geringere Intensität¹⁴⁸⁾. Er absorbiert bei ca. 500 bis 650 nm und wird als Q-Bande bezeichnet¹⁴⁹⁾. Dieser Übergang kann zu verschiedenen Schwingungszuständen im angeregten Zustand führen, sodass in der Regel mindestens zwei Q-Banden (Q_{00} und Q_{10}) beobachtet werden. Während Metallkomplexe über die volle Symmetrie (D_{4h}) verfügen und im Spektrum zwei Q-Banden zeigen, ist die Symmetrie bei den freien Basen durch die beiden Wasserstoffatome erniedrigt (D_{2h}). Sie zeigen eine anisotrope Aufspaltung in Q_x - und Q_y -Banden, die senkrecht zueinander polarisiert sind, wie Weigl an Tetraphenylporphyrin gezeigt hat¹⁵⁰⁾. Folglich werden bei freien Basen in der Regel vier Q-Banden beobachtet. Im Fluoreszenzspektrum tritt nur der anisotrope Übergang niedrigerer Energie auf, sodass in der Regel zwei Fluoreszenzbanden (Q_{x00}^* und Q_{y01}^*) beobachtet werden.

Nach den relativen Intensitäten der Q-Banden werden Porphyrinspektren verschiedenen Typen zugeordnet. Stern hat nach der Reihenfolge der Intensitäten die folgenden Bezeichnungen eingeführt, wobei I die langwelligste und IV die kurzwelligste Bande bezeichnet: Etio-Typ ($IV > III > II > I$), Rhodo-Typ ($III > IV > II > I$) und Phyllo-Typ ($IV > II > III > I$)¹⁵¹⁾. Später ist noch der Oxorhodo-Typ ($III > II > IV > I$) hinzugekommen¹⁵²⁾.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronendichte an den β - und meso-Positionen sowie den Stickstoffatomen werden die Orbitale durch Substituenten und durch den Einbau elektropositiver Metalle unterschiedlich beeinflusst¹⁴⁸⁾. Dadurch können die Lagen und Intensitäten der Absorptions- und Fluoreszenzbanden verändert werden. Details der Auswirkungen von Substituenten und zentralen Metallionen sowie der Auswirkungen einer nichtplanaren Deformation auf die Porphyrinspektren sind mit dem einfachen MO-Schema nicht mehr vorhersehbar. In den letzten Jahren sind jedoch große Fortschritte in theoretischen quantenchemischen Berechnungen an Porphyrinen gemacht worden¹⁵³⁾, sodass mittlerweile einige aussagekräftige Berechnungen vorliegen.

Im Zusammenhang mit der Fragestellung dieser Arbeit ist die Frage interessant, wie die Energien der HOMOs und der LUMOs durch eine nichtplanare Verzerrung von Porphyrinen beeinflusst werden und wie sich infolgedessen die Spektren und die Redoxpotentiale nichtplanarer Porphyrine verhalten. Experimentell wird allgemein beobachtet, dass die Spektren nichtplanarer Porphyrine deutlich rotverschoben sind^{107,154)}. Gleichzeitig wird beobachtet, dass nichtplanare Porphyrine leichter oxidierbar und schwerer reduzierbar sind als strukturell ähnliche planare Porphyrine^{107,155)}.

Semiempirische Berechnungen von DiMaggio et al. stellten 1995 den ursächlichen Zusammenhang von Nichtplanarität der Porphyrine und Rotverschiebung ihrer Spektren in Frage¹⁵⁶⁾. Die experimentell beobachtete Rotverschiebung wurde darauf zurückgeführt, dass Arylsubstituenten, die zu planaren Porphyrinen

orthogonal stehen, sich an nichtplanaren Porphyrinen drehen können und mit dem Porphyrinmakrozyklus in Konjugation treten können. Neuere Berechnungen nach dem von Grimme¹⁵⁷⁾ eingeführten DFT/SCI-Verfahren (Density Functional Theory/Structure Configuration Interaction) zeichnen ein etwas differenzierteres Bild. Neuere Berechnungen von DiMagno¹¹⁹⁾ und Ghosh¹⁵⁸⁾ an Porphyrinen, die im planaren Zustand entspannt wurden und dann theoretisch einer unterschiedlich starken Ruffled- oder Saddle-Verzerrung (s. S. 9) unterzogen wurden, sagen nur eine minimale Rotverschiebung der Spektren voraus. Berechnungen an hochsubstituierten, nichtplanaren Porphyrinen mit den abweichenden Bindungswinkeln und Bindungslängen, wie sie bei nichtplanaren Porphyrinen tatsächlich beobachtet werden, sagen dagegen Rotverschiebungen in Größenordnungen voraus, die auch experimentell beobachtet werden¹⁵⁹⁾. Aus diesen theoretischen Berechnungen ergibt sich der Schluss, dass die beobachtete Rotverschiebung der Spektren ihre Ursache nicht in der nichtplanaren Verzerrung der Porphyrine an sich, sondern zum größten Teil in anderen Verzerrungen von Bindungslängen und Bindungswinkeln, die durch Wechselwirkungen von Substituenten verursacht werden, hat. Diese "in-plane nuclear reorganisation" (IPNR) ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass substituierte meso-Kohlenstoffatome nach außen verschoben sind, wodurch der Abstand zu benachbarten β -Kohlenstoffatomen vergrößert wird¹¹⁹⁾. Demnach sind Rotverschiebung der Spektren und nichtplanare Verzerrung zwei Effekte, die unabhängig voneinander durch die sterischen Wechselwirkungen von β - und meso-Substituenten hervorgerufen werden.

Diese Schlussfolgerung hat Auswirkungen auf die Beurteilung synthetischer nichtplanarer Porphyrine als Modellverbindungen für nichtplanare Tetrapyrrole in Reaktionszentren von Proteinen. Synthetische nichtplanare Porphyrine sind in der Regel durch die sterischen Wechselwirkungen von Substituenten nichtplanar verzerrt. Bei natürlichen nichtplanaren Tetrapyrrolen spielt dagegen häufig die Wechselwirkung mit der Proteinmatrix eine entscheidende Rolle bei der nichtplanaren Verzerrung. Da aber nach den vorliegenden theoretischen Berechnungen nicht die nichtplanare Verzerrung an sich ursächlich ist, sondern andere durch Wechselwirkungen der Substituenten verursachte Verzerrungen für die Lagen der Grenzorbitale ausschlaggebend sind, sind die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften beider möglicherweise nur eingeschränkt miteinander vergleichbar. Bei der Beurteilung der Messergebnisse und theoretischen Berechnungen muss aber auch berücksichtigt werden, dass auch Berechnungen nach dem DFT/SCI-Verfahren an bekannten Molekülen noch Abweichungen von den gemessenen Werten ergeben haben. Grimme hat für Moleküle wie unter anderem Anthracen und Phenanthren Energien für elektronische Anregungen errechnet, die in der Größenordnung von 0,1 eV von gemessenen Werten abweichen¹⁵⁷⁾, was bei einer Wellenlänge von 400 nm einer Abweichung von 13 nm entspricht. Bei den theoretischen Berechnungen von DiMagno¹¹⁹⁾ und Ghosh¹⁵⁸⁾ an Porphyrinen sind dagegen die Energien bei unterschiedlichen Konformationen

gleicher Moleküle verglichen worden, die möglicherweise eine größere Genauigkeit haben, aber experimentell kaum nachprüfbar sind.

Spektroskopische Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit an den Porphyrinen vorgenommen, deren Darstellung in Kapitel 3 beschrieben ist. Zusätzlich wurden die meso-unsubstituierten Porphyrine **11d** (R^1, R^2 =Tetramethylen) und **11e** (R^1, R^2 =Pentamethylen) spektroskopisch untersucht. Neben den spektroskopischen Eigenschaften der alkylsubstituierten Porphyrine wurden zum Vergleich die spektroskopischen Eigenschaften der meso-arylsubstituierten Porphyrine **12i**, **12j** und **14g** untersucht. Außerdem wurden spektroskopische Untersuchungen an den Substanzen **5** bis **10** durchgeführt (s. S. 10f). Dabei handelt es sich um Tetraphenylporphyrin **5**, das in unterschiedlichem Grad durch Ethylgruppen in β -Positionen substituiert ist.

4.1.1. Lage der Absorptionsbanden

In Tabelle 6 sind die Wellenlängen der Absorption der alkylsubstituierten und einiger meso-arylsubstituierter Porphyrine angegeben. In Abb. 9 sind die Spektren eines octa- **11b**, eines nona- **12e** und eines decaalkylsubstituierten Porphyrins **14e** gegenübergestellt. Die drei Substanzen unterscheiden sich nur in der Anzahl der meso-Ethylsubstituenten. Auffällig ist die bathochrome Verschiebung

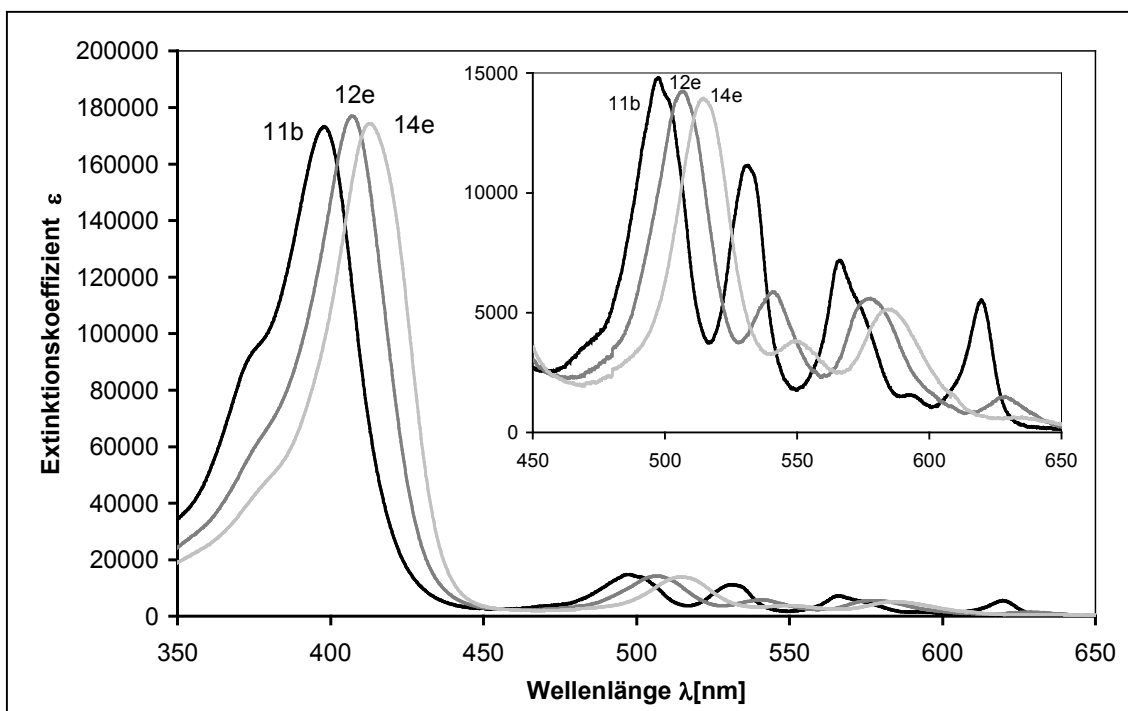


Abb. 9: Absorptionsspektren der Porphyrine **11b**, **12e** und **14e**, die sich nur in der Anzahl der meso-Ethylsubstituenten unterscheiden

aller Absorptionsbanden mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14**.

Zusätzlich ist eine bathochrome Verschiebung aller Banden beim Übergang von Methyl-/Ethylsubstituenten zu Ethyl-/Propylsubstituenten in den β -Positionen zu beobachten. Diese Verschiebung ist wiederum abhängig vom Substitutionsgrad. So beträgt sie bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** 0,8 nm, bei nonaal-

Tabelle 6: Absorptionsdaten der alkylsubstituierten und einiger arylsubstituierter Porphyrine (Absorptionen in nm, $\Delta\nu$ =Aufspaltung Q_{X10} - Q_{X00})

Subst.	R ¹ , R ²	R ³	Soret	Q _{Y10}	Q _{Y00}	Q _{X10}	Q _{X00}	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
11a	Me, Et	keine	396,0	496,5	529,4	565,6	619,4	1536
11b	Et, Pr	keine	397,6	497,4	530,7	565,8	619,4	1529
11c	iPr, iBu	keine	399,0	498,0	532,0	566,0	619,0	1513
11d	(CH ₂) ₄	keine	396,8	497,4	533,3	565,5	619,9	1552
11e	(CH ₂) ₅	keine	394,6	495,3	527,5	564,5	617,6	1523
12a	Me, Et	Me	404,4	504,1	538,4	575,2	628,2	1467
12b	Me, Et	Et	404,2	503,3	536,1	572,4	624,2	1450
12c	Me, Et	Pr	404,1	504,1	537,3	573,4	625,2	1445
12d	Et, Pr	Me	406,9	506,6	540,9	577,8	630,2	1439
12e	Et, Pr	Et	407,1	506,7	540,9	577,6	628,5	1402
12f	Et, Pr	Pr	407,9	507,5	543,4	577,6	628,3	1397
12g	Me, Et	iPr	407,7	508,6	545,3	581,5	633,0	1399
12h	Me, Et	cyclo-C ₆ H ₁₁	409,0	509,6	546,6	582,7	633,2	1369
12i	Me, Et	Phenyl	401,5	501,0	535,0	569,5	622,0	1490
12j	iPr, iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ -C ₃ H ₆	409,7	507,5	541,5	576,9	637,8	1405
14a	Me, Et	2 Me	409,0	510,6	545,4	582,5	631,2	1325
14b	Me, Et	2 Et	409,5	510,6	544,6	579,2	629,4	1377
14c	Me, Et	2 Pr	409,1	510,2	543,9	578,6	629,5	1397
14d	Et, Pr	2 Me	412,9	514,3	550,0	585,6	633,3	1286
14e	Et, Pr	2 Et	413,1	514,8	549,9	573,9	633,2	1333
14f	Et, Pr	2 Pr	413,8	515,7	551,5	584,9	633,4	1309
14g	Me, Et	2 Phenyl	406,4	505,5	538,5	572,6	624,3	1446

kylsubstituierten Porphyrinen **12** durchschnittlich 3,6 nm und bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** durchschnittlich 4,5 nm. Die Abhängigkeit vom Substitutionsgrad deutet darauf hin, dass die Verschiebung nicht durch einen elektronischen Effekt der unterschiedlichen β -Alkylsubstituenten, sondern durch die zunehmende Anzahl an Wechselwirkungen der sterisch anspruchsvolleren Ethylgruppen mit den benachbarten meso-Substituenten verursacht wird.

Die bathochrome Verschiebung der Banden der nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** ist deutlich größer als die Verschiebung der Banden der Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**. Die Porphyrine mit unverzweigten Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in meso-Positionen zeigen bei gleichen β -Substituenten jeweils weitgehend übereinstimmende Spektren. Es sind allenfalls geringe Substituenteneffekte zu beobachten, die sich uneinheitlich auswirken.

Zum Vergleich wurden die Absorptionsdaten der Porphyrine mit meso-Arylsubstituenten **12i**, **12j** und **14g** angegeben. Die Verschiebungen der Banden, bezogen auf meso-unsubstituierte Porphyrine **11**, sind bei diesen Porphyrinen erheblich kleiner als bei den entsprechenden Porphyrinen mit meso-Alkylsubstituenten. Auf die Lage der Absorptionsbanden meso-arylsubstituierter Porphyrine können aber neben sterischen auch elektronische Einflüsse einwirken. In Untersuchungen von Hombrecher¹²²⁾ ist festgestellt worden, dass die elektronische Natur des meso-Arylsubstituenten nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden hat. Das ist plausibel, wenn man davon ausgeht, dass die Arylsubstituenten orthogonal zur Ebene des Porphyrinmakrozyklus orientiert sind. Wenn die Verschiebung der Banden aber vorwiegend auf sterischen Einflüssen der meso-Arylsubstituenten beruht, sind diese schwächer als die sterischen Einflüsse von Alkylsubstituenten.

Die Einflüsse der Substituenten auf die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die bathochrome Verschiebung steigt mit steigendem Substitutionsgrad.
2. In β -Positionen bewirken Ethyl-/Propylsubstituenten eine bathochrome Verschiebung gegenüber Methyl-/Ethylsubstituenten, die mit der Anzahl der meso-Alkylsubstituenten zunimmt.
3. In meso-Position bewirken verzweigte Alkylsubstituenten eine größere bathochrome Verschiebung als unverzweigte meso-Alkylsubstituenten.
4. Porphyrine mit Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in meso-Positionen weisen sehr ähnliche Spektren auf. Es treten nur geringfügig unterschiedliche Lagen einzelner Banden auf. Die Verschiebungen sind jedoch in ihrer Richtung uneinheitlich.
5. Die bathochrome Verschiebung meso-phenylsubstituierter Porphyrine ist kleiner als die meso-alkylsubstituierter Porphyrine.

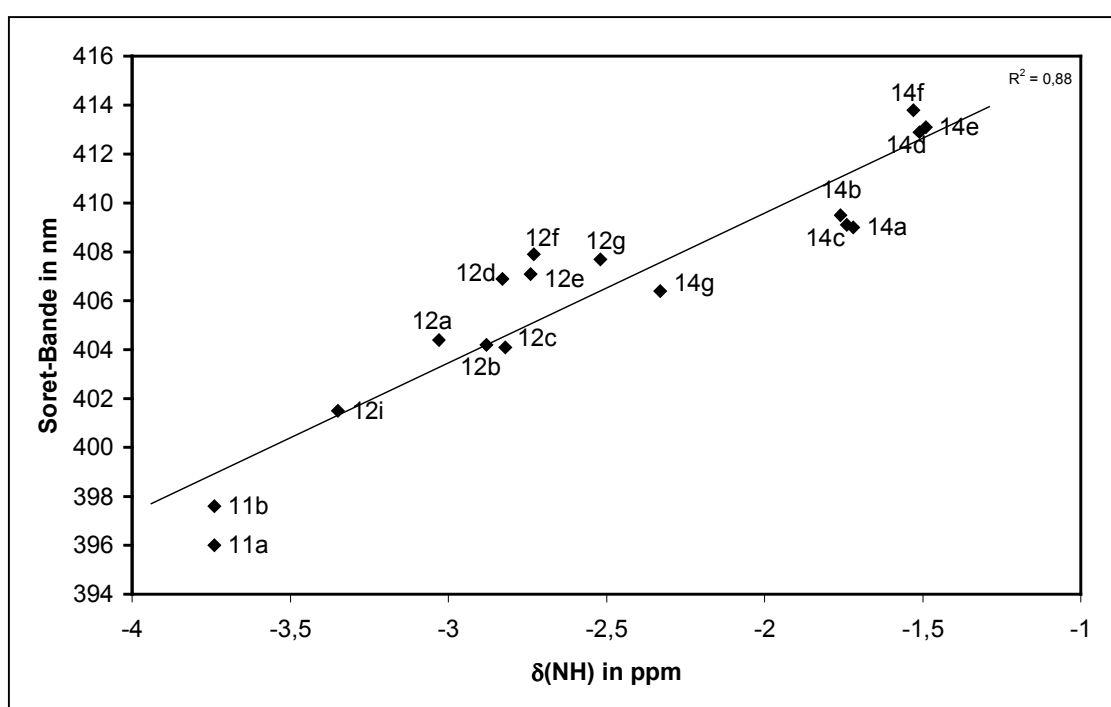


Abb. 10: Abhängigkeit der Lagen der Soret-Banden von der chemischen Verschiebung der Resonanzen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Qualitativ wirken sich die Substituenten auf die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden der untersuchten Porphyrine ähnlich aus wie auf die Tieffeldverschiebung der Resonanzen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, die als Maß für die nichtplanare Verzerrung der Porphyrine gelten kann. Zur Verdeutlichung sind die Lagen der Soret-Banden, deren Aufspaltung im Gegensatz zu den Q-Banden so gering ist, dass sie in den Spektren nicht erkennbar ist, und die Verschiebungen der Resonanzen der NH-Protonen in Abb. 10 gegenübergestellt.

Tabelle 7: Die spektroskopischen Daten von Tetraphenylporphyrin mit steigender Anzahl von β -Ethylsubstituenten in Dichlormethan mit 1% Triethylamin (Absorptionen in nm, $\Delta\nu$ =Aufspaltung Q_{X10} - Q_{X00})(vgl. ¹¹⁷⁾)

Subst.	Bezeichnung	Et-Subst.	Soret	Q_{Y10}	Q_{Y00}	Q_{X10}	Q_{X00}	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
5	TPP	keine	416,6	513,6	548,3	588,7	645,2	1487
7	DETPP	2	419,7	517,9	552,0	589,5	643,4	1421
8	Trans-TETPP	4	424,6	524,0	fehlt	591,0	646,6	1455
9	cis-TETPP	4	433,4	532,4	571,7	607,6	671,3	1562
10	HETPP	6	443,4	544,2	586,0	fehlt	686,0	
6	OETPP	8	455,0	553,4	596,4	fehlt	700,8	

In Tabelle 7 (S. 48) sind die spektroskopischen Daten von in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin angegeben. Deutlich ist auch hier die bathochrome Verschiebung aller Absorptionsbanden mit zunehmendem Substitutionsgrad zu erkennen.

4.1.2. Aufspaltung der Q-Banden

Neben der allgemeinen Lage der Absorptionbanden von Porphyrinen ist auch die Aufspaltung der Q-Banden ein Parameter, der von der elektronischen und sterischen Struktur der Porphyrine abhängt. Qualitativ ist zu erkennen, dass die Abstände der Absorptionsbanden voneinander mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** sinken. In Tabelle 6 ist exemplarisch der Abstand $\Delta\nu$ der Q_{X10} - zur Q_{X00} -Bande der alkylsubstituierten und einiger arylsubstituierter Porphyrine angegeben. Allgemein ist zu erkennen, dass $\Delta\nu$ mit steigendem Substitutionsgrad sinkt. $\Delta\nu$ sinkt außerdem, wenn man in den β -Positionen von Methyl-/Ethylsubstituenten zu Ethyl-/Propylsubstituenten übergeht. Die Differenz von $\Delta\nu$ zwischen methyl-/ethyl- und ethyl-/propylsubstituierten Porphyrinen ist auch abhängig vom Substitutionsgrad und beträgt bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** $6,3 \text{ cm}^{-1}$, bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** durchschnittlich $41,1 \text{ cm}^{-1}$ und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** durchschnittlich $56,8 \text{ cm}^{-1}$.

Auffällig ist wiederum, dass das $\Delta\nu$ der meso-phenylsubstituierten Porphyrine **12i** und **14g** größer ist als das $\Delta\nu$ meso-alkylsubstituierter Porphyrine mit gleichen β -Substituenten. Das $\Delta\nu$ der nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** ist kleiner als das $\Delta\nu$ der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**. Insgesamt wirken sich Substituenten an den Porphyrinen auf das $\Delta\nu$ in der Tendenz qualitativ so aus wie auf die Lage der Soret-Bande, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen.

In Tabelle 7 ist der Abstand $\Delta\nu$ der Q_{X10} - zur Q_{X00} -Bande von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von β -Ethylsubstituenten angegeben. Bei der Aufspaltung der Q-Banden dieser Porphyrine zeigt sich kein klarer Trend mit steigendem Substitutionsgrad. Zudem überlagern sich die Q_{Y00} - und die Q_{X10} -Bande bei den höher substituierten Porphyrinen dieser Reihe. Die höher substituierten Porphyrine dieser Reihe zeigen nur noch drei Absorptionsmaxima im Bereich der Q-Banden.

4.1.3. Absorptionskoeffizienten

Die Absorptionskoeffizienten geben weitere Informationen zu den Porphyrinen. Da der Querschnitt des absorbierenden Chromophors in allen alkylsubstituierten Porphyrinen gleich groß ist, hängen die Absorptionskoeffizienten der Alkylsubstituierten Porphyrine in erster Linie von den Übergangswahrscheinlichkeiten der

Tabelle 8: Absorptionskoeffizienten ϵ der alkylsubstituierten und einiger arylsubstituierter Porphyrine

Subst.	R ¹ , R ²	R ³	Soret	Q _{Y10}	Q _{Y00}	Q _{X10}	Q _{X00}	Q _{X00} /Q _{X10}
11a	Me, Et	keine	170629	14473	10518	6805	5385	0,79
11b	Et, Pr	keine	173146	13960	10456	6647	5149	0,77
11d	(CH ₂) ₄	keine	165397	13321	12555	6960	5030	0,72
11e	(CH ₂) ₅	keine	164218	15560	8764	6508	3849	0,59
12a	Me, Et	Me	182917	14234	5716	5548	1381	0,25
12b	Me, Et	Et	173836	14054	5216	5413	1391	0,26
12c	Me, Et	Pr	170332	13492	4941	5186	1247	0,24
12d	Et, Pr	Me	177539	13853	5942	5515	1408	0,26
12e	Et, Pr	Et	177013	13552	5442	5251	1343	0,26
12f	Et, Pr	Pr	176414	13134	5317	5188	1220	0,24
12g	Me, Et	iPr	163631	12059	5924	5228	1579	0,30
12h	Me, Et	cyclo-C ₆ H ₁₁	169923	12279	6001	5318	1595	0,30
12i	Me, Et	Phenyl	a)	a)	a)	a)	a)	0,27
12j	iPr, iBu	2,5-(CH ₃ O) ₂ -C ₃ H ₆	171899	14405	6354	5128	1360	0,27
14a	Me, Et	2 Me	174532	13595	3748	4948	629	0,127
14b	Me, Et	2 Et	174364	13532	2819	4925	384	0,078
14c	Me, Et	2 Pr	173029	13092	2615	4591	358	0,078
14d	Et, Pr	2 Me	166964	13443	3798	4921	481	0,098
14e	Et, Pr	2 Et	174370	13320	3434	4923	455	0,092
14f	Et, Pr	2 Pr	180308	12628	3486	4697	487	0,104
14g	Me, Et	2 Phenyl	181119	14017	4204	5514	973	0,18

a) nicht gemessen

π, π^* -Übergänge ab. Am Intensitätsverhältnis der Q_{00} - zu den Q_{10} -Banden ist erkennbar, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Übergang in den Schwingungsgrundzustand oder in den angeregten Schwingungszustand des LUMOs erfolgt. Je wahrscheinlicher ein Übergang in den Schwingungsgrundzustand des LUMOs ist, desto ähnlicher sind sich HOMO und LUMO in ihrer bevorzugten Konformation. Es können sich aber auch hier elektronische Effekte auswirken.

In Tabelle 8 sind die Absorptionskoeffizienten der alkylsubstituierten und einiger arylsubstituierter Porphyrine angegeben. Auffällig ist, dass die Intensität der Q -Banden mit steigendem Substitutionsgrad sinkt. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Q_{Y00} - und der Q_{X00} -Bande. In Tabelle 8 ist beispielhaft das Intensitätsverhältnis Q_{X00}/Q_{X10} angegeben. Dieses Verhältnis ist im Rahmen der Messgenauigkeit nur abhängig von der Zahl der Alkylsubstituenten und weitgehend unabhängig von den β - und meso-Substituenten der alkylsubstituierten Porphyrine. Bei den Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Alkylsubstituenten **12g** und **12h** ist es sogar geringfügig größer als bei den entsprechenden Porphyrinen mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**. Der höhere sterische Anspruch der verzweigten meso-Alkylsubstituenten bewirkt hier also keine Verkleinerung des Intensitätsverhältnisses Q_{X00}/Q_{X10} .

Das Intensitätsverhältnis Q_{X00}/Q_{X10} ist bei dem Porphyrin mit einem meso-Phenylsubstituenten **12i** so groß wie bei den entsprechenden Porphyrinen mit einem meso-Alkylsubstituenten. Selbst das meso-arylsubstituierte Porphyrin **12j**, das in den β -Positionen mit verzweigten Alkylgruppen substituiert ist, zeigt das gleiche Intensitätsverhältnis Q_{X00}/Q_{X10} . Bei dem Porphyrin mit zwei meso-Phenylsubstituenten **14g** ist dieses Verhältnis dagegen deutlich größer als bei den entsprechenden Porphyrinen mit zwei meso-Alkylsubstituenten **14a**, **14b** und **14c**, was in diesem Zusammenhang nicht einfach zu erklären ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Intensitätsverhältnis Q_{X00}/Q_{X10} der untersuchten alkylsubstituierten Porphyrine nur von der Anzahl der Alkylsubstituenten abhängt. Systematische unterschiedliche Einflüsse der unterschiedlichen Alkylsubstituenten wurden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt. Lediglich die Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** und das Porphyrin mit zwei meso-Phenylsubstituenten **14g** zeigen ein vergrößertes Intensitätsverhältnis Q_{X00}/Q_{X10} .

4.2. Fluoreszenzspektroskopie

Ein angeregtes Porphyrinmolekül hat verschiedene Möglichkeiten zur Abgabe der aufgenommenen Energie¹⁴⁹⁾. Sie können schematisch in einem Jablonski-Termschema^{160,161)} dargestellt werden. Nachdem die Anregung im Bereich von 10^{-15} s abgelaufen ist, geht das Molekül strahlungslos im Bereich von 10^{-12} s in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes über (internal conversion). Der Übergang in den Grundzustand kann ebenfalls strahlungslos durch "internal conversion" geschehen oder im Bereich von 10^{-9} s unter Abgabe von Strahlung (Fluoreszenz). Schließlich gibt es noch die Möglichkeit des Überganges in einen Triplettzustand (intersystem crossing).

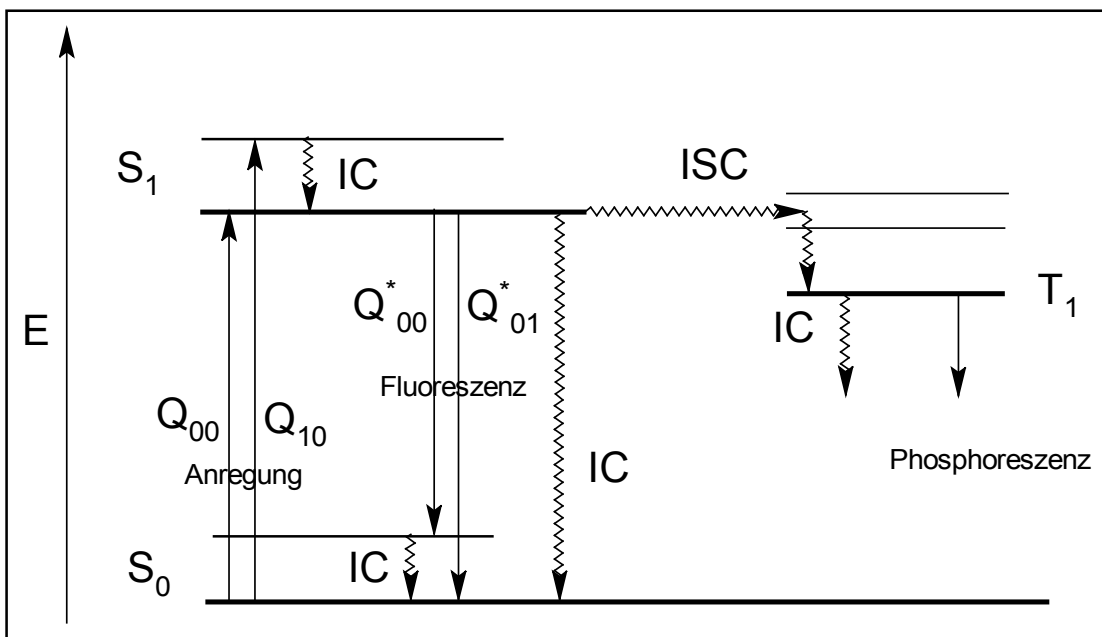


Abb. 11: Jablonski-Termschema für Porphyrine. Gewellte Pfeile zeigen strahlungslose Übergänge (internal conversion IC und intersystem crossing ISC) und einfache Pfeile strahlungsgebundene Übergänge an.

Anregung und Fluoreszenz erfolgen unter Einhaltung des Franck-Condon-Prinzips. Da sich die viel schwereren Atomkerne in der kurzen Zeit der elektronischen Anregung nicht bewegen können, erfolgen die Übergänge unter Beibehaltung der Konformation. Daher erfolgen die Übergänge bevorzugt in Schwingungszustände, die eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Atomkerne, wie sie in der Ausgangskonformation angeordnet sind, haben. Wenn der Grundzustand und der angeregte Zustand unterschiedliche Vorzugskonformationen aufweisen, dann erfolgen die Übergänge bevorzugt in angeregte Schwingungszustände. Wenn dagegen Grundzustand und angeregter Zustand die gleiche Konformation bevorzugen, dann ist zu erwarten, dass die Übergänge in die Schwingungsgrundzustände führen. Hinzu kommt, dass die strahlungsgebundenen Über-

gänge in angeregte Rotationszustände führen. Die Energie, die zwischen Anregung und Emission durchschnittlich strahlungslos abgegeben wird, führt zu einer Rotverschiebung der Emissionsbanden gegenüber den Absorptionsbanden. Diese Verschiebung wird nach ihrem Entdecker als Stokessche Verschiebung (stokes shift) bezeichnet.

4.2.1. Lage der Fluoreszenzbanden

In Tabelle 9 sind die Lagen der Fluoreszenzbanden der alkylsubstituierten Porphyrine und des meso-phenylsubstituierten Porphyrins **12i** angegeben. In Abb. 12 sind die normalisierten Fluoreszenzspektren der Porphyrine **11b**, **12e** und **14e** abgebildet, die sich nur in der Anzahl der meso-Ethylsubstituenten unterscheiden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fluoreszenzbanden der alkylsubstituierten Porphyrine wie die Absorptionsbanden bei steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** zu größeren Wellenlängen verschoben sind.

Die Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden von nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** fällt bei den in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrinen mit unverzweigten meso-Substituenten mit durchschnittlich 9 nm und 26 nm deutlich geringer aus als bei den ethyl-/propylsubstituierten Porphyrinen mit durchschnittlich 17 nm und 33 nm. Entsprechend ist zu erken-

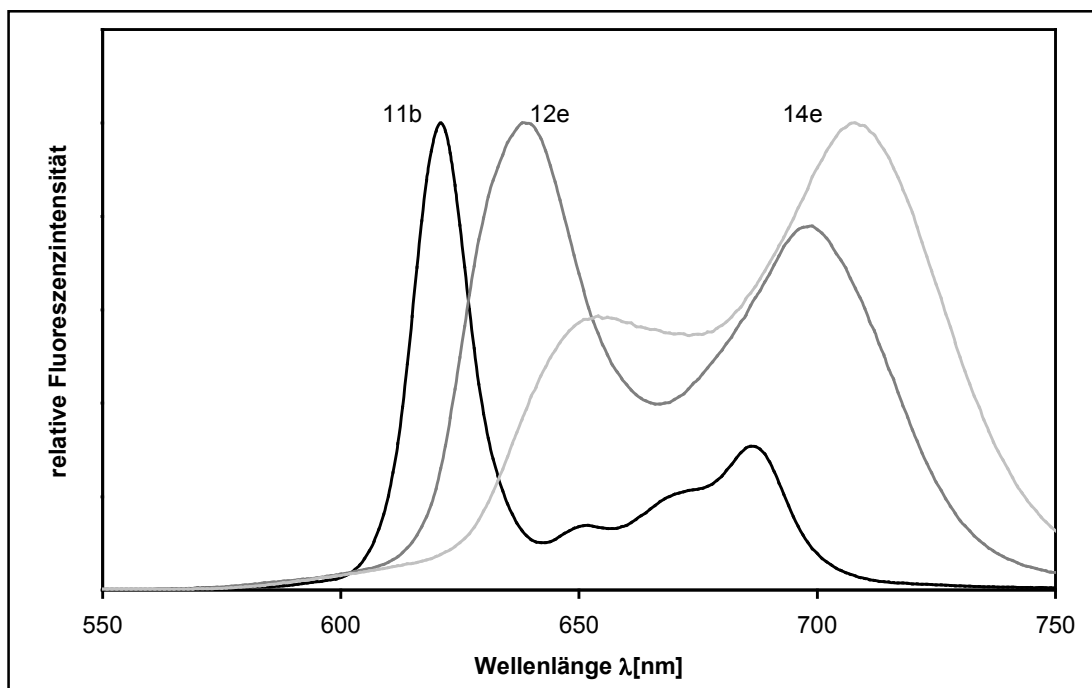


Abb. 12: Normalisierte Fluoreszenzspektren der Porphyrine **11b**, **12e** und **14e**, die sich nur in der Anzahl der meso-Ethylsubstituenten unterscheiden

nen, dass die Fluoreszenzbanden der in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine gegenüber den in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrinen mit gleichen meso-Substituenten rotverschoben sind. Diese Verschiebung tritt bei den meso-unsubstituierten Porphyrinen **11a** und **11b** nicht auf, beträgt bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** durchschnittlich 8 nm und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen durchschnittlich 7 nm.

Tabelle 9: Daten der Fluoreszenzspektroskopie der alkylsubstituierten und ausgewählter arylsubstituierter Porphyrine in Dichlormethan. (Q_{X00}^* und Q_{X01}^* in nm, $\text{Stokes} = Q_{X00} - Q_{X00}^*$, Meßgenauigkeit 40 cm^{-1} , $\Delta\nu^* = Q_{X00}^* - Q_{X01}^*$)

Subst.	R^1, R^2	R^3	Q_{X00}^*	Q_{X01}^*	Q_{X00}^*/Q_{X01}^*	Stokes (cm^{-1})	$\Delta\nu^*$ (cm^{-1})
11a	Me, Et	keine	621	686	3,01	42	1526
11b	Et, Pr	keine	621	687	2,67	42	1547
11d	$(\text{CH}_2)_4$	keine	620	686	2,59	3	1552
11e	$(\text{CH}_2)_5$	keine	619	684	2,78	37	1535
12a	Me, Et	Me	633	697	1,39	121	1451
12b	Me, Et	Et	627	693	1,22	71	1519
12c	Me, Et	Pr	629	694	1,09	97	1489
12d	Et, Pr	Me	636	700	1,48	145	1438
12e	Et, Pr	Et	638	699	1,28	237	1368
12f	Et, Pr	Pr	639	697	1,29	266	1302
12g	Me, Et	iPr	642	702	2,17	221	1331
12h	Me, Et	cyclo- C_6H_{11}	645	696	1,86	289	1136
12i	Me, Et	Phenyl	627	692	0,84	69	1498
14a	Me, Et	2 Me	645	706	0,60	339	1340
14b	Me, Et	2 Et	648	701	0,44	456	1167
14c	Me, Et	2 Pr	648	700	0,45	453	1146
14d	Et, Pr	2 Me	652	710	0,61	453	1253
14e	Et, Pr	2 Et	654	708	0,59	514	1155
14f	Et, Pr	2 Pr	655	709	0,64	521	1163

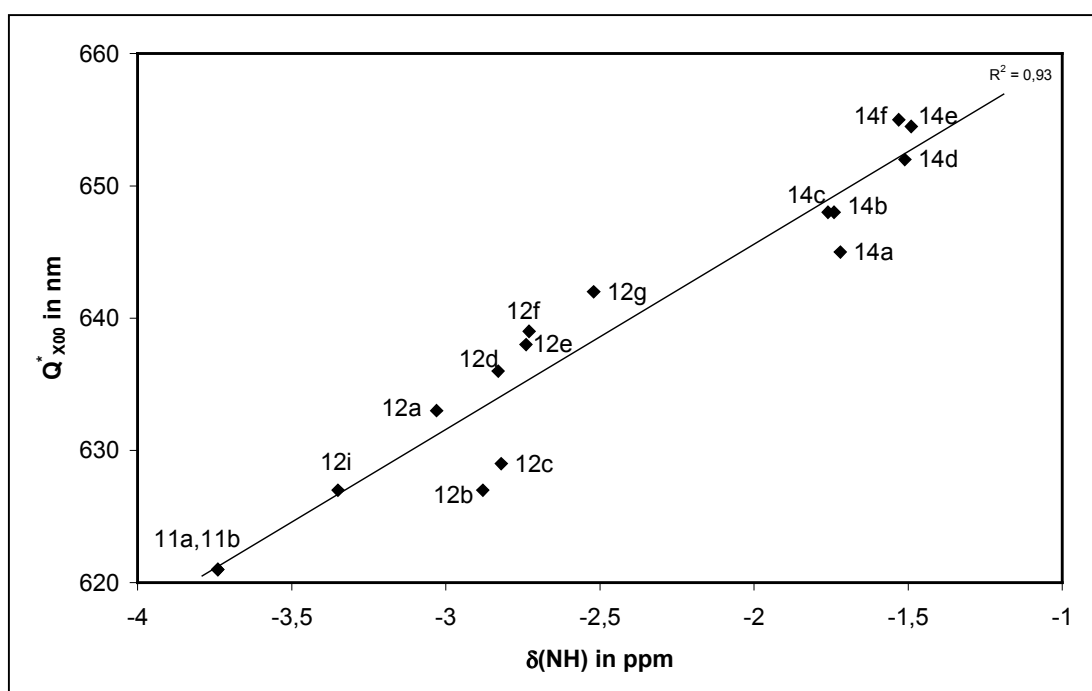


Abb. 13: Abhängigkeit der Lagen der Q^*_{x00} -Banden von der chemischen Verschiebung der Resonanzen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Eine erhebliche Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden tritt bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** im Vergleich mit den entsprechenden Porphyrinen mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c** auf. Die Fluoreszenzbanden der nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** sind fast so weit rotverschoben wie die Fluoreszenzbanden der entsprechenden decaalkylsubstituierten Porphyrine mit zwei unverzweigten meso-Substituenten **14a**, **14b** und **14c**. Dagegen sind die Fluoreszenzbanden des meso-phenylsubstituierten Porphyrins **12i** geringfügig weniger rotverschoben als die Banden der entsprechenden nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**.

Zum Einfluss der Substituenten auf die Lagen der Fluoreszenzbanden lässt sich zusammenfassend Folgendes feststellen.

1. Die Fluoreszenzbanden der untersuchten Porphyrine sind mit steigendem Substitutionsgrad rotverschoben.
2. Die Fluoreszenzbanden der in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind gegenüber den methyl-/ethylsubstituierten Porphyrinen rotverschoben. Diese Verschiebung tritt bei meso-unsubstituierten Porphyrinen **11** nicht auf und ist bei nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** gleich groß.
3. Die Fluoreszenzbanden der Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten sind gegenüber den Porphyrinen mit einem unverzweigten meso-Sub-

stituenten erheblich rotverschoben. Die Verschiebung ist fast so groß wie bei den Porphyrinen mit zwei meso-Substituenten.

4. Der Einfluss eines meso-Phenylsubstituenten auf die Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden ist geringer als der Einfluss eines unverzweigten meso-Alkylsubstituenten

Da sich die Substituenten auf die Lagen der Fluoreszenzbanden ähnlich auswirken wie auf die Hochfeldverschiebung der Resonanzen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, sind beide Parameter in Abb. 13 gegeneinander aufgetragen.

In Tabelle 10 sind die Fluoreszenzdaten von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von meso-Ethylsubstituenten **5** bis **10** angegeben. Auch bei diesen Substanzen sind die Fluoreszenzbanden mit steigendem Substitutionsgrad rotverschoben. Es fällt auf, dass bei den höhersubstituierten Porphyrinen dieser Reihe nur noch eine Fluoreszenzbande auftritt. Da über diese Porphyrine bekannt ist, dass die nichtplanare Verzerrung mit steigendem Substitutionsgrad zunimmt^{116,117)}, steigt die Rotverschiebung der Spektren dieser Porphyrine mit zunehmender nichtplanarer Verzerrung an. Der Zusammenhang zwischen der Lage der Q^*_{x00} -Bande und der nichtplanaren Verzerrung¹¹⁷⁾ ist in Abb. 14 dargestellt. Unter Berücksichtigung der theoretischen Berechnungen von DiMagno¹¹⁹⁾ und Ghosh¹⁵⁸⁾ ist es aber auch möglich, dass nichtplanare Verzerrung und Rotverschiebung der Spektren unabhängig voneinander durch die zunehmende Wechselwirkung der Substituenten verursacht werden.

Tabelle 10: Die Daten der Fluoreszenzspektroskopie von Tetraphenylporphyrin mit steigender Anzahl von β -Ethylsubstituenten in Dichlormethan mit 1% Triethylamin (Q^*_{x00} und Q^*_{x01} in nm, $\text{Stokes} = Q_{x00} - Q^*_{x00}$, Meßgenauigkeit 40 cm^{-1} , $\Delta\nu^* = Q^*_{x00} - Q^*_{x01}$)

Subst.	Bezeichnung	Ethylsubstituenten	Q^*_{x00}	Q^*_{x01}	Q^*_{x00}/Q^*_{x01}	Stokes (cm^{-1})	$\Delta\nu^*$ (cm^{-1})
5	TPP	keine	648	714	2,24	80	1415
7	DETPP	2	656	713	2,06	298	1219
8	trans-TETPP	4	663	714	2,04	383	1077
9	cis-TETPP	4	695	fehlt		508	
10	HETPP	6	713	fehlt		552	
6	OETPP	8	741	fehlt		774	

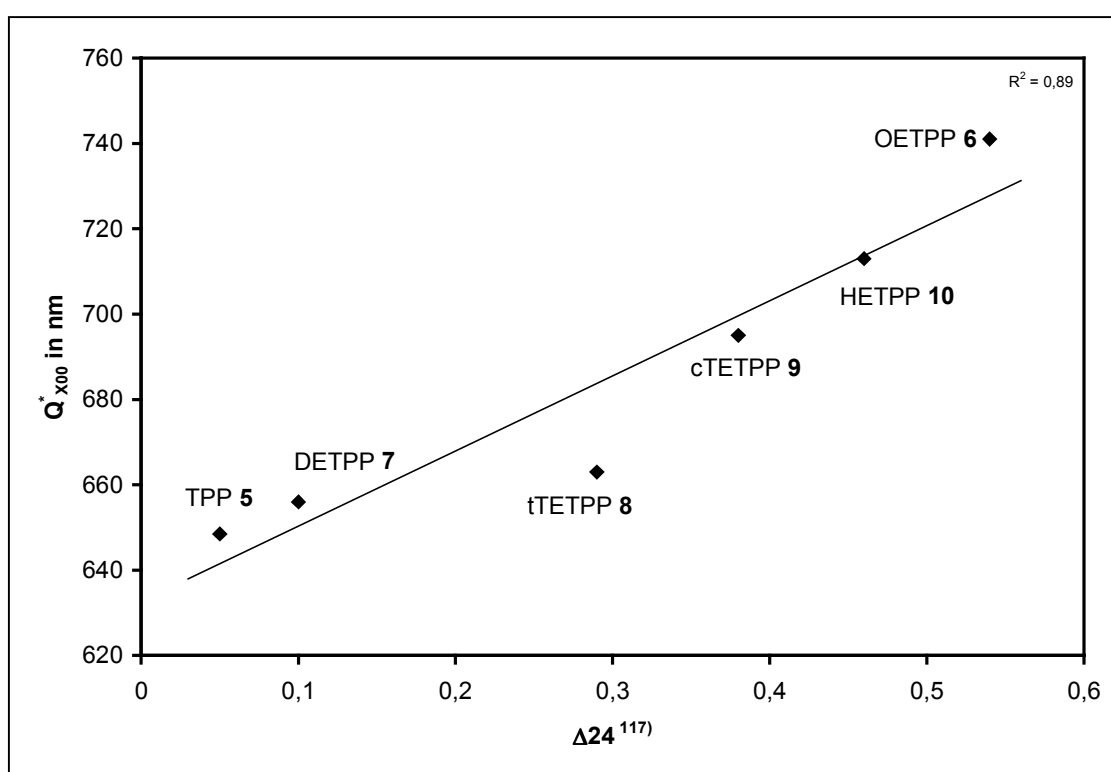


Abb. 14: Abhängigkeit der Lagen der Q_{x00}^* -Banden von der durchschnittlichen Abweichung der 24 Porphyrinatome von der Ebene der kleinsten quadratischen Abweichungen $\Delta 24^{117}$

4.2.2. Relative Intensitäten der Fluoreszenzbanden

Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q_{x00}^*/Q_{x01}^* gibt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten an, dass ein Übergang, der mit der Emission eines Photons verbunden ist, in den Schwingungsgrundzustand (Q_{x00}^*) oder in den angeregten Schwingungszustand (Q_{x01}^*) des elektronischen Grundzustandes führt. Es ist umso größer, je ähnlicher sich die bevorzugten Konformationen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes sind. In Abb. 12 und Tabelle 9 ist neben der Verschiebung der Fluoreszenzbanden eine Änderung der relativen Intensitäten der beiden Fluoreszenzbanden zu erkennen. Daher ist in Tabelle 9 das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q_{x00}^*/Q_{x01}^* für alle untersuchten alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** sowie das meso-phenylsubstituierte Porphyrin **12i** angegeben. Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q_{x00}^*/Q_{x01}^* sinkt allgemein mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14**.

Erstaunlich ist, dass das Intensitätsverhältnis bei den Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** deutlich größer ist als bei den entsprechenden Porphyrinen mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**. Die Fluoreszenzintensitäten wurden nicht quantitativ gemessen, es war aber

auffällig, dass die Fluoreszenzintensitäten der Porphyrine **12g** und **12h** nur einen Bruchteil der Fluoreszenzintensitäten von allen anderen untersuchten Porphyrinen erreichten. In diesem Zusammenhang sei auch auf die kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände beider Porphyrine hingewiesen (s. Tabelle 11, S. 64).

Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden des phenylsubstituierten Porphyrins **12i** ist erheblich kleiner als das Intensitätsverhältnis der entsprechenden alkylsubstituierten Porphyrine. Während sich ein meso-Phenylsubstituent des Porphyrins **12i** auf die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden etwa so stark auswirkte wie ein meso-Alkylsubstituent, wirkte er sich auf die relativen Intensitäten der Fluoreszenzbanden erheblich stärker aus.

Die β -Substituenten wirkten sich so aus, dass das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden bei allen untersuchten methyl-/ethylsubstituierten Porphyrinen kleiner war als das der entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine.

Die Auswirkungen der Substituenten auf das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q_{X00}^*/Q_{X01}^* kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Das Intensitätsverhältnis Q_{X00}^*/Q_{X01}^* sinkt mit steigendem Substitutionsgrad.
2. Das Intensitätsverhältnis Q_{X00}^*/Q_{X01}^* steigt bei gleichem Substitutionsgrad von meso-phenylsubstituierten Porphyrinen über Porphyrine mit unverzweigten meso-Alkylsubstituenten zu Porphyrinen mit verzweigten meso-Alkylsubstituenten an.
3. Das Intensitätsverhältnis Q_{X00}^*/Q_{X01}^* steigt beim Übergang von Methyl-/Ethylsubstituenten zu Ethyl-/Propylsubstituenten in den β -Positionen an.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich Substituenten auf die Intensitätsverhältnisse der Absorptions- und Fluoreszenzbanden der untersuchten Porphyrine ähnlich auswirken. Die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden Q_{X00}/Q_{X10} und der Fluoreszenzbanden Q_{X00}^*/Q_{X01}^* sinken mit steigendem Substitutionsgrad. Erstaunlich ist, dass beide Intensitätsverhältnisse vergrößert werden, wenn bei gleichem Substitutionsgrad zu voluminöseren, sterisch anspruchsvolleren Substituenten übergegangen wird. Der Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten wirkt sich in diesem Sinne auf das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden stärker aus als auf das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden.

Beim Übergang zu sterisch anspruchsvolleren Substituenten ist zu erwarten, dass die nichtplanare Verzerrung und die Verzerrung in der Ebene ("in-plane nuclear reorganisation", s. S. 44) zunehmen. Dabei wird ein meso-Kohlenstoffatom, an dessen Position die sterische Wechselwirkung der Substituenten besonders stark ist, nach außen verschoben, wodurch der Abstand zu benachbarten β -Kohlenstoffatomen vergrößert wird¹¹⁹⁾. Die Verzerrung in der Ebene scheint den Übergang in die Schwingungsgrundzustände bei Absorption und Fluoreszenz zu begünstigen.

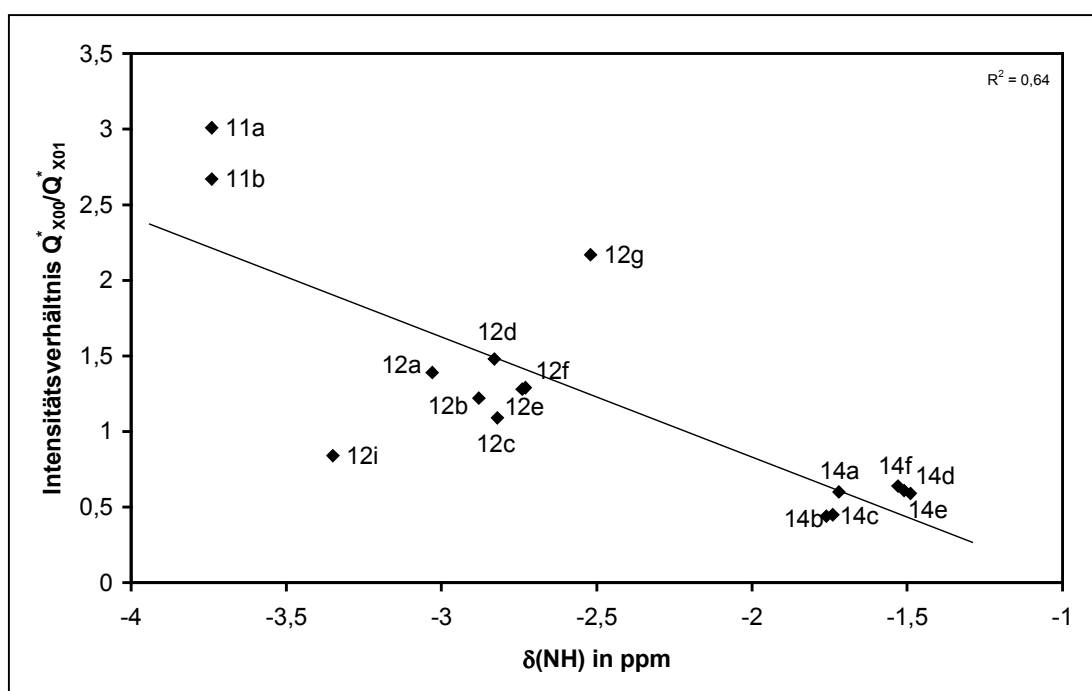


Abb. 15: Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden und der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Der Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden und der Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 15 dargestellt. Grundsätzlich ist ein tendenzieller Zusammenhang zwischen steigendem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q^*_{x00}/Q^*_{x01} und Hochfeldverschiebung der NH-Protonen erkennbar. Innerhalb der Gruppe der nonasubstituierten Porphyrine **12** und möglicherweise auch innerhalb der Gruppe der deca-substituierten Porphyrine **14** ist der Zusammenhang dagegen umgekehrt, sodass das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden Q^*_{x00}/Q^*_{x01} mit zunehmender Hochfeldverschiebung der NH-Protonen sinkt.

Bei in unterschiedlichem Grad β -ethylsubstituiertem TPP **5** bis **10** ist keine systematische Änderung des Intensitätsverhältnisses der Fluoreszenzbanden erkennbar, da die Banden überlappen und bei den höhersubstituierten Porphyrinen dieser Reihe nur noch eine Fluoreszenzbande erkennbar ist.

4.2.3. Aufspaltung der Fluoreszenzbanden

In Tabelle 9 sind zusätzlich die Abstände der Fluoreszenzbanden $Q^*_{x00}-Q^*_{x01}$ in cm^{-1} angegeben. Allgemein sinken die Abstände der Fluoreszenzbanden mit steigendem Substitutionsgrad sowie beim Vorhandensein von Substituenten, die auch eine Rotverschiebung der Spektren bewirken.

4.2.4. Stokessche Verschiebungen

In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind neben den Wellenlängen der Fluoreszenz auch die Stokesschen Verschiebungen $Q_{X00} - Q_{X00}^*$ der untersuchten Porphyrine mit einer Meßgenauigkeit von 40 cm^{-1} angegeben. Es fällt auf, dass die Stokesschen Verschiebungen der alkylsubstituierten Porphyrine mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** zunehmen. Sowohl bei nona- **12** als auch bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** sind die Stokesschen Verschiebungen bei den in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrinen größer als bei den in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrinen. Die Stokesschen Verschiebungen der Porphyrine mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** sind größer als die der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c** und kleiner als die der entsprechenden Porphyrine mit zwei unverzweigten meso-Substituenten **14a**, **14b** und **14c**.

Die Stokessche Verschiebung des meso-phenylsubstituierten Porphyrins **12i** ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß oder etwas kleiner als die Stokessche Verschiebung der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**.

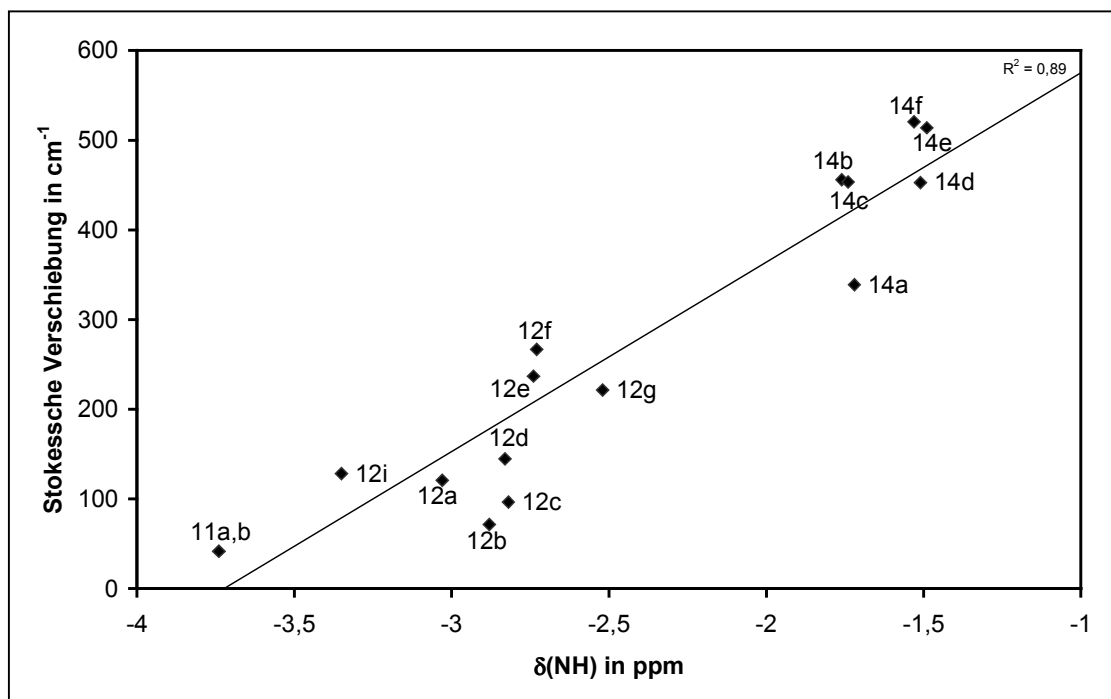


Abb. 16: Zusammenhang von Stokesscher Verschiebung und der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Zusammenfassend kann über die Einflüsse von Substituenten auf die Stokessche Verschiebung der Porphyrine Folgendes festgestellt werden:

1. Die Stokessche Verschiebung nimmt mit dem Substitutionsgrad zu.
2. Die Stokesschen Verschiebungen der in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind größer als die Stokesschen Verschiebungen der entsprechenden methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine.
3. Die Stokesschen Verschiebungen der Porphyrine mit verzweigten meso-Alkylsubstituenten sind größer als die Stokesschen Verschiebungen der Porphyrine mit unverzweigten meso-Alkylsubstituenten.
4. Die Stokessche Verschiebung des meso-phenylsubstituierten Porphyrins ist gleich groß oder etwas kleiner als die Stokesschen Verschiebungen der entsprechenden Porphyrine mit unverzweigten meso-Alkylsubstituenten.

Insgesamt wirken sich die Substituenten auf die Stokesschen Verschiebungen ähnlich aus wie auf die Rotverschiebungen der Spektren oder auf die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum. Daher wurden in Abb. 16 die Stokesschen Verschiebungen gegen die Lagen der Resonanzen der NH-Protonen für die untersuchten Porphyrine aufgetragen.

Auch bei β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin **5-10** nehmen die Stokeschen-Verschiebungen mit zunehmendem Substitutionsgrad zu. Auf den ersten Blick erstaunlich ist hier, dass die Stokessche Verschiebung von cis-TETPP **8** deutlich größer ist als die von trans-TETPP **9**. Es ist aber aus Röntgenstruktur-

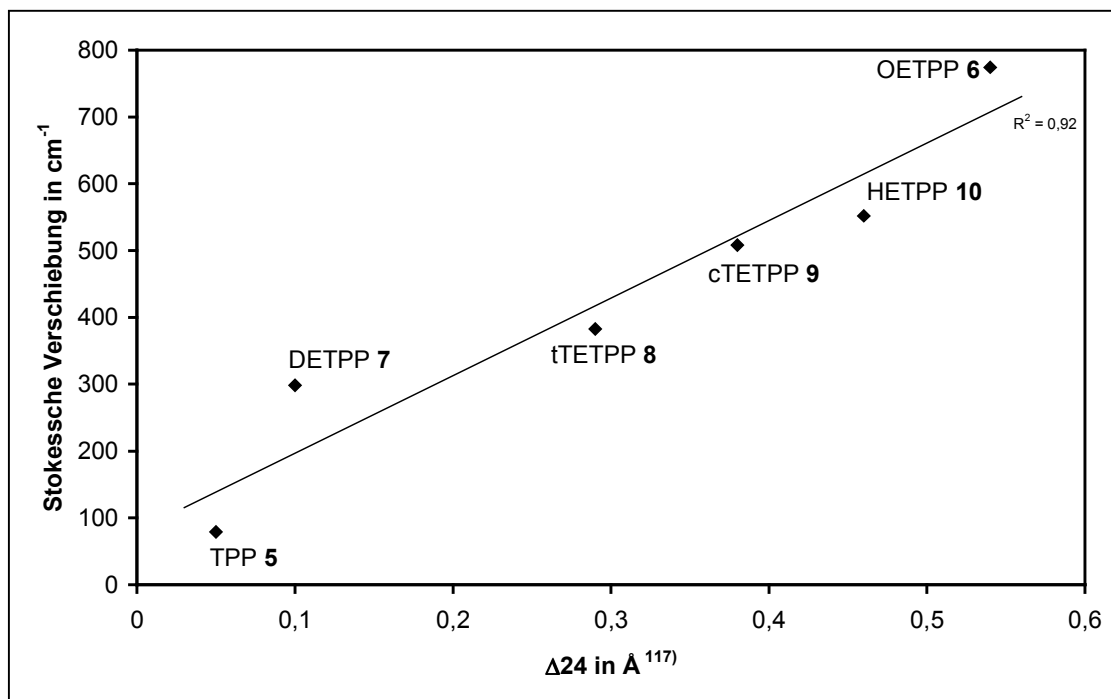


Abb. 17: Zusammenhang zwischen Stokesscher Verschiebung und der durchschnittlichen Abweichung der 24 Porphyrinatome von der Ebene der kleinsten quadratischen Abweichungen $\Delta 24$ ¹¹⁷⁾

analysen^{116,117)} bekannt, dass cis-TETPP **8** mit vier benachbarten β -meso-Wechselwirkungen stärker von der planaren Konformation abweicht als trans-TETPP **7** mit zwei mal zwei benachbarten β -meso-Wechselwirkungen. Der Zusammenhang zwischen Stokesscher Verschiebung und dem Nichtplanaritätsparameter $\Delta 24$ ¹¹⁷⁾ ist in Abb. 17 dargestellt.

4.3. Lebenszeiten angeregter Zustände

Ein angeregtes Porphyrinmolekül hat verschiedene Möglichkeiten, wieder in den Grundzustand zurückzukehren, die im Jablonski-Termschema vereinfacht dargestellt sind (s. S. 52). Die beiden strahlungslosen Alternativen IC (internal conversion) und ISC (intersystem crossing) konkurrieren dabei mit der strahlungsgebundenen Fluoreszenz sowie eventuell stattfindenden chemischen Reaktionen, wie beispielsweise Elektronentransfers. Nach Kashas Gesetz (Kasha's rule¹⁶²⁾) geht ein angeregtes Molekül von einem höheren Singulettzustand S_n innerhalb von Pikosekunden durch IC in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 über. Bei normalen Molekülen ist nach Kasha¹⁶²⁾ IC beim Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand S_1 zum Grundzustand S_0 gegenüber der Fluoreszenz zu vernachlässigen. Es sind zwar Ausnahmen von Kashas Gesetz bekannt, auf Porphyrine, bei denen der Abstand zwischen S_0 und S_1 knapp 2 eV beträgt, ist es aber anwendbar. Daher konkurrieren beim Übergang vom S_1 zum S_0 , der hier beobachtet wurde, nur Fluoreszenz und ISC (s. S. 42) sowie möglicherweise ablaufende chemische Reaktionen.

Welcher der Vorgänge bevorzugt abläuft, hängt von den Geschwindigkeitskonstanten der Vorgänge ab. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des angeregten Zustandes, die sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden Zerfallsmechanismen ergibt, kann aus der mittleren Lebenszeit des angeregten Zustandes ermittelt werden, zu der sie umgekehrt proportional ist. Es ist üblich, als Lebenszeit des angeregten Zustandes τ die Zeit anzugeben, in der die Fluoreszenzintensität auf $1/e$, also auf ca. 36,8% sinkt. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände geben einen Einblick in die Gesamtgeschwindigkeit des Zerfalls der angeregten Zustände. Sie ermöglichen aber ohne weitere Informationen keine Aussage über die Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse, die zum Zerfall der angeregten Zustände führen.

Lebenszeiten angeregter Zustände wurden im Rahmen dieser Arbeit nach dem "time-correlated single photon counting" (SPC) Verfahren¹⁶³⁾ ermittelt. Der Name rührt daher, dass nach jeweils einem anregenden Lampenpuls die Zeit bis zum Registrieren des ersten Photons im Detektor gemessen und einem Zeitintervall zugeordnet wird. Nach einer Vielzahl von Pulsen ergibt sich eine Verteilung der gemessenen Zeiten wie in Abb. 18 dargestellt. Durch Anwendung statisti-

scher Testverfahren und Vergleich mit dem Lampenpuls wird nach mehreren Iterationsschritten die Lebenszeit des angeregten Zustands ermittelt.

Die Messungen wurden in Dichlormethan durchgeführt, da in diesem Lösungsmittel auch die elektrochemischen Messungen durchgeführt wurden (s. Kap. 5). Durch die Wirkungen der schweren Chloratome des Dichlormethans kommt es zu einem gewissen Quenching der Fluoreszenz. Dadurch werden kürzere Lebenszeiten gemessen als in einem schweratomfreien Lösungsmittel. Durch die einheitliche Verwendung von Dichlormethan sind die Messungen aber vergleichbar.

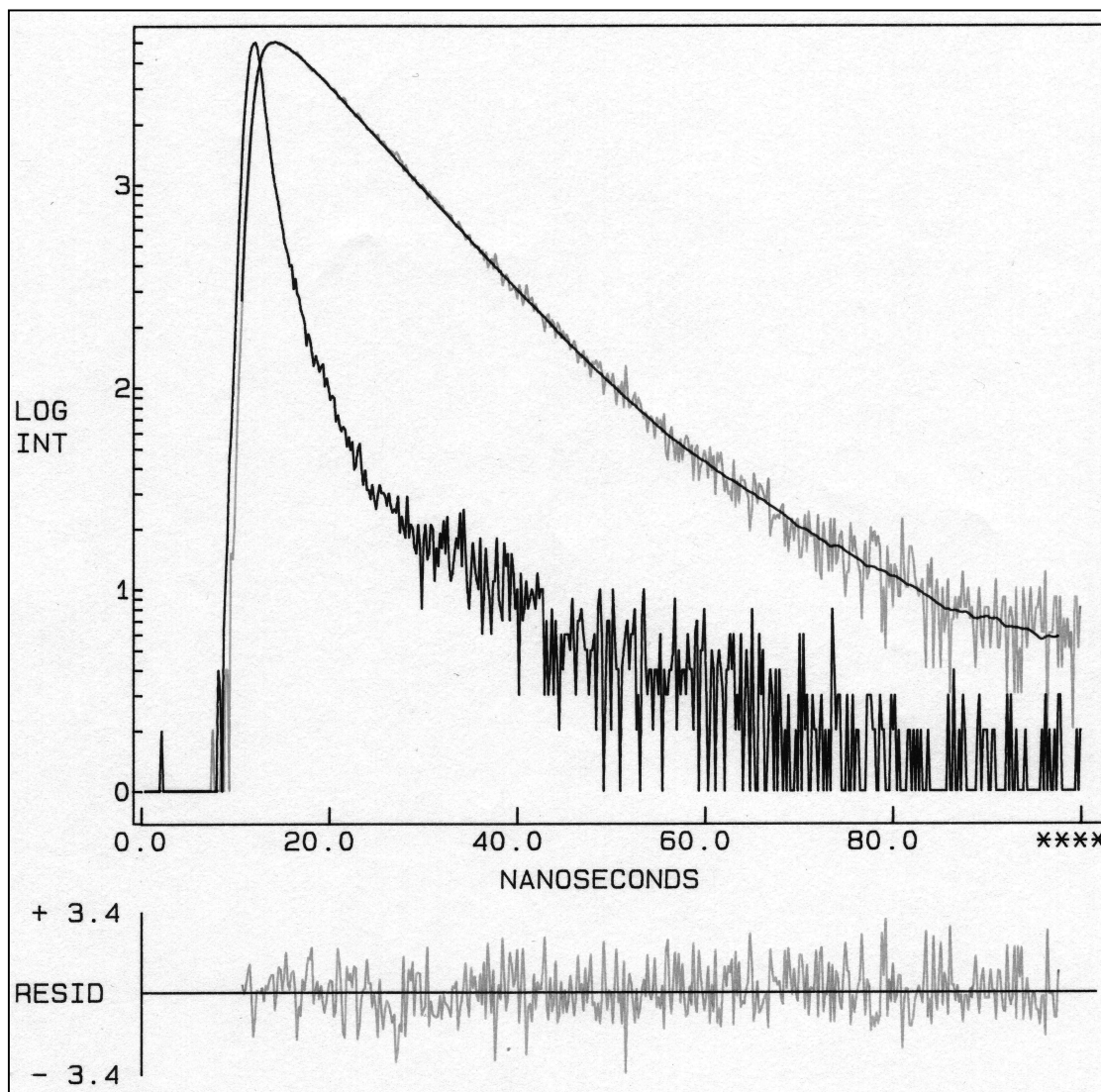


Abb. 18: Nach dem “time-correlated single photon counting” (SPC) Verfahren wird nach einer Vielzahl von Lampenpulsen jeweils die Zeit bis zum Registrieren des ersten Photons gemessen und einem Zeitintervall zugeordnet (graue Linie). Die untere schwarze Linie ist die Messung des Lampenpulses, die obere schwarze Linie entspricht einer idealisierten Abklingzeit von 7,96 ns (Substanz 12a), Resid. gibt die Differenz von idealisierter und realer Abklingkurve an.

Zum Vergleich wurden die Lebenszeiten der angeregten Zustände der Porphyrine **12e** und **5** in THF gemessen. Bei beiden Substanzen sind die Lebenszeiten in Dichlormethan etwa 13% kürzer als in THF.

Die Lebenszeiten angeregter Zustände der untersuchten Porphyrine wurden gemessen, um einen Einblick in die dynamischen Verhältnisse der untersuchten Porphyrine zu erhalten. Die erhaltenen Werte der Lebenszeiten der angeregten Zustände sind für die octa- **11**, nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** sowie das meso-phenylsubstituierte Porphyrin **12i** in Tabelle 11 angegeben. Allgemein kann festgestellt werden, dass die Lebenszeiten der angeregten Zustände der octaalkylsubstituierten Porphyrine **11** kürzer sind als die Lebenszeiten

Tabelle 11: Die Lebenszeiten τ der angeregten Zustände alkylsubstituierter Porphyrine und eines meso-phenylsubstituierten Porphyrins

Subst.	R ¹ , R ²	R ³	Q [*] _{X00}	Q [*] _{X01}	τ in ns	Lösungsmittel
11a	Me, Et	keine	621	686	11,108	Dichlormethan
11b	Et, Pr	keine	621	687	11,321	Dichlormethan
11d	(CH ₂) ₄	keine	620	686	10,288	Dichlormethan
11e	(CH ₂) ₅	keine	619	684	9,852	Dichlormethan
12a	Me, Et	Me	633	697	7,941	Dichlormethan
12b	Me, Et	Et	627	693	8,342	Dichlormethan
12c	Me, Et	Pr	629	694	8,073	Dichlormethan
12d	Et, Pr	Me	636	700	7,265	Dichlormethan
12e	Et, Pr	Et	638	699	6,454	Dichlormethan
12e	Et, Pr	Et	642	701	7,333	THF
12f	Et, Pr	Pr	639	697	6,584	Dichlormethan
12g	Me, Et	iPr	642	702	0,964	Dichlormethan
12h	Me, Et	cyclo-C ₆ H ₁₁	645	696	0,604	Dichlormethan
12i	Me, Et	Phenyl	627	692	9,696	Dichlormethan
14a	Me, Et	2 Me	645	706	7,557	Dichlormethan
14b	Me, Et	2 Et	648	701	7,781	Dichlormethan
14c	Me, Et	2 Pr	648	700	7,862	Dichlormethan
14d	Et, Pr	2 Me	652	710	7,454	Dichlormethan
14e	Et, Pr	2 Et	654	708	7,120	Dichlormethan
14f	Et, Pr	2 Pr	655	709	7,237	Dichlormethan

der angeregten Zustände nona- **12** und decaalkylsubstituierter Porphyrine **14**. In Tabelle 12 sind die Lebenszeiten der angeregten Zustände der nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** mit unverzweigten meso-Methyl-, meso-Ethyl- und meso-Propylsubstituenten sortiert nach ihren β -Substituenten angegeben. Daraus geht hervor, dass die Lebenszeiten τ der nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** durchschnittlich etwa gleich lang sind.

Aus Tabelle 12 geht auch hervor, dass die Lebenszeiten der in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine länger sind als die Lebenszeiten der entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine. Die Differenz beträgt bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** durchschnittlich 1,321 ns und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** durchschnittlich 0,463 ns. Bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11a** und **11b** ist dagegen die Lebenszeit des angeregten Zustandes im Rahmen der Messgenauigkeit gleich lang.

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände der in den meso-Positionen methyl-, ethyl- und propylsubstituierten Porphyrine sind bei gleichen β -Substituenten und gleichem Substitutionsgrad zwar unterschiedlich, es ist jedoch keine Systematik im Hinblick auf diese unverzweigten meso-Alkylsubstituenten zu erkennen.

Eine erstaunlich kurze Lebenszeit des angeregten Zustandes tritt bei den Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** auf. Sie beträgt nur rund 1/10 der Lebenszeiten, die bei den entsprechenden Porphyrinen mit einem unverzweigten meso-Alkylsubstituenten **12a**, **12b** und **12c** gemessen wurden. Damit liegen sie auch erheblich unter den Werten der Porphyrine mit zwei unverzweigten meso-Alkylsubstituenten **14**. Obwohl die Fluoreszenzintensität nicht quantitativ gemessen wurde, war auffällig, dass die Fluoreszenzintensität der Porphyrine **12g** und **12h** wesentlich niedriger war als die aller anderen untersuchten Porphyrine, sodass es sich bei dem schnellen Zerfallsprozess des angeregten Zustandes um einen strahlungslosen Vorgang handeln muß. Die kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände der Porphyrine **12g** und **12h** sind erstaunlich, da die Porphyrine **12g** und **12h** sowohl bei den Rotverschiebungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren als auch bei den chemischen Verschiebungen der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum Werte zwischen denen der nonaalkyl-

Tabelle 12: Lebenszeiten τ der angeregten Zustände der nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** nach β -Substituenten

	Nonaalkylsubst. 12	Decaalkylsubst. 14	12 und 14
β -Methyl/Ethyl a,b,c	8,12 ns	7,73 ns	7,93 ns
β -Ethyl/Propyl d,e,f	6,77 ns	7,27 ns	7,02 ns
gesamt	7,44 ns	7,50 ns	7,47 ns

substituierten Porphyrine mit unverzweigten meso-Substituenten **12** und der dealkylsubstituierten Porphyrine **14** aufweisen. Eine entsprechend kurze Lebenszeit der angeregten Zustände tritt auch bei den höhersubstituierten Porphyrinen aus der Reihe der β -ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrine **9**, **10** und **6** auf (s. Tabelle 13), die auch eine auffallend geringe Fluoreszenzintensität zeigten. Diese Porphyrine weisen mindestens vier benachbarte Wechselwirkungen von β - und meso-Substituenten auf, während die Porphyrine **12g** und **12h** zwei Wechselwirkungen zwischen β -Substituenten und besonders sperrigen verzweigten meso-Alkylsubstituenten aufweisen. Offensichtlich gibt es einen Mechanismus, der den schnellen Zerfall der angeregten Zustände von Porphyrinen begünstigt, die zumindest an einer Seite besonders starken sterischen Wechselwirkungen der Substituenten ausgesetzt sind.

Die Lebenszeit des angeregten Zustandes des Porphyrins mit einem meso-Phenylsubstituenten **12i** lag zwischen den Lebenszeiten des angeregten Zustandes des entsprechenden meso-unsubstituierten Porphyrins **11a** und der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Alkylsubstituenten **12a**, **12b** und **12c**.

Der Zusammenhang zwischen der Lebenszeit des angeregten Zustandes und der Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 19 dargestellt. Zunächst fallen die Lebenszeiten der angeregten Zustände mit abnehmender Hochfeldverschiebung der NH-Protonen und bleiben dann konstant. Um einen allgemeingültigen systematischen Zusammenhang zwischen beiden Parametern

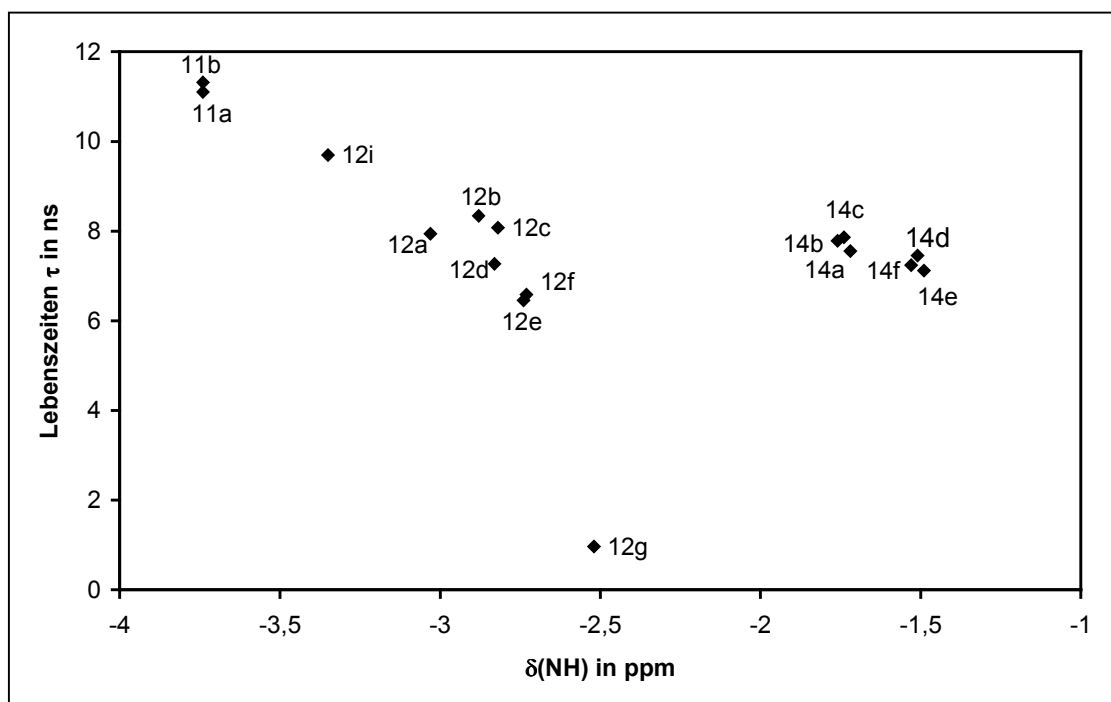


Abb. 19: Zusammenhang zwischen der Lebenszeit des angeregten Zustandes und der Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

handelt es sich aber nicht, wie an der kurzen Lebenszeit des angeregten Zustandes des Porphyrins **12g** zu erkennen ist. Da das Porphyrin **12g** an einer Seite besonders starken sterischen Wechselwirkungen der Substituenten ausgesetzt ist, scheint die Lebenszeit des angeregten Zustandes durch die stärkste Wechselwirkung von Substituenten an einer Seite des Moleküls begrenzt zu werden. Dadurch ließe sich auch erklären, dass die Lebenszeiten bei nona- **12** und decaalkylsubstituenten **14** mit unverzweigten meso-Substituenten ungefähr gleich lang sind. Auch die unterschiedlichen Lebenszeiten der angeregten Zustände von trans-TETPP **8** mit zwei mal zwei benachbarten sterischen Wechselwirkungen von β - und meso-Substituenten und cis-TETPP **9** mit vier benachbarten sterischen Wechselwirkungen von β - und meso-Substituenten (s. Tabelle 13) könnten so verstanden werden.

In Tabelle 13 sind die Lebenszeiten der angeregten Zustände von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl an β -Ethylsubstituenten dargestellt. Es fällt auf, dass die Lebenszeiten der angeregten Zustände mit zunehmendem Substitutionsgrad abnehmen. Bei diesen Porphyrinen ist bekannt, dass die nichtplanare Verzerrung mit steigendem Substitutionsgrad zunimmt. In Abb. 20 ist der Zusammenhang der Lebenszeit des angeregten Zustandes und des nichtplanaren Verzerrungsparameters $\Delta 24^{117)}$ dargestellt.

Bei den höhersubstituierten Porphyrinen dieser Reihe war auffällig, dass die Intensität der Fluoreszenz sehr gering ist. Offensichtlich existiert ein Mechanismus, der den schnellen strahlungslosen Zerfall der Porphyrine mit besonders starken sterischen Wechselwirkungen der Substituenten begünstigt.

Tabelle 13: Die Lebenszeiten τ der angeregten Zustände von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Zahl von β -Ethylsubstituenten

Subst.	Bezeichnung	Ethylsubstituenten	Q^*_{x00}	Q^*_{x01}	τ in ns	Lösungsmittel
5	TPP	Keine	648	714	8,641	Dichlormethan
5	TPP	Keine	650	716	9,963	THF
7	DETPP	2	656	713	6,526	Dichlormethan
8	trans-TETPP	4	663	714	5,184	Dichlormethan
9	cis-TETPP	4	695	fehlt	2,246	Dichlormethan
10	HETPP	6	713	fehlt	1,612	Dichlormethan
6	OETPP	8	741	fehlt	0,975	Dichlormethan

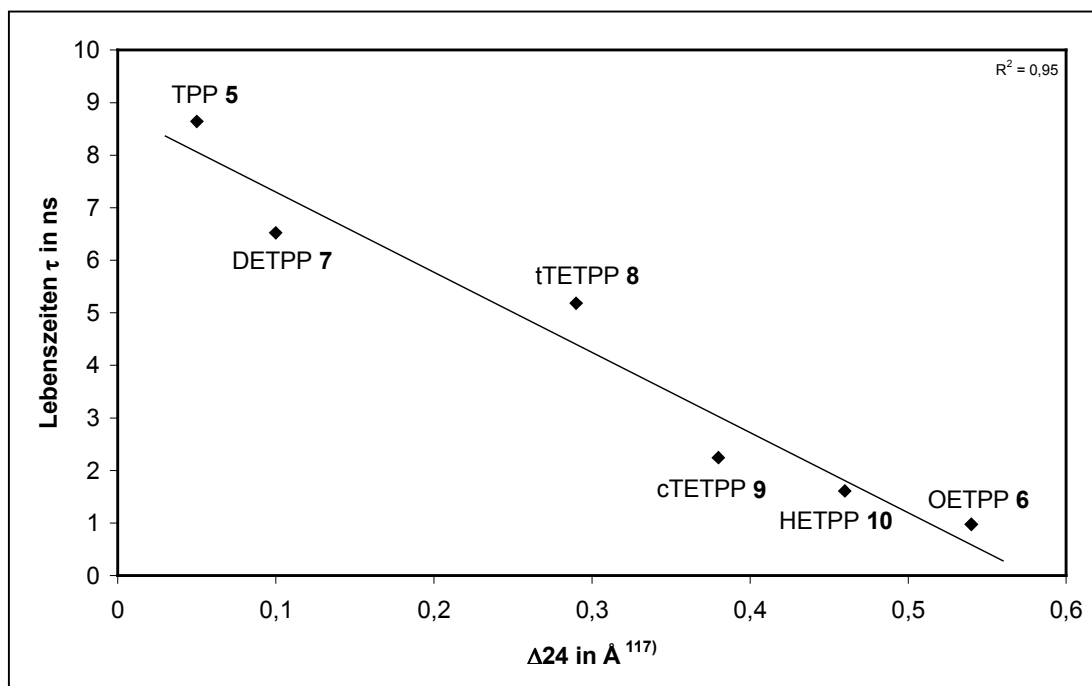


Abb. 20: Zusammenhang zwischen der Lebenszeit des angeregten Zustandes τ und der durchschnittlichen Abweichung der 24 Porphyrinatome von der Ebene der kleinsten quadratischen Abweichungen $\Delta 24$ ¹¹⁷⁾

4.4. Interpretation der Absorption- und Fluoreszenzspektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie Lebenszeiten angeregter Zustände von Porphyrinen untersucht. Die Untersuchungen erstreckten sich auf alkylsubstituierte Porphyrine und auf in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertes Tetraphenylporphyrin. Untersucht wurden die freien Basen der Porphyrine.

Allgemein wurde bei den untersuchten Porphyrinen eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit steigendem Substitutionsgrad beobachtet. Eine bathochrome Verschiebung wurde auch beim Übergang von unverzweigten zu verzweigten meso-Substituenten in den meso-Positionen beobachtet. Außerdem wurde eine bathochrome Verschiebung beim Übergang von Methyl-/Ethylsubstituenten zu Ethyl-/Propylsubstituenten in den β -Positionen festgestellt. Bei meso-arylsubstituierten Porphyrinen wurde eine geringere bathochrome Verschiebung als bei meso-alkylsubstituierten Porphyrinen festgestellt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit der Zunahme der Anzahl und des sterischen Anspruchs der Substituenten rotverschoben sind.

Es ist jedoch nicht erwiesen, dass die gemessene Rotverschiebung der Spektren ursächlich auf eine nichtplanare Verzerrung der Porphyrine zurückzuführen ist. Nach neueren theoretischen Untersuchungen^{119,155)} werden nichtplanare Verzerrung und Rotverschiebung der Spektren unabhängig voneinander durch sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten verursacht (s. S. 40f). Danach führen sterische Wechselwirkungen der Substituenten neben der nichtplanaren Verzerrung zu einer Verrzerrung in der Ebene, die von der nichtplanaren Verzerrung unabhängig ist und die den größten Teil der Rotverschiebung verursacht.

Alkylsubstituierte Porphyrine zeigen mit zunehmender sterischer Wechselwirkung der Substituenten eine steigende bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden und eine sinkende Hochfeldverschiebung der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Abnahme der Hochfeldverschiebung der NH-Protonen ist neben der Rotverschiebung der Spektren ein weiterer Parameter, von dem aus empirischen Untersuchungen bekannt ist, dass er qualitativ mit zunehmender nichtplanarer Verzerrung der Porphyrine fällt.

Ein weiterer spektroskopischer Parameter, der durch Substituenten beeinflusst wird, ist die Aufspaltung der Q- und Q*-Banden als Maß für den Abstand des ersten angeregten Schwingungszustandes vom Schwingungsgrundzustand im elektronisch angeregten Zustand bzw. im elektronischen Grundzustand. Es wurden die Abstände der Absorptionsbanden $Q_{X10}-Q_{X00}$ und der Fluoreszenzbanden $Q^*_{X00}-Q^*_{X01}$ in cm^{-1} bestimmt. Anhand der Daten wurde festgestellt, dass mit der Zunahme der Anzahl und des sterischen Anspruchs der Substituenten die Abstände der Absorptions- und Fluoreszenzbanden sanken. Daher verursachen Substituenten, die eine Rotverschiebung der Spektren verursachen, auch eine Verkleinerung der Abstände der ersten angeregten Schwingungszustände von den Schwingungsgrundzuständen der untersuchten Porphyrine.

Ein qualitatives Maß für die Ähnlichkeit der bevorzugten Konformationen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes sind die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden Q_{X00}/Q_{X10} und der Fluoreszenzbanden Q^*_{X00}/Q^*_{X01} . Beide Intensitätsverhältnisse wurden für die untersuchten Porphyrine bestimmt. Beide sinken mit steigendem Substitutionsgrad. Überraschend ist, dass sterisch anspruchsvolle β - und meso-Substituenten, die eine Rotverschiebung der Spektren verursachen, das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden im Vergleich mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten bei gleichem Substitutionsgrad nicht beeinflussen oder leicht erhöhen. Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden wird durch sterisch anspruchsvollere Substituenten sogar deutlich erhöht.

Allgemein sinken die Intensitätsverhältnisse und die Wahrscheinlichkeiten für Übergänge in die Schwingungsgrundzustände mit steigendem Substitutionsgrad. Bei gleichem Substitutionsgrad steigen die Intensitätsverhältnisse und die Wahrscheinlichkeiten für Übergänge in die Schwingungsgrundzustände mit zunehmendem sterischem Anspruch der Substituenten.

Ein steigender Substitutionsgrad ist bei den untersuchten alkylsubstituierten Porphyrinen dadurch gekennzeichnet, dass zunächst von octaalkylsubstituierten Porphyrinen ohne nennenswerte Wechselwirkungen der Substituenten zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen mit sterischen Wechselwirkungen auf einer Seite der Porphyrine übergegangen wird. Bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen wirken sterische Wechselwirkungen auf zwei gegenüberliegenden Seiten der Porphyrine. In dieser Reihe wirkt auf die Porphyrine insgesamt eine zunehmende sterische Spannung. Beim Übergang zu sterisch anspruchsvolleren Substituenten wirkt eine vergrößerte sterische Wechselwirkung nur an einer Stelle auf die nonaalkylsubstituierten Porphyrine bzw. an zwei gegenüberliegenden Stellen der decaalkylsubstituierten Porphyrine. Dabei tritt neben einer zunehmenden nichtplanaren Verzerrung auch eine zunehmende elliptische Verzerrung der Porphyrine auf. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Absorptions- und Fluoreszenzbanden können verstanden werden, wenn angenommen wird, dass eine steigende sterische Spannung auf die Porphyrine insgesamt zu einer unterschiedlicheren Vorzugskonformation von elektronischem Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand führt. Steigende sterische Wechselwirkungen an einer Stelle müssten dann zu einer Annäherung der Vorzugskonformationen führen.

Ein anderer Parameter, der durch Substituenten erheblich beeinflusst wird, ist die Stokessche Verschiebung. Dabei handelt es sich um den Abstand zwischen der energiereichsten Fluoreszenzbande und der energieärmsten Absorptionsbande $Q_{X00}-Q_{X00}^*$. Die Stokessche Verschiebung steigt bei den untersuchten Porphyrinen grundsätzlich mit steigendem Substitutionsgrad und mit steigendem sterischem Anspruch von β - und meso-Substituenten an. Die Stokessche Verschiebung ist die durchschnittlich strahlungslos abgegebene Energie zwischen der energieärmsten Anregung im Absorptionsspektrum und der energiereichsten Emission im Fluoreszenzspektrum.

Neben den genannten statischen Parametern wurde mit der Lebenszeit des angeregten Zustandes ein dynamischer Parameter der Porphyrine bestimmt. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände fielen in der Gruppe der alkylsubstituierten Porphyrine von den octa- zu den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände der decaalkylsubstituierten Porphyrine waren nur noch geringfügig kürzer. Dagegen fällt die Lebenszeit in der Gruppe des in unterschiedlichem Grade ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrin mit steigendem Substitutionsgrad kontinuierlich.

Erstaunlich sind die sehr kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände von nonaalkylsubstituierten Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** und **12h** und auch die kurze Lebenszeit, die bei cis-TETPP **9** gegenüber trans-TETPP **8** gemessen wurde. Bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen mit einem verzweigten meso-Substituenten und bei höhersubstituiertem Tetraphenylporphyrin wurde neben den besonders kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände eine auffällig geringe Fluoreszenzintensität festgestellt. Die besonders

kurzen Lebenszeiten angeregter Zustände und die besonders geringen Fluoreszenzintensitäten wurden bei Porphyrinen festgestellt, die zumindest an einer Seite besonders starken sterischen Wechselwirkungen der Substituenten ausgesetzt sind.

Offensichtlich werden die Lebenszeiten der angeregten Zustände nicht durch die gesamte Wechselwirkung von β - und meso-Substituenten, sondern durch die höchste sterische Wechselwirkung von Substituenten auf einer Seite des Porphyrins begrenzt. Da gleichzeitig die Fluoreszenzintensitäten der entsprechenden Porphyrine besonders gering sind, muss ein Mechanismus existieren, der, abhängig von der stärksten sterischen Wechselwirkung an einer Seite des Porphyrins, zu einem besonders schnellen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand führt. In Frage kommt ein Übergang in den Triplettzustand T_1 durch ISC oder eine chemische Reaktion, wie beispielsweise ein Elektronentransfer.

5. Elektrochemische Untersuchungen

5.1. Messverfahren und untersuchte Substanzen

Die elektrochemischen Eigenschaften der meisten Porphyrine sind durch zwei Einelektronenoxidationsschritte und zwei Einelektronenreduktionsschritte bestimmt. Durch Oxidation oder Reduktion von Substituenten oder eingebauten Metallionen können weitere Redoxschritte hinzukommen¹⁶⁴⁾. Für das Verständnis von Elektronentransferprozessen ist die Kenntnis der zugehörigen Potentiale interessant, denn aus ihnen ergeben sich die Energien, die benötigt werden, um Porphyrine zu ionisieren. Die Differenz aus dem Potential des ersten Oxidationsschrittes und des ersten Reduktionsschrittes $E_{+1}-E_{-1}$ ergibt die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Es ergibt sich aber ein anderer Wert für die HOMO-LUMO-Differenz als aus spektroskopischen Untersuchungen, da nach der Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO (Oxidation) ein Elektron dem LUMO des ungeladenen (Reduktion) und nicht dem LUMO des positiv geladenen Moleküls zugefügt wird (Anregung). In Bezug auf die Triebkraft des Elektronentransfers in den Reaktionszentren redoxaktiver Proteine sind die ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale interessant sowie die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Im Hinblick auf die Fragestellung dieser Arbeit ist insbesondere interessant, wie die Werte durch die nichtplanare Verzerrung der Porphyrine beeinflusst werden.

Um Potentiale aus verschiedenen Messreihen vergleichen zu können, sind Empfehlungen zur Angabe von Redoxpotentialen aufgestellt worden¹⁶⁵⁾. Elektrochemische Messungen werden grundsätzlich so durchgeführt, dass zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode in einer Lösung der untersuchten Substanz eine Potentialdifferenz angelegt und der Strom registriert wird¹⁶⁶⁾. Um wohldefinierte Messungen an der Arbeitselektrode zu erhalten, wird das Potential der Gegenelektrode auf das konstante Potential einer Referenzelektrode eingestellt, die stromlos mit der Messzelle verbunden ist. Zusätzlich wird bei Messungen in unpolaren, nichtwässrigen Lösungsmitteln ein Leitsalz zugesetzt, das im betrachteten Potentialbereich keine Redoxreaktionen eingeht und das den Stromkreis zwischen Arbeits- und Gegenelektrode schließt. Durch Zugabe des Leitsalzes wird verhindert, dass die Messzelle sich wie ein Kondensator verhält. Wenn das Potential der Arbeitselektrode verändert und der Strom gemessen wird, dann spricht man von voltammetrischen Messungen. Wenn bei konstantem Potential der Strom in Abhängigkeit von der Zeit registriert wird, dann handelt es sich nach dem üblichen Sprachgebrauch um chronoamperometrische Messungen. Beide Messverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit angewendet.

5.1.1. Cyclovoltammetrie

Das wohl am häufigsten angewendete voltammetrische Verfahren ist die Cyclovoltammetrie¹⁶⁷⁾. Zunächst wird eine Potentialrampe mit definierten Ausgangs- und Endpotentialen und konstanter Vorschubgeschwindigkeit gefahren. Da bei Redoxreaktionen neben der Hin- auch die Rückreaktion Informationen liefert, wird die Potentialrampe sofort nach Erreichen des Endpotentials in umgekehrter Richtung gefahren.

Wenn innerhalb der Potentialrampe ein Oxidations- oder Reduktionspotential der untersuchten Substanz liegt, wird ein charakteristischer Stromverlauf registriert. Der Strom steigt zunächst schnell an, um dann diffusionskontrolliert langsam abzufallen. Der Peakstrom ergibt sich aus der Randles-Sevcik-Gleichung¹⁶⁸⁾.

$$(5.1.) \quad i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C_0^* \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot A$$

mit i_p = Peakstrom
 n = Anzahl übertragener Elektronen
 C_0^* = Konzentration in der Lösung
 A = Elektrodenfläche
 D = Diffusionskoeffizient
 v = Potentialvorschubgeschwindigkeit

Danach ist der Peakstrom eines Zweielektronenüberganges etwa 2,8 mal so hoch wie der Peakstrom eines Einelektronenüberganges. Bei bekannter Elektrodenfläche kann aus Cyclovoltammogrammen nach der Randles-Sevcik-Gleichung der Diffusionskoeffizient der am Elektronentransfer beteiligten Substanz ermittelt werden. Neben der Lage und Höhe des resultierenden Strompeaks ist auch die Form des Peaks interessant, da sie Informationen über die Reversibilität des Elektronenüberganges beinhaltet.

Abhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit werden die Peaks verschoben und die Steigung der ansteigenden Flanke ändert sich. Daraus können Informationen zur Kinetik des heterogenen Elektronentransfers gewonnen werden.

Eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers beruht auf Arbeiten von Nicholson und Shain aus den 60er Jahren, die die Theorie der absoluten Geschwindigkeitskonstanten auf Elektrodenprozesse angewendet und folgende Beziehung gefunden haben^{169,170)}.

$$(5.2.) \quad \Psi = \gamma^\alpha k_s / (\pi a D_{\text{ox}})^{1/2}$$

mit $\gamma = (D_{\text{ox}} / D_{\text{red}})^{1/2}$
 α = Ladungsübergangskoeffizient
 k_s = Standardgeschwindigkeitskonstante
 D_{ox} = Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies
 D_{red} = Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies
 $a = n F v / (R T)$
 v = Potentialvorschubgeschwindigkeit
 n = Anzahl übertragener Elektronen

Dabei ist Ψ eine dimensionslose Funktion, die anhand einer Eichkurve, die wiederum abhängig vom Ladungsübergangskoeffizienten α ist, bestimmt werden kann. Der Ladungsübergangskoeffizient α kann aus der Steigung des Stromanstiegs jeder einzelnen Messung experimentell bestimmt werden.

$$(5.3.) \quad \alpha = (1,857 \cdot R T / n F) \cdot (E_p - E_{p/2})^{-1}$$

mit E_p = Peakpotential
 $E_{p/2}$ = Potential bei halber Peakhöhe

Nach Einsetzen von a und Umformen kann die Standardgeschwindigkeitskonstante k_s ermittelt werden.

$$(5.4.) \quad k_s = \Psi (\pi D_{\text{ox}} n F / (R T))^{1/2} v^{1/2} \gamma^{-\alpha}$$

Eine neuere Methode zur Ermittlung der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers k_s von Kochi und Klingler^{171,172)} kommt ohne eine Eichkurve aus und ist bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten unter anderem auf vollständig irreversible Elektrodenprozesse anwendbar. Für reversible Elektrodenprozesse haben Kochi und Klingler folgende Beziehung für die Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers gefunden.

$$(5.5.) \quad k_s = 2,18 \cdot (D \alpha n F v / R T)^{1/2} \cdot \exp[(-\alpha^2 n F / R T) \cdot (E_p^a - E_p^c)]$$

mit E_p^a = anodisches Peakpotential
 E_p^c = kathodisches Peakpotential

Bei unterschiedlicher Potentialvorschubgeschwindigkeit werden experimentell unterschiedliche k_s -Werte gefunden. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit steigen die k_s -Werte zunächst stetig an. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten wird die steigende Vorschubgeschwindigkeit vollständig in eine steigende Peakseparation $E_p^a - E_p^c$ umgesetzt und die k_s -Werte erreichen einen Grenzwert¹⁷¹⁾.

Typische messtechnische Komplikationen der Cyclovoltammetrie in nichtwässrigen Lösungsmitteln sind Verzerrungen der Voltammogramme durch den iR -drop, der auch als "ohmic drop" bezeichnet wird, und durch kapazitative Ströme. Als iR -drop wird der Potentialabfall durch den hohen Widerstand des Lösungsmittels bei Potentialänderungen bezeichnet¹⁷³⁾. Dadurch werden Peaks verschoben. Eine automatische Kompensation des iR -drop ist während der Messung möglich^{174,175)}. Diese Möglichkeit ist bei vielen handelsüblichen Potentiostaten eingebaut. Leicht kommt es dabei aber zu einer Überkompensation¹⁷⁶⁾.

Kapazitative Ströme treten auf, wenn zwischen Arbeitselektrode und Messlösung während Spannungsänderungen eine Doppelschicht geladen wird¹⁷⁶⁾. Beide Störungen steigen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit an. Kapazitative Ströme begrenzen häufig die maximal nutzbare Potentialänderungsgeschwindigkeit nach oben. Wenn es darum geht, brauchbare Cyclovoltammogramme in einem großen Bereich von Potentialänderungsgeschwindigkeiten zu erhalten, lassen sich diese Probleme durch einen optimierten Versuchsaufbau minimieren. Eine ausreichend hohe Leitsalzkonzentration vermindert beide Störungen. Je kleiner die Fläche der Arbeitselektrode gewählt wird, desto geringer ist der kapazitative Strom. Dadurch steigt die maximal nutzbare Potentialänderungsgeschwindigkeit an.

Durch Cyclovoltammetrie wurden in dieser Arbeit Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers bestimmt.

5.1.2. Chronoamperometrie

Eine andere Möglichkeit der Messung elektrochemischer Eigenschaften besteht darin, dass ein Potentialsprung von einem definierten Anfangspotential zu einem definierten Endpotential durchgeführt wird. Wenn nach dem Potentialsprung der Strom bei konstantem Potential zeitabhängig registriert wird, handelt es sich um das Verfahren der Chronoamperometrie. Wenn der Strom über die Zeit integriert wird, heißt das Verfahren Chronocoulometrie¹⁷⁷⁾.

Der chronoamperometrische Strom setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Sehr kurz fließt ein kapazitiver Strom. Da es nach dem Potentialsprung keine weiteren Potentialänderungen gibt, spielt der kapazitative Strom bereits nach kurzer Zeit keine Rolle mehr. Ein zweiter Anteil besteht aus dem Strom, der fließen kann, wenn es kurz nach dem Potentialsprung zur Adsorption an der Arbeitselektrode kommt. Auch dieser Strom fließt nur kurzzeitig. Durch die Adsorption wird jedoch die wirksame Elektrodenfläche verringert. Die Adsorption kann häufig

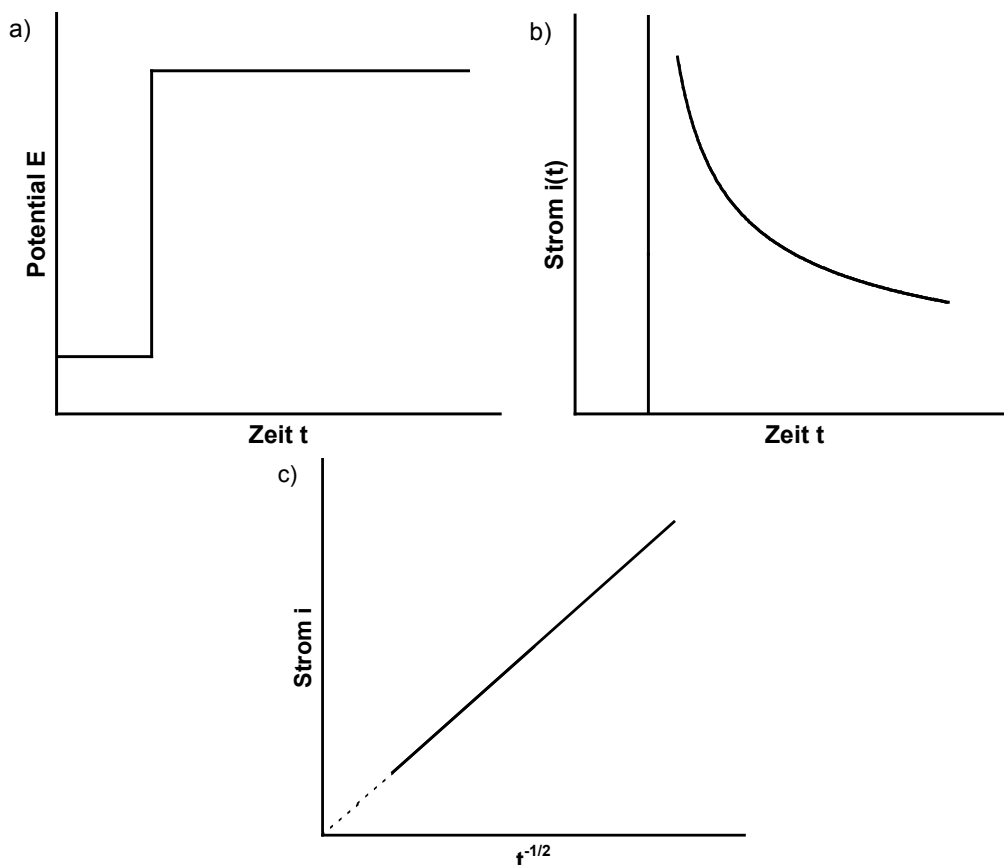


Abb. 21: Nach dem Verfahren der Chronoamperometrie wird ein Potentialsprung durchgeführt (a). Der Strom wird zeitabhängig gemessen (b) und ist im diffusionskontrollierten Bereich gemäß der Cottrell-Gleichung (Gleichung 5.6., S. 77) proportional zu $t^{-1/2}$ (c).

durch die Wahl eines günstigen Elektrodenmaterials oder durch eine Verringerung der Konzentration der untersuchten Substanz vermindert werden.

Nach dem Abklingen der ersten beiden Stromanteile wird der Strom über einen langen Zeitraum nur durch die Diffusion beeinflusst. Der diffusionskontrollierte Strom ist 1903 von Cottrell¹⁷⁸⁾ beschrieben worden. Er nimmt nach der Cottrell-Gleichung (Gleichung 5.6.) mit der Wurzel der Zeit ab, bis schließlich Konvektion dominiert und ein konstanter Strom fließt. Der Zeitraum, in dem Diffusionskontrolle herrscht, kann für eine verwendete Versuchsanordnung ermittelt werden, indem durch eine Auftragung des Stroms gegen $t^{-1/2}$ festgestellt wird, in welchem Bereich die Cottrell-Gleichung (Gleichung 5.6.) gilt.

Für plane Elektroden lautet die Cottrell-Gleichung folgendermaßen.

$$(5.6.) \quad i(t) = n F A D^{1/2} c \pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

mit

$i(t)$ = zeitabhängiger Strom

n = Anzahl übertragener Elektronen

F = Faraday-Konstante

A = Elektrodenfläche

D = Diffusionskoeffizient

c = Konzentration in der Lösung

π = 3,1415...

t = Zeit seit Potentialsprung

Der Strom ist der Wurzel des Diffusionskoeffizienten proportional. Daher kann der Diffusionskoeffizient bei bekannter Konzentration und Elektrodenfläche bestimmt werden. Durch chronoamperometrische Messungen wurden in dieser Arbeit Diffusionskoeffizienten bestimmt.

5.1.3. Pulsvoltammetrie

Chronoamperometrische Messungen können mit Potentialsprüngen von einem festen Anfangspotential zu verschiedenen Endpotentialen durchgeführt werden. Wenn dann die Stromwerte zu einem einheitlichen Zeitpunkt τ von allen chronoamperometrischen Messungen gegen die Endpotentiale der Potentialsprünge aufgetragen werden, erhält man wiederum ein Voltammogramm (s. Abb. 22). Das entsprechende Verfahren wird als "sampled-current" Voltammetrie bezeichnet¹⁷⁹⁾ und gehört zu den pulsvoltammetrischen Verfahren (englisch: pulse voltammetry)¹⁸⁰⁾. Die Voltammogramme zeigen Stufen, die bestimmten Elektronenübergängen zuzuordnen sind. Die Höhen der Stufen sind gemäß der Cottrell-

Gleichung (Gleichung 5.6.) der Konzentration und der Anzahl der ausgetauschten Elektronen proportional. Das Potential bei halber Stufenhöhe entspricht dem Halbstufenpotential der Cyclovoltammetrie. Die Steilheit einer Stufe ist abhängig von der Anzahl der ausgetauschten Elektronen und der Reversibilität der elektrochemischen Umsetzung.

Bei dem beschriebenen pulsvoltammetrischen Verfahren fallen Messfehler wie iR -drop oder kapazitative Ströme durch die Messung bei konstantem Potential schon bei kurzer Zeit τ nicht mehr ins Gewicht. Messfehler sind gut zu erkennen, da sie zu einem Stromabfall der chronoamperometrischen Messungen führen, der nicht proportional zu $t^{-1/2}$ ist (s. Abb. 21c). Allerdings benötigen pulsvoltammetrische Messungen einen hohen Zeitaufwand, da die Messzelle nach jedem Potentialsprung relaxieren muss, bis durch Konvektion wieder einheitliche Konzentrationsverhältnisse herrschen. Die zur Relaxation benötigte Zeit betrug bei der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle etwa 40 Sekunden. Nach 60 Sekun-

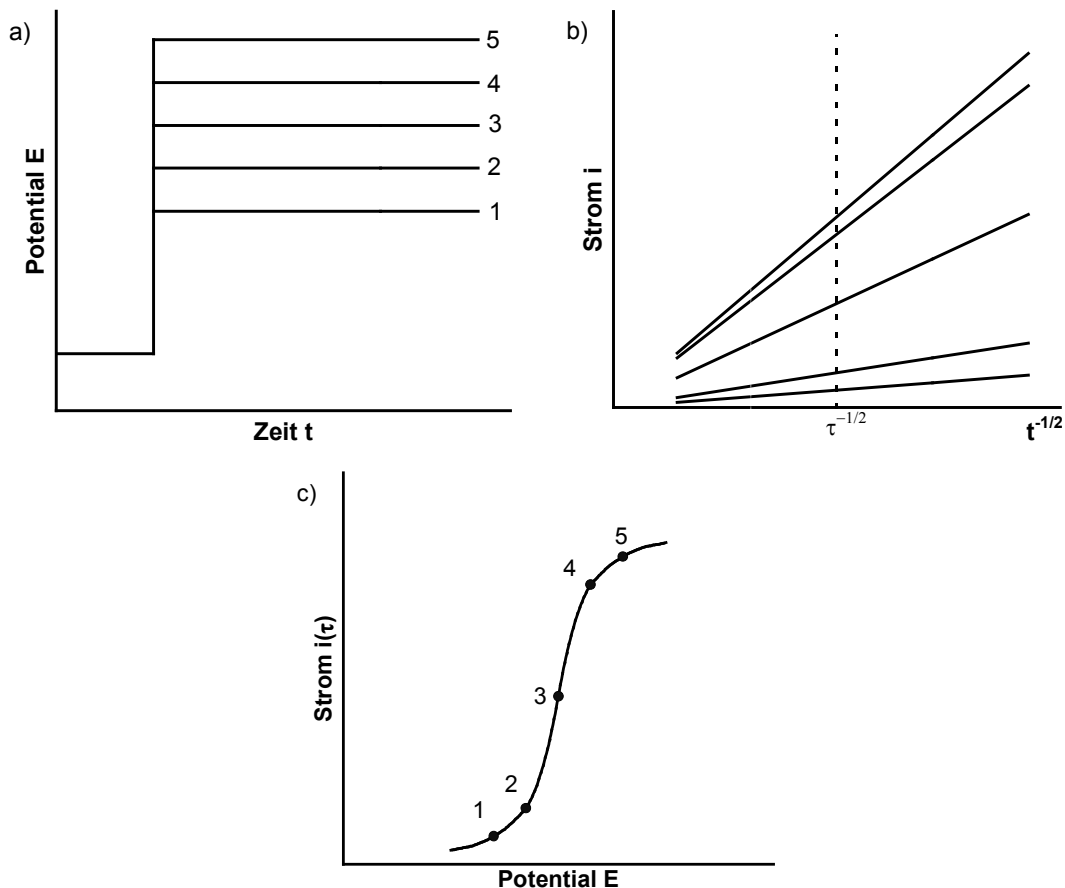


Abb. 22: Nach dem Verfahren der „sampled current“ Pulsvoltammetrie werden Potentialsprünge von einem festen Anfangspotential zu verschiedenen Endpotentialen durchgeführt (a). Die gemessenen Ströme sind nach der Cottrell-Gleichung proportional zu $t^{-1/2}$ (b). Trägt man die Ströme zu einer bestimmten Zeit τ gegen die Endpotentiale der Potentialsprünge auf, so erhält man Pulsvoltammogramme, die als „sampled-current“ Voltammogramme bezeichnet werden (c). Redoxpotentiale sind darin durch Stufen gekennzeichnet.

den wurde jeweils der nächste Potentialsprung durchgeführt, sodass eine Messung, die mit Potentialsprüngen von 20 mV einen Potentialbereich von 600 mV abdeckte, bereits gut 30 Minuten dauerte.

Wie bei der Cyclovoltammetrie kommt es bei teilweise reversiblen und irreversiblen Elektronenübergängen zu einer Abflachung des Anstiegs und einer Verschiebung der Stufen im Pulsvoltammogramm. Die Wahl eines kurzen Zeitpunktes τ , zu dem die Stromwerte ausgewertet werden, entspricht einer hohen Vorschubgeschwindigkeit in der Cyclovoltammetrie.

5.1.4. Untersuchte Substanzen

Mit den genannten Messverfahren wurden die in Kapitel 3 dargestellten alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** untersucht. Außerdem wurde in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertes Tetraphenylporphyrin als freie Base **5** bis **10**, als Nickelkomplex **5a** bis **10a**, als Kupferkomplex **5b** bis **10b** und als Zinkkomplex **5c** bis **10c** untersucht. Die untersuchten Substanzen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Die elektrochemisch untersuchten Substanzen aus der Reihe des in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins und der zugehörigen Metallkomplexe

Ethylgruppen	H ₂	Ni	Cu	Zn
0	TPP 5	Ni-TPP 5a	Cu-TPP 5b	Zn-TPP 5c
2	DETPP 7	Ni-DETPP 7a	Cu-DETPP 7b	Zn-DETPP 7c
4 (trans)	tTETPP 8	Ni-tTETPP 8a	Cu-tTETPP 8b	Zn-tTETPP 8c
4 (cis)	cTETPP 9	Ni-cTETPP 9a	Cu-cTETPP 9b	
6	HETPP 10	Ni-HETPP 10a	Cu-HETPP 10b	Zn-TETPP 10c
8	OETPP 6	Ni-OETPP 6a		Zn-OETPP 6c

5.2. Oxidations- und Reduktionspotentiale

5.2.1. Oxidationspotentiale

Die Oxidations- und Reduktionpotentiale wurden bei 20°C gegen eine Silber/Silberchloridelektrode gemessen. Da das Potential der Referenzelektrode sich im Verlauf mehrerer Monate langsam änderte, wurden die Potentiale gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) angegeben. Grundsätzlich können Potentiale gegen Ferrocen/Ferrocenium gemessen werden, indem Ferrocen zu der untersuchten Lösung zugegeben wird und zusammen mit der untersuchten Substanz gemessen wird¹⁸¹⁾. Bei Messungen unter Zugabe von Ferrocen stellte sich aber heraus, dass die Oxidationspotentiale der untersuchten Porphyrine durch die Zugabe von Ferrocen zu höheren Potentialen verschoben werden und die Oxidationspotentiale einiger untersuchter Porphyrine in der gleichen Größenordnung wie das Oxidationspotential von Ferrocen liegen. Daher wurde das Potential von Ferrocen gegen die verwendete Referenzelektrode vor und nach jeder Messreihe bestimmt. Wenn die beiden Messungen übereinstimmende Werte erbrachten, wurden die Potentiale der Messreihe gegen Ferrocen/Ferrocenium angegeben. Die Potentiale wurden sowohl durch Cyclovoltammetrie als auch durch Pulsvoltammetrie gemessen. Alle Messungen wurden mehrfach mit neu angesetzten Lösungen wiederholt. Die erhaltenen Potentiale erwiesen sich als reproduzierbar mit Abweichungen von 10-15 mV.

Die ersten Oxidationspotentiale der octaalkylsubstituierten Porphyrine **11** und der nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** mit einem unverzweigten meso-Substituenten zeigten auch bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten ein vollständig reversibles Aussehen (s. Abb. 23b). Die zweiten Oxidationspotentiale der genannten Porphyrine zeigten dagegen bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten ein vollständig irreversibles Aussehen (s. Abb. 23a). Bei einer Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit auf über 1 V/s gingen aber auch die zweiten Oxidationspotentiale zu einem vollständig reversiblen Aussehen über (s. Abb. 23c). Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 V/s waren die Peakseparationen $E_p^a - E_p^c$ von anodischem und kathodischem Peak im Cyclovoltammogramm bei Verwendung von Mikroelektroden noch sehr nahe an dem theoretischen Wert von 59 mV. Um Halbstufenpotentiale aus anodischem und kathodischem Peak von Cyclovoltammogrammen mit geringer Peakseparation zu erhalten, wurden die zweiten Oxidationspotentiale der genannten Porphyrine mit einer Mikroelektrode und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 V/s gemessen. Die Pulsvoltammogramme der zweiten Oxidationspotentiale waren durch die Irreversibilität der Oxidation nicht verändert (s. Abb. 23d) und ergaben Halbstufenpotentiale, die gut mit den cyclovoltametrisch ermittelten Werten übereinstimmen.

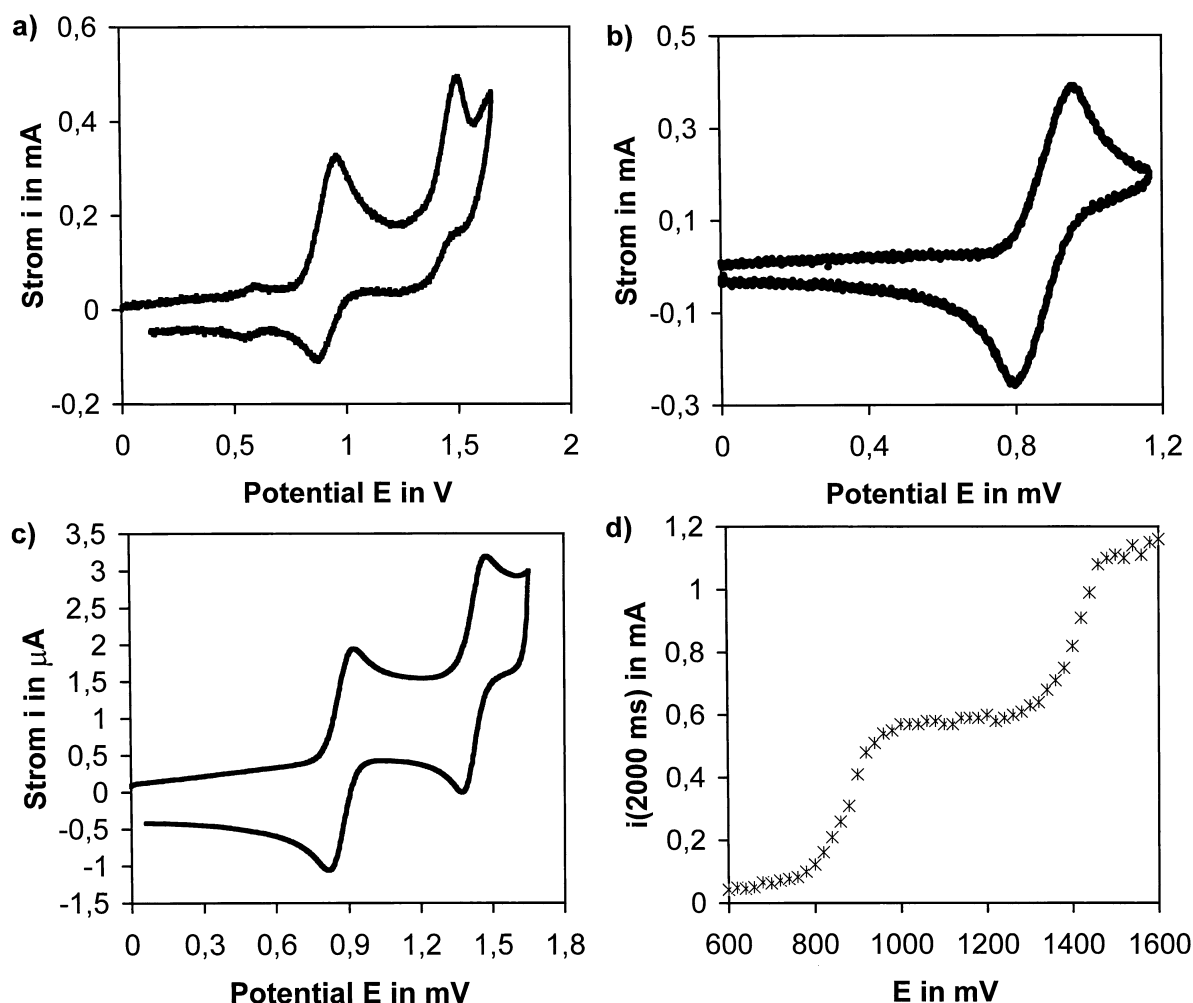


Abb. 23: Voltammogramme des octaalkylsubstituierten Porphyrins **11a** in Dichlormethan, **a)** und **b)** $v=0,1$ V/s, Glascarbon Elektrode 3 mm, **c)** $v=10$ V/s, Pt-Mikroelektrode $10\ \mu\text{m}$, **d)** Pulsvoltammogramm, $\tau=2000$ ms, Glascarbon Elektrode 3 mm

Bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** und dem nonaalkylsubstituierten Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** tritt nur noch ein Oxidationspotential auf, bei dem aber zwei Elektronen übertragen werden. Das Oxidationspotential dieser Porphyrine zeigt bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten im Cyclovoltammogramm ebenfalls ein irreversibles Aussehen (s. Abb. 24a). Das Aussehen des Oxidationspotentials der genannten Porphyrine ging ebenfalls bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten ab 1 V/s in ein reversibles Aussehen über (s. Abb. 24b). Die Pulsvoltammogramme der Oxidationspotentiale dieser Porphyrine waren durch die in den Cyclovoltammogrammen sichtbare Irreversibilität nicht verändert.

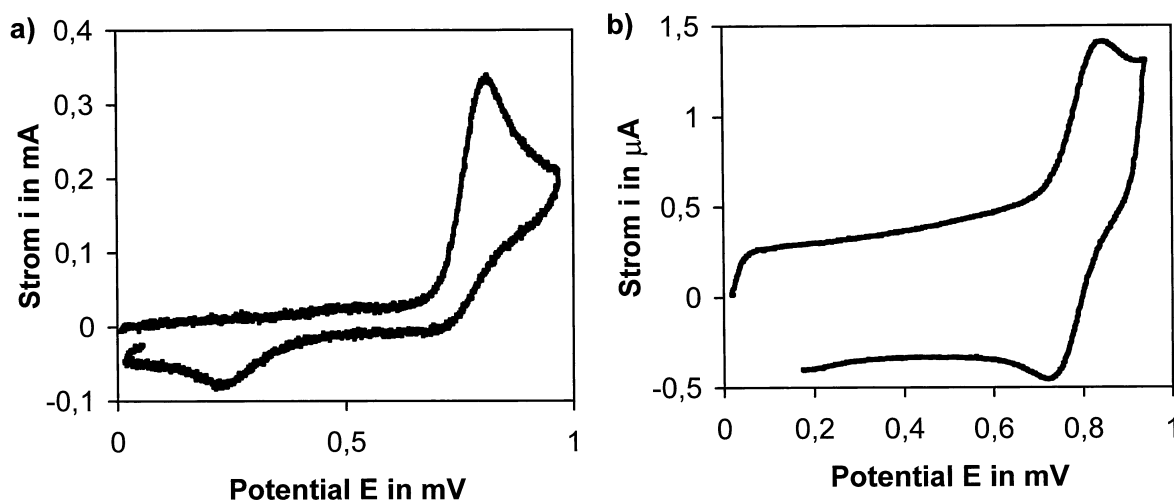


Abb. 24: Cyclovoltammogramme des Porphyrins **12g** in Dichlormethan, **a)** $v=0,1$ V/s, Glascarbonatelektrode 3 mm, **b)** $v=30$ V/s, Pt-Mikroelektrode 10 μm

Ein interessantes Verhalten zeigen die nonaalkylsubstituierten meso-methylsubstituierten Porphyrine **12a** und **12d**. Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten in der Cyclovoltammetrie und bei langen Zeiten in der Pulsvoltammetrie erscheint zwischen dem ersten und zweiten Oxidationspotential eine neue Stufe im Pulsvoltammogramm (s. Abb. 25) bzw. ein neuer Peak im Cyclovoltammogramm (s. Abb. 26). Offensichtlich geht das einfach oxidierte Porphyrin eine chemische Reaktion ein, deren Reaktionsprodukt dann wiederum elektrochemisch oxidierbar ist. Interessanterweise tritt dieses Verhalten nur bei den meso-methylsubstituierten Porphyrinen und weder bei den meso-ethyl- noch den meso-propylsubstituierten Porphyrinen auf. Um die auftretende Reaktion zu verstehen, wurde ein Elektrolyseversuch bei einem Potential zwischen dem ersten Oxidationspotential des Porphyrins und dem neuen Oxidationspotential des Reaktionsproduktes

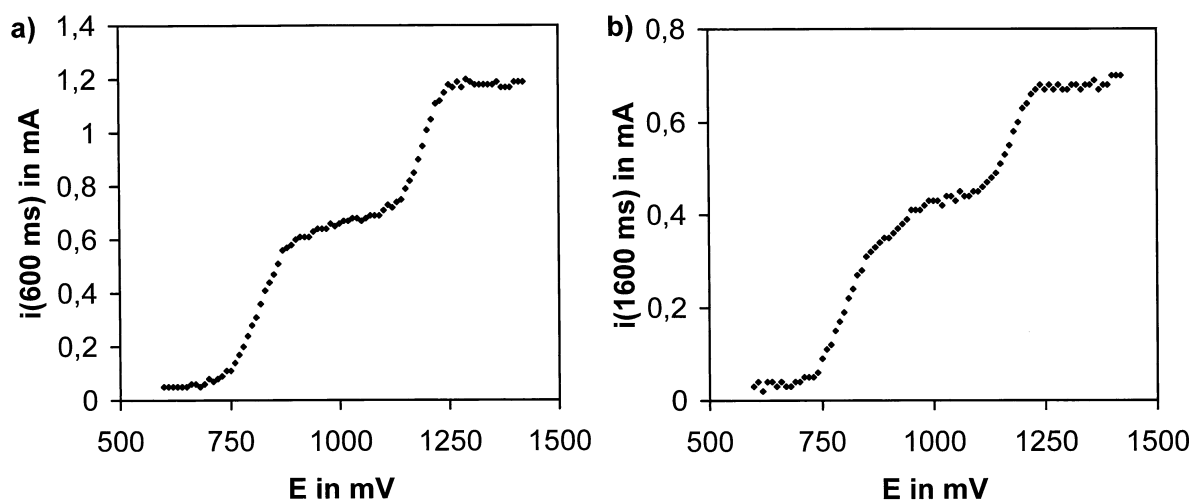


Abb. 25: Pulsvoltammogramme des meso-methylsubstituierten Porphyrins **12a** in Dichlormethan mit Glascarbonatelektrode 3 mm, **a)** $\tau=600$ ms, **b)** $\tau=1600$ ms

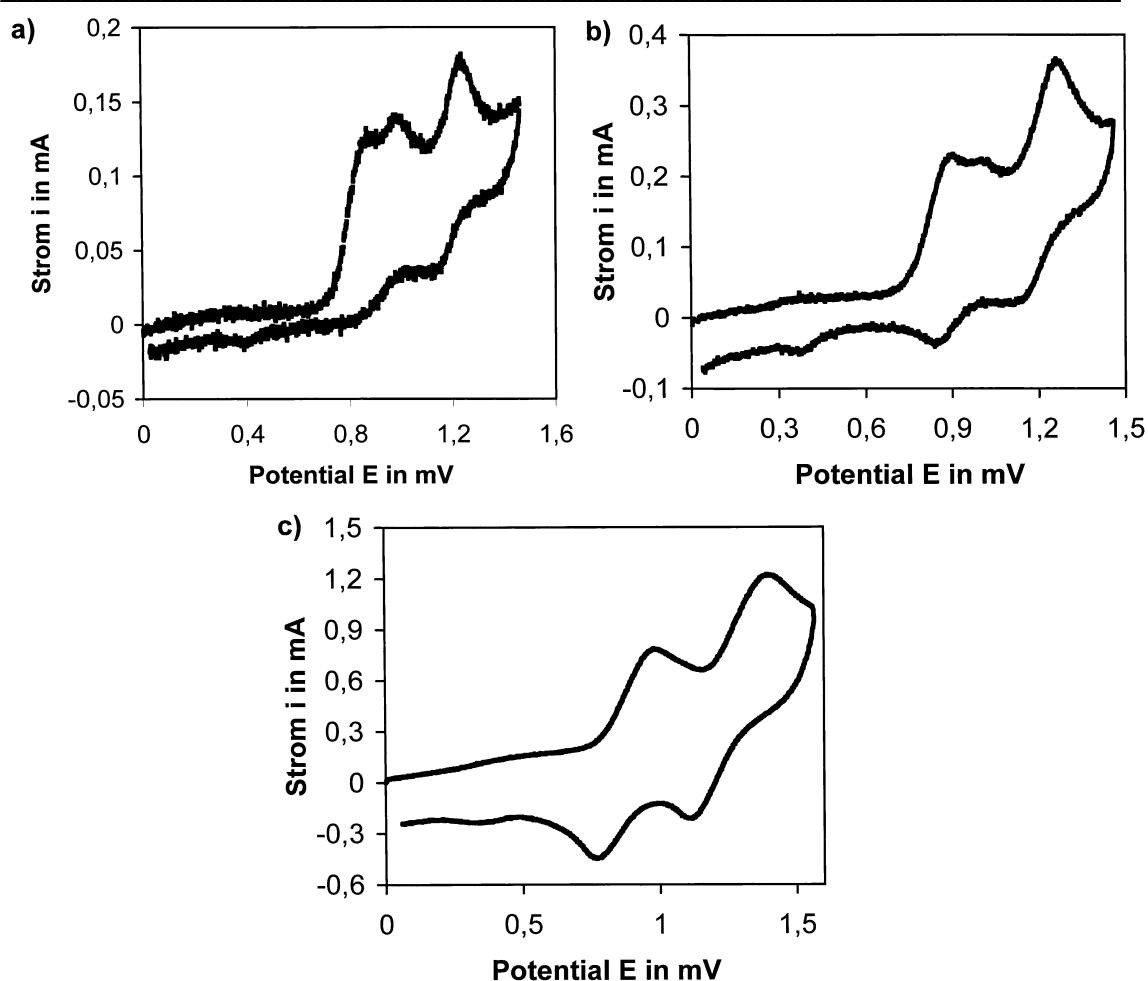


Abb. 26: *Cyclovoltammogramme des Porphyrins 12a in Dichlormethan, Glas-carbonelektrode 3 mm, a) $v=0,02$ V/s, b) $v=0,1$ V/s, c) $v=1$ V/s*

durchgeführt. Dabei wurde ein Produktgemisch aus mindestens zehn verschiedenen Substanzen erhalten, das nicht weiter untersucht wurde.

Wie aus den Tabellen 15 bis 18 hervorgeht, ergaben sich aus cyclovoltammetrischen und pulsvoltammetrischen Messungen gut übereinstimmende Potentialwerte. In Tabelle 15 sind die Oxidationspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** angegeben. Deutlich ist zu erkennen, dass beide Oxidationspotentiale mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** sinken. Das zweite Oxidationspotential sinkt beim Übergang von octa- **11** zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** um durchschnittlich 240 mV und damit stärker als das erste Oxidationspotential mit durchschnittlich 68 mV. Bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** und dem nonaalkylsubstituierten Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** tritt nur noch ein Oxidationspotential auf, bei dem aber zwei Elektronen übertragen werden. Ein solches Verhalten ist von anderen organischen Substanzen bekannt und wird so beschrieben, dass das zweite Oxidationspotential formal niedriger als das erste Oxidationspotential ist. Dieses Phänomen ist unter dem

Tabelle 15: Oxidationspotentiale und HOMO-LUMO-Differenz ($E_{+1}-E_{-1}$) der alkylsubstituierten Porphyrine gegen Fc/Fc^+ bei 20°C, gemessen mit Cyclovoltammetrie (CV) mit 0,1 V/s und Pulsvoltammetrie (PV) bei 4000ms (Peakpotentiale aus Cyclovoltammetrie)

Subst.	R^1, R^2	R^3	E_{+1} in mV			E_{+2} in mV			$E_{+1}-E_{-1}$	
			PV	CV	Peak	PV	CV	Peak	PV	CV
11a	Me, Et	keine	355	346	410	885	890	944	2280	2274
11b	Et, Pr	keine	385	388	439	860	866	930	2320	2310
12a	Me, Et	Me	310	327	375	665	659	734	2250	2257
12b	Me, Et	Et	300	315	361	630	622	689	2240	2259
12c	Me, Et	Pr	305	319	367	630	627	693	2260	2260
12d	Et, Pr	Me	305	305	363	650	641	704	2235	2235
12e	Et, Pr	Et	305	316	367	625	627	685	2250	2250
12f	Et, Pr	Pr	305	311	365	630	630	690	2245	2246
12g	Me, Et	iPr	230 ^{b)}	242 ^{b)}	301 ^{b)}	a)	a)	a)	2140	2151
14a	Me, Et	2 Me	205 ^{b)}	217 ^{b)}	257 ^{b)}	a)	a)	a)	2160	2181
14b	Me, Et	2 Et	190 ^{b)}	199 ^{b)}	258 ^{b)}	a)	a)	a)	2160	2163
14c	Me, Et	2 Pr	190 ^{b)}	195 ^{b)}	256 ^{b)}	a)	a)	a)	2165	2163
14d	Et, Pr	2 Me	190 ^{b)}	212 ^{b)}	274 ^{b)}	a)	a)	a)	2135	2145
14e	Et, Pr	2 Et	205 ^{b)}	209 ^{b)}	280 ^{b)}	a)	a)	a)	2155	2157
14f	Et, Pr	2 Pr	185 ^{b)}	194 ^{b)}	256 ^{b)}	a)	a)	a)	2155	2156

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

Begriff “invertierte Potentiale“ (inverted potentials) bekannt¹⁸²⁾. Es muß eine hohe Triebkraft für den zweiten Oxidationsschritt vorhanden sein, um die elektrostatische Anziehung zu überwinden, sodass das Molekül zwei Elektronen in einem Schritt abgibt.

Auch bei dem nonaalkylsubstituierten Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** tritt nur noch ein Oxidationspotential und ein Zweielektronentransfer auf. Das Oxidationspotential liegt mit rund 235 mV deutlich niedriger als das erste Oxidationspotential der entsprechenden nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c** mit durchschnittlich 310 mV und nur noch wenig über dem Oxidationspotential der ent-

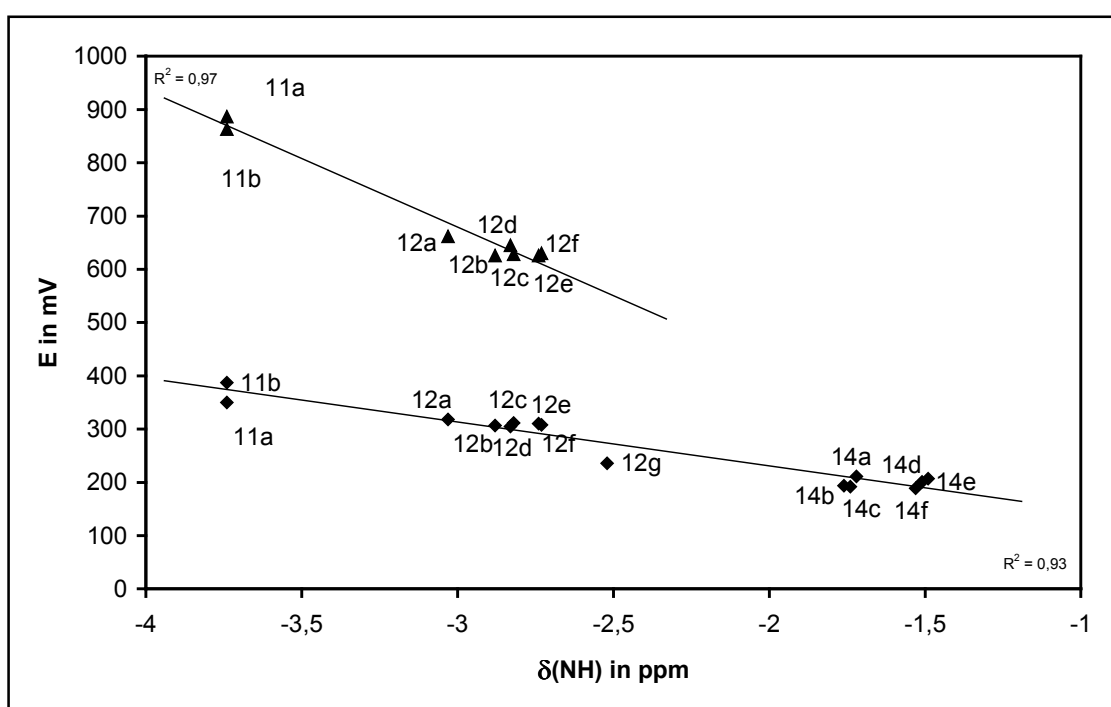


Abb. 27: Zusammenhang zwischen fallender chemischer Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum und fallenden ersten Oxidationspotentialen (untere Linie) und fallenden zweiten Oxidationspotentialen (obere Linie) der alkyl-substituierten Porphyrine

sprechenden Porphyrine mit zwei unverzweigten Alkylsubstituenten **14a**, **14b** und **14c** mit durchschnittlich 200mV.

Unverzweigte Methyl-, Ethyl- oder Propylsubstituenten in der meso-Position wirken sich weitgehend gleich auf die Oxidationspotentiale der Porphyrine aus. Lediglich die zweiten Oxidationspotentiale der meso-methylsubstituierten Porphyrine **12a** und **12d** liegen um 30 bzw. 15 mV höher als die Potentiale der entsprechenden ethyl- und propylsubstituierten Porphyrine **12b** und **12c** bzw. **12e** und **12f**.

Die ersten und zweiten Oxidationspotentiale der in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine und der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind in den Gruppen der nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** jeweils im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß. Nur in der Gruppe der octaalkylsubstituierten Porphyrine **11** kommt es zu Unterschieden der Oxidationspotentiale zwischen dem in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrin **11a** und dem ethyl-/propylsubstituierten Porphyrin **11b**, die aber unsystematisch sind.

Zusammenfassend kann zu den Auswirkungen der Alkylsubstituenten auf die Oxidationspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine Folgendes festgestellt werden:

1. Beide Oxidationspotentiale sinken mit zunehmendem Substitutionsgrad. Höher substituierte Porphyrine sind leichter oxidierbar.
2. Ein verzweigter meso-Substituent senkt die Oxidationspotentiale erheblich stärker als ein unverzweigter meso-Substituent und fast so stark wie zwei unverzweigte meso-Substituenten.
3. In den meso-Positionen haben Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten weitgehend gleiche Auswirkungen auf die Oxidationspotentiale. Nur die nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem meso-Methylsubstituenten haben geringfügig höhere 2. Oxidationspotentiale.
4. In den β -Positionen haben Methyl-/Ethylsubstituenten und Ethyl-/Propylsubstituenten weitgehend gleiche Auswirkungen auf die Oxidationspotentiale.

Insgesamt sinken die Oxidationspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine mit steigender Anzahl und zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten. In Abb. 27 sind die Oxidationspotentiale gegen die chemische Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum aufgetragen, die ein Maß für die nichtplanare Verzerrung der Porphyrine oder zumindest für die sterische Wechselwirkung der Substituenten darstellt.

Die Oxidationspotentiale der in unterschiedlichem Grade ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrine und der entsprechenden Metallkomplexe **5** bis **10c** sind in Tabelle 16 angegeben. Die Oxidationspotentiale der Nickelkomplexe **5a** bis **10a** und der Kupferkomplexe **5b** bis **10b** sind auch bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten reversibel (s. Abb. 28), während die zweiten Oxidationspotentiale der freien Basen und der Zinkkomplexe bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten irreversibel sind.

Bei gleichen zentralen Atomen sinken auch beide Oxidationspotentiale der Porphyrine dieser Reihe mit zunehmendem Substitutionsgrad. Eine Ausnahme ist das octaethylsubstituierte Ni-OETPP **5a**, dessen Oxidationspotentiale höher sind als die des entsprechenden Porphyrins mit nur sechs Ethylsubstituenten Ni-HETPP **10a** und ungefähr so hoch sind wie die Oxidationspotentiale der tetraethylsubstituierten Porphyrine Ni-tTETPP **8a** und Ni-cTETPP **9a** (s. Abb. 30).

Bei den freien Basen und den Zinkkomplexen fällt das zweite Oxidationspotential mit steigendem Substitutionsgrad schneller als das erste Oxidationspotential. Entsprechend wird bei den höhersubstituierten Porphyrinen dieser Reihen ab sechs Ethylsubstituenten nur noch ein Oxidationspotential gemessen. Bei den Nickel- und Kupferkomplexen ist es genau umgekehrt und die ersten Oxidationspotentiale fallen mit steigendem Substitutionsgrad schneller als die zweiten Oxidationspotentiale. Entsprechend steigt der Abstand zwischen beiden Potentialen mit steigendem Substitutionsgrad an. Besonders stark steigt der Abstand

Tabelle 16: Oxidationspotentiale und HOMO-LUMO-Differenz ($E_{+1}-E_{-1}$) von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von β -Ethylsubstituenten und deren Metallkomplexen gegen Fc/Fc^+ bei 20°C, gemessen mit Cyclovoltammetrie (CV) mit 0,1 V/s und Pulsvoltammetrie (PV) bei 4000ms (Peakpotentiale aus Cyclovoltammetrie)

Subst	Et-Subst.	Zen-tral	E ₊₁ in mV			E ₊₂ in mV			E ₊₁ -E ₋₁	
			PV	CV	Peak	PV	CV	Peak	PV	CV
5	keine	H ₂	540	529	580	790	788	841	2250	2245
7	2	H ₂	420	439	518	565	547	610	2180	2188
8	4 (trans)	H ₂	290	300	386	370	400	482	2070	2060
9	4 (cis)	H ₂	260	267	318	360	343	397	2050	2060
10	6	H ₂	125 ^{b)}	136 ^{b)}	201 ^{b)}	a)	a)	a)	1960	1974
6	8	H ₂	-5 ^{b)}	-10 ^{b)}	58 ^{b)}	a)	a)	a)	1865	1861
5a	keine	Ni	565	561	604	715	707	761	2360	2349
7a	2	Ni	450	450	495	665	677	731	2310	2292
8a	4 (trans)	Ni	345	350	393	625	626	680	2245	2240
9a	4 (cis)	Ni	340	338	384	610	600	652	2275	2260
10a	6	Ni	255	259	308	550	555	611	2275	2266
6a	8	Ni	330	336	386	615	615	667	2250	2247
5b	keine	Cu	505	505	552	815	812	861	2330	2335
7b	2	Cu	370	369	419	740	739	790	2230	2221
8b	4 (trans)	Cu	210	208	267	670	663	715	2135	2120
9b	4 (cis)	Cu	190	186	237	675	670	720	2110	2098
10b	6	Cu	50	51	100	635	626	675	2035	2026
5c	keine	Zn	320	322	370	620	612	660	2165	2167
7c	2	Zn	270	269	325	460	459	513	2160	2147
8c	4 (trans)	Zn	205	210	268	320	294	364	2120	2108
10c	6	Zn	0 ^{b)}	20 ^{b)}	85 ^{b)}	a)	a)	a)	c)	c)
6c	8	Zn	0 ^{b)}	2 ^{b)}	75 ^{b)}	a)	a)	a)	2080	2074

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

c) nicht gemessen

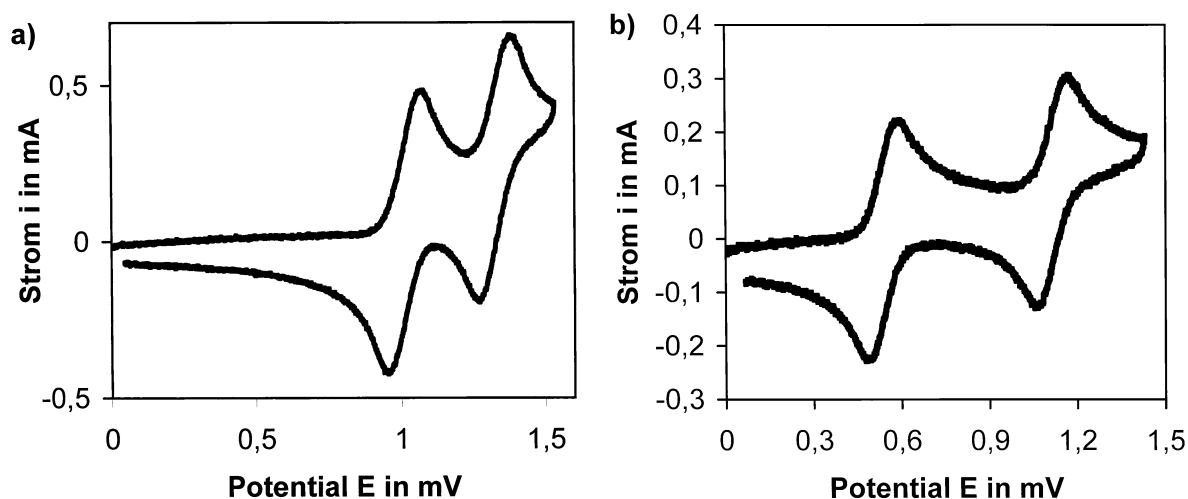


Abb. 28: Die Abstände der Oxidationspotentiale der Kupferkomplexe steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad besonders stark. Cyclovoltammogramme in Dichlormethan mit Glascarbonelektrode 3 mm, $v=0,1$ V/s von **a)** Cu-TPP **5b** und **b)** Cu-HETPP **10b**.

der Oxidationspotentiale bei zunehmendem Substitutionsgrad bei den Kupferkomplexen an, was anhand der Cyclovoltammogramme von Cu-TPP **5b** und Cu-HETPP **10b** in Abb. 28 deutlich erkennbar ist.

Zusammenfassend kann zu den Oxidationspotentialen von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen Folgendes festgestellt werden:

1. Alle Oxidationspotentiale fallen mit steigendem Substitutionsgrad. Eine Ausnahme bildet nur Ni-OETPP **6a**, dessen Oxidationspotentiale höher sind als die des hexaethylsubstituierten Ni-HETPP **10a**.
2. Bei den freien Basen **5** bis **10** und bei den Zinkkomplexen **5c** bis **10c** fallen die zweiten Oxidationspotentiale bei steigendem Substitutionsgrad schneller als die ersten Oxidationspotentiale. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den Oxidationspotentialen, bis bei den höhersubstituierten freien Basen und Zinkkomplexen nur noch ein Oxidationspotential beobachtet wird, bei dem zwei Elektronen übertragen werden.
3. Bei den Nickelkomplexen **5a** bis **10a** und bei den Kupferkomplexen **5b** bis **10b** sinkt das erste Oxidationspotential bei steigendem Substitutionsgrad schneller als das zweite Oxidationspotential. Dadurch steigt der Abstand zwischen den Oxidationspotentialen mit steigendem Substitutionsgrad an.

Die Abhängigkeit der Oxidationspotentiale von der Anzahl der Ethylsubstituenten des in unterschiedlichem Grade ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins und seiner Metallkomplexe ist in Abb. 29 und Abb. 30 dargestellt.

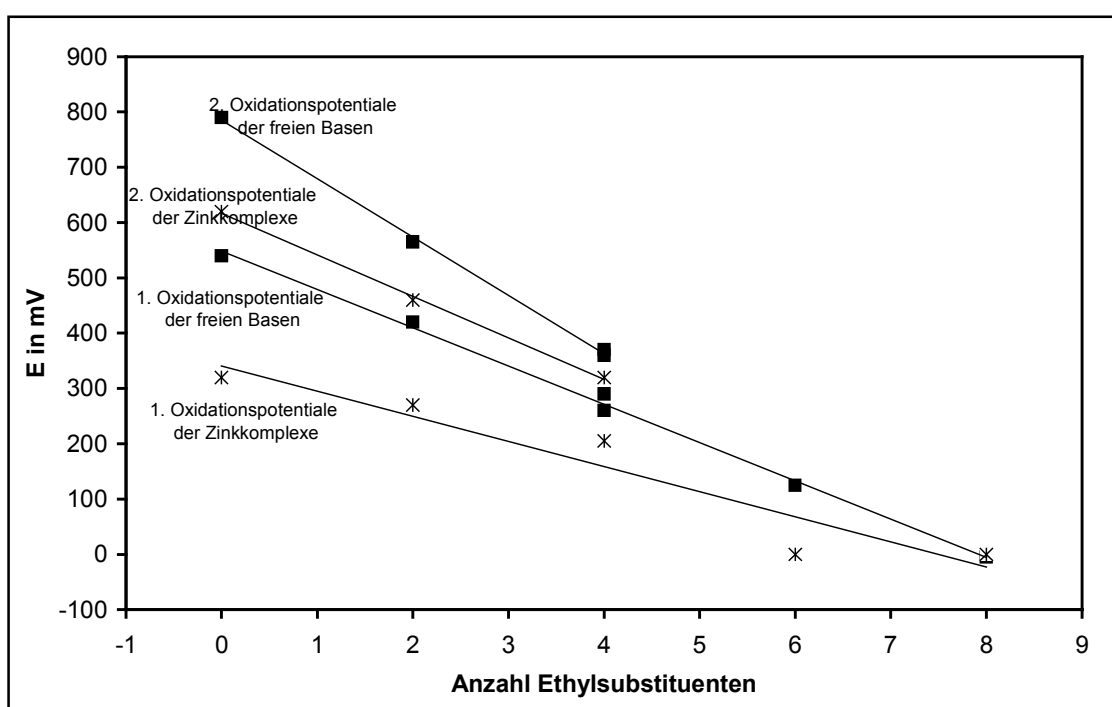


Abb. 29: Die ersten und zweiten Oxidationspotentiale der freien Basen (Quadrate) und der Zinkkomplexe (Sterne) aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins fallen mit steigendem Substitutionsgrad. Ab sechs Ethylsubstituenten tritt nur noch ein Oxidationspotential auf, bei dem zwei Elektronen übertragen werden.

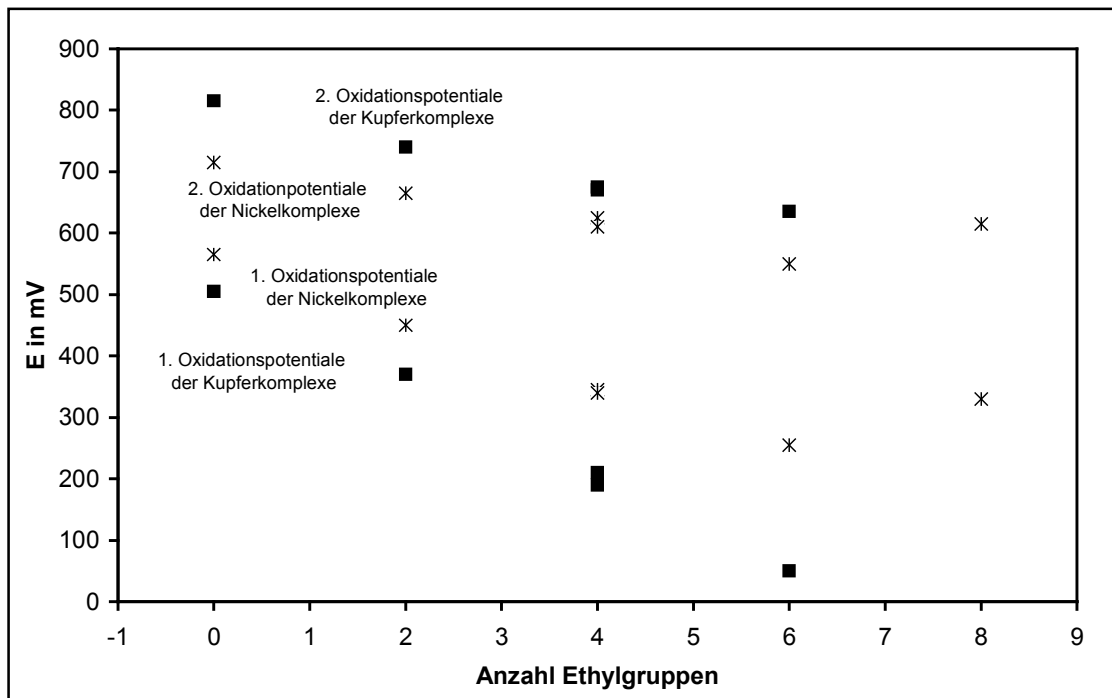


Abb. 30: Die Abstände zwischen erstem und zweitem Oxidationspotential der Kupferkomplexe (Quadrate) und der Nickelkomplexe (Sterne) aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad. Erstaunlich hoch sind die Oxidationspotentiale von Ni-OETPP **6a**.

5.2.2. Reduktionspotentiale

Die ersten Reduktionspotentiale der untersuchten Porphyrine waren in der Regel auch bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten vollständig reversibel. Dagegen hatten die zweiten Reduktionspotentiale aller untersuchten Porphyrine bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten ein irreversibles Aussehen (s. Abb. 31a) und gingen bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten ab etwa 1 bis 3 V/s zu einem reversiblen Aussehen über (s. Abb. 31b und c). Die Potentialvorschubgeschwindigkeit, ab der ein reversibles Aussehen erreicht wurde, lag bei den Zinkkomplexen etwas höher als bei den anderen untersuchten Porphyrinen. Es konnten aber von allen untersuchten Porphyrinen mit Mikroelektroden Cyclovoltammogramme mit reversibel aussehenden zweiten Reduktionspotentialen bei kleinen Peakseparationen $E_p^a - E_p^c$ zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential erhalten werden. Die "sampled current" Pulsvoltammogramme waren auch bei langen Zeiten τ nicht durch die Irreversibilität der zweiten Reduktions-

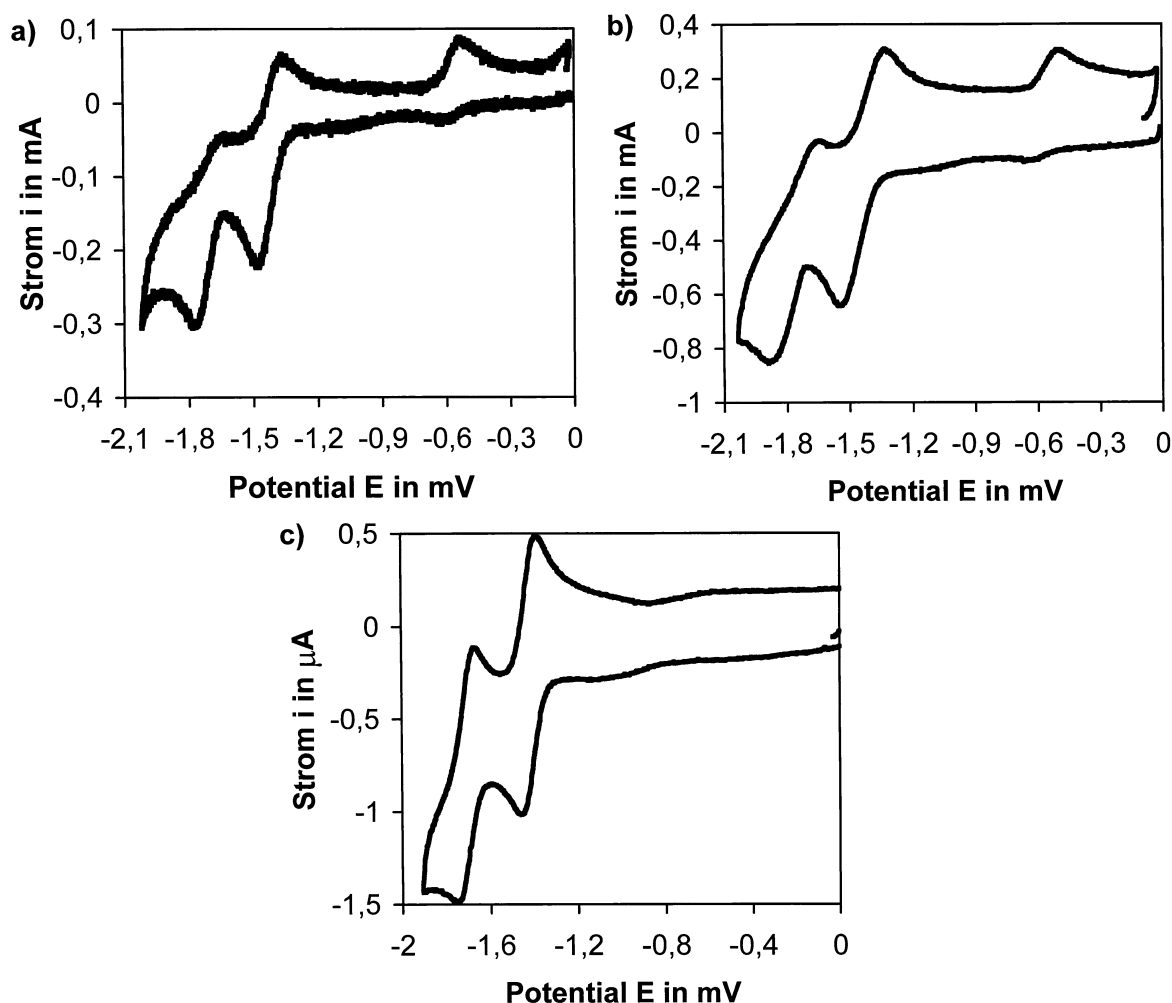


Abb. 31: Cyclovoltammogramme von Ni-OETPP **6a** in Dichlormethan, **a)** Glas-carbonelektrode 3 mm, $v=0.1$ V/s, **b)** Glas-carbonelektrode 3 mm, $v=1$ V/s, **c)** Pt-Mikroelektrode 10 μ m, $v=10$ V/s

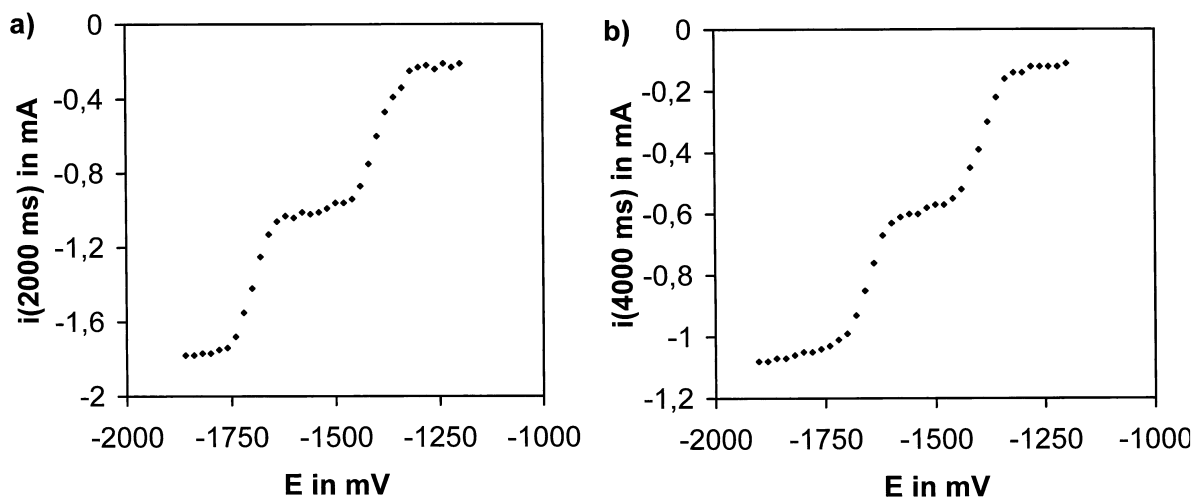


Abb. 32: „Sampled current“ Pulsvoltammogramme in Dichlormethan, **a)** Ni-OETPP **6a**, Glascarbonelektrode 3 mm, 2000 ms, **b)** **12g**, Pt-Stabelektrode von 0,5 mm Durchmesser und 4 mm Länge, 4000 ms

potentiale verändert (s. Abb. 32) und ergaben Halbstufenpotentiale, die gut mit den Halbstufenpotentialen aus der Cyclovoltammetrie übereinstimmten. Einige besonders schöne Pulsvoltammogramme wurden mit einer Pt-Stabelektrode erhalten (s. Abb. 32b).

Die Reduktionspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** sind in Tabelle 17 angegeben. Die ersten Reduktionspotentiale steigen dem Betrage nach von octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** mit durchschnittlich -1930 mV über nonaalkylsubstituierte Porphyrine **12** mit einem unverzweigten meso-Substituenten mit durchschnittlich -1940 mV zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** mit durchschnittlich -1960 mV leicht an. Die Porphyrine sind also im Allgemeinen mit höherem Substitutionsgrad schwerer reduzierbar. Eine Ausnahme stellt das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** dar, das mit einem ersten Reduktionspotential von -1910 mV leichter reduzierbar ist als alle anderen Porphyrine dieser Reihe.

Die zweiten Reduktionspotentiale fallen dagegen dem Betrage nach von octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** mit durchschnittlich -2365 mV über nonaalkylsubstituierte Porphyrine **12** mit unverzweigten meso-Substituenten mit durchschnittlich -2295 mV zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** mit durchschnittlich -2277 mV. Die alkylsubstituierten Porphyrine sind also im zweiten Reduktionsschritt mit steigendem Substitutionsgrad leichter reduzierbar. Besonders leicht ist im zweiten Reduktionsschritt das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** mit einem zweiten Reduktionspotential von -2155 mV reduzierbar.

Die in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten und die ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine weisen bei gleichem Substitutionsmuster jeweils ähnliche erste Reduktionspotentiale auf. Bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** sind

die ersten Reduktionspotentiale der methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich -1942 mV im Rahmen der Messgenauigkeit gleich hoch wie die ersten Reduktionspotentiale der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich -1936 mV. Bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** liegen die ersten Reduktionspotentiale der methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich -1965 mV um etwa 15 mV tiefer als die ersten Reduktionspotentiale der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich -1950 mV.

In der zweiten Stufe sind die in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine schwerer reduzierbar als die methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine mit gleichem Substitutionsmuster. Die zweiten Reduktionspotentiale der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind dem Betrage nach bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** um gut 10 mV, bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** um durchschnittlich 40 mV und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen

Tabelle 17: Reduktionspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine gegen Fc/Fc^+ bei 20°C, gemessen mit Cyclovoltammetrie (CV) mit 0,1 V/s und Puls-voltammetrie (PV) bei 4000ms (Peakpotentiale aus Cyclovoltammetrie)

Subst.	R^1, R^2	R^3	E_{-1} in mV			E_{-2} in mV		
			PV	CV	Peak	PV	CV	Peak
11a	Me, Et	Keine	-1925	-1928	-1990	-2355	-2368	-2468
11b	Et, Pr	Keine	-1935	-1922	-1979	-2365	-2380	-2480
12a	Me, Et	Me	-1940	-1930	-1988	-2280	-2284	-2354
12b	Me, Et	Et	-1940	-1944	-2000	-2275	-2264	-2337
12c	Me, Et	Pr	-1955	-1941	-1998	-2275	-2261	-2358
12d	Et, Pr	Me	-1930	-1930	-1982	-2310	-2309	-2384
12e	Et, Pr	Et	-1945	-1939	-1999	-2310	-2313	-2396
12f	Et, Pr	Pr	-1940	-1935	-1996	-2320	-2320	-2415
12g	Me, Et	Ipr	-1910	-1909	-1972	-2160	-2151	-2226
14a	Me, Et	2 Me	-1955	-1964	-2018	-2255	-2263	-2336
14b	Me, Et	2 Et	-1970	-1964	-2020	-2270	-2270	-2370
14c	Me, Et	2 Pr	-1975	-1968	-2025	-2270	-2273	-2363
14d	Et, Pr	2 Me	-1945	-1933	-1987	-2285	-2301	-2367
14e	Et, Pr	2 Et	-1950	-1948	-2008	-2290	-2293	-2379
14f	Et, Pr	2 Pr	-1970	-1962	-2019	-2270	-2283	-2371

nen **14** um durchschnittlich 20 mV größer als die zweiten Reduktionspotentiale der methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine.

Als besonders leicht reduzierbar erwies sich das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g**. Das erste Reduktionspotential ist dem Betrage nach um 30 mV und das zweite Reduktionspotential sogar um 120 mV kleiner als die durchschnittlichen Reduktionspotentiale der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c**.

Die Porphyrine mit Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in den meso-Positionen erwiesen sich bei gleichem Substitutionsmuster als gleich schwer reduzierbar. Sowohl die ersten als auch die zweiten Reduktionspotentiale sind jeweils im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß. Möglicherweise sind die meso-methylsubstituierten Porphyrine **12a**, **12d**, **14a** und **14d** in der ersten Stufe mit einem durchschnittlichen ersten Reduktionspotential von -1941 mV um gut 10 mV leichter reduzierbar als die meso-ethyl- und meso-propylsubstituierten Porphyrine mit einem durchschnittlichen ersten Reduktionspotential von -1953 mV. Der Unterschied liegt aber am Rande der Messgenauigkeit.

Zusammenfassend kann zu den Einflüssen der Substituenten auf die Reduktionspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine Folgendes festgestellt werden:

1. Die Porphyrine mit unverzweigten meso-Substituenten sind in der ersten Stufe mit zunehmendem Substitutionsgrad geringfügig schwerer reduzierbar und in der zweiten Stufe leichter reduzierbar.
2. Das Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten ist in der ersten und in der zweiten Stufe deutlich leichter reduzierbar als alle anderen Porphyrine.
3. Methyl-/Ethylsubstituenten und Ethyl-/Propylsubstituenten in den β -Positionen wirken sich auf die ersten Reduktionspotentiale nicht unterschiedlich aus. In der zweiten Stufe sind ethyl-/propylsubstituierte Porphyrine geringfügig schwerer reduzierbar als methyl-/ethylsubstituierte Porphyrine mit gleichem Substitutionsmuster.
4. Meso-methylsubstituierte Porphyrine sind in der ersten Stufe um gut 10 mV leichter reduzierbar als meso-ethyl- oder meso-propylsubstituierte Porphyrine, was am Rande der Messgenauigkeit liegt. Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in den meso-Positionen wirken sich auf die zweiten Reduktionspotentiale nicht unterschiedlich aus.

Die ersten und zweiten Reduktionspotentiale sind in Abb. 33 gegen die Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum aufgetragen. Deutlich sind die dem Betrage nach besonders niedrigen Reduktionspotentiale des meso-isopropylsubstituierten Porphyrins **12g** mit einem verzweigten meso-Alkylsubstituenten erkennbar. Gut erkennbar ist auch, dass die ersten Reduktionspotentiale dem Betrage nach mit zunehmendem Substitutionsgrad steigen, während die

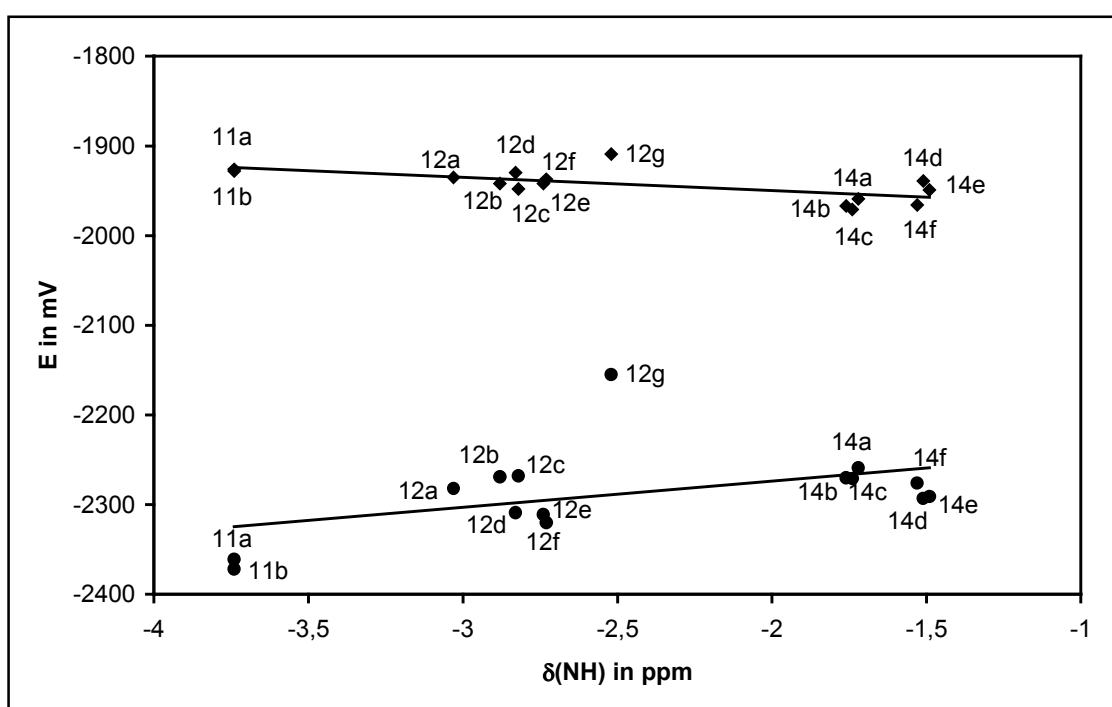


Abb. 33: Die ersten und zweiten Reduktionspotentiale der alkylsubstituierten Porphyrine nähern sich mit zunehmendem Substitutionsgrad an. Deutlich sind die dem Betrage nach besonders niedrigen Potentiale des Porphyrins **12g** mit einem verzweigten meso-Substituenten erkennbar.

zweiten Reduktionspotentiale dem Betrage nach mit zunehmendem Substitutionsgrad fallen.

Die Reduktionspotentiale von in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und einigen seiner Metallkomplexe **5** bis **10c** sind in Tabelle 18 angegeben. Die Reduktionspotentiale sind in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad in Abb. 34 und Abb. 35 dargestellt. Die Reduktionspotentiale der freien Basen **5** bis **10** und in noch stärkerem Maße die Reduktionspotentiale der Zinkkomplexe **5c** bis **10c** reagierten sehr stark auf Spuren von Sauerstoff in der Messzelle. Bei Anwesenheit von Sauerstoff traten zusätzliche Redoxpotentiale auf, die die Potentiale der Porphyrine teilweise verdeckten, oder Potentiale waren verschoben. Daher wurden alle Reduktionspotentiale nur in sauerstofffreier Lösung unter einem trockenen Argonstrom gemessen.

Bei den freien Basen **5** bis **10** ist deutlich erkennbar, dass die ersten Reduktionspotentiale mit steigendem Substitutionsgrad dem Betrage nach ansteigen, die Porphyrine also schwerer reduzierbar sind. Gleichzeitig fallen die zweiten Reduktionspotentiale dem Betrage nach mit steigendem Substitutionsgrad, sodass die Porphyrine in der zweiten Stufe leichter reduzierbar sind. Dadurch fällt der Abstand beider Reduktionspotentiale, und bei den höhersubstituierten Porphyrinen dieser Reihe wird ab HETPP **10** nur noch ein Reduktionspotential mit einem Zweielektronenübergang beobachtet.

Tabelle 18: Reduktionspotentiale von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von β -Ethylsubstituenten und deren Metallkomplexen gegen Fc/Fc^+ bei 20°C, gemessen mit Cyclovoltammetrie (CV) mit 0,1 V/s und Pulsvoltammetrie (PV) bei 4000ms (Peakpotentiale aus Cyclovoltammetrie)

Subst	Et-Subst.	Zen-tral	E ₁ in mV			E ₂ in mV		
			PV	CV	Peak	PV	CV	Peak
5	keine	H ₂	-1710	-1716	-1774	-2030	-2027	-2088
7	2	H ₂	-1760	-1749	-1825	-2100	-2083	-2151
8	4 (trans)	H ₂	-1780	-1760	-1826	-1990	-1981	-2052
9	4 (cis)	H ₂	-1790	-1793	-1865	-1870	-1859	-1983
10	6	H ₂	-1835 ^{b)}	-1838 ^{b)}	-1931 ^{b)}	a)	a)	a)
6	8	H ₂	-1870 ^{b)}	-1871 ^{b)}	-1958 ^{b)}	a)	a)	a)
5a	keine	Ni	-1795	-1788	-1837	-2215	-2235	-2299
7a	2	Ni	-1860	-1842	-1893	-2215	-2227	-2286
8a	4 (trans)	Ni	-1900	-1890	-1943	-2290	-2289	-2357
9a	4 (cis)	Ni	-1935	-1922	-1976	-2195	-2192	-2246
10a	6	Ni	-2020	-2007	-2059	-2255	-2260	-2316
6a	8	Ni	-1920	-1911	-1967	-2190	-2200	-2260
5b	keine	Cu	-1825	-1830	-1881	-2240	-2232	-2344
7b	2	Cu	-1860	-1852	-1905	-2250	-2249	-2333
8b	4 (trans)	Cu	-1925	-1912	-1966	-2280	-2288	-2363
9b	4 (cis)	Cu	-1920	-1912	-1966	-2240	-2253	-2307
10b	6	Cu	-1985	-1975	-2028	-2305	-2315	-2381
5c	keine	Zn	-1845	-1845	-1895	-2225	-2221	-2312
7c	2	Zn	-1890	-1878	-1939	-2225	-2238	-2303
8c	4 (trans)	Zn	-1915	-1898	-1976	-2255	-2270	-2318
10c	6	Zn	c)	c)	c)	c)	c)	c)
6c	8	Zn	-2080	-2072	-2128	-2380	-2370	-2477

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

c) nicht gemessen

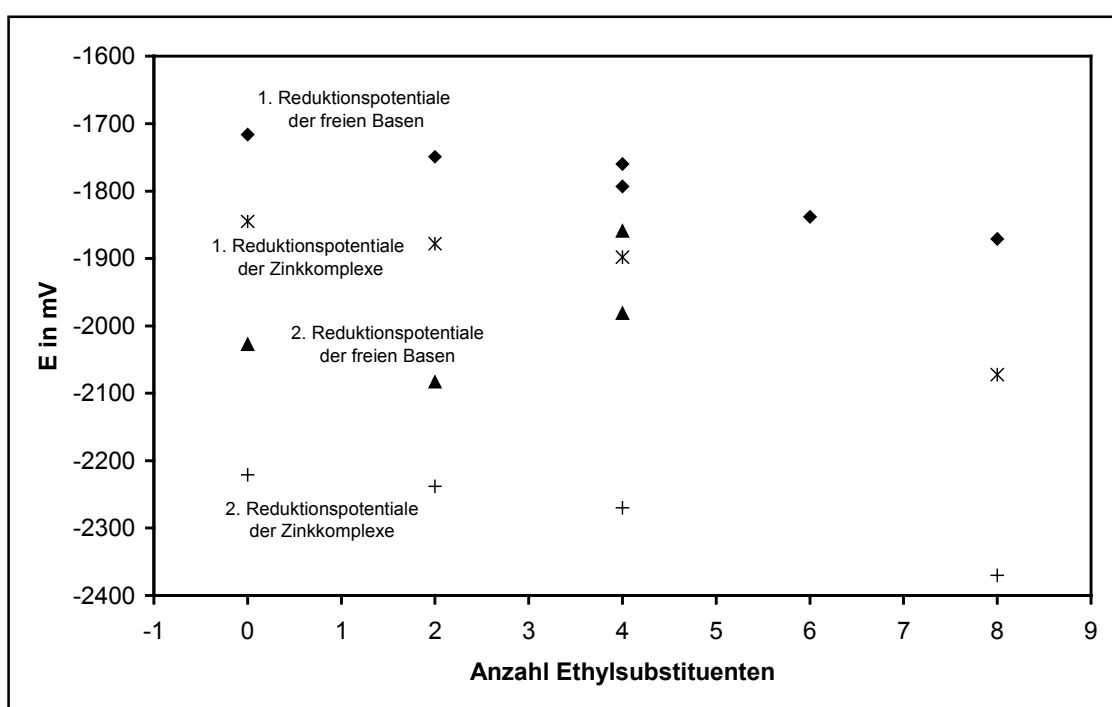


Abb. 34: Die ersten und zweiten Reduktionspotentiale der freien Basen (Rauten bzw. Dreiecke) und der Zinkkomplexe (Sterne bzw. Kreuze) aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins. Ab sechs Ethylsubstituenten tritt bei den freien Basen nur noch ein Reduktionspotential auf, bei dem zwei Elektronen übertragen werden.

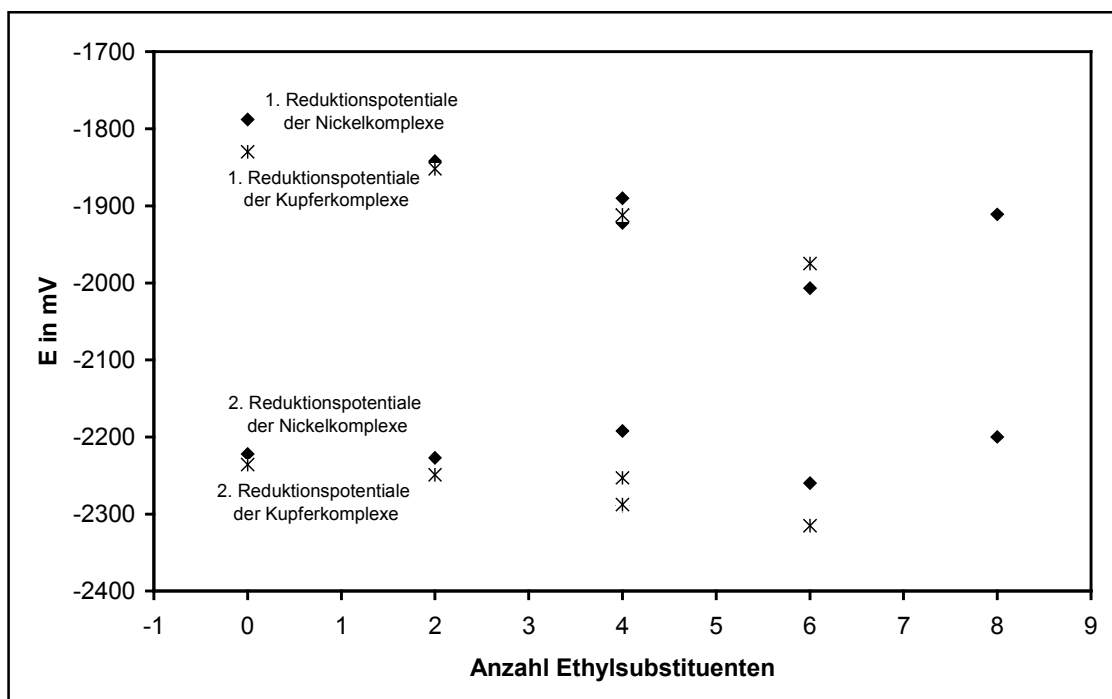


Abb. 35: Die ersten und zweiten Reduktionspotentiale der Nickelkomplexe (Rauten) und der Kupferkomplexe (Sterne) aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins.

Die ersten Reduktionspotentiale der freien Basen **5** bis **10**, der Nickelkomplexe **5a** bis **10a**, der Kupferkomplexe **5b** bis **10b** und der Zinkkomplexe **5c** bis **10c** steigen dem Betrage nach mit steigendem Substitutionsgrad an. Die Substanzen sind also mit steigendem Substitutionsgrad schwerer reduzierbar. Nur das Ni-OETPP **6a** zeigt ein abweichendes Verhalten, indem es leichter reduzierbar ist als Ni-HETPP **10a** mit nur sechs Ethylsubstituenten und etwa so schwer reduzierbar ist wie Ni-tTETPP **8a** und Ni-cTETPP **9a** mit vier Ethylsubstituenten.

Bei den zweiten Reduktionspotentialen ist das Verhalten stärker von den Zentralatomen abhängig. Während die zweiten Reduktionspotentiale der freien Basen **5** bis **10** mit steigendem Substitutionsgrad dem Betrage nach fallen und die zweiten Reduktionspotentiale der Zinkkomplexe **5c** bis **10c** steigen, verhalten sich die Nickelkomplexe **5a** bis **10a** und die Kupferkomplexe **5b** bis **10b** uneinheitlich, sodass kein klarer Trend erkennbar ist.

Die Abstände zwischen den Reduktionspotentialen sinken in allen Gruppen mit steigendem Substitutionsgrad. Dieser Effekt ist bei den freien Basen besonders stark ausgeprägt, bis bei den höhersubstituierten freien Basen ab HETPP **10** beide Reduktionspotentiale zusammenfallen und nur noch ein Zweielektronenreduktionsschritt beobachtet wird.

Zusammenfassend kann zu den Reduktionspotentialen von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen Folgendes festgestellt werden:

1. Die ersten Reduktionspotentiale steigen allgemein dem Betrage nach mit steigendem Substitutionsgrad. Die freien Basen und die Metallkomplexe sind also mit steigendem Substitutionsgrad schwerer reduzierbar.
2. Die zweiten Reduktionspotentiale der freien Basen fallen dem Betrage nach mit steigendem Substitutionsgrad.
3. Die zweiten Reduktionspotentiale der Nickel- und der Kupferkomplexe zeigen mit steigendem Substitutionsgrad ein uneinheitliches Verhalten, und die zweiten Reduktionspotentiale der Zinkkomplexe steigen mit steigendem Substitutionsgrad dem Betrage nach an.
4. Die Abstände zwischen den Reduktionspotentialen fallen mit steigendem Substitutionsgrad. Diese Tendenz ist bei den freien Basen am stärksten ausgeprägt, bis bei den höhersubstituierten freien Basen beide Reduktionspotentiale zusammenfallen und nur noch ein Reduktionspotential mit einem Zweielektronenübergang beobachtet wird.

5.2.3. HOMO-LUMO-Differenzen

In den Tabellen 15 (S. 84) und 16 (S. 87) sind die Abstände zwischen den ersten Oxidations- und den ersten Reduktionspotentialen angegeben. Da im ersten Oxidationsschritt ein Elektron des HOMO entfernt wird und im ersten Reduktionsschritt dem LUMO ein Elektron zugefügt wird, handelt es sich um die elektrochemisch ermittelte HOMO-LUMO-Differenz.

Bei den HOMO-LUMO-Differenzen der alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** in Tabelle 15 (S. 84) ist gut zu erkennen, dass die HOMO-LUMO-Differenz mit steigendem Substitutionsgrad sinkt. Während die HOMO-LUMO-Differenz der octaalkylsubstituierten Porphyrine **11** durchschnittlich 2296 mV beträgt, ist sie bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** mit einem unverzweigten meso-Substituenten mit durchschnittlich 2249 mV und den decaalkylsubstituierten Porphyrinen mit durchschnittlich 2145 mV deutlich geringer.

Eine besonders kleine HOMO-LUMO-Differenz weist das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** auf. Seine HOMO-LUMO-Differenz ist mit 2145 mV niedriger als die durchschnittliche HOMO-LUMO-Differenz der entsprechenden nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c** mit durchschnittlich 2255 mV und sogar niedriger als die HOMO-LUMO-Differenz der decaalkylsubstituierten Porphyrine mit den gleichen β -Substituenten **14a**, **14b** und **14c** mit durchschnittlich 2165 mV.

Die HOMO-LUMO-Differenz des octaalkylsubstituierten Porphyrins **11a** mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen ist 40 mV niedriger als die HOMO-LUMO-Differenz des ethyl-/propylsubstituierten Porphyrins **11b**. Bei den nona- **12** und decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14**, bei denen sterische Wechselwirkungen zwischen β - und meso-Substituenten auftreten, ist es umgekehrt. Bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen ist die durchschnittliche HOMO-LUMO-Differenz mit 2255 mV um 10 mV größer als die durchschnittliche HOMO-LUMO-Differenz der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich 2245 mV. Bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen ist die durchschnittliche HOMO-LUMO-Differenz mit 2165 mV sogar 15 mV größer als die durchschnittliche HOMO-LUMO-Differenz der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine mit durchschnittlich 2150 mV.

Die HOMO-LUMO-Differenzen der Porphyrine mit Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in den meso-Positionen sind im Rahmen der Messgenauigkeit bei gleichem Substitutionsmuster gleich groß.

Zusammenfassend kann zu den Einflüssen der Substituenten auf die HOMO-LUMO-Differenzen der alkylsubstituierten Porphyrine Folgendes festgestellt werden:

1. Die HOMO-LUMO-Differenzen sinken mit steigendem Substitutionsgrad.
2. Mit einem verzweigten meso-Substituenten ist die HOMO-LUMO-Differenz kleiner als mit einem unverzweigten meso-Substituenten und ungefähr so groß wie mit zwei unverzweigten meso-Substituenten.
3. Die HOMO-LUMO-Differenzen der in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine sind kleiner als die HOMO-LUMO-Differenzen der methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine.
4. Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten in den meso-Positionen wirken sich nicht unterschiedlich auf die HOMO-LUMO-Differenz aus.

Allgemein nimmt die HOMO-LUMO-Differenz mit steigendem Substitutionsgrad und mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten ab. In Abb. 36 ist der Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum als Parameter für die Verzerrung der Porphyrine und der HOMO-LUMO-Differenz dargestellt. Deutlich ist die fallende HOMO-LUMO-Differenz bei zunehmenden Substituentenwechselwirkungen erkennbar. Die besonders niedrige HOMO-LUMO-Differenz des meso-isopropylsubstituierten Porphyrins **12g** mit einem verzweigten meso-Alkylsubstituenten ergibt sich aus der besonders leichten elektrochemischen Reduzierbarkeit dieses Porphyrins.

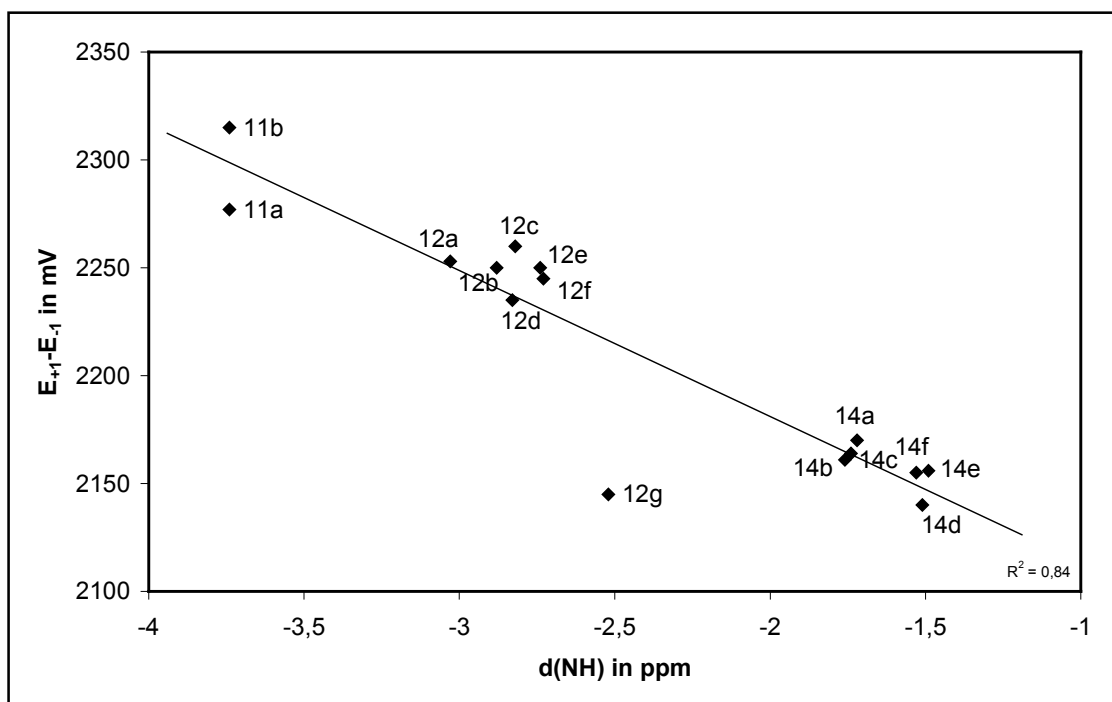


Abb. 36: Zusammenhang zwischen der elektrochemisch ermittelten HOMO-LUMO-Differenz $E_{+1}-E_{-1}$ und der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum

Die HOMO-LUMO-Differenzen von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen **5** bis **10c** sind in Tabelle 16 (S. 87) angegeben. Der Zusammenhang zwischen dem Substitutionsgrad und der HOMO-LUMO-Differenz dieser Porphyrine ist in Abb. 37 dargestellt. Die HOMO-LUMO-Differenz sinkt allgemein mit steigendem Substitutionsgrad. Am stärksten fällt die HOMO-LUMO-Differenz der freien Basen **5** bis **10** und der Kupferkomplexe **5b** bis **10b** um rund 300 mV vom β -unsubstituierten bis zum hexaethylsubstituierten Porphyrin. Die HOMO-LUMO-Differenzen der Nickel- und Zinkkomplexe fallen dagegen nur um rund 100 mV vom β -unsubstituierten bis zum octa- bzw. hexaethylsubstituierten Porphyrin.

Zusammenfassend kann zu den HOMO-LUMO-Differenzen von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen Folgendes festgestellt werden:

1. Die HOMO-LUMO-Differenz fällt mit steigendem Substitutionsgrad.
2. Die HOMO-LUMO-Differenz der freien Basen und der Kupferkomplexe fällt mit steigendem Substitutionsgrad wesentlich schneller als die HOMO-LUMO-Differenz der Nickel- und Zinkkomplexe.

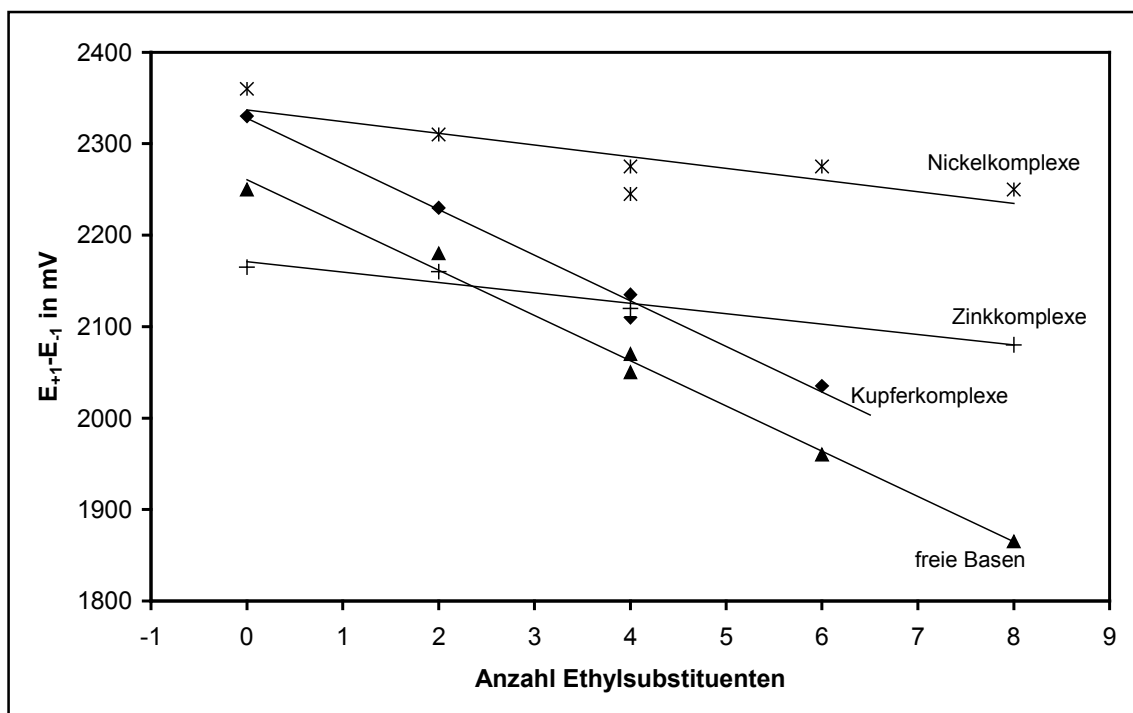


Abb. 37: Die elektrochemisch ermittelte HOMO-LUMO-Differenz ($E_{+1}-E_{-1}$) von in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen fällt mit steigendem Substitutionsgrad. Diese Tendenz ist bei den freien Basen und den Kupferkomplexen stärker ausgeprägt als bei den Nickel- und Zinkkomplexen.

5.3. Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan

Die Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan wurden durch chronoamperometrische Messungen nach der Cottrell-Gleichung (Gleichung 5.6., S. 77) ermittelt. Bei diesen Messungen kann der Diffusionskoeffizient bei bekannter Elektrodenfläche bestimmt werden. Für den Erfolg der Messungen ist eine konstante aktive Elektrodenfläche entscheidend. Daher ist es wichtig, dass die verwendete Elektrode nach jeder Reinigung die gleiche aktive Fläche hat. Außerdem sollte sich die Elektrodenfläche nicht während der Messung durch Adsorption verändern. Zunächst wurden für die Messungen Platinelektroden verwendet. Da aber einige der untersuchten Porphyrine dazu neigten, während der Messungen auf der Platinoberfläche adsorbiert zu werden, und die ursprüngliche konstante Elektrodenfläche nur nach aufwendigen Reinigungs- und Polieroperationen wiederhergestellt werden konnte, wurde nach einem anderen Elektrodenmaterial gesucht.

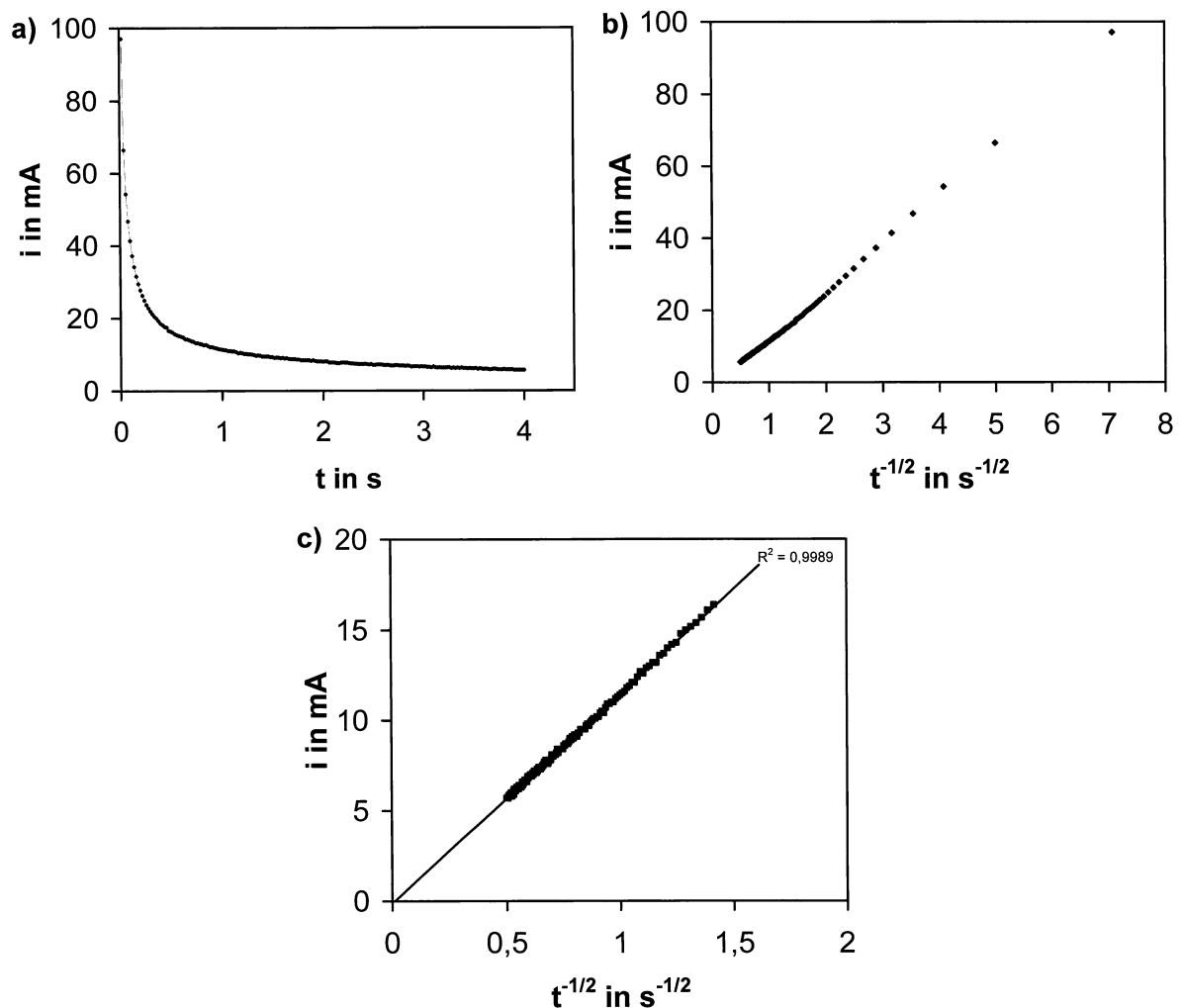


Abb. 38: Chronoamperometrische Messung an DETPP 7 in Dichlormethan mit Glascarbonelektrode 3 mm, **a)** Stromabfall von 20 bis 4000 ms, **b)** Stromverlauf gegen $t^{-1/2}$ von 20 bis 4000 ms, **c)** Stromverlauf gegen $t^{-1/2}$ von 500 bis 4000 ms

Schließlich wurden die Messungen mit einer Elektrode aus “glassy carbon“ (Glascarbon)^{183,184)} durchgeführt, die flach ist und einen Durchmesser von 3 mm hat. An dieser Elektrode zeigten die untersuchten Porphyrine nur eine geringe Neigung zur Adsorption. Die konstante Elektrodenfläche konnte nach einfachen Reinigungsoperationen mit einem Papiertuch und Polieren mit wenig Ceroxid auf einem feuchten Mikrofasertuch wiederhergestellt werden. Alle Messungen wurden mehrmals mit neu angesetzten Lösungen bekannter Konzentration durchgeführt. Die angegebenen Messgenauigkeiten ergaben sich aus den Abweichungen einzelner Messungen von den Mittelwerten. Neben den Diffusionskoeffizienten der untersuchten Porphyrine wurde auch der Diffusionskoeffizient von Ferrocen in Dichlormethan bestimmt. Der ermittelte Wert von $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ stimmt recht gut mit dem Wert von $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ überein, den Wightman¹⁸⁵⁾ ermittelt hat.

Ein Beispiel für eine chronoamperometrische Messung ist in Abb. 38 dargestellt. Aufgetragen ist der Stromabfall gegen die Zeit (Abb. 38a) und gegen $t^{1/2}$ (Abb. 38b und c). Während bei kurzen Zeiten noch Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten (Abb. 38b), ist der Stromverlauf bei längeren Zeiten (500-4000 ms in Abb. 38c) mit sehr hoher Korrelation proportional zu $t^{1/2}$. Die Regressionsgerade verläuft in den meisten Fällen fast genau durch den Nullpunkt des Koordinatensystems.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten der alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** in Dichlormethan sind in Tabelle 19 angegeben. Allgemein fallen die Diffusionskoeffizienten sehr deutlich mit steigendem Substitutionsgrad von octa- **11** über nona- **12** zu decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14**. Der Diffusionskoeffizient des nonaalkylsubstituierten Porphyrins mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** in Dichlormethan ist fast um den Faktor vier kleiner als die Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten meso-Substituenten **12a**, **12b** und **12c** und ungefähr so groß ist wie die Diffusionskoeffizienten der decaalkylsubstituierten Porphyrine mit zwei unverzweigten meso-Substituenten und den gleichen β -Substituenten **14a**, **14b** und **14c**.

In den Gruppen der octa- **11** und der nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** sind die Diffusionskoeffizienten der in den β -Positionen methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine und der ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß. In der Gruppe der decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** sind die Diffusionskoeffizienten der in den β -Positionen ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine um rund 50% größer als die Diffusionskoeffizienten der methyl-/ethylsubstituierten Porphyrine.

Im Durchschnitt steigen die Werte der Diffusionskoeffizienten von meso-methyl- über meso-ethyl- zu meso-propylsubstituierten Porphyrinen leicht an.

Tabelle 19: Diffusionskoeffizienten der alkylsubstituierten Porphyrine und von Ferrocen in Dichlormethan bei 20°C, bestimmt mit Chronoamperometrie (500-4000 ms)

Substanz	R ¹ , R ²	R ³	D in cm ² /s	Messgenauigk.
Ferrocen			$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
11a	Me, Et	Keine	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
11b	Et, Pr	Keine	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
12a	Me, Et	Me	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
12b	Me, Et	Et	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
12c	Me, Et	Pr	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
12d	Et, Pr	Me	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
12e	Et, Pr	Et	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
12f	Et, Pr	Pr	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
12g	Me, Et	Ipr	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
14a	Me, Et	2 Me	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
14b	Me, Et	2 Et	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
14c	Me, Et	2 Pr	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
14d	Et, Pr	2 Me	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
14e	Et, Pr	2 Et	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$
14f	Et, Pr	2 Pr	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$

Zusammenfassend kann zu den Diffusionskoeffizienten der alkylsubstituierten Porphyrine in Dichlormethan Folgendes festgestellt werden:

1. Die Diffusionskoeffizienten fallen mit steigendem Substitutionsgrad.
2. Porphyrine mit verzweigten meso-Substituenten haben kleinere Diffusionskoeffizienten als Porphyrine mit unverzweigten meso-Substituenten.
3. Decaalkylsubstituierte Porphyrine mit Ethyl-/Propylsubstituenten in den β -Positionen haben größere Diffusionskoeffizienten als entsprechende methyl-/ethylsubstituierte Porphyrine.
4. Meso-methylsubstituierte Porphyrine haben kleinere Diffusionskoeffizienten als meso-ethyl- und meso-propylsubstituierte Porphyrine.

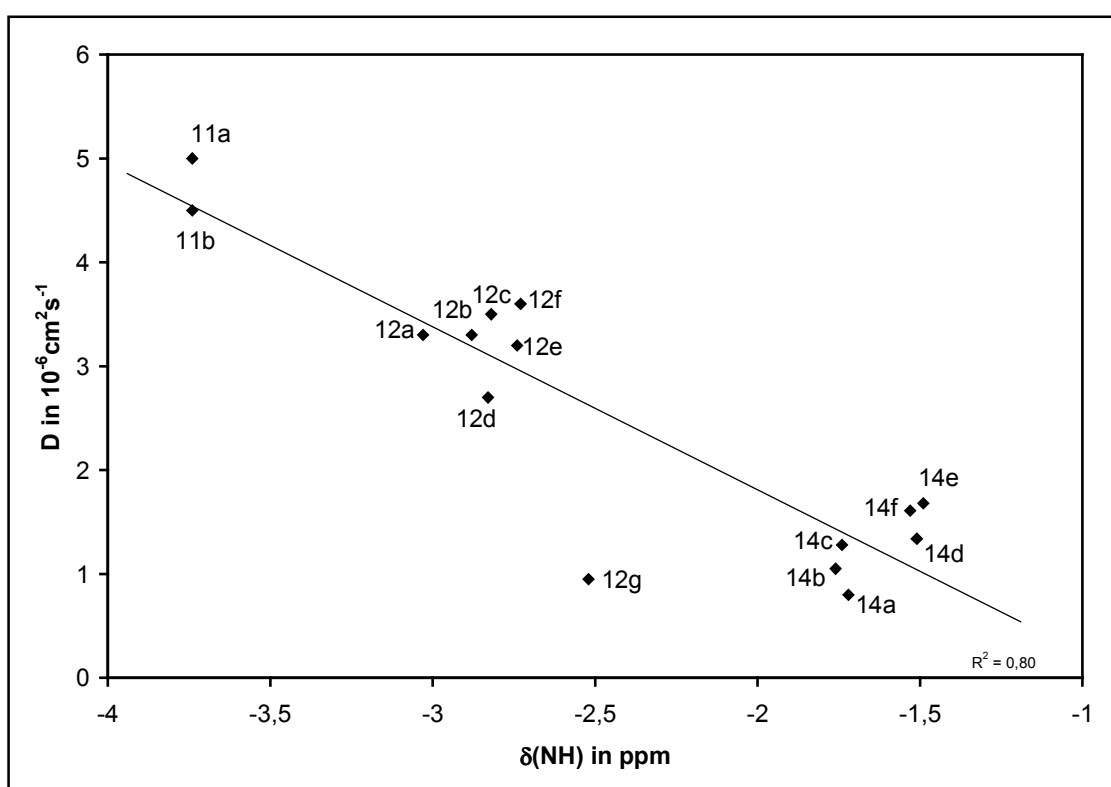


Abb. 39: Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan und chemischer Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der alkylsubstituierten Porphyrine

In Abb. 39 ist der Zusammenhang von Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan und chemischer Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der alkylsubstituierten Porphyrine dargestellt. Deutlich erkennbar sind die fallenden Diffusionskoeffizienten mit steigendem Substitutionsgrad und der besonders niedrige Diffusionskoeffizient des meso-isopropylsubstituierten Porphyrins **12g**. Es ist auch erkennbar, dass die meso-methylsubstituierten Porphyrine **12a**, **12d**, **14a** und **14d** kleinere Diffusionskoeffizienten haben als die entsprechenden meso-ethyl- und meso-propylsubstituierten Porphyrine **12b**, **12c**, **12e**, **12f**, **14b**, **14c**, **14e** und **14f**.

Man kann davon ausgehen, dass im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan die Diffusionskoeffizienten einerseits mit zunehmender Polarität der Porphyrine sinken und andererseits mit zunehmender Größe der unpolaren Alkylsubstituenten steigen. Dann ergibt sich aus den fallenden Diffusionskoeffizienten, dass die Porphyrine mit zunehmendem Substitutionsgrad polarer sind. Eine erhöhte Polarität weist demnach auch das meso-isopropylsubstituierte Porphyrin mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** auf.

Die Diffusionskoeffizienten von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen **5** bis **10b** in Dichlormethan sind in Tabelle 20 (S. 106) angegeben. Die Diffusionskoeffizienten der freien Basen **5** bis **10** fallen deutlich mit steigendem Substitutionsgrad. Die Diffusionskoeffizienten der Zinkkomplexe **5c** bis **8c** fallen mit steigendem Substitutionsgrad, jedoch in viel geringerem Maße als die Diffusionskoeffizienten der freien Basen. Die Diffusionskoeffizienten der Nickel- **5a** bis **10a** und Kupferkomplexe **5b** bis **10b** sind dagegen konstant hoch. Das octaethylsubstituierte Ni-OETPP **6a** hat in Dichlormethan sogar einen höheren Diffusionskoeffizienten als die Nickelkomplexe mit geringerem Substitutionsgrad. Bei steigendem Substitutionsgrad hat also das zentrale Metallatom einen entscheidenden Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan.

Zusammenfassend kann zu den Diffusionskoeffizienten von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen in Dichlormethan Folgendes festgestellt werden:

1. Die Diffusionskoeffizienten der freien Basen fallen stark mit steigendem Substitutionsgrad.
2. Die Diffusionskoeffizienten der Zinkkomplexe fallen geringfügig mit steigendem Substitutionsgrad.
3. Die Diffusionskoeffizienten der Kupfer- und Nickelkomplexe sind vom Substitutionsgrad unabhängig. Das Ni-OETPP **6a** hat sogar einen besonders hohen Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan.

Tabelle 20: Diffusionskoeffizienten von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von β -Ethylsubstituenten und deren Metallkomplexen in Dichlormethan bei 20°C, bestimmt mit Chronoamperometrie (500-4000 ms)

Substanz	Et-Subst.	Zentral	D in cm ² /s	Messgenauigk.
5	Keine	H ₂	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
7	2	H ₂	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
8	4 (trans)	H ₂	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
9	4 (cis)	H ₂	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
10	6	H ₂	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$
6	8	H ₂	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
5a	Keine	Ni	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$
7a	2	Ni	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
8a	4 (trans)	Ni	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
9a	4 (cis)	Ni	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
10a	6	Ni	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
6a	8	Ni	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
5b	Keine	Cu	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
7b	2	Cu	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
8b	4 (trans)	Cu	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
9b	4 (cis)	Cu	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
10b	6	Cu	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
5c	Keine	Zn	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
7c	2	Zn	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
8c	4 (trans)	Zn	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
10c	6	Zn	c)	
6c	8	Zn	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$

c) nicht gemessen

5.4. Kinetik des heterogenen Elektronentransfers

In den Tabellen 21 und 24 sind die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers für alle untersuchten Porphyrine angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Methode von Kochi und Klingler^{171,172)} aus cyclovoltammetrischen Messungen ermittelt (Gleichung 5.5., S. 75). Zu diesem Zweck wurden cyclovoltammetrische Messungen bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten gewinnen Messfehler wie die in Kapitel 5.1.1. genannten an Bedeutung. Außerdem machen sich Verunreinigungen auf der Elektrodenfläche bei steigender Vorschubgeschwindigkeit zunehmend störend bemerkbar. Dadurch wird die maximal nutzbare Vorschubgeschwindigkeit begrenzt. Die genannten Messfehler werden durch die Verringerung der Elektrodenfläche verringert, sodass bei Verwendung von Mikroelektroden erheblich höhere nutzbare Potentialvorschubgeschwindigkeiten erreicht werden können¹⁸⁶⁾. Einige Beispiele von Cyclovoltammogrammen bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100 bis 400 V/s sind in Abb. 40 und Abb. 41 dargestellt.

Die nach der Methode von Kochi und Klingler ermittelten Geschwindigkeitskonstanten steigen zunächst mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit stetig an. Bei ausreichend großer Vorschubgeschwindigkeit wird jede weitere Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit durch die Peakseparation von anodischem und kathodischem Strompeak im Cyclovoltammogramm ausgeglichen. Dann wird ein konstanter Wert der Geschwindigkeitskonstante erreicht, der von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängig ist. Zur Illustration sind in Abb. 42 und 43 die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des ersten Reduktionspotentials

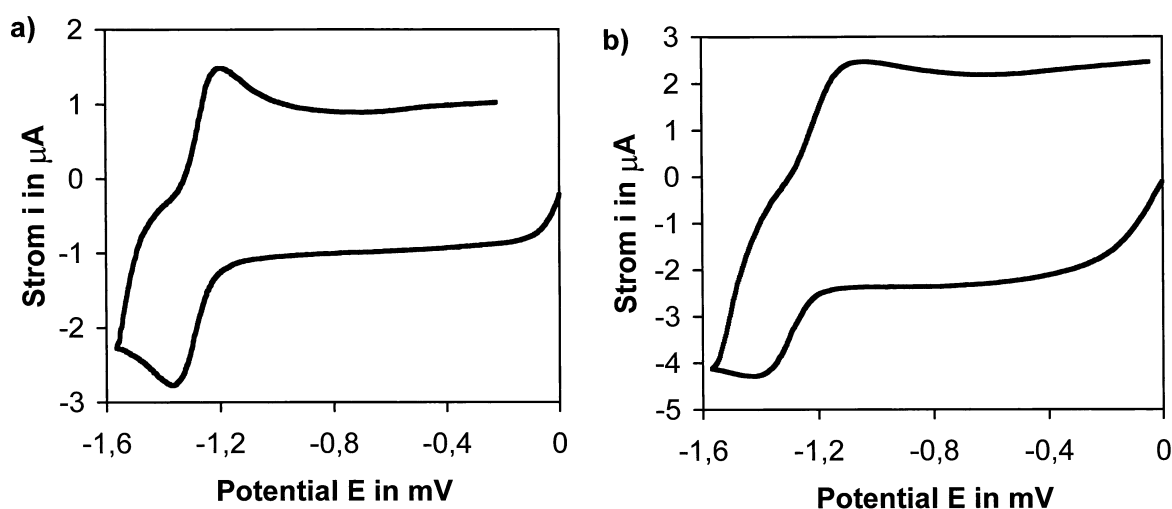


Abb. 40: Cyclovoltammogramme von Cu-TPP **5b** in Dichlormethan mit Pt-Mikroelektrode 10 μm , **a)** $v=100\text{ V/s}$, **b)** $v=250\text{ V/s}$

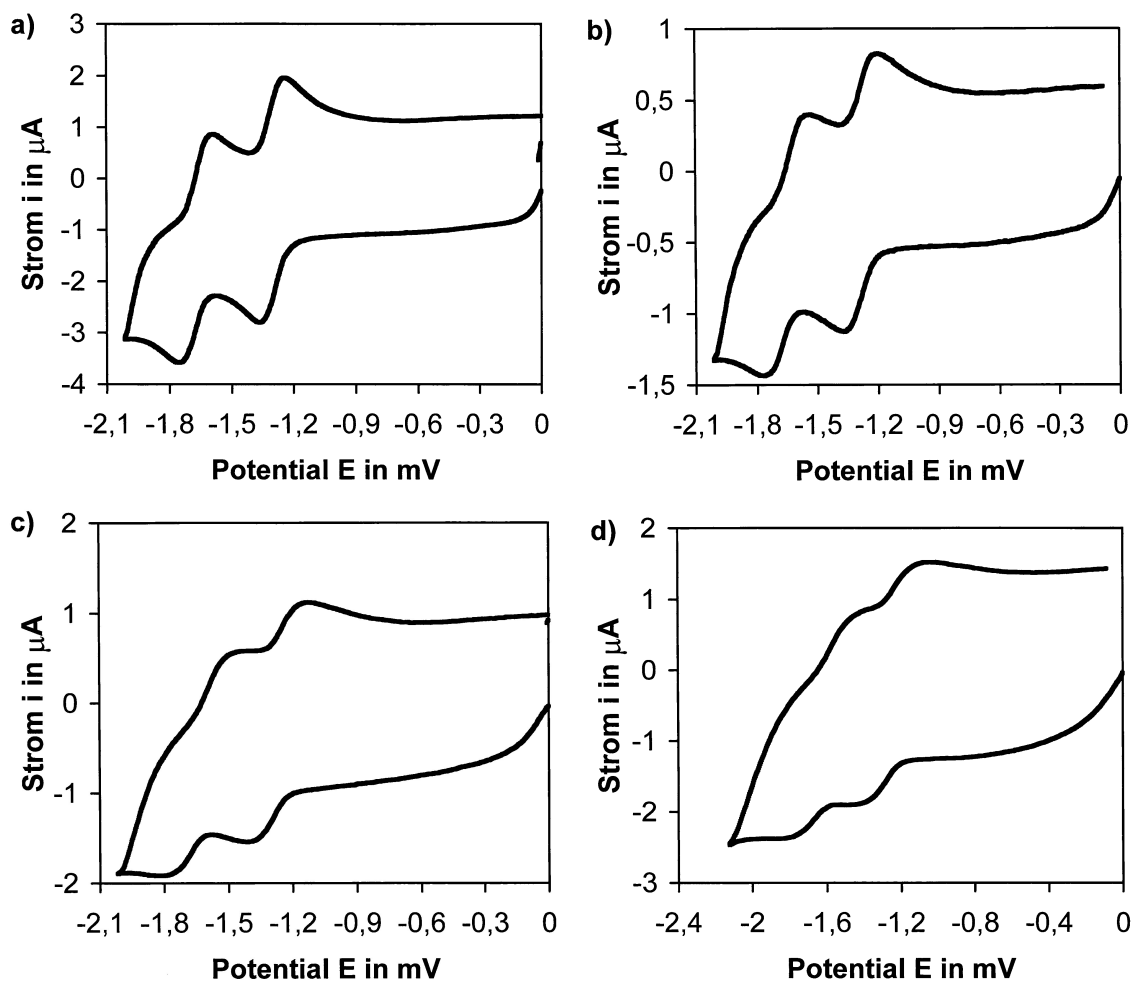


Abb. 41: *Cyclovoltammogramme des ersten und zweiten Reduktionspotentials von Cu-TPP 5b in Dichlormethan mit Pt-Mikroelektrode 10 μm , a) $v=100\text{ V/s}$, b) $v=150\text{ V/s}$, c) $v=250\text{ V/s}$, d) $v=400\text{ V/s}$*

einiger Porphyrine gegen die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. In Abb. 42 ist zu erkennen, dass bei den freien Basen der Grenzwert der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s erst frühestens bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 300 V/s erreicht wird.

In Abb. 43 sind beispielhaft für die Metallkomplexe die Werte der Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s der ersten Reduktionspotentiale der Kupferkomplexe gegen die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Anscheinend wird der Grenzwert bei den Metallkomplexen schon bei 100-150 V/s erreicht. Oberhalb einer Vorschubgeschwindigkeit von 300 V/s ist eine weitere Erhöhung des Wertes für die Geschwindigkeitskonstante zu erkennen. Aufgrund der starken Verzerrung der Cyclovoltammogramme bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten (s. Abb. 41d) sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten in diesem Bereich jedoch mit einer steigenden Unsicherheit behaftet, sodass zunächst davon ausgegangen werden kann, dass die Metallkomplexe die Grenzwerte der Standardge-

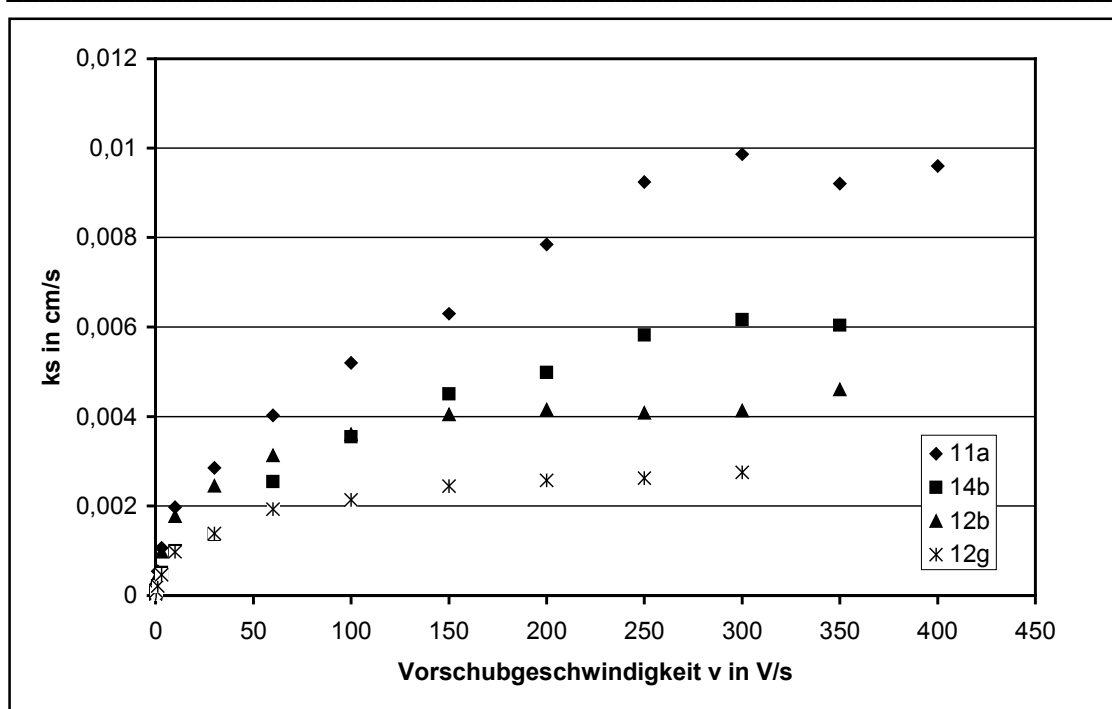


Abb. 42: Abhängigkeit der Werte der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s des ersten Reduktionspotentials alkylsubstituierter Porphyrine von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v

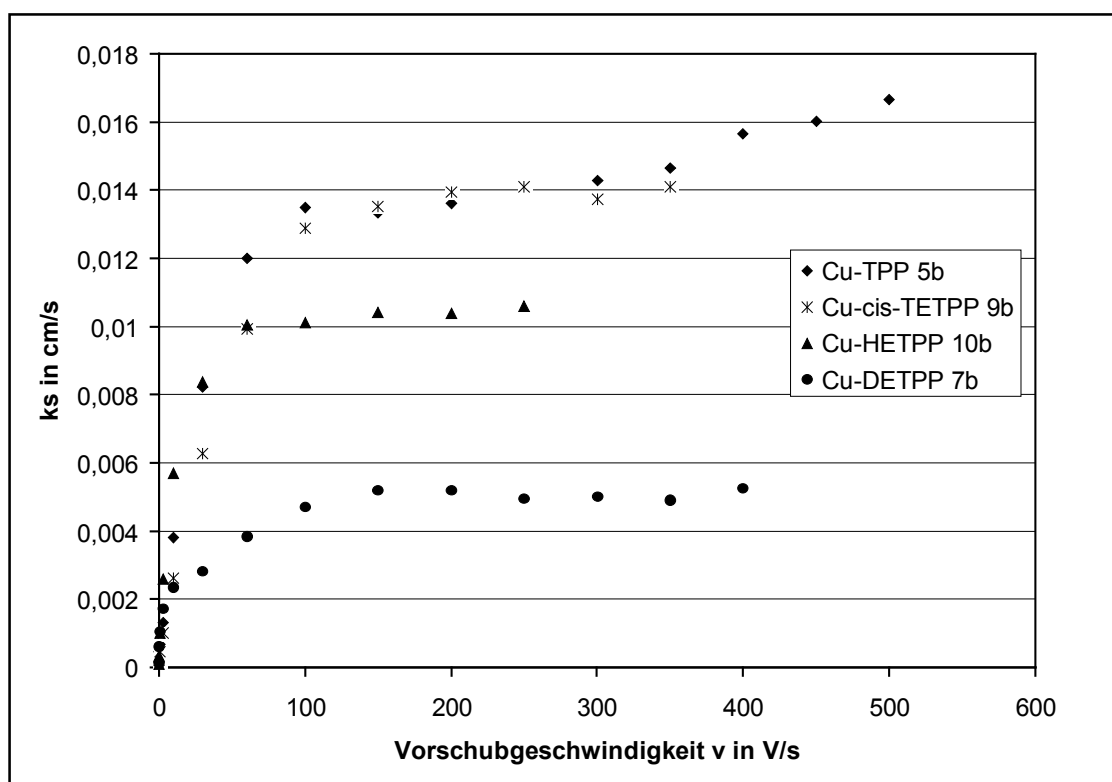


Abb 43: Abhängigkeit der Werte der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s des ersten Reduktionspotentials der Kupferkomplexe von in unterschiedlichem Grad ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v

schwindigkeitskonstanten k_s bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100-200 V/s erreichen.

Da nicht bei allen Porphyrinen Cyclovoltammogramme mit gut auswertbaren Peaks im Bereich einer Vorschubgeschwindigkeit von 300 V/s erhalten wurden, wurden die Standardgeschwindigkeitskonstanten, die bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten von 150-200 V/s ermittelt wurden, in Tabelle 21 und 22 angegeben und verglichen.

Die Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine **11**, **12** und **14** sind in Tabelle 21 angegeben. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der angegebenen Porphyrine nach ihrem Substitutionsgrad in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 21: Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine, bestimmt mit Pt-Elektrode (10 μm) in Dichlormethan bei 20°C

Substanz	R ¹ , R ²	R ³	$k_s(1.\text{Ox.})$	$k_s(2.\text{Ox.})$	$k_s(1.\text{Red.})$	$k_s(2.\text{Red.})$
11a	Me, Et	keine	0,0095	0,033	0,0081	0,027
11b	Et, Pr	keine	0,0077	0,026	0,0054	0,017
12a	Me, Et	Me	0,0051	0,024	0,0062	0,022
12b	Me, Et	Et	0,0037	0,020	0,0041	0,018
12c	Me, Et	Pr	0,0039	0,020	0,0044	0,016
12d	Et, Pr	Me	0,0031	0,021	0,0035	0,015
12e	Et, Pr	Et	0,0042	0,025	0,0040	0,016
12f	Et, Pr	Pr	0,0042	0,023	0,0030	0,014
12g	Me, Et	iPr	a)	0,016 ^{b)}	0,0025	0,0102
14a	Me, Et	2 Me	a)	0,021 ^{b)}	0,0055	0,020
14b	Me, Et	2 Et	a)	0,025 ^{b)}	0,0058	0,019
14c	Me, Et	2 Pr	a)	0,021 ^{b)}	0,0061	0,021
14d	Et, Pr	2 Me	a)	0,032 ^{b)}	0,0061	0,020
14e	Et, Pr	2 Et	a)	0,028 ^{b)}	0,0056	0,017
14f	Et, Pr	2 Pr	a)	0,026 ^{b)}	0,0051	c)

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

c) nicht gemessen

Tabelle 22: Die durchschnittlichen Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine nach ihrem Substitutionsgrad

Substitutionsgrad	$k_s(1.Ox.)$	$k_s(2.Ox.)$	$k_s(1.Red.)$	$k_s(2.Red.)$
octaalkyl 11	0,0086	0,0295	0,0067	0,022
nonaalkyl 12	0,0040	0,022	0,0042	0,017
decaalkyl 14	a)	0,0255 ^{b)}	0,0057	0,019
ein verzweigter meso-Substituent 12g	a)	0,016 ^{b)}	0,0025	0,0102

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

Bei den vier untersuchten Elektronenübergängen ist jeweils zu beobachten, dass die durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers beim Übergang von octa- **11** zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** fallen. Sie steigen dann zu den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** wieder an, jedoch auf einen niedrigeren Wert als bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** (s. Abb. 42 und 44).

Besonders niedrige Werte treten bei den Geschwindigkeitskonstanten des nonaalkylsubstituierten Porphyrins mit einem verzweigten meso-Alkylsubstituenten **12g** auf, was auch am flachen Verlauf der Kurve in Abb. 42 deutlich wird. Die Geschwindigkeitskonstanten des Porphyrins **12g** sind durchschnittlich 40% kleiner als die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Porphyrine mit einem unverzweigten Alkylsubstituenten **12a**, **12b** und **12c**.

In Tabelle 23 sind die durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine nach ihrem Substitutionsgrad und ihren β -Substituenten gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten des octaalkylsubstituierten Porphyrins mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen **11a** durchschnittlich 40% größer sind als die Geschwindigkeitskonstanten des entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrins **11b**. Die Geschwindigkeitskonstanten der nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12a**, **12b** und **12c** mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen sind nur noch durchschnittlich 15% größer als die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine **12d**, **12e** und **12f**. Die Geschwindigkeitskonstanten der decaalkylsubstituierten Porphyrine **14a**, **14b** und **14c** mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen sind dagegen durchschnittlich 5% kleiner als die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrine **14d**, **14e** und **14f**.

Tabelle 23: Die durchschnittlichen Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine nach ihrem Substitutionsgrad und ihren β -Substituenten

Substanzen	R^1, R^2	R^3	$k_s(1.Ox.)$	$k_s(2.Ox.)$	$k_s(1.Red.)$	$k_s(2.Red.)$
11a	Me, Et	keine	0,0095	0,033	0,0081	0,027
11b	Et, Pr	keine	0,0077	0,026	0,0054	0,017
12a, b, c	Me, Et	Me, Et, Pr	0,0042	0,021	0,0049	0,019
12d, e, f	Et, Pr	Me, Et, Pr	0,0038	0,023	0,0035	0,015
12g	Me, Et	iPr	a)	0,016 ^{b)}	0,0025	0,0102
14a, b, c	Me, Et	Me, Et, Pr	a)	0,022 ^{b)}	0,0058	0,020
14d, e, f	Et, Pr	Me, Et, Pr	a)	0,029 ^{b)}	0,0056	0,0185

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

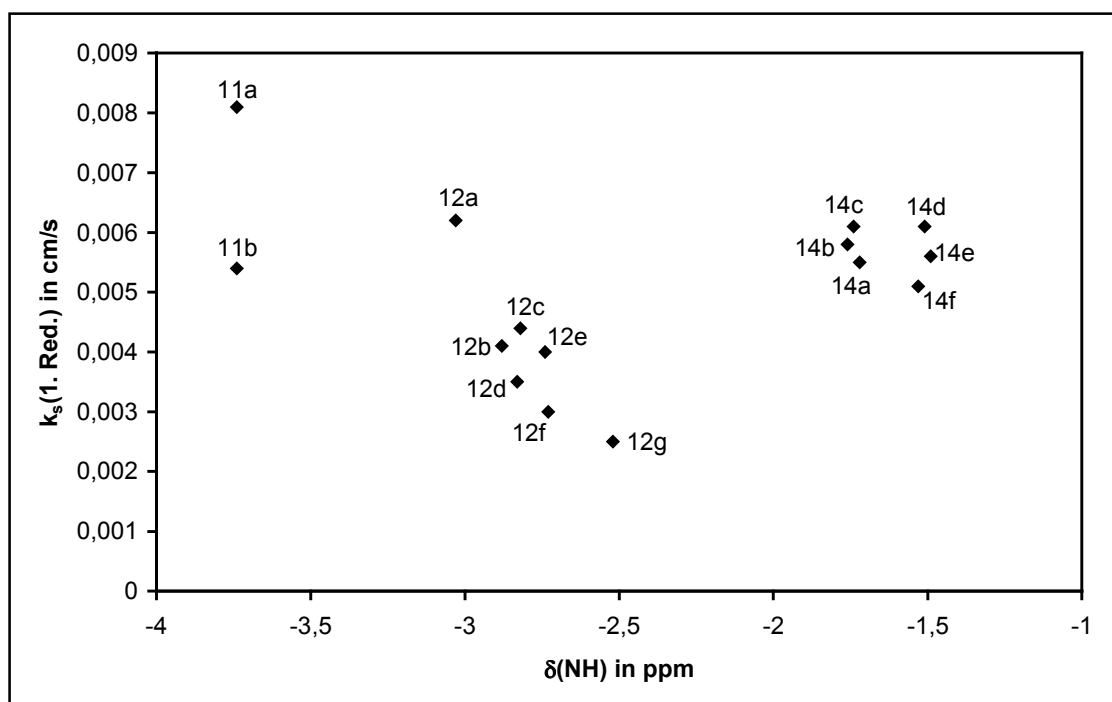


Abb. 44: Zusammenhang zwischen der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers des ersten Reduktionspotentials der alkylsubstituierten Porphyrine und der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im 1H -NMR-Spektrum

Unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten von Porphyrinen, die in den meso-Positionen methyl-, ethyl- oder propylsubstituiert sind, sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erkennbar. Nur das nonaalkylsubstituierte meso-methylsubstituierte Porphyrin **12a** weist im Rahmen der Messgenauigkeit größere Werte der Geschwindigkeitskonstanten auf als die entsprechenden meso-ethyl- und meso-propylsubstituierten Porphyrine **12b** und **12c**.

Zusammenfassend kann zu den Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers der alkylsubstituierten Porphyrine in Dichlormethan Folgendes festgestellt werden:

1. Die Geschwindigkeitskonstanten der octaalkylsubstituierten Porphyrine sind größer als die Geschwindigkeitskonstanten der nonaalkylsubstituierten Porphyrine. Die Geschwindigkeitskonstanten der decaalkylsubstituierten Porphyrine liegen dazwischen.
2. Die Geschwindigkeitskonstanten des Porphyrins mit einem verzweigten meso-Substituenten **12g** sind besonders niedrig.
3. Die Geschwindigkeitskonstanten des octaalkylsubstituierten Porphyrins mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen **11a** sind um 40% größer als die Geschwindigkeitskonstanten des entsprechenden ethyl-/propylsubstituierten Porphyrins **11b**.
4. Der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten zwischen den in den β -Positionen methyl-/ethyl- (**12** und **14 a,b,c**) und ethyl-/propylsubstituierten Porphyrinen (**12** und **14 d,e,f**) schrumpft mit steigendem Substitutionsgrad, bis die decaalkylsubstituierten Porphyrine mit Methyl-/Ethylsubstituenten **14a**, **14b**, **14c** und Ethyl-/Propylsubstituenten **14d**, **14e**, **14f** gleich große Geschwindigkeitskonstanten aufweisen.

In Abb. 44 ist der beispielhaft der Zusammenhang zwischen der Standardgeschwindigkeitskonstante des ersten Reduktionspotentials und der Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass die Standardgeschwindigkeitskonstante von octa- **11** zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** fällt und zu den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** wieder ansteigt. Auch der oben unter Punkt 3 und 4 beschriebene Zusammenhang der Standardgeschwindigkeitskonstante mit den β -Substituenten bei unterschiedlichem Substitutionsgrad ist gut zu erkennen.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers von in unterschiedlichem Grad ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen **5** bis **10b** sind in Tabelle 24 angegeben. In den Abb. 45 und 46 sind die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers des zweiten Reduktionspotentials gegen den Substitutionsgrad aufgetragen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der freien Basen **5** bis **10** zeigen mit zunehmendem Substitutionsgrad einen uneinheitlichen Verlauf. Besonders niedrige Geschwindigkeitskonstanten treten beim diethylsubstituierten **7** und beim octaethylsubstituierten Tetraphenylporphyrin auf. Die höchsten Werte treten dagegen bei den tetraethylsubstituierten Tetraphenylporphyrinen **8** und **9** sowie beim hexaethylsubstituierten Tetraphenylporphyrin **10** auf.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Metallkomplexe zeigen allgemein einen uneinheitlichen Verlauf bei steigendem Substitutionsgrad. Auffällig sind jedoch die besonders niedrigen Geschwindigkeitskonstanten der diethylsubstituierten Nickel- und Kupferkomplexe **7a** und **7b** (s. zu **7b** Abb. 43). Auch beim diethylsubstituierten Zinkkomplex **7c** treten überwiegend kleinere Geschwindigkeitskonstanten auf als bei den anderen Zinkkomplexen.

Zusammenfassend kann zu den Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers von in unterschiedlichem Grade ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und seinen Metallkomplexen Folgendes festgestellt werden:

1. Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen mit steigendem Substitutionsgrad einen uneinheitlichen Verlauf.
2. Die Geschwindigkeitskonstanten der diethylsubstituierten Tetraphenylporphyrine sind im Allgemeinen jeweils deutlich kleiner als die der entsprechenden Tetraphenylporphyrine mit anderem Substitutionsgrad. Die Geschwindigkeitskonstanten des diethylsubstituierten Kupferkomplexes sind besonders klein.

Tabelle 24: Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers von Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von β -Ethylsubstituenten und deren Metallkomplexen, bestimmt mit Pt-Elektrode (10 μm) in Dichlormethan bei 20°C

Substanz	Et-Subst.	Zentral	$k_s(1.\text{Ox.})$	$k_s(2.\text{Ox.})$	$k_s(1.\text{Red.})$	$k_s(2.\text{Red.})$
5	keine	H ₂	0,012	0,034	0,0098	0,028
7	2	H ₂	c)	c)	0,0065	0,020
8	4 (trans)	H ₂	c)	0,045	0,012	0,037
9	4 (cis)	H ₂	c)	0,039	0,0081	0,031
10	6	H ₂	a)	0,036 ^{b)}	a)	0,034 ^{b)}
6	8	H ₂	a)	0,020 ^{b)}	a)	0,021 ^{b)}
5a	keine	Ni	0,016	0,045	0,014	0,048
7a	2	Ni	0,011	0,028	0,0086	0,034
8a	4 (trans)	Ni	0,018	0,035	0,0113	0,043
9a	4 (cis)	Ni	0,016	0,047	0,0105	0,039
10a	6	Ni	0,015	0,055	0,0092	0,043
6a	8	Ni	0,016	0,038	0,014	0,047
5b	keine	Cu	0,015	0,054	0,013	0,056
7b	2	Cu	0,0072	0,024	0,0052	0,022
8b	4 (trans)	Cu	0,022	0,078	0,015	0,048
9b	4 (cis)	Cu	0,019	0,069	0,014	0,041
10b	6	Cu	0,021	0,059	0,010	0,032
5c	keine	Zn	0,015	0,033	0,014	0,051
7c	2	Zn	0,0081	0,025	0,0108	0,047
6c	8	Zn	a)	0,048 ^{b)}	0,012	0,031

a) Elektronenübergang tritt nicht einzeln auf

b) Übergang von zwei Elektronen

c) nicht gemessen

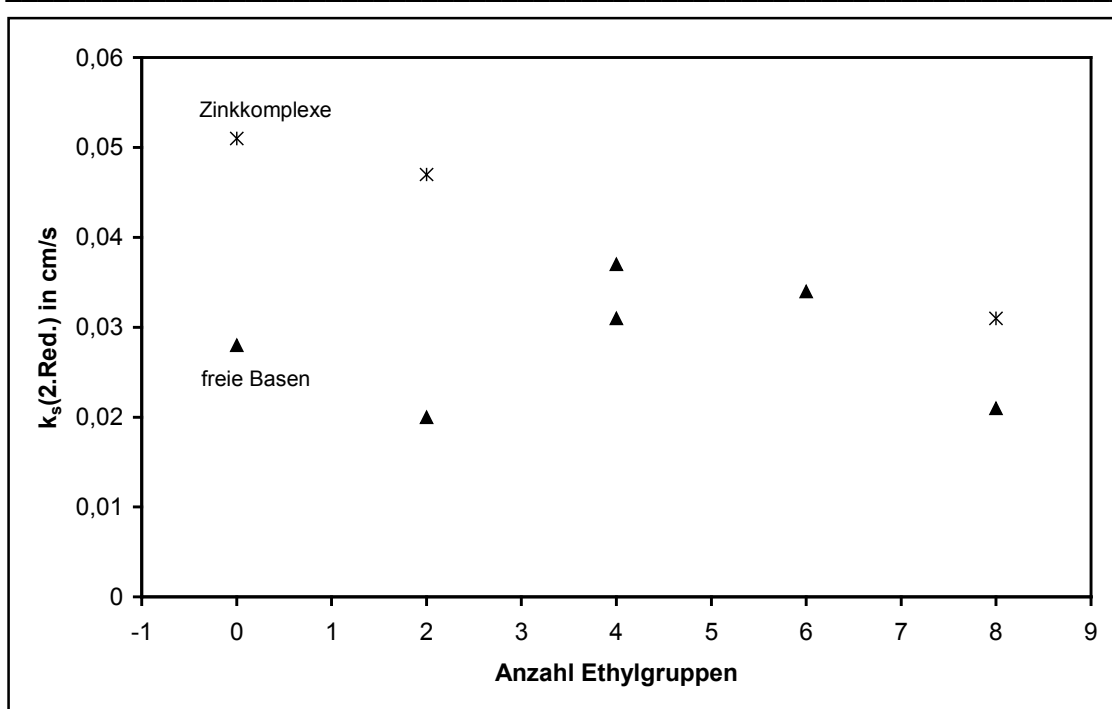


Abb. 45: Zusammenhang zwischen der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers des zweiten Reduktionspotentials und dem Substitutionsgrad von in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin (Dreiecke) und seinen Zinkkomplexen (Sterne)

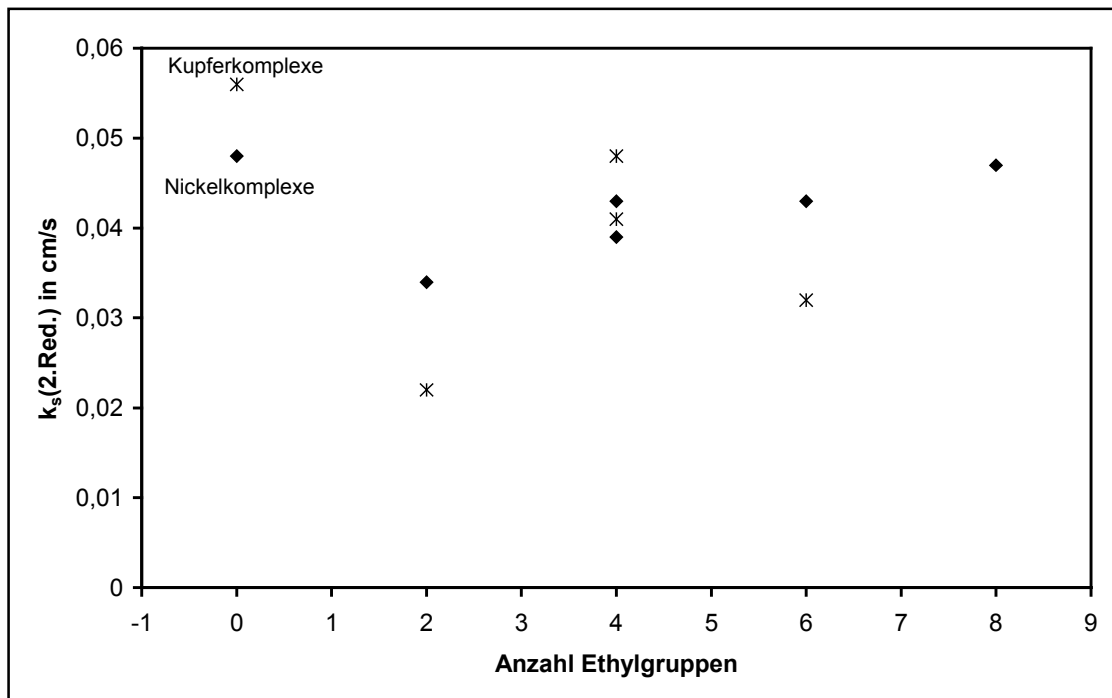


Abb. 46: Zusammenhang zwischen der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers des zweiten Reduktionspotentials und dem Substitutionsgrad der Nickelkomplexe (Rauten) und der Kupferkomplexe (Sterne) von in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin

5.5. Interpretation der Ergebnisse elektrochemischer Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit elektrochemischen Methoden die Oxidations- und Reduktionspotentiale, die Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan und die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers von Porphyrinen untersucht. Die Untersuchungen erfolgten mit den elektrochemischen Verfahren der Cyclovoltammetrie, der Chronoamperometrie und der "sampled current" Pulsvoltammetrie. Es wurden alkylsubstituierte Porphyrine mit acht, neun und zehn Alkylsubstituenten untersucht. Außerdem wurde in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertes Tetraphenylporphyrin in Form von freien Basen und von Nickel-, Kupfer- und Zinkkomplexen untersucht.

Durch Cyclovoltammetrie und durch "sampled current" Pulsvoltammetrie wurden die Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten Porphyrine bestimmt. In der Regel traten bei den untersuchten Porphyrinen zwei Einelektronenoxidations- und zwei Einelektronenreduktionspotentiale auf. Es zeigte sich, dass beide Oxidationspotentiale jeweils mit steigendem Substitutionsgrad sinken. Die Porphyrine sind also allgemein mit steigendem Substitutionsgrad leichter oxidierbar. Die zweiten Oxidationspotentiale der freien Basen und der Zinkkomplexe fallen mit steigendem Substitutionsgrad schneller als die ersten Oxidationspotentiale. Das führt dazu, dass bei den höhersubstituierten freien Basen und Zinkkomplexen nur noch ein Oxidationspotential beobachtet wird, bei dem zwei Elektronen übertragen werden.

Im Gegensatz dazu steigen die ersten Reduktionspotentiale mit steigendem Substitutionsgrad dem Betrage nach geringfügig an, sodass die untersuchten Porphyrine in der Regel bei steigendem Substitutionsgrad in geringem Maße schwerer reduzierbar sind. Eine Ausnahme bildet das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem sterisch besonders anspruchsvollen meso-Isopropylsubstituenten **12g**. Dieses Porphyrin erwies sich als besonders leicht reduzierbar. Daher kann die Verallgemeinerung, dass Porphyrine mit steigender nichtplanarer Verzerrung schwerer reduzierbar sind, für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Porphyrine nicht gemacht werden. Es muss wohl noch andere konformative Parameter geben, die die Reduktionspotentiale der Porphyrine beeinflussen.

Die Veränderung der zweiten Reduktionspotentiale bei steigendem Substitutionsgrad ist von den Zentralatomen der Porphyrine abhängig. Während die zweiten Reduktionpotentiale der freien Basen mit steigendem Substitutionsgrad dem Betrage nach fallen, steigen die Potentiale der Zinkkomplexe dem Betrage nach an und verändern sich die Potentiale der Nickel- und Kupferkomplexe uneinheitlich. Auch bezüglich des zweiten Reduktionspotentials erwies sich das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem meso-Isopropylsubstituenten **12g** als besonders leicht reduzierbar. Die zweiten Reduktionspotentiale der höhersubstituierten freien Basen aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins fallen

sogar so stark, dass beim HETPP **10** und beim OETPP **6** nur noch ein Reduktionspotential mit einem Zweielektronenübergang auftritt.

Es zeigte sich, dass die ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten Porphyrine auch bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten reversibel waren. Die zweiten Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie die Potentiale, bei denen nur ein Zweielektronenübergang auftritt, zeigten in den Cyclovoltammogrammen bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten ein irreversibles Aussehen. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten von 1 bis 20 V/s gingen diese Potentiale zu einem reversiblen Aussehen über. In den Pulsvoltammogrammen war die Irreversibilität dieser Potentiale nicht erkennbar.

Als Differenz zwischen dem ersten Oxidationspotential und dem ersten Reduktionspotential wurde die elektrochemisch bestimmte HOMO-LUMO-Differenz berechnet. Diese sinkt allgemein mit steigendem Substitutionsgrad und mit steigendem sterischen Anspruch der untersuchten Porphyrine. Eine Ausnahme bildet das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem meso-Isopropylsubstituenten **12g**, bei dem sich aus dem niedrigen Reduktionspotential eine besonders niedrige HOMO-LUMO-Differenz ergibt.

Die Diffusionskoeffizienten der elektrochemisch untersuchten Porphyrine und des Ferrocens in Dichlormethan wurden durch chronoamperometrische Messungen bestimmt. Es zeigte sich, dass die Diffusionskoeffizienten der freien Basen im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan mit steigendem Substitutionsgrad erheblich fallen. Einen besonders kleinen Diffusionskoeffizienten in Dichlormethan hat das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem sterisch besonders anspruchsvollen meso-Isopropylsubstituenten **12g**. Andererseits steigen die Diffusionskoeffizienten der alkylsubstituierten Porphyrine mit zunehmender Kettenlänge der Alkylsubstituenten. Die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten lassen sich verstehen, wenn man davon ausgeht, dass die Diffusionskoeffizienten im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan mit zunehmender Polarität der Porphyrine sinken und mit zunehmender Kettenlänge der unpolaren Alkylgruppen steigen. Daraus ergibt sich, dass die Porphyrine mit zunehmender sterischer Wechselwirkungen der Substituenten polarer werden.

Anders verhalten sich die Diffusionskoeffizienten der Metallkomplexe. Die Diffusionskoeffizienten von Tetraphenylporphyrin als freier Base **5** sowie als Nickel- **5a**, Kupfer- **5b** und Zinkkomplex **5c** sind ungefähr gleich groß. Mit steigendem Substitutionsgrad sinken die Diffusionskoeffizienten der Zinkkomplexe weniger als die Diffusionskoeffizienten der freien Basen, und die Diffusionskoeffizienten der Nickel- und Kupferkomplexe sind konstant hoch. Der größte Diffusionskoeffizient in Dichlormethan wurde am octaethylsubstituierten Ni-OETPP **6a** gemessen. Die Diffusionskoeffizienten der höhersubstituierten Metallkomplexe in Dichlormethan werden also entscheidend durch das Metall bestimmt.

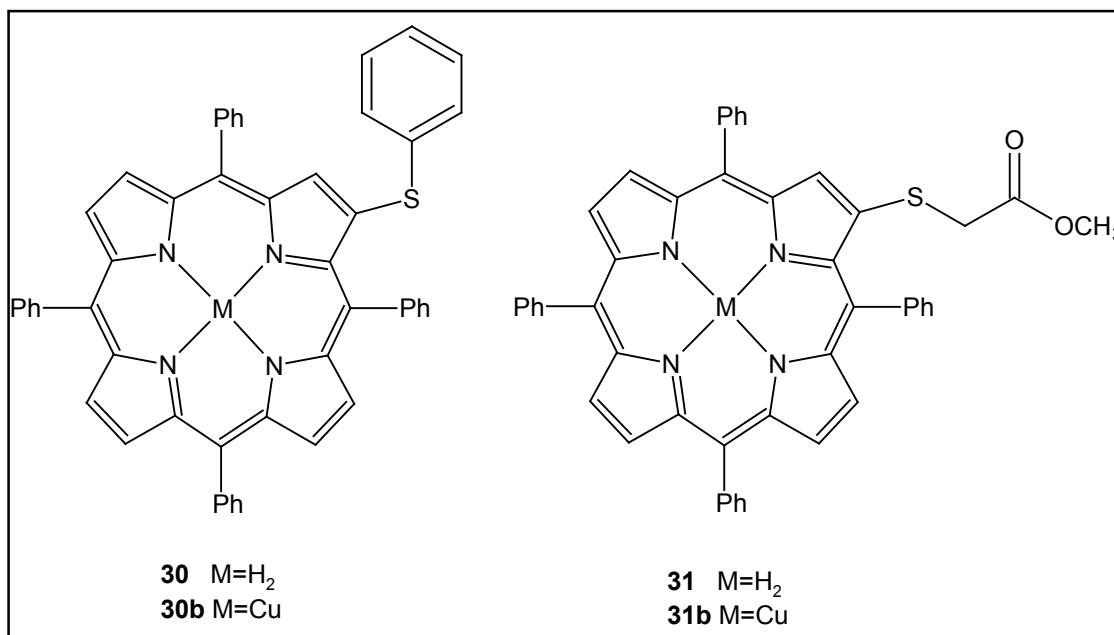
Die ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden benötigt, um die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers aus cyclovoltametrischen Messungen mit hoher Potentialvorschubgeschwindigkeit zu bestimmen. Es stellte sich heraus, dass die Standardgeschwindigkeitskonstanten von den octa- **11** zu den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** fallen. Von den nona- **12** zu den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** steigen sie wieder an, jedoch auf Werte, die zwischen den Werten der octa- **11** und nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12** liegen. Die kleinsten Standardgeschwindigkeitskonstanten wurden bei dem nonaalkylsubstituierten Porphyrin mit einem meso-Isopropylsubstituenten **12g** gemessen.

Bei den octaalkylsubstituierten Porphyrinen **11** werden die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers durch die Art der β -Substituenten entscheidend mitbestimmt. Bei dem octaalkylsubstituierten Porphyrin mit Methyl-/Ethylsubstituenten in den β -Positionen **11a** sind die Standardgeschwindigkeitskonstanten durchschnittlich 40 % höher als bei dem octaalkylsubstituierten Porphyrin mit Ethyl-/Propylsubstituenten **11b**. Dieser Geschwindigkeitsunterschied sinkt bei den nonaalkylsubstituierten Porphyrinen **12** auf durchschnittlich 15% und bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen **14** auf durchschnittlich -5%. Der Einfluss der β -Substituenten geht also mit steigendem Substitutionsgrad zurück, bis die Geschwindigkeitskonstanten der decaalkylsubstituierten Porphyrine **14** im Rahmen der Messgenauigkeit von der Art der β -Substituenten unabhängig sind.

Die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers ändern sich bei in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin und den entsprechenden Metallkomplexen unsystematisch bezogen auf den Substitutionsgrad. Auffällig ist, dass die Standardgeschwindigkeitskonstanten der diethylsubstituierten Tetraphenylporphyrine **7**, **7a**, **7b** und **7c** besonders niedrig sind.

6. Tetraphenylporphyrin mit β -Thiosubstituenten

An den in Schema 13 abgebildeten β -thiosubstituierten Tetraphenylporphyrinderivaten **30** und **31** sowie deren Kupferkomplexen **30b** und **31b** wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Die ermittelten Daten sind in den Tabellen 25 und 26 den Daten von TPP **5** und seinem Kupferkomplex **5b** gegenübergestellt.



Schema 15: β -Thiosubstituierte Tetraphenylporphyrinderivate

Die spektroskopischen Daten der freien Basen in Dichlormethan sind in Tabelle 25 gegenübergestellt. Die Soret-Bande, die Q-Banden und die Fluoreszenzbanden Q^* des Porphyrins **31** sind gegenüber TPP **5** um 5 bis 6 nm entsprechend etwa 200 cm^{-1} bathochrom verschoben. Dagegen ist die Soret-Bande des Porphyrins **30** gegenüber TPP **5** fast unverändert und nur die Q-Banden und die Fluoreszenzbanden Q^* sind um 5 bis 7 nm entsprechend 200 cm^{-1} bathochrom verschoben. Das HOMO a_{1u} (s. Abb. 8, S. 42) des Porphyrins **30** ist also im Vergleich zu TPP **5** gegenüber den LUMOs energetisch angehoben, während das HOMO a_{2u} unverändert ist. Da das HOMO a_{1u} im Bereich der β -Kohlenstoffatome im Gegensatz zum HOMO a_{2u} einen von null unterschiedlichen Koeffizienten besitzt, kann die energetische Anhebung durch Konjugation mit dem Thiophenylsubstituenten verursacht sein.

Die Stokesche Verschiebung beider Substanzen ist gegenüber TPP **5** vergrößert, und die Fluoreszenzlebenszeiten sind erheblich kürzer.

Die elektrochemischen Daten der Porphyrine **30** und **31** und ihrer Kupferkomplexe **30b** und **31b** sind in Tabelle 26 den Daten von TPP **5** und seinem Kupfer-

Tabelle 25: Absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Daten sowie Fluoreszenzlebenszeiten der β -thiosubstituierten TPP-Derivate **30** und **31** sowie TPP **5** (alle Werte in Dichlormethan gemessen)

Substanz	30	31	5
R	R1	R2	H
Soret [nm]	415,5	421,9	416,6
ϵ (Soret)	165588	164774	
Q_{Y10} [nm]	521,5	519,2	513,6
$\epsilon(Q_{Y10})$	16971	18441	
Q_{Y00} [nm]	555,0	553,5	548,3
$\epsilon(Q_{Y00})$	4538	3383	
Q_{X10} [nm]	594,7	593,3	588,7
$\epsilon(Q_{X10})$	5112	5364	
Q_{X00} [nm]	649,8	649,7	645,2
$\epsilon(Q_{X00})$	2417	2229	
$Q_{X10} - Q_{X00}$ [cm ⁻¹]	1426	1463	1487
$\epsilon(Q_{X00}) / \epsilon(Q_{X10})$	0,47	0,42	
Q_{X00}^* [nm]	657,0	655,0	648,5
Q_{X01}^* [nm]	721,0	720,0	714,0
$Q_{X00}^* - Q_{X01}^*$ [cm ⁻¹]	1351	1378	1415
Q_{X00}^* / Q_{X01}^*	2,45	2,22	2,24
$Q_{X00} - Q_{X00}^*$ [cm ⁻¹] (Stokesche Verschiebung)	169	124	79
τ in ns	4,65	4,99	8,64

komplex **5b** gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Oxidationspotentiale beider thiosubstituierter Porphyrine **30** und **31** und ihrer Kupferkomplexe **30b** und **31b** gegenüber TPP **5** bzw. seinem Kupferkomplex **5b** erniedrigt sind, sodass die thiosubstituierten Porphyrine leichter oxidierbar sind als TPP **5**. Die Erniedrigung der Oxidationspotentiale ist bei den freien Basen größer als bei den Kupferkomplexen und fällt bei den zweiten Oxidationspotentialen größer aus als bei den ersten Oxidationspotentialen.

Auch beide Reduktionspotentiale der Porphyrine **30** und **31** und ihrer Kupferkomplexe **30b** und **31b** sind gegenüber TPP **5** und seinem Kupferkomplex **5b** dem Betrage nach erniedrigt. Daraus ergibt sich, dass auch die elektrochemisch

ermittelten HOMO-LUMO Differenzen ($E_{+1}-E_{-1}$) der β -thiosubstituierten Porphyrine **30** bis **31b** kleiner sind als die HOMO-LUMO-Differenzen der unsubstituierten Porphyrine **5** und **5b**.

Es wurden außerdem die Diffusionskoeffizienten der thiosubstituierten Porphyrine **30** bis **31b** in Dichlormethan ermittelt. Der besonders niedrige Wert des Diffusionskoeffizienten kann sich bei dem Porphyrin **31** durch die polare Estergruppe ergeben. Die kleinen Diffusionskoeffizienten der Porphyrine **30b** und **31** können aber auch durch Aggregation von Porphyrinmolekülen verursacht sein, wodurch größere Porphyrineinheiten mit kleineren Diffusionskoeffizienten entstehen.

Tabelle 26: Elektrochemisch ermittelte Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie Diffusionskoeffizienten der β -thiosubstituierten TPP-Derivate **30** und **31** und TPP **5** sowie deren Kupferkomplexen **30b**, **31b** und **5b** (alle Werte in Dichlormethan gemessen, alle Potentiale in mV)

Substanz	30	30b	31	31b	5	5b
R	R ¹	R ¹	R ²	R ²	H	H
zentral	H ₂	Cu	H ₂	Cu	H ₂	Cu
E ₊₁ (PV)	500	470	510	490	540	505
E ₊₁ (CV)	503	479	525	497	529	505
E ₊₁ (Peak)	547	521	570	540	580	552
E ₊₂ (PV)	690	760	710	780	790	815
E ₊₂ (CV)	686	756	710	773	788	812
E ₊₂ (Peak)	741	800	756	815	841	861
E ₋₁ (PV)	-1665	-1780	-1700	-1785	-1710	-1825
E ₋₁ (CV)	-1670	-1775	-1687	-1790	-1716	-1830
E ₋₁ (Peak)	-1730	-1821	-1741	-1836	-1774	-1881
E ₋₂ (PV)	-1895	-2120	-1925	-2120	-2030	-2240
E ₋₂ (CV)	-1891	-2104	-1910	-2141	-2027	-2232
E ₋₂ (Peak)	-1949	-2151	-1975	-2213	-2088	-2344
E ₊₁ -E ₋₁ (PV)	2165	2250	2210	2275	2250	2330
E ₊₁ -E ₋₁ (CV)	2173	2254	2212	2287	2245	2335
D in cm ² s ⁻¹	5,6 · 10 ⁻⁶	4,0 · 10 ⁻⁶	2,7 · 10 ⁻⁶	5,9 · 10 ⁻⁶	5,3 · 10 ⁻⁶	6,0 · 10 ⁻⁶
Messfehler	0,7 · 10 ⁻⁶	0,5 · 10 ⁻⁶	0,7 · 10 ⁻⁶	0,7 · 10 ⁻⁶	0,7 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻⁶

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Porphyrine mit acht, neun und zehn Alkylsubstituenten dargestellt. Die dargestellten Porphyrine unterscheiden sich in ihrem Substitutionsgrad sowie in ihren β - und meso-Substituenten. Durch die Nachbarschaft von β - und meso-Substituenten kommt es zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten, die zu Verzerrungen der Porphyrine führen. Neben Porphyrinen mit unverzweigten Methyl-, Ethyl- und Propylsubstituenten wurden auch nonaalkylsubstituierte Porphyrine mit verzweigten Isopropyl- und Cyclohexylsubstituenten in der meso-Position dargestellt. Bei diesen Porphyrinen treten auf einer Seite des Makrozyklus erhöhte sterische Wechselwirkungen der Substituenten auf.

Die dargestellten Porphyrine unterscheiden sich erheblich in der chemischen Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum. Die Hochfeldverschiebung der NH-Protonen von Porphyrinen beruht auf ihrer Abschirmung durch den Ringstrom des Makrozyklus. Anhand verschiedener Beispiele ist bekannt, dass die NH-Protonen nichtplanarer Porphyrine gegenüber den NH-Protonen planarer Porphyrine zu tiefem Feld verschoben sind. Eine Verschiebung zu tiefem Feld kann auch durch eine Verzerrung der Porphyrine in der Ebene verursacht sein, ist dann aber in den meisten Beispielen geringer. Es gibt also einen empirischen Zusammenhang zwischen sterischen Wechselwirkungen von Substituenten, abgeschwächtem Ringstrom der Porphyrine und Tieffeldverschiebung der NH-Protonen. Daher kann die Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zu tiefem Feld als Nachweis und als Maß für die nichtplanare Verzerrung der dargestellten Porphyrine gelten.

Die Resonanzen der NH-Protonen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Porphyrine sind mit zunehmender sterischer Wechselwirkung der Substituenten zu tiefem Feld verschoben. Dabei wirkt sich eine höhere Anzahl von Substituenten besonders stark auf die Verschiebung der NH-Protonen aus. Verzweigte Alkylsubstituenten verursachen eine stärkere Tieffeldverschiebung als unverzweigte Alkylsubstituenten. Arylsubstituenten verursachen eine deutlich geringere Tieffeldverschiebung als Alkylsubstituenten, was darauf hindeutet, dass Arylsubstituenten geringere sterische Wechselwirkungen mit benachbarten Substituenten ausüben als Alkylsubstituenten.

An den alkylsubstituierten Porphyrinen sowie an Tetraphenylporphyrin mit unterschiedlicher Anzahl von Ethylsubstituenten und an einigen β -thiosubstituierten Tetraphenylporphyrinderivaten wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Gemessen wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie die Lebenszeiten der angeregten Zustände. Von besonderem Interesse im Sinne der Aufgabenstellung dieser Arbeit war, wie Spektren von Porphyrinen bei unterschiedlich starker Verzerrung der Makrozyklen verändert sind. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Porphyrinen zeigte sich, dass die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der untersuchten Porphyrine mit zunehmender sterischer Wechselwirkung der Substituenten bathochrom verschoben sind. Die all-

gemein empirisch festgestellte Rotverschiebung der Spektren nichtplanarer Porphyrine wird also bestätigt.

Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Rotverschiebung der Spektren und der nichtplanaren Verzerrung von Porphyrinen wird jedoch von neueren theoretischen Berechnungen in Frage gestellt. Danach werden Rotverschiebung der Spektren und nichtplanare Verzerrung unabhängig voneinander durch sterische Wechselwirkungen von Substituenten hervorgerufen. Ursache für die Rotverschiebung der Spektren ist demnach eine Verzerrung der Porphyrine in der Porphyrinebene, die ebenfalls durch sterische Wechselwirkungen von Substituenten hervorgerufen wird. Eine solche Verzerrung in der Porphyrinebene ist auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Porphyrinen zu erwarten. Die Frage, welchen Anteil die nichtplanare Verzerrung und die Verzerrung in der Ebene als Ursache der Rotverschiebung der Porphyrinspektren haben, ist wohl nur theoretisch zu beantworten, da bei Porphyrinen mit sterischen Wechselwirkungen von Substituenten beide Verzerrungen auftreten.

Aus der weiteren Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren ergaben sich weitere Erkenntnisse über die untersuchten Porphyrine.

- Aus der Aufspaltung der Q-Banden der Absorption bzw. der Q^* -Banden der Fluoreszenz ergibt sich der Abstand der angeregten Schwingungszustände von den Schwingungsgrundzuständen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Porphyrinen wurde festgestellt, dass die Aufspaltung der Banden mit zunehmender Anzahl und zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten abnimmt. Die angeregten Schwingungszustände und die Schwingungsgrundzustände liegen also bei zunehmender Verzerrung der Porphyrine näher beieinander.
- Aus den relativen Intensitäten von Absorptions- und von Fluoreszenzbanden der alkylsubstituierten Porphyrine ergeben sich die Verhältnisse der Wahrscheinlichkeiten für den Übergang in den Schwingungsgrundzustand bzw. in den angeregten Schwingungszustand bei Absorption und Fluoreszenz. Daraus lässt sich auf die Ähnlichkeit der bevorzugten Konformationen des elektronisch angeregten Zustandes und des elektronischen Grundzustandes schließen. Aus den Spektren ergab sich, dass die untersuchten Porphyrine bei zunehmendem Substitutionsgrad eher in den angeregten Schwingungszustand übergehen. Bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten steigt dagegen die Wahrscheinlichkeit eines Überganges in den Schwingungsgrundzustand. Steigende sterische Wechselwirkungen an einer Stelle des Porphyrins führen also zu einer Annäherung der bevorzugten Konformationen des elektronisch angeregten Zustandes und des elektronischen Grundzustandes der Porphyrine.
- Die Stokessche Verschiebung, der Abstand zwischen der energiereichsten Fluoreszenzbande und der energieärmsten Absorptionsbande, steigt mit zunehmender Anzahl und zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten und daher mit zunehmender Verzerrung der Porphyrine an.

Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit die Lebenszeiten der angeregten Zustände der spektroskopisch untersuchten Porphyrine bestimmt. In der Gruppe der alkylsubstituierten Porphyrine sinkt die Lebenszeit des angeregten Zustandes von octa- zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen und liegt bei den decaalkylsubstituierten Porphyrinen dazwischen. Bei in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin sinkt dagegen die Lebenszeit mit steigendem Substitutionsgrad kontinuierlich. Besonders kurze Lebenszeiten treten bei den angeregten Zuständen der nonaalkylsubstituierten Porphyrine mit einem verzweigten meso-Isopropyl- oder meso-Cyclohexylsubstituenten sowie bei hexa- und octaethylsubstituiertem Tetraphenylporphyrin auf. Bei den Porphyrinen mit besonders kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände tritt außerdem eine besonders geringe Fluoreszenzintensität auf. Offensichtlich wird die Lebenszeit des angeregten Zustandes durch die höchste Verzerrung an einer Stelle des Porphyrins durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand begrenzt. In Frage kommt der Übergang in einen Triplettzustand (intersystem crossing, ISC) oder eine chemische Reaktion, wie z. B. ein Elektronentransfer.

Elektrochemische Untersuchungen wurden an den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Porphyrinen durchgeführt. Außerdem wurden in unterschiedlichem Grade β -ethylsubstituierte Tetraphenylporphyrine als freie Basen sowie als Nickel-, Kupfer- und Zinkkomplexe sowie einige β -thiosubstituierte Tetraphenylporphyrine als freie Basen und als Kupferkomplexe elektrochemisch untersucht. Die Oxidations- und Reduktionspotentiale wurden durch Cyclovoltammetrie und durch "sampled current" Pulsvoltammetrie bestimmt. Beide Verfahren ergaben gut übereinstimmende Werte. Aus der Differenz von erstem Oxidations- und erstem Reduktionspotential wurde die elektrochemisch ermittelte HOMO-LUMO-Differenz berechnet. Durch Chronoamperometrie wurden die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Porphyrine in Dichlormethan bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten wurden benötigt, um die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers durch Cyclovoltammetrie mit hoher Potentialvorschubgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Messungen mit hoher Vorschubgeschwindigkeit wurden mit Mikroelektroden durchgeführt.

In der Literatur wird häufig berichtet, dass Porphyrine mit zunehmender Nichtplanarität leichter oxidierbar und schwerer reduzierbar sind. Die ersten Oxidationspotentiale der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Porphyrine fallen im Allgemeinen mit steigender sterischer Wechselwirkung der Substituenten. Sie sind also mit zunehmender Verzerrung leichter oxidierbar. Die ersten Reduktionspotentiale der untersuchten Porphyrine steigen im Allgemeinen dem Betrage nach mit zunehmender sterischer Wechselwirkung der Substituenten geringfügig an. Eine Ausnahme bildet das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem sterisch besonders anspruchsvollen meso-Isopropylsubstituenten, dessen erstes Reduktionspotential dem Betrage nach besonders niedrig ist. Die Aussage, dass Porphyrine bei zunehmender nichtplanarer Verzerrung schwerer reduzierbar sind, konnte daher im Rahmen dieser Arbeit nicht allgemein bestätigt werden.

Die zweiten Oxidationspotentiale der untersuchten Porphyrine sinken mit steigender Wechselwirkung der Substituenten. Die zweiten Reduktionspotentiale der

freien Basen sinken dem Betrage nach ebenfalls mit steigender Wechselwirkung der Substituenten. Die untersuchten Porphyrine sind also als freie Basen bei zunehmender Verzerrung in der zweiten Stufe leichter oxidierbar und leichter reduzierbar. Anders verhalten sich nur die zweiten Reduktionspotentiale der Metallkomplexe, die sich mit steigendem Substitutionsgrad uneinheitlich verhalten oder sogar dem Betrage nach steigen.

Bedingt durch die stark sinkenden ersten Oxidationspotentiale sinken auch die elektrochemisch bestimmten HOMO-LUMO-Differenzen (Abstand des ersten Oxidationspotentials vom ersten Reduktionspotential) der untersuchten Porphyrine mit zunehmender Verzerrung der Porphyrine.

Durch chronoamperometrische Messungen wurden nach der Cottrell-Gleichung die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Porphyrine und von Ferrocen in Dichlormethan bestimmt. Im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan ist zu erwarten, dass die Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Polarität der Porphyrine sinken und mit zunehmender Länge der unpolaren Alkylgruppen steigen. Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Metallkomplexe sind vom Substitutionsgrad der Porphyrine weitgehend unabhängig. Die Diffusionskoeffizienten der freien Basen sinken dagegen mit zunehmender Wechselwirkung der Substituenten und steigen wie erwartet mit zunehmender Länge der unpolaren Alkylsubstituenten an. Die Diffusionskoeffizienten deuten daher darauf hin, dass die freien Basen mit zunehmender Wechselwirkung der Substituenten nicht nur stärker verzerrt, sondern auch polarer sind.

Die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers aller Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten Porphyrine wurden durch Cyclovoltammetrie bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten mit Mikroelektroden bestimmt. In der Gruppe der alkylsubstituierten Porphyrine fallen die gemessenen Standardgeschwindigkeitskonstanten mit steigendem Substitutionsgrad von octa- zu nonaalkylsubstituierten Porphyrinen und steigen bei decaalkylsubstituierten Porphyrinen wieder an. Dieses Verhalten wurde auch bei den Lebenszeiten der angeregten Zustände beobachtet. Das nonaalkylsubstituierte Porphyrin mit einem meso-Isopropylsubstituenten, bei dem die Lebenszeit des angeregten Zustandes besonders kurz ist, zeigt jedoch ähnliche Standardgeschwindigkeitskonstanten wie die anderen nonaalkylsubstituierten Porphyrine, und die freien Basen aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins weisen mit steigendem Substitutionsgrad schwankende, aber etwa gleich große Standardgeschwindigkeitskonstanten auf. Die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers zeigen also bei diesen Porphyrinen ein anderes Verhalten als die Lebenszeiten der angeregten Zustände.

Die Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers schwanken bei den Metallkomplexen und den freien Basen aus der Reihe des ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrins bei steigendem Substitutionsgrad. Auffällig ist, dass jeweils die kleinsten Werte der Standardgeschwindigkeitskonstanten bei den diethylsubstituierten Porphyrinen auftreten.

8. Experimenteller Teil

8.1. Abkürzungen

COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
cTETPP	cis-Tetraethyltetraphenylporphyrin
DEPT	Distortionless Enhanced by Polarization Transfer
DETPP	Diethyltetraphenylporphyrin
DMF	Dimethylformamid
Et	Ethyl
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
HETPP	Hexaethyltetraphenylporphyrin
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Internal Conversion
iPr	Isopropyl
ISC	Intersystem Crossing
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Spectroscopy
OEP	Octaethylporphyrin
OETPP	Octaethyltetraphenylporphyrin
Pr	Propyl
PV	Pulsvoltammetrie (hier verwendet: "sampled current pulse voltammetry")
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	Erster angeregter Singulettzustand
tBu	Tertiärbutyl
SPC	Single Photon Counting
T ₁	Erster angeregten Triplettzustand
TETPP	Tetraethyltetraphenylporphyrin
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Tetraphenylporphyrin
tTETPP	trans-Tetraethyltetraphenylporphyrin

8.2. Symbole

8.2.1. Lateinische Symbole

a	$= n \cdot F \cdot v / (R \cdot T)$
A	Elektrodenfläche
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_{ox}	Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies
D_{red}	Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies
E	Energie angeregter Zustände oder Potential (in der Elektrochemie)
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{+1}	Erstes Oxidationspotential
E_{+2}	Zweites Oxidationspotential
E_{-1}	Erstes Reduktionspotential
E_{-2}	Zweites Reduktionspotential
E_p	Peakpotential
$E_{p/2}$	Potential bei halber Peakhöhe
E_p^a	Anodisches Peakpotential
E_p^c	Kathodisches Peakpotential
i	Strom
i_p	Peakstrom
k_s	Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronen- transfers
n	Anzahl übertragener Elektronen
S_0	Singulett-Grundzustand
S_1	Erster angeregter Singulettzustand
t	Zeit, Chronoamperometrie: Zeit seit Potentialsprung
T_1	Erster angeregter Triplettzustand
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit

8.2.2. Griechische Symbole

α	Ladungsübergangskoeffizient
γ	$(D_{\text{ox}}/D_{\text{red}})^{1/2}$
δ	Chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
ε	Absorptionskoeffizient
τ	Spektroskopie: Lebenszeit des angeregten Zustandes Pulsvoltammetrie: Ausgewertete Zeit
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahl in cm^{-1}
Ψ	Dimensionslose Funktion im Zusammenhang mit dem Elektronen-transfer

8.3. Geräte

NMR-Spektroskopie:	90 MHz: Varian EM 90 200 Mhz: Varian XL 200 500 MHz: Bruker DRX
--------------------	---

Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) sind auf den internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bezogen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt. Die Multiplizitäten der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch DEPT-Spektroskopie bestimmt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren (COSY, HMQC, HMBC und NOESY).

Infrarotspektroskopie:	Shimadzu IR-435
------------------------	-----------------

UV/vis-Spektroskopie:	Kontron Uvikon 860 Kontron Uvikon 922
-----------------------	--

Massenspektroskopie:	VG-Analytical VG70: 250E Leybold LAMMA 500 Laser Micro Probe Mass Analyse Fransen Bruker Analytik Reflex II
----------------------	--

Schmelzpunktbestimmung:	Büchi 510
-------------------------	-----------

Fluoreszenzspektroskopie: Spex Fluoromax 1

SPC-Spektroskopie: PTI (Photon Technology International)
TCSPC-1000
mit IBH Coaxial Flashlamp System 5000

Die Blitzlampe war mit Stickstoff (5.0) mit einem Druck von 1,2 bar gefüllt. Der Elektrodenabstand betrug 0,4 mm. Die Blitzlampe wurde bei einer Spannung von 7 kV mit einer Blitzfrequenz von 19,8 kHz betrieben.

Potentiostaten: 1. Tacussel Potentiostat-Galvanostat PJT 24-1
mit Interface IMT 1

2. Bank Potentioscan Wenking POS 73, Datenaufnahme über AD-Wandlerkarte CIO-DAS 16/330i (Computer Boards Inc.)

Arbeitselektroden 1. Glascarbon, flach, 3mm Durchmesser
2. Pt-Mikroelektrode 10 µm von Radiometer
3. Pt-Stabelektrode, 0,5 x 4 mm

Gegenelektrode Pt-Stabelektrode, 1,0 x 6 mm

Referenzelektrode Ag/AgCl von Radiometer

Der Potentiostat Tacussel wurde in Verbindung mit dem Interface IMT 1 und mitgelieferter Software zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen mit Makroelektroden und bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 V/s benutzt.

Der Potentiostat Tacussel wurde in Verbindung mit dem Interface IMT1 und selbsterstellter Software zu chronoamperometrischen Messungen von Redoxpotentialen und Diffusionskoeffizienten mit Makroelektroden eingesetzt.

Der Potentiostat Bank wurde zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen mit Mikroelektroden bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 V/s eingesetzt. Das Starten der Messungen und die Aufnahme der Messwerte wurde mit der AD-Wandlerkarte in Verbindung mit einer selbsterstellten Software durchgeführt.

Leitsalz: Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Fluka)

Lösungsmittel, Elektrochemie: Dichlormethan Uvasol (Merck), getrocknet über Aluminiumoxid (neutral, Merck, Säule 1,5x5 cm), gespült mit Argon 4.8

Säulenchromatographie:	Glassäulen 2x30cm, 3x30 cm und 5x60 cm Kieselgel 60 (Merck), mesh size 63-200 μm
Programmiersprachen:	Turbo C 2.0 (Chronoamperometrie, Puls- voltammetrie) Turbo C++ 3.0 (schnelle Cyclovoltammetrie)

8.4. Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Messungen wurden in Dichlormethan Uvasol durchgeführt, das direkt vor den Messungen mit Aluminiumoxid getrocknet und mit Argon gespült wurde. Die Messungen wurden unter Argon durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat mit einer Konzentration von 0,1 mol/l verwendet. Die Messungen erfolgten mit einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Als Arbeitselektrode diente für die Messungen der Diffusionskoeffizienten eine flache Scheibenelektrode aus Glas-carbon (glassy carbon) mit einem Durchmesser von 3 mm und für die Messungen der Potentiale zusätzlich eine Platin-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 10 μm von Radiometer und eine Platin-Stabelektrode mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 4 mm. Für die kinetischen Messungen wurde eine Platin-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 10 μm von Radiometer verwendet. Als Gegenelektrode diente in allen Fällen eine Platin-Stabelektrode von 1 mm Durchmesser und einer Länge von 6 mm. Es wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. Die Messungen erfolgten in einem geschlossenen Metallschrank als Faradayschem Käfig.

Die Potentiale wurden durch Cyclovoltammetrie und durch "sampled current" Pulsvoltammetrie ermittelt. Die cyclovoltammetrischen Messungen zur Ermittlung der Potentiale wurden mit einem Potentiostaten Tacussel Potentiostat-Galvanostat PJT 24-1 in Verbindung mit einem Interface IMT1 und einer zugehörigen Software von Tacussel durchgeführt und ausgewertet. Der Potentiostat wurde bei den Messungen durch einen PC gesteuert, der auch die Daten aufgenommen hat. Die Potentiale wurden gegen Ferrocen/Ferrocenium angegeben. Zu diesem Zweck wurde vor und nach den Messungen der Porphyrinpotentiale als Standard das Potential von Ferrocen gemessen. Wenn die Abweichung der Messungen des Potentials von Ferrocen hinreichend klein ($<5\text{mV}$) war, wurden die Porphyrinpotentiale gegen Ferrocen/Ferrocenium angegeben.

Die pulsvoltammetrischen Messungen erfolgten mit einem Potentiostaten Tacussel PJT 24-1 in Verbindung mit dem Interface IMT1 und einem in Turbo C 2.0 selbstgestellten Programm, das den Potentiostaten steuerte und die Übertragung

der Messdaten durchführte. Mit Hilfe des selbsterstellten Programms erfolgen auch die Auswertungen der Messungen auf einem PC.

Die Diffusionskoeffizienten wurden mit dem Verfahren der Chronoamperometrie gemessen und nach der Cottrell-Gleichung ermittelt. Es wurde der Potentiostat Tacussel PJT 24-1 in Verbindung mit dem Interface IMT1 eingesetzt. Der Potentiostat wurde durch ein in Turbo C 2.0 selbsterstelltes Programm, das auf einem PC lief, gesteuert. Als Arbeitselektrode wurde eine flache Elektrode aus Glascarbon (glassy carbon) mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet, die vor den Messungen jeweils auf einem Mikrofasertuch mit wenig Ceroxid poliert wurde. Zur Ermittlung der aktiven Elektrodenfläche wurden Messungen mit Ferrocen durchgeführt und der bekannte Diffusionskoeffizient von Ferrocen in die Cottrell-Gleichung eingesetzt. Die ermittelte Elektrodenfläche erwies sich als konstant. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit einem in Turbo C 2.0 selbsterstellten Programm.

Die Messung der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers erfolgte mit einem Potentiostaten Bank Potentioscan Wenking POS 73. Der Start der Messungen und die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einer AD-Wandlerkarte CIO-DAS 16/330i von Computer Boards Inc., die in einen PC 486 mit 40 MHz eingebaut war. Der Start des Potentiostaten sowie die Aufnahme der Messwerte wurden durch ein in Turbo C++ 3.0 selbsterstelltes Programm gesteuert, mit dem auch die Auswertung der Messungen erfolgte. Die Messungen der Kinetik des heterogenen Elektronenübergangs erfolgten mit einer Platin-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 10 μm von Radiometer. Der Strom wurde mit einem selbstgebauten Verstärker 1000fach verstärkt. Die Werte wurden durch cyclovoltammetrische Messungen nach dem Verfahren von Kochi und Klingler ermittelt.

8.5. Synthesen

8.5.1. Darstellung der Pyrrole

Darstellung der 1,3-Dicarbonylverbindungen **22**

In einem 4 l Dreihalskolben wurden unter Stickstoff 70 g einer 60 %igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 1,75 mol Natriumhydrid) in 1,25 l Pentan suspendiert. Innerhalb von etwa 1 Stunde wurden 1,70 mol des entsprechenden Dialkylketons **20** und 135 ml (124 g bzw. 1,70 mol) Ethylformiat **21** zugetropft. Die exotherme Reaktion wurde unter Rückfluß durchgeführt und lief unter Wasserstoffentwicklung ab, wobei das Natriumsalz der entsprechenden Dicarbonylverbindung **22** ausfiel. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ca. 19 Stunden bei Raumtemperatur stehen lassen. Das Pentan wurde dekantiert und das Natriumsalz der Dicarbonylverbindung **22** durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, wobei es sich unter Bildung der Dicarbonylverbindung **22** auflöste. Die Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert und mit Wasser auf 600 ml aufgefüllt. Anschließend wurde einmal mit 200 ml und dreimal mit 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, und das Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Synthesestufe eingesetzt.

2-Methyl-3-oxopentanal **22a**

Es wurden 159,1 g (1,394 mol) **22a** erhalten. Die Ausbeute betrug 88% d. Th.
 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta=1,2$ ppm (t, $J=7,5$ Hz, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta=1,8$ ppm (s, 3H, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$), $\delta=2,5$ ppm (q, $J=7,5$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta=3,7$ ppm (m, $J=7,5$ Hz, 1H, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$), $\delta=7,9$ ppm (d, $J=7$ Hz, 1H, $-\text{CHO}$)

2-Ethyl-3-oxohexanal **22b**:

Es wurden 203,1 g (1,428 mol) **22b** erhalten. Die Ausbeute betrug 84% d. Th.
 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta=1,0$ ppm (t, $J=7$ Hz, 3H, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta=1,1$ ppm (t, $J=7,5$ Hz, 3H, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CO}-$), $\delta=1,6$ ppm (m, $J=7$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta=2,15$ ppm (m, $J=7,5$ Hz, 2H, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CO}-$), $\delta=2,4$ ppm (t, $J=7,5$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta=3,7$ ppm (q, $J=7,5$ Hz, 1H, $\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CO}-$), $\delta=7,9$ ppm (d, $J=7$ Hz, 1H, $-\text{CHO}$)

2-(1-Methylethyl)-5-methyl-3-oxohexanal **22c**:

Es wurden 246,0 g (1,445 mol) **22c** erhalten. Die Ausbeute betrug 85% d. Th.

¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ=0,9 ppm (d, J=7 Hz, 6H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=1,1 ppm (d, J=7,5 Hz, 6H, CHO-CH(CH(CH₃)₂)-CO-), δ=1,6 ppm (m, J=7 Hz, 1H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=2,15 ppm (m, J=7,5 Hz, 1H, CHO-CH(CH(CH₃)₂)-CO-), δ=2,6 ppm (d, J=7,5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=4,15 ppm (t, J=7 Hz, 1H, CHO-CH(CH(CH₃)₂)-CO-), δ=8,1 ppm (d, J=7 Hz, 1H, -CHO)

Darstellung der N-(2-Alkyl-2-oxo-1-alkenyl)glycinethylester **24**

1,0 mol der entsprechenden 1,3-Dicarbonylverbindung **24** und 139,5 g (1,0 mol) Glycinethylesterhydrochlorid **23** wurden in 700 ml Ethanol gelöst. Es wurden 139 ml (entsprechend 101 g bzw. 1,0 mol) Triethylamin in 450 ml Ethanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 42 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Der Rückstand wurde mit 400 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 500 ml verdünnter wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Calciumchlorid getrocknet, und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Synthese eingesetzt.

N-(2-Methyl-3-oxo-1-pentenyl)glycinethylester **24a**:

Es wurden 163,4 g (820 mmol) Isomerengemisch E/Z-**24a** erhalten. Die Ausbeute betrug 82% d. Th.

¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ=1,1 ppm (t, J=7,5 Hz, 3H, -CO-CH₂-CH₃), δ=1,3 ppm (t, J=7 Hz, 3H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=1,68 ppm (s, 3H, -CH=C(CH₃)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=1,72 ppm (s, 3H, -CH=C(CH₃)-CO- (E-Konfiguration)), δ=2,5 ppm (q, J=7,5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₃), δ=3,9 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (Z-Konfiguration)), δ=4,0 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (E-Konfiguration)), δ=4,25 ppm (q, J=7 Hz, 2H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=4,75 ppm (breit, 1H, -NH- (E-Konfiguration)), δ=6,5 ppm (d, J=12 Hz, 1H, -CH=C(CH₃)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=7,2 ppm (d, J=13 Hz, 1H, -CH=C(CH₃)-CO- (E-Konfiguration)), δ=9,7 ppm (breit, 1H, -NH- (Z-Konfiguration))

N-(2-Ethyl-3-oxo-1-hexenyl)glycinethylester **24b**:

Es wurden 186,4 g (820 mmol) Isomerengemisch E/Z-**24b** erhalten. Die Ausbeute betrug 82% d. Th.

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃), COSY(500 MHz, CDCl₃): δ=0,92 ppm (t, J=7,5 Hz, 3H, -CO-CH₂-CH₂-CH₃), δ=1,04 ppm (t, J=7,5 Hz, 3H, -CH=C(CH₂-CH₃)-CO-), δ=1,25 ppm (t, J=7,2 Hz, 3H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=1,61 ppm (sextett, J=7,5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₃), δ=2,18 ppm (t, J=7,5 Hz, 2H, -CH=C(CH₂-CH₃)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=2,21 ppm (t, J=7,5 Hz, 2H, -CH=C(CH₂-CH₃)-CO- (E-Konfiguration)), δ=2,38 ppm (t, J=7,5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₃), δ=3,85 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (Z-Konfiguration)), δ=3,95 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (E-Konfiguration)), δ=4,2 ppm (q, J=7,2 Hz, 2H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=4,55 ppm (breit, 1H, -NH- (E-Konfiguration)), δ=6,45 ppm (d, J=12 Hz, 1H, -CH=C(CH₂-CH₃)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=7,05 ppm (d, J=13 Hz, 1H, -CH=C(CH₂-CH₃)-CO- (E-Konfiguration)), δ=9,85 ppm (breit, 1H, -NH- (Z-Konfiguration))

N-(2-(1-Methylethyl)-5-methyl-3-oxo-1-hexenyl)glycinethylester **24c**:

Es wurden 204,3 g (800 mmol) Isomerengemisch E/Z-**24c** erhalten. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ=0,95 ppm (d, J=6,5 Hz, 6H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=1,1 ppm (d, J=7 Hz, 6H, -CH=C(CH(CH₃)₂)-CO-), δ=1,25 ppm (t, J=7 Hz, 3H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=2,2 ppm (m, J=6,5 Hz, 1H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=2,3 ppm (d, J=6,5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH(CH₃)₂), δ=2,76 ppm (septett, J=7 Hz, 1H, -CH=C(CH(CH₃)₂)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=2,79 ppm (septett, J=7 Hz, 1H, -CH=C(CH(CH₃)₂)-CO- (E-Konfiguration)), δ=3,9 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (Z-Konfiguration)), δ=4,0 ppm (d, J=6 Hz, 2H, -NH-CH₂-COOEt (E-Konfiguration)), δ=4,2 ppm (q, J=7 Hz, 2H, -CO-O-CH₂-CH₃), δ=4,65 ppm (breit, 1H, -NH- (E-Konfiguration)), δ=6,5 ppm (d, J=12 Hz, 1H, -CH=C(CH(CH₃)₂)-CO- (Z-Konfiguration)), δ=6,95 ppm (d, J=13 Hz, 1H, -CH=C(CH(CH₃)₂)-CO- (E-Konfiguration)), δ=10,15 ppm (breit, 1H, -NH- (Z-Konfiguration))

Darstellung der 3,4-Dialkyl-2-pyrrolcarbonsäureethylester 17

40 g (1,8 mol) Natrium wurden in 500 ml Ethanol aufgelöst und am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß wurden 1,0 mol des entsprechenden N-(2-Alkyl-2-oxo-1-alkenyl)glycinethylesters **24** in 400 ml Ethanol innerhalb von 2,5 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 Stunden am Rück-

fluß sieden lassen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 800 ml Wasser und 500 ml gesättigte Kochsalzlösung zugegeben. Die wässrige Lösung wurde einmal mit 600 ml und zweimal mit 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Kaliumhydroxid getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde aus Diethylether/Hexan umkristallisiert. Sehr saubere Fraktionen wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan erhalten.

3-Ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarbonsäureethylester **17a**:

Es wurden 67,5 g (370 mmol) **17a** erhalten. Die Ausbeute betrug 37% d. Th. FP=73-74°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ=270,7 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3323(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3049(w) CH-Valenz (R₂C=CR-H), 2926(s) 2866(m) CH-Valenz (gesättigt), 1662(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1624(m) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1460(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1408(s), 1388(s) CH₃: symmetrische Deformation, 1347(m), 1263(s) 1151(s) C=O-Valenz (Ester), 1205(m), 1102(m), 1022(m), 952(m), 812(w) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 775(m), 720(m) CH₂ rocking, ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ=1,10 ppm (t, 7,5 Hz, 3H, Pyrr-CH₂-CH₃), δ=1,33 ppm (t, 7,2 Hz, 3H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ=2,03 ppm (s, 3H, Pyrr-CH₃), δ=2,76 ppm (q, 7,5 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH₃), δ=4,31 ppm (q, 7,2 Hz, 2H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ=6,63 ppm (d, 2,4 Hz, 1H, -NH-CH-), δ=8,75 ppm (breit, 1H, NH)

4-Ethyl-3-propyl-2-pyrrolcarbonsäureethylester **17b**:

Es wurden 69,5 g (330 mmol) **17b** erhalten. Die Ausbeute betrug 33% d. Th.. UV/vis (CH₂Cl₂): λ=271,1 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3309(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3010(w) CH-Valenz (R₂C=CR-H), 2923(s) 2859(m) CH-Valenz (gesättigt), 1667(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1625(m) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1459(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1407(s), 1385(s) CH₃: symmetrische Deformation, 1347(m), 1268(s) 1134(s) C=O-Valenz (Ester), 1208(m), 1108(m), 1015(m), 937(m), 801(w) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 769(m), 726(m) CH₂ rocking, ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ=0,93 ppm (t, 7,5 Hz, 3H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), δ=1,17 ppm (t, 7,8 Hz, 3H, Pyrr-CH₂-CH₃), δ=1,33 ppm (t, 7,2 Hz, 3H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ=1,53 ppm (tq, 7,5 Hz, 6,9 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), δ=2,44 ppm (q, 7,5 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH₃), δ=2,72 ppm (t, 6,8 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), δ=4,31 ppm (q, 7,2 Hz, 2H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ=6,67 ppm (d, 3,0 Hz, 1H, -NH-CH-), δ=8,83 ppm (breit, 1H, NH)

3-(2-Methylpropyl)-4-(1-methylethyl)-2-pyrrolcarbonsäureethylester **17c**:

Es wurden 73,3 g (310 mmol) **17c** erhalten. Die Ausbeute betrug 31% d. Th. UV/vis (CH₂Cl₂): λ =271,5 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3290(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3010(w) CH-Valenz (R₂C=CR-H), 2925(s) 2857(m) CH-Valenz (gesättigt), 1670(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1620(m) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1460(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1412(s), 1384(s) CH₃: symmetrische Deformation, 1346(m), 1270(s) 1133(s) C=O-Valenz (Ester), 1017(m), 801(w) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 776(m), 758(m), 734(m) CH₂ rocking, ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): δ =0,91 ppm (d, 6,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), δ =1,17 ppm (d, 7 Hz, 6H, Pyrr-CH(CH₃)₂), δ =1,33 ppm (t, 7 Hz, 3H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ =1,82 ppm (m, 6,8 Hz, 1H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), δ =2,63 ppm (d, 7 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), δ =2,85 ppm (m, 7 Hz, 1H, Pyrr-CH(CH₃)₂), δ =4,30 ppm (q, 7,1 Hz, 2H, -CO₂-CH₂-CH₃), δ =6,69 ppm (d, 3 Hz, 1H, -NH-CH-), δ =8,88 ppm (breit, 1H, NH)

8.5.2. Darstellung der Dipyrromethane

Darstellung der ethoxycarbonylgeschützten Dipyrromethane **19**

Methode A: 1,81 g (10 mmol) 3-Ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarbonsäureethylester **17a** wurden in 35 ml acetaldehydfreiem Ethanol gelöst. Es wurden 10 ml Wasser und 5 mmol des entsprechenden Aldehyds **18** zugegeben. Nach Zugabe von 1,5 ml konz. Schwefelsäure wurde 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Dipyrromethan als weißer Niederschlag ausfiel. Da die Ausfällung nicht vollständig war und um den Gehalt an nicht umgesetztem Pyrrol zu bestimmen, wurde der Niederschlag nicht abfiltriert. Es wurden 100 ml Wasser zugegeben und dreimal mit insgesamt 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumhydrogensulfat neutralisiert, zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und über Aktivkohle entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden das Dipyrromethan und das nicht umgesetzte Pyrrol durch Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan getrennt.

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrol)propan **19b**:

Es wurden 1,41 g (3,5 mmol) **19b** erhalten. Die Ausbeute betrug 35% d. Th. Die physikalischen Daten entsprechen denen unter Methode B.

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrol)butan **19c**:

Es wurden 1,42 g (3,4 mmol) **19c** erhalten. Die Ausbeute betrug 34% d. Th. Die physikalischen Daten entsprechen denen unter Methode B.

Bis-(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrol)methylcyclohexan **19e**:

Es wurden 1,64 g (3,6 mmol) **19e** erhalten. Die Ausbeute betrug 36% d. Th.

Die physikalischen Daten entsprechen denen unter Methode B.

Methode B: In einem Dreihalskolben wurden 150 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurden 5,0 mmol des entsprechenden Aldehyds **18** zugegeben. Formaldehyd und Acetaldehyd wurden als Dimethylacetale **25** eingesetzt. Unter trockenem Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch im Aceton/Trockeneisbad auf -78°C gekühlt. Unter Rühren wurden 615 μl (710 mg, 5,0 mmol) Bortrifluoridetherat zugegeben. Nach 45 Minuten wurden 10,0 mmol des entsprechenden Pyrrols **17** in 10 ml Dichlormethan zugegeben. Es wurde noch 3 Stunden unter Trockeneiskühlung gerührt. Anschließend wurde der Ansatz langsam unter Rühren aufgetaut und noch 17 Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und über Kieselgel getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Das Produkt blieb als hellgelber Feststoff zurück. Es wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Synthesestufe eingesetzt. Besonders reine Fraktionen wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhalten.

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrol)ethan **19a**:

Es wurden 3,73 g (9,6 mmol) **19a** erhalten. Die Ausbeute betrug 96% d. Th.

FP= 119°C , UV/vis: λ (nm) = 271, 289 (CH_2Cl_2), λ (nm) = 271, 288 (CH_3CN), λ

(nm) = 275, 292 (CH_3OH), λ (nm) = 276, 296 (CH_2COOH), λ (nm) = 275, 285

(Pentan), MS (FAB): m/z (%) = 388 (M^+ , 24), 343 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 16), 208

($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_2$, 52), 163 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, 100), 134 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}$, 24), IR(cm^{-1} , KBr):

3351(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3293(s), 2957(s) 2919(s) 2861(m) CH-Valenz (ge-

sättigt), 1701(s), 1683(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1648(s) C=C-Valenz (C=C-

C=O), 1570(w) NH-Deformation (R_2NH), 1432(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3),

1375(w) CH_3 : symmetrische Deformation, 1265(s) 1141(m) C=O-Valenz (Ester),

1248(s), 1088(m), 1012(m), 959(m), 772(m), $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,10

ppm (t, 7,6 Hz, 6H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,30 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$),

1,62 ppm (d, 7,3 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH(Pyr)}_2$), 1,83 ppm (s, 6H, Pyr-CH_3), 2,72 ppm

(q, 7,2 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,27 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,31

ppm (q, 7,3 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH(Pyr)}_2$), 8,97 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (50

MHz, CDCl_3): 8,55 ppm (q, Pyr-CH_3), 14,45 ppm (q, $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,08

ppm (q, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 18,49 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 18,65 ppm (q, $\text{CH}_3\text{-CH(Pyr)}_2$),

28,93 ppm (d, $\text{CH}_3\text{-CH(Pyr)}_2$), 59,82 ppm (t, $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$),

115,86 ppm (s, Pyr-C-4), 116,71 ppm (s, Pyr-C-2), 134,19 ppm (s, Pyr-C-3),

134,48 ppm (s, Pyr-C-5), 161,83 ppm (s, C=O)

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (388,51 g/mol)

Ber.: 68,01% C, 8,30% H, 7,21% N

Gef.: 67,96% C, 8,26% H, 7,17% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)propan **19b**:

Es wurden 3,74 g (9,3 mmol) **19b** erhalten. Die Ausbeute betrug 93% d. Th.
 FP=151°C, UV/vis: λ (nm) = 274, 289 (CH₂Cl₂), λ (nm) = 270, 289 (CH₃CN), λ (nm) = 274, 293 (CH₃OH), λ (nm) = 276, 296 (CH₂COOH), λ (nm) = 275, 287 (Pentan), MS (FAB): m/z (%) = 402 (M⁺, 11), 373 (M⁺-C₂H₅, 37), 357 (M⁺-C₂H₅O, 19), 328 (M⁺ - 2 x C₂H₅O, 32), 222 (C₁₃H₂₀NO₂, 52), 177 (C₉H₁₁NO, 100), IR(cm⁻¹, KBr): 3335(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2957(s) 2919(s) 2863(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s), 1684(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1642(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1578(w) NH-Deformation (R₂NH), 1436(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1365(w) CH₃: symmetrische Deformation, 1268(s) 1148(m) C=O-Valenz (Ester), 1245(s), 1085(m), 1010(m), 955(m), 768(m), 720(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,89 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,10 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,25 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,97 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,11 ppm (dq, 7,6 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 2,73 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 4,07 ppm (t, 8,1 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 4,24 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 9,51 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 8,68 ppm (q, Pyrr-CH₃), 12,34 ppm (q, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,39 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 15,02 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,52 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 26,47 ppm (t, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 36,06 ppm (d, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 59,79 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 116,49 ppm (s, Pyrr-C-4), 116,87 ppm (s, Pyrr-C-2), 133,81 ppm (s, Pyrr-C-3), 134,04 ppm (s, Pyrr-C-5), 161,93 ppm (s, C=O)
 C₂₃H₃₄N₂O₄ (402,53 g/mol) Ber.: 68,63% C, 8,51% H, 6,96% N
 Gef.: 68,50% C, 8,54% H, 6,93% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)butan **19c**:

Es wurden 4,04 g (9,7 mmol) **19c** erhalten. Die Ausbeute betrug 97% d. Th.
 FP=112-113°C, UV/vis: λ (nm) = 274, 289 (CH₂Cl₂), λ (nm) = 271, 289 (CH₃CN), λ (nm) = 274, 293 (CH₃OH), λ (nm) = 276, 296 (CH₂COOH), λ (nm) = 275, 287 (Pentan), MS (FAB): m/z (%) = 416 (M⁺, 18), 373 (M⁺-C₃H₇, 72), 236 (C₁₄H₂₂NO₂, 70), 190 (C₁₂H₁₆NO, 100), IR(cm⁻¹, KBr): 3336(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2952(s) 2919(s) 2860(m) CH-Valenz (gesättigt), 1702(s), 1682(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1642(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1575(w) NH-Deformation (R₂NH), 1435(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1365(w) CH₃: symmetrische Deformation, 1259(s) 1141(m) C=O-Valenz (Ester), 1233(s), 1078(s), 1012(m), 959(m), 769(m), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 0,90 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,09 ppm (t, 7,6 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,26 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,26 ppm (m, 7,2 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,95 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,01 ppm (dt, 7,3 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 2,72 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 4,16 ppm (t, 7,6 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 4,25 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, -CO₂-

$\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$), 9,35 ppm (s, breit, 2H, $\underline{\text{NH}}$), $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 8,74 ppm (q, Pyrr-CH_3), 13,82 ppm (q, $\underline{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(Pyrr)}_2}$), 14,42 ppm (q, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,05 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 18,58 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 20,89 ppm (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(Pyrr)}_2$), 33,95 ppm (d, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(Pyrr)}_2$), 35,46 ppm (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(Pyrr)}_2$), 59,86 ppm (t, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 116,30 ppm (s, Pyrr-C-4), 116,93 ppm (s, Pyrr-C-2), 134,04 ppm (s, Pyrr-C-3), 134,13 ppm (s, Pyrr-C-5), 162,02 ppm (s, $\underline{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (416,56 g/mol)

Ber.: 69,20% C, 8,71% H, 6,73% N

Gef.: 69,12% C, 8,62% H, 6,75% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrryl)-2-methylpropan **19d**:

Es wurden 3,83 g (9,2 mmol) **19d** erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

FP=180-180,5°C, UV/vis: λ (nm) = 274, 293 (CH_2Cl_2), λ (nm) = 271, 290 (CH_3CN), λ (nm) = 274, 294 (CH_3OH), λ (nm) = 277, 298 (CH_2COOH), λ (nm) = 275, 294 (Pentan), MS (FAB): m/z (%) = 416 (M^+ , 3), 373 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100), 236 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_2$, 53), 190 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}$, 100), IR(cm^{-1} , KBr): 3330(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2952(s) 2918(s) 2860(m) CH-Valenz (gesättigt), 1704(s), 1685(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1640(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1577(w) NH-Deformation (R_2NH), 1436(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1382(w) 1364(w) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1267(s) 1144(m) C=O-Valenz (Ester), 1242(s), 1086(m), 1011(m), 959(m), 770(m), 727(w) CH_2 rocking, $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,83 ppm (d, 6,8 Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(Pyrr)}_2$), 1,09 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,18 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,01 ppm (s, 6H, Pyrr-CH_3), 2,71 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,71 ppm (m, 7,5 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(Pyrr)}_2$), 3,76 ppm (d, 11,2 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(Pyrr)}_2$), 4,20 ppm (q, 7,2 Hz, 4H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 10,02 ppm (s, breit, 2H, $\underline{\text{NH}}$), $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , Zuordnung mit HETCOR): 8,83 ppm (q, Pyrr-CH_3), 14,29 ppm (q, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 14,96 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 18,65 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 21,39 ppm (q, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-CH(Pyrr)}_2$), 31,58 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(Pyrr)}_2$), 41,84 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(Pyrr)}_2$), 59,86 ppm (t, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 116,84 ppm (s, Pyrr-C-4), 116,97 ppm (s, Pyrr-C-2), 134,04 ppm (s, Pyrr-C-3), 134,51 ppm (s, Pyrr-C-5), 162,28 ppm (s, $\underline{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (416,56 g/mol)

Ber.: 69,20% C, 8,71% H, 6,73% N

Gef.: 69,22% C, 8,57% H, 6,87% N

Di-(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrryl)methylcyclohexan **19e**:

Es wurden 4,43 g (9,7 mmol) **19e** erhalten. Die Ausbeute betrug 97% d. Th.

FP=187°C, UV/vis: λ (lg ϵ)=274 nm (4,638), 293 nm (4,580) (CH_2Cl_2), λ (nm) = 271, 290 (CH_3CN), λ (nm) = 274, 294 (CH_3OH), λ (nm) = 277, 298 (CH_2COOH), λ (nm) = 275, 294 (Pentan), MS (FAB): m/z (%) = 456 (M^+ , 10),

411 (M^+ -C₂H₅O, 18), 373 (M^+ -C₂H₁₁, 100), IR(cm⁻¹, KBr): 3335(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2957(s) 2917(s) 2847(m) CH-Valenz (gesättigt), 1696(s), 1681(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1640(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1574(w) NH-Deformation (R₂NH), 1436(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1363(w) CH₃: symmetrische Deformation, 1266(s) 1139(m) C=O-Valenz (Ester), 1240(s), 1085(m), 1014(m), 955(w), 770(w), 720(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 0,95 ppm (m, 4H, Ring-CH₂(C3,C5)), 1,08 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,10 ppm (m, 2H, Ring-CH₂(C4)), 1,22 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,51 ppm (m, 8,0 Hz, 4H, Ring-CH₂(C2,C6)), 2,00 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,70 ppm (m, 8,4 Hz, 1H, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 2,73 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 3,84 ppm (d, 11,2 Hz, 1H, C₆H₁₁-CH(Pyrr)₂), 4,25 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 10,11 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 8,87 ppm (q, Pyrr-CH₃), 14,32 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 14,99 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,65 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 25,87 ppm (t, Ring-CH₂(C3,C5)), 26,28 ppm (t, Ring-CH₂(C4)), 31,74 ppm (t, Ring-CH₂(C2,C6)), 40,48 ppm (d, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 40,77 ppm (d, C₆H₁₁-CH(Pyrr)₂), 59,89 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,12 ppm (s, Pyrr-C-2), 117,03 ppm (s, Pyrr-C-4), 133,58 ppm (s, Pyrr-C-3), 133,85 ppm (s, Pyrr-C-5), 162,37 ppm (s, C=O)

C₂₇H₄₀N₂O₄ (456,63 g/mol)

Ber.: 71,02% C, 8,84% H, 6,13% N

Gef.: 70,95% C, 8,78% H, 6,13% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrryl)ethan **19f**:

Es wurden 4,31 g (9,7 mmol) **19f** erhalten. Die Ausbeute betrug 97% d. Th. FP=113-114°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ε) = 273 nm (4,765), 287 nm (4,766) MS (FAB): m/z (%) = 444 (M^+ , 75), 399 (M^+ -C₂H₅O, 66), 236 (C₁₄H₂₂NO₂, 100) IR(cm⁻¹, KBr): 3336(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2947(s) 2919(s) 2859(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(m), 1684(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1641(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1568(w) NH-Deformation (R₂NH), 1440(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1370(w) CH₃: symmetrische Deformation, 1275(m) 1143(m) C=O-Valenz (Ester), 1250(s), 1089(m), 1015(m), 775(w), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 0,97 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,00 ppm (t, 7,4 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,30 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,52 ppm (tq, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,56 ppm (d, 7,9 Hz, 3H, CH₃-CH(Pyrr)₂), 2,38 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 2,65 ppm (t, 7,2 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 4,27 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 4,30 ppm (q, 8,0 Hz, 1H, CH₃-CH(Pyrr)₂), 8,97 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 14,42 (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 14,42 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 16,06 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 17,16 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 19,66 ppm (q, CH₃-CH(Pyrr)₂), 24,74 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 27,32 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 28,59 ppm (d, CH₃-CH(Pyrr)₂), 59,82 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 161,87 ppm (s, C=O), 117,28 ppm (s,

Pyrr-C-2), 134,51 ppm (s, Pyrr-C-3), 122,90 ppm (s, Pyrr-C-4), 132,24 ppm (s, Pyrr-C-5)

$C_{26}H_{40}N_2O_4$ (444,62 g/mol)

Ber.: 70,24% C, 9,07% H, 6,30% N

Gef.: 69,81% C, 9,33% H, 6,11% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrrol)propan **19g**:

Es wurden 4,45 g (9,7 mmol) **19g** erhalten. Die Ausbeute betrug 97% d. Th.

FP=133°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 273 nm (4,761), 288 nm (4,745)

MS (FAB): m/z (%) = 458 (M^+ , 31), 429 ($M^+ - C_2H_5$, 84), 250 ($C_{15}H_{24}NO_2$, 52)

IR(cm^{-1} , KBr): 3346(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2950(s) 2920(s) 2860(m) CH-Valenz (gesättigt), 1687(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1647(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1565(w) NH-Deformation (R_2NH), 1440(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1370(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1276(s) 1140(m) C=O-Valenz (Ester), 1249(s), 1097(m), 1015(m), 768(w), 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$, Zuordnung mit COSY): 0,89 ppm (t, 7,5 Hz, 3H, $\underline{CH_3}$ - CH_2 -CH(Pyrr) $_2$), 0,95 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 1,01 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 1,22 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, - $\underline{CO_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 1,53 ppm (tq, 7,5 Hz, 4H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 2,11 ppm (dq, 7,8 Hz, 2H, $\underline{CH_3}$ - $\underline{CH_2}$ -CH(Pyrr) $_2$), 2,42 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 2,65 ppm (t, 7,5 Hz, 4H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 4,06 ppm (t, 8,0 Hz, 1H, $\underline{CH_3}$ - CH_2 - $\underline{CH}$ (Pyrr) $_2$), 4,21 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, - $\underline{CO_2}$ - $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 9,62 ppm (s, breit, 2H, NH), ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$, Zuordnung mit HMQC): 12,54 ppm (q, $\underline{CH_3}$ - CH_2 -CH(Pyrr) $_2$), 14,14 ppm (q, - $\underline{CO_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 14,21 ppm (q, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 16,04 ppm (q, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 17,03 ppm (t, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 24,48 ppm (t, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 27,00 ppm (t, $\underline{CH_3}$ - $\underline{CH_2}$ -CH(Pyrr) $_2$), 27,26 ppm (t, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 35,58 ppm (d, $\underline{CH_3}$ - CH_2 - $\underline{CH}$ (Pyrr) $_2$), 59,64 ppm (t, - $\underline{CO_2}$ - $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_3}$), 117,44 ppm (s, Pyrr-C-2), 123,56 ppm (s, Pyrr-C-4), 132,14 ppm (s, Pyrr-C-5), 133,78 ppm (s, Pyrr-C-3), 162,02 ppm (s, $\underline{C=O}$)

$C_{27}H_{42}N_2O_4$ (458,64 g/mol)

Ber.: 70,71% C, 9,23% H, 6,11% N

Gef.: 71,34% C, 9,43% H, 6,08% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrrol)butan **19h**:

Es wurden 4,35 g (9,2 mmol) **19h** erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

FP=134°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ)=273 nm (4,740), 288 nm (4,720),

IR(cm^{-1} , KBr): 3341(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2919(s) 2858(m) CH-Valenz (gesättigt), 1704(s), 1693(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1640(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1574(w) NH-Deformation (R_2NH), 1438(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1370(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1264(s)

1144(m) C=O-Valenz (Ester), 1253(s), 1083(m), 1020(m), 768(w), 716(w) CH_2 rocking, 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$): 0,89 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, $\underline{CH_3}$ - CH_2 - CH_2 -CH(Pyrr) $_2$), 0,95 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr- $\underline{CH_2}$ - CH_2 - $\underline{CH_3}$), 1,02 ppm (t, 7,5 Hz,

6H, Pyr-CH₂-CH₃), 1,21 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,22 ppm (tq, 7,5 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 1,53 ppm (tq, 7,3 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 2,09 ppm (dt, 7,7 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 2,43 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₃), 2,65 ppm (t, 7,6 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 4,07 ppm (t, 8,1 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 4,20 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 9,67 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 13,78 ppm (q, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 14,12 ppm (q, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 14,21 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 16,06 ppm (q, Pyr-CH₂-CH₃), 17,03 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₃), 20,78 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 24,48 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 27,27 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 35,43 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 35,57 ppm (d, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyr)₂), 59,64 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,32 ppm (s, Pyr-C-2), 123,43 ppm (s, Pyr-C-4), 132,01 ppm (s, Pyr-C-5), 133,68 ppm (s, Pyr-C-3), 162,16 ppm (s, C=O)

C₂₈H₄₄N₂O₄ (472,67 g/mol)

Ber.: 71,15% C, 9,38% H, 5,93% N

Gef.: 70,64% C, 9,43% H, 5,75% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrrol)-2-methylpropan **19i**:

Es wurden 4,58 g (9,7 mmol) **19i** erhalten. Die Ausbeute betrug 97% d. Th. FP=171°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (nm) = 274, 292, MS (FAB): m/z (%) = 472 (M⁺, 9), 429 (M⁺-C₃H₇, 100), IR(cm⁻¹, KBr): 3340(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2950(s) 2922(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s), 1685(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1640(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1570(w) NH-Deformation (R₂NH), 1439(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1382(m) 1367(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1270(m) 1143(m) C=O-Valenz (Ester), 1250(s), 1083(m), 1020(m), 770(m), ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): 0,88 ppm (d, 6,9 Hz, 6H, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 0,99 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,04 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyr-CH₂-CH₃), 1,20 ppm (t, 7,0 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,59 ppm (tq, 7,5 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 2,53 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₃), 2,63 ppm (m, 8,0 Hz, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 2,73 ppm (t, 7,5 Hz, 4H, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 3,81 ppm (d, 11,4 Hz, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 4,25 ppm (q, 7,2 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 10,25 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 14,23 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 14,48 ppm (q, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 16,50 ppm (q, Pyr-CH₂-CH₃), 17,29 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₃), 21,77 ppm (q, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 24,61 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 27,64 ppm (t, Pyr-CH₂-CH₂-CH₃), 31,52 ppm (d, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 41,49 ppm (d, (CH₃)₂CH-CH(Pyr)₂), 59,92 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,57 ppm (s, Pyr-C-2), 124,03 ppm (s, Pyr-C-4), 132,30 ppm (s, Pyr-C-5), 134,23 ppm (s, Pyr-C-3), 162,28 ppm (s, C=O)

C₂₈H₄₄N₂O₄ (472,67 g/mol)

Ber.: 71,15% C, 9,38% H, 5,93% N

Gef.: 71,15% C, 9,48% H, 5,83% N

Di-(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrroly)methylcyclohexan **19j**:

Es wurden 4,56 g (8,9 mmol) **19j** erhalten. Die Ausbeute betrug 89% d. Th.
 FP=163-164°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 274 nm (4,775), 292 nm (4,702)
 MS (FAB): m/z (%) = 512 (M⁺, 11), 467 (M⁺-C₂H₅O, 37), 429 (M⁺-C₆H₁₁, 100),
 IR(cm⁻¹, KBr): 3338(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2919(s) 2857(m) CH-
 Valenz (gesättigt), 1701(s), 1685(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1639(s) C=C-
 Valenz (C=C-C=O), 1568(w) NH-Deformation (R₂NH), 1439(s) CH-
 Deformation (CH₂, CH₃), 1370(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1268(m)
 1140(m) C=O-Valenz (Ester), 1249(s), 1089(m), 1017(m), 770(w),
¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,96 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 0,98
 ppm (m, 4H, Ring-CH₂ (C3,C5)), 1,06 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,08
 ppm (m, 2H, Ring-CH₂ (C4)), 1,21 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,54
 ppm (dt, 7,5 Hz, 4H, Ring-CH₂ (C2,C6)), 1,56 ppm (tq, 7,4 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-
 CH₂-CH₃), 2,46 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 2,48 ppm (m, 8,0 Hz, 1H,
 (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 2,65 ppm (t, 7,6 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 3,79 ppm
 (d, 11,5 Hz, 1H, C₆H₁₁-CH(Pyrr)₂), 4,25 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃),
 10,31 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 14,29 ppm (q, -CO₂-
 CH₂-CH₃), 14,29 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 16,30 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃),
 17,11 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 24,46 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 25,84 ppm (t,
 Ring-CH₂ (C3,C5)), 26,15 ppm (t, Ring-CH₂ (C4)), 27,48 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-
 CH₃), 32,05 ppm (t, Ring-CH₂ (C2,C6)), 40,14 ppm (d, C₆H₁₁-CH(Pyrr)₂), 40,61
 ppm (d, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 59,78 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,61 ppm (s,
 Pyrr-C-2), 124,05 ppm (s, Pyrr-C-4), 131,98 ppm (s, Pyrr-C-5), 134,64 ppm (s,
 Pyrr-C-3), 162,39 ppm (s, C=O)

C₃₁H₄₈N₂O₄ (512,73 g/mol)

Ber.: 72,62% C, 9,44% H, 5,46% N

Gef.: 72,41% C, 9,49% H, 5,37% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrroly)ethan
19k:

Es wurden 4,71 g (9,4 mmol) **19k** erhalten. Die Ausbeute betrug 94% d. Th.
 FP=114-115°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ = 273 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3398 (m), 3314(s)
 NH-Valenz (Pyrrol), 2949(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s) C=O-
 Valenz (C=C-C=O), 1654(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1558(w) NH-
 Deformation (R₂NH), 1436(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1377(m) 1360(m)
 CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1262(s) 1176(m) C=O-Valenz
 (Ester), 1092(m), 1022(m), 764(w), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,92 ppm (d, 6,6
 Hz, 12H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 1,28 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,30
 ppm (d, 7,1 Hz, 12H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 1,62 ppm (d, 7,2 Hz, 3H, CH₃-
 CH(Pyrr)₂), 1,86 ppm (m, 6,8 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 2,66 ppm (d, 7,1
 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 3,04 ppm (m, 7,3 Hz, 2H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 4,25
 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 4,55 ppm (q, 7,3 Hz, 1H, CH₃-CH(Pyrr)₂),

8,92 ppm (s, breit, 2H, NH), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): 14,48 ppm (q, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 20,96 ppm (q, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 22,50 ppm (q, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,25 ppm (q, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,17 ppm (d, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30,13 ppm (d, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 30,29 ppm (d, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33,93 ppm (t, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 59,78 ppm (t, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 117,56 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-2$), 127,01 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-4$), 131,25 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-5$), 133,33 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-3$), 161,42 ppm (s, $\text{C}=\text{O}$)

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrol)propan **19l:**

Es wurden 4,02 g (7,8 mmol) **19l** erhalten. Die Ausbeute betrug 78% d. Th. FP=201°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 273 nm (4,791), MS (FAB): m/z (%) = 514 (M^+ , 19), 485 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$, 64), 278 ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NO}_2$, 100), IR(cm^{-1} , KBr): 3398(m), 3313(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2859(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s) C=O-Valenz ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1654(s) C=C-Valenz ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1558(w) NH-Deformation (R_2NH), 1436(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1362(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1263(s) 1177(m) C=O-Valenz (Ester), 1091(m), 1022(m), 768(w), ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3): 0,89 ppm (d, 6,6 Hz, 12H, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,92 ppm (t, 7,6 Hz, 3H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 1,24 ppm (d, 7,4 Hz, 12H, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,25 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,86 ppm (m, 6,8 Hz, 2H, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,02 ppm (dq, 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 2,64 ppm (d, 7,4 Hz, 4H, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,97 ppm (qq, 7,2 Hz, 2H, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,33 ppm (t, 7,8 Hz, 1H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 8,91 ppm (s, breit, 2H, NH), 4,17 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): 12,63 ppm (q, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 14,31 ppm (q, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 23,27 ppm (q, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,44 ppm (q, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,17 ppm (d, $\text{Pyr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,54 ppm (t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 30,13 ppm (d, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33,91 ppm (t, $\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37,19 ppm (d, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Pyr})_2$), 59,67 ppm (t, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 117,72 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-2$), 127,64 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-4$), 131,00 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-5$), 132,82 ppm (s, $\text{Pyr}-\text{C}-3$), 161,64 ppm (s, $\text{C}=\text{O}$)

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (514,75 g/mol)

Ber.: 72,33% C, 9,79% H, 5,44% N

Gef.: 71,99% C, 10,13% H, 5,45% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrol)butan **19m:**

Es wurden 4,97 g (9,4 mmol) **19m** erhalten. Die Ausbeute betrug 94% d. Th. FP=155°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ = 275 nm, IR(cm^{-1} , KBr): 3397 (m), 3314(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2860(m) CH-Valenz (gesättigt), 1700(s) C=O-Valenz ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1655(s) C=C-Valenz ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1557(w) NH-Deformation

(R₂NH), 1435(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1376(m) 1362(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1260(s) 1175(m) C=O-Valenz (Ester), 1232(m) 1090(m), 1022(m), 760(w), 720(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,89 ppm (d, 6,6 Hz, 12H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 0,92 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,24 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,25 ppm (d, 7,4 Hz, 12H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 1,29 ppm (tt, 7,3 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,87 ppm (m, 6,8 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 1,95 ppm (dt, 7,5 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 2,62 ppm (d, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 2,98 ppm (m, 7,3 Hz, 2H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 4,18 ppm (q, 7,2 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 4,38 ppm (t, 7,6 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 9,55 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 13,76 ppm (q, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,31 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 21,01 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 22,40 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 23,29 ppm (q, Pyrr-CH(CH₃)₂), 25,20 ppm (d, Pyrr-CH(CH₃)₂), 30,14 ppm (d, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 33,94 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 36,13 ppm (d, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 37,25 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 59,70 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,69 ppm (s, Pyrr-C-2), 127,47 ppm (s, Pyrr-C-4), 130,98 ppm (s, Pyrr-C-5), 132,93 ppm (s, Pyrr-C-3), 161,75 ppm (s, C=O)

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrryl)-2-methylpropan **19n**:

Es wurden 4,76 g (9,0 mmol) **19n** erhalten. Die Ausbeute betrug 90% d. Th. FP=162°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ = 275 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3398 (m), 3312(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2859(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1654(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1558(w) NH-Deformation (R₂NH), 1436(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1377(m) 1360(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1262(s) 1175(m) C=O-Valenz (Ester), 1092(m), 1022(m), 764(w), 720(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,89 ppm (d, 7,0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 0,93 ppm (d, 6,7 Hz, 12H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 1,21 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,27 ppm (d, 7,3 Hz, 12H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 1,85 ppm (m, 6,9 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 2,52 ppm (m, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 2,61 ppm (d, 7,4 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 3,07 ppm (m, 7,4 Hz, 2H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 3,96 ppm (d, 11,2 Hz, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 4,20 ppm (q, 7,2 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 10,18 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 14,31 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 21,77 ppm (q, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 22,58 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 23,36 ppm (d, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 23,51 ppm (q, Pyrr-CH(CH₃)₂), 25,32 ppm (d, Pyrr-CH(CH₃)₂), 30,17 ppm (d, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 34,17 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 43,03 ppm (d, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 59,85 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,84 ppm (s, Pyrr-C-2), 128,05 ppm (s, Pyrr-C-4), 131,31 ppm (s, Pyrr-C-5), 133,16 ppm (s, Pyrr-C-3), 161,81 ppm (s, C=O)

Di-(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrryl)methylcyclohexan **19o**:

Es wurden 4,84 g (8,5 mmol) **19o** erhalten. Die Ausbeute betrug 85% d. Th. FP=152°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ = 275 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3398(m), 3314(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1701(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1655(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1558(w) NH-Deformation (R₂NH), 1436(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1377(m) 1360(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1263(s) 1177(m) C=O-Valenz (Ester), 1092(m), 1022(m), 764(w), 725(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,91 ppm (d, 6,8 Hz, 12H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 1,01 ppm (m, 4H, Ring-CH₂ (C3,C5)), 1,10 ppm (m, 2H, Ring-CH₂ (C4)), 1,23 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,28 ppm (d, 7,3 Hz, 12H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 1,51 ppm (dt, 7,8 Hz, 4H, Ring-CH₂ (C2,C6)), 1,86 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 2,39 ppm (m, 11,0 Hz, 1H, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 2,64 ppm (d, 7,0 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 3,01 ppm (qq, 7,2 Hz, 2H, Pyrr-CH(CH₃)₂), 3,99 ppm (d, 11,4 Hz, 1H, (C₆H₁₁)-CH(Pyrr)₂), 4,23 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 10,27 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 14,35 ppm (q, -CO₂-CH₂-CH₃), 22,47 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 23,35 ppm (q, Pyrr-CH(CH₃)₂), 25,31 ppm (d, Pyrr-CH(CH₃)₂), 25,82 ppm (t, Ring-CH₂ (C3,C5)), 26,08 ppm (t, Ring-CH₂ (C4)), 30,11 ppm (d, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 32,08 ppm (t, Ring-CH₂ (C2,C6)), 34,03 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH(CH₃)₂), 41,68 ppm (d, C₆H₁₁-CH(Pyrr)₂), 42,49 ppm (d, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 59,79 ppm (t, -CO₂-CH₂-CH₃), 117,93 ppm (s, Pyrr-C-2), 128,16 ppm (s, Pyrr-C-4), 130,82 ppm (s, Pyrr-C-5), 132,77 ppm (s, Pyrr-C-3), 161,94 ppm (s, C=O)

Di-(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrryl)methan **19p**:

Es wurden 2,36 g (6,3 mmol) **19p** erhalten. Die Ausbeute betrug 63% d. Th. FP=140-142°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (nm) = 274, 288, MS (FAB): m/z (%) = 374 (M⁺, 28), 329 (M⁺-C₂H₅O, 56), 194 (C₁₁H₁₆NO₂, 100), IR(cm⁻¹, KBr): 3322(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2958(s) 2918(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1692(s) C=O-Valenz (C=C-C=O), 1660(s), 1637(s) C=C-Valenz (C=C-C=O), 1578(w) NH-Deformation (R₂NH), 1455(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1407(s), 1383(w) CH₃: symmetrische Deformation, 1344(m), 1271(s) 1149(m) C=O-Valenz (Ester), 1099(m), 1016(m), 950(m), 772(m), 712(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃): 1,12 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,30 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, -CO₂-CH₂-CH₃), 1,98 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,74 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 3,87 ppm (s, 2H, CH₂(Pyrr)₂), 4,27 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, -CO₂-CH₂-CH₃), 9,49 ppm (s, breit, 2H, NH)

C₂₁H₃₀N₂O₄ (374,48 g/mol)

Ber.: 67,35% C, 8,08% H, 7,48% N

Gef.: 66,95% C, 8,40% H, 7,59% N

1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)-2,2-dimethylpropan **19q:**

Es wurden 3,44 g (8,0 mmol) **19q** erhalten. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1,02 ppm (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-CH(Pyrr)}_2$), 1,05 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,32 ppm (t, 7,4 Hz, 6H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,95 ppm (s, 6H, Pyrr-CH_3), 2,69 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,03 ppm (s, 1H, $(\text{CH}_3)_3\text{-CH(Pyrr)}_2$), 4,30 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 9,02 ppm (s, breit, 2H, NH)

Di-(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)phenylmethan **19r:**

Es wurden 4,10 g (9,1 mmol) **19r** erhalten. Die Ausbeute betrug 91% d. Th.

FP=157-158°C, $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1,08 ppm (t, 7,6 Hz, 6H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,25 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,78 ppm (s, 6H, Pyrr-CH_3), 2,72 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,20 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 5,50 ppm (s, 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(Pyrr)}_2$), 7,17 ppm (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(Pyrr)}_2$), 8,47 ppm (s, breit, 2H, NH)

(2,5Dimethoxyphenyl)bis(5-ethoxycarbonyl-3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrolyl)methan **19s:**

Es wurden 5,79 g (9,3 mmol) **19s** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 93% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0,90 ppm (d, 7,0 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,17 ppm (d, 7,0 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,28 ppm (t, 7,0 Hz, 6H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,77 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,62 ppm (d, 7,0 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,88 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,67 ppm (s, 3H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH(Pyrr)}_2$), 3,70 ppm (s, 3H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH(Pyrr)}_2$), 4,22 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 6,10 ppm (s, 1H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH(Pyrr)}_2$), 6,62-7,38 ppm (m, 3H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH(Pyrr)}_2$), 8,20 ppm (s, breit, 2H, NH)

1-Brom-2,2-di-(5-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)ethan **19t:**

Es wurden 2,65 g (5,5 mmol) **19t** als heller Feststoff, der beim Erhitzen schnell braun wird und sich unter Bildung eines weißen Dampfes zersetzt, erhalten. Die Ausbeute betrug 55% d. Th.

UV/vis (CH_2Cl_2): λ (nm) = 245, 304, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,07 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,17 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,96 ppm (s, 6H, Pyrr-CH_3), 2,72 ppm (q, 7,2 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}_3$), 3,95 ppm (d, 8,6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{Br-CH(Pyrr)}_2$), 4,22 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,60 ppm

(t, 8,4 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{Br}-\underline{\text{CH}}(\text{Pyrr})_2$), 9,66 ppm (s, breit, 2H, NH), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): 8,50 ppm (q, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_3$), 13,99 ppm (q, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 14,20 ppm (q, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 17,07 ppm (t, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 36,65 ppm (d, $\text{CH}_2\text{Br}-\underline{\text{CH}}(\text{Pyrr})_2$), 45,87 ppm (t, $\underline{\text{CH}}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{Pyrr})_2$), 60,08 ppm (t, 7,0 Hz, 4H, $-\text{CO}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 117,40 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-3$), 117,56 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-5$), 131,99 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-4$), 132,83 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-2$), 162,07 ppm (s, $\underline{\text{C}}=\text{O}$)

1-Brom-2,2-di-(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrryl)ethan **19u**:

Es wurden 2,69 g (5,0 mmol) **19u** als heller Feststoff, der beim Erhitzen schnell braun wird und sich unter Bildung eines weißen Dampfes zersetzt, erhalten. Die Ausbeute betrug 50% d. Th.

^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3): 0,92 ppm (t, 6,9 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 1,04 ppm (t, 7,4 Hz, 6H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 1,18 ppm (t, 7,0 Hz, 6H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 1,46 ppm (tq, 7,0/7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 2,42 ppm (q, 7,6 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 2,65 ppm (t, 7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3,96 ppm (d, 8,4 Hz, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{Pyrr})_2$), 4,19 ppm (q, 7,1 Hz, 4H, $-\text{CO}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 4,61 ppm (t, 8,5 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{Br}-\underline{\text{CH}}(\text{Pyrr})_2$), 9,78 ppm (s, breit, 2H, NH), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): 14,00 ppm (q, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 14,20 ppm (q, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 16,17 ppm (q, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 17,07 ppm (t, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 24,43 ppm (t, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 27,26 ppm (t, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 36,65 ppm (d, $\text{CH}_2\text{Br}-\underline{\text{CH}}(\text{Pyrr})_2$), 45,87 ppm (t, $\underline{\text{CH}}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{Pyrr})_2$), 60,08 ppm (t, $-\text{CO}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 118,13 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-5$), 124,46 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-3$), 130,76 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-2$), 131,13 ppm (s, $\text{Pyrr}-\text{C}-4$), 162,12 ppm (s, $\underline{\text{C}}=\text{O}$)

19v: 1,1-Di(5-ethoxycarbonyl-3-ethyl-4-propyl-2-pyrryl)ethen

0,54 g (1,0 mmol) **19u** und 225 mg (4 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 20 ml Ethanol 3 Stunden am Rückfluß sieden lassen. Nach Zugabe von 50 ml Wasser fielen innerhalb von 16 Stunden bei 5°C 355 mg (0,8 mmol) **19v** als gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde.

Es wurden 3,54g (8,0 mmol) **19v** als gelber Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

FP=182-183°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (nm) = 254, 387, 408, ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3): 1,35 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 4,34 ppm (q, 7,0 Hz, 4H, $-\text{CO}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 8,85 ppm (s, breit, 2H, NH), 2,68 ppm (t, 7,8 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,54 ppm (tq, 7,5 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 0,95 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 2,53 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, $\text{Pyrr}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), 1,12 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, $\text{Pyrr}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$), 6,61 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Pyrr})_2$)

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (442,60 g/mol)

Ber.: 70,56% C, 8,65% H, 6,33% N

Gef.: 69,66% C, 8,68% H, 6,13% N

Darstellung der Dipyrrromethane **15**

5 mmol des entsprechenden estergeschützten Dipyrrromethans **19**, 1,0 g (25 mmol) Kaliumhydroxid und 40 ml Ethylenglykol wurden am Rückfluß 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad abgekühlt. Es wurden 100 ml Wasser und 40 ml Dichlormethan zugegeben. Nach Schütteln wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumhydroxid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie am Kieselgel in einer Säule von 2,0x12 cm mit Laufmittel Dichlormethan.

1,1-Di(4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)ethan **15a**:

Es wurden 2,25 g (9,2 mmol) **15a** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

UV/vis(CH₂Cl₂): λ = 230 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3376(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2950(s) 2915(s) 2858(s) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1581(w) NH-Deformation (R₂NH), 1455(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1368(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1274(m), 1216(m), 1087(m), 1042(m), 733(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 1,18 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,55 ppm (d, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH(Pyrr)₂), 1,94 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,42 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 4,26 ppm (q, 7,3 Hz, 1H, CH₃-CH(Pyrr)₂), 6,37 ppm (d, 2,5 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,50 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 8,99 ppm (q, Pyrr-CH₃), 14,17 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,68 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 19,50 ppm (q, CH₃-CH(Pyrr)₂), 29,12 ppm (d, CH₃-CH(Pyrr)₂), 111,54 ppm (d, -NH-CH-, Pyrr-C-5), 112,49 ppm (s, Pyrr-C-3), 125,93 ppm (s, Pyrr-C-4), 130,00 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)propan **15b**:

Es wurden 2,38 g (9,2 mmol) **15b** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

UV/vis(CH₂Cl₂): λ = 235 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3376(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2919(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1574(w) NH-Deformation (R₂NH), 1455(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1372(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1292(m), 1212(w), 1087(m), 1040(m), 785(w), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0,89 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,17 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,91 ppm (dq, 7,4 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,94 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,41 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-

CH₃), 3,96 ppm (t, 7,8 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,47 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 9,12 ppm (q, Pyrr-CH₃), 12,53 ppm (q, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,14 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,71 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 27,42 ppm (t, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 36,70 ppm (d, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 111,63 ppm (d, -NH-CH-, Pyrr-C-5), 113,12 ppm (s, Pyrr-C-3), 125,80 ppm (s, Pyrr-C-4), 128,99 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)butan **15c**:

Es wurden 2,51 g (9,2 mmol) **15c** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

UV/vis(CH₂Cl₂): λ = 232 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3371(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2947(s) 2917(s) 2859(s) CH-Valenz (gesättigt), 1679(s), 1575(w) NH-Deformation (R₂NH), 1453(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1373(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1288(m), 1209(w), 1088(m), 1044(m), 775(w), 722(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 0,93 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,16 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,25 ppm (tq, 7,3 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,87 ppm (dt, 7,6 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,94 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,41 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 4,08 ppm (t, 7,8 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,50 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 9,12 ppm (q, Pyrr-CH₃), 13,98 ppm (q, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,14 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,74 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 20,95 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 34,49 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 36,66 ppm (d, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 111,63 ppm (d, -NH-CH-, Pyrr-C-5), 112,96 ppm (s, Pyrr-C-3), 125,77 ppm (s, Pyrr-C-4), 129,24 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)-2-methylpropan **15d**:

Es wurden 2,53 g (9,3 mmol) **15d** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 93% d. Th.

UV/vis(CH₂Cl₂): λ = 237 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3385(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3040(w) CH-Valenz (R₂C=CR-H), 2949(s) 2916(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1683(s), 1585(w) NH-Deformation (R₂NH), 1455(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1379(m) 1364(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1253(w), 1091(m), 1047(m), 787(m), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 0,90 ppm (d, 6,7 Hz, 6H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 1,15 ppm (t, 7,4 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,95 ppm (s, 6H, Pyrr-CH₃), 2,31 ppm (m, 7,0 Hz, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 2,39 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 3,73 ppm (d, 9,5 Hz, 1H, (CH₃)₂CH-CH(Pyrr)₂), 6,36 ppm (d, 2,5 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,59 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃, Zuordnung mit HETCOR): 9,31 ppm (q, Pyrr-CH₃), 14,14 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 18,79 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 21,44 ppm (q,

($\underline{\text{CH}_3}$)₂CH₂-CH(Pyrr)₂, 32,50 ppm (d, ($\underline{\text{CH}_3}$)₂CH-CH(Pyrr)₂), 41,85 ppm (d, ($\underline{\text{CH}_3}$)₂CH-CH(Pyrr)₂), 111,77 ppm (d, -NH- $\underline{\text{CH}}$ -, Pyrr-C-5), 113,43 ppm (s, Pyrr-C-3), 125,43 ppm (s, Pyrr-C-4), 129,08 ppm (s, Pyrr-C-2)

Di-(4-ethyl-3-methyl-2-pyrryl)methylcyclohexan **15e**:

Es wurden 2,84 g (9,1 mmol) **15e** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 91% d. Th.

UV/vis(CH₂Cl₂): λ = 234 nm, IR(cm⁻¹, KBr): 3376(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2945(s) 2914(s) 2843(s) CH-Valenz (gesättigt), 1676(s), 1583(w) NH-Deformation (R₂NH), 1444(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1370(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1254(w), 1041(m), 790(w), 724(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 1,01 ppm (m, 4H, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C3,C5)), 1,14 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂- $\underline{\text{CH}_3}$), 1,17 ppm (m, 2H, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C4)), 1,55 ppm (m, 4H, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C2,C6)), 1,94 ppm (s, 6H, Pyrr- $\underline{\text{CH}_3}$), 2,38 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH₃), 2,42 ppm (m, 1H, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 3,76 ppm (d, 9,7 Hz, 1H, C₆H₁₁- $\underline{\text{CH}}$ (Pyrr)₂), 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH- $\underline{\text{CH}}$ -), 7,52 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 9,34 ppm (q, Pyrr- $\underline{\text{CH}_3}$), 14,07 ppm (q, Pyrr-CH₂- $\underline{\text{CH}_3}$), 18,80 ppm (t, Pyrr- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH₃), 26,54 ppm (t, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C3,C5)), 26,92 ppm (t, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C4)), 32,03 ppm (t, Ring- $\underline{\text{CH}_2}$ (C2,C6)), 40,83 ppm (d, C₆H₁₁- $\underline{\text{CH}}$ (Pyrr)₂), 42,19 ppm (d, (CH₂)₅CH-CH(Pyrr)₂), 111,79 ppm (d, -NH- $\underline{\text{CH}}$ -, Pyrr-C-5), 113,46 ppm (s, Pyrr-C-3), 125,42 ppm (s, Pyrr-C-4), 128,80 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-ethyl-4-propyl-2-pyrryl)ethan **15f**:

Es wurden 2,52 g (8,4 mmol) **15f** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 84% d. Th.

UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 229 nm (4,360), IR(cm⁻¹, KBr): 3385(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2918(s) 2859(s) CH-Valenz (gesättigt), 1680(s), 1451(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1369(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1244(m), 1071(m), 1050(m), 815(w) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 725(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH- $\underline{\text{CH}}$ -), 7,48 ppm (s, breit, 2H, NH), 4,30 ppm (q, 7,2 Hz, 1H, CH₃- $\underline{\text{CH}}$ (Pyrr)₂), 2,38 ppm (t, 7,8 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,58 ppm (tq, 7,7 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 0,97 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 2,38 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,00 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,56 ppm (d, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH(Pyrr)₂), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): 14,30 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₂- $\underline{\text{CH}_3}$), 15,72 ppm (q, Pyrr-CH₂- $\underline{\text{CH}_3}$), 17,33 ppm (t, Pyrr- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH₃), 20,27 ppm (q, $\underline{\text{CH}_3}$ -CH(Pyrr)₂), 23,42 ppm (t, Pyrr-CH₂- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH₃), 27,56 ppm (t, Pyrr- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH₂-CH₃), 28,66 ppm (d, CH₃- $\underline{\text{CH}}$ (Pyrr)₂), 112,18 ppm (d, -NH- $\underline{\text{CH}}$ -, Pyrr-C-5), 119,31 ppm (s, Pyrr-C-3), 123,57 ppm (s, Pyrr-C-4), 129,60 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-ethyl-4-propyl-2-pyrrolyl)propan **15g**:

Es wurden 2,89 g (9,2 mmol) **15g** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 92% d. Th.

UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 229 nm (4,360), IR(cm⁻¹, KBr): 3378(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2918(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1451(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1368(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1255(m), 1050(m), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, Zuordnung mit COSY): 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,47 ppm (s, breit, 2H, NH), 3,99 ppm (t, 7,8 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 2,37 ppm (t, 7,8 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,57 ppm (tq, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 0,96 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 2,39 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,00 ppm (t, 7,5 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,91 ppm (dq, 7,3 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 0,91 ppm (t, 7,1 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃, Zuordnung mit HMQC): 12,76 ppm (q, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,37 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 15,79 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 17,49 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 23,42 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 27,71 ppm (t, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 27,93 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 36,17 ppm (d, CH₃-CH₂-CH(Pyrr)₂), 112,40 ppm (d, -NH-CH-, Pyrr-C-5), 120,13 ppm (s, Pyrr-C-3), 123,51 ppm (s, Pyrr-C-4), 128,62 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-ethyl-4-propyl-2-pyrrolyl)butan **15h**:

Es wurden 2,92 g (8,9 mmol) **15h** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 89% d. Th.

UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 229 nm (4,368), IR(cm⁻¹, KBr): 3389(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2920(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1451(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1370(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1256(m), 1075(m), 1049(m), 1020(m), 790(w), 720(w) CH₂ rocking, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,53 ppm (s, breit, 2H, NH), 4,10 ppm (t, 7,8 Hz, 1H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 2,37 ppm (t, 7,8 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 1,57 ppm (tq, 7,6 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 0,96 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 2,39 ppm (q, 7,6 Hz, 4H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,01 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Pyrr-CH₂-CH₃), 1,85 ppm (dt, 7,8 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 1,30 ppm (tq, 7,4 Hz, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 0,91 ppm (t, 7,3 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 14,04 ppm (q, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 14,39 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 15,81 ppm (q, Pyrr-CH₂-CH₃), 17,51 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₃), 21,14 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 23,44 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 27,35 ppm (t, Pyrr-CH₂-CH₂-CH₃), 34,04 ppm (d, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 37,29 ppm (t, CH₃-CH₂-CH₂-CH(Pyrr)₂), 112,42 ppm (d, -NH-CH-, Pyrr-C-5), 119,93 ppm (s, Pyrr-C-3), 123,53 ppm (s, Pyrr-C-4), 128,83 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-ethyl-4-propyl-2-pyrrolyl)-2-methylpropan **15i**:

Es wurden 2,76 g (8,4 mmol) **15i** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 84% d. Th.

UV/vis (CH_2Cl_2): λ ($\lg \epsilon$) = 229 nm (4,314), IR(cm^{-1} , KBr): 3377(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3048(w) CH-Valenz ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 2948(s) 2920(s) 2861(s) CH-Valenz (gesättigt), 1684(s), 1575(w) NH-Deformation (R_2NH), 1457(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1365(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1255(m), 1076(m), 1051(m), 1019(m), 794(w) C-H out of plane ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 784(m), 725(w) CH_2 rocking, $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0,89 ppm (d, 6,8 Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 0,95 ppm (t, 7,1 Hz, 6H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,02 ppm (t, 7,0 Hz, 6H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,56 ppm (tq, 7,6 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,30 ppm (m, 6,9 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 2,35 ppm (t, 7,6 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,41 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 3,73 ppm (d, 9,8 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 6,35 ppm (d, 2,5 Hz, 2H, $-\text{NH-CH-}$), 7,73 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 14,39 ppm (q, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,81 ppm (q, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 17,64 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 21,71 ppm (q, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 23,38 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 27,80 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 32,50 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 40,14 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 112,64 ppm (d, $-\text{NH-CH-}$, Pyr-C-5), 120,44 ppm (s, Pyr-C-3), 123,15 ppm (s, Pyr-C-4), 128,58 ppm (s, Pyr-C-2)

Di-(3-ethyl-4-propyl-2-pyrrolyl)methylcyclohexan **15j**:

Es wurden 2,91 g (7,9 mmol) **15j** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 79% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3383(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2948(s) 2918(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1683(s), 1572(w) NH-Deformation (R_2NH), 1454(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1368(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1253(m), 1074(m), 1050(m), 1020(m), 785(m), 725(w) CH_2 rocking, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 0,96 ppm (t, 7,2 Hz, 6H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0,99 ppm (m, 4H, Ring-CH_2 (C3,C5)), 1,03 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,07 ppm (m, 2H, Ring-CH_2 (C4)), 1,54 ppm (dt, 7,3 Hz, 4H, Ring-CH_2 (C2,C6)), 1,57 ppm (tq, 7,3 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,37 ppm (t, 7,8 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,45 ppm (m, 1H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 2,46 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 3,80 ppm (d, 11,6 Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}(\text{Pyr})_2$), 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, $-\text{NH-CH-}$), 7,56 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 14,36 ppm (q, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,79 ppm (q, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 17,61 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_3$), 23,34 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 26,52 ppm (t, Ring-CH_2 (C3,C5)), 26,86 ppm (t, Ring-CH_2 (C4)), 27,65 ppm (t, $\text{Pyr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 32,24 ppm (t, Ring-CH_2 (C2,C6)), 39,19 ppm (d, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}(\text{Pyr})_2$), 42,18 ppm (d, $(\text{CH}_2)_5\text{CH-CH}(\text{Pyr})_2$), 112,65 ppm (d, $-\text{NH-CH-}$, Pyr-C-5), 120,49 ppm (s, Pyr-C-3), 123,12 ppm (s, Pyr-C-4), 128,29 ppm (s, Pyr-C-2)

1,1-Di(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrolyl)ethan **15k**:

Es wurden 2,75 g (7,7 mmol) **15k** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 77% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3375(s) NH-Valenz (Pyrrol), 3040(w) CH-Valenz ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 2946(s) 2861(s) CH-Valenz (gesättigt), 1684(s), 1457(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1360(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1219(w), 1159(w), 1030(m), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 0,97 ppm (d, 6,6 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 ppm (d, 7,1 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,57 ppm (d, 7,2 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 1,82 ppm (dq, 6,8 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,38 ppm (d, 7,1 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,95 ppm (qq, 7,3 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,48 ppm (q, 7,3 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,36 ppm (d, 2,5 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,46 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 19,65 ppm (q, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 22,44 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,86 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,99 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,17 ppm (d, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 28,74 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34,28 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 112,91 ppm (d, -NH-CH- , Pyrr-C-5), 122,43 ppm (s, Pyrr-C-4), 125,43 ppm (s, Pyrr-C-3), 129,20 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrolyl)propan **15l**:

Es wurden 2,85 g (7,7 mmol) **15l** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 77% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3374(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2860(m) CH-Valenz (gesättigt), 1680(s), 1455(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1361(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1040(m), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 0,90 ppm (d, 7,0 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,92 ppm (t, 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 1,21 ppm (d, 7,1 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,80 ppm (dq, 7,4 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 1,85 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,35 ppm (d, 6,8 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,93 ppm (qq, 7,2 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,29 ppm (t, 8,3 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,33 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,50 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 12,88 ppm (q, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 22,39 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,88 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,09 ppm (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 27,05 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,73 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 35,75 ppm (d, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 34,24 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 113,07 ppm (d, -NH-CH- , Pyrr-C-5), 122,33 ppm (s, Pyrr-C-4), 126,15 ppm (s, Pyrr-C-3), 128,21 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrryl)butan **15m**:

Es wurden 2,92 g (7,6 mmol) **15m** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 76% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3373(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2945(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1580(w) NH-Deformation (R_2NH), 1456(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1376(m) 1360(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1301(w), 1096(w) 1042(m), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 0,91 ppm (t, 7,1 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 0,94 ppm (d, 7,0 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,19 ppm (d, 7,2 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,27 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 1,76 ppm (dt, 6,9 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 1,82 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,35 ppm (d, 6,8 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,94 ppm (qq, 7,2 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,28 ppm (t, 7,5 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,34 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,46 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 14,12 ppm (q, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 21,53 ppm (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 22,37 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,91 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 27,03 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,74 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 33,13 ppm (d, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 34,29 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 35,70 ppm (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 113,08 ppm (d, -NH-CH- , Pyrr-C-5), 122,33 ppm (s, Pyrr-C-4), 125,97 ppm (s, Pyrr-C-3), 128,44 ppm (s, Pyrr-C-2)

1,1-Di(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrryl)-2-methylpropan **15n**:

Es wurden 2,88 g (7,5 mmol) **15n** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 75% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3371(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2859(m) CH-Valenz (gesättigt), 1684(s), 1575(w) NH-Deformation (R_2NH), 1457(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1362(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1045(m), 724(w) CH_2 rocking, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 0,89 ppm (d, 6,7 Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 0,95 ppm (d, 6,7 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,23 ppm (d, 7,2 Hz, 12H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,81 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,25 ppm (m, 7,3 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 2,33 ppm (d, 6,9 Hz, 4H, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,99 ppm (qq, 7,1 Hz, 2H, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,97 ppm (d, 9,6 Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,36 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 7,65 ppm (s, breit, 2H, NH), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 21,62 ppm (q, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 22,49 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,11 ppm (q, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 27,16 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}(\text{CH}_3)_2$), 27,75 ppm (d, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30,93 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 34,54 ppm (t, $\text{Pyrr-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 39,09 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 113,26 ppm (d, -NH-CH- , Pyrr-C-5), 121,97 ppm (s, Pyrr-C-4), 126,46 ppm (s, Pyrr-C-3), 128,23 ppm (s, Pyrr-C-2)

Di-(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrolyl)methylcyclohexan **15o**:

Es wurden 3,14 g (7,4 mmol) **15o** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 74% d. Th.

IR(cm^{-1} , KBr): 3375(s) NH-Valenz (Pyrrol), 2946(s) 2861(m) CH-Valenz (gesättigt), 1682(s), 1456(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1377(m) 1360(m) CH_3 : symmetrische Deformation ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1040(m), 720(w) CH_2 rocking, ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3): 0,96 ppm (d, 7,0 Hz, 12H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,99 ppm (m, 4H, Ring- CH_2 (C3,C5)), 1,09 ppm (m, 2H, Ring- CH_2 (C4)), 1,24 ppm (d, 7,4 Hz, 12H, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,55 ppm (m, 4H, Ring- CH_2 (C2,C6)), 1,82 ppm (m, 7,0 Hz, 2H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,29 ppm (m, 1H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 2,34 ppm (d, 6,9 Hz, 4H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,97 ppm (qq, 7,2 Hz, 2H, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,02 ppm (d, 11,8 Hz, 1H, $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,35 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH- CH-), 7,59 ppm (s, breit, 2H, NH), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): 22,38 ppm (q, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,97 ppm (q, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,37 ppm (t, Ring- CH_2 (C3,C5)), 26,56 ppm (t, Ring- CH_2 (C4)), 27,12 ppm (d, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,65 ppm (d, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31,99 ppm (t, Ring- CH_2 (C2,C6)), 34,38 ppm (t, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38,12 ppm (d, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 40,61 ppm (d, $(\text{CH}_2)_5\text{CH-CH}(\text{Pyrr})_2$), 113,27 ppm (d, -NH- CH- , Pyrr-C-5), 121,95 ppm (s, Pyrr-C-4), 126,50 ppm (s, Pyrr-C-3), 127,95 ppm (s, Pyrr-C-2)

Di-(4-ethyl-3-methyl-2-pyrrolyl)phenylmethan **15p**:

Es wurden 2,19 g (9,5 mmol) **15p** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 95% d. Th.

^1H -NMR(90 MHz, CDCl_3): 1,18 ppm (t, 7,8 Hz, 6H, Pyrr- CH_2 - CH_3), 1,78 ppm (s, 6H, Pyrr- CH_3), 2,41 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Pyrr- CH_2 - CH_3), 5,48 ppm (d, 9,7 Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 6,31 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH- CH-), 7,18 ppm (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 7,26 ppm (s, breit, 2H, NH)

(2,5Dimethoxyphenyl)bis(3-(1-methylethyl)-4-(2-methylpropyl)-2-pyrrolyl)methan **15q**:

Es wurden 4,31 g (9,0 mmol) **15q** als zähflüssige Substanz erhalten. Die Ausbeute betrug 90% d. Th.

^1H -NMR(90 MHz, CDCl_3): 0,93 ppm (d, 6,6 Hz, 12H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,13 ppm (d, 7,1 Hz, 12H, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,79 ppm (m, 6,8 Hz, 2H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,32 ppm (d, 6,9 Hz, 4H, Pyrr- CH_2 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,75 ppm (m, 7,2 Hz, 2H, Pyrr- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,62 ppm (s, 3H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 3,69 ppm (s, 3H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$), 5,99 ppm (s, 1H, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)\text{-CH}(\text{Pyrr})_2$),

6,28 ppm (d, 2,4 Hz, 2H, -NH-CH-), 6,53-6,93 ppm (m, 3H, (C₆H₃(OCH₃)₂)-CH(Pyrr)₂), 7,32 ppm (s, breit, 2H, NH)

8.5.3. Darstellung anderer Ausgangssubstanzen

Synthese der N,O-Acetale **28**

16,8 g (1,2 mol) Kaliumcarbonat, 81 ml (64 g, 2 mol) Methanol und 1 mol des Amins **26** wurden in einen 1 l Dreihalskolben gegeben und im Eisbad unter Rühren abgekühlt. Anschließend wurden 27 g (0,9 mol) Paraformaldehyd **27** zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Methanol wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer abgezogen. Das N,O-Acetal **28** wurde durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne gereinigt.

N,N-Diethyl-N-methoxymethylenamin **28b**

Es wurden 38,51 g (329 mmol) **28b** vom Siedepunkt 115-119°C erhalten. Die Ausbeute betrug 36,6% d. Th. Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur ¹²²⁾.

N,N-Dibenzyl-N-methoxymethylenamin **28c**

Es wurden 78,29 g (325 mmol) **28c** vom Siedepunkt 155-159°C erhalten. Die Ausbeute betrug 36% d. Th. Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur ¹²²⁾.

Synthese der Iminiumsalze **16**

7,47 g (50 mmol) Trichlormethylsilan **29** wurden in 30 ml trockenem Acetonitril unter trockenem Stickstoff im Eisbad abgekühlt. Es wurden 50 mmol des entsprechenden N,O-Acetals **28** in 10 ml trockenem Acetonitril innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 20 Minuten bei 0°C und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde unter Stickstoff abfiltriert und mit 80 ml Diethylether und mit 40 ml Pentan gewaschen. Die weißen Kristalle wurden im Hochvakuum getrocknet und unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

N,N-Diethylmethylenammoniumchlorid **16b**

Es wurden 3,34 g (27,5 mmol) **16b** erhalten. Die Ausbeute betrug 55% d. Th. Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur¹³⁸⁾.

N,N-Dibenzylmethylenammoniumchlorid **16c**

Es wurden 5,90 g (24 mmol) **16c** erhalten. Die Ausbeute betrug 48% d. Th. Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur¹³⁸⁾.

8.5.4. Darstellung der Porphyrine

Zur Herstellung der Porphyrine wurden vier unterschiedliche Varianten der Porphyrinsynthese eingesetzt.

Variante I: In einem Kolben wurden 243 mg (2,0 mmol) N,N-Diethylmethylenammoniumchlorid **16b** in 35 ml Acetonitril vorgelegt. Es wurden 2,0 mmol des entsprechenden Dipyrrromethans **15** in 25 ml Acetonitril innerhalb von 45 Minuten zugetropft und 60 µl Trifluoressigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 492 mg (2,0 mmol) p-Chloranil zugegeben und es wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml Triethylamin neutralisiert und mit 100 ml Dichlormethan verdünnt. Es wurde nacheinander mit 2 N Essigsäure, mit Natriumcarbonat und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Die Reinigung und die Trennung der entstandenen Porphyrine erfolgte durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan, dem nach Bedarf etwas Methanol oder Hexan zugesetzt war.

Variante II: In einem Kolben wurden 187 mg (2,0 mmol) N,N-Dimethylmethylenammoniumchlorid **16a** vorgelegt. Es wurden 2,0 mmol des entsprechenden Dipyrrromethans **15** in 30 ml Acetonitril zugegeben. Anschließend wurden 10 ml eines 1 M Acetatpuffers pH 4,75 zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 4 bis 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 492 mg (2,0 mmol) p-Chloranil zugegeben und es wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml Triethylamin neutralisiert und mit 100 ml Dichlormethan verdünnt. Es wurde nacheinander mit 2 N Essigsäure, mit Natriumcarbonat und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Die Reinigung und die Trennung der entstandenen Porphyrine erfolgte durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan, dem nach Bedarf etwas Methanol oder Hexan zugesetzt war.

Variante IIa: Statt des Iminiumsalses **16a** wurden 148 µl 37 %ige Formalinlösung entsprechend 60 mg (2,0 mmol) Formaldehyd eingesetzt.

Variante III: In einem Kolben wurden 187 mg (2,0 mmol) N,N-Dimethylmethylenammoniumchlorid **16a** und 3,0 g (9,2 mmol) rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$) vorgelegt. Es wurden 2,0 mmol des entsprechenden Dipyrromethans **15** in einem Lösungsmittelgemisch aus 15 ml Dichlormethan und 15 ml Methanol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 35°C erwärmt. Anschließend wurden 10 ml eines 1M Acetatpuffers pH 4,75 zugegeben. Der Ansatz wurde weitere 2 bis 3 Stunden bei 35°C gerührt. Das Ende der Reaktion wurde anhand der Abnahme der Absorption des Dipyrromethans **15** und der Lage der Soret-Bande des entstehenden Porphyringemisches im UV/vis-Spektrum festgestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit 100 ml Dichlormethan verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde noch 3-mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Die Reinigung und die Trennung der entstandenen Porphyrine erfolgte durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan, dem nach Bedarf etwas Methanol oder Hexan zugesetzt war.

Variante IV: In einem Kolben wurden 187 mg (2,0 mmol) N,N-Dimethylmethylenammoniumchlorid **16a** und 3,0 g (9,2 mmol) rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$) vorgelegt. Es wurden 2,0 mmol des entsprechenden Dipyrromethans **15** in einem Lösungsmittelgemisch aus 15 ml Dichlormethan und 15 ml Methanol zugegeben. Anschließend wurden 60 µl Trifluoressigsäure zugegeben. Der Ansatz wurde 7 bis 9 Stunden am Rückfluß sieden lassen. Das Ende der Reaktion wurde anhand der Abnahme der Absorption des Dipyrromethans **15** und der Lage der Soret-Bande des entstehenden Porphyringemisches im UV/vis-Spektrum festgestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Wasserbad abgekühlt, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit 100 ml Dichlormethan verdünnt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde noch 3-mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Die Reinigung und die Trennung der entstandenen Porphyrine erfolgte durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittel Dichlormethan, dem nach Bedarf etwas Methanol oder Hexan zugesetzt war.

Synthese der 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkylsubstituierten Porphyrine 11

Die octaalkylsubstituierten Porphyrine 11 entstanden als Nebenprodukte bei der Synthese der nona- und decasubstituierten Porphyrine **12** und **14**.

2,8,12,18-Tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphin (Etioporphyrin IV) 11a:

FP>270°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 396 nm (5,232), 496 nm (4,161), 529 nm (4,022), 566 nm (3,833), 619 nm (3,731), IR(cm⁻¹, KBr): 3407(m) NH-Valenz, 3235(m), 2952(s) 2919(s) 2859(s) CH-Valenz (gesättigt), 1608(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1445(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1368(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1256(m), 1155(m), 1114(m), 1052(m), 951(m), 829(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 738(s), 674(m), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): 10,12 ppm (s, 4H, Por-5, Por-10, Por-15, Por-20), 4,13 ppm (q, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₃), 3,67 ppm (s, 12H, Por-CH₃), 1,91 ppm (t, 7,5 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₃), -3,74 ppm (s, breit, 2H, NH), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 96,20 ppm (d, Por-5, Por-10, Por-15, Por-20), 19,84 ppm (t, Por-CH₂-CH₃), 17,69 ppm (q, Por-CH₂-CH₃), 11,57 ppm (q, Por-CH₃), 144,53 ppm (s, Por), 142,04 ppm (s, Por), 134,94 ppm (s, Por), 135,46 ppm (s, Por)

3,7,13,17-Tetraethyl-2,8,12,18-tetrapropylporphin 11b:

UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 398 nm (5,238), 497 nm (4,145), 531 nm (4,019), 566 nm (3,823), 619 nm (3,712), IR(cm⁻¹, KBr): 3407(m) NH-Valenz, 3225(m), 2952(s) 2919(s) 2859(s) CH-Valenz (gesättigt), 1605(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1455(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1367(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1242(m), 1151(m), 1112(m), 1049(m), 944(m), 740(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): -3,74 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,34 ppm (t, 7,5 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 1,93 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₃), 2,36 ppm (m, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 4,09 ppm (t, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 4,09 ppm (q, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₃), 10,10 ppm (s, 4H, Por-5, Por-10, Por-15, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 13,78 ppm (q, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 17,49 ppm (q, Por-CH₂-CH₃), 18,86 ppm (t, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 27,51 ppm (t, Por-CH₂-CH₃), 27,54 ppm (t, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 95,69 ppm (d, Por-5, Por-10, Por-15, Por-20), 138,63 ppm (s, Por), 141,04 ppm (s, Por), 142,09 ppm (s, Por)

3,7,13,17-Tetra(1-methylethyl)-2,8,12,18-tetra(2-methyl)propylporphin **11c**:

UV/vis (CH₂Cl₂): λ = 399 nm, 498 nm, 532 nm, 566 nm, 619 nm

Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur¹²²⁾.

Synthese der 2,3,5,7,8,12,13,17,18-nonaalkylsubstituierten Porphyrine **12**

2,8,13,17-Tetraethyl-3,5,7,12,18-pentamethylporphin **12a**:

12a wurde nach den Varianten II, IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 9,5% d. Th. (47 mg, 95 μ mol), nach Variante IIa 10,3% d. Th. (51 mg, 103 μ mol), nach Variante III 5,1% d. Th. (25 mg, 51 μ mol) und nach Variante IV 10,5% d. Th. (52 mg, 105 μ mol). Neben dem Hauptprodukt entstanden auch Isomere, wobei die Methyl- und die Ethylgruppe an einer oder an mehreren Pyrroleinheiten vertauscht waren. Die Isomeren wurden nicht getrennt. FP>320°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 404 nm (5,262), 504 nm (4,153), 538 nm (3,757), 575 nm (3,744), 628 nm (3,140), IR(cm⁻¹, KBr): 3408(m) NH-Valenz, 3239(m), 2949(s) 2917(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1606(m) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1445(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1368(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1237(m), 1158(m), 1108(m), 1051(m), 950(m), 825(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 750(s), 670(m), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit COSY und NOESY: -3,03 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,84 ppm (t, 7,8 Hz, 12H, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₃), 3,56 ppm (s, 6H, Por-3,7-CH₃), 3,59 ppm (s, 6H, Por-12,18-CH₃), 4,01 ppm (q, 8,1 Hz, 4H, Por-13,17-CH₂-CH₃), 4,05 ppm (q, 7,9 Hz, 4H, Por-2,8-CH₂-CH₃), 4,49 ppm (s, 3H, Por-5-CH₃), 9,82 ppm (s, 1H, Por-15), 10,01 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), Bei Isomeren treten zusätzlich folgende Signale auf: 4,54 ppm (s, Por-5-CH₃ benachbart zu einer Methyl und einer Ethylgruppe), 4,59 ppm (s, Por-5-CH₃ benachbart zu zwei Ethylgruppen), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 11,40 ppm (q, Por-12,18-CH₃), 16,97 ppm (q, Por-3,7-CH₃), 17,48 ppm (q, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₃), 19,74 ppm (t, Por-2,8-CH₂-CH₃), 22,75 ppm (t, Por-13,17-CH₂-CH₃), 23,49 ppm (q, Por-5-CH₃), 94,55 ppm (d, Por-15), 96,01 ppm (d, Por-10, Por-20), 114,14 ppm (s, Por-5), 133,80 ppm (s, Por), 134,10 ppm (s, Por), 134,36 ppm (s, Por), 134,41 ppm (s, Por), 134,72 ppm (s, Por), 135,05 ppm (s, Por), 135,33 ppm (s, Por), 135,64 ppm (s, Por), 137,06 ppm (s, Por), 137,40 ppm (s, Por), 140,98 ppm (s, Por), 141,23 ppm (s, Por), 141,36 ppm (s, Por), 141,51 ppm (s, Por), 141,90 ppm (s, Por), 142,15 ppm (s, Por), 142,42 ppm (s, Por), 142,74 ppm (s, Por), 143,36 ppm (s, Por), 143,72 ppm (s, Por), 144,10 ppm (s, Por), 144,39 ppm (s, Por), 145,31 ppm (s, Por), 145,93 ppm (s, Por), 146,15 ppm (s, Por), 146,29 ppm (s, Por), Bei Isomeren treten zusätzlich folgende Signale auf: 22,63 ppm (q, Por-5-CH₃ benachbart zu einer Methyl und einer Ethylgruppe), 21,72 ppm (q, Por-5-CH₃ benachbart zu zwei Ethylgruppen)

2,5,8,13,17-Pentaethyl-3,7,12,18-tetramethylporphin **12b**:

12b wurde nach den Varianten IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante IIa 10,7% d. Th. (54 mg, 107 μ mol), nach Variante III 4,5% d. Th. (23 mg, 45 μ mol) und nach Variante IV 12,6% d. Th. (64 mg, 126 μ mol).

FP=219°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 404 nm (5,240), 503 nm (4,148), 536 nm (3,717), 572 nm (3,733), 624 nm (3,143), IR(cm^{-1} , KBr): 3409(m) NH-Valenz, 3217(m), 2948(s) 2915(s) 2856(s) CH-Valenz (gesättigt), 1600(m) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1442(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1366(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1236(m), 1050(m), 949(m), 835(m) C-H out of plane ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 755(s), 670(m), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit COSY: -2,88 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,83 ppm (t, 3H, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,84 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3,57 ppm (s, 6H, Por-3,7- CH_3), 3,60 ppm (s, 6H, Por-12,18- CH_3), 4,06 ppm (q, 7,4 Hz, 4H, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,11 ppm (q, 7,6 Hz, 4H, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 5,23 ppm (q, 2H, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 9,83 ppm (s, 1H, Por-15), 10,10 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 11,56 ppm (q, Por-3,7- CH_3), 16,67 ppm (q, Por-12,18- CH_3), 17,70 ppm (q, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 19,88 ppm (t, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,17 ppm (q, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 23,14 ppm (t, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 24,46 ppm (t, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 95,96 ppm (d, Por-10, Por-20), 94,52 ppm (d, Por-15), 122,65 ppm (s, Por-5), 133,85 ppm (s, Por), 134,17 ppm (s, Por), 135,68 ppm (s, Por), 137,69 ppm (s, Por), 140,83 ppm (s, Por), 141,07 ppm (s, Por), 141,32 ppm (s, Por), 141,55 ppm (s, Por), 142,50 ppm (s, Por), 142,74 ppm (s, Por), 144,54 ppm (s, Por), 144,83 ppm (s, Por), 145,06 ppm (s, Por)

2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-5-propylporphin **12c**:

12c wurde nach den Varianten II, IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 9,0% d. Th. (47 mg, 90 μ mol), nach Variante IIa 14,2% d. Th. (74 mg, 142 μ mol), nach Variante III 4,5% d. Th. (23,5 mg, 45 μ mol) und nach Variante IV 4,5% d. Th. (23,5 mg, 45 μ mol).

FP=203°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 404 nm (5,231), 504 nm (4,130), 537 nm (3,694), 573 nm (3,715), 625 nm (3,096), IR(cm^{-1} , KBr): 3413(m) NH-Valenz, 3219(m), 2948(s) 2915(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1601(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1446(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1368(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1224(m), 1156(m), 1108(m), 1050(m), 948(m), 824(m) C-H out of plane ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 741(s), 675(m), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit COSY: -2,82 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,31 ppm (t, 3H, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,12 ppm (tq, 2H, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,86 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3,56 ppm (s, 6H, Por-3,7- CH_3), 3,59 ppm (s, 6H, Por-12,18- CH_3), 4,08 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,11 ppm (q, 7,6 Hz, 4H, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 5,12 ppm (t, 2H, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 9,84 ppm (s,

^1H , Por-15), 10,08 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 96,03 ppm (d, Por-10, Por-20), 94,55 ppm (d, Por-15), 19,83 ppm (t, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 23,06 ppm (t, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 17,64 ppm (q, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 11,54 ppm (q, Por-3,7- CH_3), 16,56 ppm (q, Por-12,18- CH_3), 33,62 ppm (t, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 30,60 ppm (t, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 14,81 ppm (q, Por-5- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 120,99 ppm (s, Por-5), 133,92 ppm (s, Por), 134,15 ppm (s, Por), 135,62 ppm (s, Por), 135,81 ppm (s, Por), 137,61 ppm (s, Por), 140,86 ppm (s, Por), 141,12 ppm (s, Por), 141,32 ppm (s, Por), 141,53 ppm (s, Por), 142,32 ppm (s, Por), 144,72 ppm (s, Por), 143,35 ppm (s, Por), 144,00 ppm (s, Por), 144,51 ppm (s, Por), 144,76 ppm (s, Por), 145,43 ppm (s, Por), 145,73 ppm (s, Por), 146,58 ppm (s, Por)

3,7,12,18-Tetraethyl-5-methyl-2,8,13,17-tetrapropylporphin **12d**:

12d wurde nach den Varianten II, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 8,8% d. Th. (53 mg, 88 μmol), nach Variante III 3,7% d. Th. (22,5 mg, 37 μmol) und nach Variante IV 2,1% d. Th. (13 mg, 21 μmol). $\text{FP}=172^\circ\text{C}$, UV/vis (CH_2Cl_2): λ ($\lg \epsilon$) = 407 nm (5,249), 507 nm (4,142), 541 nm (3,774), 578 nm (3,742), 630 nm (3,149), IR(cm^{-1} , KBr): 3404(m) NH-Valenz, 3223(m), 2946(s) 2918(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1607(m) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1455(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1367(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1236(m), 1148(w), 1110(w), 1049(m), 943(w), 823(m) C-H out of plane ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR-H}$), 737(s), ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit COSY: -2,83 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,38 ppm (t, 7,8 Hz, 12H, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,85 ppm (t, 7,5 Hz, 4H, Por-3,7,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,31 ppm (tq, 7,7 Hz, 8H, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,02 ppm (t, 8,1 Hz, 4H, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,05 ppm (t, 8,2 Hz, 4H, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,08 ppm (q, 8,5 Hz, 4H, Por-3,7- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,10 ppm (q, 7,9 Hz, 4H, Por-12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,59 ppm (s, 3H, Por-5- CH_3), 9,85 ppm (s, 1H, Por-15), 10,06 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 98,82 ppm (d, Por-10, Por-20), 95,37 ppm (d, Por-15), 28,75 ppm (t, Por-2,8- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 32,03 ppm (t, Por-13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 27,17 ppm (t, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,03 ppm (q, Por-2,8,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 22,83 ppm (t, Por-3,7- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 19,93 ppm (t, Por-12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 17,17 ppm (q, Por-3,7,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,51 ppm (q, Por-5- CH_3), 113,18 ppm (s, Por-5), 128,89 ppm (s, Por), 130,96 ppm (s, Por), 139,01 ppm (s, Por), 140,31 ppm (s, Por), 141,29 ppm (s, Por), 141,34 ppm (s, Por), 141,40 ppm (s, Por), 142,27 ppm (s, Por), 142,57 ppm (s, Por), 144,22 ppm (s, Por), 145,56 ppm (s, Por)

3,5,7,12,18-Pentaethyl-2,8,13,17-tetrapropylporphin 12e:

12e wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 3,5% d. Th. (21,5 mg, 35 μ mol).

FP=95°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 407 nm (5,248), 507 nm (4,132), 541 nm (3,736), 578 nm (3,720), 629 nm (3,128), UV/vis (THF): λ (lg ϵ) = 407 nm (5,229), 507 nm (4,134), 540 nm (3,722), 580 nm (3,695), 630 nm (3,228), IR(cm⁻¹, KBr): 3400(m) NH-Valenz, 3212(m), 2945(s) 2917(s) 2856(s) CH-Valenz (gesättigt), 1461(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1368(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1239(m), 1151(m), 1112(m), 1050(m), 1006(m), 949(m), 821(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 745(s), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit COSY: -2,76 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,37 ppm (t, 7,8 Hz, 12H, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 1,63 ppm (t, 7,2 Hz, 3H, Por-5-CH₂-CH₃), 1,91 ppm (t, 7,4 Hz, 4H, Por-3,7,12,18-CH₂-CH₃), 2,32 ppm (m, 7,3 Hz, 8H, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 4,02 ppm (t, 8,0 Hz, 4H, Por-13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 4,06 ppm (q, 7,7 Hz, 4H, Por-3,7-CH₂-CH₃), 4,07 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Por-12,18-CH₂-CH₃), 4,08 ppm (t, 7,6 Hz, 4H, Por-2,8-CH₂-CH₂-CH₃), 5,18 ppm (q, 7,4 Hz, 2H, Por-5-CH₂-CH₃), 9,82 ppm (s, 1H, Por-15), 10,07 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 15,01 ppm (q, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 17,88 ppm (q, Por-3,7,12,18-CH₂-CH₃), 19,93 ppm (t, Por-12,18-CH₂-CH₃), 22,03 ppm (q, Por-5-CH₂-CH₃), 22,98 ppm (t, Por-3,7-CH₂-CH₃), 24,41 ppm (t, Por-5-CH₂-CH₃), 27,19 ppm (t, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 28,89 ppm (t, Por-2,8-CH₂-CH₂-CH₃), 32,12 ppm (t, Por-13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 95,41 ppm (d, Por-15), 96,69 ppm (d, Por-10, Por-20), 121,89 ppm (s, Por-5), 138,95 ppm (s, Por), 140,38 ppm (s, Por), 140,80 ppm (s, Por), 140,86 ppm (s, Por), 141,26 ppm (s, Por), 141,45 ppm (s, Por), 142,39 ppm (s, Por), 142,54 ppm (s, Por), 142,65 ppm (s, Por), 142,93 ppm (s, Por), 144,31 ppm (s, Por), 145,72 ppm (s, Por), 146,13 ppm (s, Por)

3,7,12,18-Tetraethyl-2,5,8,13,17-pentapropylporphin 12f:

12f wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 3,3% d. Th. (21 mg, 33 μ mol).

FP=99°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 408 nm (5,247), 508 nm (4,118), 543 nm (3,726), 578 nm (3,709), 628 nm (3,086), IR(cm⁻¹, KBr): 3408(m) NH-Valenz, 2945(s) 2918(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1462(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1370(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1240(m), 1155(m), 1110(m), 1053(m), 1010(m), 822(w) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 737(s), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit COSY: -2,73 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,12 ppm (t, 7,2 Hz, 2H, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 1,37 ppm (t, 7,5 Hz, 12H, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 1,92 ppm (t, 7,4 Hz, 4H, Por-3,7,12,18-CH₂-CH₃), 1,92 ppm (m, 7,4 Hz, 2H, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 2,32 ppm (m, 7,6 Hz, 8H, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 4,03 ppm (t, 8,0 Hz, 4H, Por-13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 4,09 ppm (q, 7,4

Hz, 4H, Por-3,7-CH₂-CH₃), 4,10 ppm (q, 7,8 Hz, 4H, Por-12,18-CH₂-CH₃), 4,10 ppm (t, 7,7 Hz, 4H, Por-2,8-CH₂-CH₂-CH₃), 5,10 ppm (t, 8,2 Hz, 2H, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 9,84 ppm (s, 1H, Por-15), 10,08 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit HMQC und DEPT: 14,93 ppm (q, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 15,02 ppm (q, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 17,91 ppm (q, Por-3,7,12,18-CH₂-CH₃), 19,94 ppm (t, Por-12,18-CH₂-CH₃), 22,91 ppm (t, Por-3,7-CH₂-CH₃), 27,18 ppm (t, Por-2,8,13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 28,90 ppm (t, Por-2,8-CH₂-CH₂-CH₃), 31,28 ppm (t, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 32,03 ppm (t, Por-13,17-CH₂-CH₂-CH₃), 33,42 ppm (t, Por-5-CH₂-CH₂-CH₃), 95,37 ppm (d, Por-15), 96,75 ppm (d, Por-10, Por-20), 120,14 ppm (s, Por-5), 138,96 ppm (s, Por), 139,00 ppm (s, Por), 140,36 ppm (s, Por), 140,92 ppm (s, Por), 140,98 ppm (s, Por), 141,30 ppm (s, Por), 141,45 ppm (s, Por), 142,33 ppm (s, Por), 142,41 ppm (s, Por), 142,47 ppm (s, Por), 142,61 ppm (s, Por), 142,95 ppm (s, Por), 144,68 ppm (s, Por), 145,66 ppm (s, Por), 146,04 ppm (s, Por)

2,8,12,17-Tetraethyl-3,7,13,18-tetramethyl-5-(1-methylethyl)porphin **12g**:

12g wurde nach den Varianten I, II und III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante I 4,0% d. Th. (21 mg, 40 μmol), nach Variante II entstanden nur Spuren und nach Variante IV 4,75% d. Th. (25 mg, 47,5 μmol).

FP=155°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ε) = 408 nm (5,214), 509 nm (4,081), 545 nm (3,773), 582 nm (3,718), 633 nm (3,198), IR(cm⁻¹, KBr): 3405(m) NH-Valenz, 3221(m), 2949(s) 2917(s) 2856(s) CH-Valenz (gesättigt), 1607(m) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1445(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1374(m) 1361(m) CH₃: symmetrische Deformation (C(CH₃)₂), 1228(m), 1158(m), 1110(m), 1051(m), 950(m), 829(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 746(s), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit COSY: -2,52 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,79 ppm (t, 7,6 Hz, 6H, Por-2,8-CH₂-CH₃), 1,87 ppm (t, 7,7 Hz, 3H, Por-12-CH₂-CH₃), 1,86 ppm (t, 7,7 Hz, 3H, Por-17-CH₂-CH₃), 2,25 ppm (d, 7,4 Hz, 6H, Por-5-CH₂(CH₃)₂), 3,55 ppm (s, 3H, Por-13-CH₃), 3,60 ppm (s, 3H, Por-18-CH₃), 3,63 ppm (s, 6H, Por-3,7-CH₃), 4,03 ppm (q, 7,8 Hz, 2H, Por-17-CH₂-CH₃), 4,06 ppm (q, 7,7 Hz, 2H, Por-12-CH₂-CH₃), 4,08 ppm (q, 8,2 Hz, 4H, Por-2,8-CH₂-CH₃), 5,59 ppm (m, 1H, Por-5-CH₂(CH₃)₂), 9,78 ppm (s, 1H, Por-15), 10,26 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃), Zuordnung mit HMBC, HMQC und DEPT: 11,21 ppm (q, Por-13-CH₃), 11,34 ppm (q, Por-18-CH₃), 16,96 ppm (q, Por-3,7-CH₃), 17,18 ppm (q, Por-2,8-CH₂-CH₃), 17,43 ppm (q, Por-17-CH₂-CH₃), 17,51 ppm (q, Por-12-CH₂-CH₃), 19,67 ppm (t, Por-17-CH₂-CH₃), 20,02 ppm (t, Por-12-CH₂-CH₃), 20,07 ppm (t, Por-2,8-CH₂-CH₃), 26,77 ppm (q, Por-5-CH₂(CH₃)₂), 32,06 ppm (t, Por-5-CH₂(CH₃)₂), 94,91 ppm (d, Por-15), 96,26 ppm (d, Por-10, Por-20), 125,04 ppm (s, Por-5), 133,09 ppm (s, Por-3,7), 134,11 ppm (s, Por-13), 135,47 ppm (s, Por-18), 140,48 ppm (s, Por-1,9), 141,29 ppm (s, Por-17), 142,09 ppm (s, Por-11), 142,57 ppm (s, Por-12), 143,08

ppm (s, Por-19), 144,68 ppm (s, Por-2,8), 145,41 ppm (s, Por-16), 146,26 ppm (s, Por-14), 146,92 ppm (s, Por-4,6)

5-Cyclohexyl-2,8,12,17-tetraethyl-3,7,13,18-tetramethylporphin **12h**:

12h wurde nach den Varianten I, II, IIa und III hergestellt. Nach den Varianten I, II und IIa wurde **12h** nur in Spuren erhalten. Nach Variante III betrug die Ausbeute etwa 0,05% d. Th. (0,3 mg, 0,5 μ mol).

UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 409 nm (5,230), 510 nm (4,089), 547 nm (3,778), 583 nm (3,726), 633 nm (3,203)

2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-5-phenylporphin **12i**:

12i wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 6,7% d. Th. (37 mg, 67 μ mol).

FP>305°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ = 401 nm, 501 nm, 535 nm, 569 nm, 622 nm, MS (FAB): m/z (%) = 555 (M^+ , 100), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): -3,35 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,88 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3,64 ppm (s, 12H, Por- CH_3), 4,03 ppm (m, 8H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 7,02 ppm (m, 2H, Aryl- H), 7,53 ppm (m, 2H, Aryl- H), 8,06 ppm (m, 2H, Aryl- H), 9,95 ppm (s, 1H, Por-15), 10,15 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20)

3,7,13,18-Tetraethyl-5-(1-methylethyl)-2,8,12,17-tetrapropylporphin **12j**:

12j wurde nach der Variante III hergestellt. Es wurde nur in Spuren erhalten.

UV/vis (CH_2Cl_2): λ = 411 nm, 511 nm, 547 nm, 582 nm, 633 nm

5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3,7,12,18-tetra(1-methylethyl)-2,8,13,17-(2-methylpropyl)porphin **12k**:

12k wurde nach der Variante I hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante I 2,5% d. Th. (21 mg, 25 μ mol).

UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 410 nm (5,235), 507 nm (4,159), 541 nm (3,803), 577 nm (3,710), 628 nm (3,134), IR(cm^{-1} , KBr): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3), Zuordnung mit COSY: 1,36 ppm (d, 7,0 Hz, 24H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,28 ppm (d, 7,2 Hz, 24H, Por- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,71 ppm (m, 4H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,63 ppm (s, 3H, Aryl- CH_3), 3,94 ppm (s, 3H, Aryl- CH_3), 4,09 ppm (d, 6,9 Hz, 8H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,46 ppm (m, 4H, Por- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6,55-7,60 ppm (m, 3H, Aryl- H), 9,84 ppm (s, 1H, Por-15), 10,39 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20)

Synthese der 2,3,5,7,8,12,13,15,17,18-decaalkylsubstituierten Porphyrine 14**2,8,12,18-Tetraethyl-3,5,7,13,15,17-hexamethylporphin 14a:**

14a wurde nach den Varianten II, IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 7,3% d. Th. (37 mg, 73 μ mol), nach Variante IIa 6,0% d. Th. (30,5 mg, 60 μ mol), nach Variante III 0,65% d. Th. (3,3 mg, 6,5 μ mol) und nach Variante IV 0,45% d. Th. (2,3 mg, 4,5 μ mol).

FP>305°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 409 nm (5,242), 511 nm (4,133), 545 nm (3,574), 582 nm (3,694), 631 nm (2,799), IR(cm⁻¹, KBr): 3411(s) NH-Valenz, 2949(s) 2918(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1615(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1444(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1362(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1260(m), 1050(m), 945(w), 832(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 760(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): -1,72 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,83 ppm (t, 7,7 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₃), 3,57 ppm (s, 12H, Por-3,7,13,17-CH₃), 4,08 ppm (q, 7,7 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₃), 4,46 ppm (s, 6H, Por-5,15-CH₃), 10,01 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 16,94 ppm (q, Por-3,7,13,17-CH₃), 17,67 ppm (q, Por-CH₂-CH₃), 19,94 ppm (t, Por-CH₂-CH₃), 22,46 ppm (s, Por-5,15-CH₃), 95,87 ppm (d, Por-10, Por-20), 120,18 ppm (s, Por-5,15), 134,27 ppm (s, Por-3,7,13,17), 140,06 ppm (s, Por-1,9,11,19), 144,29 ppm (s, Por-2,8,12,18), 145,36 ppm (s, Por-4,6,14,16)

2,5,8,12,15,18-Hexaethyl-3,7,13,17-tetramethylporphin 14b:

14b wurde nach den Varianten IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante IIa 7,5% d. Th. (40 mg, 75 μ mol), nach Variante III 1,0% d. Th. (5,5 mg, 10 μ mol) und nach Variante IV 0,5% d. Th. (2,7 mg, 5,0 μ mol).

FP>305°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 409 nm (5,241), 511 nm (4,131), 545 nm (3,450), 579 nm (3,692), 629 nm (2,584), IR(cm⁻¹, KBr): 3417(m) NH-Valenz, 2947(s) 2918(s) 2859(s) CH-Valenz (gesättigt), 1612(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1447(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1365(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1260(m), 1052(m), 948(m), 830(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 763(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): -1,76 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,79 ppm (t, 7,7 Hz, 6H, Por-5,15-CH₂-CH₃), 1,82 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por-2,8,12,18-CH₂-CH₃), 3,61 ppm (s, 12H, Por-CH₃), 4,10 ppm (q, 7,4 Hz, 8H, Por-2,8,12,18-CH₂-CH₃), 5,12 ppm (q, 7,5 Hz, 4H, Por-5,15-CH₂-CH₃), 10,06 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 16,63 ppm (q, Por-CH₃), 17,72 ppm (q, Por-2,8,12,18-CH₂-CH₃), 20,18 ppm (t, Por-2,8,12,18-CH₂-CH₃), 21,91 ppm (q, Por-5,15-CH₂-CH₃), 24,00 ppm (t, Por-5,15-CH₂-CH₃), 95,57 ppm (d, Por-10, Por-20), 120,87 ppm (s, Por-5,15), 133,53 ppm (s, Por-3,7,13,17), 139,72 ppm (s, Por-1,9,11,19), 145,06 ppm (s, Por-2,8,12,18), 146,19 ppm (s, Por-4,6,14,16)

2,8,12,18-Tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-dipropylporphin **14c**:

14c wurde nach den Varianten II, IIa, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 7,2% d. Th. (40,5 mg, 72 μ mol), nach Variante IIa 4,0% d. Th. (22,5 mg, 40 μ mol), nach Variante III 1,25% d. Th. (7,0 mg, 12,5 μ mol) und nach Variante IV 0,3% d. Th. (1,7 mg, 3,0 μ mol).

FP>305°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 409 nm (5,253), 510 nm (4,132), 544 nm (3,432), 579 nm (3,677), 629 nm (2,569), IR(cm⁻¹, KBr): 3415(m) NH-Valenz, 2948(s) 2917(s) 2860(s) CH-Valenz (gesättigt), 1610(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1448(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1364(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1256(m), 1051(m), 947(m), 829(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 766(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): -1,74 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,38 ppm (6H, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 1,84 ppm (t, 7,6 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₃), 2,20 ppm (m, 4H, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 3,60 ppm (s, 12H, Por-CH₃), 4,11 ppm (q, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₃), 5,02 ppm (t, 8,4 Hz, 4H, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 10,10 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 14,92 ppm (q, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 16,28 ppm (q, Por-CH₃), 17,74 ppm (q, Por-CH₂-CH₃), 20,19 ppm (t, Por-CH₂-CH₃), 30,51 ppm (t, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 32,95 ppm (t, Por-5,15-CH₂-CH₂-CH₃), 95,61 ppm (d, Por-10, Por-20), 119,37 ppm (s, Por-5,15), 133,64 ppm (s, Por-3,7,13,17), 139,66 ppm (s, Por-1,9,11,19), 145,03 ppm (s, Por-2,8,12,18), 146,42 ppm (s, Por-4,6,14,16)

3,7,13,17-Tetraethyl-5,15-dimethyl-2,8,12,18-tetrapropylporphin **14d**:

14d wurde nach den Varianten II, III und IV hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante II 7,6% d. Th. (47 mg, 76 μ mol), nach Variante III 2,5% d. Th. (15,5 mg, 25 μ mol) und nach Variante IV 0,2% d. Th. (1,4 mg, 2,0 μ mol).

FP=208°C, UV/vis (CH₂Cl₂): λ (lg ϵ) = 413 nm (5,223), 514 nm (4,128), 550 nm (3,580), 586 nm (3,692), 633 nm (2,682), IR(cm⁻¹, KBr): 3423(m) NH-Valenz, 2944(s) 2919(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1612(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1465(s) CH-Deformation (CH₂, CH₃), 1366(m) CH₃: symmetrische Deformation, 1263(m), 1131(m), 1048(m), 949(m), 828(m) C-H out of plane (R₂C=CR-H), 772(s), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): -1,51 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,40 ppm (t, 7,4 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 1,87 ppm (t, 7,3 Hz, 12H, Por-CH₂-CH₃), 2,32 ppm (tq, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 4,02 ppm (q, 7,5 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₃), 4,03 ppm (t, 7,6 Hz, 8H, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 4,51 ppm (s, 6H, Por-5,15-CH₃), 10,03 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 15,13 ppm (q, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 17,21 ppm (q, Por-CH₂-CH₃), 20,59 ppm (q, Por-5,15-CH₃), 22,53 ppm (t, Por-CH₂-CH₃), 27,39 ppm (t, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 29,08 ppm (t, Por-CH₂-CH₂-CH₃), 96,56 ppm (d, Por-10, Por-20), 119,85 ppm (s, Por-5,15), 140,32 ppm (s, Por-3,7,13,17), 140,42 ppm (s, Por-1,9,11,19), 142,05 ppm (s, Por-4,6,14,16), 144,56 ppm (s, Por-2,8,12,18)

3,5,7,13,15,17-Hexaethyl-2,8,12,18-tetrapropylporphin **14e**:

14e wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 2,2% d. Th. (14,4 mg, 22 μ mol).

FP=148°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ ($\lg \epsilon$) = 413 nm (5,241), 515 nm (4,125), 550 nm (3,536), 584 nm (3,692), 633 nm (2,658), IR(cm^{-1} , KBr): 3444(m) NH-Valenz, 3376(m), 3025(w) CH-Valenz ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{H}$), 2942(s) 2920(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1614(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1581(w), 1464(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1368(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1315(m), 1261(m), 1133(m), 1051(m), 1025(m), 1004(m), 946(m), 783(s), $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): -1,49 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,41 ppm (t, 7,3 Hz, 12H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,64 ppm (t, 6H, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,87 ppm (t, 7,3 Hz, 12H, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,32 ppm (tq, 7,4 Hz, 8H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,03 ppm (q, 7,5 Hz, 8H, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,04 ppm (t, 7,6 Hz, 8H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 5,06 ppm (q, 7,3 Hz, 4H, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 10,04 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 15,14 ppm (q, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 17,80 ppm (q, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,94 ppm (q, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22,66 ppm (t, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 23,49 ppm (t, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 27,34 ppm (t, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 29,01 ppm (t, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 96,43 ppm (d, Por-10, Por-20), 120,24 ppm (s, Por-5,15), 140,14 ppm (s, Por-1,9,11,19), 140,45 ppm (s, Por-3,7,13,17), 143,03 ppm (s, Por-4,6,14,16), 145,18 ppm (s, Por-2,8,12,18)

3,7,13,17-Tetraethyl-2,5,8,12,15,18-hexapropylporphin **14f**:

14f wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 2,6% d. Th. (17,5 mg, 26 μ mol).

FP=192°C, UV/vis (CH_2Cl_2): λ ($\lg \epsilon$) = 414 nm (5,256), 516 nm (4,101), 551 nm (3,542), 585 nm (3,672), 633 nm (2,688), IR(cm^{-1} , KBr): 3418(m) NH-Valenz, 2942(s) 2918(s) 2857(s) CH-Valenz (gesättigt), 1615(w) C=C-Valenz, konjugiert, cyclisch, 1463(s) CH-Deformation (CH_2 , CH_3), 1367(m) CH_3 : symmetrische Deformation, 1260(m), 1051(m), 944(m), 831(m) C-H out of plane ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{H}$), 768(s), $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): -1,53 ppm (s, breit, 2H, NH), 1,17 ppm (t, 7,3 Hz, 6H, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,40 ppm (t, 7,2 Hz, 12H, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,87 ppm (t, 12H, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,90 ppm (m, 4H, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,30 ppm (tq, 7,3 Hz, 8H, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,00 ppm (q, 7,6 Hz, 8H, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4,01 ppm (t, 7,7 Hz, 8H, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,95 ppm (t, 8,2 Hz, 4H, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 10,00 ppm (s, 2H, Por-10, Por-20), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 14,91 ppm (q, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 15,13 ppm (q, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 17,79 ppm (q, Por-3,7,13,17- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22,58 ppm (t, Por- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 27,15 ppm (t, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 27,34 ppm (t, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 28,98 ppm (t, Por-2,8,12,18- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 32,46 ppm (t, Por-5,15- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 96,51 ppm (d, Por-10, Por-20), 118,56 ppm (s, Por-5,15), 140,06 ppm (s, Por-

1,9,11,19), 140,69 ppm (s, Por-3,7,13,17), 142,97 ppm (s, Por-4,6,14,16), 145,44 ppm (s, Por-2,8,12,18)

2,8,12,18-Tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-diphenylporphin **14g**:

14g wurde nach Variante III hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante III 2,5% d. Th. (15,6 mg, 25 μ mol). UV/vis (CH_2Cl_2): λ (lg ϵ) = 406 nm (5,258), 505 nm (4,147), 538 nm (3,624), 573 nm (3,741), 624 nm (2,988). Die physikalischen Daten entsprechen der Literatur ¹²²⁾.

5,15-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,7,12,18-tetra(1-methylethyl)-2,8,13,17-(2-methylpropyl)porphin **14h**:

14h wurde nach der Variante I hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Variante I 1,0% d. Th. (9,9 mg, 10 μ mol). Die physikalischen Daten entsprechen der Literatur ¹²²⁾.

9. Literaturverzeichnis

- 1) D. L. Drabkin – Selected landmarks in the history of porphyrins and their biologically functional derivatives – in D. Dolphin (Hrsg.) – The porphyrins, Vol. I: Structure and synthesis. Part A – Academic Press New York, 29-83
- 2) M. Calvin, J. A. Bassham – The photosynthesis of carbon compounds – Benjamin, New York, 1-127, (1962)
- 3) H. W. Heldt – Pflanzenbiochemie – Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 41-132, (1996)
- 4) H. T. Witt – Primary reactions of oxygenic photosynthesis – Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **100**, 1923-1942, (1996)
- 5) D. Reed, R. K. Clayton – Isolation of a reaction center fraction from rhodospseudomonas spheroides – Biochem. Biophys. Res. Commun. **30**, 471-475, (1968)
- 6) W. Zinth, W. Kaiser, H. Michel – Efficient photochemical activity and strong dichroism of single crystals of reaction centers from rhodospseudomonas viridis – Biochim. Biophys. Acta, **723**, 128-131, (1983)
- 7) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel – X-Ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from rhodospseudomonas viridis – J. Mol. Biol., **108**, 385, (1984)
- 8) J. Deisenhofer, H. Michel, R. Huber – The structural basis of photosynthetic light reactions in bacteria – Trends Biochem. Sci. (Pers. Ed.), **10(6)**, 243-248, (1985)
- 9) W. Zinth, E. W. Knapp, S. F. Fischer, W. Kaiser, J. Deisenhofer, H. Michel – Correlation of structural and spectroscopic properties of a photosynthetic reaction center – Chem. Phys. Lett., **119**, 1-4, (1985)
- 10) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel – Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of Rhodospseudomonas viridis at 3 Å resolution – Nature (London), **318**, 618-624, (1985)

-
- 11) H. Michel, K. A. Weyer, H. Gruenberg, I. Dunger, D. Oesterhelt, F. Lottspeich – The 'light' and 'medium' subunits of the photosynthetic reaction centre from *rhodospseudomonas viridis*: isolation of the genes, nucleotide and amino acid sequence – EMBO, **5**, 1149-1154, (1986)
 - 12) J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel – Die strukturelle Grundlage der Lichtreaktion in Bakterien – Nachr. Chem. Tech. Lab., **34**, 416-422, (1986)
 - 13) J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel – The structure of the photochemical reaction center of *rhodospseudomonas viridis* and its implications for function – in G. D. Fasman (Hrsg.) – Prediction of protein structure and the principles of protein conformation – Plenum, New York, 99-116, (1989)
 - 14) H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer – Pigment-protein interactions in the photosynthetic reaction centre from *Rhodospseudomonas viridis* – EMBO J., **5**, 2445-2451, (1986)
 - 15) Robert Huber – Eine strukturelle Grundlage für die Übertragung von Lichtenergie und Elektronen in der Biologie (Nobel-Vortrag) – Angew. Chem., **101(7)**, 849-871, (1989)
 - 16) Johann Deisenhofer, Hartmut Michel – Das photosynthetische Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis* (Nobel-Vortrag) – Angew. Chem., **101(7)**, 872-892, (1989)
 - 17) J. F. Imhoff, H. G. Trümper, N. Pfennig – Rearrangement of the species and genera of the phototrophic "Purple Nonsulfur Bacteria" – Int. J. Bacteriol., **34**, 340-343, (1984)
 - 18) J. P. Allen, G. Feher – Crystallization of reaction center from *rhodobacter sphaeroides*; Preliminary characterization – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **81(15)**, 4795-4799, (1984)
 - 19) C.-H. Chang, D. Tiede, J. Tang, U. Smith, J. Norris, M. Schiffer – Structure of *rhodobacter sphaeroides* R-26 reaction center – FEBS Lett., **205(1)**, 82-86, (1986)
 - 20) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees – Structure of the reaction center from *Rhodobacter sphaeroides* R-26: The protein subunits – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **84**, 6162-6166, (1987)
 - 21) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees – Structure and function of bacterial photosynthetic reaction centres – Nature, **339**, 111-116, (1989)

-
- 22) B. A. Barry, R. J. Boerner, J. C. de Paula in D. A. Bryant (Hrsg.) – The molecular biology of cyanobacteria – Kluwer Academic, Dordrecht, (1998)
- 23) H. T. Witt – Primary reactions of oxygenic photosynthesis – Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **100**, 1923-40, (1996)
- 24) J. Nield, O. Kruse, J. Ruprecht, P. da Fonseca, C. Büchel, J. Barber – Three-dimensional structure of chlamydomonas reinhardtii and synechococcus elongatus photosystem II complexes allows for comparison of their oxygen-evolving complex organization – J. Biol. Chem., **275**, 27940-27946, (2000)
- 25) K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. Kühlbrandt – Three-dimensional structure of the plant photosystem II reaction centre at 8 Å resolution – Nature, **396**, 283-286, (1998)
- 26) A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth – Crystal structure of photosystem II from Synechococcus elongatus at 3.8 Å resolution – Nature, **409**, 739-743, (2001)
- 27) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, D. C. Rees, J. Deisenhofer, H. Michel, R. Huber – Structural homology of reaction centers from Rhodopseudomonas sphaeroides and Rhodopseudomonas viridis as determined by x-ray diffraction – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **83**, 8589-8593, (1986)
- 28) B. K. Pierson, J. M. Olson – Photosynthetic bacteria – in J. Ames (Hrsg.) – New comprehensive biochemistry, Vol. 15: Photosynthesis – Elsevier, Amsterdam, 21-42, (1987)
- 29) W.-D. Schubert, O. Klukas, W. Saenger, H. T. Witt, P. Fromme, N. Krauss – A common ancestor for oxygenic and anoxygenic photosynthetic systems: a comparison based on the structural model of photosystem I – J. Mol. Biol., **280**, 297-314, (1998)
- 30) W. Nitschke, A. W. Rutherford – Photosynthetic reaction centres: variations on a common structural theme? – TIBS, **16**, 241-245, (1991)
- 31) W. W. Parson – Photosynthetic bacterial reaction centers: Interactions among the bacteriochlorophylls and bacteriopheophytins – Ann. Rev. Biophys. Bioeng., **11**, 57-80, (1982)
- 32) W. W. Parson, B. Ke – Primary photochemical reactions – in Govindjee (Hrsg.) – Photosynthesis, Vol. 1: Energy conversion by plants and bacteria – Academic Press, New York, 331-385, (1982)

-
- 33) W. W. Parson – Role of the reaction center in photosynthesis – in R. K. Clayton, W. R. Sistrom (Hrsg.) – The photosynthetic bacteria – Plenum, New York, 317-322, (1978)
- 34) P. L. Dutton, R. C. Prince – Reaction-center-driven cytochrome interactions in electron and proton translocation and energy coupling – in R. K. Clayton, W. R. Sistrom (Hrsg.) – The photosynthetic bacteria – Plenum, New York, 525-570, (1978)
- 35) J. R. Norris, R. A. Uphaus, H. L. Crespi, J. J. Katz – Electron spin resonance of chlorophyll and the origin of signal I in photosynthesis – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **68**, 625-628, (1971)
- 36) R. M. Hochstrasser, C. K. Johnson – Biological processes studied by ultrafast laser techniques – in W. Kaiser (Hrsg.) – Topics in applied physics, Vol. 60: Ultrashort laser pulses and their applications – Springer, Berlin, 357-417, (1988)
- 37) W. Holzapfel, U. Finkeler, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stolz, W. Zinth – Observation of a bacteriochlorophyll anion radical during the primary charge separation in a reaction center – Chem. Phys. Lett., **160**, 1-7, (1989)
- 38) C. Kirmaier, D. Holten, W. W. Parson – Temperature and detection-wavelength dependence of the picosecond electron-transfer kinetics measured in Rhodospseudomonas sphaeroides reaction centers. Resolution of new spectral and kinetic components in the primary charge-separation process – Biochim. Biophys. Acta, **810**, 33-48, (1985)
- 39) C. Kirmaier, D. Holten, W. W. Parson – Picosecond-photodichroism studies of the transient states in Rhodospseudomonas sphaeroides reaction centers at 5 K. Effects of electron transfer on the six bacteriochlorin pigments – Biochim. Biophys. Acta, **810**, 49-61, (1985)
- 40) E. W. Knapp, S. F. Fischer, W. Zinth, M. Sander, W. Kaiser, J. Deisenhofer, H. Michel – Analysis of optical spectra from single crystals of Rhodospseudomonas viridis reaction centers – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **82**, 8463-8467, (1985)
- 41) C. Kirmaier, D. Holton – Primary photochemistry of reaction centers from the photosynthetic purple bacteria – Photosynth. Res., **13**, 225-260, (1987)

-
- 42) W. W. Parson – The bacterial reaction center – in J. Ames (Hrsg.) – New Comprehensive Biochemistry, Vol. 15: Photosynthesis – Elsevier, Amsterdam, 43-61, (1987)
- 43) G. Renger – Biologische Wasserspaltung durch Sonnenlicht im Photosyntheseapparat – C. i. u. Z., **28**, 118-130, (1994)
- 44) T. Pullerits, V. Sundström – Photosynthetic light-harvesting pigment-protein complexes: Toward understanding how and why – Acc. Chem. Res., **20**, 381-389, (1996)
- 45) G. Renger – Energy transfer and trapping in photosystem II – in J. Barber (Hrsg.) – Topics in photosynthesis, Vol. 11 – The Photosystems: Structure, function and molecular biology – Elsevier, Amsterdam, 45-99, (1992)
- 46) J. Breton, J. L. Martin, A. Migus, A. Antonietti, A. Orszag – Femtosecond spectroscopy of excitation energy transfer and initial charge separation in the reaction center of the photosynthetic bacterium *Rhodospseudomonas viridis* – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **83**, 5121-5125, (1986)
- 47) G. R. Fleming, J. L. Martin, J. Breton – Rates of primary electron transfer in photosynthetic reaction centres and their mechanistic implications – Nature (London), **333**, 190-192, (1988)
- 48) M. E. Michel-Beyerle, M. Plato, J. Deisenhofer, H. Michel, M. Bixon, J. Jortner – Unidirectionality of charge separation in reaction centers of photosynthetic bacteria – Biochim. Biophys. Acta, **932**, 52-70, (1988)
- 49) J. R. Bolton – Primary electron acceptors – in R. K. Clayton, W. R. Sistrom (Hrsg.) – The photosynthetic bacteria – Plenum, New York, 419-429, (1978)
- 50) A. Baccarini-Melandri, R. Casadio, B. A. Melandri – Electron transfer, proton translocation, and ATP synthesis in bacterial chromatophores – in D. Rao Sanadi – Current topics in bioenergetics, Volume 12 – Academic Press, New York, 197-258, (1981)
- 51) S. M. Dracheva, L. A. Drachev, A. A. Konstantinov, A. Y. Semenov, V. P. Skulachev, A. M. Arutjunjan, V. A. Shuvalov, S. M. Zaberezhnaya – Electro-genic steps in the redox reactions catalyzed by photosynthetic reaction-centre complex from *Rhodospseudomonas viridis* – Eur. J. Biochem. **171**, 253-264, (1988)

-
- 52) H. Michel, I. Sinning, J. Koepke, G. Ewald, G. Fritzsche – The photosynthetic reaction centre from the purple bacterium *Rhodospseudomonas viridis* - an overview and recent advances – *Biochim. Biophys. Acta*, **1018**, 115-118, (1990)
- 53) C. Kirmaier, D. Holten – Evidence that a distribution of bacterial reaction centers underlies the temperature and detection-wavelength dependence of the rates of the primary electron-transfer reactions – *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **87**, 3552-3556, (1990)
- 54) M. A. Thompson, M. C. Zerner – A theoretical examination of the electronic structure and spectroscopy of the photosynthetic reaction center from *rhodospseudomonas viridis* – *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8210-8215, (1991)
- 55) M. G. Cory, M. C. Zerner – Calculation of the electron affinities of the chromophores involved in photosynthesis – *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4148-4151, (1996)
- 56) J. Barber – Electron-transfer theory in question – *Nature (London)*, **333**, 114, (1988)
- 57) M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner – Intermolecular electronic interactions in the primary charge separation in bacterial photosynthesis – *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7279-7285, (1988)
- 58) J. R. Norris, D. E. Budil, P. Gast, C.-H. Chang, O. El-Kabbani, M. Schiffer – Correlation of paramagnetic states and molecular structure in bacterial photosynthetic reaction centers: The symmetry of the primary electron donor in *rhodospseudomonas viridis* and *rhodobacter sphaeroides* R-26 – *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **86**, 4335-4339, (1989)
- 59) M. O. Senge – Highly substituted porphyrins – in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard (Hrsg.) – *The porphyrin handbook*, Vol. 1: Synthesis and organic chemistry – Academic Press, San Diego, London, 240-347, (2000)
- 60) R. A. Marcus, N. Sutin – Electron transfers in chemistry and biology – *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265-322, (1985)
- 61) H. Kurreck, M. Huber – Modellreaktionen für die Photosynthese – photoinduzierter Energietransfer zwischen verknüpften Porphyrin- und Chinonsystemen – *Angew. Chem.*, **107**, 929-947, (1995)
- 62) M. R. Wasielewski – Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis – *Chem. Rev.*, **92**, 435-461, (1992)

-
- 63) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore – Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer – *Acc. Chem. Res.*, **26**, 198-205, (1993)
- 64) D. L. Akins, C. Guo – Photoinitiated electron transfer in synthetic model systems – *Adv. Mater.*, **6**, 512-516, (1994)
- 65) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman – Photoinduced energy transfer in associated but noncovalently linked photosynthetic model systems – *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 704-714, (1995)
- 66) N. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, Y. Nishimura – Windmühlenartige Porphyrinaggregate als lichtsammelnde Antennenkomplexe – *Angew. Chem.*, **110**, 3172-3176, (1998)
- 67) J. S. Lindsey, P. A. Brown, D. A. Siesel – Light-harvesting in covalently-linked porphyrin-cyanine dyes – *Tetrahedron*, **45**, 4845-4866, (1989)
- 68) A. Osuka, Y. Wada, S. Shinoda – Covalently linked pyropheophorbide dimers as models of the special pair in the photosynthetic reaction center – *Tetrahedron*, **52**, 4311-4326, (1996)
- 69) S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage – Synthesis of bis-porphyrins containing a 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline spacer – *Tetrahedron*, **47**, 5123-5132, (1991)
- 70) H. Meier, Y. Kobuke, S.-I. Kugimiya – Synthesis and chromophoric interactions of an ‘ortho-gable-porphyrin’. A novel tetraphenylporphyrin dimer – *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 923-924, (1989)
- 71) H. Meier, Y. Kobuke, S.-I. Kugimiya – Fluorescence characteristics of unsymmetrical metal complexes of “gable porphyrin” – *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5301-5304, (1989)
- 72) A. Osuka, K. Maruyama – Synthesis of naphthalene-bridged porphyrin dimers and their orientation-dependent exciton coupling – *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4454-4456, (1988)
- 73) S. Vigh, H. Lam, P. Janda, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, R. L. Cerny – Synthesis and electrochemistry of linear and cofacial conjugated binuclear phthalocyanines covalently linked by alkyne and alkene bridges- *Can. J. Chem.*, **69**, 1457-1461, (1991)

-
- 74) A. Helms, D. Heiler, G. McLendon – Dependence of electron transfer rates on donor-acceptor angle in bis-porphyrin adducts – *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4325-4327, (1991)
- 75) M. O. Senge, W. W. Kalisch, K. Ruhlandt-Senge – Synthesis and crystal structures of cofacial bischlorin. Octaethylchlorin-based structural models for the special pair in photosynthesis – *Chem. Commun.*, 2149-2150, (1996)
- 76) J. N. H. Reek, A. E. Rowan, R. de Gelder, P. T. Beurskens, M. J. Crossley, S. de Feyter, F. de Schryver, R. J. M. Nolte – Untersuchung von Elektronen-transferprozessen mit neuartigen, spaltenbildenden Porphyrinen – *Angew. Chem.*, **109**, 396-399, (1997)
- 77) R. A. Cormier, M. R. Posey, W. L. Bell, H. N. Fonda, J. S. Connolly – Synthesis and characterization of a directly linked porphyrin-anthraquinone molecule – *Tetrahedron*, **45**, 4831-4843, (1989)
- 78) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek – Ultrafast photoinduced electron transfer in rigid donor-spacer-acceptor molecules: Modification of spacer energetics as a probe for superexchange – *Tetrahedron*, **45**, 4785-4806, (1989)
- 79) H. Tsue, S. Nakashima, Y. Goto, H. Tatemitsu, S. Misumi, R. J. Abraham, T. Asahi, Y. Tanaka, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata – Synthesis of rigid porphyrin-quinone compounds for studying mutual orientation effects on electron transfer and their photophysical properties – *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3067-3075, (1994)
- 80) Y. Sakata, H. Tsue, M. P. O'Neil, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski – Effect of donor-acceptor orientation on ultrafast photoinduced electron transfer and dark charge recombination in porphyrin-quinone molecules – *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6904-6909, (1994)
- 81) H. Szelinski, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck – Porphyrins linked to high acceptor strength cyano quinones as models for the photosynthetic reaction center – *Tetrahedron*, **52**, 8497-8516, (1996)
- 82) M. van Damme, J. Hofkens, F. C. de Schryver, T. G. Ryan, W. Rettig, A. Klock – Solvent dynamics and intramolecular charge transfer in 4-cyano-4'-butyloxybiphenyl (4COB) – *Tetrahedron*, **45**, 4693-4706, (1989)
- 83) V. V. Borovkov, A. Ishida, S. Takamuku, Y. Sakata – A new approach to study solvent effect on intramolecular electron transfer – *Chem. Lett.*, 737-740, (1993)

-
- 84) H. A. Staab, T. Carell, A. Döhling – Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 9: Synthesis and properties of new quinone-bridged diphenyl- and tetraphenylporphyrins – Chem. Ber., **127**, 223-229, (1994)
- 85) H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann – Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 10: Zinc complexes of porphyrin-quinone cyclophanes: Syntheses, structures and electron-transfer-related properties – Chem. Ber., **127**, 231-236, (1994)
- 86) H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann – Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 5: Quinone-porphyrin-quinone and quinone-porphyrin-donor cyclophanes: Syntheses, structures and electron-transfer-related properties – Chem. Ber., **125**, 2275-2283, (1992)
- 87) D. Mauzerall, J. Weiser, H. Staab – Electron transfer in photoexcited porphyrin quinone cyclophanes – Tetrahedron, **45**, 4807-4814, (1989)
- 88) H. Heitele, F. Pöllinger, K. Kremer, M. E. Michel-Beyerle, M. Futscher, G. Voit, J. Weiser, H. A. Staab – Electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes – Chem. Phys. Lett., **188**, 270-278, (1992)
- 89) H. A. Staab, A. Feurer, C. Krieger, A. S. Kumar – Photoinduced electron-transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 15: Distance dependence of photoinduced electron-transfer: Syntheses and structures of naphthalene-spacerd porphyrin-quinone cyclophanes – Liebigs Ann. Chem., 2321-2336, (1997)
- 90) H. A. Staab, J. Weiser, M. Futscher, G. Voit, A. Rückemann, C. Anders – Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 6: Porphyrin-quinone cyclophanes with gradually varied acceptor strength: Syntheses and characterizations – Chem. Ber., **125**, 2285-2301, (1992)
- 91) H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher – Photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone cyclophanes, Part 7: Porphyrin-quinone cyclophanes with gradually varied acceptor strength: Physical properties related to electron transfer – Chem. Ber., **125**, 2303-2310, (1992)
- 92) A. Osuka, K. Maruyama, S. Hirayama – Quinone-linked and quinone-capped porphyrins. Their one-pot photochemical synthesis and fluorescence behavior – Tetrahedron, **45**, 4815-4829, (1989)
- 93) C. A. Hunter, R. J. Shannon – Photoinduced electron transfer on a supramolecular scaffold – Chem. Commun., 1361-1362, (1996)

-
- 94) T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler – Intracomplex electron transfer in a hydrogen-bonded calixarene-porphyrin system – Chem. Commun., 2293-2294, (1996)
- 95) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, F. Barigelli, L. Flamigni – Charge separation in a molecular triad consisting of an iridium(III)-bis-terpy central core and porphyrins as terminal electron donor and acceptor groups – Angew. Chem., **112**, 1348-1351, (2000)
- 96) M. R. Wasielewski, G. L. Gaines, III, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk – Biomimetic modeling of photosynthetic reaction center function: Long-lived, spin-polarized radical ion pair formation in chlorophyll-porphyrin-quinone triads – J. Am. Chem. Soc., **115**, 10442-10443, (1993)
- 97) J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holten, J. L. Sessler – Picosecond studies of quinone-substituted monometalated porphyrin dimers: Evidence for superexchange-mediated electron transfer in a photosynthetic model system – J. Am. Chem. Soc., **113**, 1652-1659, (1991)
- 98) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Lin – Absorption and static emission properties of monometalated quinone-substituted porphyrin-dimers: Evidence for “superexchange” mediated electron transfer in multicomponent photosynthetic model systems – Tetrahedron, **45**, 4767-4784, (1989)
- 99) A. Osuka, S. Marumo, K. Maruyama, N. Mataga, Y. Tanaka, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura – Sequential electron transfer leading to long-lived charge separated state in a porphyrin-oxochlorin-pyromellitimide triad – Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 262-276, (1995)
- 100) A. Osuka, S. Marumo, N. Mataga, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki – A stepwise electron-transfer relay mimicking the primary charge separation in bacterial photosynthetic reaction center – J. Am. Chem. Soc., **118**, 155-168, (1996)
- 101) A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, T. Ohno, K. Nozaki, T. Okada, Y. Tanaka, N. Mataga – Charge separation in zinc diporphyrin-zinc porphyrin-pyromellitimide-quinone tetrads – Chem. Lett., 591-592, (1995)
- 102) D. Gust, T. A. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, L. R. Makings, A. L. Moore, D. Barrett, P. J. Pessiki, R. V. Bensasson, M. Rougée, C. Chachaty, F. C. de Schryver, M. van der Auweraer, A. R. Holzwarth, J. S. Connolly – Charge separation in carotenoporphyrin-quinone triads: Synthetic, conformational, and fluorescence lifetime studies – J. Am. Chem. Soc., **109**, 846-856, (1987)

-
- 103) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. Seely, P. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S.-J. Lee, F. Gao – A carotenoid-porphyrin-diquinone tetrad: Synthesis, electrochemistry and photoinitiated electron transfer – *Tetrahedron*, **45**, 4867-4891, (1989)
- 104) K. Iida, M. Nango, M. Hikita, T. Tajima, T. Kurihara, K. Yamashita, K. Tsuda, T. Dewa, J. Komiyama, M. Nakata, Y. Ohtsuka – Transmembrane electron transfer across a keratin membrane and lipid bilayers catalyzed by manganese porphyrin dimers – *Chem. Lett.*, 1157-1160, (1994)
- 105) J. W. Buchler, B. Scharbert – Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 50. Redox potentials of sandwichlike metal bis(octaethylporphyrinates) and their correlation with ring-ring distances – *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4272-4276, (1988)
- 106) S. Priyadarshy, M. J. Therien, D. N. Beratan – Acetylenyl-linked, porphyrin-bridged, donor-acceptor molecules: A theoretical analysis of the molecular first hyperpolarizability in highly conjugated push-pull chromophore structures – *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1504-1510, (1996)
- 107) J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth – Nonplanar porphyrins and their significance in proteins – *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 31-41, (1998)
- 108) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt – Nonplanar distortion modes for highly substituted porphyrins – *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9859-9869, (1992)
- 109) R. B. Woodward – Totalsynthese des Chlorophylls – *Angew. Chem.*, **72**, 651-662, (1960)
- 110) D. Dolphin – Porphyrinogens and porphodimethenes, intermediates in the synthesis of meso-tetraphenylporphyrins from pyrroles and benzaldehyde – *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 275, (1970)
- 111) B. Evans, K. M. Smith, J.-H. Fuhrhop – Sterically crowded porphyrins: meso-tetraphenyl-octaethylporphyrin – *Tetrahedron Lett.*, **5**, 443, (1977)
- 112) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith – Nonplanar porphyrins. X-ray structures of (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl- and octamethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinc(II) – *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8851-8857, (1990)

-
- 113) K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer – Crystallographic and EXAFS studies of conformationally designed nonplanar nickel(II) porphyrins – J. Am. Chem. Soc., **115**, 3627-3635, (1993)
- 114) M. O. Senge, M. W. Renner, W. W. Kalisch, J. Fajer – Molecular structure of (5,10,15,20-tetrabutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)nickel(II) – Correlation of nonplanarity with frontier orbital shifts – J. Chem. Soc., Dalton Trans., 381-385, (2000)
- 115) W. W. Kalisch, M. O. Senge – Synthesis and structural characterization of nonplanar tetraphenylporphyrins with graded degree of β -ethyl substitution – Tetrahedron Lett., **37**, 1183-86, (1996)
- 116) M. O. Senge, W. W. Kalisch – Synthesis and structural characterization of nonplanar tetraphenylporphyrin and metal complexes with graded degree of β -ethyl substitution – Inorg. Chem., **36**, 6103-6116, (1997)
- 117) W. W. Kalisch – Synthese, Modifizierung und Strukturuntersuchung neuer Tetrapyrrolysysteme mit variabler Konformation als Modellverbindungen natürlicher Pigmentsysteme – Dissertation, Freie Universität Berlin, 1997
- 118) K.-L. Lay, J. W. Buchler, J. E. Kenny, W. R. Scheidt – Effects of steric crowding on porphyrin conformation. Synthesis, crystal structure and molecular stereochemistry of μ -oxo-bis[(5,15-dimethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)iron(III)] – Inorg. Chim. Acta, **123**, 91-97, (1986)
- 119) A. K. Wertsching, A. S. Koch, S. G. DiMaggio – On the negligible impact of ruffling on the electronic spectra of porphyrine, tetramethylporphyrine, and perfluoroalkylporphyrins – J. Am. Chem. Soc., **123**, 3932, (2001)
- 120) K. Maruyama, T. Nagata, A. Osuka – Study on 5,15-dialkylporphyrins. Interconversion between two conformers in solution – J. Phys. Org. Chem., **1**, 63-73, (1988)
- 121) R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. Warburton – The proton magnetic resonance spectra of porphyrins. Part III. Meso-substituted porphyrins – J. Chem. Soc., 853-862, (1963)
- 122) H. K. Hombrecher – Synthese, spektroskopische und elektrochemische Untersuchung von *meso*-substituierten Porphyrinen – Habilitationsschrift, Medizinische Universität zu Lübeck, (1994)

-
- 123) H. K. Hombrecher, G. Horter – Synthese von 5,15-diarylsubstituierten Porphyrinen über Aminomethylierung von Bis(4-ethyl-3-methyl-2-pyrryl)phenylmethanen – *Liebigs Ann. Chem.*, 219-227, (1991)
- 124) H. K. Hombrecher, G. Horter, C. Arp – Selective synthesis of diaryl and monoaryl substituted porphyrins – *Tetrahedron*, **48**, 9451-9460, (1992)
- 125) P. A. Burbidge, G. L. Collier, A. H. Jackson, G. W. Kenner – The proton magnetic resonance spectra of porphyrins. Part V. Synthesis and spectra of some meso-methylated porphyrins – *J. Chem. Soc. (B)*, 930-937, (1967)
- 126) J. W. Buchler, L. Puppe – Metallchelat des α,γ -Dimethyl- α,γ -dihydro-octaäthylporphins durch reduzierende Methylierung von Octaäthylporphinato-zink – *Liebigs Ann. Chem.*, **740**, 142-163, (1970)
- 127) R. B. Woodward – The total synthesis of chlorophyll – *Pure Appl. Chem.*, **2**, 383-404, (1961)
- 128) G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald – Pyrromethanes and porphyrines therefrom – *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4384-4389, (1960)
- 129) A. Markovac, S. F. MacDonald – Syntheses with 5-dibromomethyl- and 5-formyl-pyrromethenes – *Can. J. Chem.*, **43**, 3364-3371, (1965)
- 130) A. Lecas-Nawrocka, B. Boitrel, E. Rose – Condensation of 3,3'-diethyl-4,4'-dipyrrylmethane with substituted benzaldehydes – *Tetrahedron Lett.*, **33**, 481-484, (1992)
- 131) C. Schell – Entwicklung von amphiphilen, glykosylierten Porphyrinen für die Photodynamische Tumorthherapie – Dissertation, Medizinische Universität zu Lübeck, 1999
- 132) J. L. Sessler, M. R. Johnson – Synthese von 1,3- und 1,4-phenylenverknüpften bischinonsubstituierten Porphyrin-Dimeren – *Angew. Chem.*, **99**, 679-680, (1987)
- 133) J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. L. Fettingner, J. A. Ibers – Synthesis and characterization of quinone-substituted octaalkyl porphyrin monomers and dimers – *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9310-9329, (1990)
- 134) G. G. J. Kleinspehn – A novel route to certain 2-pyrrolocarbocyclic esters and nitriles – *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1546-1548, (1955)

-
- 135) H. K. Hombrecher, G. Horter – Synthesis of pyrroles via ethyl N-(3-oxo-1-alkenyl)glycinates – *Synthesis*, **5**, 389-391, (1990)
- 136) A. Treibs, A. Ohorodnik – Eine neue Synthese von β -Hydroxypyrrolen – *Liebigs Ann. Chem.*, **611**, 139-149, (1958)
- 137) J. L. Sessler, J. Hugdahl, M. R. Johnson – A convenient synthesis of a “gable“-type porphyrin – *J. Org. Chem.*, **51**, 2838-2840, (1986)
- 138) C. Rochin, O. Babot, J. Dunogues, F. Duboudin – A convenient regioselective synthesis of Mannich bases – *Synthesis* (1985), 667-668
- 139) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi – Anthracene pillared cofacial diporphyrin – *J. Org. Chem.*, **48**, 5388-5390, (1983)
- 140) L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith – One-pot synthesis of regiochemically pure porphyrins from two different pyrroles – *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7581-7584, (1994)
- 141) J. H. Mathewson, A. H. Corwin – Biosynthesis of pyrrole pigments: A mechanism for porphobilinogen polymerization – *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 135-137, (1961)
- 142) A. I. Scott – Wie die Natur Vitamin B12 synthetisiert – ein Überblick über die letzten vier Milliarden Jahre – *Angew. Chem.*, **105**, 1281-1302, (1993)
- 143) A. R. Battersby, M. A. Cassidy, N. Crockett, F. J. Leeper – Synthetic studies on the proposed spiro intermediate for biosynthesis of the natural porphyrins: The stereochemical probe – *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 284-386, (1991)
- 144) A. I. Scott – Mechanistic and evolutionary aspects of vitamin B12 biosynthesis – *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1269-1276, (1990)
- 145) C. J. Medforth, C. M. Muzzi, K. M. Shea, K. M. Smith, R. M. Abraham, S. Jia, J. A. Shelnutt – NMR studies of nonplanar porphyrins. Part 2. Effect of nonplanar conformational distortions on the porphyrin ring current – *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 839-844, (1997)
- 146) M. Gouterman – Spectra of porphyrins – *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 138-163, (1961)
- 147) M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder – Spectra of porphyrins, Part II: Four orbital model – *J. Mol. Spectrosc.*, **11**, 108-127, (1963)

-
- 148) M. Gouterman – Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin – J. Chem. Phys., **30**, 1139-1161, (1959)
- 149) M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.) – The Porphyrins, physical chemistry – Part A, Vol. III, Academic Press New York, San Francisco, London, 1-165, (1978)
- 150) J. W. Weigl – The polarization of the fluorescence of tetraphenylporphyrine – J. Mol. Spectrosc. **1**, 133-138, (1957)
- 151) A. Stern, H. Wenderlein – Über die Lichtabsorption der Porphyrine Teil V – Z. physik. Chem., **176A**, 81-124, (1936)
- 152) K. M. Smith, E. Falk – Porphyrins and Metalloporphyrins – Elsevier, Amsterdam, S. 20, (1975)
- 153) A. Ghosh – Quantum chemical studies of molecular structures and potential energy surfaces of porphyrins and hemes – in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.) – The porphyrin handbook. Vol. 7: Theoretical and physical characterization – Academic Press, New York, 1-38, (2000)
- 154) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar – Nonplanar porphyrins and their biological relevance: Ground and excited state dynamics – Struct. Bonding, Vol. 82: Coordination chemistry, 105-188, (1995)
- 155) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, Fajer – Structural and theoretical models of photosynthetic chromophores. Implications for redox, light absorption properties and vectorial electron flow – J. Am. Chem. Soc., **10**, 7566-7567, (1988)
- 156) S. G. DiMaggio, A. K. Wertsching, C. R. Ross II – Electronic consequences of nonplanar cor conformations in electron-deficient porphyrins: The structure and spectroscopic properties of [5,10,15,20-tetrakis(heptafluorophenyl)-porphinato]cobalt(II) – J. Am. Chem. Soc., **117**, 8279-8280, (1995)
- 157) S. Grimme – Density function calculations with configuration interaction for the excited states of molecules – Chem. Phys. Lett., **259**, 128-137, (1996)
- 158) H. Ryeng, A. Ghosh – Do nonplanar distortions of porphyrins bring about strongly red-shifted electronic spectra? Controversy, consensus, new developments, and relevance to chelatases – J. Am. Chem. Soc., **124**, 8099-8103, (2002)

-
- 159) A. B. J. Parusel, T. Wondimagegn, A. Ghosh – Do nonplanar porphyrins have red-shifted electronic spectra? A DFT/SCI study and reinvestigation of a recent proposal – *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6371-6374, (2000)
- 160) A. Jablonski – Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes – *Nature*, **131**, 839-840, (1933)
- 161) A. Jablonski – Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren – *Z. Phys.*, **94**, 38-46, (1935)
- 162) M. Kasha – Characterization of electronic transitions in complex molecules – *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 14-19, (1950)
- 163) D. F. Eaton – Recommended methods for fluorescence decay analysis – *Pure Appl. Chem.* **62**, 1631-1648, (1990)
- 164) K. M. Kadish, E. van Carmelbecke, G. Royal – Electrochemistry of metalloporphyrins in nonaqueous media – in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard – *The porphyrin handbook*. Vol. 8: Electron transfer – Academic Press, San Diego, 1-114, (2000)
- 165) G. Gritzner, J. Kuta – Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents – *Pure Appl. Chem.* **54**, 1527-1532, (1982)
- 166) A. J. Bard, L. R. Faulkner – *Electrochemical Methods*. Chapter 1: Introduction and overview of electrode processes – Wiley, New York, (1980), 1-43
- 167) J. Heinze – Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers – *Angew. Chem.*, **96**, 823-840, (1984)
- 168) A. J. Bard, L. R. Faulkner – *Electrochemical methods*. Fundamentals and applications, Chapter 6: Controlled potential microelectrode techniques – potential sweep methods – Wiley, New York, (1980), 213-248
- 169) R. S. Nicholson, I. Shain – Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems – *Anal. Chem.*, **36**, 706-723, (1964)
- 170) R. S. Nicholson, I. Shain – Theory of stationary electrode polarography for a chemical reaction coupled between two charge transfers – *Anal. Chem.*, **37**, 178-189, (1965)

-
- 171) R. J. Klingler, J. K. Kochi – Heterogeneous rates of electron transfer. Application of cyclic voltammetric techniques to irreversible electrochemical processes – *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4790-4798, (1980)
- 172) R. J. Klingler, J. K. Kochi – Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility – *J. Phys. Chem.*, **85**, 1731-1741, (1981)
- 173) A. W. Bott, J. O. Howell – Practical problems in voltammetry: 1. Ohmic potential drop – *Curr. Sept.*, **11**, 21-24, (1992)
- 174) P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, p.-L. Fabre, D. de Montauzon – Automatic IR-drop correction for studies of electrochemical systems – *Electrochim. Acta*, **30**, 1485-1490, (1985)
- 175) P. He, L. R. Faulkner – Intelligent, automatic compensation of solution resistance – *Anal. Chem.*, **58**, 517-523, (1988)
- 176) S. Dümmling – Thermodynamische und kinetische Parameter von zweielektronentransfers und ihre Strukturabhängigkeit – elektrochemische Reduktion von Imidazolium-Dithiocarboxylaten und Ruthenium-Arenkomplexen – Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2000)
- 177) F. C. Anson, R. A. Osteryoung – Chronocoulometry – *J. Chem. Ed.*, **60**, 293-296, (1983)
- 178) F. G. Cottrell – Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als Diffusionsproblem – *Z. Phys. Chem.*, **42**, 385-431, (1903)
- 179) A. J. Bard, L. R. Faulkner – Electrochemical methods. Fundamentals and applications, Chapter 5: Controlled potential microelectrode techniques – potential step methods – Wiley, New York, (1980), 136-212
- 180) J. Osteryoung – Pulse voltammetry – *J. Chem. Ed.*, **60**, 296-298, (1983)
- 181) R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisenski – Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements – *Inorg. Chem.*, **19**, 2854-2855, (1980)
- 182) D. H. Evans, K. Hu – Inverted potentials in two-electron processes in organic electrochemistry – *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3983-3990, (1996)

-
- 183) K. Kinoshita – Carbon. Electrochemical and physiochemical properties – Wiley, New York, (1988)
- 184) G. M. Jenkins, K. Kawamura – Polymeric carbons – carbon fibre, glass and char – Cambridge University Press, Cambridge, (1976)
- 185) D. O. Wipf, R. M. Wightman – Voltammetry with microvoltammetric electrodes in resistive solvents under linear diffusion conditions – Anal. Chem., **62**, 98-102, (1990)
- 186) J. Heinze – Elektrochemie mit Ultramikroelektroden – Angew. Chem., **105**, 1327-1345, (1993)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. K. Hombrecher für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die äußerst interessante Themensetzung. Durch seine ständige Diskussionsbereitschaft und sein andauerndes Interesse hat er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dem Direktor des Instituts für Chemie, Herrn Prof. Dr. rer. nat. T. Peters, danke ich für die Möglichkeit, die experimentellen Arbeiten am Institut für Chemie der Universität zu Lübeck durchführen zu können.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern und Doktoranden des Instituts für Chemie für die gute Zusammenarbeit und für viele interessante und anregende Diskussionen. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. rer. nat. E. Bäuml für seine große Hilfsbereitschaft. Herrn T. P. Köhli und Herrn H. Käbner danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Herrn H. Käbner danke ich außerdem für die Aufnahme der Massenspektren.

Bei Herrn Prof. Dr. M. O. Senge bedanke ich mich dafür, dass er die β -ethylsubstituierten Tetraphenylporphyrine für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat. Herrn Prof. Dr. J. A. S. Cavaleiro danke ich dafür, dass er die β -thiosubstituierten Tetraphenylporphyrine zur Verfügung gestellt hat.

Herrn Prof. Dr. phil. nat. R. Birngruber und Herrn Dr. rer. nat. G. Hüttmann danke ich für die Möglichkeit, die fluoreszenzspektroskopischen Messungen am Medizinischen Laserzentrum Lübeck durchzuführen.

Ganz besonders möchte mich an dieser Stelle bei meiner Frau Sonja für ihre Geduld und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Lebenslauf

Name:	Christof Engelhard
Geburtsdatum:	30. Juni 1964
Geburtsort:	Stade
Eltern:	Heinz und Gudrun Engelhard, geb. Kersting
Familienstand:	verheiratet seit dem 30. August 2001 mit Sonja Engelhard, geb. Kannenberg
1970-1974	Besuch der Volksschule Otterndorf
1974-1983	Besuch des Gymnasiums Otterndorf Abschluß: Abitur
1983-1985	Zivildienst beim DRK-Kreisverband Land Hadeln
1985-1991	Chemiestudium an der Universität Hannover Abschluß: Diplom (Chemie)
1992-1993	Fortbildung IBM-MVS/Unix
1994-2003	Promotionsstudium an der Universität zu Lübeck