

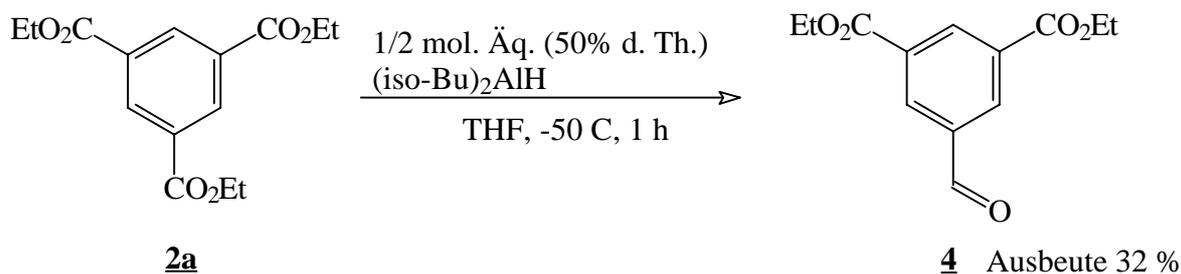
2. Synthesen und Charakterisierung

2.1 Synthese des Octacarbonsäureporphyrins **1**

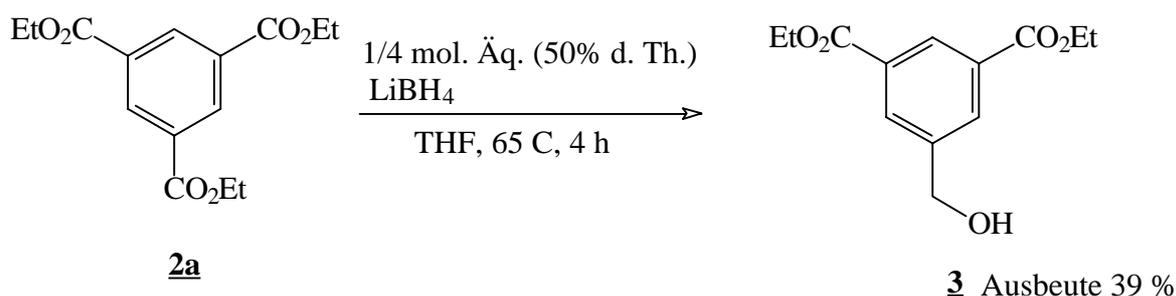
Meso-Tetraphenylporphyrine mit Carboxylatgruppen bilden in Lösung stabile Heterodimere mit kationischen Porphyrinen mit hohen Bindungskonstanten durch Ausbildung elektrostatischer Bindungen⁵⁸. Die Herstellung von **1** verläuft am besten über die Cyclisierung von Pyrrol und 5-Formylisophtalsäurediethylester zum Octacarbonsäureporphyrin octaethylester und anschließende Verseifung. Alternativ wurde auch ein Syntheseweg aus Pyrrol und Formylbis-3,5-(trifluormethyl)benzol eingeschlagen, bei dem die Octacarbonsäure durch Hydrolyse mit Schwefelsäure erhalten wird⁵⁹.

2.1.1 Synthese des Formylisophtalsäurediesters **4**

Ausgangsstoff für die Herstellung von 5-Formylisophtalsäurediethylester ist 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, die zunächst säurekatalytisch in den Triethylester **2a** überführt wurde. Anfangs wurde versucht, die Carbonsäureesterfunktionen mit DIBAL zu reduzieren und den erhaltenen Benzaldehyd **4** durch Säulenchromatographie von den Nebenprodukten zu befreien⁶⁰. Auf diese Weise konnte zwar bei Verwendung eines Unterschusses von DIBAL der nichtumgesetzte Triester zurückgewonnen werden, die Ausbeute fiel aber mit 32% sehr gering aus.

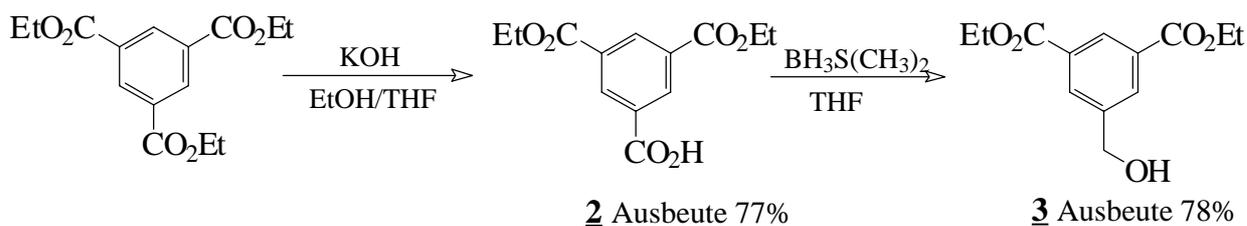


Die Ausbeute ließ sich durch die Verwendung von Lithiumborhydrid als Reduktionsmittel weiter steigern⁶¹. Hier verlief die Reduktion bis zur Stufe des Benzylalkohols **3** und das Edukt konnte ohne Säulenchromatographie durch Kristallisation aus Ethanol zurückgewonnen werden.



Eine Verbesserung der Synthese wurde durch die Anwendung einer Methode von Fréchet erreicht⁶². Hier konnte der Benzylalkohol **3** durch Reduktion einer Carbonsäurefunktion dargestellt werden. Die Monocarbonsäure **2** wurde zunächst durch alkalische Hydrolyse des Triethylesters **2a** erhalten. Die Bildung der ungewünschten Di- und Tricarbonsäure wurde durch Verwendung eines Unterschusses an KOH vermieden. Außerdem ist das Monocarboxylat im wasserfreien Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und THF unlöslich, wodurch eine Weiterreaktion unwahrscheinlicher wird als die Reaktion des löslichen Triesters. Der nicht umgesetzte Triester konnte andererseits nach Ende der Reaktion in Methylchlorid extrahiert werden.

Die Carboxylgruppe wurde durch Boran-Dimethylsulfid in THF zum Alkohol reduziert, die Estergruppen reagierten nicht mit dem Reduktionsmittel⁶³.



Im ¹H-NMR-Spektrum des Alkohols **3** erscheinen die Wasserstoffe der beiden Ethylestergruppen mit einem Triplet bei 1,45 ppm und einem Quartett bei 4,45 ppm. Die 2 Methylenprotonen des Benzylkohlenstoffatoms erscheinen bei 4,8 ppm. Zwei Singulets sind auf die Wasserstoffe des Aromaten zurückzuführen. Im höheren Feld bei 8,2 ppm sind die zwei Wasserstoffatome neben der Hydroxymethylgruppe und im tiefern Feld bei 8,55 ppm das Wasserstoffatom zwischen den Estergruppen zu finden.

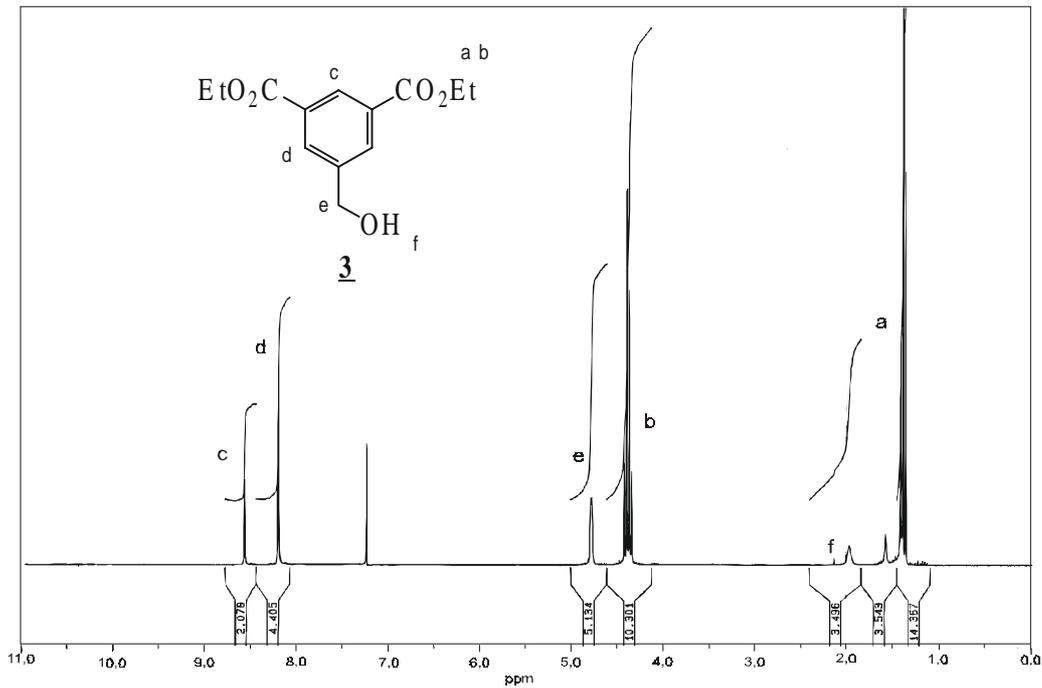
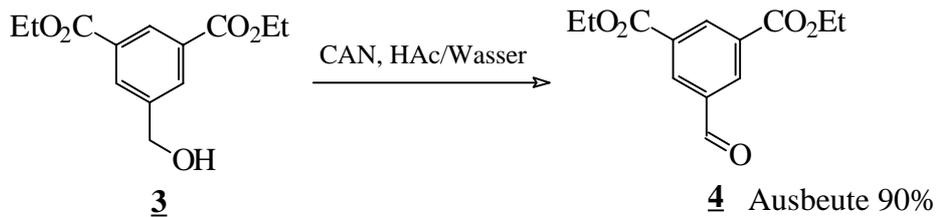


Abb. 2.1: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von 5-Hydroxymethylisophthalsäurediethylester **3**

Durch Oxidation des Benzylalkohols **3** mit Cer(IV)ammoniumnitrat (CAN) in 50% Essigsäure wurde schließlich der Aldehyd **4** erhalten⁶⁴.



Im Unterschied zu **3** erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum des Aldehyds **4** die Wasserstoffe des Aromaten in etwas tieferem Feld bei 8,65 ppm und bei 8,85 ppm. Der Wasserstoff der aromatischen Aldehydgruppe liegt bei 10,2 ppm.

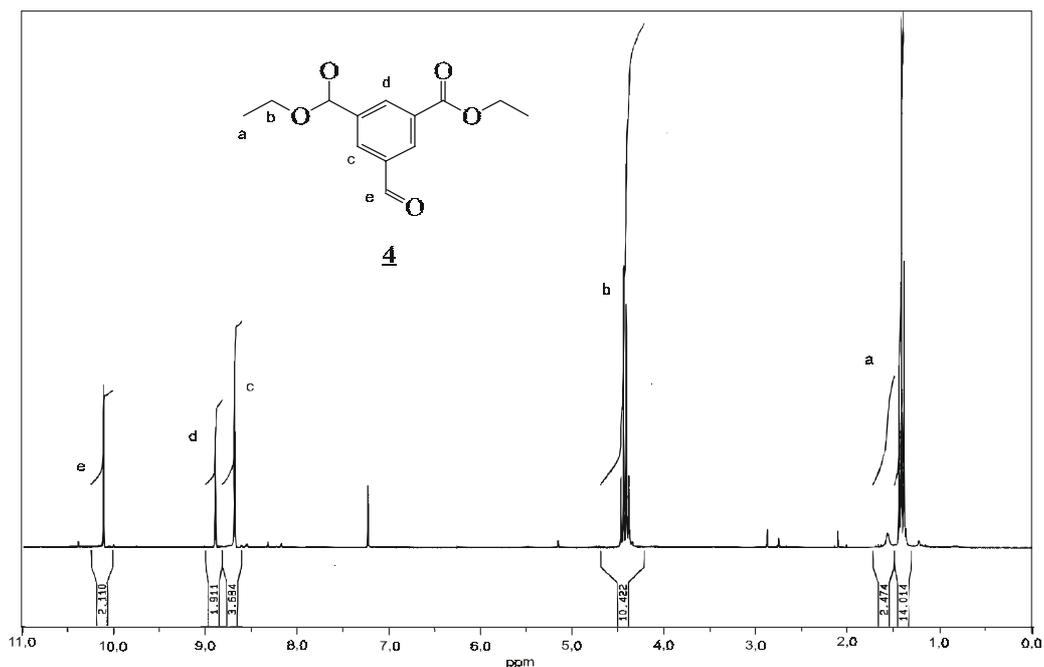


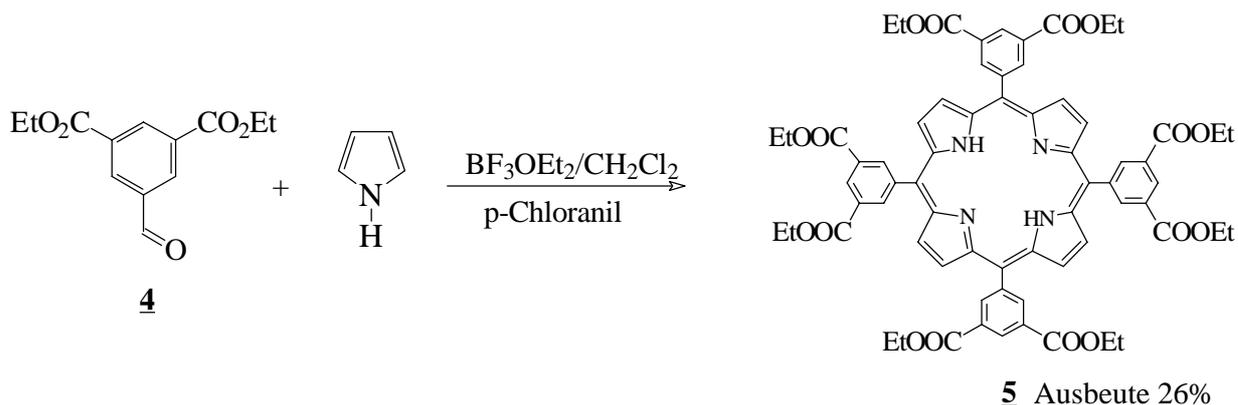
Abb. 2.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von 5-Formylisophthalsäurediethylester **4**.

Das Massenspektrum (EI) zeigt den Molpeak für **4** bei 250 an, schwerere Massenpeaks wurden nicht detektiert.

2.1.2 Synthese des Porphyrinoctaethylesters **5** und des Octacarbonsäureporphyrins **1**

Aufgrund der guten Löslichkeit des Aldehyds **4** in Methylchlorid bietet sich für die Porphyrinsynthese die Methode von Lindsey an⁶⁵. Gegenüber der Synthese von Adler und Longo in siedender Propionsäure⁶⁶ verläuft die Reaktion von Pyrrol und dem Aldehyd in Methylchlorid bei Raumtemperatur. Nachdem dem die Kondensation der Reaktanten das Gleichgewicht erreicht hat, in der das cyclische Porphyrinogen thermodynamisch gegenüber den Polypyrrolmethanen bevorzugt ist, wird ein Oxidationsmittel zugesetzt, das das Porphyrinogen irreversibel zum Porphyrin oxidiert. Der Angriff des Pyrrols auf die Formylgruppe wird durch Zusatz katalytischer Mengen von Bortrifluoriddiethyletherat oder Trifluoressigsäure ausgelöst. Die Ausbeuten können bis zu 50% erreichen⁶⁷.

Die Reaktion von **4** und Pyrrol wurde durch Katalyse mit BF_3OEt_2 durchgeführt, nach 1 Stunde wurde zur Oxidation p-Chloranil im Überschuss zugesetzt und für 30 min im Rückfluss erhitzt.



Nach der chromatographischen Trennung über Kieselgel in Methylenchlorid/ Essigester (3/1) konnte das Porphyrin aus Hexan/Essigester auskristallisiert werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Porphyrins zeigt ein Singulett bei $-2,8$ ppm, das den beiden hochfeldverschobenen Wasserstoffatomen im Porphyrinring zuzuordnen ist. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome der acht Ethylesterfunktionen führen zu einem Triplet bei $1,25$ ppm und einem Quartett bei $4,45$ ppm. Im Tieffeld erscheint zuerst das Singulett der acht β -Pyrrol-Wasserstoffatome bei $8,6$ ppm, gefolgt von dem Singulett der beiden Benzolwasserstoffatome an C2 und C6 bei $9,05$ ppm und schließlich dem Benzolwasserstoff an C4 zwischen den Estergruppen bei $9,25$ ppm.

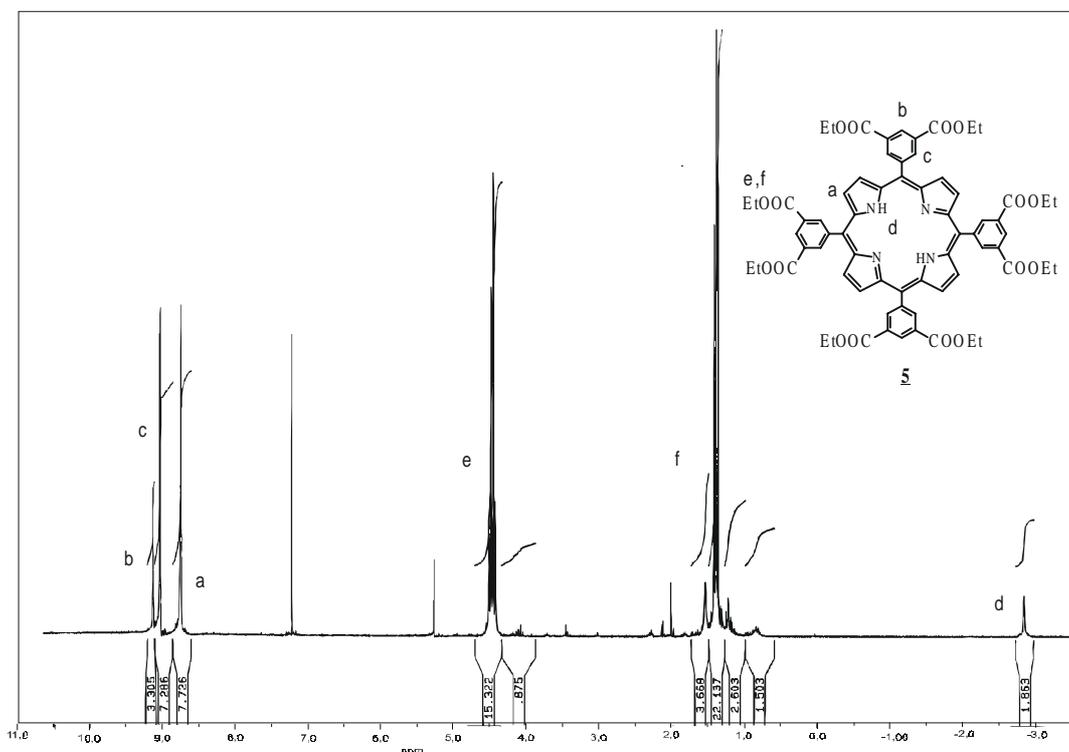
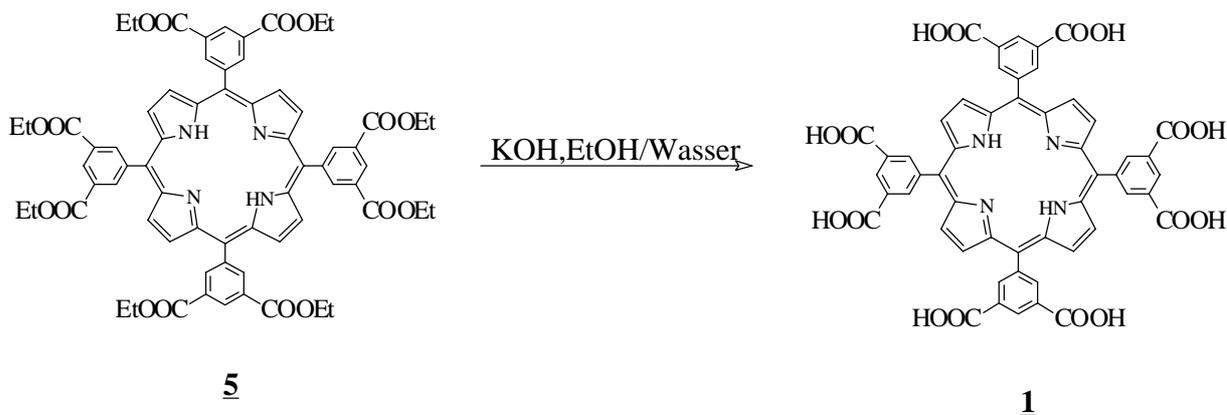


Abb. 2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Octacarbonsäureporphyrinoctaethylsters **5**.

Im Massenspektrum (EI) erscheint bei 1190 der Molpeak von **5**.

Die Verseifung des Porphyrinoctaethylresters in Ethanol/Wasser mit Kaliumhydroxid lieferte mit quantitativer Ausbeute die Octacarbonsäure **1**.



Die Verbindung zeigte bei höheren pH Werten ($\text{pH} > 10$) gute Wasserlöslichkeit, so dass auch konzentrierte wässrige Lösungen für die Self-Assembly hergestellt werden konnten. Im IR-Spektrum (KBr Preßling) ist bei 1701 cm^{-1} die starke C=O Bande und bei 3018 cm^{-1} die Bandengruppe der OH-Schwingungen der Carboxylgruppen zu erkennen.

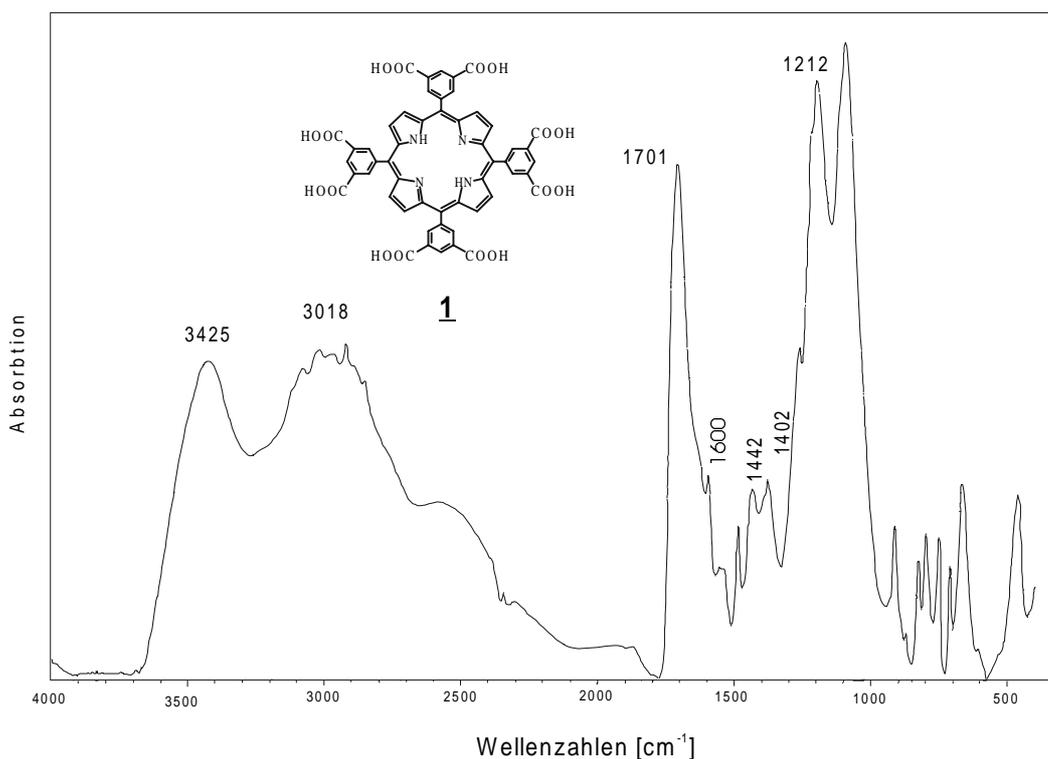


Abb. 2.4: IR-Spektrum des Octacarbonsäureporphyrins **1** in KBr.

Im negativ FAB Massenspektrum erscheint bei 966 mit 100% der Molpeak von **1**, höhere Massenpeaks von Ethylestern sind nicht detektiert worden. Aufgrund der schlechten Löslich-

keit in DMSO liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO-d_6 nur ein breites Signal bei 8,9 ppm, in dem die Resonanzen der β -Pyrrol- und Benzolwasserstoffe zusammenfallen.

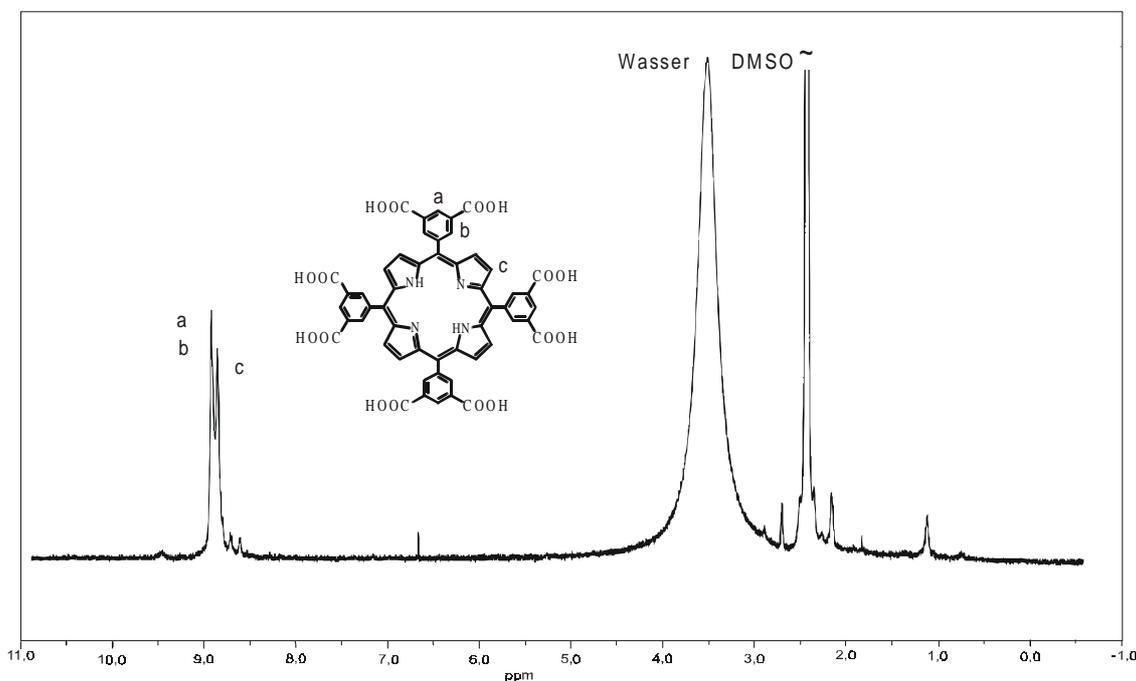


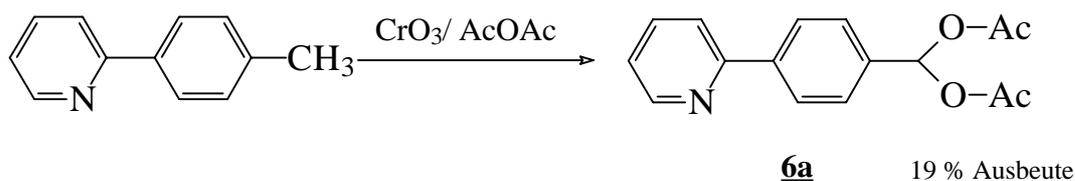
Abb. 2.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6) des Octacarbonsäureporphyrins **1**

2.2 Synthese des Tetrapyridylphenylporphyrins

2.2.1 Synthese des Pyridylbenzaldehyds **6**

Der Aldehyd **6** kann durch die Oxidation von *p*-2-Pyridyltoluol erhalten werden, die entweder mit Chromtrioxid und Acetanhydrid⁶⁸ oder mit Cerammoniumnitrat in konz. Salpetersäure⁶⁹ erfolgen kann. Beide Reaktionen führen nicht zur Weiteroxidation des Aldehyds. Im Falle der Reaktion mit Chromtrioxid und Acetanhydrid entsteht zunächst als isolierbares Zwischenprodukt das geminale Diacetat (Acylal), das nach Hydrolyse den Aldehyd liefert⁷⁰. Cer(IV)ammoniumnitrat wirkt als Oxidationsmittel für Toluole schlechter als für Benzylalkohole, so dass gute Ausbeuten nur bei Verbindungen ohne elektronenziehende Gruppen erreicht werden⁷¹. In Salpetersäure können an Toluolverbindungen mit elektronenziehenden Resten Ausbeuten bis zu 50 % erhalten werden⁶⁹.

p-2-Pyridyltoluol wurde im Lösungsmittelgemisch Essigsäure und Acetanhydrid mit Schwefelsäure und Chromtrioxid bei Raumtemperatur zu *p*-2-Pyridylbenzaldehyddiacetat **6a** umgesetzt. Die Reaktion mit Cerammoniumnitrat wurde hingegen nicht weiter verfolgt.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** erscheinen die sechs Wasserstoffatome der beiden Acetylgruppen mit einem Singulett bei 2,05 ppm. Der Benzylwasserstoff ist aufgrund der starken Entschirmung der beiden Acetatgruppen stark ins Tieffeld verschoben. Das Proton ist isochron mit den *meta*-ständigen Wasserstoffatomen der Pyridingruppe. Man beobachtet ein Signal für alle drei Kerne bei 7,7 ppm. Die stärkste Tieffeldverschiebung ist dem Signal des *ortho*-ständigen Protons der Pyridingruppe bei 8,7 ppm zuzuschreiben. Die Wasserstoffe des Benzolringes erscheinen mit zwei Dubletts bei 7,6 und 8,0 ppm. Der *para*-ständige Wasserstoff der Pyridingruppe hat die geringste Tieffeldverschiebung im Bereich der Aromaten bei 7,25 ppm.

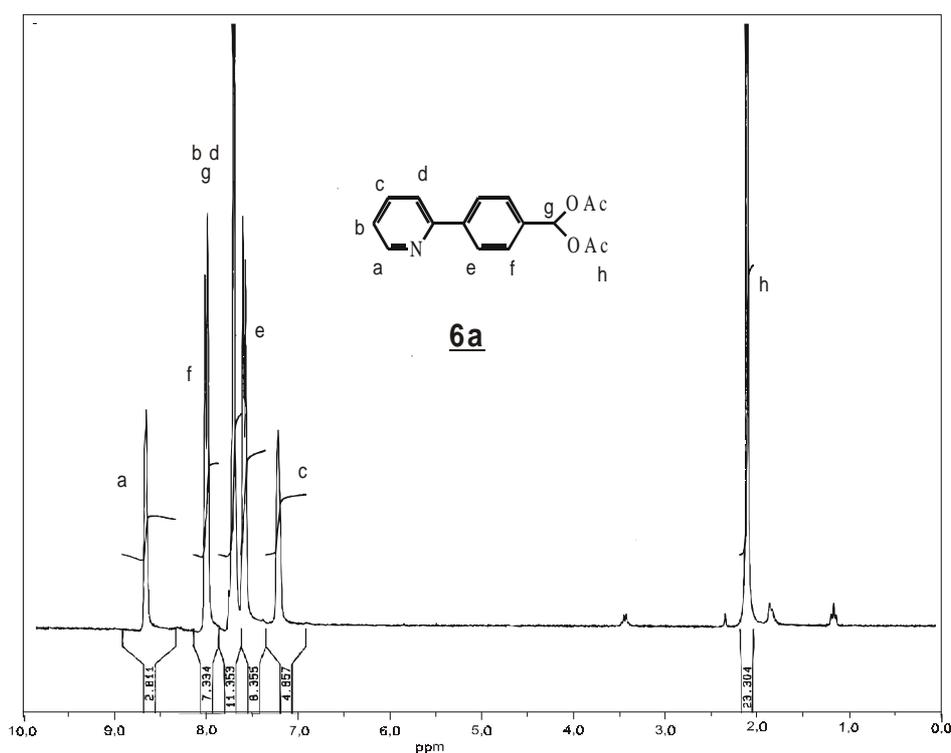
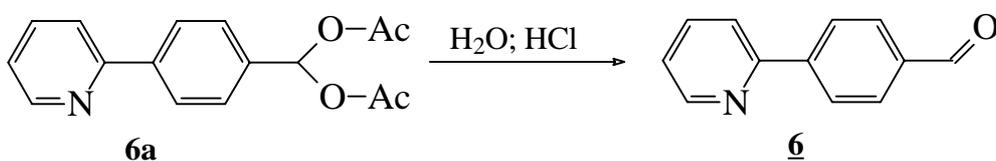


Abb. 2.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von *p*-2-Pyridylbenzaldehyddiacetat **6a**

Die saure Hydrolyse des aus Ethanol kristallisierten Diacetats lieferte quantitativ den Aldehyd **6**.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** weist bei 10,1 ppm ein Singulett auf, das dem Wasserstoffatom der Formylgruppe zugeordnet werden kann. Die beiden Dubletts der Phenylwasserstoffe bei 7,95 und 8,2 ppm sind gegenüber **6a** tieffeldverschoben, während die Wasserstoffatome des Pyridinrings von **6** und **6a** etwa bei den gleichen Verschiebungen zu finden sind.

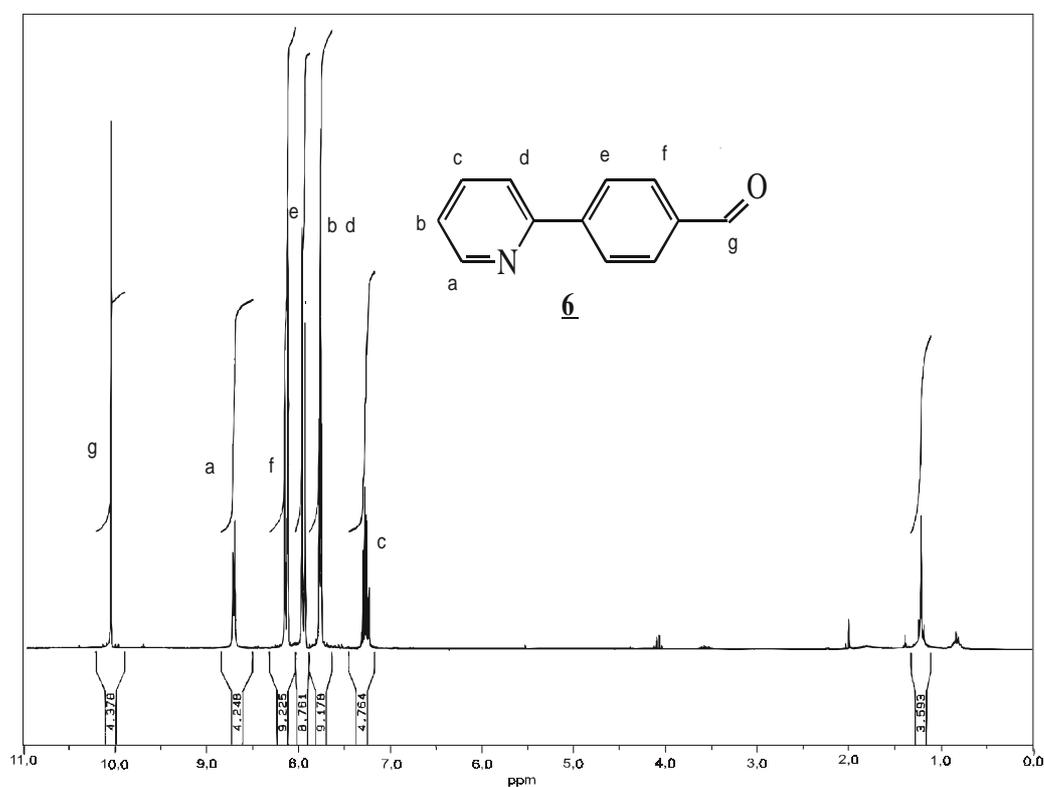
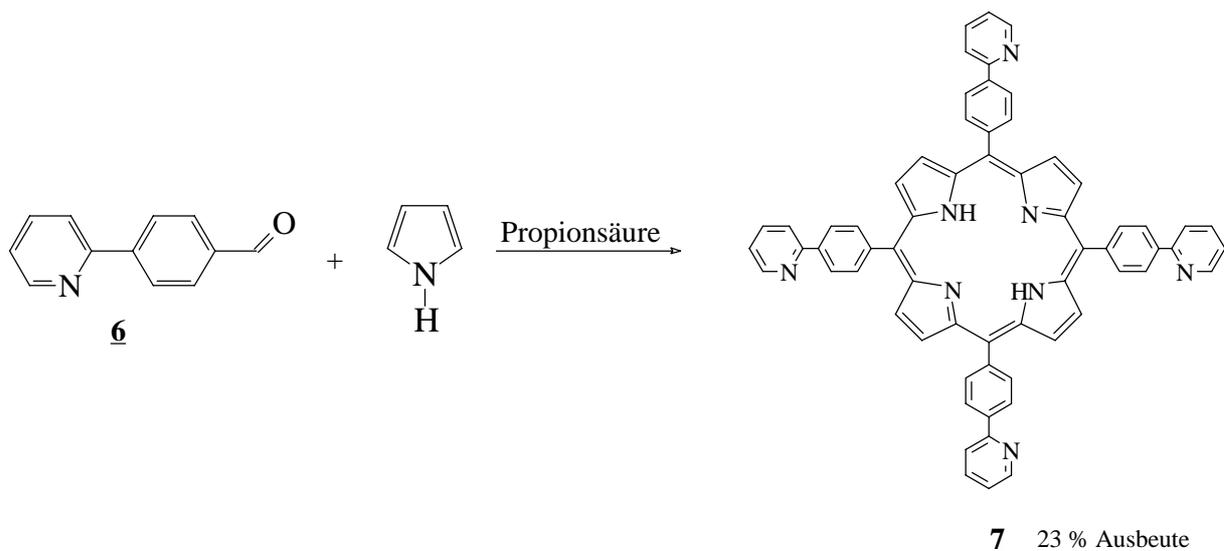


Abb. 2.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von *p*-2-Pyridylbenzaldehyd **6**

2.2.2 Synthese des Pyridylphenylporphyrins **7**

Durch Kondensation des Aldehyds **6** mit Pyrrol in siedender Propionsäure wurde das Porphyrin **7** erhalten, das durch Kristallisation in DMF ohne säulenchromatographische Reinigung isoliert werden konnte.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind bei $-2,7$ ppm die Resonanzen der beiden Wasserstoffe des Porphyrinrings zu erkennen. Die vier Protonen des Benzolrings fallen in einem Multipllett bei $8,4$ ppm zusammen, während die Signale des Pyridinrings bei ähnlichen Verschiebungen wie im Spektrum von **6** erscheinen.

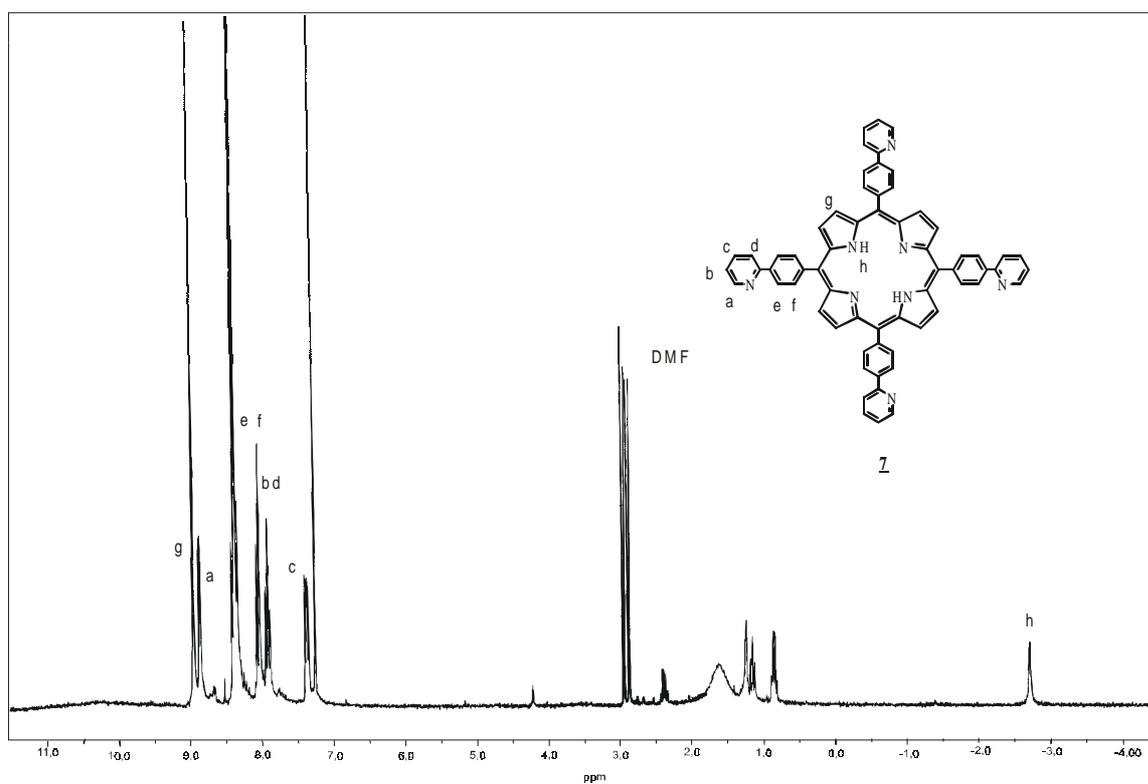


Abb. 2.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von *meso*-5,10,15,20-Tetrakis-4-(2-pyridylphenyl)porphyrin **7**

2.2.3 Metallinsertion

Das Mangan(III)porphyrin **Mn-7** wurde durch Rückflusskochen von **7** in Pyridin mit einem Überschuss von Mangan(II)acetat erhalten. Da die Metallierung nicht vollständig verlief, musste zur Aufreinigung das Manganporphyrin chromatographisch abgetrennt werden. Im Massenspektrum (EI) konnte der Molpeak bei 975 identifiziert werden. Experimentelle und berechnete Isotopenmuster stimmen überein. Die Umsetzung und Trennung wurde durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Soret-Bande des Manganporphyrins ist gegenüber der freien Base um etwa 50 nm bathochrom verschoben. Weiterhin ist das Spektrum des Manganporphyrins von nur zwei Q-Banden bei 578 und 615 nm und den Charge-Transfer Banden zwischen 350 und 400 nm charakterisiert.

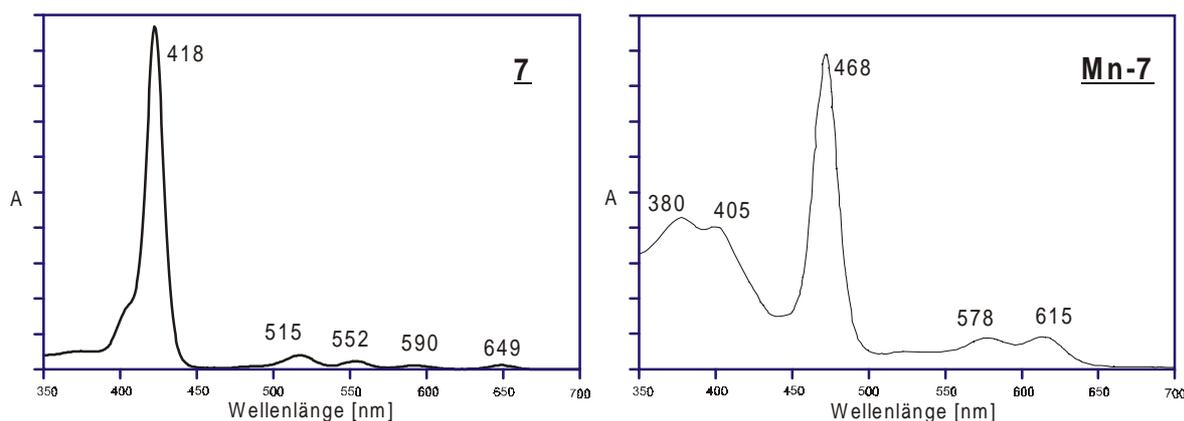
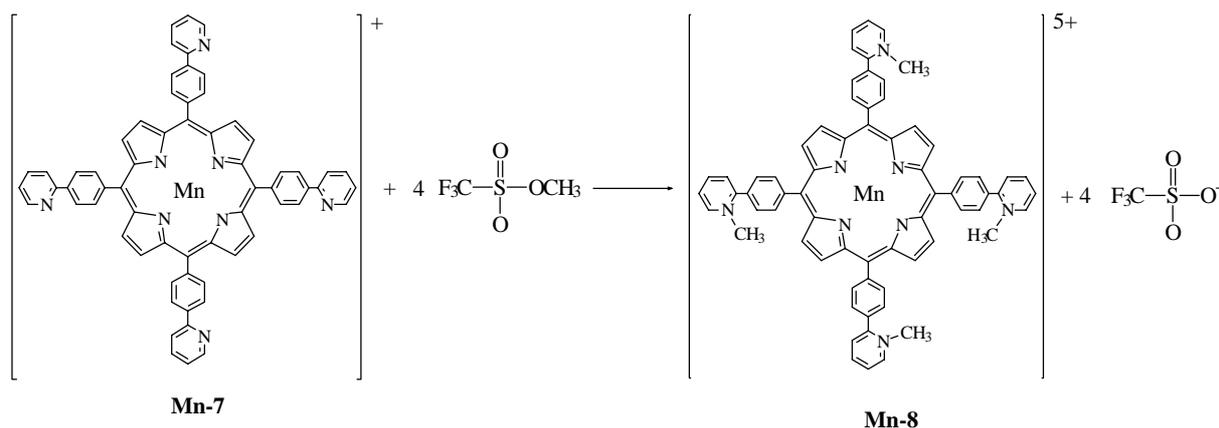


Abb. 2.9: UV/Vis Spektren der freien Base **7** und des Mangan(III)porphyrins **Mn-7** in Chloroform

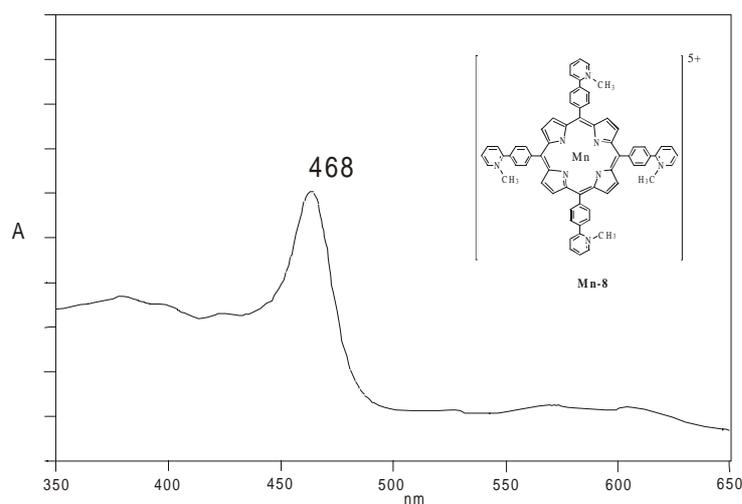
2.2.4 Quaternisierung der Pyridinsubstituenten

Die Methylierung der Pyridinringe von **Mn-7** ließ sich nicht durch die Umsetzung mit Iodmethan erreichen⁷². Während sich auf die Weise problemlos das Tetra(4-pyridyl)-porphyrin alkylieren lässt⁷³, wurde für N-Ethylierung von Tetra(2-Pyridyl)porphyrin Ethyl-p-toluolsulfonat als Alkylierungsmittel vor der Metallierung eingesetzt⁷⁴. In dieser Arbeit konnte **Mn-7** mit Methyltrifluormethansulfonat in DMF in das Tetramethylpyridiniumporphyrin **Mn-8** überführt werden.



Im Massenspektrum konnten nach Fällung mit Perchlorat die Massenpeaks der tetra, tri, di und monomethylierten Form und die entsprechenden Perchlorate detektiert werden.

Für alle spektroskopischen Untersuchungen wurde das Pyridiniumporphyrin mittels eines Anionenaustauschers in das Pentachlorid überführt, das eine gute Wasserlöslichkeit bis hin zu pH 9 aufweist.



Bei pH 12 sind die Banden im UV/ Vis-Spektrum bereits stark verbreitert. Im Spektren von **Mn-8** sind keine merklichen Bandenverschiebungen gegenüber der nicht-methylierten Form **Mn-7** zu erkennen, die elektronenziehenden Einflüsse des Pyridiniumsubstituenten, die zu bathochromen Verschiebungen führen

Abb. 2.10: UV/Vis-Spektrum (Wasser, pH12) von **Mn-8**

müssten, sind demnach durch den Phenylspacer verringert. **Mn-8** weist erwartungsgemäß keine Fluoreszenz auf.

2.3 Synthese der Mercaptoporphyrine

Methoden zur Einführung der Thiolgruppe sind z. B. die Umsetzungen von Halogenalkanen mit Natriumhydrogensulfid, Thioharnstoff⁷⁵, Thioacetat⁷⁶ oder Ethyldithiocarbonat (Ethylxanthat)⁷⁷. Die in den beiden letzteren Fällen zunächst entstehenden Thioester bzw. Dithio-

kohlensäureester können als Schutzgruppe für die Thiolgruppe dienen und im letzten Schritt abgespalten werden. Die Bildung des freien Thiols muss im letzten Schritt der Reaktionskette stehen, da es aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit schnell als Disulfid dimerisiert^{78,79}. Daneben sind Thiole auch über Reduktion von unsymmetrischen Disulfiden⁸⁰ und die Spaltung von Thioethern⁸¹ zugänglich.

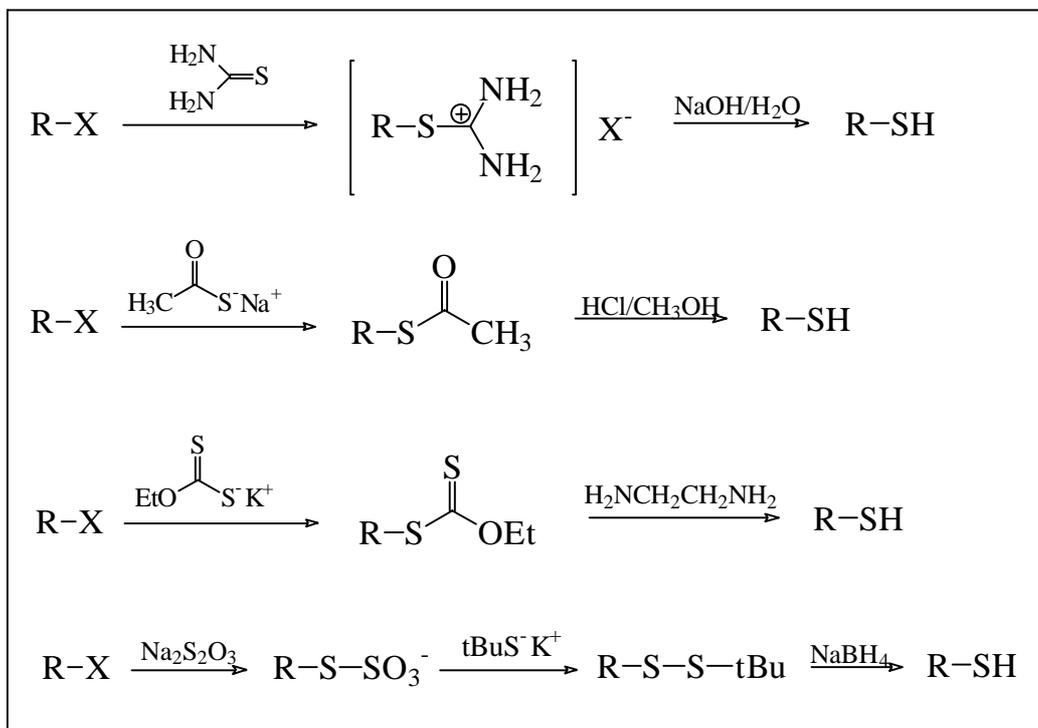


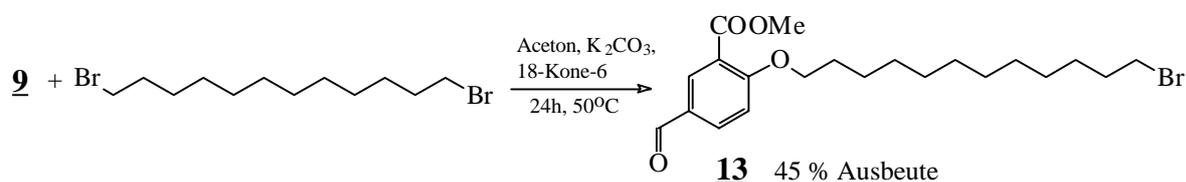
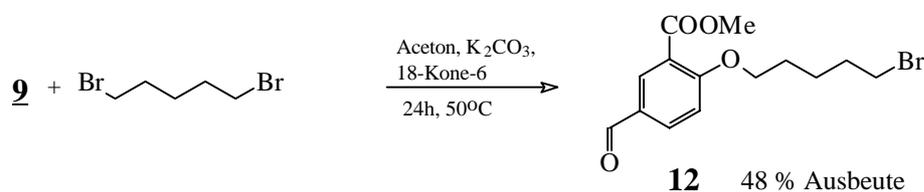
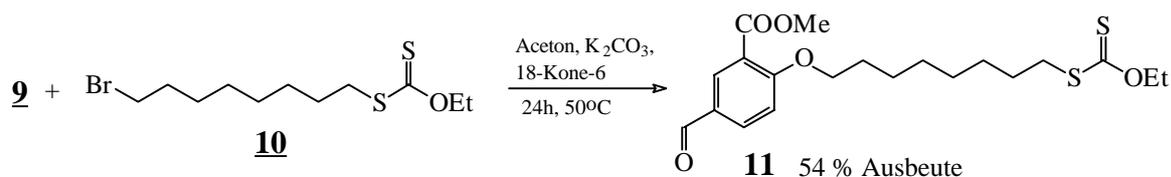
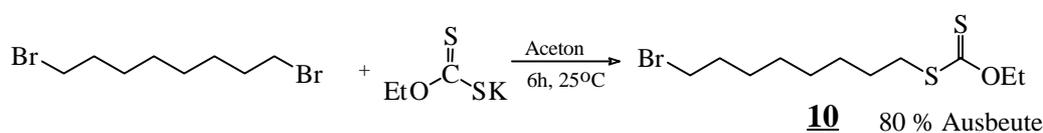
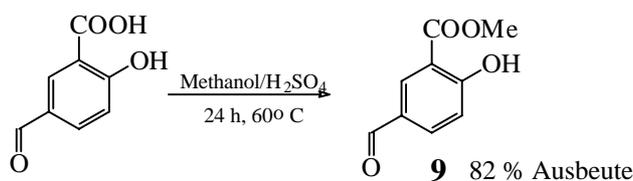
Abb. 2.11: Synthesemöglichkeiten für Alkanthiole

Zur Herstellung der Mercaptoporphyrine wurden zunächst Porphyrine mit Xanthatgruppen synthetisiert. Die Xanthatgruppe wurde über die entsprechenden Bromide eingeführt. Dies wurde sowohl vor der Cyclisierung aus den Benzaldehyden mit Pyrrol als auch direkt am Porphyrin im letzten Schritt durchgeführt. Danach wurde die Carboxylatgruppe durch Esterhydrolyse zum Porphyrin freigesetzt, um eine problemlose Aufarbeitung auf der Stufe der Porphyrine zu ermöglichen.

2.3.1 Synthese der Benzaldehyde

Als Ausgangsstoff für die Porphyrine wurde 5-Formylsalicylsäure durch Rückflusskochen in Methanol/Schwefelsäure in den Methylester **9** überführt⁸² und im Anschluss durch Etherkoppelungen mit Dibromalkanen die Methyl-5-formylalkylsalicylate **12** und **13** erhalten. Die Ver-

etherungen der Phenole wurden mit einem Überschuss der Dibromverbindung in Anwesenheit von Kaliumcarbonat und einer katalytischen Menge eines Kronenethers durchgeführt⁸³. Analog wurde **11** aus dem ω -Bromooctylethyl-xanthat **10** dargestellt. Da das bei der Synthese von **10** nicht umgesetzte Dibromoctan durch Hochvakuumdestillation abgetrennt werden konnte, musste keine säulenchromatographische Aufarbeitung von **10** oder **11** folgen.



Im ¹H-NMR-Spektrum des ω -Bromooctylethylxanthat **10** ist die Xanthatgruppe durch ein Quartett bei 4,6 ppm und ein Triplet bei 1,35 ppm zu erkennen, die durch die Ethoxygruppe hervorgerufen werden. Die dem Brom benachbarte Methylengruppe erscheint in einem Triplettssignal bei 3,4 ppm während das Signal der dem Schwefel benachbarte Methylengruppe mit 3,1 ppm bei höherem Feld liegt. Dementsprechend lässt sich das Multiplett bei 1,8 ppm

dem übernächsten Nachbarn des Bromatoms und das Multiplett bei 1,6 ppm dem übernächsten Nachbarn des Schwefelatoms zuordnen. Die verbleibenden vier Methylenkohlenstoffatome liefern ein einziges Signal bei 1,25 ppm.

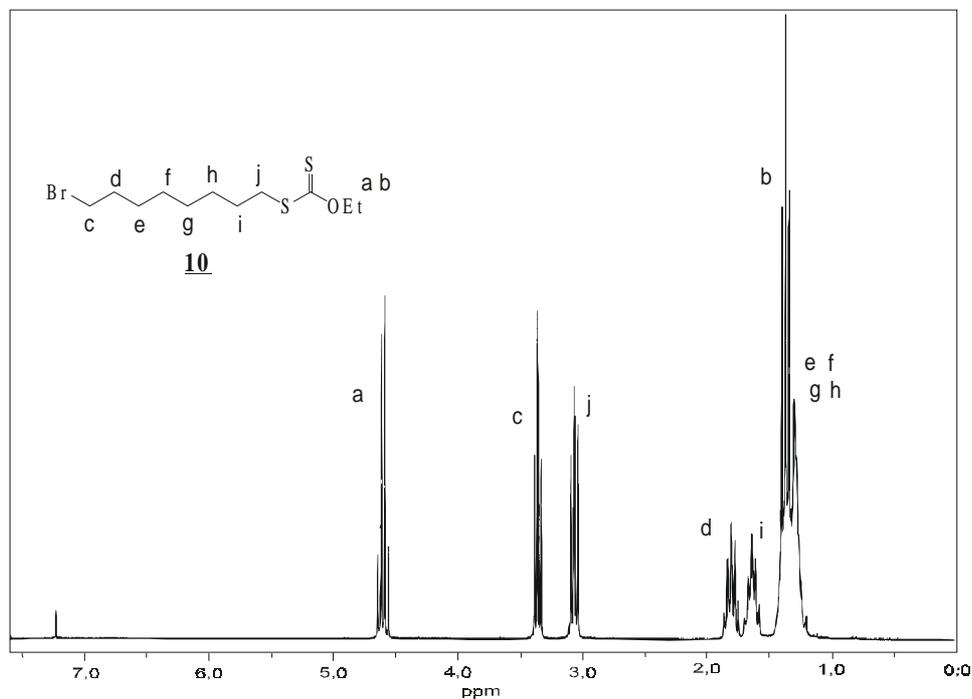


Abb. 2.12: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von 8-Bromooctylethylxanthat **10**

Das Massenspektrum (EI) von **10** weist auf das Isotopenmuster einer Monobromverbindung mit den Molpeaks von 312 bzw. 314 hin.

Das Produkt **11** der Reaktion von **9** und **10** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplet bei 4,2 ppm, das von den Wasserstoffen der Methylengruppe an der Ethergruppierung hervorgerufen wird. Die weiteren Signale der Wasserstoffe der Octylkette und der Ethoxythiocarbonylthiogruppe liegen etwa bei den gleichen Verschiebungen wie im Spektrum von **10**. Hinzu kommen die Verschiebungen des Aromaten mit zwei Dubletts bei 7,15 und 7,95 ppm und einem Singulett bei 8,4 ppm. Der Wasserstoff der Formylgruppe erscheint mit einem Singulett bei 9,95 ppm. Der Molpeak bei 412 von **11** konnte im Massenspektrum (EI) identifiziert werden.

In den ¹H-NMR-Spektren des ω-Bromopentyl- und ω-Bromododecylphenylethers **12** und **13** (Abb. 2.14) sind dagegen die Signale der Methylengruppenwasserstoffe an den Bromsubstituenten bei 3,45 ppm zu erkennen. In beiden Verbindungen fallen die Signale der Methy-

lengruppen an C2 mit der zum Bromatom β -ständigen Methylengruppe bei 1,9 ppm zusammen.

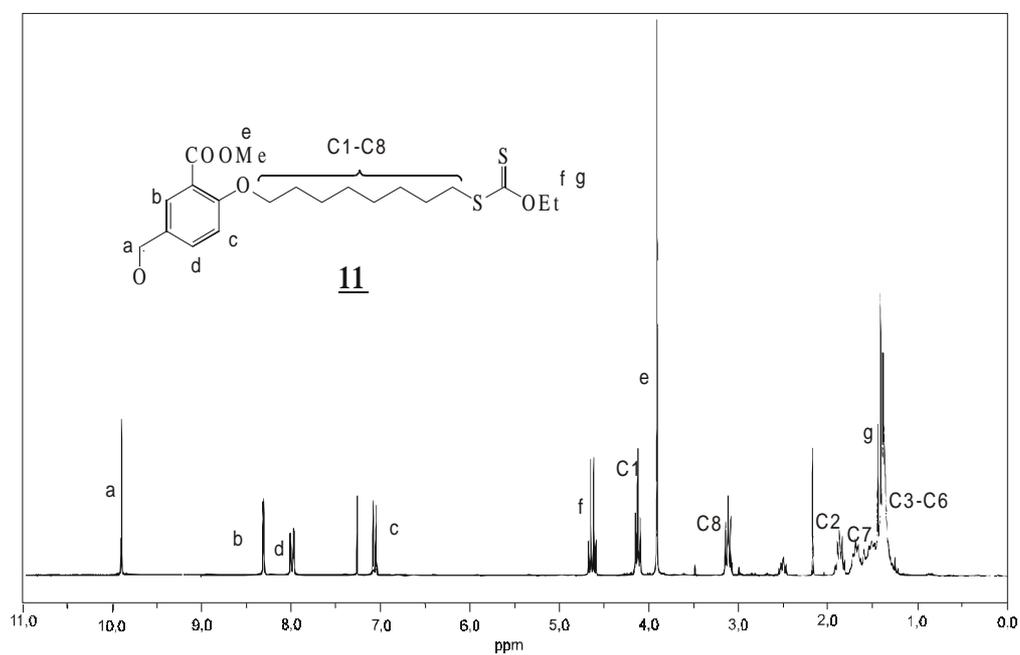


Abb. 2.13: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Phenoethers **11**.

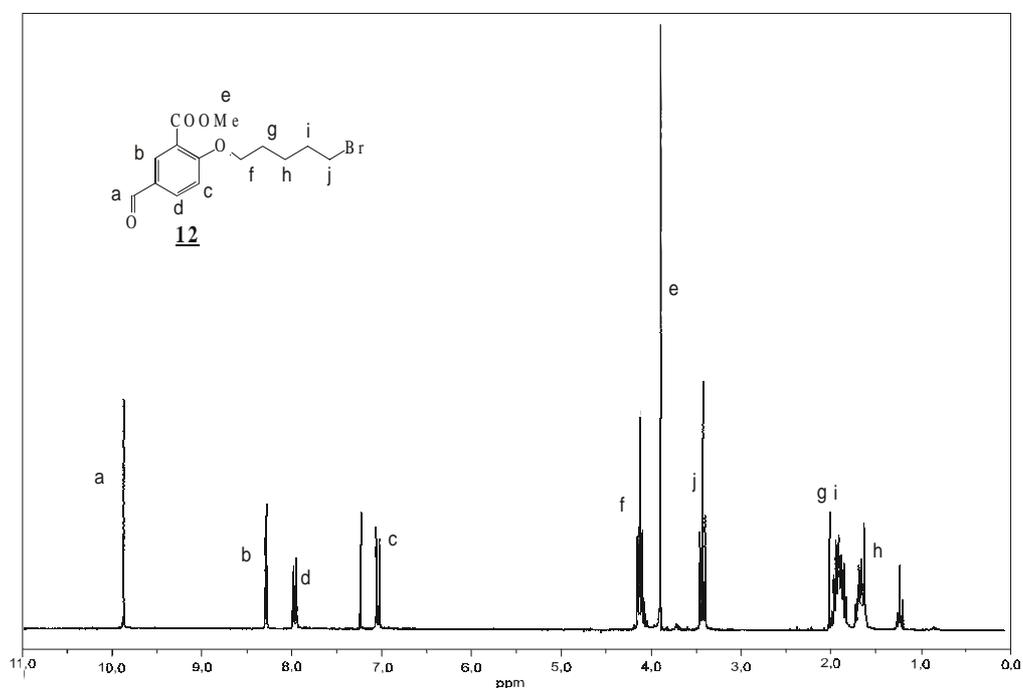
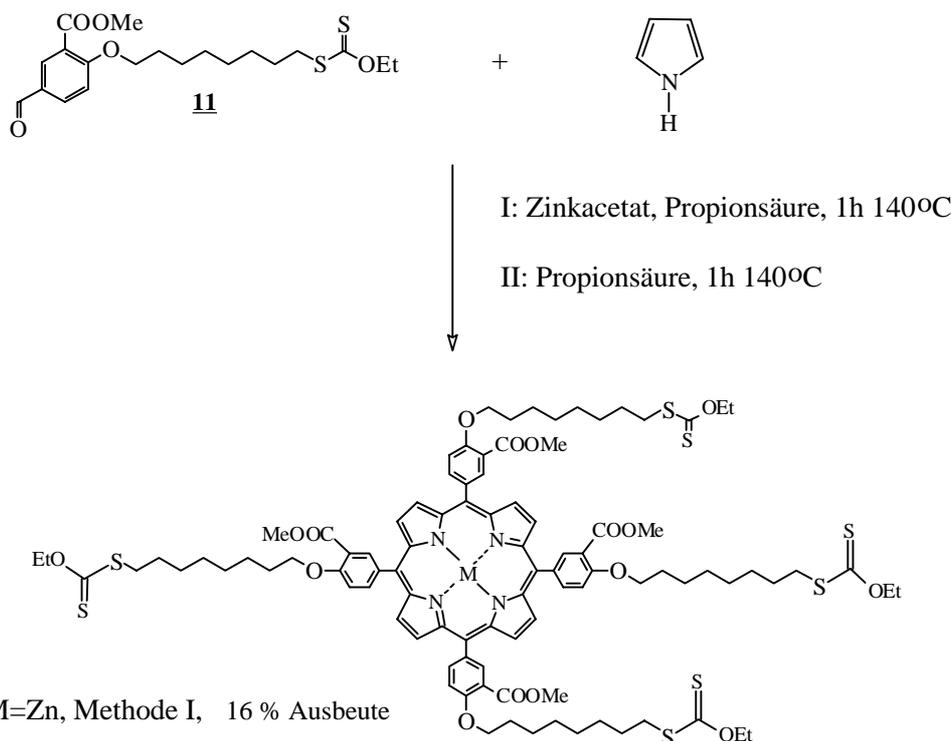


Abb. 2.14: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Phenoethers **12**

In den Massenspektren konnten die Molpeaks von **12** (positiv FAB) bei 328/330 und **13** (EI) bei 426/428 den Isotopenmustern entsprechend detektiert werden.

2.3.2 Porphyrinsynthesen

Die Cyclisierung von **11** mit Pyrrol in Gegenwart eines Überschusses an Zinkacetat führte nach Adler/Longo-Bedingungen in siedender Propionsäure zum Zinkporphyrin **Zn-14**. Unter den gleichen Bedingungen ohne Zinkacetat konnte die Freie Base **14** erhalten werden. Beide Porphyrine ließen sich nicht zur Kristallisation bringen. Die Aufreinigung erfolgte daher durch Säulenchromatographie.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Zn-14** ist bei 8,8 ppm das Singulett der β -Pyrrol-Wasserstoffatome zu erkennen. Die Benzolwasserstoffe, die der Methinbrücke des Porphyrinrings benachbart sind, weisen gegenüber dem Spektrum des Aldehyds leichte Verschiebungen zu tieferem Feld auf. Im Bereich der Alkylketten treten im Spektrum hingegen keine Veränderungen gegenüber **11** auf. Das Spektrum von **14** unterscheidet sich von dem des Zinkporphyrins hinsichtlich des zusätzlichen Singulettsignals der beiden Ringprotonen bei $-2,8$ ppm.

Im Massenspektrum wurde der Molpeak bei von **Zn-14** 1903 detektiert.

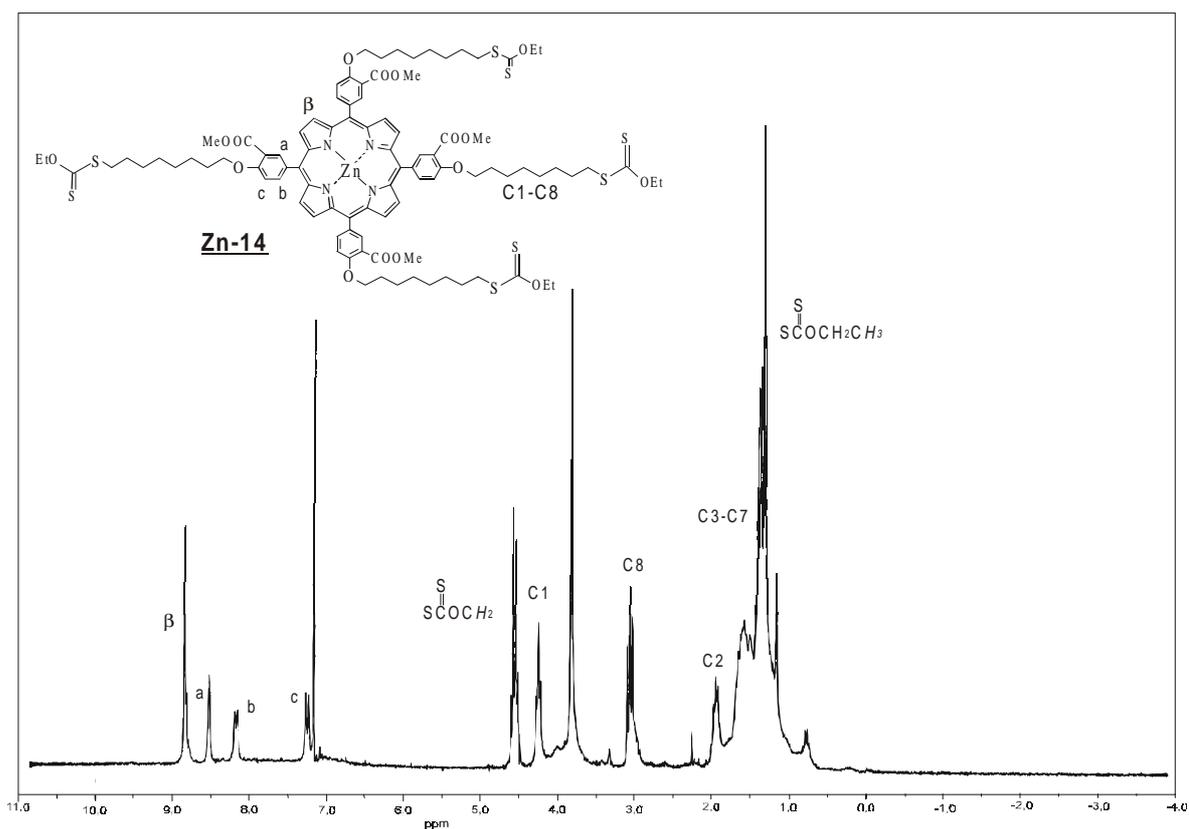


Abb. 2.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Porphyrin **Zn-14**

Zur Identifizierung der Methylestergruppe und der Xanthatgruppe kann auch das IR-Spektrum von **Zn-14** herangezogen werden.

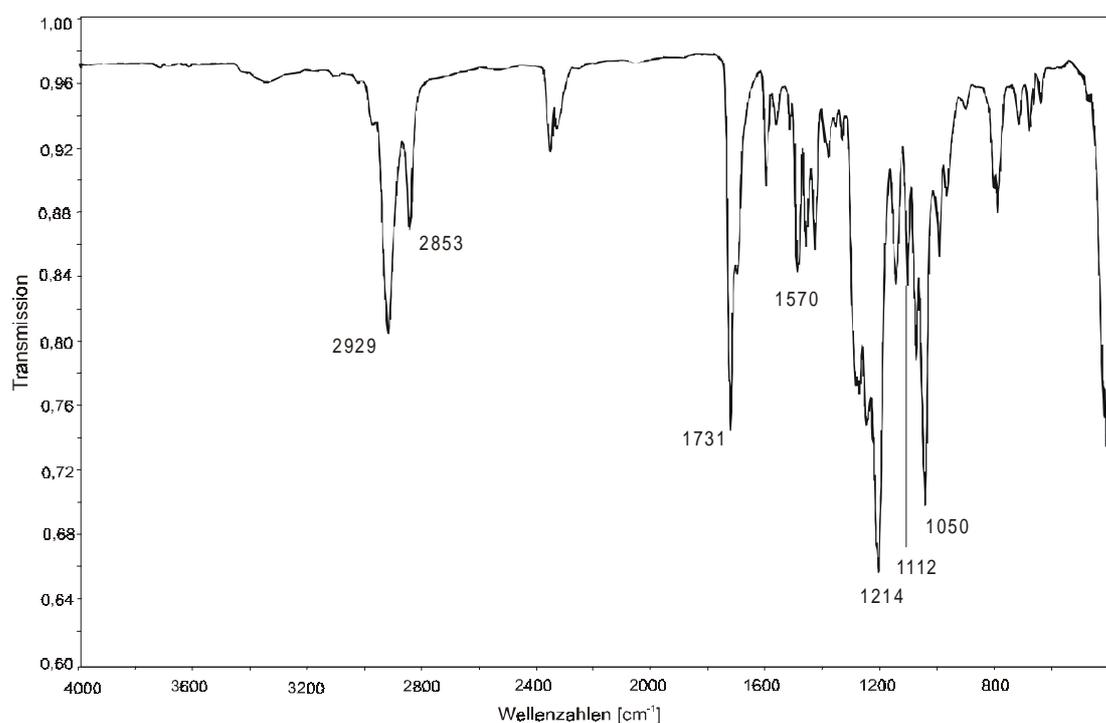


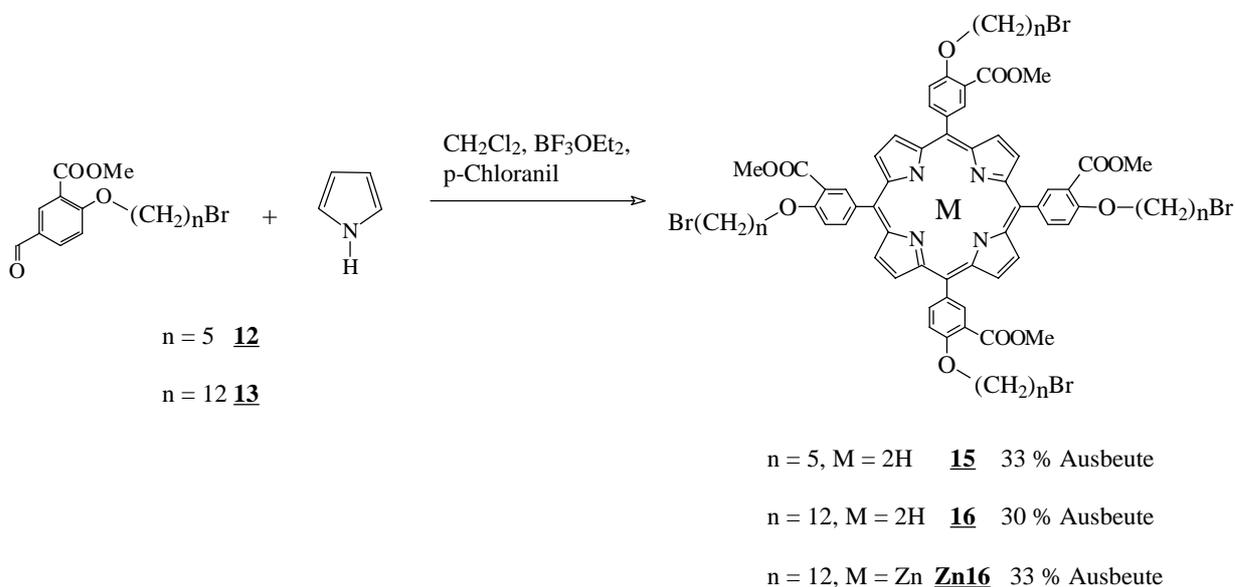
Abb. 2.16: IR-Spektrum von **Zn-14** (als Film auf NaCl)

Die Carbonyl-Valenzschwingung des Methylesters erscheint mit einer starken Bande bei 1731 cm^{-1} . Die Xanthatgruppe kann durch einen charakteristischen „Fingerprint“ der C=S-Schwingungen mit drei intensiven Banden bei 1215 , 1112 und 1050 cm^{-1} identifiziert werden.

Die Darstellung der Bromoporphyrine wurde nach der Methode von Lindsey durchgeführt, da in siedender Propionsäure teilweise Propionsäureester entstanden. Die Aldehyde **12** und **13** wurden mit Pyrrol und einer katalytischen Menge Bortrifluoridetherat in Methylenchlorid kondensiert. Vor Zugabe des Oxidationsmittels wurde der Katalysator mit Triethylamin neutralisiert. Porphyrin **15** konnte in Methylenchlorid/Methanol zur Kristallisation gebracht werden, während Porphyrin **16** nur durch Säulenchromatographie isoliert werden konnte.

Der Zinkkomplex **Zn-16** konnte unter analogen Bedingungen in Gegenwart von Zinkacetat hergestellt werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Porphyrine **15** und **16** sind die dem Phenolsauerstoff benachbarten Wasserstoffatome mit einem Triplett bei $4,45\text{ ppm}$ zu erkennen, die dem Brom benachbarten Methylenwasserstoffe erscheinen bei $3,5\text{ ppm}$. Die Protonen der Benzolringe sind gegenüber den Spektren der Aldehyde zu tieferem Feld verschoben.



Im Massenspektrum (positiv FAB) von **15** konnte der Molpeak bei 1507 mit dem erwarteten Isotopenmuster detektiert werden.

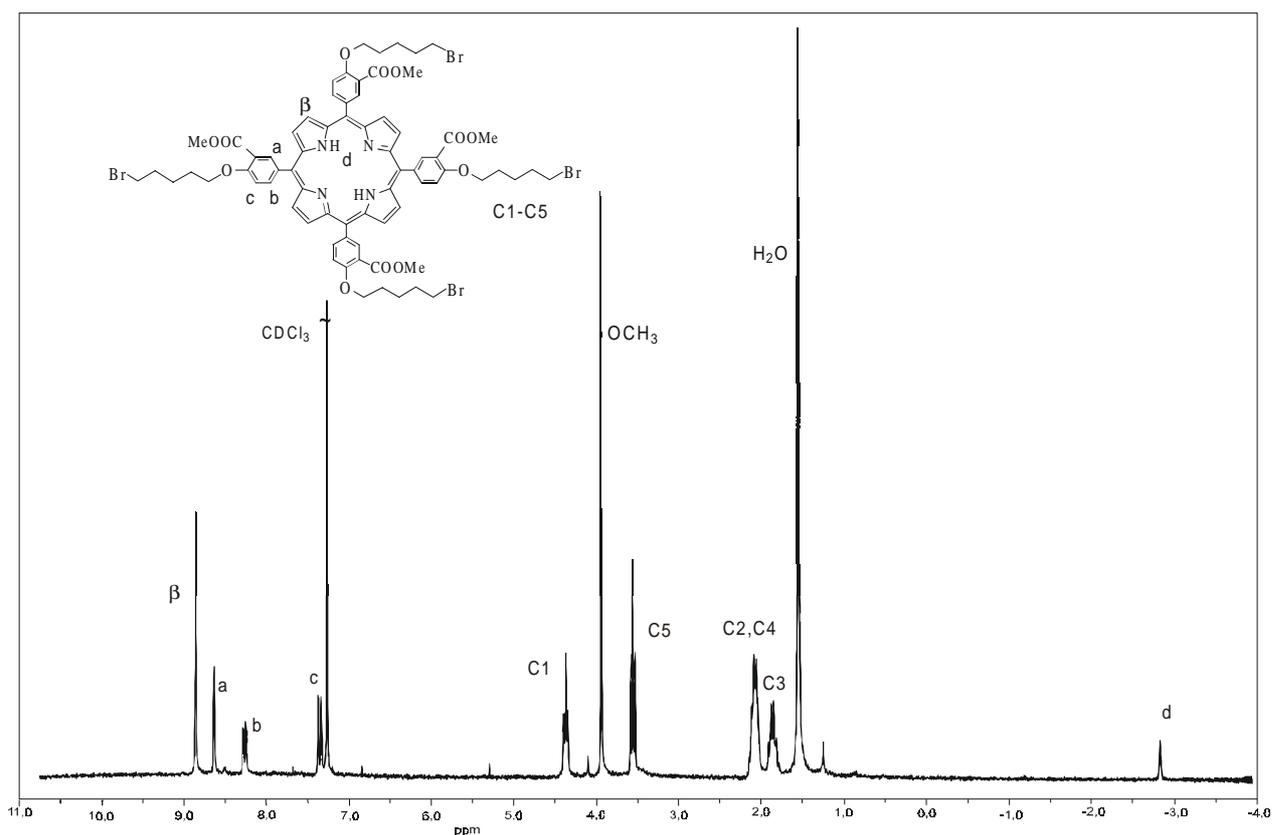
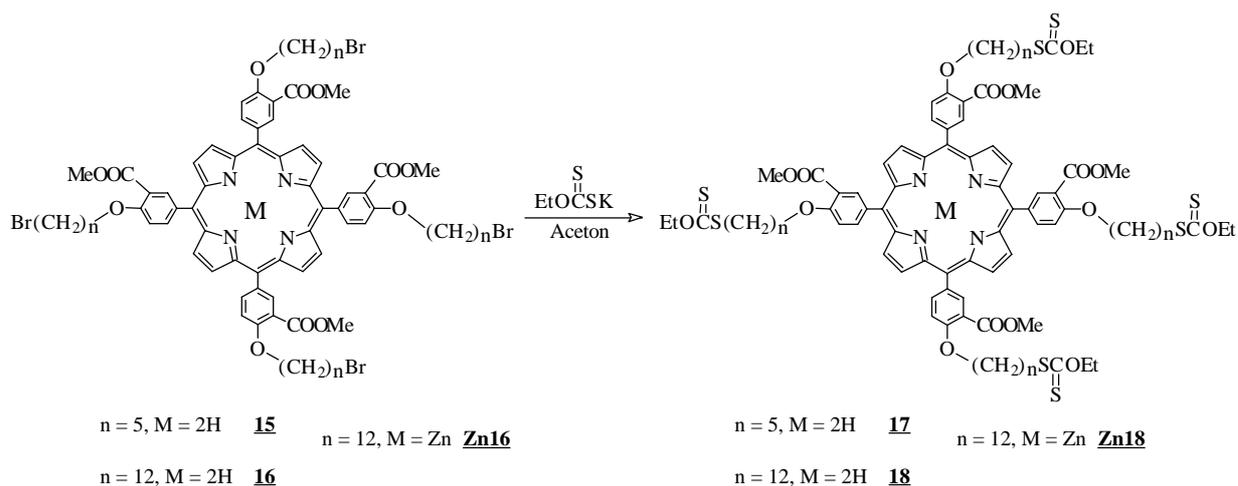


Abb. 2.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Porphyrin **15**

Durch Umsetzen der Bromoporphyrine mit Kaliumethyldithiocarbonat in Aceton wurden die Xanthate **17**, **18** und **Zn-18** mit quantitativer Ausbeute erhalten.



In den NMR-Spektren der Porphyrine sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe, die dem Schwefelatom benachbart ist, zu höherem Feld bei ca. 3,25 ppm verschoben. Die Ethylgruppe erscheint wieder mit einem Triplet bei 1,4 ppm und einem Quartett bei 4,7 ppm (Abb. 2.18).

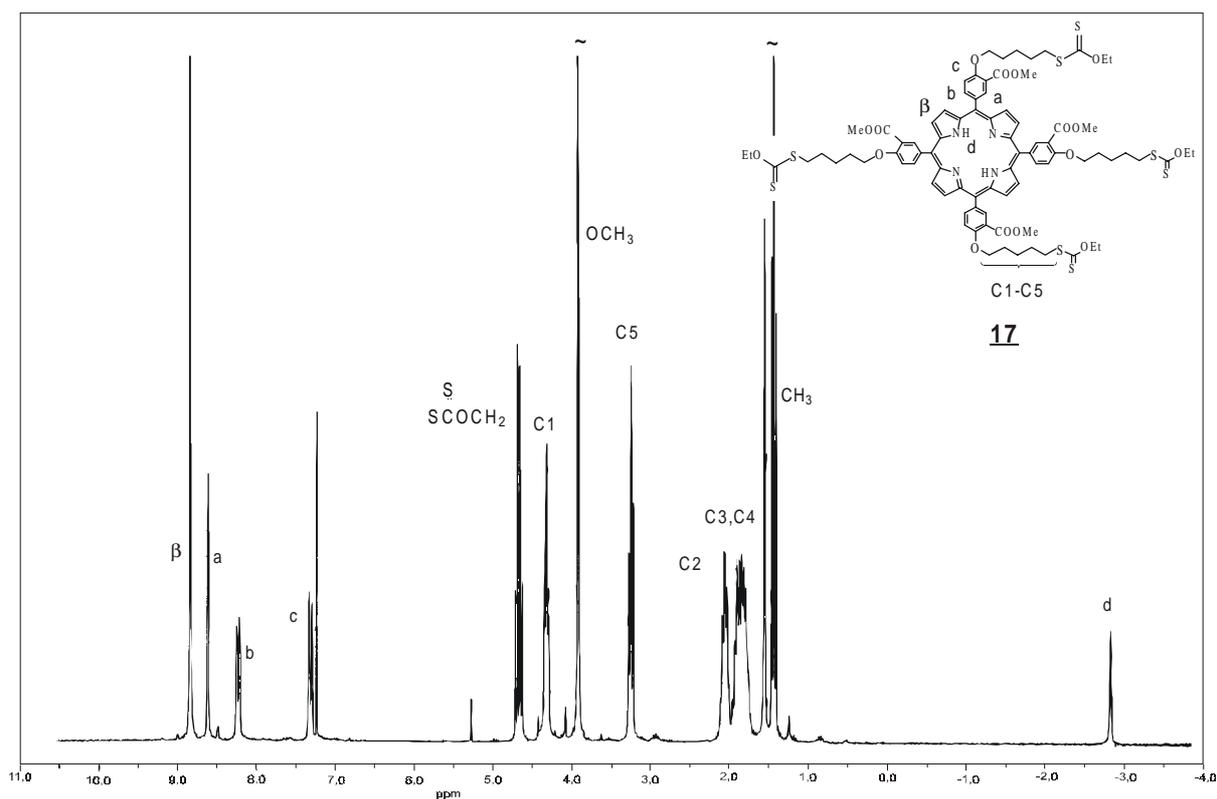
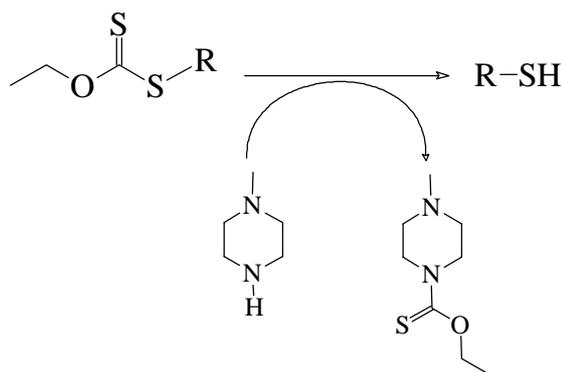


Abb. 2.18: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Porphyrin **17**

2.3.3 Einführung der Disulfidgruppe

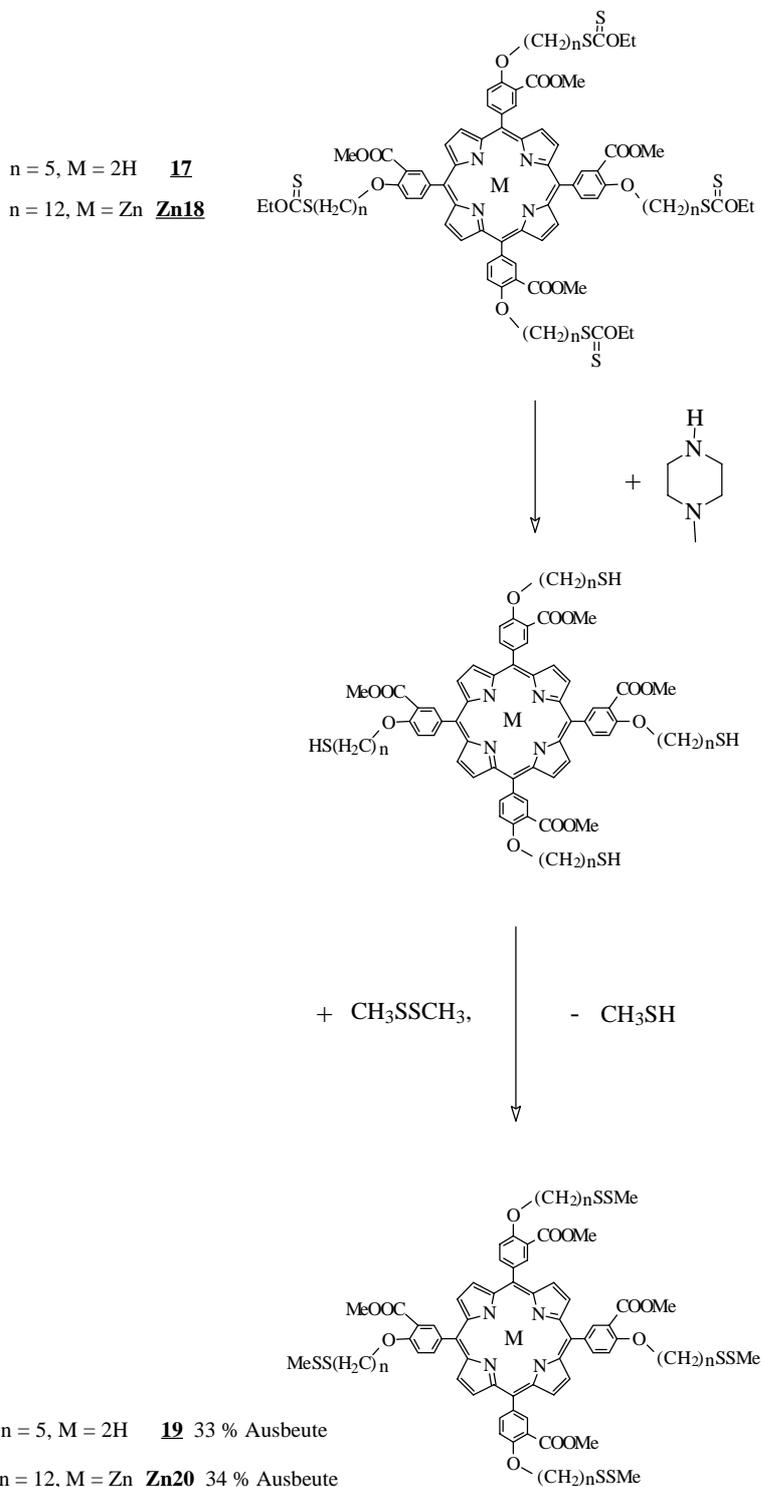
Die Bildung von Thiolen aus Xanthaten kann unter milden Bedingungen durch Zugabe von Ethylendiamin oder N-Methylpiperazin erfolgen^{84,85}.



Die Xanthatspaltung wird bei leichtem Erwärmen in geringerer Ausbeute auch durch Zugabe von Natriumhydroxid erreicht⁸⁶.

Bei der Isolation der mit N-Methylpiperazin gespaltenen Mercaptoporphyrine wie auch beim Versuch die Porphyrine **17** und **18** mit Natriumhydroxid in THF/ Ethanol/ Wasser mit gleichzeitiger Xanthatspaltung zu verseifen, polymerisierten die Produkte. Eine Polymerisation der Porphyrine konnte auch beim Arbeiten unter Luftausschluss bei der Isolation nicht vermieden

werden. Es erwies sich daher als sinnvoll, eine unsymmetrische Disulfidschutzgruppe einzuführen, die den Bedingungen einer alkalischen Verseifung wie auch einem nukleophilen Angriff standhalten kann. Hierfür wurden die Porphyrine **17** und **Zn-18** in Dimethyldisulfid mit N-Methylpiperazin in die Thiole überführt und nach anschließenden Erhitzen auf 100 °C die unsymmetrischen Tetramethyldisulfanylporphyrine **19** und **Zn-20** angereichert.



Auch bei dieser Methode bildete sich ein unlösliches Nebenprodukt, das nach säulenchromatographischer Trennung abgetrennt werden konnte. Die Ausbeuten fielen dementsprechend in Größenordnungen von nur 30-35% aus.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** erscheint bei 2,85 ppm das Triplett der Methylengruppe, die der Disulfidgruppe benachbart ist. Die Wasserstoffe der Methylidisulfanylgruppe sind einem Singulett bei 2,45 ppm zuzuordnen.

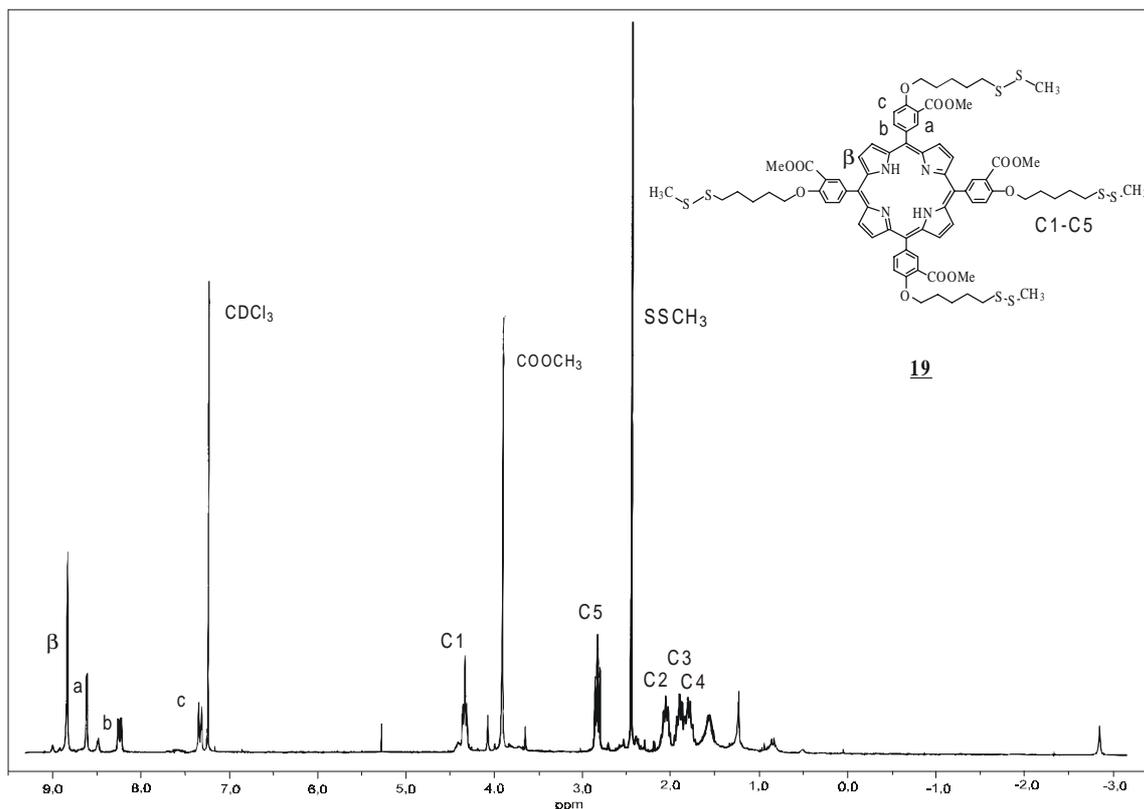
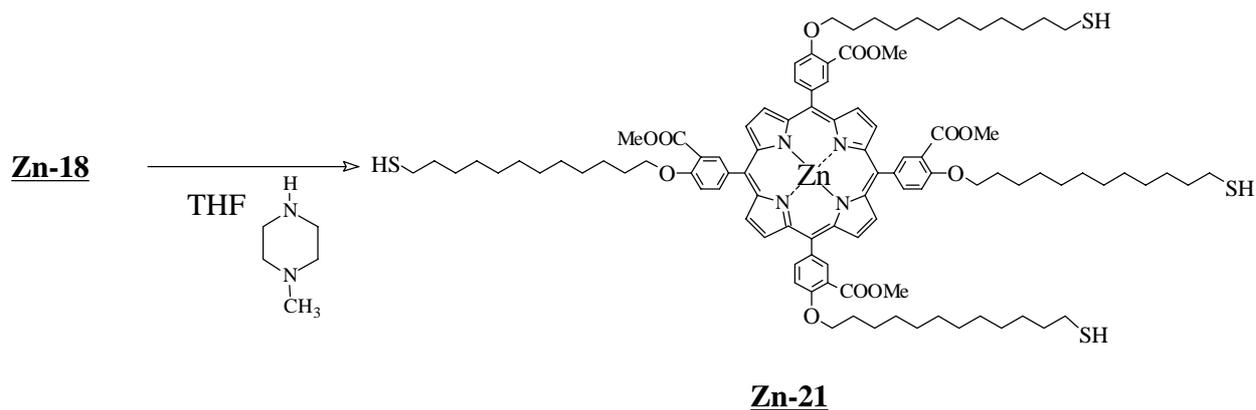


Abb. 2.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Porphyrin **19**

Im Massenspektrum (pos. FAB) ist der Molpeak von **19** bei 1503 zu erkennen.

2.3.4 Spaltung der Xanthatgruppen der Porphyrine

Das Porphyrin **Zn-18** wurde in THF mit N-Methylpiperazin versetzt, um das Tetramercaptan **Zn-21** zu erhalten. Der Versuch der Isolierung des Porphyrins in ausreichender Ausbeute führte wie im Falle der Verseifungsreaktionen zur Bildung eines unlöslichen Polymers. Deshalb konnte von **Zn-21** keine Charakterisierung durch NMR oder MS durchgeführt werden.



Im IR-Spektrum sind die für die Xanthatgruppe typischen Banden nicht mehr zu sehen. Es wurden keine Banden zwischen 2500 und 2600 cm^{-1} detektiert, die der SH Gruppe zuzuschreiben wären. Dies weist nicht unbedingt auf eine Oxidation zu Disulfid hin, da die S-H-Valenzschwingung oft aufgrund der geringen Intensität kaum zu erkennen ist.

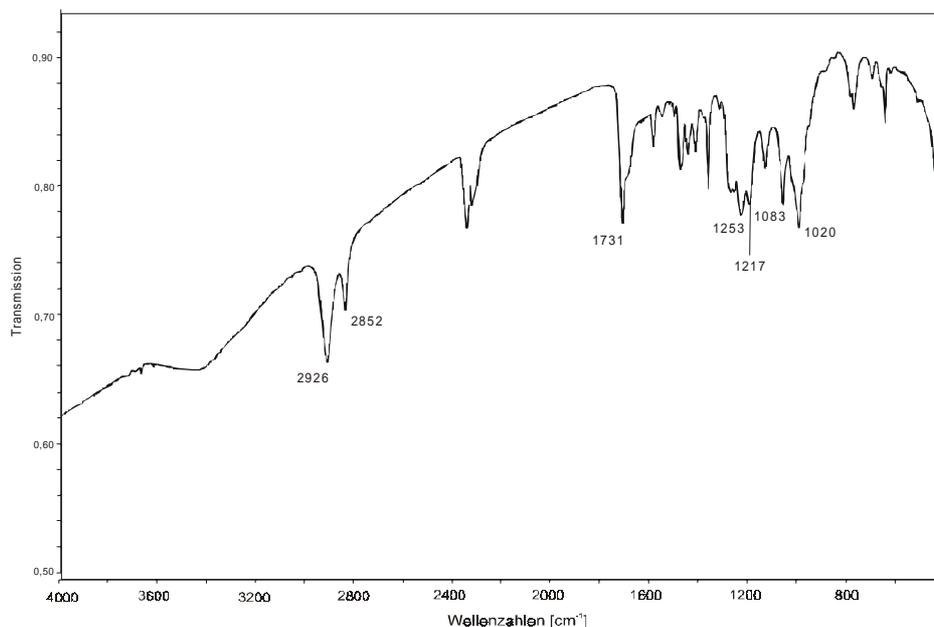


Abb. 2.20: IR-Spektrum von **Zn-21** (in KBr)

Bei Konzentrationen von ca. 10^{-3} M blieb das Mercaptoporphyrin nach der Extraktion in Chloroform unter Luftausschluss für einige Tage stabil und schied sich mit der Zeit als dünner grüner Film ab. Die Konzentration konnte lediglich durch die Einwaage des Eduktes abgeschätzt werden.

Da die Self-Assembly in gleicher Weise auch von Disulfiden anstelle von Thiolen erfolgen kann, wurde das Syntheseverfahren der Mercaptane nicht weiter verbessert.

2.3.5 Verseifung des Methylesters

Während die alkalische Hydrolyse der Xanthate **17** und **18** nach wenigen Minuten zu einer Suspension führte, blieb das Verseifungsprodukt von **19** in THF/Ethanol/ Wasser bei Zugabe von Natriumhydroxid in Lösung. Die Isolierung des Produktes **22** führte zu einem schwerlöslichen Feststoff. Im IR-Spektrum des Feststoffs finden sich im Bereich zwischen 1700 und 1730 cm^{-1} keine für die Methylestergruppe charakteristischen Banden mehr an. Für das Existieren einer freien Carbonsäure spricht die Bande bei 1683 cm^{-1} , die allerdings ungewöhnlich schwach ausfällt. Die Banden bei 1568/1607 cm^{-1} und 1378/1413 cm^{-1} würden der Carboxylatgruppe entsprechen. Beide Formen könnten also nebeneinander vorliegen.

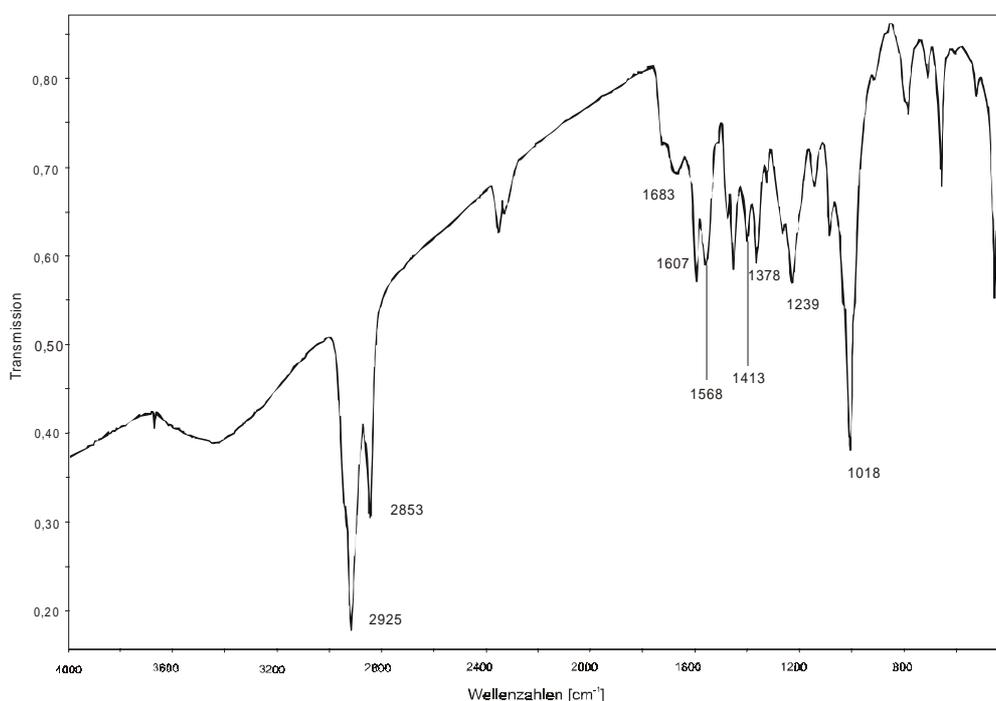


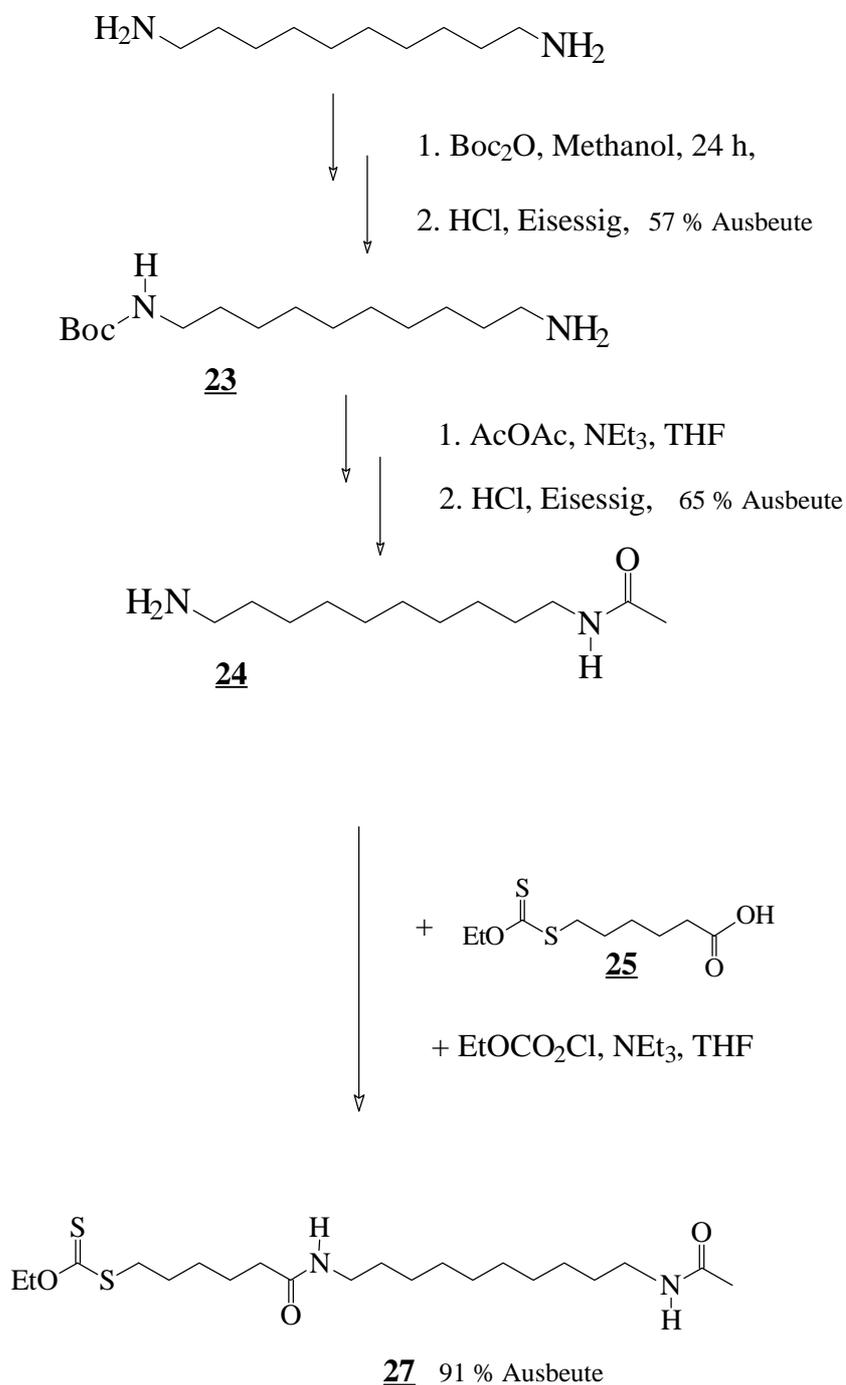
Abb. 2.21: IR-Spektrum von **22** (in KBr)

Zur weiteren Verwendung wurde **22** vom organischen Lösungsmittel befreit und in wässriger Lösung auf einen pH Wert von 12 gebracht.

2.4 Synthese der Bolaamphiphile

Die Amphiphile **27** und **28** wurden durch sequentielle Amidierung von Diaminododecan dargestellt. Im ersten Schritt wurde das Diamin einseitig mit der Butoxycarbonyl (Boc)-Schutzgruppe derivatisiert. Die Mono-Boc-Verbindung **23** wurde dann durch Acetylierung in die N-Boc-N-Acetylverbindung **24** überführt, die nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit

den ω -Ethoxy(thiocarbonyl)thiocarbonsäuren **25** und **26** umgesetzt wurden. Die Thiole **29** und **30** wurden durch Spaltung der Xanthatgruppe erhalten.



Die Mono-Boc-Verbindung **23** wurde durch saure Spaltung von Bis-Boc-1,10-Diaminodecan **23a** mit 2/3 Äquivalenten Salzsäure als Monohydrochlorid erhalten⁸⁷. Durch Soxhlet-Extraktion in Diethylether konnte die nichtumgesetzte Bis-Boc-Verbindung abgetrennt werden und das Produkt darauf durch Essigester herausgelöst werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** fallen die 16 Wasserstoffe der Methylengruppen C2-C9 in einem Multiplett bei 1,25 ppm zusammen, dem das Singulett der 9 Methylprotonen der Boc-Gruppe bei 1,4 ppm folgt. Bei 2,6 ppm ist das Triplett der Methylengruppe, die der Aminogruppe benachbart ist, und bei 3,05 ppm das Multiplett der Methylengruppe neben der Amidfunktion zu erkennen. Bei 4,55 ppm erscheint das Signal des Amidprotons.

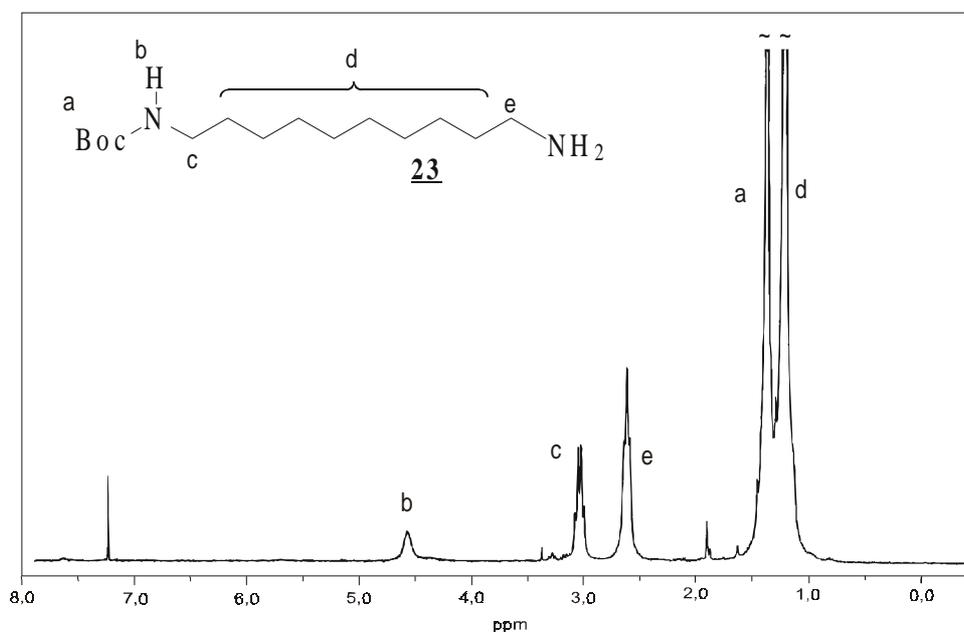


Abb. 2.22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23**.

Im Massenspektrum (EI) erscheint bei 272 der Molpeak von **23**. Es sind keine Peaks schwerer Massen detektiert worden.

Der Acetylierung der ungeschützten Aminofunktion durch Acetanhydrid in THF folgte unmittelbar die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe. Hierbei wurde das wasserlösliche Hydrochlorid **24** von den Verunreinigungen an Diacetylverbindung durch Extraktion mit Wasser befreit.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **24** ist das Singulett der Methylprotonen der Acetylgruppe bei 1,95 ppm zu erkennen. Das Amidproton zeigt eine starke Tieffeldverschiebung von 5,6 ppm und die Protonen der Amidfunktion benachbarten Methylengruppe erscheinen bei 3,2 ppm etwas tiefer als die Protonen der entsprechenden Methylengruppe von **23**. Im Massenspektrum (EI) findet sich der Molpeak bei 214 als schwerstes detektiertes Fragment.

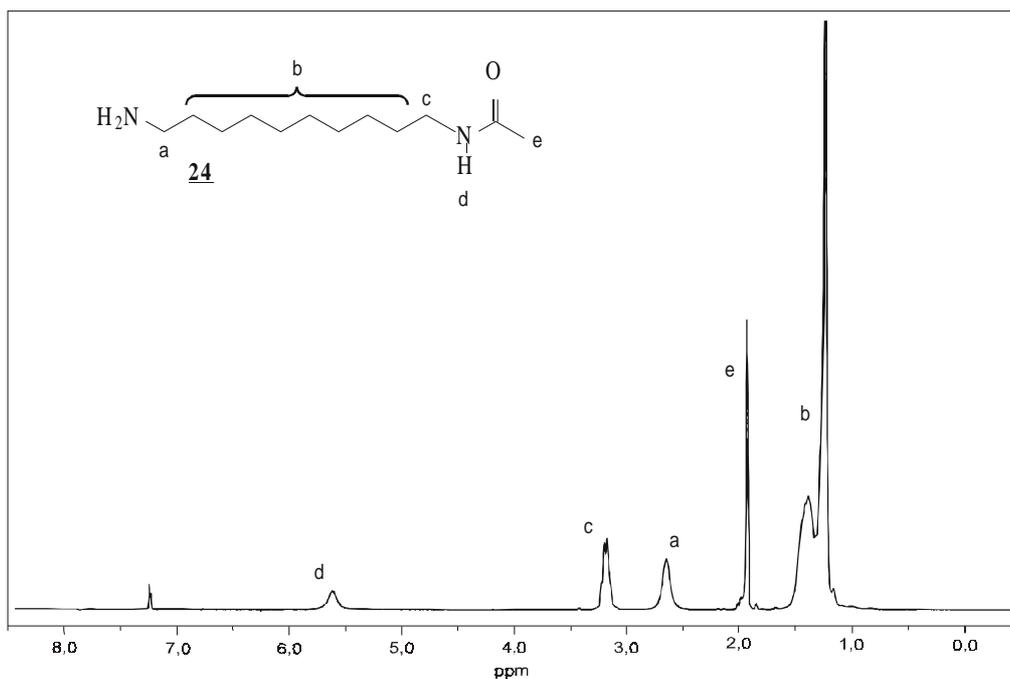


Abb. 2.23: ¹H-NMR-Spektrum von **24**

Aus ω-Bromhexansäure bzw. ω-Bromundecansäure wurden durch Umsetzung mit Kaliummethylthiocarbonat die Xanthate **25** und **26** erhalten. Nach Aktivierung der Carboxylgruppen durch Konvertierung in die gemischten Anhydride mit Chlorameisensäureethylester, wurden die Diamidoxanthate **27** und **28** durch Kopplung mit **24** dargestellt.

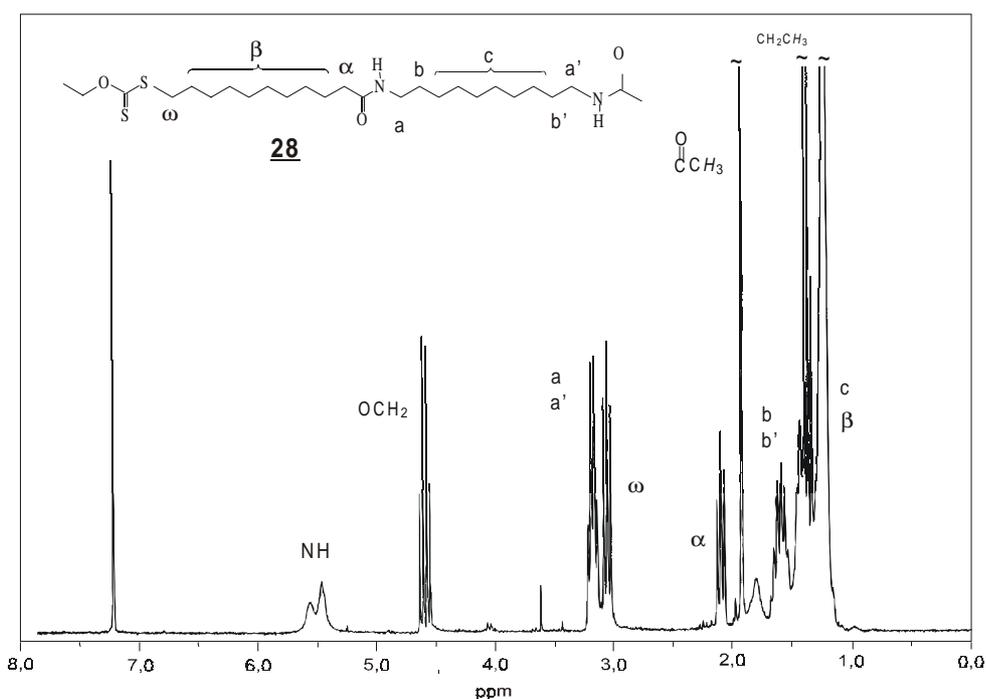


Abb. 2.34: ¹H-NMR-Spektrum von **28**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fallen die beiden Methylengruppen, die den Amidgruppen benachbart sind, in einem Multiplettsignal bei 3,25 ppm zusammen. Die Methylengruppe, die dem Schwefelatom benachbart ist, ist mit einem Triplettsignal bei 3,1 ppm zu erkennen und die α -ständige Methylengruppe neben der Carboxylfunktion erscheint mit einem Triplettsignal bei 2,2 ppm. Die Ethoxygruppe ist mit einem Quartett bei 4,6 ppm und einem Triplettsignal bei 1,4 ppm zu erkennen.

In den IR Spektren können die Amidgruppen durch die NH Valenzschwingung bei 3285 cm^{-1} und die Amid I/II Bande bei 1635 bzw. 1559 cm^{-1} identifiziert werden. Die Xanthatgruppe lässt sich durch die Banden bei 1219 und 1051 cm^{-1} identifizieren.

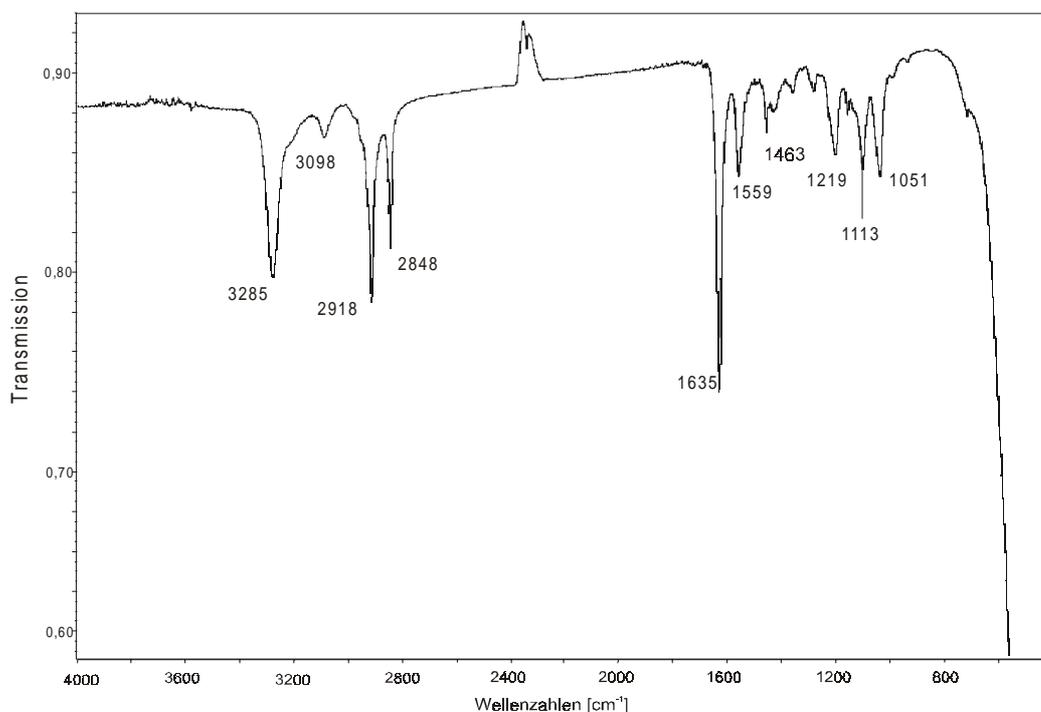
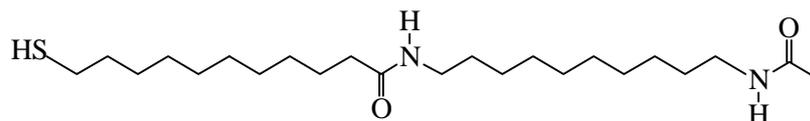
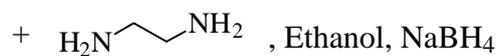
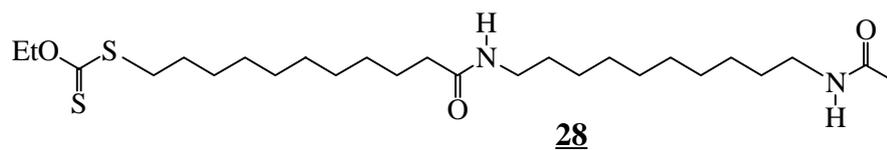


Abb. 2.35: IR-Spektrum von **27** (in KBr)

Die Thiole **29** und **30** wurden durch Umsetzung der Xanthatverbindungen **27** und **28** mit Ethylendiamin in Ethanol in Gegenwart eines Überschusses von Natriumborhydrid erhalten. Damit sollte bis zur Aufarbeitung der Produkte eine Bildung von Disulfiden vermieden werden.

36



30 45 % Ausbeute

Im ^1H -NMR-Spektrum von **29** erscheint das Signal der Methylenprotonen neben der Thiofunktion mit einem Quartett bei 2,45 ppm.

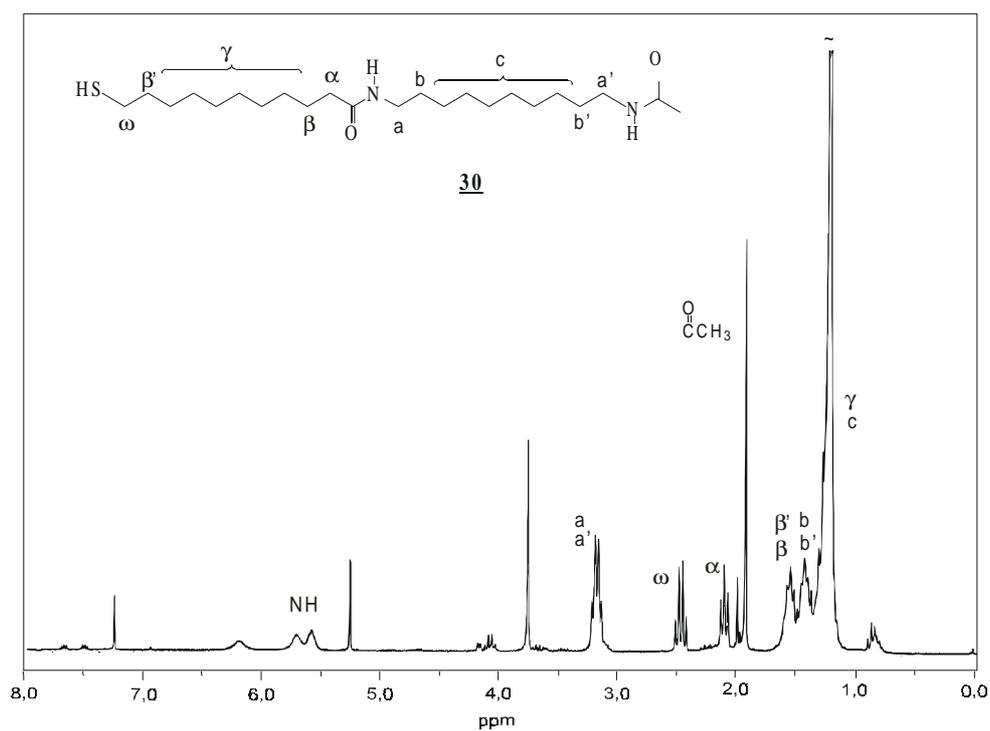


Abb. 2.36: ^1H -NMR-Spektrum von **30**

In den IR-Spektrum von **29** und **30** ist die Bande der S-H Valenzschwingung bei ca. 2572 cm^{-1} kaum zu erkennen. Die Banden der Xanthatgruppen der vorausgehenden Stufen sind aber bei **29** nicht mehr zu sehen.

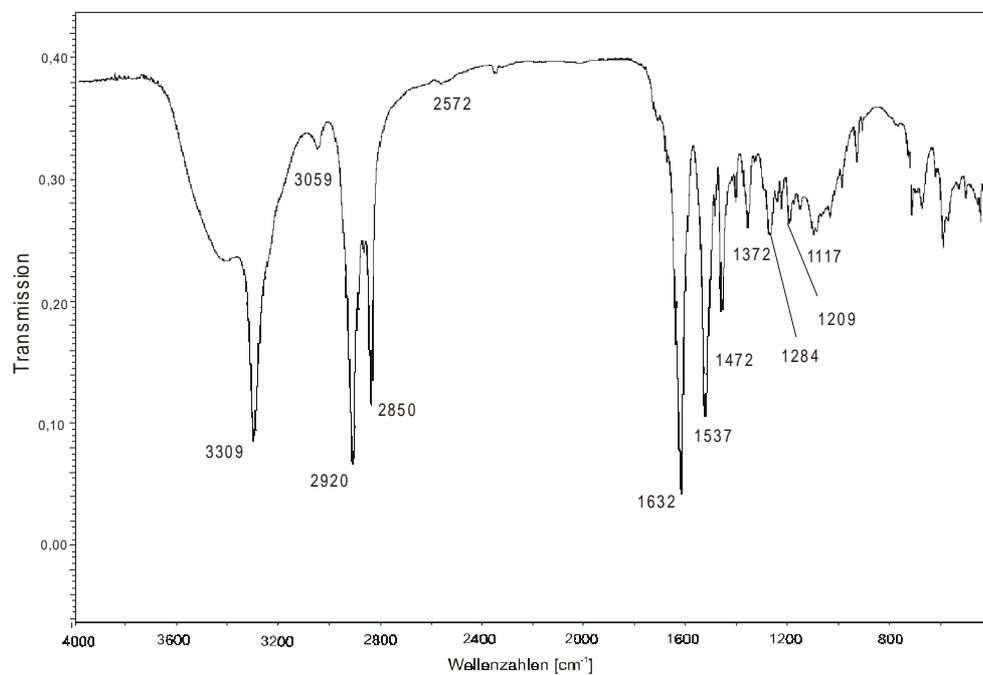


Abb. 2.37: IR-Spektrum von **30** (in KBr)