

Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von
Hauptgruppenmetallkomplexen des Tetraphenyl- und
Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Torsten Dippell
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. J. W. Buchler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	07.12.00
Tag der mündlichen Prüfung:	12.02.01

Darmstadt 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie des Fachbereichs 7 Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. W. Buchler in der Zeit von April 1997 bis November 2000 angefertigt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. W. Buchler, danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Leitung durchzuführen. Darüberhinaus danke ich ihm für seine stete Diskussionsbereitschaft bei offenen Fragen, seine Aufgeschlossenheit und seine wertvollen und hilfreichen Ratschläge auch außerhalb des Fachlichen.

Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung meiner zwei Forschungsaufenthalte am Commissariat à l'Énergie Atomique in Saclay, Frankreich.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. T.-H. Tran-Thi für die freundliche Aufnahme in ihr dortiges Laboratorium der Abteilung „Service des Photons, Atoms et Molecules“ (SPAM). Neben Ihrer hervorragenden Betreuung und Unterstützung auch außerhalb der Forschung danke ich ihr für die stete Diskussionsbereitschaft und ihre vielen hilfreichen Ideen und Ratschläge.

Mein Dank gilt Herrn Dr. S. Braun und Herrn Dr. U. Möller, insbesondere aber Frau K. Jungk und Frau J. Wendlig für die oft mühevollen Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren.

Herrn Prof. Dr. K. Bächmann und seinen Mitarbeitern danke ich für die Möglichkeit, Fluoreszenzspektren meiner Verbindungen aufnehmen zu können.

Herrn Prof. Dr. J. J. Veith und Herrn M. Fischer, insbesondere aber Frau Rudolph danke ich für die geduldige Aufnahme und Interpretationshilfe vieler Massenspektren. Frau R. Lewerenz danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep sowie Frau H. Wolf danke ich für die Möglichkeit, einige meiner Verbindungen mittels Thermogravimetrie untersuchen zu lassen.

Des weiteren bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Praktikanten des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Ing. S. D. Hoffmann und Herrn Dipl.-Ing A. Ländner für die gute Zusammenarbeit, viele Anregungen und die stete Hilfsbereitschaft.

Einschließen in meinen Dank möchte ich auch unsere Sekretärin Frau D. Schmitt.

Letztlich gilt mein Dank auch all den hier nicht namentlich genannten Personen innerhalb und außerhalb des Fachbereichs, die meine Arbeit in irgendeiner Art und Weise unterstützt haben.

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1	NATÜRLICHE PORPHYRINSYSTEME	1
1.2	SYNTHETISCHE PORPHYRINSYSTEME UND IHRE ANWENDUNG	3
1.2.1	<i>Technische Anwendungen</i>	4
1.2.2	<i>Medizinische Anwendungen</i>	6
1.3	AUFGABENSTELLUNG	9
1.4	VERWENDETE FORMELN UND ABKÜRZUNGEN	10
2	SYNTHESE HYDROPHOBER HAUPTGRUPPENMETALLKOMPLEXE DES TETRAPHENYLPORPHYRINS	17
2.1	SYNTHESE DER ALUMINIUMKOMPLEXE	17
2.2	SYNTHESE DER GALLIUM- UND INDIUMKOMPLEXE	19
2.3	SYNTHESE DER GERMANIUM- UND ZINNKOMPLEXE	19
2.4	SYNTHESE DER ARSEN- UND ANTIMONKOMPLEXE.....	21
2.5	SYNTHESE DER ACETATOKOMPLEXE.....	22
3	SYNTHESE WASSERLÖSLICHER HAUPTGRUPPEN- METALLKOMPLEXE DES TETRAKIS(4-SULFONATO- PHENYL)PORPHYRINS	23
3.1	SYNTHESE VON TETRAKIS(4-SULFONATOPHENYL)PORPHYRIN.....	23
3.2	SYNTHESE DER METALLPORPHYRINATE	25
3.2.1	<i>Synthese des Aluminiumkomplexes</i>	27
3.2.2	<i>Synthese der Gallium- und Indiumkomplexe</i>	30
3.2.3	<i>Synthese der Germanium- und Zinnkomplexe</i>	31
3.2.4	<i>Synthese der Arsen- und Antimonkomplexe</i>	32
3.3	ULTRAFILTRATION ALS REINIGUNGSMETHODE FÜR WASSERLÖSLICHE PORPHYRINE	34
4	ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER DARGESTELLTEN PORPHYRINKOMPLEXE.....	36
4.1	ELEKTRONENANREGUNGSSPEKTROSKOPIE	36
4.1.1	<i>Absorptionsspektroskopie</i>	36
4.2	EMISSIONSSPEKTROSKOPIE	43
4.2.1	<i>Fluoreszenzspektroskopie</i>	44
4.2.2	<i>Bestimmung der Fluoreszenzausbeuten</i>	46

4.3 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	49
4.4 KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE	51
4.5 MASSENSPEKTROMETRIE.....	58
4.6 ELEMENTARANALYTIK	64
4.7 CYCLISCHE VOLTAMMETRIE	68
4.7.1 Grundlagen der Meßmethode	68
4.7.2 Redoxprozesse an Metallkomplexen.....	73
4.8 ELEKTROPHORESE.....	85
4.8.1 Grundlagen der Elektrophorese	85
4.8.2 Beschreibung der verwendeten Methode.....	86
4.8.3 Elektrophorese von Porphyrinen	88
4.9 THERMOGRAVIMETRIE	96
4.10 HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE.....	100
4.10.1 Analytische HPLC	101
4.10.2 Präparative HPLC	103
5 SUPRAMOLEKULARE ANORDNUNGEN VON IONISCHEN PORPHYRINEN, PORPHYRAZINEN UND PHTHALOCYANINEN IN LÖSUNG	115
5.1 AUTAGGREGATION IONISCHER PORPHYRINSYSTEME	115
5.2 HETEROAGGREGATION ZWISCHEN MAKROZYKLEN MIT ENTGEGENGESETZT GELADENEN SUBSTITUENTEN	119
5.3 HETEROAGGREGATION ZWISCHEN DEN ANIONISCHEN TETRAKIS(4-SULFO- NATOPHENYL)PORPHYRINATEN UND EINEM KATIONISCHEN COBALTPORPHYRAZIN- BZW. COBALTPHTHALOCYANIN-KOMPLEX	121
5.3.1 Voruntersuchungen an den Cobaltkomplexen 7 und 8.....	121
5.3.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen am Cobalt- porphyrizin-Komplex 7 und am Aluminiumporphyrinat 4a.....	124
5.3.3 Darstellung und Stöchiometrie der Aggregate.....	130
5.3.4 Ladungstransferuntersuchungen zwischen 7 und 4a	144
5.3.5 Heteroaggregationsversuche zwischen dem Cobaltporphyrizin- Komplex 7 und den Metallporphyrinaten 4b, 4c, 4e und 4g	152
6 ZUSAMMENFASSUNG.....	156
7 EXPERIMENTELLER TEIL	160

Inhaltsverzeichnis

7.1 VERWENDETE GERÄTE	160
7.2 VERWENDETE CHEMIKALIEN	162
7.3 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.....	163
7.3.1 <i>Synthese der lipophilen Metallkomplexe des Tetraaryl- und Octaethylporphyrins</i>	163
7.3.2 <i>Synthese des wasserlöslichen 5,10,15,20-Tetrakis(4- sulfonatophenyl)porphyrins und seiner Metallkomplexe</i>	170
8 LITERATURVERZEICHNIS.....	176

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Natürliche Porphyrinsysteme

Porphyrine sind in der Natur weitverbreitete Pigmente und zählen zu den wichtigsten Stoffen in lebenden biologischen Systemen.^[1,2] Ihr Name wird von dem griechischen Wort porphyra = purpur abgeleitet und ist eine Bezeichnung für Stoffe, die eine purpurne Färbung aufweisen, oder für solche, die mit diesen Stoffen in Verbindung stehen. Alle Porphyrine weisen einen gemeinsamen Grundkörper, Porphin genannt, auf, der aus vier Pyrrolringen besteht, die über eine Kohlenstoffeinheit miteinander verbrückt sind und somit einen vierzähligen, makrozyklischen Chelatliganden bilden (Abb. 1-1). Dieses Ringsystem ist so beständig, daß Porphyrine im interstellaren Raum spektroskopisch nachgewiesen werden können.^[3] Auch aus Erdölen oder Ölschiefern, sozusagen aus ehemals lebenden organischen Substanzen, können Porphyrine in Form von Nickel- und Vanadiumkomplexen isoliert werden, was mitunter zur Herkunftsbestimmung von Rohöl herangezogen wird. Durch Hydrierung einer Doppelbindung erhält man das 2,3-Dihydroporphyrin, Chlorin genannt (Abb. 1-1). Durch formellen Austausch einer Methinbrücke durch eine direkte C-C-Bindung zweier Pyrrol-Ringe und weitere Hydrierung der β -Pyrrol-C-Atome gelangt man zum Corringerüst, das nur noch ein acides Proton enthält. Die genannten Tetrapyrrol-Liganden übernehmen in der Natur, indem sie am Ring unterschiedlich funktionalisiert sind, zahlreiche Aufgaben, von denen die wichtigsten im folgenden erläutert werden.^[1,2]

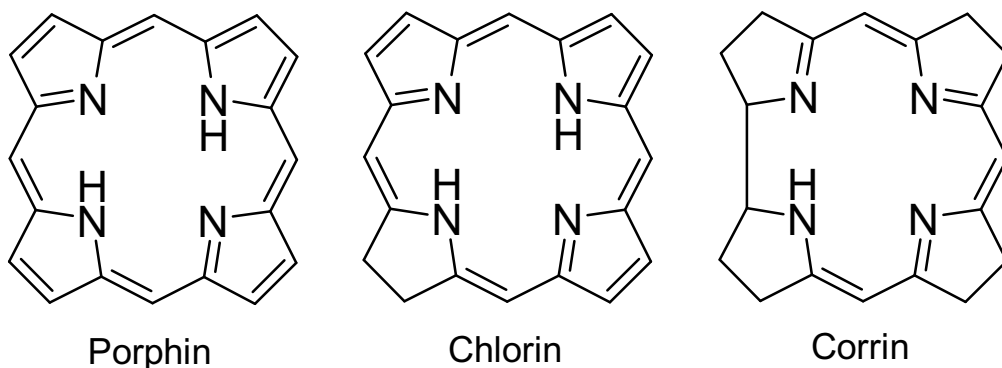


Abb. 1-1: Porphin, Chlorin (2,3-Dihydroporphyrin) und Corrin

Metallkomplexe mit diesen Tetrapyrrol-Liganden spielen als Katalysatoren in einer Vielzahl von physiologischen Reaktionen eine große Rolle. Ziel der For-

schung ist es, anhand der Porphyrinchemie die teilweise unverständliche, oft sehr komplizierte Funktionsweise der Natur zu untersuchen. In den letzten Jahrzehnten hat die Chemie der Metallporphyrinate bei der Entwicklung der komplizierten Lebensvorgänge immer größere Bedeutung erlangt, so daß sich seit ca. 1960 ein neues Teilgebiet der bioanorganischen Chemie entwickelte. Diese zunehmende Bedeutung spiegelt sich zum einen in der stetig steigenden Zahl von Veröffentlichungen wider als auch in der Verleihung des Nobelpreises 1988 an J. Deisenhofer für die Strukturaufklärung des photosynthetischen Reaktionszentrums^[4] des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis*. Die Grundlagen dazu wurden bereits mit den Arbeiten von R. M. Willstätter (Nobelpreis 1915) über Chlorophyll und von H. Fischer (Nobelpreis 1930) über die Struktur des Blut- und Blattfarbstoffs sowie über die Synthese des Hämins^[5] (Nobelpreis 1930) gelegt. Besonders seit den Forschungsergebnissen von Deisenhofer existieren detailliertere Vorstellungen über Art und Anordnung der Funktionseinheiten in den komplizierten Prozeßabläufen der Photosynthese, bei der Wasser und CO₂ mit Hilfe von Sonnenlicht in energiereichere Substanzen, Kohlenhydrate, umgewandelt werden. Dabei kommt dem Chlorophyll, einem funktionalisierten Magnesiumchlorinkomplex, der für den grünen Blattfarbstoff verantwortlich ist, eine entscheidende Rolle zu (Abb. 1-2).

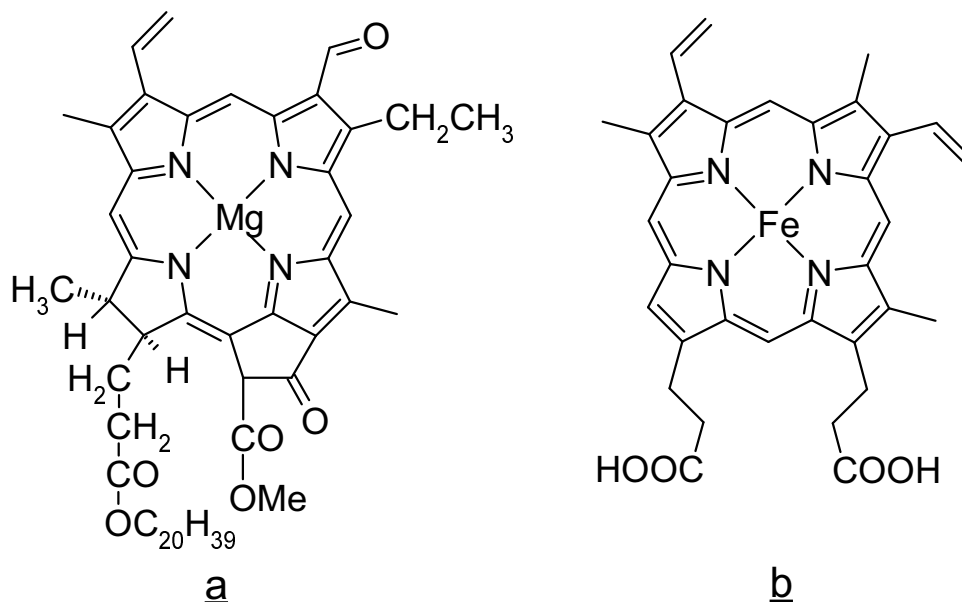


Abb. 1-2: Chlorophyll b (a) und Häm (Eisen(II)-Protoporphyrin-IX) (b)

Der Prozeß der pflanzlichen Energiegewinnung und die jährliche Speicherung von 10¹⁸ kJ chemischer Energie in Form von Kohlenhydraten ermöglicht prak-

tisch alles Leben auf der Erde. Der umgekehrte Prozeß, die Ausnutzung bzw. der Verbrauch dieser gespeicherten Energie durch Reduktion von Sauerstoff zu Wasser bei der tierischen Atmung, wird ebenfalls durch Porphyrinkomplexe in der Cytochrom-c-Oxidase katalysiert. Cytochrome gehören zu der Gruppe der Hämproteine und dienen dem Elektronentransfer in der Atmungskette, während der Photosynthese und bei anderen komplexen biologischen Redoxreaktionen. Weitere Hämproteine sind die Katalasen und Peroxidasen, die beim Abbau und der Verwertung des zweifach reduzierten Disauerstoffs katalytische Funktionen übernehmen, oder das Cytochrom P-450, das aus Sauerstoff und relativ inerten Substraten oxygenierte Produkte erzeugt. Die Mehrzahl der Hämproteine enthält ein Eisenporphyrin, ein Häm, das als prosthetische Gruppe in weiteren Hämproteinen wie z. B. dem Hämoglobin und dem Myoglobin für den Sauerstofftransport bzw. die Sauerstoffspeicherung zuständig ist. Das Häm, ein Eisen(II)-Protoporphyrin-IX, ist in Abb. 1-2 (b) gezeigt. Weitere bekannte biologisch wichtige Tetrapyrrolmakrozyklen sind in den Cobalaminen enthalten, wie z.B. in dem für den Menschen lebensnotwendigen Vitamin B₁₂. In diesem ist ein Corrin enthalten, das aus einem teilkonjugierten Porphyrinsystem besteht (Abb. 1-1). Ein Kobalt(III)-Ion, das von einem Corrin komplexiert ist und einem axial gebundenen organischen Rest besitzt, wirkt unter physiologischen Bedingungen als selektiver Katalysator bei mehreren Reaktionen zur Bildung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten.

Metallkomplexe von Tetrapyrrolen können wegen ihren unterschiedlichen Eigenschaften, Funktionen und ihrem Reaktionsvermögen für technische und medizinische Aufgaben besonders in wäßrigen Systemen vielfältig eingesetzt werden. Auf diese wird im folgenden Kapitel ausführlicher eingegangen.

1.2 Synthetische Porphyrinsysteme und ihre Anwendung

In biologischen Systemen wird eine ausreichende Wasserlöslichkeit der lipophilen Porphyrine meist durch Einlagerung in eine hydratisierte Proteinmatrix erreicht. Da dies bei synthetischen Porphyrinen eher schwierig ist, versucht man bei der Modellierung wasserlöslicher Systeme, durch Einführung hydrophiler Gruppen in der Porphyrinperipherie eine ausreichende Wasserlöslichkeit zu

erzeugen. Durch Auswahl der Porphyrinliganden und Einbau verschiedener Zentralmetalle, gegebenenfalls mit Axial-Liganden, eröffnet sich eine große Produktpalette, mit der Eigenschaften und Funktionen von natürlichen Systemen simuliert werden können.

Tetraarylporphyrine (Schema 1-1, Kapitel 1-4), die durch Kondensationsreaktionen aus aromatischen Aldehyden und Pyrrol leicht zugänglich sind^[6], z. B. Tetraphenylporphyrin **1** und Tetratolylporphyrin **2**, lassen sich durch Substitutionen von Wasserstoffatomen durch polare oder anionische^[7] bzw. kationische^[8] funktionalisierte Gruppen in wasserlösliche Porphyrinsysteme überführen.^[9] Von Porphyrinen, die in den β -Pyrrol-Positionen des Porphin-Grundkörpers (Abb. 1-1) substituiert sind, wie z. B. Octaethylporphyrin **3**, sind nur wenige wasserlösliche Systeme bekannt.^[10] Durch Sulfonierung von Tetraphenylporphyrin **1** erhält man ein über einen pH-Bereich von 2-11 sehr gut lösliches Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** (Schema 1-1). Im Gegensatz dazu sind durch Einführung einer Carboxylatgruppe funktionalisierte Porphyrine nur eingeschränkt im alkalischen Milieu löslich. Zu den bekanntesten kationischen Porphyrinen gehören die durch Alkylierung des Tetrakis(4-pyridyl)phenylporphyrins darstellbaren Tetrakis[4-(N-alkyl)-pyridinio]-porphyrine, die jedoch ebenfalls eine schlechtere Löslichkeit als **4** in Wasser aufweisen. Neueste Ergebnisse über wasserlösliche Porphyrine finden sich in einem Übersichtsartikel von P. Hambright in „The Porphyrin Handbook“.^[11]

Wasserlösliche Porphyrinkomplexe sind Gegenstand intensiver Forschungen, von denen einige anwendungsbezogene Ergebnisse nachfolgend kurz erläutert werden.

1.2.1 Technische Anwendungen

Ein großes Interesse gilt der Verwendung wasserlöslicher Porphyrine als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen. Die Epoxidierung von Alkenen oder die Hydroxylierung von Alkanen mit Wasserstoffperoxid^[12] oder photokatalytisch mit molekularem Sauerstoff^[13] werden ausgiebig untersucht. Es wird versucht, ionische Porphyrine an unlösliche Trägermaterialien zur Herstellung heterogener Katalysatoren zu binden.

Ionische Netze auf Wasseroberflächen wurden aus kationischen und anionischen Tetraarylporphyrinen hergestellt, um sie als Modellsustanzen für biologische Membranen zu untersuchen.^[14]

Eine Anwendung wasserlöslicher Lanthanoidporphyrine als Verschiebungsreagenzien für die ¹H-NMR-Spektroskopie in wässrigen Lösungen wurde diskutiert.^[15] Zum gleichen Zweck wurden lipophile Germaniumporphyrine untersucht.^[16]

Zahlreiche analytische Anwendungen wasserlöslicher Porphyrine sind bekannt. Quantitative Bestimmungen von Übergangsmetallen durch Komplexbildung mit wasserlöslichen Porphyrinliganden werden durchgeführt.^[17] Bestimmungen der absoluten Konfiguration bestimmter Kohlenhydrate anhand von Wechselwirkungen von Zuckermolekülen mit Tetrakis(4-boronatophenyl)porphyrin^[18] oder Unterscheidungen zwischen verschiedenen Glukosephosphaten durch spezifische Aduktbildung mit einem monofunktionalisierten Boronatoporphyrin^[19] sind bekannt.

Erwähnenswert ist das erste funktionalisierte Metallporphyrin-Molekularsieb, das durch seine hydrophoben als auch hydrophilen Eigenschaften formselektiv Moleküle einschließen kann.^[20] Auch die Möglichkeit, dieses organische Zeolithanalogon als formselektiven Katalysator zu verwenden, wird derzeit untersucht.

Wegen ihrer starken Aggregation in wässriger Lösung eignen sich vor allem unterschiedlich geladene Porphyrinsysteme als Modelle zur Erforschung von Elektronentransfer-Prozessen (siehe Kapitel 5), wie sie im photosynthetischen Reaktionszentrum bei der lichtinduzierten Ladungstrennung stattfinden.^[21,22] In den meisten synthetisierten Aggregaten, die für Untersuchungen von Elektronentransfer-Prozessen genutzt wurden, sind die einzelnen monomeren Moleküleinheiten jedoch über kovalente Bindungen zu sogenannten Dyaden, Triaden, Tetraden etc. miteinander verknüpft.^[23,24] Ionische Aggregate sind außerdem auch für die Entwicklung neuer chemischer Solarzellen von Interesse.

Bei einer Methode zur Sauerstoffbestimmung in wässrigen Lösungen kommen ebenfalls Porphyrine zum Einsatz.^[25] Die starke Phosphoreszenz von Palladium-, Zinn- und Yttriumkomplexen des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinats wird in Gegenwart von Sauerstoff in Abhängigkeit von dessen Konzentration

mehr oder weniger ausgelöscht. Durch Fixierung dieser Porphyrine auf einem Trägermaterial, z. B. einer Aluminiumplatte, können Sauerstoffsensoren konstruiert werden.^[26] So wurden z. B. Strömungsuntersuchungen im Flugzeugbau durchgeführt. Je höher der Strömungswiderstand, also je höher der Sauerstoffdruck auf die zu untersuchende Fläche, z. B. eine Tragfläche, ist, um so stärker wird die Phosphoreszenz ausgelöscht (siehe Kapitel 4.1 und 4.2).

1.2.2 Medizinische Anwendungen

Zahlreiche Anwendungen finden wasserlösliche Porphyrine im Bereich der medizinischen Chemie. Die natürlichen oder synthetischen Derivate sind stark gefärbte, fluoreszierende Verbindungen und im allgemeinen gute Sensibilisatoren für die Bildung von Singulett-Sauerstoff, der in verschiedenen Prozessen genutzt wird. Diese Porphyrinsysteme zählen zu etwa 400 photodynamisch aktiven, als Photosensibilisatoren wirkenden Substanzen, die in der Lage sind, durch Einfluß von Licht Triplett- in Singulett-Sauerstoff umzuwandeln. Zu ihnen gehören weiterhin sowohl Pharmaka wie Antibiotika, Phenothiazine und Sulfamide als auch polyzyklische Aromaten und Carcinogene. Die als photodynamischer Effekt bezeichnete Auswirkung erkennt man deutlich an zwei Beispielen unserer näheren Umwelt. So leiden Weidetiere, insbesondere Albinos, die regelmäßig Buchweizen oder Johanniskraut in ihrer Nahrung aufgenommen haben, an Hautläsionen, die durch zu starke Sonneneinstrahlung entstehen und zu tödlichen Hauterkrankungen, dem Lichttod, führen können. Auch Porphyrie-Kranke leiden an solchen Hautläsionen. Unter Porphyrie^[27] versteht man eine Krankheit, die durch eine Störung der Häm-Biosynthese entsteht und mit einer Überproduktion und vermehrter Ausscheidung von Porphyrinen einhergeht. Durch zu starken Lichteinfluß können angereicherte Porphyrine neben diesen Hauterkrankungen auch zu neurologischen Ausfällen wie Lähmungen, Gefühlsstörungen und Bewußtseinsstörungen führen. Das Auftrennen von verschiedenen Porphyrinsystemen im Harn kann mit Hilfe von HPLC-Untersuchungen zur Diagnose genutzt werden.^[28]

Eine wichtige Verwendung wasserlöslicher Porphyrine besteht in der Krebstherapie. So werden Porphyrine sowohl in der Photodynamischen Diagnostik

(PDD) als auch in der Photodynamischen Tumorthherapie (PDT) eingesetzt.^[29] Hierbei wird die Eigenschaft bestimmter Porphyrinsysteme ausgenutzt, sich mit hoher Selektivität an Tumorzellen anzulagern.^[30] Bei diesen Untersuchungen wurde neben radioaktiven Ytterbiumporphyrinaten^[31] auch ein Mangankomplex des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** eingesetzt.^[32] Neueste Berichte informieren über supramolekulare Sensibilisatoren, in denen Porphyrine, z. B. das zuvor genannte Porphyrin **4**, durch Aggregation an hydrophile Cyclodextrine gebunden werden und somit besser durch den menschlichen Körper transportiert werden können.^[33] Durch die von den Porphyrinen ausgehende Fluoreszenz können die Abmessungen eines Tumors für die folgende Behandlung abgeschätzt werden (Abb. 1-3). Paramagnetische Metallporphyrinate wurden auch als tumorselektive Kontrastmittel in der Kernspintomographie verwendet.^[34]

In der PDT wird versucht, durch Bestrahlung der Porphyrine, die im Tumorgewebe angereichert sind, mit Laserlicht den sehr reaktiven Singulett-Sauerstoff, der das Tumorgewebe selektiv zerstört, aus Triplett-Sauerstoff zu erzeugen. Hierbei ist Voraussetzung, daß die Energie des angeregten Porphyrins $T_1(^3PS^*)$ größer ist als die des zu erzeugenden aggressiven Sauerstoffs $S_1(^1O_2)$ (Abb. 1-3).

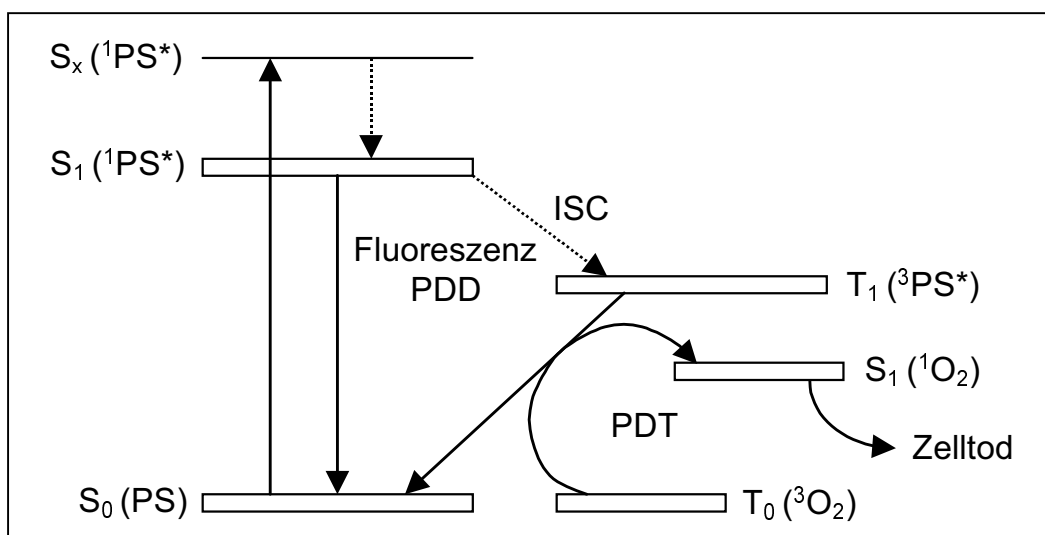


Abb. 1-3: Anregung eines Photosensibilisators (PS) und Folgereaktionen, S und T = Singulett- bzw. Triplettzustand, ISC = Intersystem Crossing

Aus natürlichem Hämin gewonnene Produktgemische mit dem Namen Photophrin[®] oder Photosan,[®] die durch Umsetzung von Hämatoporphyrin mit Säure-

ren und anschließender alkalischer Aufarbeitung hergestellt werden können, werden für die PDT zur Zeit erfolgreich eingesetzt. Ziel ist es, durch geeignete Synthese eine intramolekulare Polaritätsachse für eine bessere Orientierung an der Zelle und einen besseren Transport durch die Zellmembran zu erzeugen (Abb. 1-4).

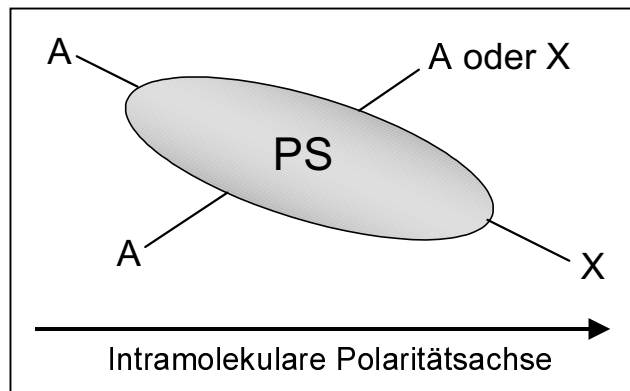


Abb. 1-4: Optimierte Grundstruktur eines idealen Photosensibilisators (PS), A = nichtpolare, lipophile Gruppe, X = polare, hydrophile Gruppe

Neben der Verwendung von Galliumporphyrinen^[35] sind in diesem Zusammenhang auch zahlreiche Arbeiten über das Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** bekannt.^[36] Eine Verknüpfung eines cis-Platin-Fragmentes mit einem geeigneten tumorselektiven und photodynamisch aktiven Porphyrin soll eine synergetische Wirkung der Komponenten erreichen und eine wahllose Verteilung des cis-Platin im menschlichen Körper mit starken Nebenwirkungen vermeiden.^[37]

In einer anderen Therapievariante zur Krebsbekämpfung, der Neutroneneinfang-Therapie,^[38] werden ebenfalls Porphyrine verwendet.^[39] Diese sind an Carborane gebunden und ergeben somit borhaltige Verbindungen mit hoher Tumorselektivität. Das Bor-Isotop mit der Massenzahl 10 hat im Vergleich zu anderen Nucliden die Eigenschaft, thermische (d.h. langsame) Neutronen mit hoher Wahrscheinlichkeit einzufangen. Dabei spaltet es sich in einen Helium- und einen Lithium-Kern, die mit großer Energie auseinanderfliegen und Zellkerne abtöten können.

1.3 Aufgabenstellung

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, zeigt sich ein großes Interesse an wasserlöslichen Porphyrinsystemen. Gerade im Zuge der zunehmenden ökologischen Reformen in der chemischen Industrie sowie dem Bestreben, von den schwer abzubauenen, halogenierten Lösungsmitteln Abschied zu nehmen, die für Arbeiten mit wasserunlöslichen Porphyrinen als Lösungsmittel erforderlich sind, erscheint die Entwicklung hydrophiler Wirkstoffe oder katalytischer Verbindungen, die chemische Reaktionen im wäßrigen Medium erlauben, besonders reizvoll. Auch bei der Suche nach leitenden Materialien oder Chemotherapeutika können wasserlösliche Porphyrinsysteme besonders aufgrund ihrer optischen Eigenschaften nützlich sein. Ziel dieser Arbeit war es daher, neue wasserlösliche Porphyrinkomplexe mit Hauptgruppenmetallen zu synthetisieren, von denen man sich eine starke Fluoreszenz versprach.

Die Wahl unter den Porphyrinsystemen fiel auf das in der Literatur gut bekannte Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4**. Es verfügt über eine sehr gute Wasserlöslichkeit in einem großen pH-Bereich von 2-11. Diese Eigenschaft erlaubt Untersuchungen in wäßrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten. Hauptgruppenmetallkomplexe dieses Porphyrins **4** wurden teilweise in der Literatur erwähnt (siehe Kapitel 2 und 3). Jedoch wurden weder analytische Daten noch Synthesewege beschrieben, so daß der endgültige Beweis der Existenz dieser Verbindungen fehlte.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, eine umfangreiche Übersicht über die Synthesen und Eigenschaften dieser Metallkomplexe zu schaffen. Bestimmte Metallkomplexe der III., IV. und V. Hauptgruppe (nämlich die Komplexe **4a-g**, Schema 1-2) sollten nach gut reproduzierbaren Methoden und in großer Ausbeute und Reinheit synthetisiert werden. Eine umfassende ausführliche Charakterisierung sollte durchgeführt werden. Zur Vervollständigung sollte ein Vergleich zu Hauptgruppenmetallkomplexen der Tetraphenylporphyrine vollzogen werden. Hierzu mußten die entsprechenden Metallkomplexe ebenfalls synthetisiert werden. Bei den in der Literatur bereits bekannten Komplexen sollten die Ergebnisse der analytischen Daten, soweit sie vorhanden waren, verglichen und gegebenenfalls die Synthesewege verbessert werden.

Besonderes Interesse galt den optischen Eigenschaften der Metallkomplexe. So sollten die Porphyrinsysteme mit Hauptgruppenmetallen als Zentralionen, die über vollständig mit Elektronen besetzte d-Orbitale verfügen, eine hohe Fluoreszenz zeigen. Die Abhängigkeit der Fluoreszenz vom Zentralmetall des Porphyrinats sollte untersucht werden. Auch hier stellte sich die Frage nach einem Vergleich der Fluoreszenzausbeuten zwischen den lipophilen und hydrophilen Komplexen.

Ein weiteres Ziel war es, das Aggregationsverhalten der wasserlöslichen Metallporphyrinate, insbesondere die Heteroaggregation mit kationischen Systemen, zu untersuchen. Es sollte geprüft werden, ob es zu einem Ladungstransfer zwischen den anionischen Metallporphyrinaten **4a-g** (Schema 1-2) und den kationischen Cobaltkomplexen **7** bzw. **8** (Schema 1-5) kommen würde, falls sie ausreichend gut aggregierten. Es stellte sich die Frage, ob ein solches System von Interesse für die photodynamische Therapie sein könnte.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, mit Hilfe der präparativen HPLC eine während der Diplomarbeit von S. D. Hoffmann^[40] aufgetretene Verunreinigung des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** zu charakterisieren. Während analytischer HPLC-Untersuchungen detektierte Hoffmann in den von ihm synthetisierten Platinkomplexen des Porphyrins **4** ein seiner Vermutung nach stellungsisomeres Porphyrin im Vergleich zu **4** bei etwas größeren Retentionszeiten. Es mußte daher ein geeignetes Trennverfahren auf der präparativen HPLC-Anlage entwickelt werden, das eine gute Abtrennung des unbekanntes Isomers erlaubte.

1.4 Verwendete Formeln und Abkürzungen

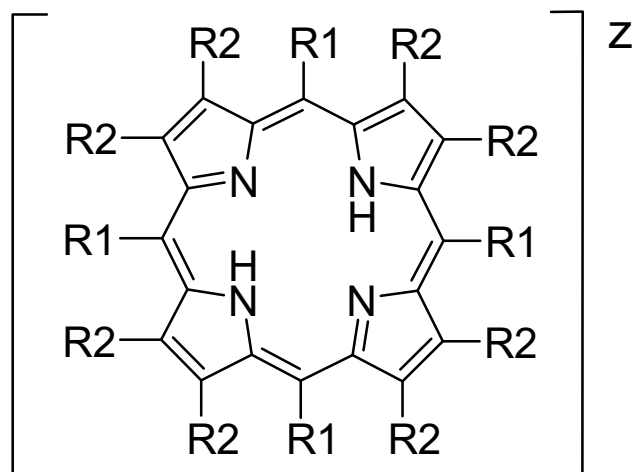
In wissenschaftlichen Berichten haben sich bestimmte Kurzbezeichnungen für Porphyrine und deren Metallkomplexe etabliert. So wird z. B. für das Tetraphenylporphyrin die Abkürzung $H_2(tpp)$ verwendet oder $ML_2(tRp)$ für Metallkomplexe bestimmter Tetraarylporphyrine. Allgemein wird der anionische Porphyrinligand durch Buchstaben, die in runden Klammern stehen, z. B. $(tpp)^{2-}$, spezifiziert. Vor der runden Klammer stehen die an den Pyrrol-N-Atomen gebundenen Partner wie z. B. H^+ -Ionen bei metallfreien Porphyrinen oder M^{n+} -Ionen für Me-

tallporphyrinate, die gegebenenfalls axiale Liganden L bzw L´ besitzen. Positiv oder negativ geladene Porphyrine werden durch eckige Klammern beschrieben, z. B. $[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$. Zusätzlich werden alle in dieser Arbeit verwendeten oder erwähnten Porphyrine mit einer Nummer versehen, z. B. **1a** für AlOH(tpp). Die Zahl steht für das Porphyrinsystem, der darauffolgende, kleine Buchstabe für das Metall samt seinen jeweiligen Axial-Liganden.

Bei den anionischen, wasserlöslichen Porphyrinen werden die verschiedenen Gegenionen der Nummer des Porphyrins vorangestellt, z. B. **[ppn]₄[4]** für das Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumsalz des Porphyrin-Tetraanions **4**. Es werden also, wenn in späteren Ausführungen die in den Schemata 1-1 und 1-2 sowie in Tabelle 1-1 genannten anionischen Porphyrinsysteme **4**, **4a-g** oder **5** bzw. die kationische Spezies **6** erwähnt werden, die Ziffern ohne Berücksichtigung der Ladungen verwendet. Dies gilt sinngemäß für die in Schema 1-5 vorgestellten kationischen Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe **7** und **8**. Ist von Salzen dieser Anionen oder Kationen die Rede, wie z. B. im analytischen oder experimentellen Teil dieser Arbeit, werden die Gegenionen vor den in eckiger Klammer gesetzten Ziffern der Ionen aufgeführt, um die Zusammensetzung der Salze zu beschreiben, z. B. $\text{K}_4[\text{H}_2(\text{tpps}_4)] = \mathbf{K}_4[\mathbf{4}]$, oder $[\text{H}_2(\text{tmpyp})]\text{Cl}_4 = \mathbf{[6]Cl}_4$. Es wird dann also so getan, als ob die Porphyrin-Anionen oder -Kationen in Schema 1-1 als $[\mathbf{4}]^{4-}$ bzw. $[\mathbf{6}]^{4+}$ definiert worden wären. Dieses konsequent durchzuführen, wäre aber zu unübersichtlich.

Schema 1-1 beschreibt den Aufbau und die Kurzformeln der in dieser Arbeit verwendeten Porphyrinsysteme. Tabelle 1-1 beinhaltet die Namen aller erwähnten metallfreien Porphyrine, Schema 1-2 die in dieser Arbeit hergestellten Metallporphyrinate. Schema 1-3 beschreibt die vereinfachte, schematische Darstellung der Tetraarylporphyrinate und Schema 1-4 die verwendeten organischen Gegenionen der wasserlöslichen Porphyrinate. Schema 1-5 beschreibt den Aufbau der verwendeten Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe. Tabelle 1-2 enthält die im Text verwendeten Abkürzungen.

Schema 1-1: Neutrale und ionische Porphyrinsysteme (in Form der konjugierten Basen)

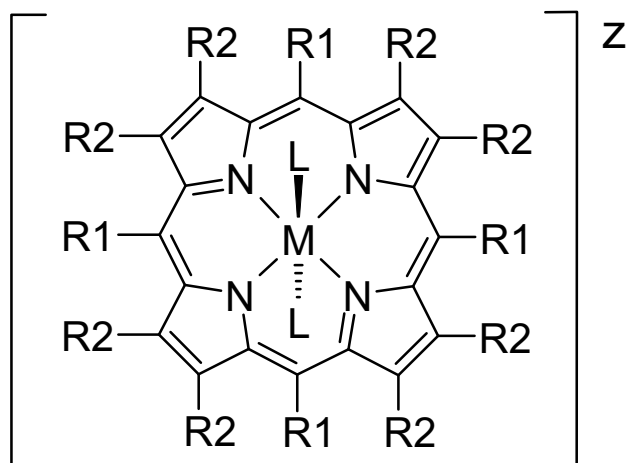


Nr.	R1	R2	z	Kurzformel
1	C ₆ H ₅	H	0	H ₂ (tpp)
2	C ₇ H ₇	H	0	H ₂ (ttp)
3	H	C ₂ H ₅	0	H ₂ (oep)
4	C ₆ H ₄ SO ₃	H	4-	[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻
5	C ₇ H ₆ SO ₃	H	4-	[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻
6	C ₅ H ₄ NCH ₃	H	4+	[H ₂ (tmpyp)] ⁴⁺

Tabelle 1-1: Abkürzungen und Nomenklatur der erwähnten Porphyrine

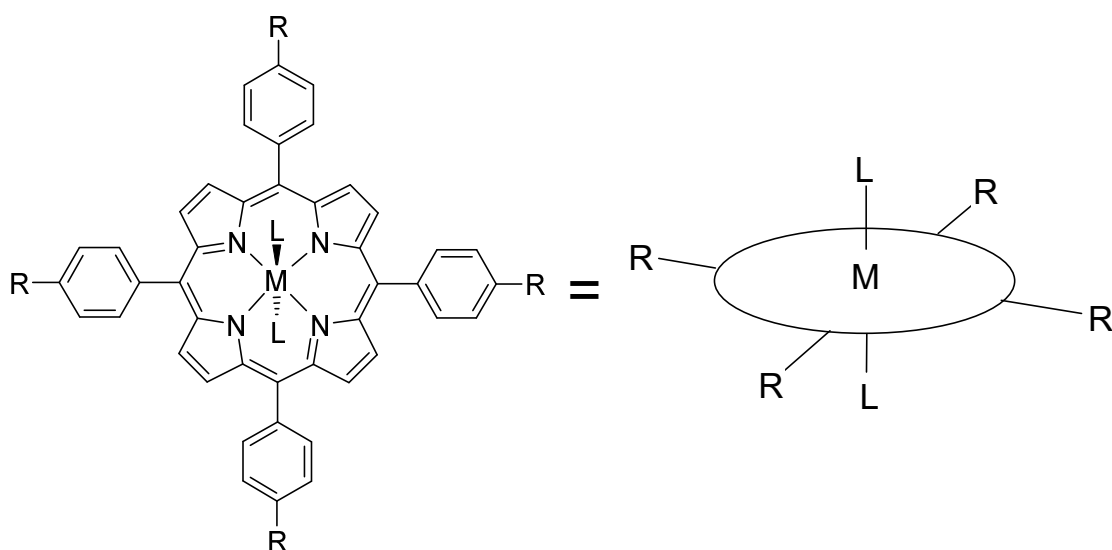
Nr.	Kurzformel	Name
1	H ₂ (tpp)	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
2	H ₂ (ttp)	5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)porphyrin
3	H ₂ (oep)	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin
4	[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin-tetraanion
5	[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	5,10,15,20-Tetrakis(4-methyl-3-sulfonatophenyl)porphyrin-tetraanion
6	[H ₂ (tmpyp)] ⁴⁺	5,10,15,20-Tetrakis(4-N-methylpyridinio)porphyrin-tetrakation

Schema 1-2: Synthetisierte neutrale und ionische Metallporphyrinate, (R1 und R2 s. Schema 1-1)

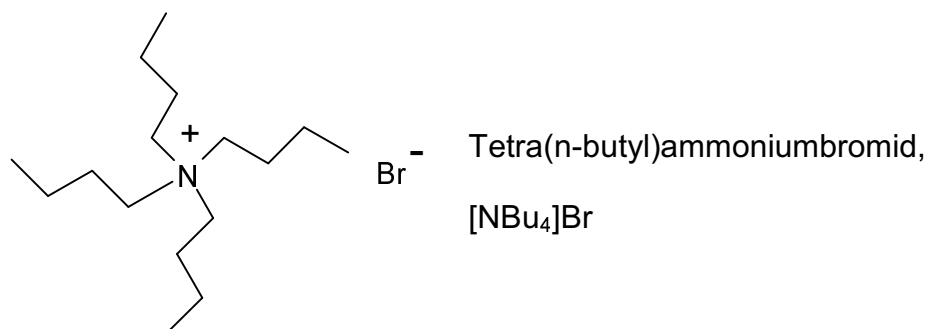
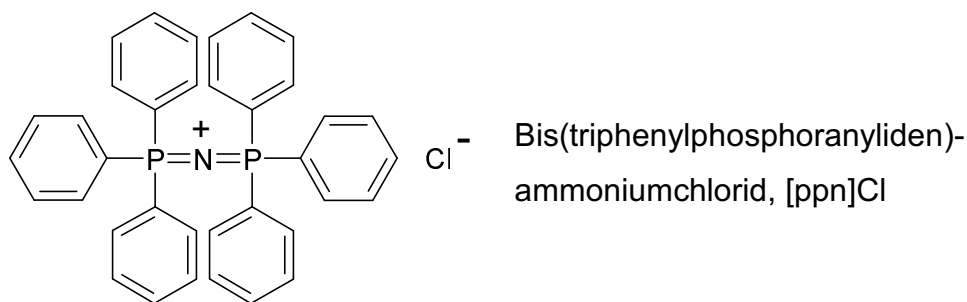
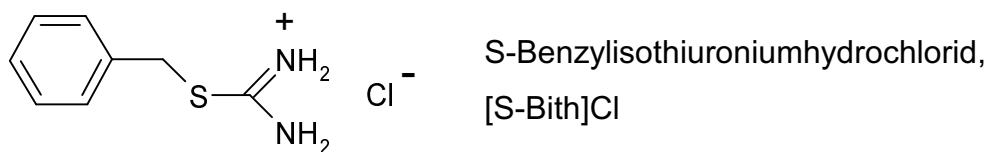


Nr.	M	L	L	Z	Kurzformel
1a	Al	OH ⁻	(H ₂ O)	0	AlOH(tpp)·H ₂ O
1b	Al	OAc ⁻	---	0	Al(OAc)(tpp)
1c	Ga	OH ⁻	---	0	GaOH(tpp)
1d	Ga	OAc ⁻	---	0	Ga(OAc)(tpp)
1e	In	Cl ⁻	---	0	InCl(tpp)
1f	Ge	OH ⁻	OH ⁻	0	Ge(OH) ₂ (tpp)
1g	Ge	OAc ⁻	OAc ⁻	0	Ge(OAc) ₂ (tpp)
1h	Sn	Cl ⁻	Cl ⁻	0	SnCl ₂ (tpp)
1i	Sn	OAc ⁻	OAc ⁻	0	Sn(OAc) ₂ (tpp)
1j	As	OH ⁻	OH ⁻	1+	[As(OH) ₂ (tpp)] ⁺
1k	Sb	Cl ⁻	Cl ⁻	1+	[SbCl ₂ (tpp)] ⁺
2a	As	OH ⁻	OH ⁻	1+	[As(OH) ₂ (tpp)] ⁺
3a	Al	OH ⁻	---	0	Al(OH)(oep)
3b	Al	OAc ⁻	---	0	Al(OAc)(oep)
4a	Al	H ₂ O	---	3-	[Al(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻
4b	Ga	H ₂ O	---	3-	[Ga(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻
4c	In	H ₂ O	---	3-	[In(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻
4d	Ge	Cl ⁻	Cl ⁻	4-	[Ge(H ₂ O) ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻
4e	Sn	OH ⁻	OH ⁻	4-	[Sn(OH) ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻
4f	As	OH ⁻	OH ⁻	3-	[As(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻
4g	Sb	OH ⁻	OH ⁻	3-	[Sb(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻

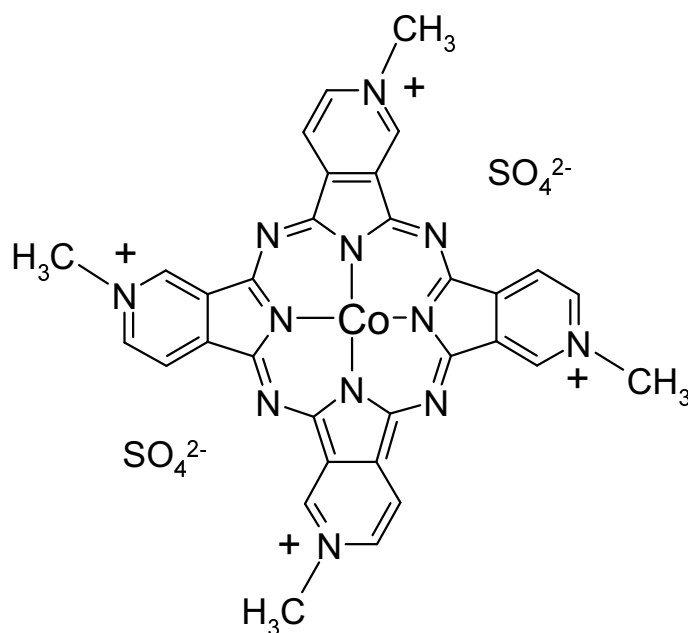
Schema 1-3: Vereinfachte, schematische Darstellung der Tetraarylporphyrinate



Schema 1-4: Verwendete organische Kationen des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrins **4** und dessen Metallkomplexe **4a-g**

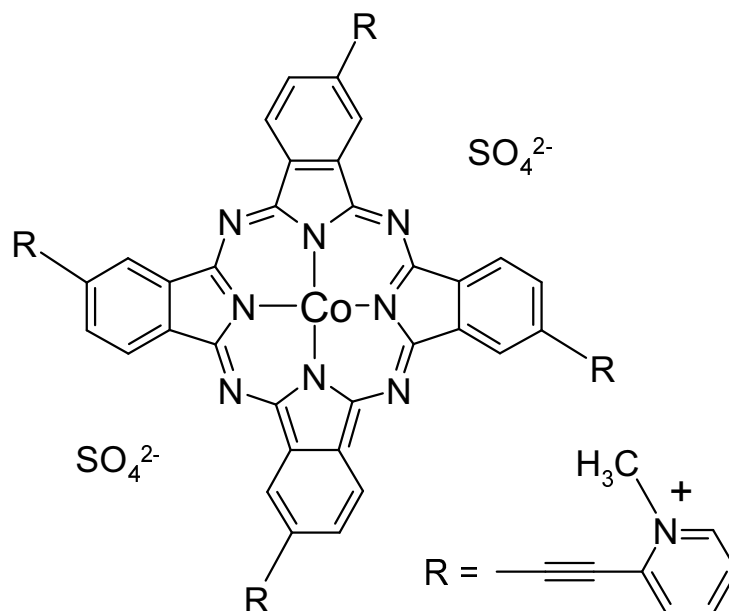


Schema 1-5: In den Heteroaggregationsversuchen verwendete Cobaltkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden (CAS-Nomenklatur, Substitutionsisomere existieren)



[Co(tmtppz)](SO₄)₂, **7**

[2,9,16,23-Tetramethyl-29H,31H-tetrapyrido[3,4-b:3',4'-g:3'',4''-l:3''',4''''-q]-porphyriniumato(2-)-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²]cobalt(4+)-bis(sulfat)



[Co(pctetmpy)](SO₄)₂, **8**

[2,2',2'',2'''-[(29H,31H-Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl)tetra-2,1-ethindiy]-tetrakis[1-methylpyridinium]ato(2-)-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²]cobalt(4+)-bis(sulfat)

Tabelle 1-2: Im Text verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Name
(acac) ⁻	Acetylacetonat
CV	Cyclische Voltammetrie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E _n	Redoxpotential (n = 1, 2, 3,)
GCE	Glassy Carbon Electrode
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
i. Hochvak.	im Hochvakuum
(indS ₄) ⁴⁻	Indigo-5,5',7,7'-tetrasulfonat
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
L	Axial-Ligand
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
(OAc) ⁻	Acetat
RT	Raumtemperatur
SCE	gesättigte Kalomelektrode
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminoethan
UV	Ultraviolett
Vis	visuell (sichtbarer Bereich)
δ	chemische Verschiebung; Deformationsschwingung
ε	dekadischer molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz; Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

2 Synthese hydrophober Hauptgruppenmetallkomplexe des Tetraphenylporphyrins

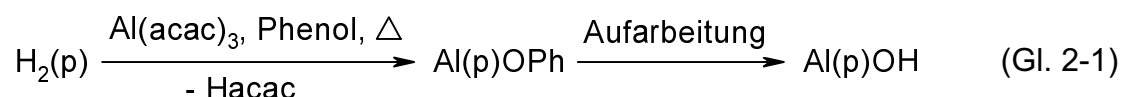
Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins sind schon seit langer Zeit bekannt. P. Rothmund beschrieb 1948 die ersten Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins.^[41] Er verwendete Lösungsmittel verschiedener Aciditäten bei den Metalleinbau-Reaktionen, z. B. Ameisen- und Essigsäure (saurer Medium), Pyridin (schwach alkalisch) und mit Kaliumhydroxid versetztes Pyridin (stark alkalisch). A. Treibs berichtete 1969 in einem Artikel über Metallkomplexe von Porphyrinen, deren Bildungstendenz und Stabilitäten.^[42] Metallinsertionen mit Metallacetylacetonaten als Metallspender in Octaethylporphyrin wurden von Buchler und Mitarbeitern ausführlich beschrieben.^[43] Auch hier erfolgte ein Vergleich der Basizität verschiedener Lösungsmittel wie Chinolin, Imidazol, Phenol und Phenoxyessigsäure. Ausführliche Übersichten über Synthesen der Tetraphenylporphyrinate finden sich in verschiedenen Werken über Porphyrinchemie.^[44,45,46] Zur Darstellung der Hauptgruppenmetallkomplexe des Tetraphenylporphyrins wurde daher auf übliche Metalleinbau-Methoden zurückgegriffen und diese teilweise modifiziert.

2.1 Synthese der Aluminiumkomplexe

Hydrophobe Aluminiumporphyrinate sind in der Literatur bekannt.^[44,46] Verschiedene Synthesewege wurden detailliert beschrieben. In Arbeiten von Aida und Inoue wurden Aluminiumporphyrinate als Katalysatoren für die Reaktion mit Kohlendioxid und anschließender Polymerisation von Epoxiden und Alkylmethacrylaten eingesetzt.^[47] In diesem Zusammenhang wurden auch kofaziale Aggregate von Aluminiumporphyrinaten mit wasserlöslichen Seitenketten erwähnt.^[48] Wasserstofftransfer von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, der durch Aluminiumporphyrinate katalysiert wurde, wurde erläutert.^[49] Interessant sind auch die von Yamamoto synthetisierten μ -oxoverbrückten, heterodinuklearen Porphyrinate mit Metallen der 5. Hauptgruppe im zweiten Porphyrinring.^[50] Als Metallspender dienten meist AlCl_3 oder Aluminiumalkylverbindungen. Auf eine Darstellung der Aluminiumkomplexe durch Umsetzung der Porphyrine mit

Trialkylaluminiumverbindungen wurde wegen der hohen Luftempfindlichkeit der Metallsperer verzichtet.^[51] Eine weitere literaturbekannte Umsetzung von Porphyrinen mit wasserfreiem AlCl₃ in trockenem Pyridin oder Benzotrill^[42,52,53] wurde ebenfalls untersucht, konnte allerdings nur mit mäßigen Ausbeuten reproduziert werden.

Die Aluminiumkomplexe **1a** und **3b** des Tetraphenyl- und Octaethylporphyrins wurden im Rahmen dieser Arbeit nach einer Methode von Puppe erfolgreich synthetisiert.^[54] Dieser setzte Octaethylporphyrin und Al(acac)₃ in siedendem Phenol miteinander um und erhielt den Phenolatkomplex des Aluminiumporphyrins (Versuch 1). Eine Übertragung dieser Methode auf Tetraphenylporphyrin gelang durch Anwendung längerer Reaktionszeiten (Gl. 2-1, Versuch 2).



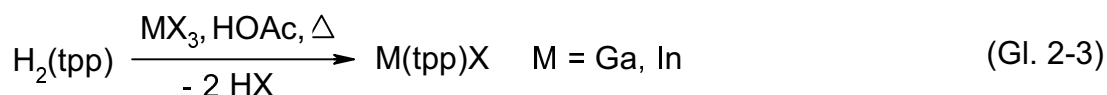
Die Komponenten wurden in einem offenen Reagenzglas miteinander verschmolzen, so daß das bei hoher Temperatur entstehende Acetylaceton gut entwich und eine quantitative Umsetzung eintrat. Im Gegensatz zu L. Puppe wurde bei der Chromatographie auf einen Zusatz von Phenol zu der zu eluierenden Lösung verzichtet. Es wurde daher direkt der Hydroxokomplex AlOH(tp) (**1a**) erhalten. Im Fall des Octaethylporphyrins erhielt man ein Gemisch aus dem einkernigen Hydroxokomplex AlOH(oep) (**3a**) und einem zweikernigen μ -oxo-verbrückten Diporphyrinkomplex, der nach (Gl. 2-2) entstanden war und, ebenso wie **1a**, durch anschließende Umsetzung mit Eisessig quantitativ in den einkernigen Acetatokomplex **3b** überführt wurde (siehe Kapitel 2.5).



2.2 Synthese der Gallium- und Indiumkomplexe

Bisher beschriebene Synthesen von Gallium- und Indiumporphyrinatkomplexen sind umständlich und meist mit aufwendiger Aufarbeitung verbunden. Treibs beschrieb Synthesen, in denen er Mesoporphyrindimethylester mit Galliumaluminiumalaun in Pyridin/Eisessig im Bombenrohr mit Silbereinsatz mehrere Stunden erhitze oder mit Indiumtrichlorid und methanolischer HCl in einer Silberhülse umsetzte.^[42] Reaktionen von Octaethylporphyrin mit Ga(acac)₃ in siedendem Phenol wurden von Puppe beschrieben.^[54] Buchler et al. beschrieben Synthesen von Indiumoctaethylporphyrinaten durch verschiedene, langdauernde Reaktionen in hochsiedenden Solventien.^[43] Erst in neuester Zeit sind vermehrt Berichte über Umsetzungen von Metallchloriden mit Tetraphenylporphyrin in wasserfreien Medien wie Pyridin oder Benzonitril unter Argonatmosphäre erschienen.^[52]

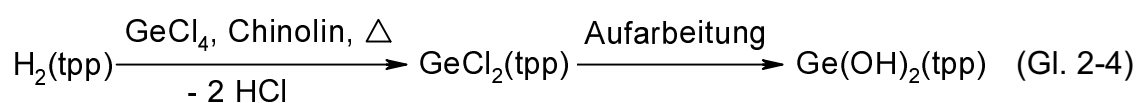
Eine wesentlich einfachere Darstellungsmethode der Metallkomplexe wurde in dieser Arbeit verwendet. Reaktionen von Metall(III)chloriden mit Tetraphenylporphyrin führten in Eisessig schon nach 2-3 Stunden zur vollständigen Umsetzung (Gl. 2-3). Nach einmaliger Chromatographie an Aluminiumoxid erhielt man die Komplexe GaOH(tpp) (**1c**) bzw. InCl(tpp) (**1e**) in guten Ausbeuten (Versuche 3 und 4).



2.3 Synthese der Germanium- und Zinnkomplexe

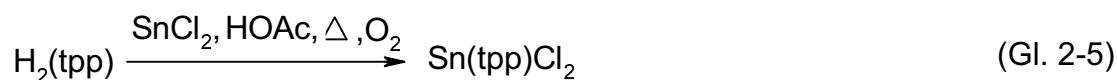
Hydrophobe Komplexe des Germaniumtetraphenylporphyrinats sind in der Literatur bekannt und wurden bereits als makrocyclische Shiftreagenzien in der NMR-Spektroskopie eingesetzt.^[55] A. Ghosh beschrieb erst kürzlich exakte Berechnungen über Deformationen und Bindungsabstände in Germaniumporphyrinaten.^[56] Verschiedene Synthesewege sind bekannt. Treibs^[42] wählte für seine Methode der Metallinsertion GeBr₄ in Pyridin. Dieses Verfahren wurde von Puppe ebenfalls angewendet.^[54] Eine quantitative Umsetzung konnte aber trotz

langer Reaktionszeiten und großem Überschuß an Metallspender nicht reproduziert werden. Eine erfolgreiche Synthese von Germaniumdichloroporphyrinaten gelang Kenney durch Umsetzung von GeCl_4 und Tetraphenylporphyrin in Chinolin unter Stickstoffatmosphäre.^[55,57] Dieses Verfahren erwies sich in dieser Arbeit ebenfalls als erfolgreich (Gl. 2-4). Während der anschließenden Chromatographie wurden durch Hydrolyse die Chloro-Liganden durch Hydroxo-Liganden ausgetauscht und man erhielt den Dihydroxokomplex $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{tpp})$ (**1f**) (Versuch 5).



Porphyrinkomplexe des vierwertigen Zinns sind seit längerem bekannt und von mehreren Autoren gut beschrieben.^[44-46] In neuesten Arbeiten von D. P. Arnold sind verschiedene Kristallstrukturen,^[58] spektroskopische Untersuchungen an unsymmetrischen Zinnporphyrinaten,^[59] $^{119}\text{Zinn}$ -NMR-Daten^[60] sowie raman-spektroskopische Untersuchungen^[61] erläutert. Eine Kristallstruktur des Diacetatokomplexes wurde in einer Arbeit von Chen beschrieben.^[62] Interessante Ergebnisse über eine stereochemische Reaktionskontrolle bei der Synthese von Zinnporphyrinaten berichtete J. Arnold.^[63] Ihm gelang es unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, entweder das cis- oder das trans-Diphenyl-[(tetraphenyl)porphyrinato]zinn zu synthetisieren. Eine Synthesevorschrift und Kristallstrukturanalyse eines Zinn(II)octaethylporphyrinats wurde von Guillard beschrieben.^[64]

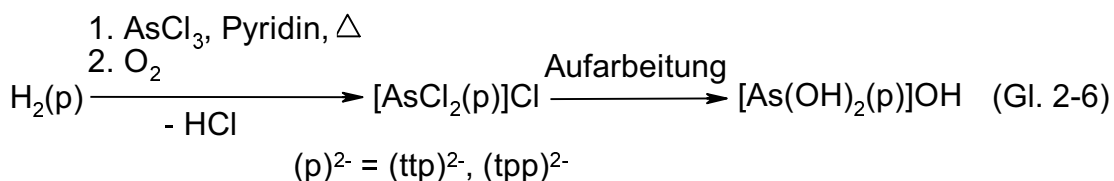
Im Gegensatz zu den zahlreichen Synthesevorschriften, die in der Literatur beschrieben sind, wurde die Umsetzung von SnCl_2 mit Tetraphenylporphyrin **1** zu dem Zinn(IV)-Komplex **1h** in Eisessig durchgeführt (Gl. 2-5, Versuch 6). Nach einmaliger Chromatographie an Aluminiumoxid erhielt man $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1h**).



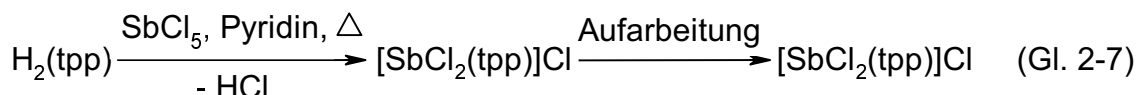
Bei der beschriebenen Synthese wurde wie im Fall des Indiumkomplexes $\text{InCl}(\text{tpp})$ (**1e**) trotz Chromatographie der Chlorokomplex $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1h**) erhalten.

2.4 Synthese der Arsen- und Antimonkomplexe

Über Porphyrinkomplexe des Arsens und Antimons sind nur wenige Arbeiten bekannt. Durch Einbau von Antimon in Mesoporphyrindimethylester wurde 1969 der erste Porphyrinkomplex mit Elementen der 5. Hauptgruppe erhalten.^[42] Die Synthese von Arsen-, Antimon- und Bismuthkomplexen des Octaethylporphyrins wurde kurze Zeit später von Buchler et al. veröffentlicht.^[65,66] Intensive Forschungen über Metallporphyrinate mit Metallen der 5. Hauptgruppe wurden in den letzten Jahren von Brothers,^[67] Inoue,^[68] Akiba^[69] und Knör^[70] betrieben. Hierbei kam es jedoch zu einer Kontroverse bezüglich der Synthese der Arsenkomplexe. Brothers gelang es nicht, nach der von Buchler und Lay^[65] beschriebenen Methode die Arsenkomplexe der Tetraarylporphyrine zu synthetisieren. Eine Synthese und Lösung der Kristallstruktur eines Arsenkomplexes des Octaethylporphyrins wurde von Akiba et al. beschrieben.^[69] Die Autoren arbeiteten unter Verwendung von AsCl_3 in basischem Dimethylpyridin. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Arsenkomplexe des Tetratolyl- und des Tetraphenylporphyrins exakt nach der Vorschrift von Herget^[71] synthetisiert. Hierbei wurden Arsentrichlorid und das jeweilige Porphyrin in trockenem Pyridin unter Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden erhitzt. Durch Verwendung einer Soxhletapparatur konnte die Menge des Lösungsmittels verringert werden und das Porphyrin wurde nach und nach aus der Hülse extrahiert. Anschließende Sauerstoffdurchleitung durch das Reaktionsgemisch lieferte die Arsen(V)komplexe, die nach Hydrolyse und Chromatographie an Aluminiumoxid in Form der Dihydroxokomplexe $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]\text{OH}$ (**1j**) und $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tp})]\text{OH}$ (**2a**) vorlagen (Gl. 2-6, Versuche 7 und 8).

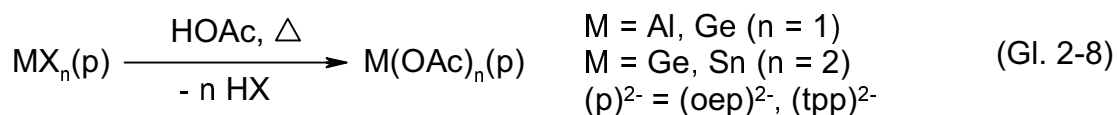


Der Antimonkomplex des Tetraphenylporphyrins wurde durch Einsatz von SbCl_5 in trockenem Pyridin synthetisiert. Nach Chromatographie an Aluminiumhydroxid erhielt man im Gegensatz zu der Aufarbeitung der Arsenkomplexe den Dichlorokomplex $[\text{SbCl}_2(\text{tpp})]\text{Cl}$ (**1k**) (Gl. 2-7, Versuch 9).



2.5 Synthese der Acetatokomplexe

Zur Überprüfung der Anzahl der Axial-Liganden wurden die in den Kapiteln 2.1-2.4 beschriebenen Komplexe mehrere Stunden in Eisessig unter Rückfluß erhitzt, um die Acetatokomplexe darzustellen (Gl. 2-8). Durch Austausch der jeweiligen Liganden gegen Acetatliganden sollte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Anzahl der Acetatliganden anhand der Integrale bestimmt werden. Eine quantitative Umsetzung zu den Mono- bzw. Diacetatokomplexen war nur in den Fällen der Aluminium-, Gallium-, Germanium- und Zinnkomplexe zu beobachten. Bei den Umsetzungen der Indium-, Arsen- bzw. Antimonkomplexe mit Eisessig fand keine Reaktion statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und mehrtägigem Trocknen i. Hochvak. wurden die Acetatokomplexe $\text{AlOAc}(\text{tpp})$ (**1b**), $\text{GaOAc}(\text{tpp})$ (**1d**), $\text{Ge}(\text{OAc})_2(\text{tpp})$ (**1g**), $\text{Sn}(\text{OAc})_2(\text{tpp})$ (**1i**) und $\text{AlOAc}(\text{oep})$ (**3b**) in guter Reinheit erhalten (Versuche 10-14).



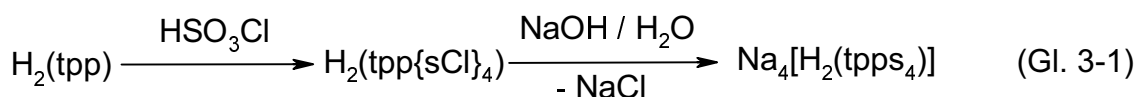
3 Synthese wasserlöslicher Hauptgruppenmetallkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins

Obwohl die Chemie der wasserlöslichen Porphyrine bereits 1888 mit der Kristallisation von Hematoporphyrin IX begann,^[72] setzte die intensive Erforschung wasserlöslicher Porphyrine und deren Eigenschaften erst in den letzten Jahrzehnten ein. Im Mittelpunkt standen hier die mesosubstituierten Tetrasulfonatophenylporphyrine **4** sowie die Tetrakis(N-alkyl-4-pyridyl)porphyrine **6**. Diese Verbindungen wurden und werden noch heute genutzt, um die Koordinationschemie von Porphyrinen und deren Wechselwirkungen mit Metall-Ionen in wässriger Lösung zu untersuchen. Der Versuch der Synthese neuer, wasserlöslicher Porphyrine wurde auch durch ihre Eigenschaft, sich in bestimmten Bereichen des Körpers anzureichern, weiter vorangetrieben. Gerade sulfonierte Porphyrine akkumulieren gut in Tumorzellen und sind daher in der Krebsforschung von großem Interesse (siehe Kap. 1.2). Eine Zusammenfassung über wasserlösliche Porphyrinchemie stellte erst kürzlich Hambright in einem Übersichtsartikel zusammen.^[11] Neben einer Auflistung bekannter Verbindungen berichtete er ausführlich über Aggregationsverhalten, Chemie der Axial-Liganden und Elektronentransferreaktionen der Porphyrinsysteme in wässriger Lösung. Auch detaillierte Angaben zu Synthesen freier Porphyrine sind in seinem Bericht enthalten.

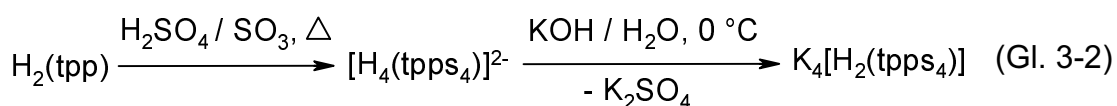
3.1 Synthese von Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin

Die Synthese von Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** wurde erstmals von Treibs erwähnt.^[73] Dieser setzte Pyrrol und das Natriumsalz der Benzaldehyd-2-sulfonsäure in Gegenwart von Natriumacetat in Butylalkohol um und erhielt das Tetranatriumsalz des Porphyrins in sehr geringen Ausbeuten. Bis heute sind einige Arbeitsvorschriften für die Herstellung von **4** bekannt, in denen die Sulfonierung von Tetraphenylporphyrin **1** durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure beschrieben wird. In der Aufarbeitung sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. Fleischer et al.^[74] fällten die Sulfonsäure durch starke Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Wasser aus, wuschen mit Aceton und lösten den Rückstand in methanolischer Ammoniaklösung auf. Durch mehrfaches Ausfäll-

len des Ammoniumsalzes mit Aceton versuchte man, anorganische Verunreinigungen abzutrennen. Srivastava und Tsutsui beabsichtigten durch Zugabe von Calciumoxid zu der Reaktionsmischung, die Schwefelsäure als Calciumsulfat zu beseitigen.^[75] Wiederholtes Ausfällen, Filtrieren und Konzentrieren verringerte die Ausbeute auf ca. 60 %. Ausbeuten von bis zu 75 % erzielten Dolphin und Mitarbeiter, indem sie nach Neutralisierung der Reaktionsmischung mit Natriumcarbonat die anorganischen Salze durch Dialyse abtrennten.^[76] Eine Feinreinigung des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins durch Ultrafiltration nach Ausfällung der anorganischen Salze durch Aceton hatte U. Mayer in seiner Dissertation beschrieben.^[77] Er charakterisierte auch das Produkt der Chlorsulfonierung von Tetraphenylporphyrin, die erstmals von Ding et al. ohne Angabe der kompletten analytischen Daten durchgeführt wurde.^[78] Hierbei wurde durch Reaktion von Tetraphenylporphyrin **1** mit reiner Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur das Tetrasulfochlorid des Porphyrins erhalten, das durch weitere Umsetzung mit Natronlauge oder Natriumcarbonat in das Natriumsalz des Tetrasulfonats überführt wurde (Gl. 3-1).



Das in dieser Arbeit dargestellte Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin wurde wie bei U. Mayer^[77] durch mehrstündiges Erhitzen von Tetraphenylporphyrin in konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 80 °C hergestellt (Gl. 3-2, Versuch 15). Durch Zusatz von Oleum wurde der Anteil an dem eigentlich sulfonierenden Reagenz Schwefeltrioxid in der Reaktionsmischung erhöht.



Nach der Neutralisation mit konzentrierter Kaliumhydroxid-Lösung unter Eiskühlung wurde das ausgefallene Kaliumsulfat abgetrennt. Nach dem Einengen des Filtrats wurde durch Zugabe von Aceton weiteres Kaliumsulfat ausgefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wurde bis zu dreimal wiederholt. Das rotbraune abge-

trennte Kaliumsulfat wurde mit Aceton bis zur hellgelben Färbung gewaschen, um am Feststoff haftendes Porphyrin herauszulösen. Die Filtrate wurden vereint und ultrafiltriert (Kapitel 3.3). Man erhielt das Kaliumsalz $K_4[H_2(tpps_4)]$ (**K₄[4]**). In analoger Weise wurde das Cäsiumsalz $Cs_4[H_2(tpps_4)]$ (**Cs₄[4]**) durch Verwendung einer Cäsiumhydroxid-Lösung bei der Neutralisation hergestellt. Bei sorgfältiger Arbeitsweise wurden Ausbeuten von bis zu 82 % erzielt. Ein Vergleich der Produkte aus Reaktionsansätzen, die bei einer Temperatur von 80 °C und bei Raumtemperatur durchgeführt worden waren, mit dem Produkt aus einer Chlorsulfonierung bezüglich des Sulfonierungsgrades wird in Kapitel 4.10.2 beschrieben. Untersuchungen des Sulfonierungsgrades wurden ebenfalls von Hambright durchgeführt.^[79] Er variierte die Versuchszeit der Sulfonierungsreaktionen zwischen 15 und 180 Minuten. Größere Mengen an Porphyrin und kürzere Reaktionszeiten führten zu gering sulfonierten Porphyrinderivaten. Die Porphyrinmischungen wurden durch Flüssigchromatographie an RP18-Silicagel bei niedrigen Drücken aufgetrennt (siehe Kapitel 4.10).

3.2 Synthese der Metallporphyrinate

Für die Synthese der wasserlöslichen Komplexe **4a-g** standen im Prinzip zwei Synthesewege zur Verfügung (Abb. 3-1).

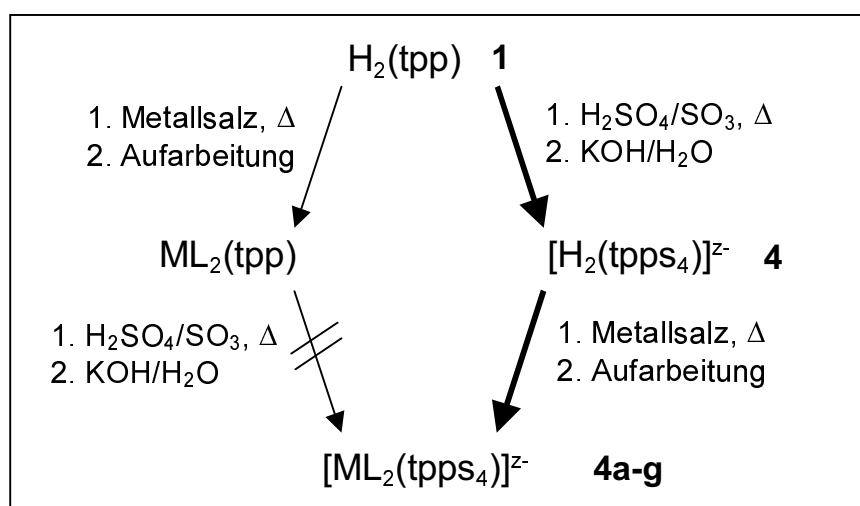


Abb. 3-1: Reaktionsschema für die Darstellung der Porphyrinatkomplexe **4a-g**

Ausgehend von dem Tetraphenylporphyrin **1** wurde zunächst das wasserlösliche Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** synthetisiert, aus dem durch Metall-

einbau die Hauptgruppenmetallkomplexe dargestellt werden sollten. Da sich aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Metallhalogenide und der Unlöslichkeit des Porphyrins **4** in nichtwäßrigen Solventien zwangsläufig Schwierigkeiten ergaben, wurde zeitgleich versucht, durch Synthese der hydrophoben Komplexe und anschließender Sulfonierung oder Chlorsulfonierung die Komplexe **4a-g** zu synthetisieren.

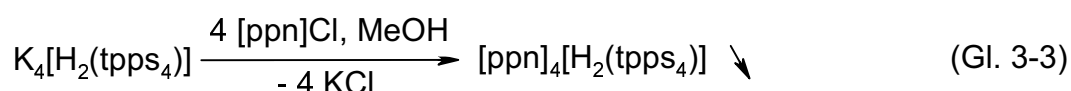
Auch Hambright spricht in seinem Artikel von einer direkten und indirekten Synthesemethode,^[11] doch verweist er häufig auf die Originalliteratur ohne genauer auf die Syntheseprobleme einzugehen. Für indirekte Synthesen, d.h. primäre Synthese eines lipophilen Metallkomplexes und anschließende Überführung in eine wasserlösliche Verbindung durch Einführung ionischer Gruppen, gibt es nur wenige Beispiele. Buchler und Nawra gelang es, wasserunlösliche Cerbisorphyrinate in hydrophile achtfach positiv oder negativ geladene Cerbisorphyrinate zu überführen.^[80] Osmiumkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** können nach Buchler und Künzel^[81,82] sowie Simon^[83,84] aus dem lipophilen Tetraphenylporphyrinat des Osmiums durch Sulfonierung mit Schwefelsäure synthetisiert werden. Wesentlich häufiger beobachtet man jedoch eine Entmetallierung unter den Sulfonierungsbedingungen, so daß eine quantitative Umsetzung ausgeschlossen war.

Eine direkte Synthese durch Umsetzung des Porphyrins **4** mit dem entsprechenden Metallsalz in Wasser funktioniert nur selten oder führt zu nicht vollständig umgesetztem Porphyrin, dessen Abtrennung vom Metallporphyrin sehr schwierig ist. Hermann et al. beschrieb eine heterogene Metalleinbaumethode, um die genannten Schwierigkeiten zu umgehen.^[85] Durch Reaktion von **4** mit verschiedenen Metallpulvern oder Metalloxiden in Wasser gelang es ihm, direkt die wasserlöslichen Metallporphyrinate darzustellen. Hauptgruppenmetallkomplexe wasserlöslicher Porphyrine wurden zwar in der Literatur erwähnt,^[79,86,87,88,89] doch existieren weder Synthesevorschriften noch ausführliche Charakterisierungen bzw. Reinheitsangaben. Meistens wurden diese Porphyrinate von der Firma „Mid-Century“ erworben, die ebenfalls auf Angaben über Synthesen verzichtet. Für die Synthese der wasserlöslichen Metallporphyrinate **4a-g** wurden daher eigene Methoden entwickelt.

3.2.1 Synthese des Aluminiumkomplexes

Herstellungsverfahren für das wasserlösliche Aluminiumporphyrinat **4a** sind in der Literatur nicht beschrieben. Es wurde daher auf verschiedene Synthesen hydrophober Aluminiumkomplexe zurückgegriffen und versucht, diese in das wäßrige Milieu zu übertragen. Direkte Umsetzungen von **K₄[4]** mit Al(acac)₃ in Eisessig, DMSO, Benzotrifluorid, Phenol, DMF, DMF/Pyridin, Imidazol oder 8-Hydroxychinolin führten zu keinem Erfolg. Eine Verwendung von AlCl₃ als Metallspender zeigte auch nach Reaktionszeiten von mehreren Stunden keine Produktbildung. Eine Umsetzung durch Zugabe von **K₄[4]** zu einer Aluminiumnitratschmelze Al(NO₃)₃ konnte aufgrund maximaler Reaktionstemperaturen von nur 130 °C nicht erreicht werden. Ab 150 °C kam es unter Ausbildung von nitrosen Gasen zur Zersetzung von Al(NO₃)₃ und die Reaktion mußte abgebrochen werden. Reaktionen von Al(NO₃)₃ und **K₄[4]** in wäßriger Lösung führten ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Eine indirekte Synthese durch Sulfonierung von dem zuvor dargestellten wasserunlöslichen Aluminiumporphyrinat **1a** mit konzentrierter Schwefelsäure führte bereits bei Raumtemperatur zur Entmetallierung. Als Grund für die Mißerfolge wurde zum einen die schlechte Löslichkeit von **K₄[4]** in organischen, hochsiedenden Lösungsmitteln und zum anderen die für einen Aluminiumeinbau zu niedrigen Temperaturen in wäßrigen Medien vermutet. Der Einsatz von **Cs₄[4]**, das durch seine großen Gegenionen und durch eine geringere Bindung von Solvatwasser andere Lösungseigenschaften und eine Wasserverringerng in der Reaktionsmischung erwarten ließ, brachte keinen Erfolg.

Durch Überführung des Kaliumsalzes **K₄[4]** in das wasserunlösliche Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumsalz **[ppn]₄[4]** sollte aufgrund dessen guter Löslichkeit in hochsiedenden Solventien wie Chinolin oder Phenol eine Reaktion gelingen. **[ppn]₄[4]** wurde dargestellt, indem man zu einer wäßrigen Lösung von **K₄[4]** eine 10 %ige methanolische Lösung von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid hinzutropfte (Gl. 3-3, Versuch 16).



Nach einigen Minuten konnte das ausgefallene Produkt von der farblosen Lösung abzentrifugiert werden. Nach dem Trocknen bei 60 °C wurde es direkt für weitere Synthesen verwendet.

Bei der Umsetzung von $\text{Al}(\text{acac})_3$ mit $[\text{ppn}]_4[\mathbf{4}]$ in Chinolin war nach 1-2 Stunden eine Produktbildung zu erkennen, doch gelang es nicht, das synthetisierte Porphyrin zu isolieren. Eine Umsetzung von $\text{Al}(\text{acac})_3$ mit $[\text{ppn}]_4[\mathbf{4}]$ in siedendem Phenol führte schließlich zum Erfolg. Die drei Komponenten wurden wie bei der Synthese der hydrophoben Komplexe $\text{AlOH}(\text{tpp})$ (**1a**) und $\text{AlOH}(\text{oep})$ (**3a**) in einem offenen Reagenzglas miteinander verschmolzen, so daß das bei hoher Temperatur entstehende Acetylaceton gut entweichen konnte (Gl. 3-4, Versuch 17).

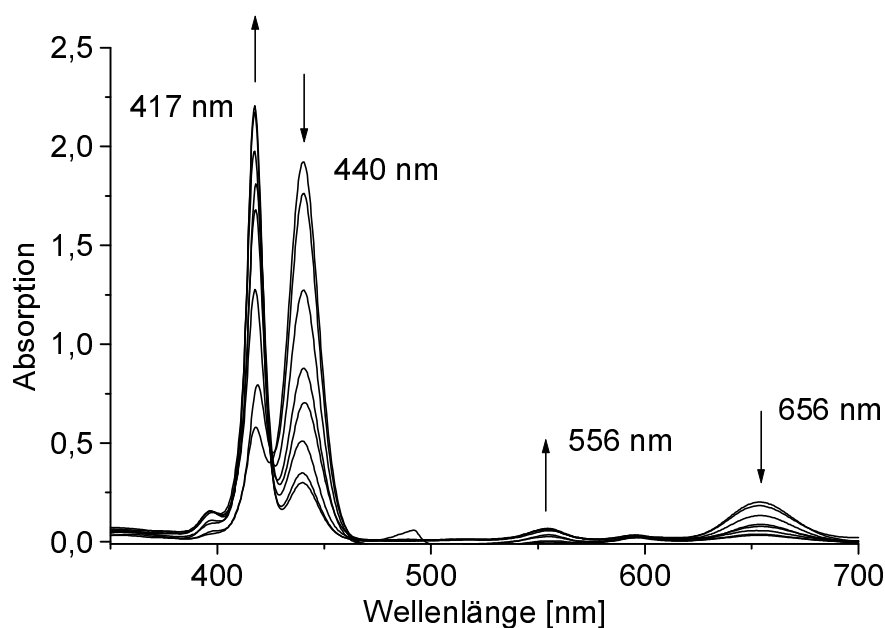
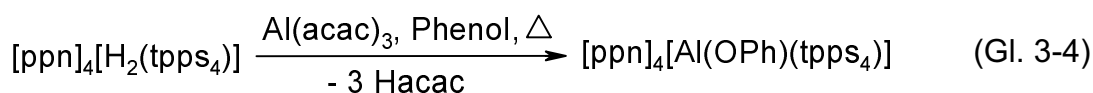
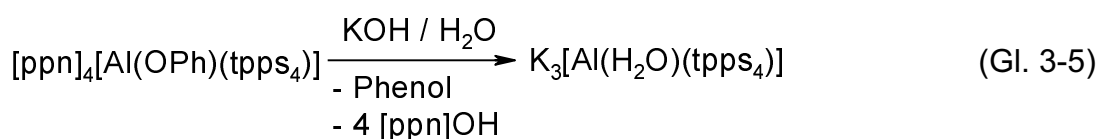


Abb. 3-2: Spektrale Veränderungen während der Synthese von **4a**

Die Reaktionszeiten waren jedoch deutlich höher und eine vollständige Umsetzung konnte, wie in Abb. 3-2 zu erkennen, nicht erzielt werden. Betrachtet man den Reaktionsverlauf, erkennt man deutlich die Intensitätsabnahme der Banden

bei 440 und 656 nm, was durch die nach unten gerichteten Pfeile angedeutet ist. Diese beiden Banden gehören zu dem freien Porphyrin, das im sauren Milieu im protonierten Zustand vorliegt. Im Gegensatz dazu beobachtet man das Entstehen zweier Banden bei 417 und 556 nm, die zu dem Metallporphyrin gehören und die mit fortlaufender Reaktionszeit weiter zunehmen. Nach 52 Stunden war eine Zunahme des Produktes nicht mehr zu erkennen. Eine quantitative Umsetzung wurde trotz mehrfacher Steigerung des molaren Überschusses an Metallspender bis auf das 50fache und Vergrößerung des Lösungsmittelsvolumens nicht erreicht.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Phenolschmelze vor dem Erstarren in Methanol aufgenommen und in Kaliumhydroxidlösung überführt (Gl. 3-5). Mit CH_2Cl_2 wurden im alkalischen und im sauren Milieu organische Nebenprodukte extrahiert. Die wässrige Phase, die nun das Metallporphyrinat in Form des Kaliumsalzes enthielt, wurde eingeeengt und zentrifugiert.



Neben dem klaren roten Zentrifugat erhielt man einen grünen Niederschlag, der aus aggregiertem, freiem, protoniertem Porphyrin bestand. Diese Aggregatbildung könnte auch der Grund für die nicht quantitativ verlaufende Reaktion sein. Bilden sich in der sauren Reaktionsmischung Aggregate, so kann ein Metallion nicht mehr in das Porphyrin eingebaut werden und es kommt zu Ausbeuteverlusten. Kann man jedoch, wie in diesem Fall, das freie Porphyrin in Form der schwerlöslichen Aggregate abtrennen, ist man nicht auf eine quantitative Umsetzung angewiesen. Eine genauere Beschreibung und Definition der Aggregation von Porphyrinen findet sich in Kapitel 5.1.

Zur weiteren Reinigung wurde das Metallporphyrinat mit einer 10 %igen methanolischen Lösung von S-Benzylisothioharnstoffhydrochlorid [S-Bith]Cl ausgefällt, bis nur noch eine schwach gelbe Lösung zurückblieb. Nach Zentrifugation wurde der violette Rückstand in DMSO gelöst und das Metallporphyrinat durch Kationentausch in das Kaliumsalz zurückgewandelt. Zur Beseitigung von DMSO-Spuren wurde das getrocknete Metallporphyrinat mit CH_2Cl_2 behandelt

und anschließend ultrafiltriert (siehe Kapitel 3.3). Trotz einer nicht quantitativen Umsetzung wurden bei sorgfältiger Aufarbeitung Ausbeuten von bis zu 72 % des Porphyrinats **4a** erzielt. Dieses bildet, wie mit Hilfe elektrophoretischer Untersuchungen, Massenspektrometrie und Elementaranalysen bewiesen wurde, ein inneres Salz aus (Abb. 3-3).

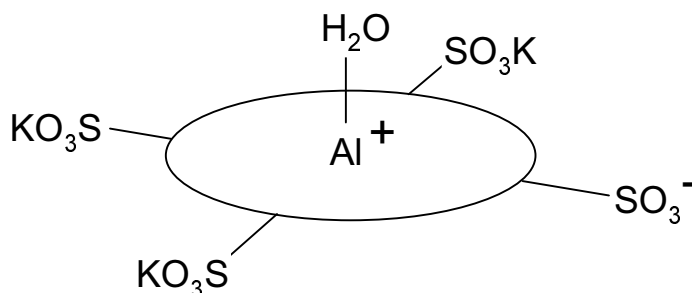
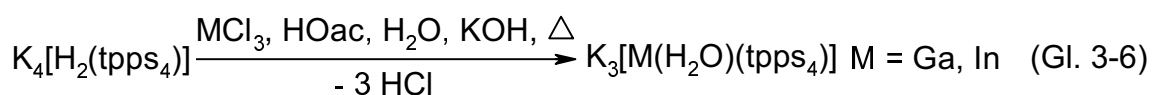


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des inneren Salzes der Formel $K_3[Al(H_2O)(tpps_4)]$

3.2.2 Synthese der Gallium- und Indiumkomplexe

Galliumkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** sind bisher nicht bekannt. Indiumkomplexe hingegen wurden in der Literatur erwähnt, doch Synthesemethoden oder Charakterisierungen wurden nicht beschrieben.^[79,89]

Die in dieser Arbeit dargestellten Porphyrinatkomplexe **4b** und **4c** wurden durch Reaktion von **4** mit den Metallchloriden in gepuffertem Eisessig wie ihre hydrophilen Analoga synthetisiert (Gl. 3-6, Versuche 18 und 19).

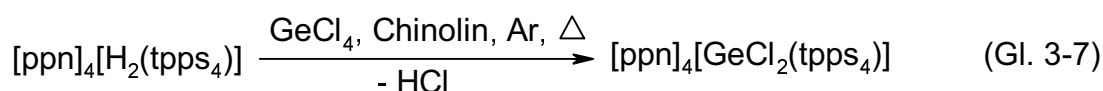


Hierzu wurde zunächst das Porphyrin, das in möglichst wenig Wasser gelöst worden war, in Eisessig gegeben und die Reaktionsmischung mit Kaliumhydroxid gepuffert. Nach 3-4 stündigem Erhitzen unter Rückfluß war die Metallierungsreaktion beendet. Feine Niederschläge wurden durch Filtration bzw. Zentrifugation abgetrennt und verworfen. Die Essigsäure wurde entfernt und die Lösung ultrafiltriert (Kapitel 3.3). Die Ausbeuten lagen zwischen 75-86 %. Die

Gallium- und Indiumkomplexe **4b** und **4c** bilden wie der Aluminiumkomplex **4a** innere Salze (Abb. 3-3) vom Typ $K_3[Ga(H_2O)(tpps_4)]$ bzw. $K_3[In(H_2O)(tpps_4)]$.

3.2.3 Synthese der Germanium- und Zinnkomplexe

Germaniumkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** sind in der Literatur nicht bekannt. Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit des Metallspenders $GeCl_4$ mußten die Synthesen unter Feuchtigkeitsausschluß in trockenem Argon durchgeführt werden. Umsetzungen von **K₄[4]** mit $GeCl_4$ in Chinolin, Imidazol oder einem Gemisch aus Pyridin und DMF führten ebensowenig zum Erfolg wie Reaktionen des [ppn]-Salzes **[ppn]₄[4]** mit $GeCl_4$ in Phenol. Es wurde daher die gleiche Methode wie bei der erfolgreichen Synthese des lipophilen Germaniumporphyrinates **1f** angewendet. Hierzu wurde zuvor gut getrocknetes **[ppn]₄[4]** in Chinolin unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit $GeCl_4$ versetzt. Nach drei Stunden Erhitzen auf 240 °C war eine vollständige Umsetzung zu erkennen (Versuch 20). Das Reaktionsgemisch wurde in verdünnte Kaliumhydroxidlösung überführt und das Chinolin mit CH_2Cl_2 extrahiert (Gl. 3-7), (Gl. 3-8).

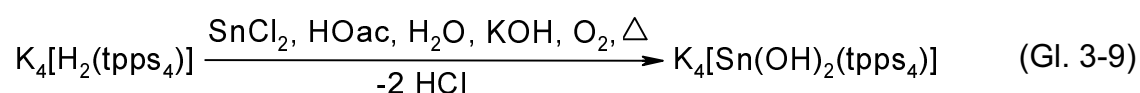


An dieser Stelle kam es zu Schwierigkeiten. Eine Überführung des Germaniumkomplexes in die KOH-Lösung führte teilweise aus unerklärlichen Gründen zur Entmetallierung. Es wurden die Temperatur der Reaktionslösung, die Konzentration der KOH-Lösung und die Geschwindigkeit der Überführung variiert, doch eine Abhängigkeit von den genannten Parametern konnte nicht festgestellt werden. Es war daher nicht immer möglich, den in der Reaktionsmischung erzeugten Komplex zu isolieren und aufzuarbeiten.

Die weitere Aufarbeitung wurde analog der Aufarbeitung des Aluminiumkomplexes **4a** durchgeführt (S-Bith-Fällung, Ionentausch, Ultrafiltration, siehe Kapitel 3.2.1). Die Ausbeuten der Synthesen betragen im Durchschnitt 50 %. Der Komplex **4d** liegt im Gegensatz zu den Komplexen **4a-c** als Dichlorokomplex vor (Gl. 3-8). Trotz Aufarbeitung im alkalischen und wäßrigen Milieu fand ein Austausch der Chloro- gegen Aqualiganden nicht statt. Ein Nachweis der Anwesenheit dieser Liganden glückte durch die Massenspektrometrie (Kapitel 4.5) und die Elektrophorese (Kapitel 4.8).

Eine Vorschrift für die Darstellung des Zinnkomplexes findet man in Artikeln von Hermann^[85] und Pommier.^[90] Hermann et al. beschrieben die Reaktion des Porphyrins **4** mit Zinnpulver bzw. Zinnoxid in wäßriger Lösung. Diese Reaktion konnte trotz mehrtägigem Erhitzen nicht reproduziert werden. Pommier setzte das Porphyrin **4** mit SnCl₂ in einer Mischung aus Pyridin und DMF um und erhielt schon nach wenigen Stunden das gewünschte Produkt. Er beschrieb auch eine quantitative Sulfonierung des lipophilen Zinnkomplexes durch konzentrierte Schwefelsäure und anschließende Neutralisation durch Ammoniak.

Der in dieser Arbeit dargestellte Porphyrinatkomplex **4e** wurde durch Reaktion von **4** mit Zinn(II)chlorid in gepuffertem Eisessig wie die Gallium- und Indiumkomplexe **4b** und **4c** synthetisiert (Gl. 3-9, Versuch 21).

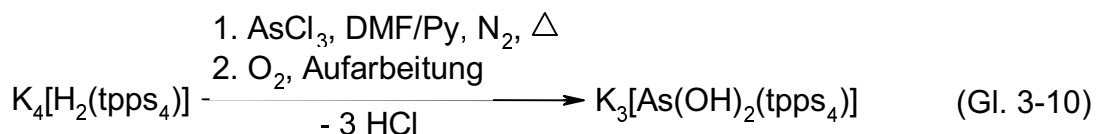


Der Zinnkomplex liegt als Dihydroxokomplex vor (Gl. 3-9) und benötigt somit vier Kaliumionen zum Ausgleich der negativen Ladung. Es kommt nicht zur Ausbildung eines inneren Salzes.

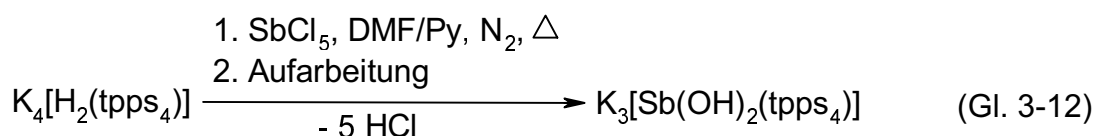
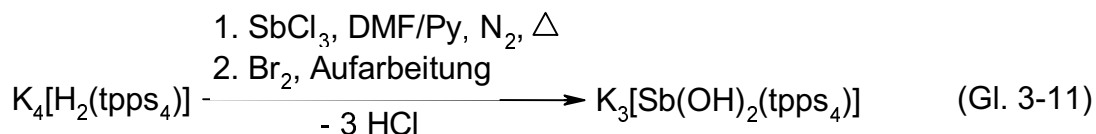
3.2.4 Synthese der Arsen- und Antimonkomplexe

Arsen- und Antimonkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** sind in der Literatur nicht bekannt. Es wurde daher versucht, die Komplexe analog der Synthesen der lipophilen Komplexe darzustellen. Zur besseren Auflösung

des Porphyrins **K₄[4]** wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und DMF verwendet. Als Metallspender dienten AsCl₃ bzw. SbCl₃. **K₄[4]** wurde unter Stickstoffatmosphäre gelöst und dann mit dem entsprechenden Metallchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der Arsenansatz wurde mehrere Stunden mit trockenem Sauerstoff gesättigt und somit der Arsen(III)-Komplex in den Arsen(V)komplex **4f** überführt (Gl. 3-10, Versuch 22).



Im Fall der Antimonporphyrinat-Synthese wurde aus dem zunächst entstandenen Antimon(III)-Komplex der Antimon(V)-Komplex **4g** durch Zusatz von Brom erzeugt (Gl. 3-11, Versuch 23a). Die Reaktionsgemische wurden in verdünnte KOH-Lösung überführt, um die überschüssigen Metallchloride zu hydrolysieren.



Der Antimonkomplex **4g** konnte auch direkt durch Umsetzung von **K₄[4]** mit SbCl₅ in Pyridin/DMF oder Pyridin/DMSO dargestellt werden (Gl. 3-12, Versuch 23b). Nach der Hydrolyse wurden die ausgefallenen anorganischen Salze durch Filtration und Zentrifugation abgetrennt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde die weitere Aufarbeitung der Komplexe **4f** und **4g** analog der Aufarbeitung des Aluminiumkomplexes **4a** durchgeführt (S-Bith-Fällung, Ionentausch, Ultrafiltration, siehe Kapitel 3.2.1). Man erhielt die Komplexe **K₃[4f]** und **K₃[4g]** in Ausbeuten von 70 % in Form von inneren Salzen (Abb. 3-4).

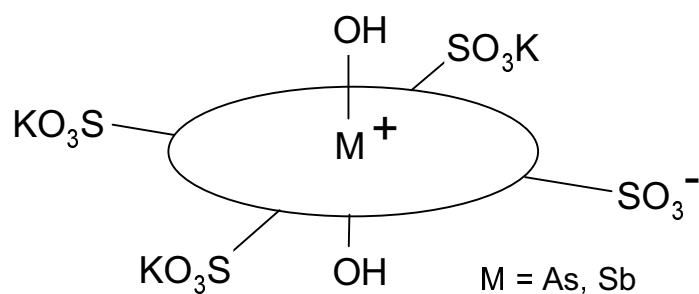


Abb. 3-4: Schematische Darstellung der inneren Salze der Arsen- und Antimonkomplexe $K_3[M(OH)_2(tpps_4)]$ ($M = As, Sb$)

Eine indirekte Synthese durch Sulfonierung oder Chlorsulfonierung der lipophilen Komplexe **1i** und **1k** führte in allen Fällen zu einer Entmetallierung und nur teilweise sulfoniertem freien Porphyrin **4**.

3.3 Ultrafiltration als Reinigungsmethode für wasserlösliche Porphyrine

Die Ultrafiltration ist eine in der Biochemie häufig angewandte Technik zur Abtrennung von hochmolekularen Proteingerüsten. Auch Abtrennungen von Kolloiden aus einer Lösung werden mit dem Begriff Hochleistungs- oder Ultrafiltration bezeichnet. Die zur Reinigung von Porphyrinen verwendete Technik ist keine Ultrafiltration im klassischen Sinne. Es wird hier nicht ein Feststoff von einer Lösung abgetrennt, sondern eine homogene wässrige Lösung entsalzt. Die zu reinigende Substanz wurde in Wasser gelöst und in einen speziellen zylinderförmigen Plexiglasbehälter (Modell 8400) mit einem Volumen von 400 ml eingefüllt. Am unteren Ende befand sich eine Membran (Amicon Diaflow YM1, $\varnothing = 76$ mm), deren Ausschlußgrenze bei 1000 Dalton lag. Durch geeignetes Quellverhalten einer Polymerschicht in Wasser, die auf einem Trägermaterial aufgebracht war, sollten Substanzen mit einer höheren Molmasse die Membran nur in geringen Mengen ungehindert passieren können, während Substanzen mit einer kleineren Molekülmasse, z. B. anorganische Salze, die Membran durchdringen sollten. Da die Schwerkraft der Lösung wegen des sehr geringen Porendurchmessers nicht ausreichte, um einen genügend hohen Durchfluß zu

erzielen, wurde die Apparatur mit Stickstoff unter einem Druck von 3-4 bar betrieben und mit einem Metallgürtel geklammert. Je nach Salzgehalt, Art und Menge des Porphyrinkomplexes wurden im Mittel Durchflußraten von 50 ml/h erzielt. Zur Kontrolle wurde in regelmäßigen Abständen die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats bestimmt. Pendelte diese sich bei einem konstanten Wert von ca. 10-20 μS ein, wurde davon ausgegangen, daß keine weiteren anorganischen, salzartigen Verbindungen mehr in der Lösung waren, und die Filtration wurde beendet. Dem sehr geringen Salzgehalt der gereinigten Substanzen nach einer solchen Filtration standen geringe Ausbeuteverluste gegenüber. Gerade zu Beginn einer Ultrafiltration zeigten die Filtrate eine deutliche Färbung, was bedeutete, daß die Porphyrinmoleküle nicht vollständig von der Membran zurückgehalten wurden. Es wird vermutet, daß neben der Molmasse auch die Geometrie der Moleküle von großer Bedeutung für den Rückhaltegrad ist. Stärker verzweigte Komplexe mit Axial-Liganden werden stärker zurückgehalten als flache geradkettige. Zu Beginn ist jedoch der Salzgehalt der Lösung am größten und kann neben ein paar Spuren organischer Lösungsmittel das Quellverhalten der Membran, eine Aufweitung der Poren, verändern. Da die Molekülmassen der synthetisierten Verbindungen nur knapp über 1000 Dalton lagen, konnte eine geringe Veränderung im Quellverhalten dazu führen, daß ein kleiner Teil der Probemoleküle durch die Membran hindurchwanderte. Es mußten Einbußen bezüglich der Ausbeute von bis zu 15 % hingenommen werden. Dafür wurden jedoch die Substanzen nach der Filtration in hoher Reinheit erhalten. Es ist darauf hinzuweisen, daß eine Überladung der Ultrafiltrationszelle zu deutlich schlechteren Ergebnissen führen kann. Es sollten daher maximal 500 mg Substanz, die in 350 ml Wasser gelöst waren, filtriert werden.

4 Analytische und spektroskopische Charakterisierung der dargestellten Porphyrinkomplexe

4.1 Elektronenanregungsspektroskopie

4.1.1 Absorptionsspektroskopie

Eine charakteristische Eigenschaft von Porphyrinen und ihrer Metallkomplexe ist ihre auffällig intensive Farbe. Sie beruht auf der Absorption von sichtbarem Licht und der damit verbundenen Anregung von π - π^* -Elektronenübergängen in einem aus 18 π -Elektronen bestehenden Porphyrinsystem. Die Messung der Lichtabsorptionen solcher Porphyrinsysteme dient nicht nur zu ihrer Charakterisierung, sondern auch zur Verfolgung von Metalleinbaureaktionen, deren Reaktionsverlauf anhand von Veränderungen der Bandenlage, -anzahl und -intensität im Spektrum beobachtet werden kann. Freie Porphyrine weisen im UV/Vis-Spektrum im Bereich von 300-800 nm meist fünf Absorptionsbanden auf. Metallporphyrinate zeigen durch eine Symmetrieerhöhung meist drei Banden, die je nach Metall charakteristisch verschoben sind. Beide Verbindungsklassen zeigen bei etwa 400-420 nm eine besonders intensive Bande mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon > 10^5$. Porphyrine zählen somit zu den Verbindungen mit den höchsten Extinktionskoeffizienten. Die Grundlage für das Verständnis der Elektronenanregungsspektren der Porphyrine stellt das von Goutermann entwickelte Vier-Orbital-Modell dar.^[91,92,95] Bei diesem Modell werden die quantenmechanisch berechneten Grenzorbitale des π -Elektronensystems für die Erklärung der Elektronenübergänge von Metallporphyrinaten oder zweifach protonierten Porphyrinen mit D_{4h} -Symmetrie herangezogen. Elektronenübergänge finden bei diesen Systemen zwischen den besetzten, bindenden π -Orbitalen a_{1u} und a_{2u} (HOMO`s) und den unbesetzten, antibindenden π -Orbitalen e_g (LUMO`s), die entartet sind, statt (Abb. 4-1). Den charakteristischen Absorptionsbanden im Spektrum können bestimmte Übergänge zwischen diesen Orbitalen zugeordnet werden. Die intensivste Absorption, die durch einen Elektronenübergang zwischen dem tiefstliegenden HOMO und den e_g -Orbitalen hervorgerufen wird, erscheint an der Grenze zwischen sichtbarem Licht und ultravioletter Strahlung und wird als Soret- oder B-Bande bezeichnet. Die längstwellige Ab-

sorption, die durch energieärmere Übergänge zwischen den a_{1u} bzw. a_{2u} - und e_g -Orbitalen zustande kommt, wird Q-Bande genannt und liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums bei etwa 580 nm. Im Vergleich zur Soret-Bande ist diese um den Faktor 10 intensitätsschwächer und besitzt im allgemeinen eine Schwingungsfeinstruktur. Deshalb sind bei Metallporphyrinaten zwei Banden zu beobachten, die dem Q(0,0)-Übergang und dem Q(0,1)-Übergang entsprechen und als α - bzw. β -Bande bezeichnet werden.

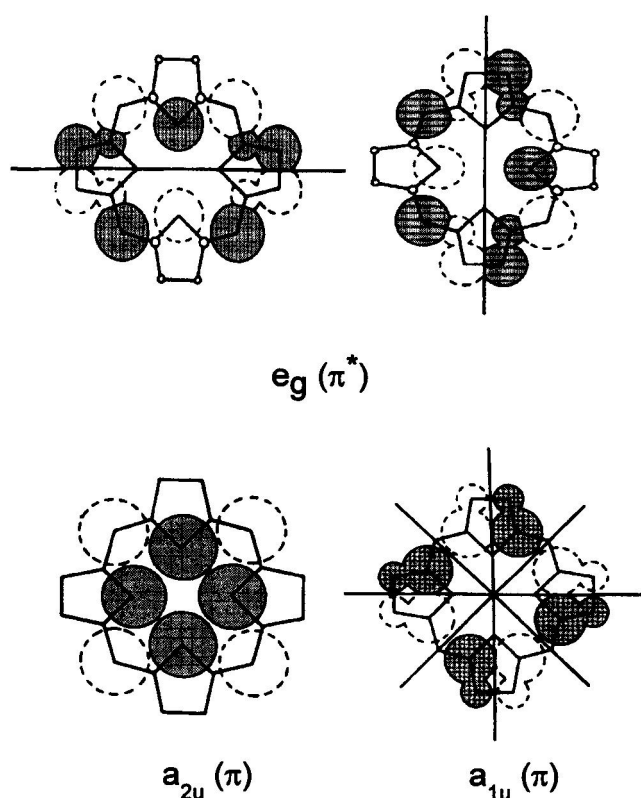


Abb. 4-1: Grenzorbitale des Porphyrinsystems

Bei metallfreien Porphyrinen liegt aufgrund der Symmetrieverringung von D_{4h} nach D_{2h} , die durch die beiden stickstoffgebundenen Protonen im Kern zustande kommt, eine Aufspaltung der Q-Bande in vier Banden vor, die nach steigender Energie mit den römischen Ziffern I bis IV gekennzeichnet werden. Die relative energetische Lage der beiden HOMO's ist durch das Substitutionsmuster der Porphyrine bestimmt. So findet man bei den in β -Pyrrolposition substituierten Porphyrinen als energiereichsten stets den a_{1u} - e_g -Übergang, während bei den in meso-Position substituierten Tetraarylporphyrinen die Soret-Bande in einigen Fällen durch einen a_{2u} - e_g -Übergang zustande kommt^[93]. Dieses „norma-

le“ UV/Vis-Verhalten zeigen neben den freien Porphyrinen auch Metallporphyrinate, die ein Zentralmetall mit abgeschlossener Elektronenschale besitzen, zu denen die in dieser Arbeit behandelten Hauptgruppenmetalle gehören (Abb. 4-2). Neben diesem Normaltyp unterscheidet man noch zwischen Hypso- und Hypertyp,^[66] bei denen Änderungen von Bandenzahl und -lage, die durch die Elektronenkonfiguration des Metalls und Wechselwirkungen zwischen Metall- und Porphyrinorbitalen bedingt sind, gegenüber dem Normaltyp auftreten.

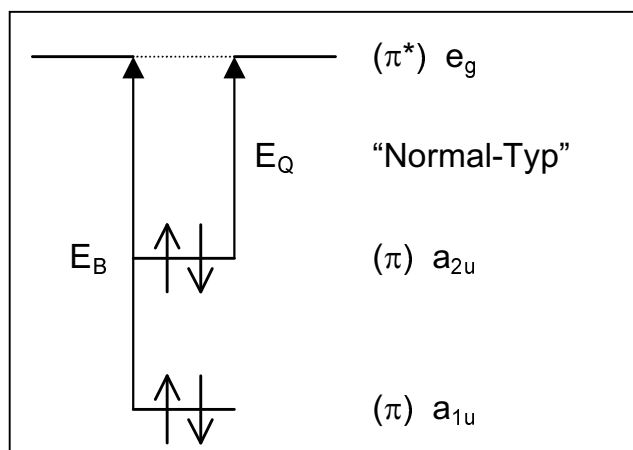


Abb. 4-2: Energieübergänge bei Porphyrinen des Normal-Typs. E_B : Energieübergang der Soret- bzw. B-Bande; E_Q : Energie der Q-Bande

Die dargestellten lipophilen Metallporphyrinate zeigen wie zu erwarten UV/Vis-Spektren des Normaltyps. Die Extinktionskoeffizienten der Soret- sowie der α - und β -Bande wurden in Dichlormethan bei 20 °C bestimmt. Die UV/Vis-Daten sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1: UV/Vis-Daten der untersuchten wasserunlöslichen Metallporphyrinate (λ_{\max} [nm], $\log \epsilon$ in Klammern, 20°C in CH_2Cl_2)

Nr.	Kurzformel	B-Bande	β -Bande	α -Bande
1a	AlOH(tpp)	420 (5.55)	555 (4.00)	596 (3.54)
1b	Al(OAc)(tpp)	421 (5.44)	547 (3.96)	588 (3.26)
1c	GaOH(tpp)	419 (5.74)	550 (4.27)	589 (3.59)
1d	Ga(OAc)(tpp)	419 (5.75)	549 (4.28)	587 (3.25)
1e	InCl(tpp)	424 (5.81)	559 (4.33)	599 (3.97)
1f	Ge(OH) ₂ (tpp)	422 (5.62)	554 (4.10)	593 (3.78)

Fortsetzung Tabelle 1-1: UV/Vis-Daten der untersuchten wasserunlöslichen Metallporphyrinate (λ_{\max} [nm], log ϵ in Klammern, 20°C in CH₂Cl₂)

Nr.	Kurzformel	B-Bande	β -Bande	α -Bande
1g	Ge(OAc) ₂ (tpp)	423 (5.44)	554 (4.12)	593 (3.77)
1h	SnCl ₂ (tpp)	425 (5.64)	561 (4.17)	600 (4.03)
1i	Sn(OAc) ₂ (tpp)	424 (5.67)	558 (4.19)	597 (3.92)
1j	[As(OH) ₂ (tpp)]OH	424 (5.58)	551 (4.23)	588 (3.80)
1k	[SbCl ₂ (tpp)]Cl	427 (5.20)	558 (3.86)	599 (3.74)
2a	[As(OH) ₂ (ttp)]OH	426 (5.49)	553 (4.13)	593 (3.84)
3a	Al(OH)(oep)	397 (5.57)	531 (4.14)	571 (4.37)
3b	Al(OAc)(oep)	397 (5.62)	531 (4.11)	570 (4.36)

Die UV/Vis-Daten der wasserlöslichen Metallporphyrinate sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Die exakte Molekülmasse bei Standardbedingungen konnte aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Substanzen nicht ermittelt werden. Thermogravimetrische Analysen ergaben jedoch, daß den Porphyrinmolekülen unter Standardbedingungen etwa 10-12 Wassermoleküle anhaften (Kap. 4-9). Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ wurden daher unter Berücksichtigung dieser Anzahl von Wassermolekülen pro Porphyrinmolekül berechnet. Die logarithmierten ϵ -Werte berücksichtigen ebenfalls die Natriumverunreinigungen der Substanzen (Kap. 4.5 und 4.6). Wie die lipophilen zeigen auch die wasserlöslichen Metallporphyrinate **4a-g** UV/Vis-Spektren des Normal-Typs (Abb. 4-3).

Tabelle 4-2: UV/Vis-Daten von **4a-g** (λ_{\max} [nm], log ϵ in Klammern, 20°C in H₂O)

Nr.	Kurzformel	B-Bande	β -Bande	α -Bande
4a	K _{2.5} Na _{0.5} [Al(H ₂ O)(tpps ₄)] · 10H ₂ O	417 (5.87)	555 (4.35)	594 (3.97)
4b	K _{2.25} Na _{0.25} [Ga(H ₂ O)(tpps ₄)] · 10H ₂ O	415 (5.89)	550 (4.39)	589 (3.91)
4c	K ₂ Na[In(H ₂ O)(tpps ₄)] · 10H ₂ O	419 (5.82)	556 (4.36)	595 (4.04)
4d	K _{2.5} Na _{1.5} [GeCl ₂ (tpps ₄)] · 11H ₂ O	417 (5.79)	550 (4.31)	589 (3.89)
4e	K _{2.5} Na _{1.5} [Sn(OH) ₂ (tpps ₄)] · 12H ₂ O	416 (5.76)	552 (4.30)	591 (3.96)
4f	K _{1.7} Na _{1.3} [As(OH) ₂ (tpps ₄)] · 12H ₂ O	418 (5.69)	548 (4.30)	587 (3.75)
4g	K ₂ Na[Sb(OH) ₂ (tpps ₄)] · 12H ₂ O	415 (5.79)	548 (4.37)	587 (3.99)

In den UV/Vis-Spektren der wasserlöslichen Metallporphyrinate ist, wie in Abb. 4-3 zu sehen, kein Hinweis auf Aggregationseffekte zu erkennen. Das Spektrum enthält ein scharfe, für nicht aggregierte Monoporphyrinate typische S-Bande. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinmolekülen reichen in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht für eine Wechselwirkung ihrer π -Elektronensysteme und die Bildung von Aggregaten aus, so daß keine hypsochrome Verschiebung und Verringerung der Intensität der Soret-Bande zu beobachten ist (siehe Kapitel 5.1). Fremdelektrolyte wie z.B Pufferlösungen oder neutrale Tenside bzw. desaggregierende Lösungsmittel wie DMSO oder MeOH mußten weder bei den untersuchten lipophilen noch bei den wasserlöslichen, anionischen Tetraarylporphyrinkomplexen verwendet werden.

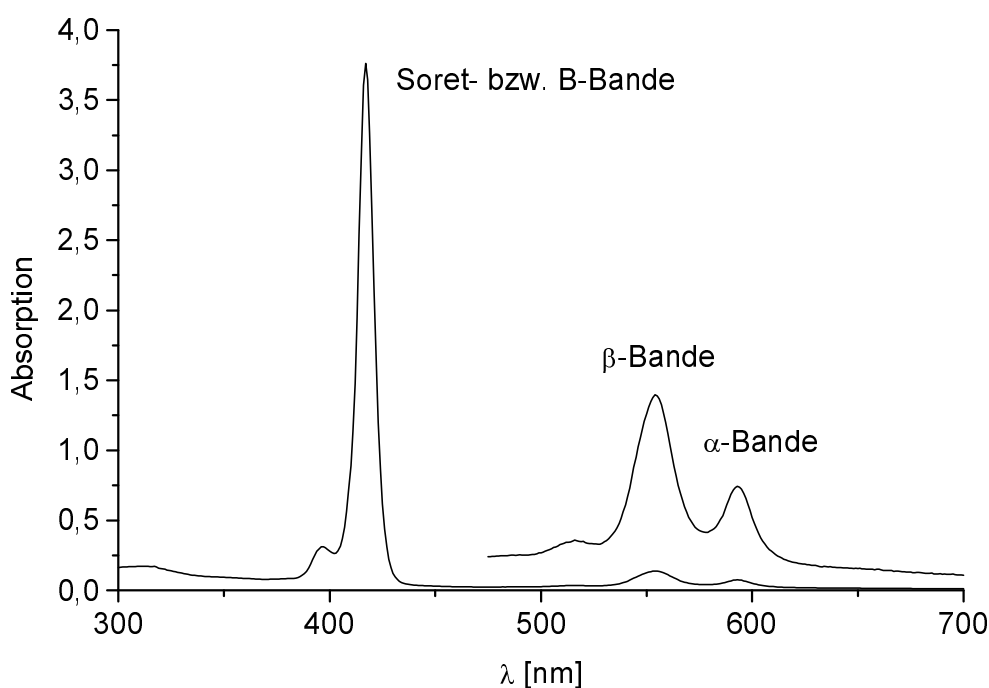


Abb. 4-3: UV/Vis-Spektrum des Metallporphyrinats **4a**, $c = 10^{-5}$ mol/l in Wasser
Axial-Liganden, die am Zentralmetall des Metallporphyrinats gebunden sind, haben nur einen geringen oder keinen Einfluß auf die Lage der Banden im UV/Vis-Spektrum. Eine durch Metall-Ligand-Rückbindung resultierende Wechselwirkung besetzter d-Orbitale des Metall-Ions mit unbesetzten π^* -Orbitalen des Porphyrins liegt nicht vor, da die für eine Wechselwirkung in Frage kommenden d-Orbitale der untersuchten Metallporphyrinate unbesetzt sind. Eine

Anhebung des e_g -Niveaus des Porphyrinliganden und eine Frequenzerhöhung des π - π^* -Übergangs, verbunden mit einer hypsochromen Verschiebung der So-ret-Bande, findet somit nicht statt.

Im Rahmen elektrophoretischer Untersuchungen (Kapitel 4.7) wurde eine Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom pH-Wert gefunden. Es wurde deshalb geprüft, inwieweit eine Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren vom pH-Wert zu erkennen ist. Es wurden UV/Vis-Spektren bei den pH-Werten 2, 5, 8 und 11 in gepufferten Lösungen aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4-3 zu sehen.

Tabelle 4-3: pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren

Nr.	Kurzformel	pH	B-Bande	β -Bande	α -Bande
1a	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	2	416.5	554.7	594.3
		5	416.5	554.5	592.9
		8	417.9	555.1	594.6
		11	420.3	558.5	596.8
1b	$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	2	415.3	549.4	588.2
		5	415.2	549.3	588.3
		8	415.9	550.3	588.5
		11	419.7	553.4	593.8
1c	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	2	418.7	555.7	594.5
		5	418.6	555.8	594.7
		8	418.8	555.6	594.7
		11	422.7	560.5	600.0
1d	$[\text{GeCl}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	2	414.8	546.6	586.2
		5	416.9	549.5	588.1
		8	417.0	549.5	588.3
		11	416.9	549.3	587.8
1e	$[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	2	415.7	550.5	588.5
		5	416.5	551.2	590.5
		8	419.3	555.2	594.4
		11	419.3	555.5	594.2

Fortsetzung Tabelle 4-3: pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren

Nr.	Kurzformel	pH	B-Bande	β-Bande	α-Bande
1f	$[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	2	417.3	548.4	586.1
		5	417.2	547.5	587.9
		8	417.5	545.4	582.6
		11	418.2	546.0	583.7
1g	$[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	2	415.1	547.8	587.4
		5	415.0	547.9	587.5
		8	415.2	548.0	586.1
		11	418.8	551.0	589.9

Betrachtet man die Werte der Tabelle 4-3, so erkennt man eine bathochrome Verschiebung der Banden bei steigendem pH-Wert bis zu 4 nm, wie es am Beispiel des Aluminiumkomplexes in Abb. 4-4 zu sehen ist.

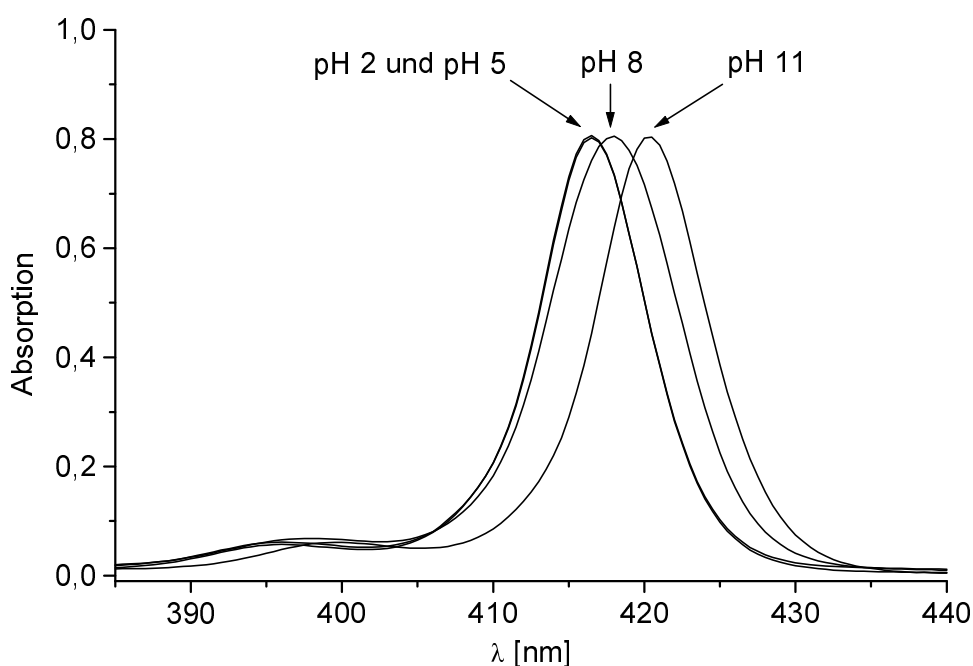


Abb. 4-4: Absorptionsspektren von **4a** bei pH 2, 5, 8 und 11

Diese Verschiebungstendenz der Bandenlagen zu größerer Wellenlänge bei steigenden pH-Werten spiegelt sich in der Tendenz steigender R_f -Werte bei den entsprechenden pH-Werten wider (siehe Abb. 4-28, Abb. 4-30 in Kapitel 4.7)

und könnte durch Deprotonierungsreaktionen der Axial-Liganden zu Hydroxo-Liganden erklärt werden. Dies verursacht eine Verschiebung der Elektronendichte vom Zentralmetall zum Porphyrinring-System und ist an einer Frequenzerniedrigung des π - π^* -Übergangs und einer bathochromen Verschiebung der Banden im UV/Vis-Spektrum zu erkennen. Dieser Befund stimmt mit Ergebnissen von Gouterman überein, der durch Austausch der Axial-Liganden in der Reihenfolge F^- , OH^- , Cl^- , Br^- und I^- die Elektronendichte am Zentralmetall senkte und somit eine Rotverschiebung der Banden beobachtete.^[95]

4.2 Emissionsspektroskopie

Porphyrine können nach Lichtanregung (K) und Anhebung des Elektrons in einen angeregten Zustand (S_x) auf verschiedene Art und Weise die aufgenommene Energie wieder abgeben (Abb. 4-5).

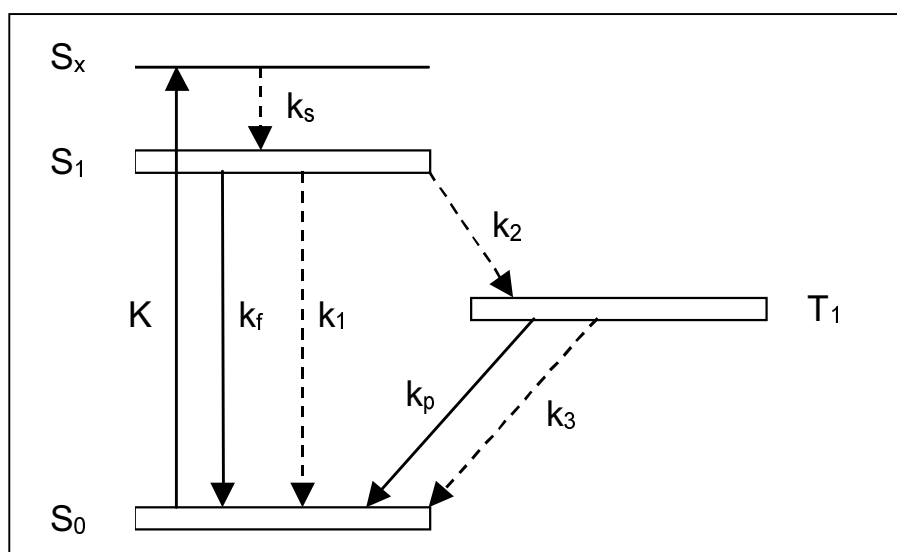


Abb. 4-5: Strahlungsschema (gestrichelte Pfeile: strahlungslose Zerfälle)

Re-Emission des eingestrahlten Lichtes bei der Anregungsfrequenz und Photo-dissoziation wird bei Porphyrinsystemen normalerweise nicht beobachtet. Der Prozeß der stimulierten Emission hat bislang keine Bedeutung erlangt. Eine Relaxation über einen strahlungslosen Rückfall (k_1) in den Grundzustand ist prinzipiell möglich, doch sind bei Porphyrinen die mit ausgesandter Strahlung zusammenhängenden Prozesse der Fluoreszenz (k_f) und Phosphoreszenz (k_2 ,

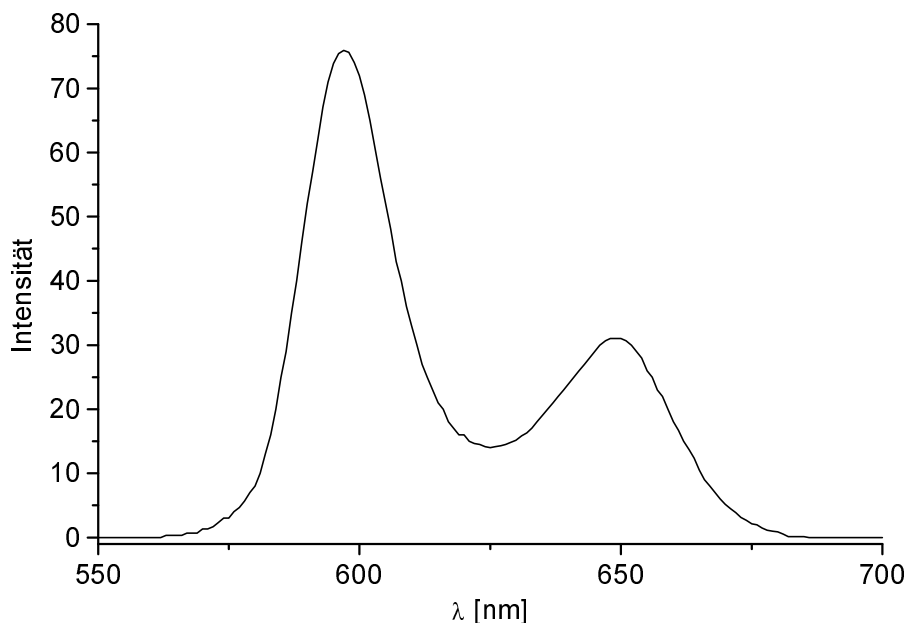
k_p) von weitaus größerer Bedeutung. Eine Rückkehr in den Grundzustand in Form eines strahlungslosen Zerfalls (k_1 und k_3) ist normalerweise nicht zu beobachten.

Aufgrund dieser Eigenschaften finden Porphyrine große Anwendung als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Diagnostik (PDD) und -Tumorthherapie (PDT).^[29] Auch in optischen Methoden für die Konzentrationsbestimmungen von Sauerstoff durch Phosphoreszenz-Auslöschung werden Porphyrine verwendet.^[25,26] Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Bestimmungsmethode von Albumin und Globulin im menschlichen Blut durch Fluoreszenzauslöschung ohne vorherige Trennung.^[94] Allerdings wird hierbei ein tetrasulfoniertes Aluminiumphthalocyanin verwendet. Im folgenden Abschnitt soll auf die Fluoreszenzeigenschaften der Porphyrine näher eingegangen werden.

4.2.1 Fluoreszenzspektroskopie

Nach Energiezufuhr und Überführung eines Elektrons des Porphyrinmoleküls in den angeregten Zustand (S_x) ist dieses Elektron meist nicht im Schwingungsgrundzustand dieses angeregten Zustandes. Die überschüssige Schwingungsenergie kann durch intermolekulare Stöße als Wärme in die Umgebung abgegeben werden (k_s) und das Porphyrin somit durch strahlungslose Übergänge zwischen den Energieniveaus in einen Zustand (S_1) mit der Schwingungsquantenzahl Null überführt werden. Von diesem Zustand kann unter Abgabe von niederfrequenter Strahlung (k_f) der Grundzustand (S_0) wieder erreicht werden. Die von der untersuchten Probe in alle Richtungen emittierte Strahlung kann in Fluoreszenzküvetten senkrecht zum eingestrahlten Licht detektiert werden.

Porphyrene sowie Metallporphyrinate, in denen das Metall eine abgeschlossene Elektronenschale besitzt, zeigen Fluoreszenz.^[95] Es war somit möglich, die synthetisierten Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins und des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins auf ihre Fluoreszenzeigenschaften zu untersuchen und zu vergleichen. Die einzelnen Proben wurden in sauerstoffhaltigem DMSO gelöst und bei einer Wellenlänge von 425 nm angeregt. Messungen in sauerstofffreiem DMSO ergaben keine Veränderungen bezüglich der Fluoreszenz.


 Abb. 4-6: Fluoreszenzspektrum von **4a** in Wasser

Alle untersuchten Komplexe zeigten ein für Metallporphyrinate des Normal-Typs zu erwartendes Fluoreszenzspektrum mit zwei charakteristischen Banden zwischen 590 und 640 nm, die dem Q(0,0) und Q(0,1) Übergang zuzuschreiben sind (Abb. 4-6). Freies Tetraphenylporphyrin und das in para-Stellung der Phenylringe vierfach sulfonierte Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** zeigten Fluoreszenzbanden bei 650 und 715 nm (Tabelle 4-4).

 Tabelle 4-4: Vergleich der Fluoreszenzbandenlagen der lipophilen und hydrophilen Metallkomplexe der Porphyrine **1** und **4** bei 20 °C in DMSO, λ [nm]

Nr.	Kurzformel	Q(0,0)	Q(0,1)	Nr.	Kurzformel	Q(0,0)	Q(0,1)
1a	AlOH(tpp)	604	657	4a	[Al(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	593	640
1c	GaOH(tpp)	599	653	4b	[Ga(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	589	636
1e	InCl(tpp)	605	658	4c	[In(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	596	642
1f	Ge(OH) ₂ (tpp)	600	653	4d	[GeCl ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	586	632
1h	SnCl ₂ (tpp)	603	656	4e	[Sn(OH) ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	591	636
1j	[As(OH) ₂ (tpp)]-OH	605	657	4f	[As(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻	588	633
1k	[SbCl ₂ (tpp)]Cl	606	660	4g	[Sb(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻	585	630

Ein Vergleich der Emissionsspektren zeigt, daß sich die Bandenlagen der beiden Porphyrinsysteme nur um etwa 10 nm voneinander unterscheiden (Tabelle 4-4). Bezüglich der freien Porphyrine sind die Banden um etwa 60 nm hypsochrom verschoben. Eine Variation des Zentralmetalls zeigt keinen erheblichen Einfluß auf die Lage der Banden.

4.2.2 Bestimmung der Fluoreszenzausbeuten

Neben der Lage der Banden im Fluoreszenzspektrum wurden auch die Fluoreszenzausbeuten der einzelnen Metallporphyrinate bestimmt. Hierzu wurden etwa 10^{-7} M Lösungen der Proben in sauerstoffhaltigem Dimethylsulfoxid erstellt und mehrfach um etwa die Hälfte verdünnt. Von den jeweiligen Verdünnungsreihen wurden sowohl UV/Vis- als auch Fluoreszenzspektren aufgenommen. Für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurden Quarzküvetten der Länge 5 cm verwendet, um die Absorption möglichst genau bestimmen zu können. Ausgehend von dem Verhältnis der emittierten zu den absorbierten Photonen läßt sich die Fluoreszenzquantenausbeute Φ durch Vergleich mit einer bekannten Quantenausbeute Φ_{ref} nach den folgenden Gleichungen berechnen.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der emittierten } h\nu}{\text{Anzahl der absorbierten } h\nu} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$\frac{\Phi}{\Phi_{\text{ref}}} = \frac{(\text{Anzahl der emittierten } h\nu) \cdot (\text{Anzahl der absorbierten } h\nu)_{\text{ref}}}{(\text{Anzahl der emittierten } h\nu)_{\text{ref}} \cdot (\text{Anzahl der absorbierten } h\nu)} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

$$\frac{\Phi}{\Phi_{\text{ref}}} = \frac{(\text{Fläche}) \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\text{OD}})_{\text{ref}}}{(\text{Fläche})_{\text{ref}} \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\text{OD}})} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

$$\Phi = \Phi_{\text{ref}} \cdot \frac{(\text{Fläche}) \cdot (I_0) \cdot (1 - 10^{-\text{OD}})_{\text{ref}}}{(\text{Fläche})_{\text{ref}} \cdot (I_0) \cdot (1 - 10^{-\text{OD}})} \cdot \left(\frac{n^2}{n_{\text{ref}}^2} \right) \quad (\text{Gl. 4-4})$$

n = Brechungsindex des Lösungsmittels

Eine genauere Bestimmung der Fluoreszenzausbeute wurde durch graphisches Auswerten erzielt. Die einzelnen Wertepaare aus der Absorption und dem In-

tegral unter der Fluoreszenzkurve wurden in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen und die Steigung der Geraden durch lineare Regression bestimmt (Abb. 4-7). Durch Verhältnisbildung zu der Steigung der Referenzgeraden erhielt man die zu bestimmende Quantenausbeute (Gl. 4-5).

$$\Phi = \Phi_{\text{ref}} \cdot \frac{m}{m_{\text{ref}}} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß deutlich zu erkennen ist, ob man in dem richtigen Konzentrationsbereich arbeitet. Nur bei ausreichender Verdünnung wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Integralfläche und der Absorption erhalten. Eventuelle Meßwertfehler durch Reabsorption oder unsauberes Arbeiten können somit eliminiert werden.

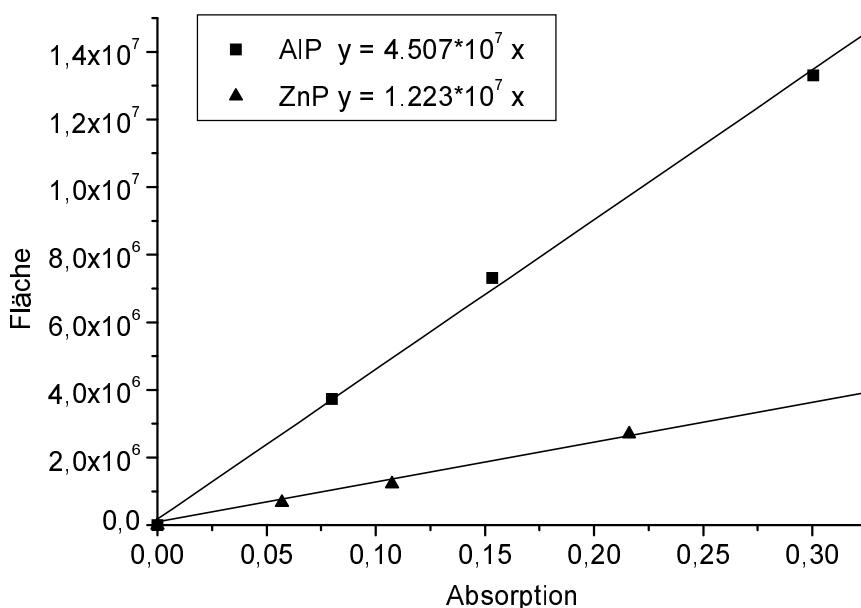


Abb. 4-7: Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Eine Korrektur durch die Brechungsindizes der verschiedenen Lösungsmittel war nicht nötig, da alle Messungen in Dimethylsulfoxid durchgeführt wurden. Als Referenzsubstanz wurde der Zinkkomplex des Tetraphenylporphyrins verwendet, dessen Fluoreszenzquantenausbeute in Dimethylsulfoxid $\Phi_f = 0.033$ beträgt.^[95] Nach Ermittlung der jeweiligen Steigung und Verwendung von (Gl. 4-5)

erhielt man für die Quantenausbeuten der untersuchten Metallporphyrinate die in Tabelle 4-5 gezeigten Werte.

Tabelle 4-5: Fluoreszenzausbeuten der Metallporphyrinate in DMSO, 20 °C

Nr.	Kurzformel	Φ_f	Nr.	Kurzformel	Φ_f
1a	AlOH(tpp)	0.109	4a	[Al(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	0.122
1c	GaOH(tpp)	0.089	4b	[Ga(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	0.120
1e	InCl(tpp)	0.016	4c	[In(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	0.019
1f	Ge(OH) ₂ (tpp)	0.073	4d	[GeCl ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	0.096
1h	SnCl ₂ (tpp)	0.021	4e	[Sn(OH) ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	0.046
1j	[As(OH) ₂ (tpp)]OH	0.066	4f	[As(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻	0.099
1k	[SbCl ₂ (tpp)]Cl	0.007	4g	[Sb(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻	0.042

Die bestimmten Fluoreszenzausbeuten liegen zwischen den von Gouterman für Metallkomplexe des Normaltyps erwarteten Werten von $0.2 > \Phi_f > 10^{-3}$.^[95] Deutlich ist der Einfluß des Zentralmetalls erkennbar. Mit zunehmender Atommasse des Metalls nimmt die Fluoreszenzausbeute ab (Abb. 4-8).

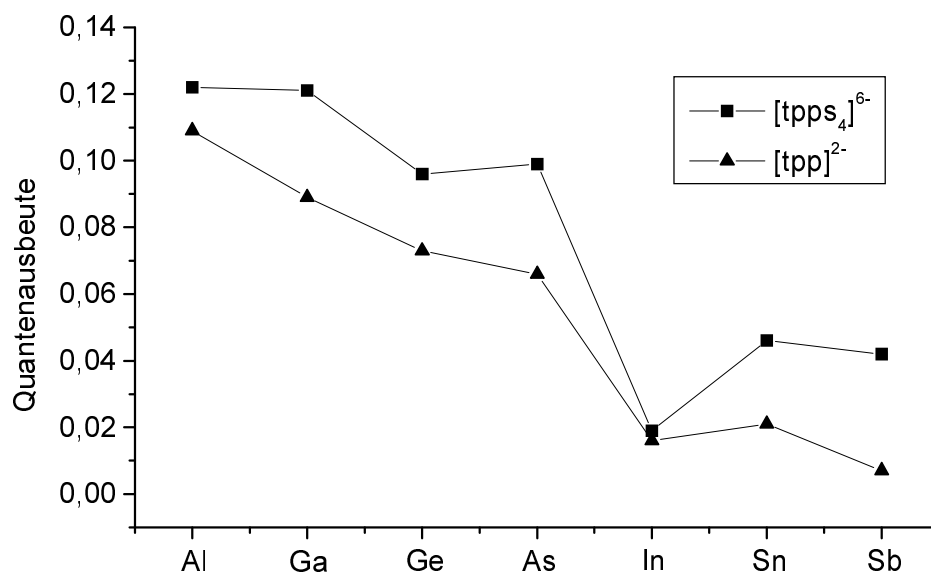


Abb. 4-8: Einfluß der Atommasse auf die Fluoreszenzquantenausbeute

Dieser Einfluß wird als Schwer-Atom-Effekt bezeichnet. Darunter versteht man einen Systemübergang (k_2) von einem Schwingungsniveau des Singulett- zu einem Schwingungsniveau des Triplett-Zustandes, der am Schnittpunkt der jeweiligen Potentialkurven möglich ist. Dieser Vorgang wird durch ein schweres Atom erleichtert, bei dem eine starke Spin-Bahn-Kopplung vorliegt, die die Paarung der Elektronen aufheben kann und die Elektronen somit in einen ungepaarten Zustand übergehen können. Auf eine ausführlichere Erklärung wird an dieser Stelle verzichtet und auf Lehrbücher der Physikalischen Chemie verwiesen.^[96]

Einer von den Aluminiumkomplexen bis zu den Antimonkomplexen abnehmenden Fluoreszenz müßte eine zunehmende Phosphoreszenz gegenüberstehen. Die Antimonkomplexe sollten die höchste Phosphoreszenzausbeute dieser Reihe besitzen. Eine Bestätigung dieses Trends konnte in dieser Arbeit leider nicht untersucht werden. Im Vergleich der beiden Porphyrinsysteme zeigen die jeweiligen Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine eine höhere Fluoreszenzausbeute. Mit Werten von $\Phi_f = 0.055$ bzw. 0.066 liegen die freien Porphyrine **1** und **4** im durchschnittlichen Bereich.

Abschließend läßt sich sagen, daß die untersuchten Porphyrine eine ausgeprägte Fluoreszenz zeigen, die unter Voraussetzung der richtigen Konzentration im Tageslicht mit dem bloßen Auge beobachtet werden kann.

4.3 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungs- oder IR-Spektroskopie wird als zuverlässige Methode zur Identifizierung funktioneller Gruppen in organischen Molekülen herangezogen.^[97] Durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, die entweder direkt als Absorptionen im Infrarot-Spektrum oder indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum sichtbar werden. Die Absorptionsbanden im Spektrum können charakteristischen Gerüst- oder Gruppenschwingungen bestimmter funktioneller Gruppen, die in den jeweiligen Molekülen auftreten, eindeutig zugeordnet werden.

Die IR-Spektren der Porphyrine weisen wegen der zahlreichen Schwingungsmöglichkeiten des Porphyringerüsts eine Vielzahl von Banden auf, deren genaue Zuordnung oft nur empirisch gelingt und eine Interpretation der Spektren schwierig macht.^[98,99] Funktionelle Gruppen an Porphyrinen und Axial-Liganden können jedoch gut identifiziert werden. Axial-Liganden werden oft auch durch charakteristische Metall-Ligand-Schwingungen identifiziert. Weiterhin dient die IR-Spektroskopie zur Kontrolle des Metalleinbaus. Dieser läßt sich im Fingerprintbereich unter 1500 cm^{-1} erkennen. Eine Komplexierung des Porphyrins an ein Metallion ist durch die Abnahme der Bandenzahl aufgrund der Erhöhung der Symmetrie erkennbar. Außerdem ist die vollständige Metallinsertion durch Abwesenheit der N-H-Valenzschwingung bei 3310 cm^{-1} gut zu erkennen. Die vorliegenden Komplexe des Tetraphenyl- und Tetrasulfonatophenylporphyrins wurden in Form von KBr-Preßlingen im reziproken Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} untersucht. Da die charakterisierten Porphyrinsysteme immer wiederkehrende Schwingungstypen zeigen, werden die für das Porphyringerüst typischen Bandenlagen in Tabelle 4-6 zusammengefaßt. Eine Aufführung exakter Bandenlagen der jeweiligen Porphyrinsysteme findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung der IR-Daten der untersuchten Porphyrinkomplexe, KBr-Preßling, Wellenzahl in cm^{-1} , in Klammern Intensität (ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach)

Wellenzahl	Intensität	Schwingungstyp
3650-3200	ss	$\nu(\text{O-H})$
3500-3300	m	$\nu(\text{N-H})$, freies Porphyrin
3100-3000	w	$\nu(\text{C-H})$, Aromaten
2970-2850	m	$\nu(\text{C-H})$, Aliphaten ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$)
2000-1600	w	Ober- und Kombinationsschw. (mehrere Banden)
1670	m	$\nu(\text{C=O})$, Acetat (einzähnig gebunden)
1600-1500	m	$\nu(\text{C=C})$, Aromat
1580-1490	w	$\delta(\text{N-H})$
1470-1430	m	$\delta(\text{C-H})$, Aliphaten ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$)
1230	s	$\nu(\text{C-O})$, Acetat

Fortsetzung Tabelle 4-6: Zusammenfassung der IR-Daten der untersuchten Porphyrinkomplexe, KBr-Preßling, Wellenzahl in cm^{-1} , in Klammern Intensität (ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach)

Wellenzahl	Intensität	Schwingungstyp
um 1200	ss	$\nu(\text{S-O})$
um 1000	s	Porphyringerüstschwingung
800	s	$\delta(\text{C-H})$, 1,4-substituierter Aromat
640	s	$\nu(\text{C-S})$

ν : Valenz- bzw. Streckschwingungen, die Bindungslängenänderungen beschreiben; δ : Deformationsschwingungen, die Änderungen des Bindungswinkels angeben.

Schwingungsbanden der Metall-Sauerstoff-Schwingungen, die in Metallkomplexen mit Hydroxo- oder Wasserliganden vorkommen, erscheinen in einem Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} \leq 500 \text{ cm}^{-1}$. In den aufgenommenen IR-Spektrum wurden diese Banden jedoch aufgrund der großen Anzahl der Porphyringerüstschwingungen im Fingerprintbereich und des Meßbereichs von 4000 bis 400 cm^{-1} nicht beobachtet.

4.4 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie stellt eine der wichtigsten Methoden zur Struktur- und Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle dar. Grundlage ist die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung aus dem Radiowellenbereich mit den magnetischen Kernmomenten der Atomkerne, die von einem äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind.^[97,100] Es können jedoch nur Kerne untersucht werden, deren eigenes magnetisches Moment ungleich Null ist, wie zum Beispiel ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -Kerne. Für die Aufklärung der Konstitution oder Konformation von Molekülen wird üblicherweise die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie angewendet. Bei der Untersuchung von Porphyrinen und deren Metallkomplexen durch NMR-Spektroskopie müssen einige für diese Verbindungsklasse charakteristischen Eigenschaften berücksichtigt werden.

Aufgrund der größeren Häufigkeit und Empfindlichkeit des ^1H -Isotops im Vergleich zum ^{13}C -Isotop wird bei den schlecht löslichen Porphyrinen die ^1H -NMR-Spektroskopie bevorzugt. Die große Vielfalt der mehrdimensionalen Techniken^[101] läßt sich nur schlecht nutzen, weil die dafür benötigten konzentrierten NMR-Probelösungen gerade bei wasserlöslichen Porphyrinsystemen aufgrund von Aggregationseffekten nicht herstellbar sind. Porphyrine sind cyclisch-konjugierte $18\text{-}\pi$ -Elektronensysteme und besitzen einen aromatischen Grundkörper, der dem des 1,10-Diaza[18]annulens entspricht. Bei solchen Systemen beobachtet man nach der Hückelregel die Erzeugung eines diamagnetischen Ringstroms entlang des aromatischen Systems. Das aromatische π -Elektronensystem wird als Ringstrom betrachtet, in dem nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ein Strom induziert wird, der wiederum ein dem angelegten Magnetfeld entgegengesetztes Magnetfeld erzeugt (Lenzsche Regel). Bei Porphyrinen wirkt sich dieser Effekt derart aus, daß Protonen im Inneren des Systems und in einem Kegel ober- und unterhalb der Ringebene durch das entgegengesetzt wirkende Magnetfeld abgeschirmt werden, d. h. eine Hochfeldverschiebung erfahren. Protonen am Rande des Ringsystems sind dem äußeren Magnetfeld stärker ausgesetzt und erfahren eine Tieffeldverschiebung. Bei den in dieser Arbeit verwendeten freien Porphyrinen führt dieser Effekt zu einer starken Hochfeldverschiebung der N-H-Protonensignale und zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Pyrrol-Protonen der Tetraaryl- bzw. der Methin-Protonen bei Octaethylporphyrinen. Auch Axial-Liganden in Metallporphyrinaten liegen in einem Bereich des Porphyrins, in dem die Wirkung des äußeren Magnetfeldes durch das induzierte und entgegenwirkende Magnetfeld abgeschwächt wird. Für die Protonensignale der Axial-Liganden kann daher eine Hochfeldverschiebung beobachtet werden, was zum Nachweis ihrer Koordination an das Zentralmetall dienen kann.^[102] Abschätzungen über eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonensignale von der relativen Lage der Protonen zu dem Porphyrinsystem wurden mit verschiedenen Ringstrommodellen vorgenommen.^[103]

Bei metallfreien Porphyrinen und bei Metallporphyrinaten, in denen sich das Zentralmetall in der Ebene des Porphyrinsystems befindet, stellt die Porphyrinebene eine Spiegelebene dar. Wenn sich das Metall-Ion oberhalb der Porphyrinebene befindet, wird die Spiegelebene des Systems aufgehoben. Man

erwartet zwei Sätze magnetisch nicht äquivalenter ortho- und meta-Protonen. Da die Rotation der Arylreste um die Bindung zum meso-Kohlenstoffatom bei Raumtemperatur jedoch nicht eingeschränkt ist, liegen keine diastereotopen Protonen, d.h. Protonen, die nicht durch Symmetrieoperationen ineinander überführt werden können, vor.

Die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie zählt neben der ^1H -Kernresonanzspektroskopie immer mehr zu den wichtigsten Hilfsmitteln der Strukturaufklärung und unterscheidet sich von dieser in charakteristischer Weise. Der niedrige ^{13}C -Gehalt von 1,1 % und das kleine magnetische Moment haben eine sehr geringe Empfindlichkeit des ^{13}C -Kerns für die Kernresonanzspektroskopie zur Folge. Hohe Probemengen, eine große Anzahl von Hochfrequenzimpulsen und lange Meßzeiten sind notwendig. Der geringe natürliche ^{13}C -Gehalt besitzt jedoch den Vorteil, daß keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplungen auftreten, da selten zwei ^{13}C -Isotope benachbart vorliegen. Kopplungen zu benachbarten Wasserstoffkernen treten dagegen jedoch auf. Diese Kopplung zwischen ^{13}C -Kern und Proton kann durch eine ^1H -Breitbandentkopplung aufgehoben werden. Dies bewirkt sowohl eine Erhöhung der Signalintensitäten durch den Kern-Overhauser-Effekt als auch das Auftreten aller Resonanzen als Singulets, was die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie besonders bei Verbindungen mit komplizierter Molekülstruktur gegenüber der ^1H -Kernresonanzspektroskopie sehr bevorteilt. Die chemische Verschiebung eines Kerns kann entweder mit Hilfe der Inkrementmethode oder durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen abgeschätzt werden. Durch DEPT- (distortionless enhancement by polarisation transfer) Experimente, aus denen der Substitutionszustand des jeweiligen Kohlenstoffkerns bestimmt werden kann, wird die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffatomen erleichtert. Auf eine Anwendung der ^{13}C -Spektroskopie bei der Charakterisierung der lipophilen Metallporphyrinate wurde verzichtet, da sich aufgrund der überwiegend nichtorganischen Liganden keine wichtigen Informationen ergeben hätten. Bei der Charakterisierung der wasserlöslichen Porphyrine wurde mit Hilfe der ^{13}C -Spektroskopie versucht, das mit Hilfe der präparativen HPLC abgetrennte Stellungs-Isomer zu charakterisieren (siehe Kapitel 4.9.2). Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Porphyrins wurden nur mittelmäßige Spektren erhalten. Auf C-H-Korrelations-

untersuchungen mußte verzichtet werden. Eine Übersicht über die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen die drei folgenden Tabellen.

Tabelle 4-7: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der untersuchten, lipophilen Metallkomplexe der Tetraarylporphyrine δ [ppm] (Multiplizität), gemessen in CDCl_3 bei RT

Nr.	m- und p-Phenyl-H	o-Phenyl-H	$\text{CH}_3\text{-H, OAc}^-$	Pyrrol-H
1	7.70-7.76 (m)	8.18-8.23 (m)		8.83 (s)
1a^{a)}	7.73-7.77 (m)	8.11-8.15 (m)	---	9.03 (s)
1b^{b)}	7.76-7.79 (m)	8.16-8.19 (m)	-1.36 (s)	9.08 (s)
1c	7.76 s	8.10, 8.31 (d) ^{c)}	---	9.04 (s)
1d	7.78-7.82 (m)	8.17, 8.25 (d) ^{c)}	-0.67 (s)	9.10 (s)
1e	7.73-7.77 (m)	8.08-8.12 (m)	---	9.05 (s)
		8.37-8.38 (m)		
1f	7.76-7.79 (m)	8.24-8.28 (m)	---	9.03 (s)
1g	7.76-7.78 (m)	8.23-8.27 (m)	-1.12 (s)	9.03 (s)
1h	7.76-7.82 (m)	8.30-8.34 (m)	---	9.14 (s)
1i	7.79-7.85 (m)	8.27-8.31 (m)	-1.07 (s)	9.19 (s)
1j	7.73-7.78 (m)	8.23-8.27 (m)	---	9.03 (s)
1k	7.90-7.94 (m)	8.32-8.36 (m)	---	9.62 (s)
	m- und p-Phenyl-H	o-Phenyl-H	$\text{CH}_3, \text{Tolyl}$	Pyrrol-H
2a	7.54, 7.58 d,	8.10, 8.14 d	2.68 (s)	9.06 (s)

a) Methanol- d_4 , b) CD_2Cl_2 , c) Dublett (breit)

Tabelle 4-8: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der untersuchten, lipophilen Metallkomplexe des Octaethylporphyrins δ [ppm] (Multiplizität), gemessen in CDCl_3 bei RT

Nr.	$-\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3, \text{OAc}^-$	Methin-H
3a	1.70-1.78 (m) ^{a)}	3.85-3.94 (m) ^{b)}	---	10.31 (s) ^{b)}
	1.88-1.98 (m) ^{b)}	3.98-4.19 (m) ^{a)}		9.07 (s) ^{a)}
3b^{c)}	1.94-2.01 (m)	4.18-4.23, (m)	-2.12 (s)	10.39,

a) zweikerniger μ -oxo-verbrückter Diporphyrinkomplex, b) einkerniger Hydroxokomplex $\text{AlOH}(\text{oep})$, c) CD_2Cl_2

Tabelle 4-9: ^1H -NMR-Daten der wasserlöslichen Metallporphyrinate **4a-g** in δ [ppm], gemessen in DMSO-d_6 bei RT, in Klammern Multiplizität

Nr.	Kurzformel	m-Phenyl-H	o-Phenyl-H	Pyrrol-H
4	$[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	8.01, 8.05 (d)	8.15, 8.19 (d)	8.84 (s)
4a	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	8.05, 8.08 (d)	8.15, 8.18 (d)	9.01 (s)
4b	$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	8.03, 8.07 (d)	8.15, 8.19 (d)	9.04 (s)
4c	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	8.06, 8.10 (d)	8.20, 8.24 (d)	9.07 (s)
4d	$[\text{GeCl}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	8.03, 8.07 (d)	8.14, 8.18 (d)	8.91 (s)
4e	$[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	8.08, 8.11 (d)	8.21, 8.24 (d)	9.19 (s)
4f	$[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	8.10, 8.13 (d)	8.16, 8.19 (d)	9.29 (s)
4g	$[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	8.14, 8.18 (d)	8.29, 8.33 (d)	9.47 (s)

Alle synthetisierten Porphyrinkomplexe besitzen ein diamagnetisches Zentralmetall. Sie konnten daher ohne Probleme durch die bei paramagnetischen Spezies auftretenden Bandenverschiebungen oder -verbreiterungen untersucht werden und lieferten Spektren, die einfach zu interpretieren waren. In Abb. 4-9 ist das Spektrum des Aluminiumporphyrinats **4a** zu sehen. Als Problem erwies sich die besonders bei wasserlöslichen Porphyrinen auftretende Aggregation. NMR-Messungen in wässrigen Probelösungen konnten daher nicht durchgeführt werden, da es bei den für die NMR-Spektroskopie notwendigen hohen Konzentrationen zwangsläufig zur Aggregat-Bildung kam. Diese verursachte durch extreme Bandenverbreiterungen kaum auswertbare Spektren. Messungen in deuteriertem Methanol wurden aufgrund der schlechteren Löslichkeit der Porphyrinsysteme und der teilweise schlechten Aufspaltungsmuster der Signale nicht durchgeführt. Einen Kompromiß bot Dimethylsulfoxid, das durch seine desaggregierende Eigenschaft gut auswertbare Spektren der gemessenen Proben ermöglichte. Im Fall des Zinnkomplexes **4e** wurde die Probelösung zusätzlich mit Deuteriumchlorid versetzt, um ein verbessertes Spektrum zu erhalten (Abb. 4-11). Ohne Zusatz von Deuteriumchlorid waren im ^1H -NMR-Spektrum von **4e** nicht eindeutig auswertbare Signale zu sehen, die auf eine Aggregation oder eine μ -oxo-Verbrückung zweier Porphyrinmoleküle hindeuteten (Abb. 4-10). Durch Zusatz von DCl wurde die desaggregierende Wirkung von DMSO verstärkt und die μ -oxo-Brücken aufgebrochen.

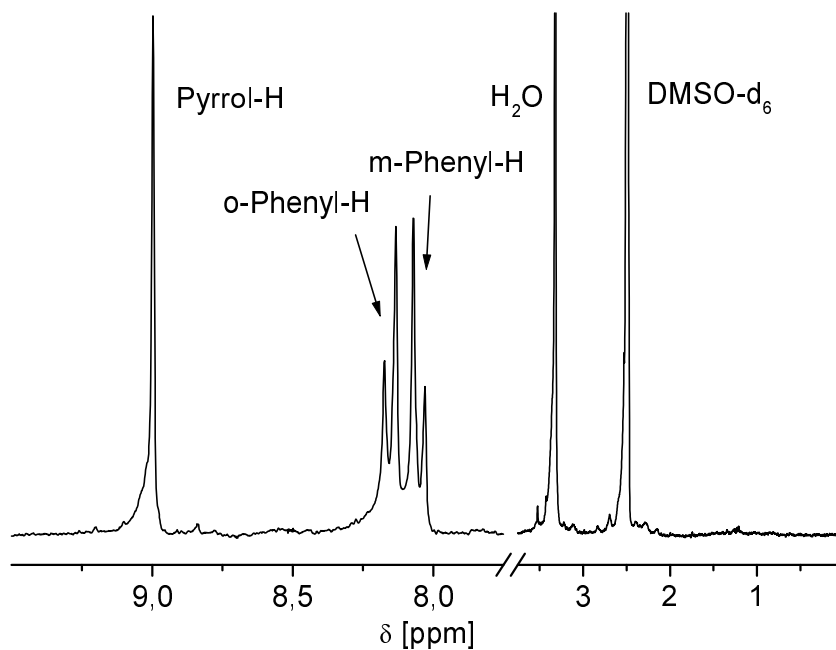


Abb. 4-9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4a**) in DMSO-d_6 bei RT

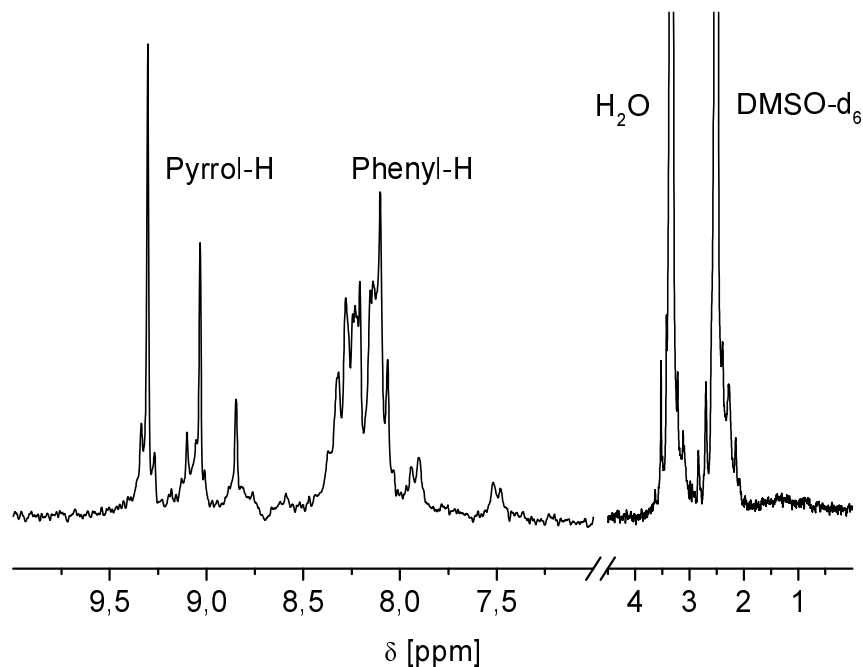


Abb. 4-10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4e**) in DMSO-d_6 bei RT

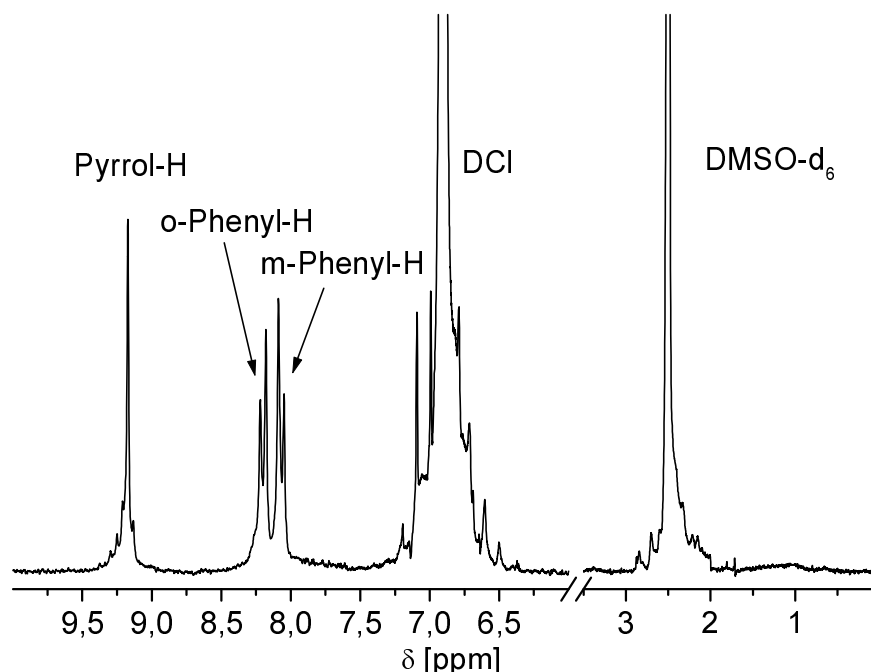


Abb. 4-11: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von **4e** in DMSO-d_6 + DCI bei RT

Wie in Abb. 4-11 zu sehen, gelang es, durch Zusatz von DCI zu der Lösung von **4e** in DMSO gut auswertbare ^1H -NMR-Spektren zu erzeugen. Eine Aufspaltung der Pyrrol-H- und der Phenyl-H-Signale ist nicht mehr zu beobachten. Auch anhand der tief violetten Farbe der Probelösung im Vergleich zu der grünblauen Farbe der reinen DMSO-Lösung konnte man die Desaggregation oder Aufspaltung der Assoziate zu Monomeren erkennen.

Ein Nachteil der Verwendung von Dimethylsulfoxid lag in der nur bedingten Löslichkeit von bis zu 10 mg Substanz in 0.5 ml Lösungsmittel. Eine Anwendung der ^{13}C -Spektroskopie und der zweidimensionalen NMR-Techniken war daher schlecht oder nicht möglich. Tieftemperaturmessungen, die für eine Einschränkung der Rotation der Arylreste um die Bindung zum meso-Kohlenstoffatom notwendig sind, konnten aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Dimethylsulfoxid (18 °C) nicht durchgeführt werden. Die Lage des Metalls bezüglich der Porphyrinebene konnte durch die Art der Signalaufspaltungen nicht ermittelt werden.

Vergleicht man die Lage der Signale der Metallkomplexe untereinander, so stellt man fest, daß die Protonensignale der Komplexe, die ein Zentralmetall mit höherer Oxidationsstufe besitzen, bei deutlich tieferem Feld erscheinen. Be-

sonders stark werden die Pyrrolprotonen durch eine positive Ladung am Zentralmetall wie im Fall der Arsen- und Antimonkomplexe entschirmt und damit dem Magnetfeld stärker ausgesetzt. Bei den Phenylprotonen wirkt sich dieser Effekt nur schwach aus, wodurch die Signale im Spektrum nur wenig verschoben sind. Auch im Vergleich zu den freien Porphyrinen erkennt man eine deutliche Verschiebung der Signale zu tieferem Feld. Die Signale der Pyrrol-H-Atome erfahren je nach Art des Metalls eine Verschiebung von 0.2 (Aluminium) bis 0.6 (Antimon) ppm. Dieser Effekt ist für die Signale der Phenyl-H-Atome kaum ausgeprägt, was aufgrund der größeren Entfernung zwischen diesen H-Atomen und dem Metall verständlich ist.

4.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine nützliche Methode zur Identifizierung von organischen Substanzen. In der Porphyrinchemie eignen sich massenspektrometrische Untersuchungen vor allem zur Überprüfung der Molekülmasse von Porphyrinen und deren Metallkomplexen. Aufgrund der großen Stabilität der Porphyrinkomplexe gelingt es in den meisten Fällen, die Molmasse der synthetisierten Komplexe zu bestimmen. Weiterhin können neutrale Axial-Liganden, die am Zentralmetall koordiniert sind und thermisch vor der Ionisation abgespalten werden, eindeutig nachgewiesen werden. Auch Hinweise auf gewisse Struktur-elemente können durch auftretende Fragmentierungsmuster gewonnen werden. Bei Komplexen mit nicht isotopenreinen Elementen wie zum Beispiel Gallium, Zinn, Antimon oder Chlor erlaubt die Isotopenverteilung eine zusätzliche Kontrolle des Metalleinbaues und eine Identifikation der Axial-Liganden.

In der massenspektrometrischen Analytik sind mehrere Verfahren bekannt, die sich vor allem in der Art der Ionisation voneinander unterscheiden. Unter den verschiedenen Ionisationsmethoden finden im wesentlichen zwei ihre Anwendung, die Elektronenstoßionisation (EI) und die Feldionendesorption (FD). Bei der Elektronenstoßionisation wird die Probe zuerst verdampft und anschließend durch einen Elektronenstrom ionisiert. Porphyrinsysteme können jedoch auf diese Weise häufig nicht detektiert werden, da sie nur schwer verdampfbar sind oder die zu ihrer Verdampfung erforderlichen hohen Temperaturen in vielen

Fällen nicht überstehen und sich zersetzen, bevor sie in die Gasphase übergehen. Zur Analyse der Porphyrinsysteme wird daher im wesentlichen die FD-Methode verwendet. Hierbei wird die zur Ionisation der Substanz erforderliche Energie ohne vorheriges Verdampfen durch ein starkes, inhomogenes Magnetfeld erzeugt. Von der Probe, die auf einen erhitzten Wolframdraht aufgetragen wird, werden positiv geladene Ionen desorbiert. Diese können massenspektrometrisch in Form von Molekülion-Signalen analysiert werden.

Tabelle 4-10: Massenspektrometrische Daten der lipophilen Metallkomplexe **1a-k**, **2a**, und **3a,b**, in Klammern: (relative Intensitäten), [Zuordnung, Isotop^{a)}]

Nr.	Kurzformeln	m/z (ber.) ^{b)}	m/z (gef.)
1a	AlOH(tpp)·H ₂ O	674	674 (100) [M ⁺]
1b	Al(OAc)(tpp)	698	699 (100) [M ⁺]
1c	GaOH(tpp)	698	697 (100) [M ⁺]
1d	Ga(OAc)(tpp)	740	741 (100) [M ⁺]
1e	InCl(tpp)	762	761 (100) [M ⁺]
1f	Ge(OH) ₂ (tpp)	718	718 (60) [M ⁺], 702 (100) [M ⁺ -OH]
1g	Ge(OAc) ₂ (tpp)	802	802 (80) [M ⁺ ⁷² Ge], 804 (80) [M ⁺ ⁷⁴ Ge]
1h	SnCl ₂ (tpp)	800	800 (20) [M ⁺], 765 (60) [M ⁺ -Cl,], 729 (100) [M ⁺ -2Cl]
1i	Sn(OAc) ₂ (tpp)	848	849 (100) [M ⁺], 790 (30) [M ⁺ -Oac]
1j	[As(OH) ₂ (tpp)] ⁺	721	704 (15) [M ⁺ -OH], 688 (100) [M ⁺ -2OH]
1k	[SbCl ₂ (tpp)] ⁺	803	806 (30) [M ⁺ , ¹²³ Sb], 804 (30) [M ⁺ , ¹²¹ Sb], 771 (10) [M ⁺ -Cl, ¹²³ Sb], 769 (10) [M ⁺ -Cl, ¹²¹ Sb], 736 (100) [M ⁺ -2Cl, ¹²³ Sb], 734 (100) [M ⁺ -2Cl, ¹²¹ Sb]
2a	[As(OH) ₂ (ttp)] ⁺	777	775 (20) [M ⁺], 743 (60) [M ⁺ -2OH], 672 (100) [M ⁺ -As(OH) ₂]
3a	Al(OH)(oep)	594	594 (100) [M ⁺], 1135 (20) [M ⁺ μ-oxo-Dimer]
3b	Al(OAc)(oep)	618	619 (100) [M ⁺]

a) Nur für nicht isotopenreine Elemente; b) Berechnete Massenzahlen für das jeweilige Molekülion M⁺ mit den Isotopen ¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ³⁵Cl, ²⁷Al, ⁶⁹Ga, ¹¹⁵In, ⁷²Ge, ¹¹⁸Sn, ⁷⁵As, ¹²¹Sb

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten lipophilen Porphyrine und Metallporphyrinate wurden Massenspektren nach der Feldionendesorptionsmethode erzeugt. Über Einzelheiten der Ergebnisse informiert Tabelle 4-10.

Von den wasserlöslichen anionischen Metallkomplexen wurde versucht, Massenspektren nach der Methode der Elektrospray-Ionisation (ESI) aufzunehmen. Hierzu wurden von wässrigen Probelösungen, die mit etwas Methanol zur besseren Verdampfung versetzt wurden, sowohl im „Positive-Mode“ als auch im „Negative-Mode“ Massenspektren aufgenommen.^[104,105] Im „Positive-Mode“ werden aufgrund der Polarisierung der Elektroden im Massenspektrometer nur positiv geladene Molekül-Ionen detektiert, im „Negative-Mode“ nur negativ geladene Molekül-Ionen. Während im „Positive-Mode“ bei den untersuchten Komplexen interpretierbare Molekülpeaks erschienen, war eine sinnvolle Auswertung im „Negative-Mode“ nur bei den freien Porphyrinen **K₄[4]** und **Cs₄[4]** sowie dem Arsenkomplex **4f** möglich. In allen Massenspektren war, wie am Beispiel des Indiumkomplexes **4c** gezeigt, ein systematischer Austausch der Kalium- mit Natriumionen zu beobachten (Abb. 4-12). Einzige Ausnahme war das ESI-Spektrum des Cäsiumsalzes **Cs₄[4]**.

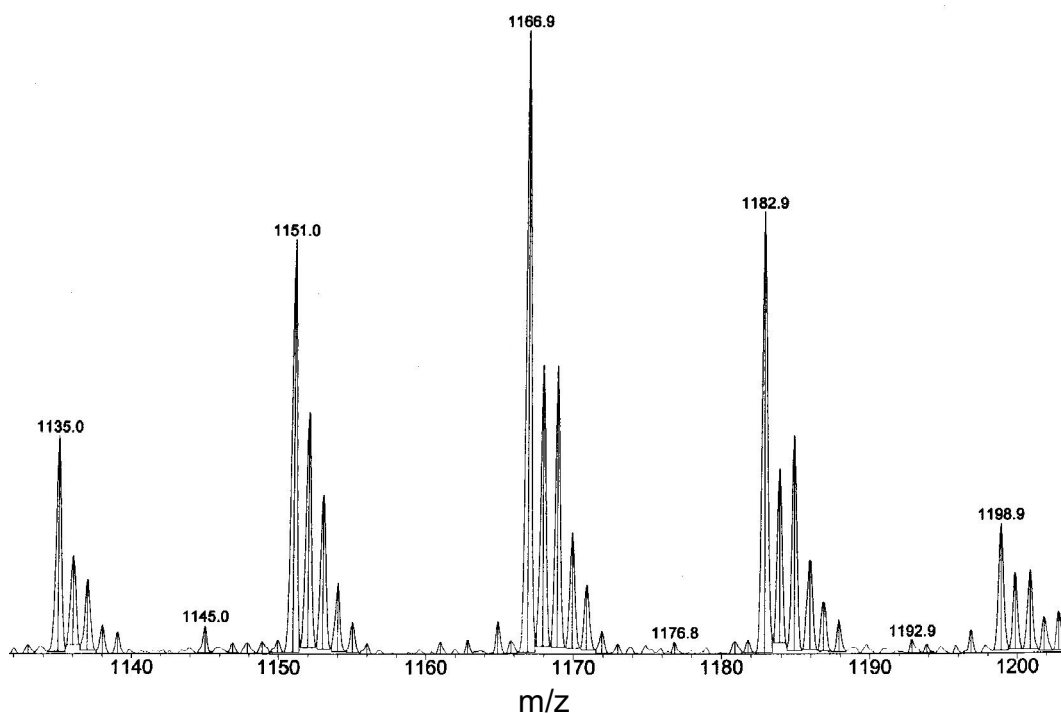


Abb. 4-12: ESI-Spektrum des Indiumporphyrinats **4c**, „Positive-Mode“

In diesem ESI-Spektrum sind eindeutig fünf Hauptsignale bei 1199, 1183, 1167, 1151 und 1135 Masseneinheiten zu beobachten. Unter Berücksichtigung der oben genannten Massenzahlen sind diese Signale den Molekülmassen des wasserfreien Indiumkomplexes $K_4[{}^{113}\text{In}(\text{tpps}_4)]^+$ (1199) sowie den Komplexen $[K_3\text{Na}\{{}^{113}\text{In}(\text{tpps}_4)\}]^+$ (1183), $[K_2\text{Na}_2\{{}^{113}\text{In}(\text{tpps}_4)\}]^+$ (1167), $[K\text{Na}_3\{{}^{113}\text{In}(\text{tpps}_4)\}]^+$ (1151) und $[\text{Na}_4\{{}^{113}\text{In}(\text{tpps}_4)\}]^+$ (1135) zuzuordnen, in denen systematisch Kaliumionen durch Natriumionen ersetzt sind. Dies ist anhand einer Differenz von exakt 16 Masseneinheiten zu erkennen. Eine Aussage, ob die Natriumionen in der Probe enthalten waren oder während des Analyseverfahrens aus der Kapillare oder der Ionenfalle hinzukamen, war an dieser Stelle nicht zu treffen. Nach Rücksprache mit Fachleuten der Massenspektrometrieabteilung ist präparatives Arbeiten in Glasgeräten ausreichend, um Natriumionen in Massenspektren, die nach der Elektrospray-Ionisation aufgenommen wurden, zu finden. Durch Elementaranalysen wurde eine Verunreinigung an Natriumionen der Substanzen von bis zu 43 % (bezogen auf die Gesamtzahl der Gegenionen) bewiesen. Es wurde deshalb nochmals eine Probe des freien Porphyrins **K₄[4]** in Form des Kaliumsalzes untersucht. Diese Probe stammte aus einem Reaktionsansatz, bei dessen Neutralisation ein handelsübliches Kaliumhydroxid verwendet wurde, dessen Natriumgehalt mit maximal 0.002 % angegeben war. Das ESI-Spektrum dieser Probe ist in Abb. 4-13 zusehen.

Deutlich ist zu erkennen, daß ein systematischer Kaliumaustausch durch Natriumionen nicht stattfindet und somit eine Verunreinigung der Probe durch Natriumionen ausgeschlossen werden kann. Das Hauptsignal liegt bei 1125 Masseneinheiten, was dem Molekülion $[K_5\{\text{H}_2(\text{tpps}_4)\}]^+$ zuzuordnen ist. Dieses Ergebnis bestätigte auch eine von dieser Probe angefertigte Elementaranalyse, deren prozentualer Natriumgehalt weniger als 0.2 % betrug bzw. nicht genauer bestimmbar war (Kapitel 4.6). Somit kann eine Verunreinigung der Proben an Natrium während des Analyseverfahrens ausgeschlossen werden. Es ist somit bewiesen, daß die Verunreinigung an Natrium in der Probe selbst vorlag. Diesen Befund stützt ebenfalls das ESI-Spektrum des Cäsiumsalzes **Cs₄[4]**. Auch hier war kein Austausch von Cäsium gegen Natrium zu erkennen, denn bei der Aufarbeitung des Sulfonierungsansatzes wurde hochreines, natriumarmes Cäsiumhydroxid verwendet.

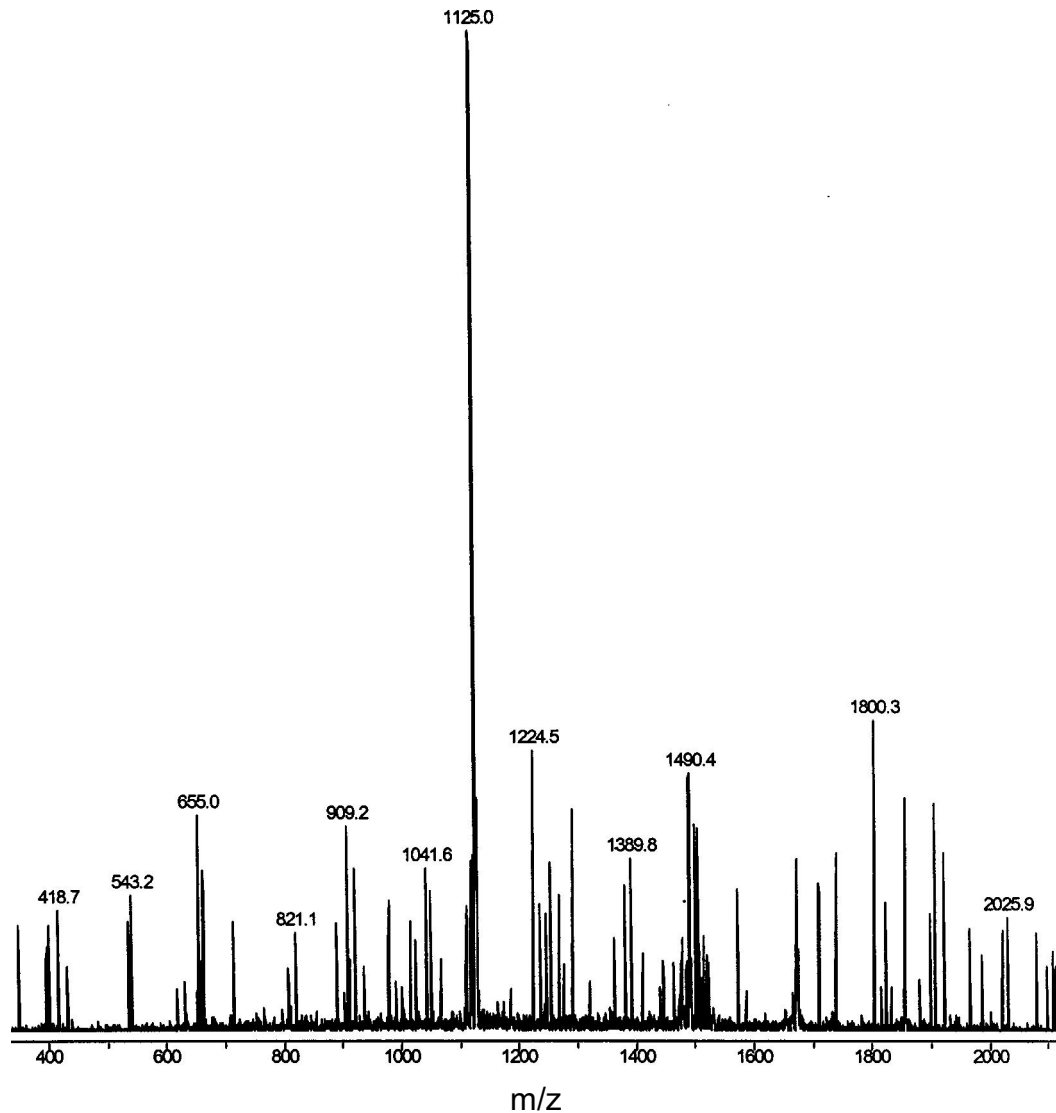


Abb. 4-13: ESI-Spektrum des Porphyrins 4, „Positive Mode“

Letztendlich konnte mit Hilfe der Elektrospray-Ionisations-Methode das Problem der verschiedenen Gegenionen geklärt werden. Es wurden Indizien gefunden, die die Molekülgestalt, die aufgrund spektroskopischer und elektrophoretischer Untersuchungen sowie aufgrund von Elementaranalysen vermutet worden war, bestärkten. Den Spektren ließen sich anhand der einzelnen Molekül-Signale wichtige Hinweise auf Anzahl sowie Art der Axial-Liganden und Gegenionen entnehmen. In Tabelle 4-11 und Tabelle 4-12 sind den in den Massenspektren gefundenen Molekülsignalen entsprechende positiv oder negativ geladene Molekülionen zugeordnet. Die Ionisierung der Porphyrinsysteme erfolgte hierbei auf unterschiedliche Weise durch Anlagerung oder Abspaltung eines Kaliumions oder durch Abspaltung eines Liganden. Die gefundenen Isotopenverhält-

nisse in den Spektren stimmen mit den berechneten gut überein. Die Isotopenverteilungen wurden mit dem Programm „Chemputer“, Version 1.02.00 1998 von I. Krebs der Universität Tübingen berechnet.

Tabelle 4-11: Massenspektrometrische Daten verschiedener Salzproben von $A_m[H_2(tpps_4)]$ (A = Na, K, Cs), **A₄[4]**

Nr.	m/z (gef.), Zuordnung Molekülion
K₄[4] Probe P1	1125 $[K_5\{H_2(tpps_4)\}]^+$, 1109 $[K_4Na\{H_2(tpps_4)\}]^+$; 1048 $[K_3\{H_2(tpps_4)\}]^-$, 504 $[K_4\{H_2(tpps_4)\}_2]^{4-}$
K₄[4] , P2	1125 $[K_5\{H_2(tpps_4)\}]^+$, 1048 $[K_3\{H_2(tpps_4)\}]^-$, 504 $[K_4\{H_2(tpps_4)\}_2]^{4-}$
Cs₄[4]	1595 $[Cs_5\{H_2(tpps_4)\}]^+$, 1485 $[Cs_4Na\{H_2(tpps_4)\}]^+$, 1383 $[Cs_4\{H_2(tpps_3)\}]^+$, 1273 $[Cs_3Na\{H_2(tpps_3)\}]^+$, 133 Cs^+ ; 1329 $[Cs_3\{H_2(tpps_4)\}]^-$, 1274 $[Cs_5Na\{H_2(tpps_4)\}_2]^{2-}$, 1219 $[Cs_4Na_2\{H_2(tpps_4)\}_2]^{2-}$, 1164 $[Cs_3Na_3\{H_2(tpps_4)\}_2]^{2-}$

Tabelle 4-12: Massenspektrometrische Daten verschiedener Salzproben der Metallporphyrinate $A_m[ML_n(tpps_4)]$ (A = Na, K, Cs; M: s. Spalte 2; L = OH, H₂O oder Cl; m = 3, 4, 5; n = 0, 1, 2), **4a-g**

Nr.	M	m/z (gef.), Zuordnung Molekülion
4a	Al	1167, $[K_5\{AlOH(tpps_4)\}]^+$, 1151 $[K_4Na\{AlOH(tpps_4)\}]^+$, 1135 $[K_3Na_2\{AlOH(tpps_4)\}]^+$, 1129 $[K_4\{Al(H_2O)(tpps_4)\}]^+$, 1113 $[K_3Na\{Al(H_2O)(tpps_4)\}]^+$, 1097 $[K_2Na_2\{Al(H_2O)(tpps_4)\}]^+$
4b	Ga	1155, $[K_4\{^{71}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1153 $[K_4\{^{69}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1139 $[K_3Na\{^{71}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1137 $[K_3Na\{^{69}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1123 $[K_2Na_2\{^{71}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1121 $[K_2Na_2\{^{69}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1107 $[KNa_3\{^{71}Ga(tpps_4)\}]^+$, 1105 $[KNa_3\{^{69}Ga(tpps_4)\}]^+$

Fortsetzung Tabelle 4-12: Massenspektrometrische Daten verschiedener Salzproben der Metallporphyrinate $A_m[ML_n(tpps_4)]$ (A = Na, K, Cs; M: s. Spalte 2; L = OH, H₂O oder Cl; m = 3, 4; n = 0, 1, 2), **4a-g**

Nr.	M	m/z (gef.), Zuordnung Molekülion
4c	In	1199 $[K_4\{^{113}In(tpps_4)\}]^+$, 1183 $[K_3Na\{^{113}In(tpps_4)\}]^+$, 1167 $[K_2Na_2\{^{113}In(tpps_4)\}]^+$, 1151 $[KNa_3\{^{113}In(tpps_4)\}]^+$, 1135, $[Na_4\{^{113}In(tpps_4)\}]^+$
4d	Ge	1189 $[K_4\{^{70}GeCl(tpps_4)\}]^+$, 1173 $[K_3Na\{^{70}GeCl(tpps_4)\}]^+$, 1159 $[K_2Na_2\{^{70}GeCl(tpps_4)\}]^+$
4e	Sn	1219 $[K_4\{^{118}SnOH(tpps_4)\}]^+$, 1203 $[K_3Na\{^{118}SnOH(tpps_4)\}]^+$, 1187 $[K_2Na_2\{^{118}SnOH(tpps_4)\}]^+$, 1171 $[KNa_3\{^{118}SnOH(tpps_4)\}]^+$
4f	As	1193 $[K_4\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1177 $[K_3Na\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1161 $[K_2Na_2\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1145 $[KNa_3\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1129 $[Na_4\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^+$; 1183 $[Na_2\{As(OH)_2(tpps_4)\}]^-$
4g	Sb	1239 $[K_4\{^{121}Sb(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1223 $[K_3Na\{^{121}Sb(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1207 $[K_2Na_2\{^{121}Sb(OH)_2(tpps_4)\}]^+$, 1191 $[KNa_3\{^{121}Sb(OH)_2(tpps_4)\}]^+$

4.6 Elementaranalytik

Nach der vollständigen Charakterisierung der synthetisierten Komplexe wurden von den wichtigsten Komplexen Elementaranalysen angefertigt. Neben der Substanzformel sollte vor allem der Wassergehalt in den Molekülen bestimmt werden und somit eine Aussage über die Reinheit der Substanz getroffen werden. Eine genaue Bestimmung der Elemente ist bei zahlreichen Porphyrinen und deren Metallkomplexen erschwert. Die große thermische Stabilität oder der salzartige Charakter mancher Porphyrine kann die vollständige Verbrennung der Verbindungen erschweren und so zu Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten für die Summenformel führen. Auch die Anlagerung

von Kristallwasser an hydrophile Gruppen der Porphyrine oder von Wasser direkt an das Zentralmetall kann zu leichten Abweichungen der Ergebnisse führen. Des Weiteren können bestimmte Metalle oder Halogene Einfluß auf die Analysen der Porphyrine nehmen und die Ergebnisse verfälschen.

Die C-, H- und N-Analysen der lipophilen Metallporphyrinate wurden weitgehend am Mikroanalytischen Laboratorium für Organische Chemie der TU Darmstadt angefertigt. Die Analysen, bei denen neben C, H und N zusätzlich weitere Elemente bestimmt werden sollten, wurden von der Firma „Analytische Laboratorien Malissa & Reuter“ durchgeführt.

Die gefundenen C-, H- und N-Werte der untersuchten lipophilen Komplexe stimmen mit den berechneten überein. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den bestimmten Werten sind in den meisten Fällen kleiner als eins. Die Ergebnisse der Elementaranalysen der untersuchten lipophilen Porphyrine sind in Tabelle 4-13 aufgeführt.

Die Elementbestimmung der wasserlöslichen Porphyrine erwies sich als deutlich schwieriger, da diese Porphyrine sehr hygroskopisch sind und nach dem Trocknen ab einer Temperatur unterhalb von 70 °C eine unbestimmte Menge an Wasser wieder aufnehmen können. Es wurden neben den prozentualen C-, H- und N- auch die S- und K-Werte bestimmt. Da es bei diesen Analysen zu Abweichungen im Vergleich zu den berechneten Kaliumwerten kam, wurde von einigen Proben auch der Natriumgehalt untersucht. Es ist darauf hinzuweisen, daß ein Großteil der synthetisierten Substanzen eine Verunreinigung an Natrium aufweist. Es wird vermutet, daß bei der Synthese des Kaliumsalzes aus der Tetrasulfonsäure des Porphyrins ein Kaliumhydroxid verwendet wurde, das eine zu große Verunreinigung an Natriumionen enthielt. Da aus diesem Kaliumsalz des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins die Metallporphyrinate synthetisiert wurden, enthalten auch diese eine Verunreinigung an Natrium, die auch durch Ionentausch während der Aufarbeitung nicht vollständig verschwand.

Der prozentuale Gehalt an Natrium, soweit er bestimmt wurde, ist in Tabelle 4-14 angegeben. Er variiert je nach Substanz zwischen 0.5 und 1.5 statistischen Natriumatomen pro Porphyrinmolekül. Durch Einsatz von Cäsiumhydroxid anstelle von Kaliumhydroxid gelang es, natriumfreies Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin herzustellen. Durch Einsatz eines Kaliumhydroxides

mit einem Natriumgehalt von max. 0.002 % konnte der Natriumgehalt der untersuchten Probe (2) auf unter 0.2 % gesenkt werden. Trotz dieser Verunreinigungen wurden bei den Analysen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, die in Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15 aufgeführt sind. Auf eine Angabe der Molekülmasse wurde wegen gebrochener Stoffmengen-Koeffizienten in der Summenformel verzichtet.

Tabelle 4-13: Elementaranalysen der dargestellten lipophilen Metallporphyrinate

Verbindung, Nr. Summenformel	M [g/mol]		C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]
AlOH(tpp), 1a C ₄₄ H ₂₉ N ₄ AlO · 5H ₂ O	746.8	ber.: gef.:	70.77 70.49	5.26 5.06	7.50 7.31
GaOH(tpp), 1c C ₄₄ H ₂₉ N ₄ GaO · 2H ₂ O	735.49	ber.: gef.:	71.85 71.85	4.52 4.41	7.62 7.24
InCl(tpp), 1e C ₄₄ H ₂₈ N ₄ ClIn · 1H ₂ O	781.02	ber.: gef.:	67.67 67.71	3.87 3.70	7.17 7.08
Ge(OH) ₂ (tpp), 1f C ₄₄ H ₃₀ N ₄ GeO ₂ · 2H ₂ O	755.37	ber.: gef.:	69.96 69.97	4.54 4.43	7.42 7.28
SnCl ₂ (tpp), 1h C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Cl ₂ Sn	802.33	ber.: gef.:	68.87 68.38	3.52 4.15	6.98 7.10
[As(OH) ₂ (tpp)]OH, 1j C ₄₄ H ₃₁ N ₄ AsO ₃ · H ₂ O	756.70	ber.: gef.:	69.75 69.86	4.52 4.25	7.39 7.02
[SbCl ₂ (tpp)]Cl, 1k C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Cl ₃ Sb · 4H ₂ O	912.90	ber.: gef.:	57.89 57.92	3.97 3.70	6.14 6.50
[As(OH) ₂ (ttp)]OH, 2a C ₄₈ H ₃₉ N ₄ AsO ₃ · 2H ₂ O	812.79	ber.: gef.:	69.39 69.86	5.22 4.25	6.74 7.02

Tabelle 4-14: Elementaranalysen der synthetisierten Salze von $A_4[H_2(tpps_4)]$ (A = Na, K, Cs), **A₄[4]**

Verbindung		C [%]	H [%]	N [%]	K [%]	Na [%]	S [%]
$K_{2.5}Na_{1.5}[H_2(tpps_4)]$ (P1)	b.:	46.55	3.02	4.94	8.61	3.04	11.30
$C_{44}H_{26}N_4K_{2.5}Na_{1.5}O_{12}S_4 \cdot 4H_2O$	g.:	46.93	3.12	4.95	7.73	2.98	11.05
$K_4[H_2(tpps_4)]$ (Probe 2)	b.:	45.66	3.40	4.84	10.14		11.08
$C_{44}H_{27}N_4K_4O_{12}S_4 \cdot 6H_2O$	g.:	45.96	3.60	4.93	10.85	< 0.2	11.52
$Cs_4[H_2(tpps_4)]$	b.:	36.13	1.79	3.83	Cs:	36.35	8.77
$C_{44}H_{26}N_4Cs_4O_{12}S_4$	g.:	36.32	1.89	3.89	Cs:	36.10	8.66

 Tabelle 4-15: Elementaranalysen der synthetisierten Salze der wasserlöslichen Metallporphyrinate $A_m[ML_n(tpps_4)]$ (A = Na, K; L = OH, H_2O oder Cl; $\sum m = 3$ oder 4; n = 1 oder 2), **4a-g**

Verbindung		C [%]	H [%]	N [%]	K [%]	Na [%]	S [%]
$K_{2.5}Na_{0.5}[Al(H_2O)(tpps_4)]$	b.:	44.36	3.22	4.70	8.21	0.96	10.77
$C_{44}H_{28}N_4AlK_{2.5}Na_{0.5}O_{14}S_4 \cdot 6H_2O$	g.:	44.43	2.83	4.70	7.54	0.69	9.78
$K_{2.25}Na_{0.75}[Ga(H_2O)(tpps_4)]$	b.:	46.00	2.54	4.88	7.66	1.50	11.16
$C_{44}H_{28}N_4GaK_{2.25}Na_{0.75}O_{14}S_4 \cdot 3H_2O$	g.:	45.94	2.58	4.85	7.61	---	9.84
$K_2Na[In(H_2O)(tpps_4)]$	b.:	44.75	2.39	4.74	6.62	1.95	10.86
$C_{44}H_{28}N_4InK_2NaO_{14}S_4 \cdot H_2O$	g.:	44.93	2.15	4.88	6.85	---	10.11

Fortsetzung Tabelle 4-15: Elementaranalysen der synthetisierten Salze der wasserlöslichen Metallporphyrinate $A_m(ML_n[\text{tpps}_4])$ ($A = \text{Na}, \text{K}; L = \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cl}; \sum m = 3$ oder $4; n = 1$ oder 2), **4a-g**

Verbindung		C [%]	H [%]	N [%]	K [%]	Na [%]	S [%]
$\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]$	ber.:	43.90	2.51	4.65	8.12	2.86	10.65
$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}\text{O}_{14}\text{S}_4^-$ $\text{Ge} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	gef.:	44.15	2.38	4.40	---	---	---
$\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]$	ber.:	40.53	2.78	4.30	7.50	2.64	9.84
$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}\text{O}_{14}\text{S}_4^-$ $\text{Sn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	gef.:	40.72	2.68	4.20	7.36	2.56	9.69
$\text{K}_{1.7}\text{Na}_{1.3}[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]$	ber.:	44.49	2.72	4.72	5.49	2.58	10.80
$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{AsK}_{1.7}\text{Na}_{1.3}\text{O}_{14}\text{S}_4^-$ $\text{S}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	gef.:	44.72	2.97	4.76	5.26	2.19	10.60
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]$	ber.:	43.25	2.47	4.59	6.40	1.88	10.50
$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{K}_2\text{NaO}_{14}\text{S}_4\text{Sb}$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gef.:	43.31	2.55	4.83	5.97	---	10.49

4.7 Cyclische Voltammetrie

4.7.1 Grundlagen der Meßmethode

Die cyclische Voltammetrie, oft auch Cyclovoltammetrie oder potentiostatische Dreieckspannungsmethode genannt, ist eine wichtige elektrochemische Meßmethode zur Charakterisierung von redoxaktiven Molekülen. Neben den in den vorigen Kapiteln beschriebenen spektroskopischen und analytischen Untersuchungsmethoden dient die cyclische Voltammetrie dazu, Aussagen über die Oxidierbarkeit bzw. Reduzierbarkeit eines Stoffes sowie über die Beständigkeit der oxidierten bzw. reduzierten Spezies zu erhalten. Mit relativ geringem experimentellen Aufwand können thermodynamische Parameter, z. B. Redoxpoten-

tiale, oder kinetische Größen der Elektrodenreaktionen, z. B. Diffusionskoeffizienten, oder Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers bestimmt werden.^[106,107,108] Aus der Porphyrinchemie mit ihren vielen redoxaktiven Metallporphyrinaten ist die cyclische Voltammetrie nicht mehr wegzudenken. Im Rahmen dieser Arbeit diente sie dazu, die thermodynamischen Redoxpotentiale der verschiedenen lipophilen und hydrophilen Metallkomplexe zu bestimmen.

Die cyclische Voltammetrie wird mit einer stationären Dreielektrodenanordnung in einem ruhenden Elektrolyten durchgeführt. An der Arbeitselektrode, einer Platinknopf- bzw. Glaskohlenstoffelektrode, wird ein sich zeitlich änderndes Potential angelegt, das von einem Startpotential E_a ausgehend über ein oberes Umkehrpotential E_u zu einem zweiten unteren Umkehrpotential E_u zurückgeführt wird, bis es das Startpotential wieder erreicht hat (Abb. 4-14).

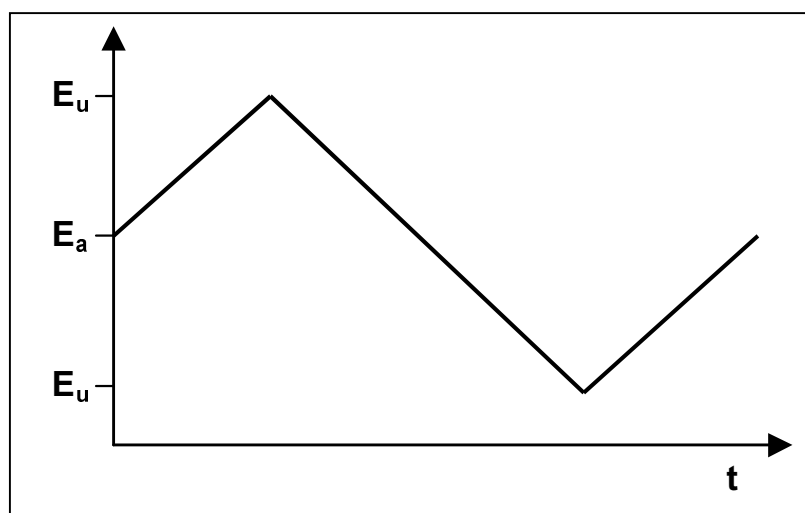


Abb. 4-14: Spannungs/Zeitverlauf einer CV-Messung

Auf diese Weise erhält man eine geschlossene Strom-Spannungskurve, die auch in mehreren Cyclen durchfahren werden kann. Die wichtigsten Variablen sind die Lage der Start- und Umkehrpotentiale sowie die Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Diese wird im allgemeinen zwischen 20 und 1000 mV/s variiert. Sie liefert Erkenntnisse über die Lebensdauer von Redoxspezies bzw. über die Kinetik der Ladungsübertragung. Eine systematische Änderung der anderen Parameter ermöglicht ein Erfassen von Zwischenstufen und Folgeprodukten.

Der Grundelektrolyt besteht aus einem Leitsalz in einer Konzentration von 0.1 mol/l und einem Lösungsmittel, die beide eine möglichst hohe Zersetzungsspannung haben sollten, um die durchzuführenden Messungen nicht zu verfälschen. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde für lipophile Komplexe durch die Kombination von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und Dichlormethan als Lösungsmittel ein Meßfenster von -1.8 bis 1.8 V erreicht, was sich als ausreichend erwies. Für die hydrophilen Komplexe wurde durch Kombination von Natriumperchlorat und tridestilliertem Wasser ein Meßbereich -1.2 bis 1.4 V erreicht, was für die Bestimmung aller Redoxpotentiale nicht ausreichte.

Wird nun zu dem Grundelektrolyten eine elektroaktive Spezies in einer Konzentration von 10^{-4} mol/l gegeben, so entsteht eine charakteristische Stromspannungskurve, die als cyclisches Voltammogramm bezeichnet wird. Dieses Voltammogramm kann sich je nach Art des untersuchten Systems aus einer oder mehreren Redoxwellen zusammensetzen. Aus den einzelnen Redoxwellen (Abb. 4-15) kann man unmittelbar die einzelnen Meßgrößen bestimmen.

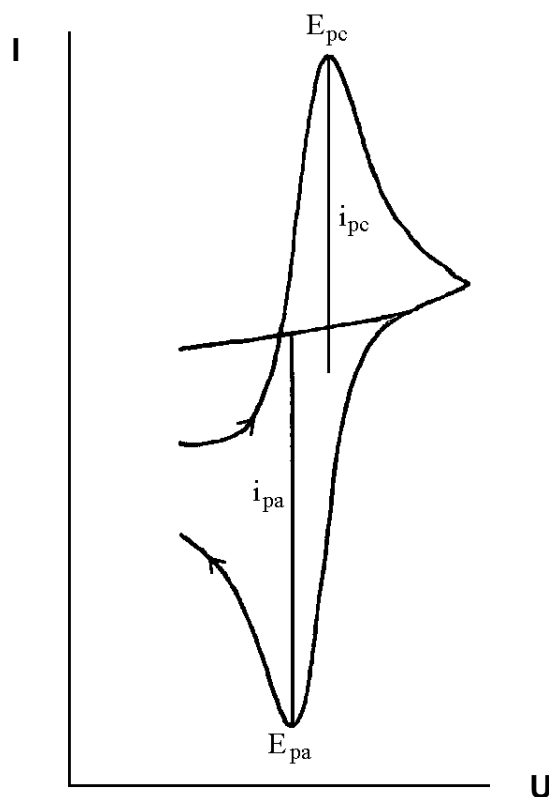


Abb. 4-15: Strom-Spannungs-Kurve oder Redoxwelle eines cyclischen Voltammogramms (reversibler Fall)

In der Redoxwelle der Abb. 4-15 erkennt man für den Hin- und Rückweg je ein kationisches und ein anionisches Strommaximum (i_{pc} , i_{pa}). Die zugehörigen Peakpotentiale (E_{pc} , E_{pa}) sind um einen charakteristischen Betrag, die Peakpotentialdifferenz ΔE , gegeneinander verschoben. Die Größe des gemessenen Stroms, der durch die Arbeitselektrode fließt, wird durch den Ladungstransport an die Elektrode und durch die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt. Für den Stofftransport in der Lösung müssen nur Diffusion und Migration, d.h. Wanderung von Ionen im elektrischen Feld, berücksichtigt werden. Stofftransport durch Konvektion kann vernachlässigt werden, da in ruhender Lösung gearbeitet wird. Achtet man auf die Einhaltung einer um etwa drei Zehnerpotenzen höheren Konzentration des Leitsalzes gegenüber der zu untersuchenden Substanz, wird der Anteil der Migration zum Stromfluß verschwindend klein. Somit kann der Stofftransport hinreichend genau durch die Diffusion mit Hilfe der beiden Fick'schen Gesetze beschrieben werden. Die Größe des zeitabhängigen Stroms, der durch den heterogenen Ladungstransport an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt wird, ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 4-6):

$$j(t) = c_1(t) \cdot k_s \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{RT \cdot (E - E_0)}\right] - c_2(t) \cdot k_s \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{RT \cdot (E - E_0)}\right] \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Der heterogene Ladungsfluß $j(t)$ ist demnach von den Konzentrationen der beteiligten Redoxpartner $c_1(t)$ und $c_2(t)$ an der Elektrodenoberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt t , dem aktuellen Elektrodenpotential E und der Geschwindigkeitskonstanten k_s des heterogenen Ladungstransfers abhängig. Das Standardpotential E_0 charakterisiert einen Zustand, bei dem unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen die Oberflächenkonzentration der oxidierten und reduzierten Form gleich groß ist. α ist der Durchtrittsfaktor.

Je nach Größe der Geschwindigkeitskonstanten werden drei Fälle des heterogenen Ladungsdurchtritts unterschieden:^[106,107,108]

Reversibler Fall: $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$

Die Geschwindigkeit des Ladungstransfers ist so groß, daß sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Strom, der durch die

Phasengrenze fließt, wird nur noch durch den Stofftransport als langsamsten Schritt kontrolliert. Die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich dadurch zur Nernst'schen Gleichung (Gl. 4-7), da die Oberflächenkonzentrationen nur noch vom Elektrodenpotential abhängen. An den Phasengrenzflächen herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht, weshalb der Vorgang als reversibel bezeichnet wird.

$$E = E_0 + \frac{n \cdot F}{RT} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Irreversibler Fall: $k_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Nur noch der Durchtritt in eine Richtung hat eine meßbare Geschwindigkeit. Der Strom wird weitgehend durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert.

Quasireversibler Fall: $10^{-1} > k_s > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$

Sowohl Ladungstransfer als auch Stofftransport bestimmen den Strom.

Aus der Gestalt des cyclischen Voltammogramms kann man häufig direkt erkennen, welcher der drei Fälle nun vorliegt. Hierzu müssen die Peakströme i_{pc} und i_{pa} sowie die Peakpotentialdifferenz ΔE_p ermittelt werden.

Ein reversibler Fall liegt vor, wenn die beiden Peakströme gleich groß sind, die Peakstromfunktion $F(i_p)$ (Gl. 4-8) konstant ist und die Peakpotentialdifferenz ΔE_p unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 56.5 mV n^{-1} beträgt, wobei n die Anzahl der Elektronen ist, die bei der betrachteten Reaktion übertragen werden.

$$F(i_p) = i_p \cdot v^{-0.5} \cdot c^{-1} \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Wenn diese drei Kriterien erfüllt sind, entspricht der Mittelwert der beiden Peakpotentiale dem thermodynamischen Redoxpotential E_0 des untersuchten Redoxpaars.

Ein quasireversibler Fall liegt vor, wenn die Peakpotentialdifferenz ΔE_p eine Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit zeigt.

Ein irreversibler Fall liegt vor, wenn im cyclischen Voltammogramm nur ein Strommaximum auftritt und der zugehörige „Rückpeak“ fehlt oder wesentlich

schwächer als der „Hinpeak“ ausgeprägt ist, oder umgekehrt. Eine derartige Kurve kann aber auch erhalten werden, wenn dem Elektronenübergang eine chemische Reaktion folgt und das nach der Elektronenübertragung gebildete Produkt nicht mehr vollständig zum Edukt umgewandelt werden kann.

4.7.2 Redoxprozesse an Metallkomplexen

Elektrochemische Untersuchungen wasserunlöslicher Porphyrinkomplexe mit Hauptgruppenmetallen sind seit ca. 30 Jahren in der Literatur bekannt. Die ersten Berichte über Elektrochemie von Metallporphyrinaten der 13., 14. und 15. Gruppe stammen von Fuhrhop, Kadish und Davis.^[109] Sie veröffentlichten Redoxpotentiale von Komplexen des Octaethylporphyrins mit Al, Ga, In, Tl, Ge und Sn. Einige Zeit später waren es ebenfalls Kadish et al., die über erste Ergebnisse von Redoxeigenschaften von Komplexen des Tetraphenylporphyrins der 13. Gruppe berichtete.^[52,53] Es folgten viele Berichte über Metallporphyrinate mit σ -gebundenen Alkyl- oder Arylresten, auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden soll. Redoxeigenschaften von Metalltetraphenylporphyrinen der 14. und 15. Gruppe sind ebenfalls bekannt.^[70,110,111,112] In allen Komplexen liegt das Metall normalerweise in der stabileren, höheren Oxidationsstufe vor. Nur bei Komplexen des Sn, Pb und Sb sind Literaturhinweise auf Sn(II)-,^[113,114] Pb(II)^[95] bzw. Sb(III)-Komplexe^[70] zu finden. Eine umfangreiche Dokumentation über Elektrochemie von Metallporphyrinaten in nicht wässrigen Lösungen erschien 1986 in einem Übersichtsartikel von Kadish.^[115] Neueste Ergebnisse sind in einer Datenbank von K. Kadish in „The Porphyrin Handbook“ zusammengefaßt.^[116]

Bei Metallporphyrinaten sind prinzipiell Redoxreaktionen am Zentralmetall, an den Axial-Liganden oder am Porphyrinsystem beobachtbar.^[117] Da Metallporphyrinate bei Redoxreaktionen am delokalisierten π -Elektronensystem nur relativ geringen Strukturänderungen unterliegen, sind rasche Elektronenübertragungen am Porphyrinliganden möglich, die nur geringe Aktivierungsenergien erfordern. Häufig kann der Makrozyklus in reversiblen Elektronentransferschritten oxidiert oder reduziert werden.^[117] Durch unterschiedliche Ringsubstituenten können die Redoxpotentiale des Porphyrinrings variiert werden.^[115,118,119]

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe zeigen alle am Porphyrinliganden Redoxaktivität. Bei den Arsenkomplexen **1i**, **1j**, **2a** und den Antimonkomplexen **1k** und **4g** sind zusätzlich am Zentralmetall Elektronenübergänge im Cyclovoltammogramm beobachtbar.

Die Cyclovoltammogramme der Tetraphenylporphyrinkomplexe **1a,c,e,f**, die in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz vermessen wurden, zeigen vier Oxidationswellen, die den jeweiligen Ringoxidationen des Porphyrinsystems zum Radikalkation und Dikation bzw. den Ringreduktionen zum Radikalanion bzw. Dianion entsprechen (Gl. 4-9, Abb. 4-16). Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p beträgt 60–90 mV und die Peakstromfunktion $F(i_p)$ ist konstant, so daß die Oxidationswellen als reversibel einzustufen sind. Aus den einzelnen Potentialen E_p^{ox} und E_p^{red} der Wellen läßt sich das jeweilige Redoxpotential E als Mittelwert bestimmen.

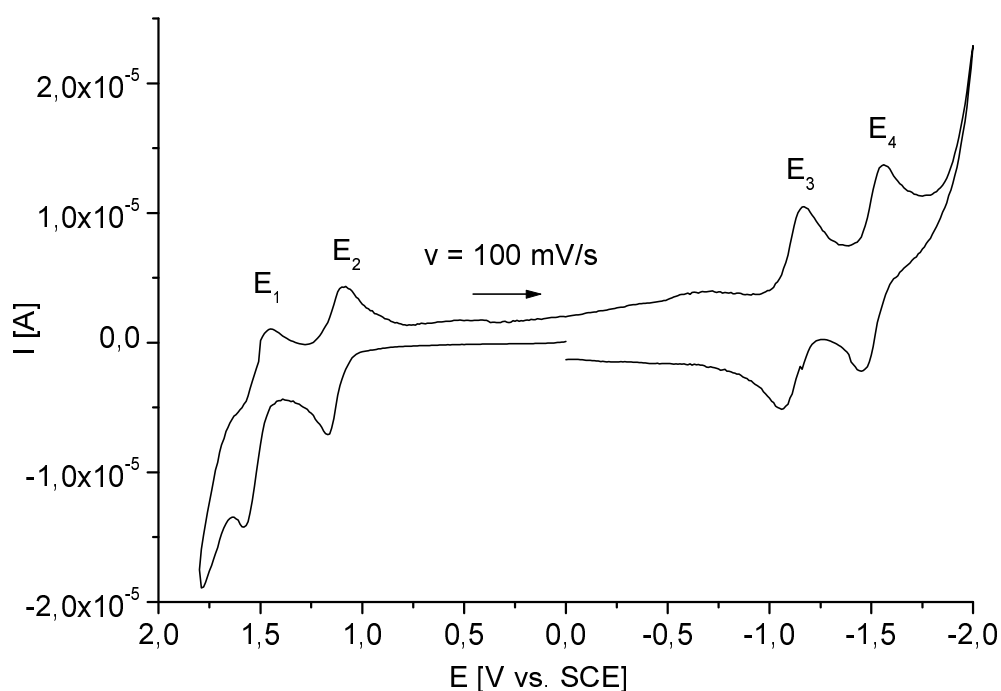


Abb. 4-16: Cyclisches Voltammogramm von $\text{InCl}(\text{tpp})$ (**1e**) in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6

Im Voltammogramm des Zinnkomplexes **1h** sind nur drei Oxidationswellen zu sehen, die ebenfalls reversibel sind (Abb. 4-17). Die Oxidation des Radikalkations zum Dikation liegt bei hohem Potential außerhalb des Meßfensters.

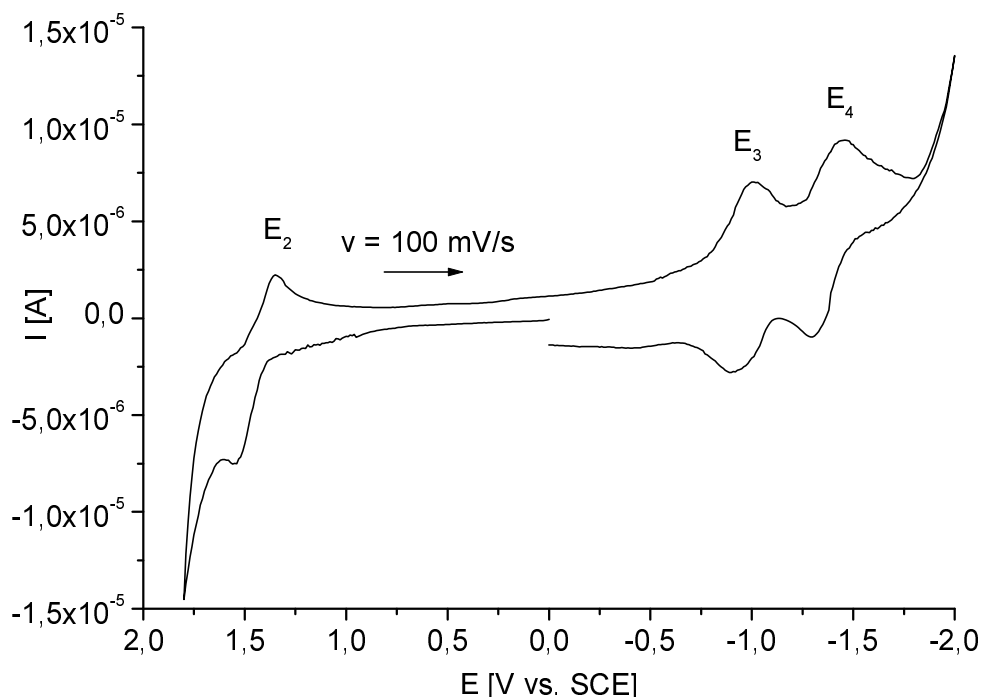
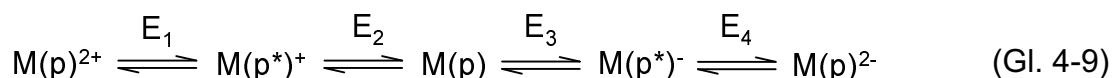


Abb. 4-17: Cyclisches Voltammogramm von $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1h**) in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6

Die in Tabelle 4-16 aufgeführten Redoxpotentiale stimmen mit den Ergebnissen aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen an vergleichbaren Metallkomplexen des Tetraphenylporphyrins^[53,112,115] überein und sind den in (Gl. 4-9) angegebenen Redoxprozessen zuzuordnen. Die ermittelten Redoxpotentiale beziehen sich immer auf eine gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode.



Die Werte zeigen den von Furhop als charakteristisch für Monoporphyrinate angegebenen Abstand von 2.25 ± 0.15 V zwischen erster Oxidation und erster Reduktion.^[109] Dies bedeutet, daß es zur Ausbildung eines Radikalkations und -Anions kommt. Die Potentialdifferenzen zwischen erster und zweiter Reduktion liegen im Bereich von 0.42 ± 0.05 V und bestätigen, daß beide Elektronenadditionen am π -Elektronensystem des Porphyrins stattfinden. Bei Vergleichen der Potentialdifferenz zwischen jeweiliger erster und zweiter Ringoxidation ergeben sich leichte Abweichungen von dem ebenfalls von Furhop ermittelten Wert von

$0.29 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$. Dies würde bedeuten, daß die Oxidationen nicht unbedingt am Porphyrinring verlaufen und eventuell am Zentralmetall oder am Ligand stattfinden. Gegen diese Theorie spricht allerdings, daß sich die verwendeten Zentralmetalle in dem untersuchten Potentialbereich redoxinaktiv verhalten. Die von Furhop erstellten Regeln wurden durch Untersuchungen an Metallkomplexen des Octaethylporphyrins belegt und lassen sich sicher nicht mit gleichen Zahlenwerten auf Tetraphenylporphyrin-Systeme übertragen. Ausführliche Untersuchungen von Kadish et al. zeigen, daß für die Redoxpotentiale von Tetraphenylporphyrinaten unter Berücksichtigung von Substituenteneinflüssen am π -Elektronensystem des Porphyrins die von Fuhrhop für Octaethylporphyrine aufgestellten Regeln gelten.^[115]

Tabelle 4-16: Vergleich der Redoxpotentiale wasserunlöslicher Metallporphyrinate der 13. und 14. Gruppe in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, Leitelektrolyt: NBu_4PF_6 , Platinelektroden, Potential E [V] vs. SCE

Nr.	M(p)	E_1	E_2	E_3	E_4	Ref.
1a	AlOH(tpp)	1.45	0.98	-1.28	-1.65	---
1c	GaOH(tpp)	1.38	1.13	-1.21	-1.59	---
	GaCl(tpp)	1.42	1.19	-1.16	-1.56	[53]
1e	InCl(tpp)	1.52	1.15	-1.11	-1.51	---
	InCl(tpp)	1.45	1.16	-1.09	-1.48	[53]
1f	Ge(OH) ₂ (tpp)	1.58	1.18	-1.16	-1.58	---
	Ge(OH) ₂ (tpp) ^{a)}	1.46	1.15	-1.09	-1.56	[112]
	Ge(tpp)(C ₆ H ₅) ₂ ^{a)}	1.45	0.98	-1.10	-1.65	[112]
1h	Sn(tpp)Cl ₂	---	1.47	-1.02	-1.41	
	Sn(tpp)(OAc) ₂ ^{b)}	---	---	-0.81	-1.26	[115]

a) PhCN, b) DMSO

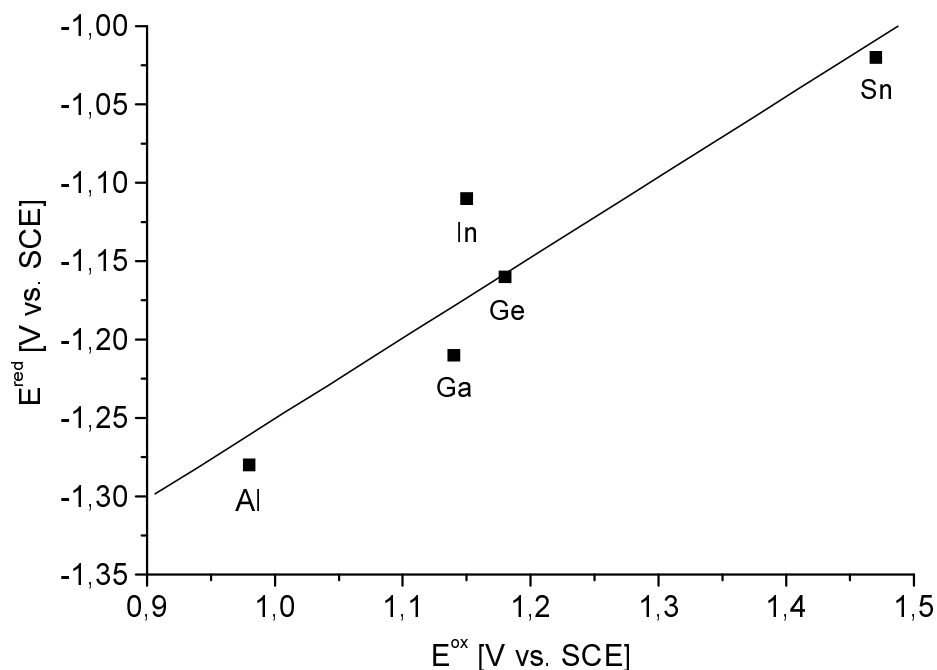


Abb. 4-18: Auftragung der Potentiale der ersten Ringoxidation und Reduktion der untersuchten Tetraarylporphyrinate

Ein Vergleich der Redoxpotentiale der Metallkomplexe zeigt deutlich den Einfluß des Zentralmetalls. Die Ringoxidationen oder -reduktionen sind abhängig von der Aktivierung oder Desaktivierung des π -Elektronensystems durch die elektrostatische Wirkung des zentralen Metallions. Eine Auftragung der Potentiale der ersten Ringoxidation gegen die der ersten Ringreduktion zeigt deutlich einen inversen Trend, der durch die unterschiedlichen Kräfte des Metallions auf das Porphyrin zu erklären ist (Abb. 4-18). Leichte Abweichungen von dem linearen Verlauf könnten auf unterschiedliche Axial-Liganden zurückzuführen sein. Deutlich ist zu erkennen, daß das Aluminiumporphyrin **1a** am leichtesten zu oxidieren, aber am schwersten zu reduzieren ist. Ein umgekehrter Trend ist bei dem Zinnporphyrin **1h** zu erkennen, das zwar sehr leicht zu reduzieren aber sehr schwer zu oxidieren ist.

Für zweiwertige Metalle kann die Abhängigkeit der Redoxpotentiale in einem solchen elektrischen Feld mit der Elektronegativität des Zentralmetalls korreliert werden.^[109] Je größer die Elektronegativität des Zentralmetalls, um so leichter kann das Metallporphyrinat reduziert und um so schwieriger kann es oxidiert werden. Bei Zentralmetallen der Oxidationsstufe III, IV und V ist der Einfluß der zusätzlichen, positiven Ladungen auf das Porphyrinsystem weit größer als es

die nur geringfügig höheren Elektronegativitätswerte der Metalle erwarten lassen würden. Auch die Größe des Metallions und die damit verbundenen Bindungsarten und -stärken spielen eine wichtige Rolle in dieser Betrachtung. Es wurde deshalb für die Beeinflussung der Redoxpotentiale durch die Zentralmetalle ein Beeinflussungs- oder Reaktivitätsparameter h eingeführt, der für Metalle mit höherer Oxidationsstufe extrapoliert einen hypothetischen Wert ergibt.^[109] Eine Auftragung von h gegen die Redoxpotentiale zeigt einen linearen Zusammenhang, mit dem die untersuchten Metalle übereinstimmen. Die Werte für h variieren von 1.0 für Calcium bis 5.2 für Antimon, was bedeutet, daß Antimon(V)-Porphyrine am schwersten zu oxidieren sind.

Die Komplexe $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]^+$ (**1j**), $[\text{SbCl}_2(\text{tpp})]^+$ (**1k**) und $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]^+$ (**2a**) zeigen zusätzlich Oxidations- und Reduktionspotentiale, die auf Elektronenübergänge am Zentralmetall schließen lassen (Abb. 4-19 und Abb. 4-20, Tabelle 4-17).

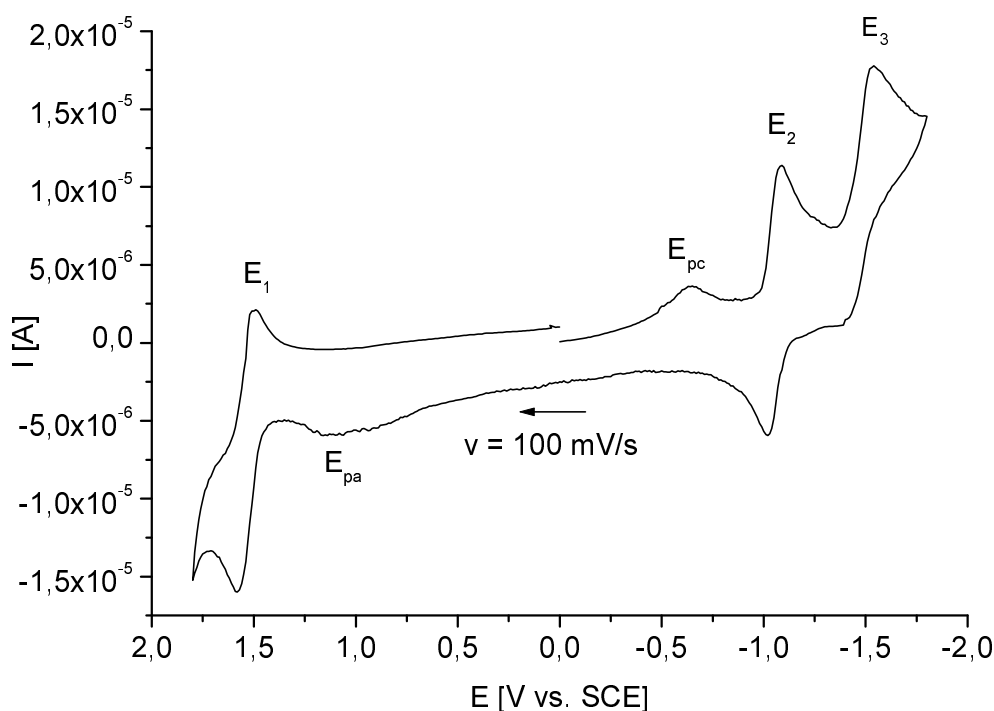


Abb. 4-19: Cyclisches Voltammogramm von $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]^+$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$. Bei Porphyrinkomplexen mit redoxaktivem Zentralmetall treten nach einer Elektronenübertragung häufig verschiedene redoxisomere Formen auf,^[120,121] die sich durch intramolekulare Elektronentransfer-Prozesse ineinander umwandeln

können.^[122,123] Deswegen spielen redoxaktive Metalle auch eine wichtige Rolle bei der Katalyse von Mehrelektronentransfer-Prozessen durch Hydrid-^[124] oder Sauerstoffübertragungsreaktionen.^[125]

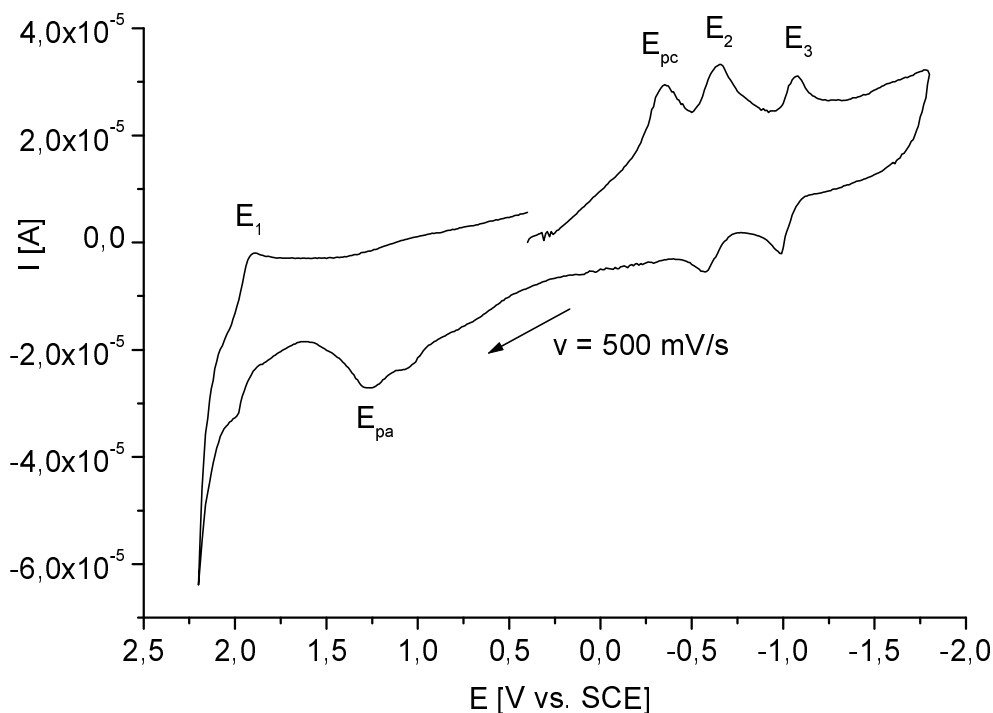


Abb. 4-20: Cyclisches Voltammogramm von $[\text{SbCl}_2(\text{tp})]^+$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$

Tabelle 4-17: Vergleich der Redoxpotentiale wasserunlöslicher Metallporphyrinate der 15. Gruppe in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, Leitelektrolyt: NBu_4PF_6 , Platinelektroden, Potential $E / \text{V vs. SCE}$

Nr.	M(p)	E_1	E_{pa}	E_{pc}	E_2	E_3
1j	$[\text{As}(\text{tp})(\text{OH})_2]^+$	1.54	1.11	-0.65	-1.06	-1.49
2a	$[\text{As}(\text{ttp})(\text{OH})_2]^+$	1.46	1.12	-0.68	-1.10	-1.51
1k	$[\text{Sb}(\text{tp})\text{Cl}_2]^+$	1.98	1.23	-0.24	-0.62	-1.03

Die Cyclovoltammogramme von **1j**, **1k** und **2a** zeigen drei reversible Redoxwellen und je ein anionisches und kationisches Peakpotential E_{pa} bzw. E_{pc} , die irreversible Prozesse beschreiben. Für die kathodische Ringreduktion der Tetraphenylporphyrin-Komplexe wurden die Redoxpotentiale von durchschnittlich -1.08 und -1.5 V für die Arsenkomplexe und -0.62 und -1.03 V für die Anti-

monkomplexe erhalten. Zusätzlich wurden bei durchschnittlich -0.66 und -0.24 V Elektronenübergänge am Zentralmetall beobachtet (Abb. 4-19, Abb. 4-20, Tabelle 4-17). Dabei traten keine Veränderungen des elektrochemischen Verhaltens der Proben bei veränderter Vorschubgeschwindigkeit auf. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von K. Knör über Antimonporphyrine muß man den primären Elektronentransfer-Prozeß einer Reduktion des Zentralmetalls zuschreiben.^[70] Knör beschreibt eine reaktive Zwischenstufe, in der das Metall in der Oxidationsstufe IV vorliegt und die anschließend zu den Komplexen mit den Oxidationsstufen III und V disproportionieren kann. Gleiche Ergebnisse erhielten Kadish¹²⁶ et al. und Mishra.^[127] Ob es zur vollständigen Bildung des Antimon(III)-Komplexes kommt, kann nicht genau gesagt werden. Doch die niedrige Lage der Potentiale der ersten und zweiten Ringreduktion, die durch die reversiblen Redoxwellen bei Knör beschrieben werden, deuten auf einen Elektronentransfer am Ringsystem des Antimon(III)-Komplexes hin. Für diese Theorie spricht auch das Peakpotential bei 1.23 V der anodischen Oxidation, das einer Oxidation des Antimons der Oxidationsstufe III zu V zuzuschreiben ist. Die reversible Redoxwelle bei einem Potential von 1.98 V beschreibt die erste Ringoxidation des Antimon(V)-Komplexes. Die relative Lage der Potentiale, die alle um 0.15 V gegenüber den von Knör ermittelten Werten zu niedrigerem Potential verschoben sind, stimmt unter Berücksichtigung von Solvatationseinflüssen mit den Ergebnissen von Knör überein. Die Arsenkomplexe zeigen im Cyclovoltammogramm ein ähnliches Verhalten (Abb. 4-19). Doch sind sämtliche Potentiale der Ringreduktionen und -oxidationen (E_1 , E_2 , E_3) um ca. 500 mV, sowie die Reduktionsprozesse am Zentralmetall (E_{pc}) um 400 mV zu niedrigeren Werten verschoben. Die Oxidationen am Zentralmetall (E_{pa}) liegen nahezu im gleichen Potentialbereich. Oxidationen von Arsenporphyrinen erfolgen somit leichter als Oxidationen von Antimonporphyrinen.^[128] Die einzelnen Elektronentransfer-Prozesse könnten daher gemäß dem in Abb. 4-21 gezeigten Gleichungsschema verlaufen.

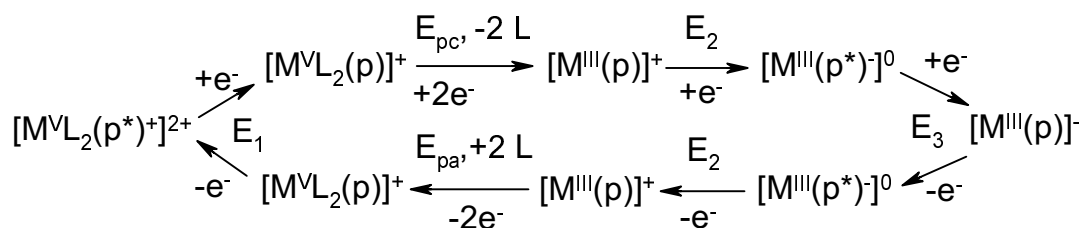


Abb. 4-21: Redoxzyklus der Metallporphyrinate $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]^+$ (**1j**), $[\text{SbCl}_2(\text{tpp})]^+$ (**1k**) und $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]^+$ (**2a**), $p^{2-} = \text{tpp}^{2-}$, $L = \text{OH}^-$

Diese Reaktionsschritte bekräftigen auch Elektrolyseuntersuchungen von Knör, der bei einem Reduktionspotential von -0.35 V ein Metallporphyrinat mit dem Metall in der Oxidationsstufe III erhielt. Ein Einfluß der Axial-Liganden, die bei einer Reduktion abgespalten werden können, und die daraus resultierenden Gleichgewichte werden vernachlässigt und nicht beschrieben.

Im Vergleich zu elektrochemischen Untersuchungen von wasserunlöslichen Metallporphyrinaten waren Ergebnisse über die Redoxchemie von Metallporphyrinaten in wäßriger Lösung eher selten. Erste Ergebnisse über Elektronentransfer-Prozesse in wäßrigem Medium erschienen 1983 in einer Übersicht von Harriman.^[86] Ihnen folgten weitere Untersuchungen über Photooxidationen von Metallporphyrinaten,^[87] kinetische Untersuchungen^[88] über den Zerfall von π -Radikalanionen und Ergebnisse über die Photooxidation von Wasser zu Sauerstoff mit Hilfe von sensibilisierten Metallporphyrinaten.^[89] Bevorzugte Porphyrinsysteme waren Tetrakis(N-methylpyridinio)porphyrin **6** und Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine **4** und deren Metallsalze^[116], die in Wasser eine gute bzw. sehr gute Löslichkeit vorweisen. Untersuchungen an wasserlöslichen Osmiumkomplexen wurden von Simon 1997 durchgeführt.^[83]

Die synthetisierten Komplexe **4a-g** wurden in wäßriger, phosphatgepufferter, neutraler Lösung auf ihre Redoxaktivität untersucht. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoff- und als Gegenelektrode eine Platinblechelektrode verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode, als Leitelektrolyt Natriumperchlorat. Alle Messungen wurden in tridestilliertem Wasser unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ ($M = \text{Al, Ga, In}$) **4a-c** zeigen im oxidativen Bereich

jeweils eine reversible Oxidationswelle, die der ersten Ringoxidation entspricht (Abb. 4-23). Weder eine zweite Ringoxidation noch irgendwelche Ringreduktionen konnten unter den gegebenen Bedingungen beobachtet werden.

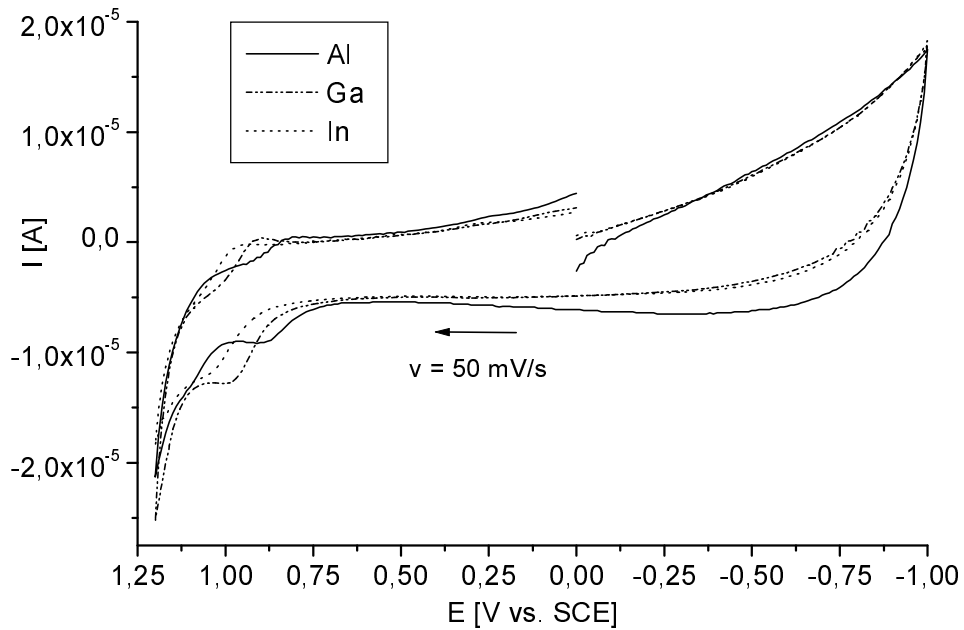


Abb. 4-22: Cyclisches Voltammogramm von **4a-c** in Wasser, Leitsalz: NaClO_4

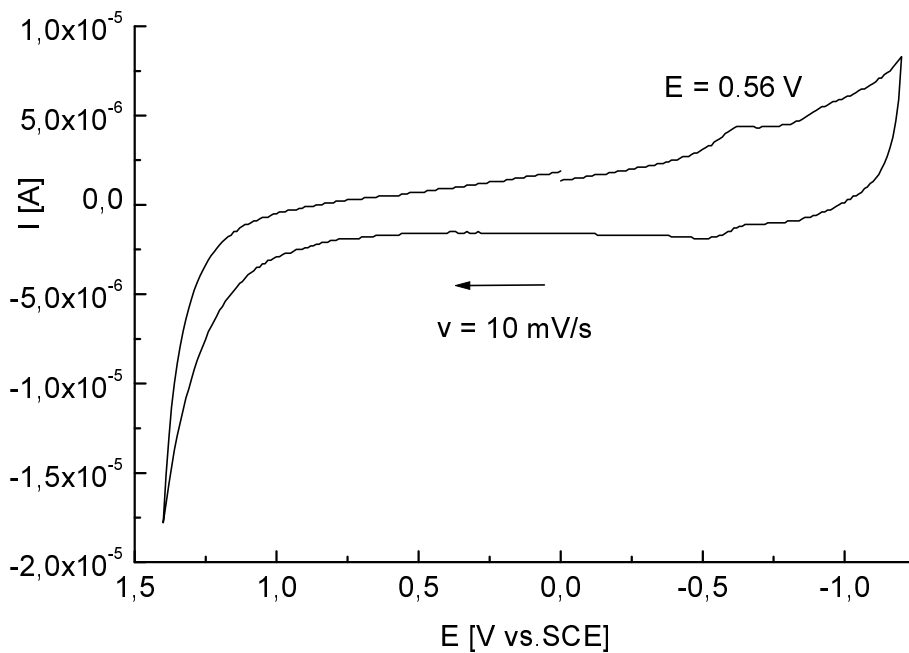


Abb. 4-23: Cyclisches Voltammogramm von **4g** in Wasser, Leitsalz: NaClO_4

Die Komplexe **4d-f** zeigen im gesamten Meßbereich von -1.2 bis 1.4 V keine Redoxwellen oder irreversiblen Stromflüsse. Im Cyclovoltammogramm des Antimonkomplexes $[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4g**) ist im reduktiven Bereich am Ringsystem Redoxaktivität zu erkennen. Ein Elektronentransfer-Prozeß am Zentralmetall ist nicht zu sehen (Abb. 4-23).

Durch Abzug der Leitsalzkurve, die in jedem Experiment zuvor ermittelt wurde, gelang es im Fall des Antimonkomplexes, die Redoxwellen klarer herauszufiltern (Abb. 4-24). Es läßt sich sogar eine zweite Redoxwelle erkennen, die der zweiten Ringreduktion entspricht. Das entsprechende Redoxpotential E_3 liegt bei 0.92 V und ist somit wie E_2 zu höherem Potential im Vergleich zum lipophilen Komplex $[\text{SbCl}_2(\text{tpp})]^+$ **1k** verschoben. Die ermittelten Potentiale sind in Tabelle 4-18 zusammengestellt.

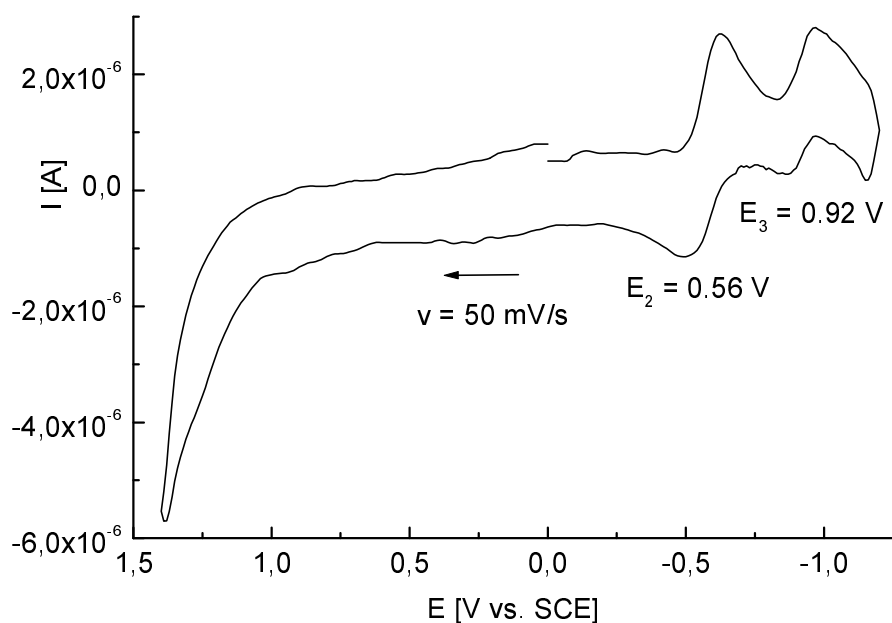


Abb. 4-24: Cyclisches Voltammogramm von $[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4g**) abzüglich der Leitsalzkurve in Wasser, Leitsalz: NaClO_4

Tabelle 4-18: Vergleich der Redoxpotentiale wasserlöslicher Metallporphyrinate der 13. und 15. Gruppe in H₂O bei Raumtemperatur, Leitelektrolyt: NaClO₄, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoffelektrode, Potential E [V] vs. SCE

Nr.	Kurzformel	E ₁	E ₂	E ₃
4a	[Al(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	0.86	---	
4b	[Ga(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	0.94	---	
4c	[In(H ₂ O)(tpps ₄)] ³⁻	1.02	---	
4g	[Sb(OH) ₂ (tpps ₄)] ³⁻	---	0.56	0.92

Im Vergleich zu den ermittelten Redoxpotentialen der analogen Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins sind die Potentiale um etwa 100 mV zu negativeren Potentialen verschoben. Eine Oxidation des Porphyrinsystems ist somit leichter zu erreichen, eine Reduktion schwerer. Dieser Effekt ist durch die insgesamt vier negativen Ladungen an den Phenylringen des Porphyrins zu erklären und wirkt dem stark elektronenziehenden und die Elektronendichte im Ringsystem verringernden Einfluß der Sulfonatgruppe entgegen. Ein Vergleich der Metallkomplexe **4a-c** und **4d** untereinander zeigt den gleichen Gang wie ein Vergleich der wasserunlöslichen analogen Komplexe. Der Aluminiumkomplex ist auch hier der am leichtesten zu oxidierende, gefolgt von den Gallium- und Indiumkomplexen, die jeweils ein exakt 80 mV höheres Oxidationspotential aufweisen (Tabelle 4-18). In Bezug auf die Differenz zwischen dem ersten Oxidations- und ersten Reduktionspotential der wasserunlöslichen Komplexe von 2.20 ± 0.15 V ergibt sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Solvatationsenergien zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser eine Differenz von 2.05 ± 0.20 V.^[86] Für die ersten Reduktionen der Komplexe **4a-c** erhält man errechnete Potentiale von 1.19, 1.11 und 1.03 V, für die erste Oxidation von **4g** ein Potential von 1.5 V. Diese Potentiale sind aus den Cyclovoltammogrammen leider nicht zu ermitteln.

4.8 Elektrophorese

4.8.1 Grundlagen der Elektrophorese

Die Elektrophorese ist ein einfaches Verfahren zur Identifizierung geladener Teilchen in Lösung. Ebenso wie die Elektrodialyse oder Elektroosmose beruht sie auf der Wanderung von geladenen Teilchen, die in Flüssigkeit dispergiert oder kolloidal gelöst sind, im elektrischen Feld. Mit dieser Methode können sowohl sehr große Teilchen wie Kolloide, Proteine und Nucleinsäuren als auch kleine Teilchen und Ionen untersucht werden.^[129,130] Aufgrund dieser Eigenschaft wird die Elektrophorese vor allem in der Biochemie, Biologie und Medizin als analytisches Trennverfahren und für mikropräparative Zwecke eingesetzt. Maßgebend für die Trennschärfe ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen. Diese wiederum hängt von substanzspezifischen Eigenschaften wie Größe, Gestalt und Ladung des Teilchens und zum anderen von äußeren Einflüssen wie Temperatur, pH-Wert, Viskosität, elektrischer Feldstärke und Trägermaterial ab. In erster Näherung kann die Wanderungsgeschwindigkeit W jedoch durch die in (Gl. 4-10) formulierte Gesetzmäßigkeit beschrieben werden.

$$W = \frac{K}{R} \quad (\text{Gl. 4-10})$$

Im elektrischen Feld wirkt auf geladene Teilchen die treibende Kraft K , die dem Produkt aus Feldstärke E , Ladungszahl z und der Elementarladung e_0 entspricht (Gl. 4-11).

$$K = E \cdot z \cdot e_0 \quad (\text{Gl. 4-11})$$

Die Reibung R kann als Produkt der Viskosität der Lösung η , des Stokes-Radius der Teilchen r und des Faktors $6 \cdot \pi$ beschrieben werden (Gl. 4-12).

$$R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \quad (\text{Gl. 4-12})$$

Somit ergibt sich für die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld näherungsweise folgender Zusammenhang (Gl. 4-13).

$$W = \frac{E \cdot z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (\text{Gl. 4-13})$$

Eine explizite Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit für ein bestimmtes Teilchen ist aus mehreren Gründen nicht möglich. Hierzu zählen rechnerisch nicht zugängliche Einflüsse wie zum Beispiel Elektroosmose, Sogströmung und Wechselwirkungen zwischen der zu untersuchenden Substanz und dem Trägermaterial. Auch die effektive Ladung eines Teilchens kann aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung mit entgegengesetzt geladenen Teilchen nicht genau bestimmt werden. Ein Vergleich des elektrophetischen Verhaltens verschiedener Teilchen ist dennoch möglich, wenn die Versuchsbedingungen konstant gehalten werden und sich die untersuchten Teilchen in ihrer Größe nicht zu sehr unterscheiden. Diese Bedingungen sind bei den untersuchten Porphyrinen gegeben. Für einen Vergleich verschiedener Messungen empfiehlt sich die Verwendung einer Vergleichs- bzw. Referenzsubstanz.

4.8.2 Beschreibung der verwendeten Methode

Zur Untersuchung der dargestellten Metallporphyrinate wurde die heute übliche Trägerelektrophorese verwendet. Im Gegensatz zur Elektrophorese in freier Lösung wird die zu untersuchende Lösung auf ein mit Elektrolyt getränktes Trägermaterial wie zum Beispiel Papier oder Gel aufgetragen. Hierbei ist die Auswahl des Trägermaterials von großer Bedeutung, da sich starke Wechselwirkungen zwischen den Proben und dem Material ergeben können und somit die Reproduzierbarkeit verschlechtern. Für die Untersuchung anionischer Komplexverbindungen erwies sich Agarosegel als geeignet.^[77,82,83,131,132,133] Anionische Verbindungen laufen an Agarose als klar begrenzte Zonen, so daß bei Substanzgemischen unterschiedliche Fraktionen klar voneinander getrennt werden können. Gegenionen üben dabei auf das Laufverhalten keinen Einfluß aus. Zur Durchführung der Elektrophoresen wurde eine Flachbett-Gelelektrophorese-Apparatur mit einer horizontalen Gelplatte der Abmessung 20·20 cm verwendet (Abb. 4-25). Es handelt sich bei dieser horizontalen Elektrophorese um eine eindimensionale Zonenelektrophorese.

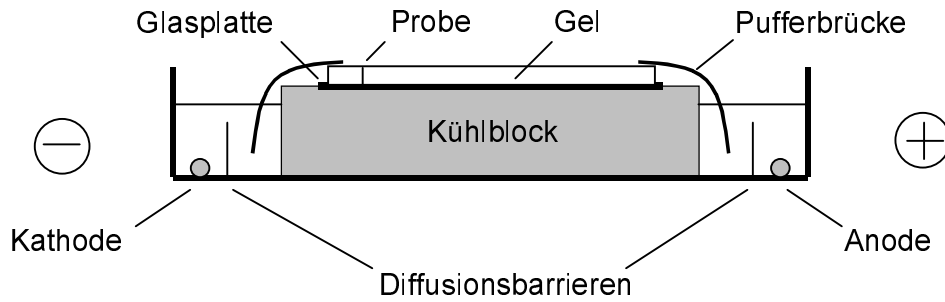


Abb. 4-25: Darstellung einer Elektrophoreseapparatur (Seitenansicht)

Zur Herstellung der Gelplatten wurde jeweils eine Suspension von 750 mg Agarose in 100 ml einer Pufferlösung (Tabelle 4-19) bis zum leichten Aufkochen erhitzt und anschließend auf eine 20·20 cm große Glasplatte gegossen. Mit Hilfe eines Gießrahmens sowie eines Kamms wurden die Abmessungen des Gelflachbettes fixiert und die Probetaschen erzeugt. Es bildete sich eine 3-4 mm hohe Gelschicht, die nach dem Abkühlen mit der Glasplatte in die Elektrophoreseapparatur eingelegt wurde. Mit Hilfe von Pufferbrücken aus dickem puffergetränktem Filterpapier wurde die Verbindung zwischen der Gelschicht und der Pufferlösung hergestellt. In die Probetaschen wurden jeweils 5 μ l der Probelösungen eingefüllt. Diffusionssperren dienten dazu, bei der Elektrolyse gebildete Stoffe von den Pufferbrücken und dem Gel fernzuhalten. Als Referenzsubstanz diente eine wässrige Lösung von Kalium-Indigotetrasulfonat, $K_4(\text{indS}_4)$ (Abb. 4-26).

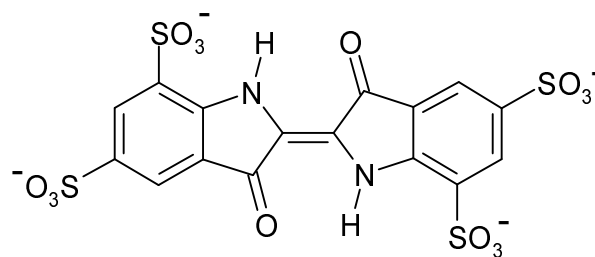


Abb. 4-26: Indigotetrasulfonat (indS_4)⁴⁻

Dieser 4-fach negativ geladene blaue Farbstoff zeigte im untersuchten pH-Bereich von 2-11 eine sehr hohe Wanderungsgeschwindigkeit mit konstanter Ladung von -4, da Deprotonierung der N-H-Protonen erst oberhalb von pH 11 zu erwarten ist. Die Pufferlösungen wurden aus den in der Tabelle 4-19 für die pH-Werte 2, 5, 8 und 11 angegebenen Komponenten zusammengestellt. Auf eine

Betrachtung der Fehlerquellen der durchgeführten Elektrophoreseversuche wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen.^[131]

Tabelle 4-19: Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen

Puffersystem	pH-Wert	Komponente	Einwaage / 1l
Citrat	2	Zitronensäure	3.215 g ^{a)}
		NaOH	1.388 g
		0.1 M HCl ^{b)}	1.265 g
Phosphat	5	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	0.045 g
		H ₂ O	1.797 g
		KH ₂ PO ₄	
Tris-Borat	8	Tris	5.40 g
		Borsäure	2.72 g
		EDTA	0.372 g
Glycin	11	Glycin	0.767 g
		NaCl	0.596 g
		NaOH	0.461 g

a) Einwaage ist auf das Monohydrat bezogen; b) HCl wurde als 0.1 M Lösung eingesetzt. Die Angabe bezieht sich jedoch auf die Reinsubstanz

4.8.3 Elektrophorese von Porphyrinen

Elektrophoretische Untersuchungen an natürlichen Porphyrinen sind seit Beginn der 50er Jahre bei medizinischen Diagnosen einer akuten Porphyrie durch Nachweis von Porphyrin im Harn bekannt.^[134] Untersuchungen an synthetischen Porphyrinen dienten lange Zeit nur zum Nachweis des ionischen Charakters lipophiler Metallporphyrinate.^[135] Erste Ergebnisse zur Elektrophorese von wasserlöslichen Manganporphyrinen lieferten Harriman und Porter.^[136] Bruce et al. charakterisierten achtfach kationische Eisen(III)-Tetraphenyl-porphyrine durch Elektrophorese.^[137] Detaillierte Informationen über Elektrophorese an kationischen und anionischen Porphyrinen, Metallporphyrinaten und Bisporphyrinaten wurden in den letzten Jahren in Darmstadt gesammelt.^[77,82,83,131-133]

Elektrophoretische Untersuchungen an Metallporphyrinaten liefern im allgemeinen Informationen über die Reinheit, Art der Substitution sowie Ladung und Art der Axial-Liganden. Das Verhalten der Metallkomplexe in Wasser, wie zum Beispiel die axiale Hydratation oder die Bildung von inneren Salzen, kann durch einen Vergleich des Laufverhaltens untersucht werden.

Die synthetisierten wasserlöslichen Komplexe **4a-g** wurden auf ihr elektrophoretisches Verhalten an Agarosegel in verschiedenen Puffersystemen bei den pH-Werten 2, 5, 8 und 11 untersucht (Tabelle 4-19) und mit anderen Tetrasulfonaten verglichen. Die Konzentration der Puffer wurde so gewählt, daß einerseits die aufgegebene Probe vollständig abgepuffert war, andererseits bei einer Spannung von 200-400 V kein zu hoher Strom floß und die dadurch entstandene Wärme durch die Kühlung nicht mehr abgeführt werden konnte. Ein Elektropherogramm, das bei pH 5 und einer angelegten Spannung von 250 V nach 1.5 h erhalten wurde, ist in Abb. 4-27 zu sehen.

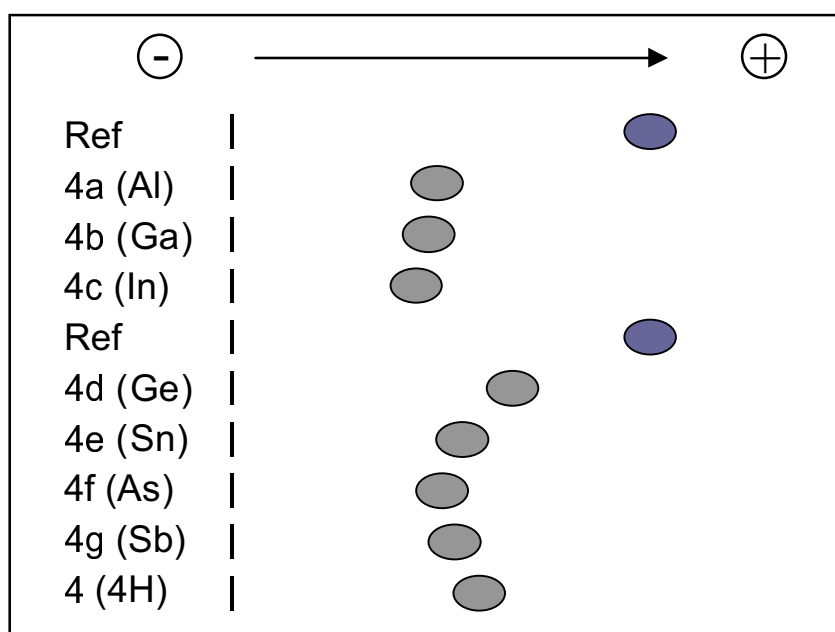


Abb. 4-27: Schematisches Elektropherogramm (Nachzeichnung des Originalpherogramms) der Porphyrinsysteme **4** und **4a-g**, Phosphatpuffer pH 5, 250 V, 1.5 h, Referenzsubstanz: $K_4(\text{indS}_4)$

Es wurden im gesamten pH-Bereich klar definierte Zonen erhalten, so daß die Laufstrecken von der Startlinie bis zum Mittelpunkt des ellipsenförmigen Fleckes exakt bestimmt werden konnten. Keine Probe enthielt mehrere Fraktionen. Eine unterschiedliche Art der Substitution oder Anzahl der Sulfonatsubstituen-

ten, wie es durch die Sulfonierungsreaktion (Gl. 3-2) denkbar wäre, konnten daher bis zu diesem Zeitpunkt ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.9). Zur zusätzlichen Überprüfung wurden aus dem Gel die Substanzflecken ausgeschnitten und durch Aufnahmen von UV/Vis-Spektren das Vorliegen der entsprechenden Komplexe bestätigt. Das freie Porphyrin **4** zeigte im Citrat-Puffersystem langgezogene Flecken mit halbkreis- oder parabelförmiger Spitze. Da eine zu hohe Konzentration der Probe nicht vorlag, dürfte eine Aggregation des Porphyrins dafür verantwortlich sein. Die Aggregation anionischer wasserlöslicher Porphyrine im stark sauren Milieu oder in Gegenwart von Fremdelektrolyten wurde auch von anderen Autoren festgestellt.^[138,139]

Für die Ermittlung der R_f -Werte wurden die Laufstrecken der einzelnen Proben durch die Laufstrecke des Referenzfarbstoffes $K_4(\text{indS}_4)$ bei den entsprechenden pH-Werten dividiert. Somit ergaben sich für die untersuchten Porphyrine R_f -Werte, die kleiner als 1 waren. Es wurden mehrere Elektrophoresen bei konstanten pH-Werten durchgeführt. Die Proben wurden alternierend in verschiedenen Positionen in der Gelschicht aufgetragen, um möglichen Fehlern, wie zum Beispiel einer nicht ganz gleichmäßigen Gelschicht oder der bereits erwähnten Sogströmung, entgegen zu wirken. Die gemittelten R_f Werte sind in Tabelle 4-20 aufgeführt. Eine Abhängigkeit der R_f -Werte von den einzelnen pH-Werten zeigt Abb. 4-28.

Tabelle 4-20: Vergleich der R_f -Werte wasserlöslicher Metallporphyrinate

Untersuchtes Ion	R_f -Wert	pH-Wert	Puffer
$[\text{H}_4(\text{tpps}_4)]^{2-}$	≈ 0.47	2	Citrat
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	0.53	2	Citrat
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	0.50	2	Citrat
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$	0.50	2	Citrat
$[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpps}_4)]^{2-}$	0.52	2	Citrat
$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpps}_4)]^{2-}$	0.49	2	Citrat
$[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	0.54	2	Citrat
$[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$	0.56	2	Citrat

Fortsetzung Tabelle 4-20: Vergleich der R_f -Werte der Metallporphyrinate

Untersuchtes Ion	R_f -Wert	pH-Wert	Puffer
$[H_4(tpps_4)]^{2-}$	0.60	5	Phosphat
$[Al(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.53	5	Phosphat
$[Ga(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.52	5	Phosphat
$[In(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.51	5	Phosphat
$[GeCl_2(tpps_4)]^{4-}$	0.69	5	Phosphat
$[Sn(OH)(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.58	5	Phosphat
$[As(OH)_2(tpps_4)]^{3-}$	0.54	5	Phosphat
$[Sb(OH)_2(tpps_4)]^{3-}$	0.57	5	Phosphat
$[Mn(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.65	5	Phosphat
$[Au(tpps_4)]^{3-}$	0.52	5	Phosphat
$[H_2(tpps_4)]^{4-}$	0.49	8	Tris-Borat
$[Al(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.57	8	Tris-Borat
$[Ga(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.53	8	Tris-Borat
$[In(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.51	8	Tris-Borat
$[GeCl_2(tpps_4)]^{4-}$	0.68	8	Tris-Borat
$[Sn(OH)_2(tpps_4)]^{4-}$	0.66	8	Tris-Borat
$[AsO(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.65	8	Tris-Borat
$[Sb(OH)_2(tpps_4)]^{3-}$	0.56	8	Tris-Borat
$[Mn(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.66	8	Tris-Borat
$[Au(tpps_4)]^{3-}$	0.53	8	Tris-Borat
$[H_2(tpps_4)]^{4-}$	0.58	11	Glycin
$[Al(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.66	11	Glycin
$[Ga(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.63	11	Glycin
$[In(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.58	11	Glycin
$[GeCl_2(tpps_4)]^{4-}$	0.69	11	Glycin
$[Sn(OH)_2(tpps_4)]^{4-}$	0.68	11	Glycin
$[AsO(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.68	11	Glycin
$[SbO(OH)(tpps_4)]^{4-}$	0.61	11	Glycin
$[Mn(H_2O)(tpps_4)]^{3-}$	0.68	11	Glycin
$[Au(tpps_4)]^{3-}$	0.52	11	Glycin

Die R_f -Werte der Metallporphyrinate **4a-g** in Tabelle 4-20 sind von einer Reihe von Faktoren, die untereinander in Verbindung stehen, abhängig. Die Auswirkung dieser Faktoren auf die Gesamtladung der untersuchten Porphyrinsysteme und auf die Wanderungsgeschwindigkeit wird nachfolgend kurz erläutert.

Vergleicht man die einzelnen Komplexe bezüglich der Oxidationsstufen ihrer Zentralmetalle und der damit verbundenen Gesamtladung des Moleküls, so sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den R_f -Werten festzustellen. Die verschiedenen Oxidationsstufen der Zentralmetalle z. B. Al(III), Ge(IV) bzw. As(V) werden durch innere Salzbildung (s. Kapitel 3.2, Abb. 3-3, Abb. 3-4), und unterschiedlich geladene Liganden z. B. H_2O , Cl^- oder OH^- ausgeglichen. Ladungsunterschiede von bis zu zwei Einheiten im Vergleich vom Aluminium- zum Antimonkomplex werden somit kompensiert und haben kaum Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeiten. So haben die Komplexe **4a-c** keine größeren R_f -Werte als die Komplexe **4f** und **4g**. Auch eine Wechselwirkung und eventuell ein Ligandenaustausch mit Anionen des Puffers ist nicht auszuschließen.

Die Größe des Zentralmetalls und die Geometrie des Metallporphyrinats ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Unterschiedliche Hydrathüllen und verschiedene Lagen der Zentralmetalle bezüglich der Porphyrinebene haben Einfluß auf die Wechselwirkungen des Moleküls mit dem Gel oder dem Puffersystem. So kann es trotz gleicher Ladung der Moleküle zu leichten Abweichungen im Laufverhalten kommen.

Deutlich zeigt sich der Einfluß des pH-Wertes, so daß von einer pH-Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit bzw. der R_f -Werte gesprochen werden kann (Abb. 4-28). Diese pH-Abhängigkeiten werden nachstehend für jedes Porphyrinsystem kurz erläutert.

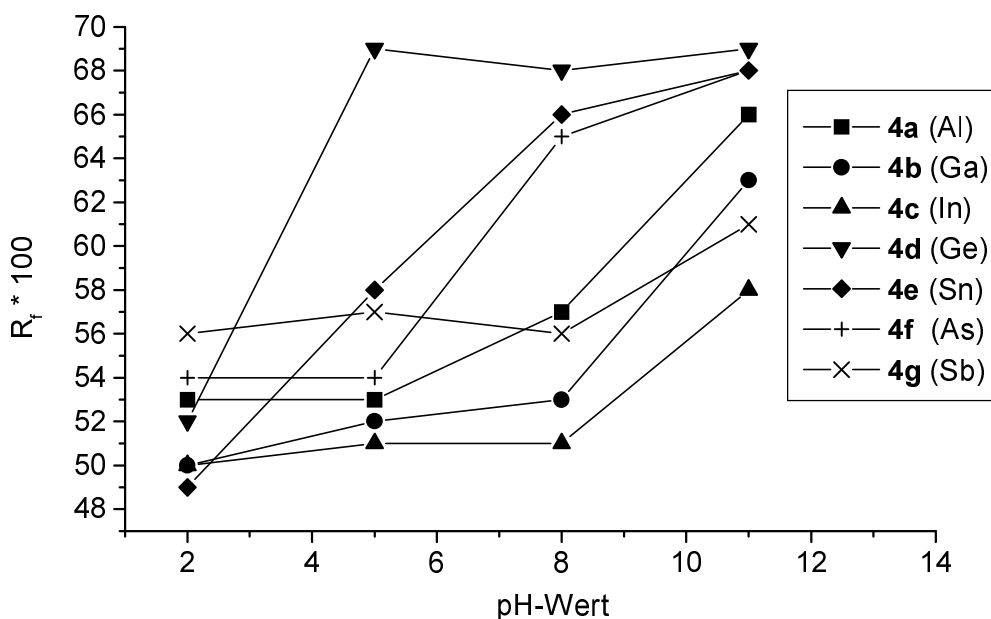


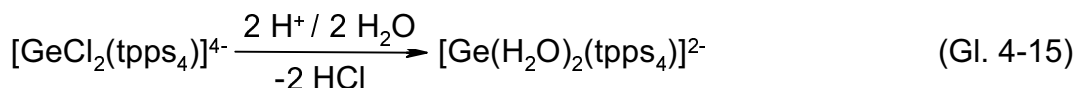
Abb. 4-28: Abhängigkeit der R_f -Werte der dargestellten Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinate **4a-g** vom pH-Wert

Betrachtet man die R_f -Werte der Metallporphyrinate **4a-g** in Tabelle 4-20 und Abb. 4-28, so fallen einige Gemeinsamkeiten auf. Die Komplexe **4a-c** zeigen im untersuchten pH-Bereich ein ähnliches Verhalten: Nahezu konstante R_f -Werte von pH 2 bis 8 und ein starker Anstieg von pH 8 bis pH 11. Ein Vergleich mit dem Mangankomplex, dessen R_f -Werte pH-unabhängig sind und der als inneres Salz vorliegt,^[133] zeigt eine Übereinstimmung bei pH 5 und pH 8, aber eine Abweichung bei pH 11. Dies bedeutet, daß die Komplexe **4a-c** Aqua-Liganden besitzen, die bei pH 11 zu Hydroxo-Liganden deprotoniert werden (Gl. 4-14). Eine weitere negative Ladung am Zentralmetall erhöht die Gesamtladung des Moleküls, was in der Erhöhung der R_f -Werte deutlich wird.



Der Germaniumkomplex **4d** zeigt ein deutlich anderes Laufverhalten über den gesamten pH-Bereich. Er besitzt von pH 5-11 die höchsten R_f -Werte und zeigt nur bei pH 2 ein ähnlich langsames Laufverhalten wie die restlichen Komplexe. Dieses Verhalten entspricht der Tatsache, daß der Dichlorokomplex in einem pH-Bereich von 5-11 äußerst stabil ist und nur geringe Wechselwirkungen mit

dem Gel bzw. den Puffersystemen eingeht. Bei pH 2 kommt es vermutlich durch Protonenkatalyse zum Ligandenaustausch, was sich am kleineren R_f -Wert des Aquakomplexes erkennen läßt (Gl. 4-15).



Der Zinnkomplex **4e** zeigt zwischen pH 8 und 11 ein ähnlich schnelles Wanderungsverhalten wie der Germaniumkomplex **4d**. Im sauren pH-Bereich ($\text{pH} < 7$) nehmen die R_f -Werte deutlich ab. Da der Zinnkomplex im neutralen und alkalischen Milieu als Dihydroxokomplex vorliegt, wird vermutet, daß bei niedrigen pH-Werten die Hydroxo-Liganden stufenweise zu Aqua-Liganden protoniert werden (Gl. 4-16). Mit einer zweifach negativen Gesamtladung besitzt der Diaquakomplex bei pH 2 den kleinsten R_f -Wert der untersuchten Metallporphyrinate **4a-g**.



Die Arsen- und Antimonkomplexe **4f** und **4g** besitzen im sauren pH-Bereich konstante R_f -Werte. Bei steigendem pH-wert ($\text{pH} > 7$) kommt es auch bei diesen Komplexen zu einem Anstieg der R_f -Werte. Dieser Anstieg kommt vermutlich durch die Deprotonierung eines Hydroxo-Liganden am Zentralmetall unter Ausbildung von Arsen(V)- bzw. Antimon(V)-Oxo-Komplexen zustande (Gl. 4-17, Abb. 4-29), deren lipophile Analoga $[\text{M}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})(\text{tpp})]$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bekannt sind.^[140] Dies bedeutet, daß die beiden Komplexe **4f** und **4g** auch im sauren Milieu in Form der Hydroxokomplexe vorliegen.



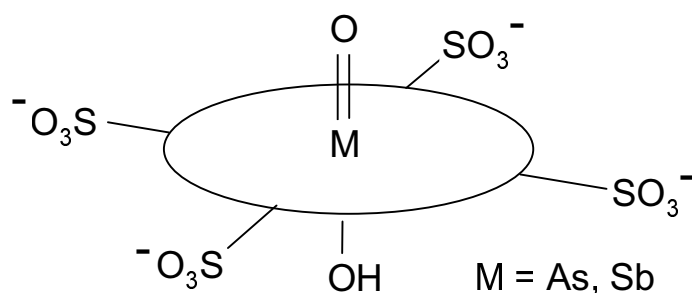


Abb. 4-29: Schematische Darstellung der Arsen(V)- bzw. Antimon(V)-Oxo-Komplex-Anionen bei pH 11

Wenn die Hydroxo-Liganden am Arsen(V)- bzw. Sb(V)-Zentralmetall beide protoniert wären, hätte der Komplex in Form des Diaquakomplexes eine einfach negative Gesamtladung. Dies müsste im Vergleich zu den anderen Komplexen an einer deutlich langsameren Wanderungsgeschwindigkeit und kleineren R_f -Werten zu erkennen sein. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Reaktionen findet in diesem Fall also eine Deprotonierung eines Hydroxo-Liganden und nicht eines Aqua-Liganden statt. Die entstandenen Komplexe besitzen somit ebenfalls eine vierfach negative Gesamtladung und zeigen ein schnelleres Wanderungsverhalten im alkalischen Milieu. Ein Vergleich zwischen dem Arsen- und dem Antimonkomplex zeigt, daß der Arsenkomplex bei etwas niedrigerem pH-Wert deprotoniert wird, was für acidere Hydroxoliganden spricht. Dieses Ergebnis wird durch Beobachtungen von Akiba et al. gestützt.^[50] Die Autoren stellten bei der Synthese von μ -oxo-verbrückten, heterodinuklearen Porphyrinaten aus einem Aluminiumoctaethylporphyrinat und Phosphor-, Arsen- bzw. Antimonporphyrinaten, die einen Methyl- und einen Hydroxoliganden besaßen, deutlich abfallende Reaktionszeiten vom Phosphor- über den Arsen- bis zum Antimonkomplex fest. Sie begründeten diese unterschiedliche Reaktivität durch die verschiedenen Aciditäten der Hydroxoliganden. Dies wurde während der Reaktion durch NMR-Untersuchungen anhand der abfallenden Verlagerungsgeschwindigkeit der Methylprotonen-Signale deutlich beobachtet und zwar in der Reihenfolge vom Phosphor- über den Arsen- zum Antimonkomplex.

Das Laufverhalten der Komplexe **4a-g** wurde mit Änderungen der Bandenlagen in UV/Vis-Spektren verglichen, die zusätzlich zu den Spektren, die aus dem Agarosegelsegmenten bestimmt wurden, in den Pufferlösungen bei den ent-

sprechenden pH-Werten aufgenommen wurden. Man erkennt deutliche bathochrome Verschiebungen der Bandenlagen bei einer Erhöhung des pH-Wertes. Eine Auftragung der Wellenlänge gegen den pH-Wert der Lösung zeigt ein fast identisches Linienmuster im Vergleich zur Änderung der R_f -Werte für den jeweiligen Komplex (Abb. 4-30).

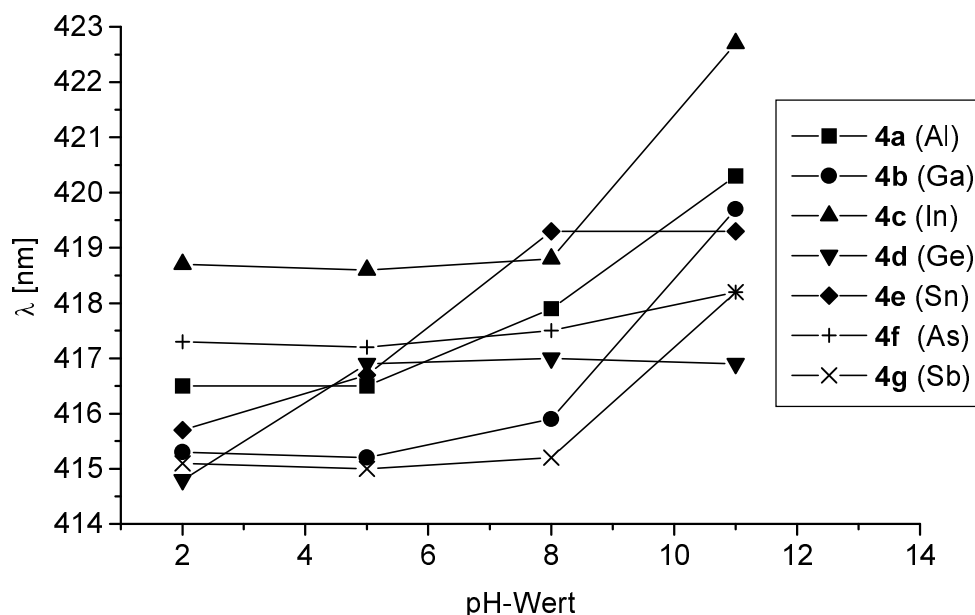


Abb. 4-30: pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren am Beispiel der Soretbande von **4a-g** in wässrigen Pufferlösungen bei 20 °C

4.9 Thermogravimetrie

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen wird die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Mit sogenannten Thermowaagen kann das Gewicht einer Probe in einer definierten Atmosphäre während eines Aufheizvorgangs kontinuierlich als Funktion der Temperatur oder der Zeit verfolgt werden. Zur besseren Interpretation der thermogravimetrischen Kurven (TG-Kurven) wird häufig die erste zeitliche Ableitung des Meßsignals berechnet, die als differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve) bezeichnet wird. Massenänderungen treten nur bei Beteiligung flüchtiger Substanzen auf, wodurch sich für die Thermogravimetrie ein großes

Anwendungsgebiet in Untersuchungen von Verdampfungs-, Sublimations-, Desorptions- bzw. Adsorptions-, Brenn-, Trocknungs-, Oxidations- bzw. Reduktions- sowie Zersetzungsprozessen ergibt.^[141]

In dieser Arbeit diente die Thermogravimetrie dazu, den Wassergehalt der Sulfonatophenylporphyrine **4** und **4a-g**, deren thermische Stabilität und geeignete Trocknungsbedingungen zu ermitteln. Gravierende Massenverluste durch Abspaltung der Axial-Liganden wurden nicht erwartet, da es sich um Aqua- bzw. Hydroxo-Liganden handelt. Um einen exakten Vergleich der einzelnen Komplexe zu gewährleisten, wurden Proben der zu untersuchenden Komplexe mehrere Tage bei 76 % Luftfeuchtigkeit in einem Exsikkator über einer gesättigten Kochsalzlösung bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Anschließend wurden die Proben in einem Keramiktiegel von Raumtemperatur auf 300 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min erhitzt und anschließend auf ca. 60 °C abgekühlt. Die erhaltenen TG-Kurven zeigten einen parabolischen Verlauf ohne Unstetigkeiten. Auch die daraus ermittelte DTG-Kurve zeigte keine für Phasenübergänge oder Abspaltungen charakteristischen Verläufe (Abb. 4-31).

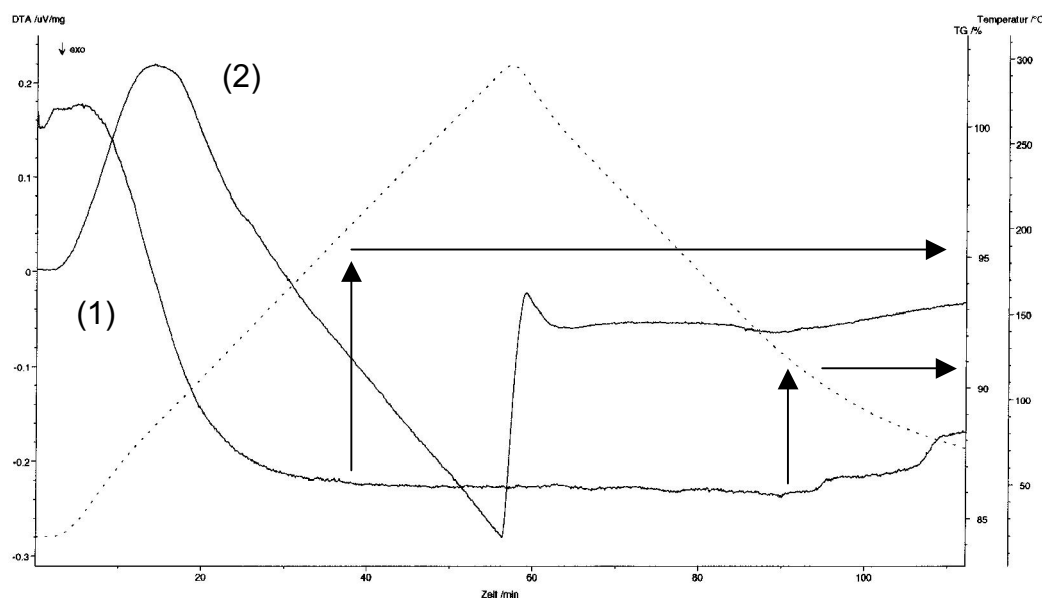


Abb. 4-31: Thermogravimetrische Analyse des Komplexes **4e**, TG-Kurve (1), DTG-Kurve (2), Temperaturverlauf: gestrichelte Linie

Verfolgt man den Verlauf der TG-Kurve, so ist zu erkennen, daß ab einer Temperatur von ca. 200 °C kein weiterer Massenverlust zu sehen ist (s. Pfeile). Dies

bedeutet, daß sämtliches ungebundenes bzw. als Hydrat vorliegendes Wasser aus der Probe entfernt wurde. Betrachtet man das Ende der Kurve, so zeigt sich eine Massenzunahme unterhalb einer Temperatur von 120 °C, was auf starke, hygroskopische Eigenschaften der Komplexe hinweist. Eine genaue Ermittlung des Gewichtsverlustes zeigt Abb. 4-32.

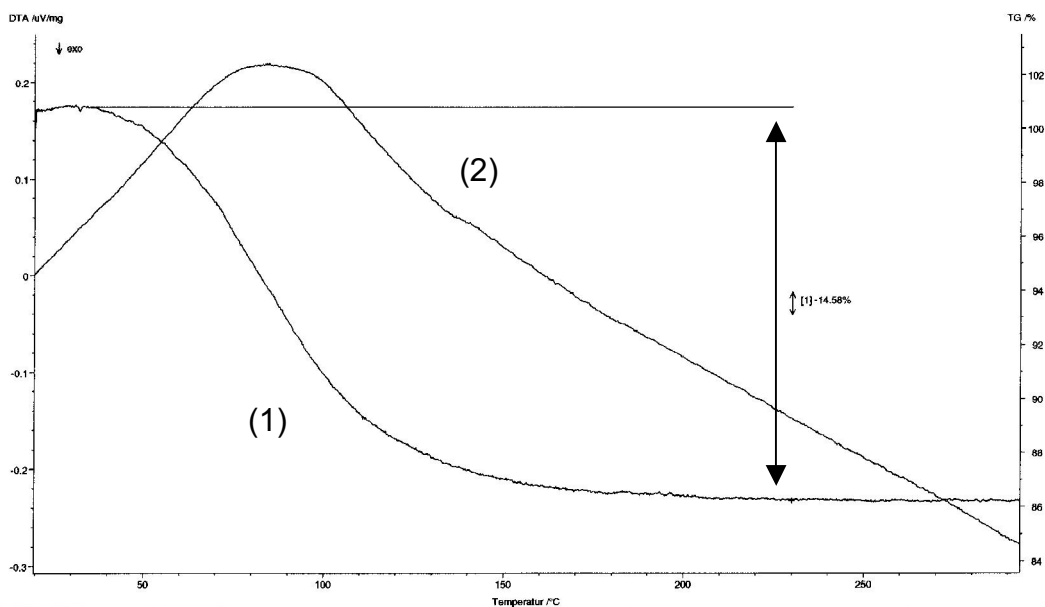
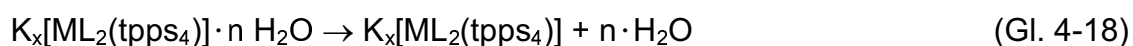


Abb. 4-32: Ermittlung des Gewichtsverlustes am Beispiel der thermogravimetrischen Analyse von **4e**, TG-Kurve (1), DTG-Kurve (2)

Ein Temperaturprofil, das ein Aufheizen bis 150 °C und nach einer Verweilzeit von 60 min ein weiteres Aufheizen bis 300 °C beschreibt, zeigte keinen weiteren Gewichtsverlust der Proben in dem Temperaturbereich von 150–300 °C. Eine Trocknung der Komplexe über mehrere Stunden bei 150 °C sollte somit ausreichen, um sämtliches Hydratwasser aus den Proben zu entfernen (Gl. 4-18). Für die untersuchten Verbindungen **4** und **4a-g** wurde ein Massenverlust von 12-15 % ermittelt (Tabelle 4-21). Dies entspricht, bezogen auf die Einwaage, durchschnittlich 10-12 Wassermolekülen, was mit den in der Literatur bekannten Angaben von 12 Wassermolekülen pro Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin übereinstimmt.^[77,85]



L = OH⁻, H₂O

Tabelle 4-21: Vergleich der Massenverluste der thermogravimetrischen Analysen der Porphyrinsysteme **4** und **4a-g**, n = Anzahl der Wassermoleküle pro Porphyrin

Nr.	Kurzformel	Einwaage [mg]	Gew.-Verl. [mg] (%)	n · H ₂ O
4	$K_{2.5}Na_{1.5}[H_2(tpps_4)]$	12.210	1.562, (12.8)	9
4a	$K_{2.5}Na_{0.5}[Al(H_2O)(tpps_4)]$	18.950	2,553, (13.5)	10
4b	$K_{2.25}Na_{0.75}[Ga(H_2O)(tpps_4)]$	17.460	2.427, (13.9)	10
4c	$K_2Na[In(H_2O)(tpps_4)]$	20.630	2.698, (13.1)	10
4d	$K_{2.5}Na_{1.5}[GeCl_2(tpps_4)]$	12.450	1.760, (14.1)	11
4e	$K_{2.5}Na_{1.5}Sn(OH)_2(tpps_4)]$	16.240	2.368, (14.6)	12
4f	$K_{1.7}Na_{1.3}[As(OH)_2(tpps_4)]$	15.750	1.641, (10.4)	8
4g	$K_2Na[Sb(OH)_2(tpps_4)]$	15.640	2.383, (15.2)	12

Alle Proben wurden nach der thermogravimetrischen Analyse auf eine eventuelle Zersetzung hin geprüft. Dabei zeigte sich im Falle des Arsenkomplexes **4f** eine Entmetallierung, die deutlich an der grünen Farbe der untersuchten Probe sowie an den für freies protoniertes Porphyrin charakteristischen Banden bei 434 und 646 nm im UV/Vis-Spektrum zu erkennen war (Abb. 4-33).

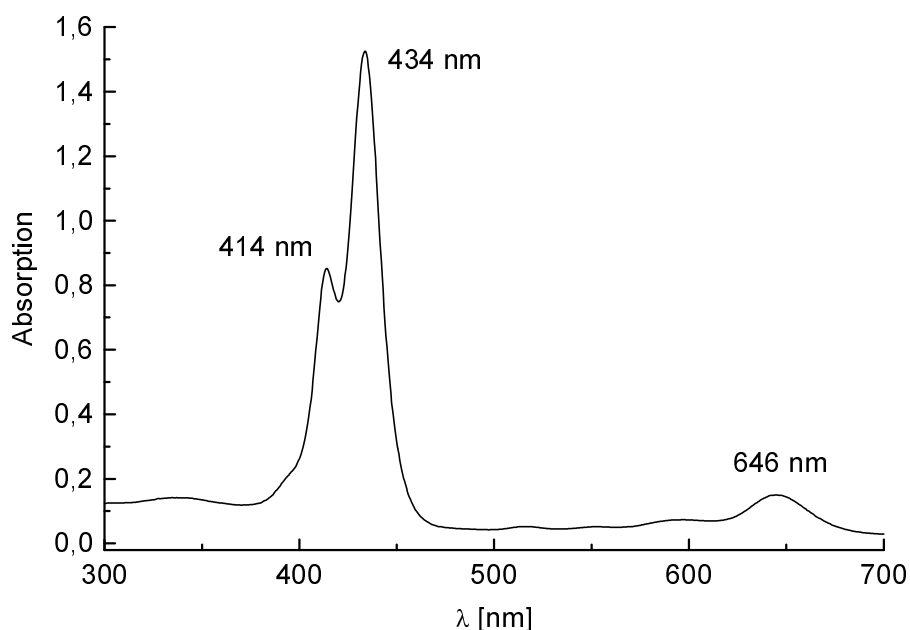


Abb. 4-33: UV/Vis-Spektrum der Probe des entmetallierten Komplexes **4f**

Die Entmetallierung zeigte sich auch in dem kleinen Wert des Gewichtsverlustes von nur 10.4 %, denn man muß annehmen, daß bei einer thermischen Entmetallierung ein Teil des Wassers unter Bildung von H_3AsO_4 gebunden wird.

Abschließend läßt sich sagen, daß in dem untersuchten Temperaturintervall keine Phasenübergänge stattfanden. Es lagen also keine definierten Hydrate vor. Die Komplexe **4a-g** sind mit Ausnahme des Komplexes **4f** alle bis zu einer Temperatur von 300 °C stabil, was mit Literaturangaben übereinstimmt.^[85]

4.10 Hochleistungsflüssigchromatographie

Die Hochleistungsflüssigchromatographie^[142] (HPLC) stellt eine leistungsfähige Methode zur Trennung bzw. Reinigung chemischer Verbindungen dar, deren Vorteile in der hohen Trennleistung sowie der kurzen Analysezeit liegen. Zahlreiche Anwendungen findet die HPLC in der Medizin, Pharmazie und Lebensmittelchemie, doch auch in der präparativen Chemie gewinnt sie als Reinigungsmethode immer mehr an Bedeutung. Erste Anfänge chromatographischer Verfahren sind aus dem Jahr 1834 von Runge bekannt, der Farbstoffgemische an Filterpapier trennte und sogenannte Kapillarbilder erhielt.^[143] 1906 wurde durch säulenchromatographische Trennung von Blattfarbstoffen die Gründung der Chromatographie (Farbschreibung) gelegt. In weiteren Jahren wurden die Papier- (1944) sowie die Dünnschichtchromatographie (1956) entwickelt. In den 70er Jahren wurde auf den theoretischen Grundlagen der letzten Jahrzehnte basierend die Hochleistungsflüssigchromatographie entwickelt und bis heute zur Super-HPLC mit noch höherer Trennleistung weiterentwickelt.

In der Porphyrinchemie wird die HPLC bei der Ermittlung von Porphyrinprofilen an Patienten, die an erythro poetischer Porphyrie^[28] erkrankt sind, sowie bei der Konzentrationsbestimmung von Vitamin B₁₂-Derivaten in Milchprodukten^[144] verwendet. Auch die Reinigung von Hämatoporphyrin IX, das zur Diagnose und in der Therapie von Krebserkrankungen erfolgreich verwendet wird, erfolgt durch HPLC.^[145] Eine ausführliche Darstellung der Chromatographie von Porphyrinen erschien 1995 in einem Übersichtsartikel von Grishina.^[146] Neueste Berichte von Brykina beinhalten HPLC-Untersuchungen an Tetraphenylporphyrinen und deren Derivaten sowie deren Komplexen des Zinks, Palladiums und

Kupfers.^[147] Untersuchungen an wasserlöslichen Porphyrinen wurden von Hambright^[79] und Ribo^[149] durchgeführt. Hambright arbeitete mit einfachen Chromatographiesäulen, die mit RP-18 Silicagel gefüllt waren, um verschieden sulfonierte Porphyrinderivate voneinander zu trennen. Ribo beschrieb die Synthese und Trennungen verschiedener Sulfonierungsprodukte von Diphenylporphyrinen. Beide arbeiteten bei niedrigen Drücken und mußten einige Chromatographien nacheinander durchführen, um eine hohe Reinheit der einzelnen Substanzen zu erzielen. Auch die Verunreinigung an anorganischen Salzen war bei ihnen zu groß, da sie direkt die Reaktionsmischungen in gepufferte Systeme überführten und auftrennten.

In dieser Arbeit sollten die wasserlöslichen, von anorganischen Salzen bereits befreiten Tetrasulfonatophenylporphyrine mit Hilfe der präparativen HPLC auf ihre Reinheit geprüft werden. Es sollte untersucht werden, inwieweit die synthetisierten Porphyrine mit trisulfonierten Porphyrinen verunreinigt sind. Des Weiteren sollten Vermutungen von S. D. Hoffmann geprüft werden, der aufgrund analytischer HPLC-Experimente während seiner Diplomarbeit Hinweise für die Existenz eines Isomeren von $[H_2(tpps_4)]^{4-}$ gefunden hatte, in dem eine der vier Sulfonatgruppen in der meta- statt der para-Position eines der vier Benzolringe steht.^[40]

4.10.1 Analytische HPLC

Allgemein erfolgt bei chromatographischen Methoden der Trennungsprozeß, indem das Substanzgemisch zwischen zwei Phasen verteilt wird. Im Fall der Flüssigchromatographie sind dies die stationäre Phase (Festkörperoberfläche) und die mobile Phase (Lösungsmittel). Die eigentliche Trennung erfolgt durch unterschiedliche Verteilung der aufzutrennenden Stoffe auf die beiden Phasen. Im Fall der Normalphasenchromatographie, mit der „reversed phase“-Chromatographie die am weitesten verbreitete Methode der HPLC, beruht die Trennung auf der unterschiedlich starken Adsorption der verschiedenen Probenmoleküle an der polaren stationären Phase (Kieselgel-60). Als mobile Phase dienen Lösungsmittelgemische unterschiedlicher Polarität. Neben diesen beiden Methoden existieren noch viele weitere Chromatographiearten, wie z. B.

die Ionenaustausch-, Ionenpaar-, Flüssig-Flüssig-Verteilungs- und die Gelchromatographie. Auf eine genauere Betrachtung sowie die Erklärung der Grundlagen dieser einzelnen Methoden wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur^[142] verwiesen.

Die analytische Trennung von Porphyrinen wurde durch Kritzer^[148] bereits ausgiebig untersucht. Es wurden für die Untersuchungen sowohl Kieselgel- (lipophile Porphyrine) als auch RP-18 Materialien (ionische Porphyrine) eingesetzt und es wurde die Reinheit der Porphyrinsysteme überprüft. Auch präparative Trennungen von Komplexen des Octaethylporphyrins wurden erfolgreich durchgeführt. Erste reproduzierbare analytische Trennungen von wasserlöslichen Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinen mit guten Retentionszeiten wurden von Kritzer^[148] und Hoffmann^[40] unter Verwendung der Ionenpaarchromatographie durchgeführt. Eine Kontrolle der Zwischen- und Endprodukte, die bei der Sulfonierung von 5,15-Bis(diphenyl)porphyrin entstanden, durch analytische HPLC wurde durch Ribo ebenfalls mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie durchgeführt.^[149] Bei dieser Methode tritt die Wechselwirkung der stationären Phase mit dem zugesetzten Ionenpaarreagenz ein, das seinerseits mit den eigentlich zu trennenden Substanzen in Wechselwirkung steht. Für die Trennung von Tetrasulfonaten an RP-18-Materialien eignet sich Tetra(n-butyl)ammoniumbromid, NBu_4Br , sehr gut.

Unter Verwendung von Methanol/Wasser-Mischungen, die 5 mmol/l NBu_4Br enthielten, wurden von Hoffmann gute Trennungen erzielt. Ein Lösungsmittelverhältnis von 65:35 (MeOH/ H_2O) lieferte gute Retentionszeiten, in denen alle Probekomponenten innerhalb von 10 min eluiert werden konnten. Als Trenneinheit wurde eine Säule LiChrospher RP-18 (5 μm) (125·4 mm) verwendet. Der Lösungsmittelfluß betrug 1 ml/min. Die Auswertung der Chromatogramme verschiedener Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine zeigte neben Abbauprodukten und der Hauptfraktion bei einer Zeit von 6.9 min eine Verunreinigung von bis zu 5% bei 9.3 min, die im UV/Vis Spektrum mit der Hauptfraktion identisch war. Eine genaue Charakterisierung dieser zweiten Fraktion war aufgrund der zu geringen Substanzmenge nicht möglich. Es wurde jedoch vermutet, daß es sich um ein konformationsisomeres Tetrasulfonat handelt, in dem ein H-Atom eines Benzolrings nicht in para- sondern in meta- oder ortho-Position durch eine

Sulfonatgruppe substituiert ist. Tetraphenylporphyrine, die in ortho-Position sulfoniert sind, wurden in einem Artikel von A. Treibs über die Synthese von meso-substituierten Porphyrinen erwähnt.^[73] Dieser setzte Pyrrol mit dem Natriumsalz eines Benzaldehyds um, der in ortho-Stellung sulfoniert war. NMR-Daten der von A. Treibs synthetisierten Verbindung, die einen Hinweis auf die Signallagen im ¹H-NMR-Spektrum hätten liefern können, sind jedoch nicht bekannt. Es stellte sich somit die Aufgabe, eine geeignete Methode für die präparative HPLC zu entwickeln, um das unbekannte Produkt der zweiten Fraktion in geeigneter Menge zu isolieren und zu identifizieren.

4.10.2 Präparative HPLC

Beim Übertragen der analytischen Trennung auf die präparative HPLC-Anlage soll einerseits eine hohe Trennleistung, d. h. eine hohe Ausbeute und Reinheit der einzelnen Fraktionen erzielt werden, andererseits die je Durchlauf trennbare Probemenge möglichst groß sein. Man spricht in diesem Zusammenhang häufig von dem „magischen Dreieck“, das sich aus Selektivität, Kapazität und Geschwindigkeit zusammensetzt. Da sich bei der Umrechnung von der analytischen zur präparativen Säule die trennbaren Produktmengen beider Säulen wie deren radiale Oberfläche verhalten, erhielt man unter Berücksichtigung der Korngrößen einen Lösungsmittelfluß von 30 ml/min. Als Lösungsmittel wurde das bewährte MeOH-Wasser-Gemisch von 65:35 der analytischen Trennung verwendet, das mit Hilfe zweier Doppelkolbenpumpen aus reinen Lösungsmitteln gemischt wurde und somit jederzeit auf eine Gradientenmethode umgestellt werden konnte. Beide Lösungsmittel enthielten eine Menge von 5 mmol/l NBu₄Br. Unter Benutzung einer 10 ml Probenschleife wurden jeweils 100 mg Substanz in 15 ml des MeOH-Wasser-Gemisches gelöst und aufgegeben. Die Fraktionierung wurde von Hand durchgeführt. Die einzelnen Probekomponenten konnten mit einem UV/Vis Detektor, der auf die Wellenlänge der Q-Bande bei 513 nm eingestellt war, fraktioniert werden. Eine Skizze der präparativen HPLC-Anlage zeigt Abb. 4-34.

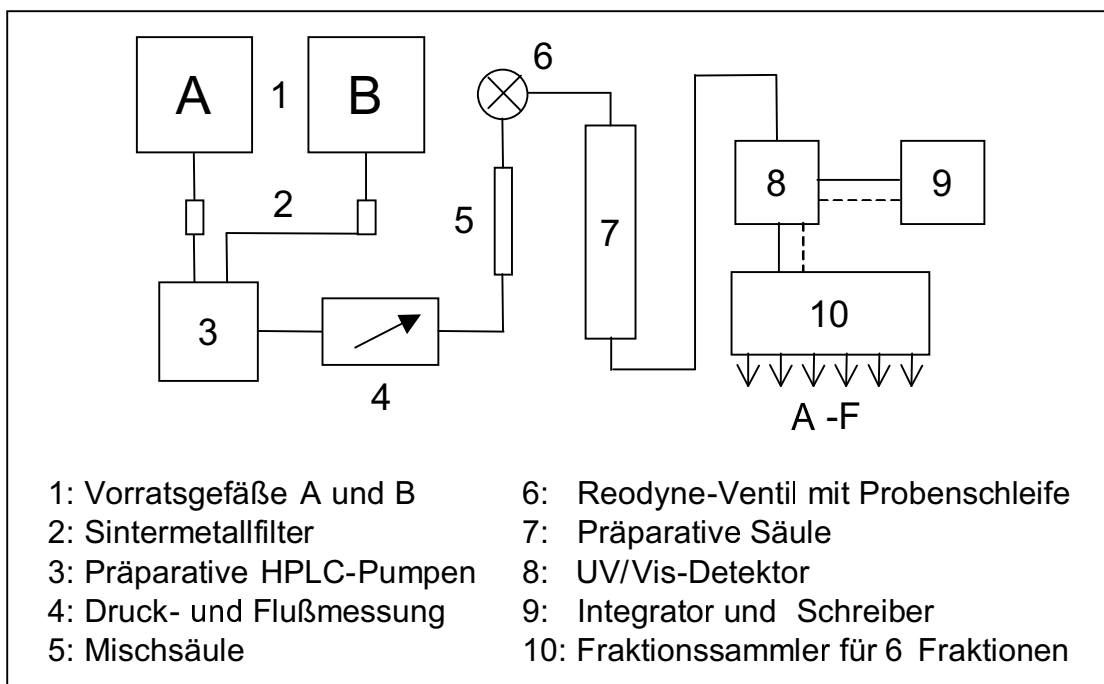


Abb. 4-34.: Skizze der verwendeten präparativen HPLC- Anlage

Die ersten Trennungen des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins lieferten ein Chromatogramm mit einer Hauptfraktion und einer zweiten kleineren Fraktion, das der analytischen HPLC entsprach. Des weiteren wurden noch eine kleine Vorfraktion und eine 4. Fraktion nach Umstellung des Lösungsmittelverhältnisses bei einer Laufzeit von 18 Minuten auf 80:20 eluiert. Bedenkenswert erschien ein sehr starkes Tailing nach der Hauptfraktion, das in einer angehobenen Basislinie bis zum nächsten Peak anhielt (Abb. 4-35). Eine gute Trennung war unter den gegebenen Umständen nicht möglich. Die NMR-Spektren der aufgearbeiteten zwei Hauptfraktionen waren bis auf geringe Unterschiede, die eine Substitution in meta-Position erahnen ließen, identisch. Ein Grund für die Überlagerung schien ein permanenter Austausch der Kaliumionen durch NBu_4^+ -Ionen zu sein, der langsam auf der Säule stattfand. Durch eine Erhöhung der NBu_4Br -Konzentration in der Probenlösung auf das achtfache der Porphyrin-Konzentration gelang es, das Tetra- NBu_4 -Salz des Porphyrins vollständig zu erzeugen und dadurch den Austauschereffekt auf der Säule zu verhindern. Es wurden nun gut trennbare Fraktionen innerhalb von 25 min eluiert und aufgearbeitet (Abb. 4-36).

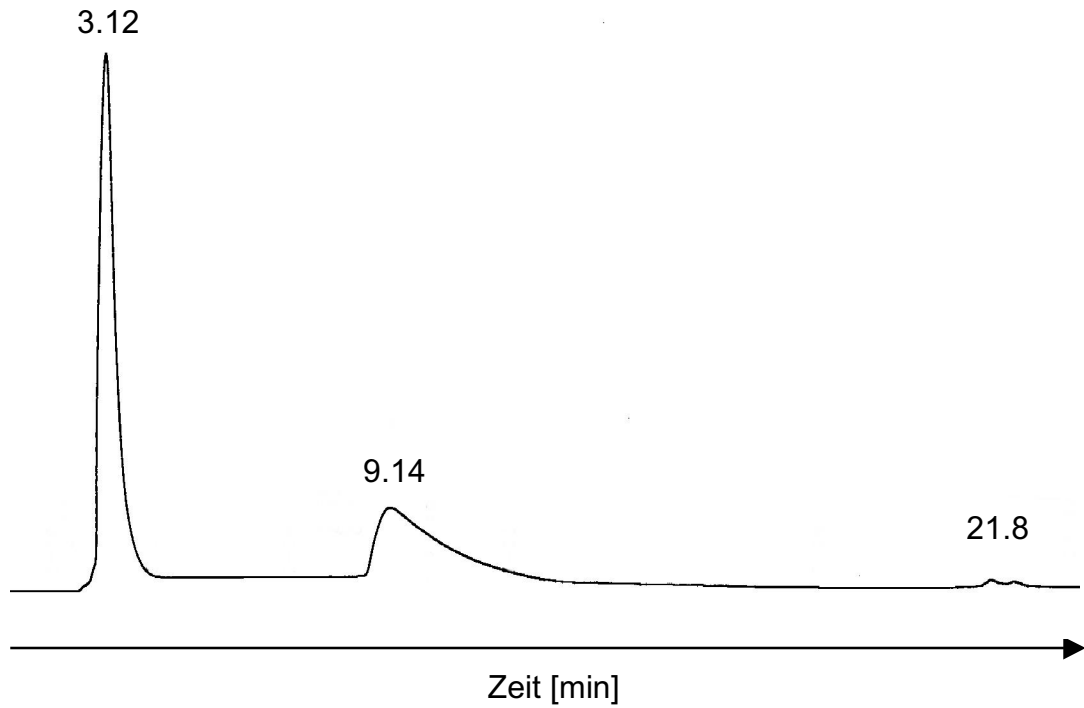


Abb. 4-35: Chromatogramm einer schlechten Trennung von $[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4**) mit starkem Tailing (ohne vorhergehende Verdrängung der Kalium-Ionen)

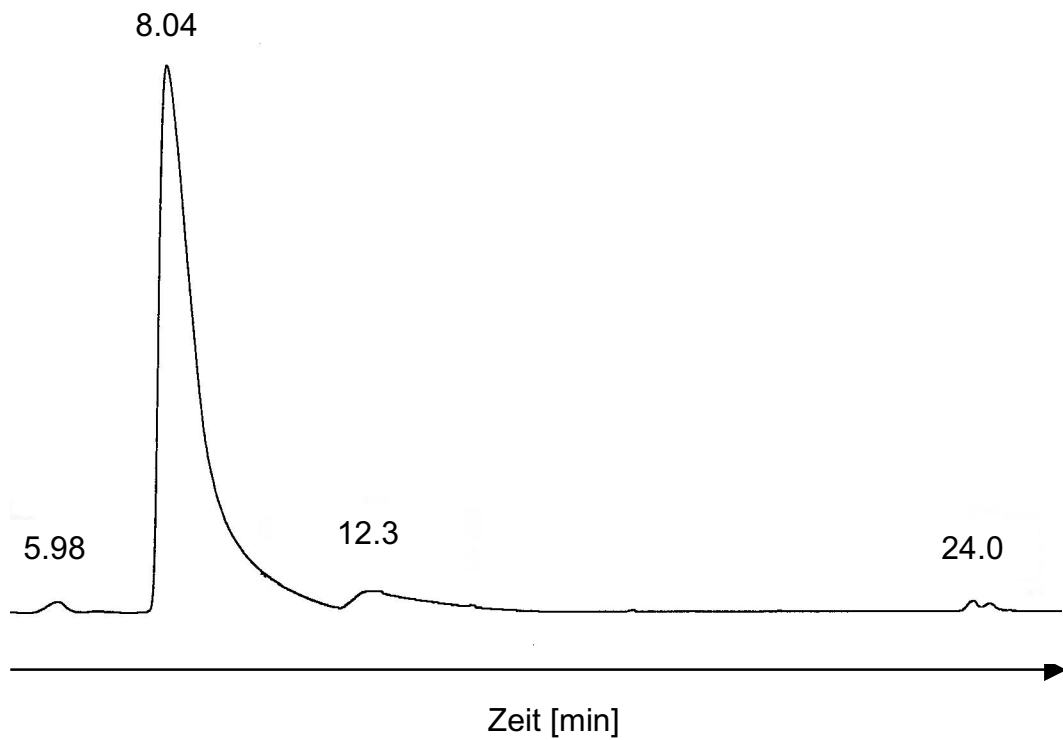


Abb. 4-36: Chromatogramm einer guten Trennung von $[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4**) (nach Verdrängung der Kalium-Ionen mittels NBu_4Br -Überschuß)

Neben dem freien Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin **4** wurden der Platin(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{tpps}_4)]^{4-}$ und Aluminiumkomplex $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ sowie ein Gemisch aus tri- und tetrasulfoniertem Porphyrin untersucht, um die exakte Retentionszeit des trisulfonierten Porphyrins zu bestimmen. Alle erhaltenen Chromatogramme zeigten das gleiche Peakmuster mit vier trennbaren Fraktionen. Unterschiede zeigten sich bei den Retentionszeiten t_{el} . Dies ist auf die unterschiedliche Polarität und die daraus resultierende Wechselwirkung der Metallkomplexe mit der stationären Phase im Vergleich zum freien Porphyrin zurückzuführen. Auch der Anteil an trisulfoniertem Porphyrin variierte, da zum einen die freien Porphyrine, die für die Synthese der Metallporphyrinate eingesetzt wurden, aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen stammten und zum anderen die Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen der Metallkomplexe verschieden waren. Nach der Elution der dritten Fraktion wurde ein Lösungsmittelverhältnis MeOH/H₂O von 80:20 eingestellt, um das jeweilige trisulfonierete Porphyrin zu eluieren (Abb. 4-37). Eine genaue Übersicht der präparativen Trennungen zeigt Tabelle 4-22.

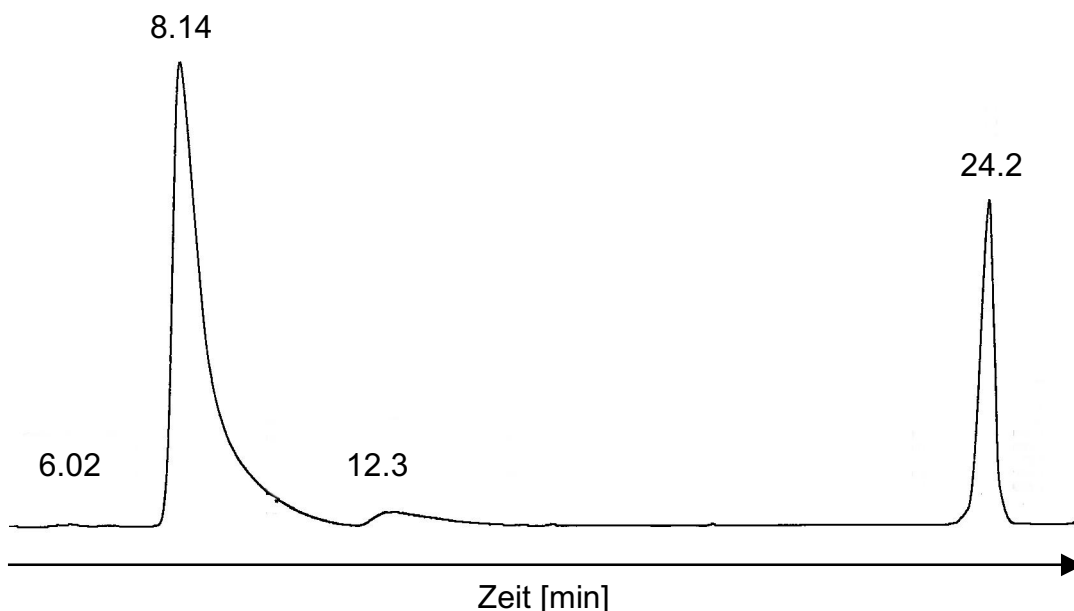


Abb. 4-37: Chromatogramm einer Trennung von **4**, das mit trisulfoniertem Porphyrin verunreinigt ist.

Deutlich erkennt man den Anteil von trisulfoniertem Porphyrin bei einer Zeit von ca. 24 min. Aus der Fläche des Peaks wurde ein Anteil von 21 % ermittelt.

Tabelle 4-22: Angaben zu den präparativen Trennungen

Stationäre Phase: LiChrospher RP 18 (10 μm), 250-25 mm (Merck); Eluent: MeOH/H₂O, 5 mmol NBu₄Br; Flußrate: 30 ml/min; Detektion: $\lambda = 513 \text{ nm}$; Probeschleife: 10 ml; Probegemisch: 100 mg Substanz, gelöst in 15 ml MeOH/H₂O, versetzt mit achtfachem molaren Überschuß an NBu₄Br

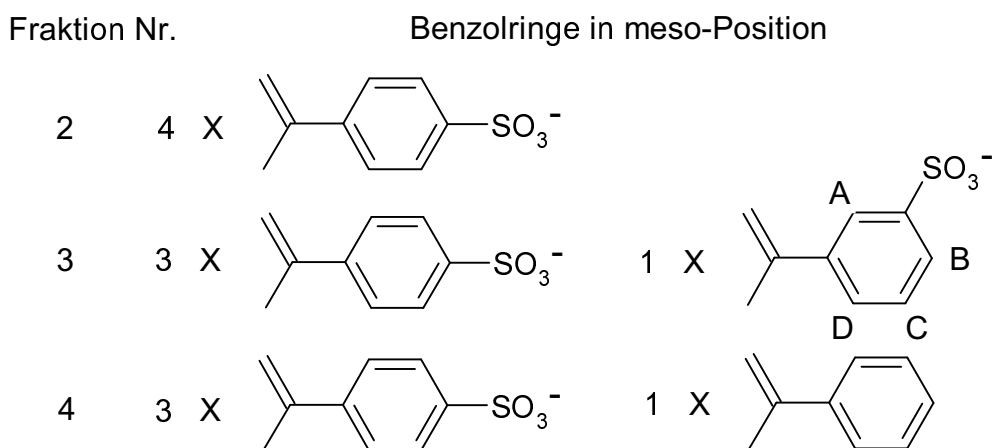
Substanz	Fr.-Nr.	MeOH:H ₂ O	t _{el} [min]	Peakfläche [%]
[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻	1	65:35	5.98	1.05
	2	65:35	8.04	92.35
	3	65:35	12.30	4.76
	4 ^{a)}	80:20	24.00	0.94
Gemisch aus	1	65:35	6.02	0.28
[H ₂ (tpps ₄)] ⁴⁻ /	2	65:35	8.14	74.30
[H ₂ (tpps ₃)] ³⁻	3	65:35	12.38	3.82
	4 ^{a)}	80:20	24.23	21.20
[Al(tpps ₄)] ³⁻	1	70:30	2.68	1.88
	2	70:30	3.92	98.02
	3	70:30	4.00	Schulter
	4	70:30	13.80	0.10
[Pt(tpps ₄)] ⁴⁻	1	65:35	2.74	1.80
	2	65:35	7.62	73.63
	3	65:35	11.92	2.88
	4 ^{a)}	80:20	23.76/24.32	2.02/18.51

a): Nach 20 min wurde das MeOH/H₂O-Verhältnis auf 80:20 verändert.

Nach jeder Trennung wurde die Säule 15 min mit einem Lösungsmittelverhältnis von 80:20 von MeOH zu Wasser gespült, um alle unpolaren Komponenten zu eluieren. Zu Beginn jeder Trennung wurde die Säule 20 min mit dem Lösungsmittel im gewünschten Mischungsverhältnis konditioniert. Durch das Umstellen des Mischungsverhältnisses der Lösungsmittel während der Trennung von 65:35 auf 80:20 (MeOH:H₂O) konnte die Anlage nicht mit einer Rückführung des Eluats betrieben werden. Der Lösungsmittelverbrauch erhöhte sich damit auf etwa 1.8 Liter pro 100 mg aufgegebene Probe.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wurden die eluierten Fraktionen durch Ultrafiltration vom überschüssigen NBu_4Br befreit und durch UV/Vis- und NMR-Spektroskopie identifiziert. Die erste Fraktion enthielt Abbauprodukte. Die zweite Fraktion enthielt das vierfach in para-Stellung sulfonierte Porphyrin. Die dritte Fraktion enthielt das Stellungsisomer, eine Sulfonatgruppe in meta-Stellung und die vierte Fraktion trisulfoniertes Porphyrin. Für eine Erleichterung der Auswertung der NMR-Signale wurde ein sulfoniertes Tetra(4-methylphenyl)porphyrin **5** präparativ aufgetrennt und die Hauptfraktion, Tetraakis(4-methyl-3-sulfonatophenyl)porphyrin, aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Fraktion lieferte allerdings keine klaren Signale, die für einen Vergleich mit dem in meta-Position sulfoniertem Tetraphenylporphyrin hätten verwendet werden können. Eine Übersicht über die ^1H -NMR-Spektren und Daten der verschiedenen Fraktionen zeigen Abb. 4-38 und Abb. 4-39 sowie Tabelle 4-23. Im folgenden Schema 4-1 sind die verschieden substituierten Phenylringe aufgeführt.

Schema 4-1: Unterschiedliche Art und Anzahl der Substitutionen an den Phenylringen in meso-Positionen des Porphyrins **4**



In Schema 4-1 sind die verschiedenen Substitutionsmuster an den Phenylringen des Porphyrins **4** dargestellt, die mit Hilfe von NMR-Untersuchungen in den einzelnen Fraktionen gefunden wurden. Die Zahl vor dem Multiplikationszeichen gibt an, wie häufig der jeweilige Phenylring am Porphyrin vorkommt. Im Fall der Sulfonatgruppe in meta-Position sind die H-Atome am Phenylring durch die Buchstaben A-D gekennzeichnet und in der folgenden Tabelle aufgeführt.

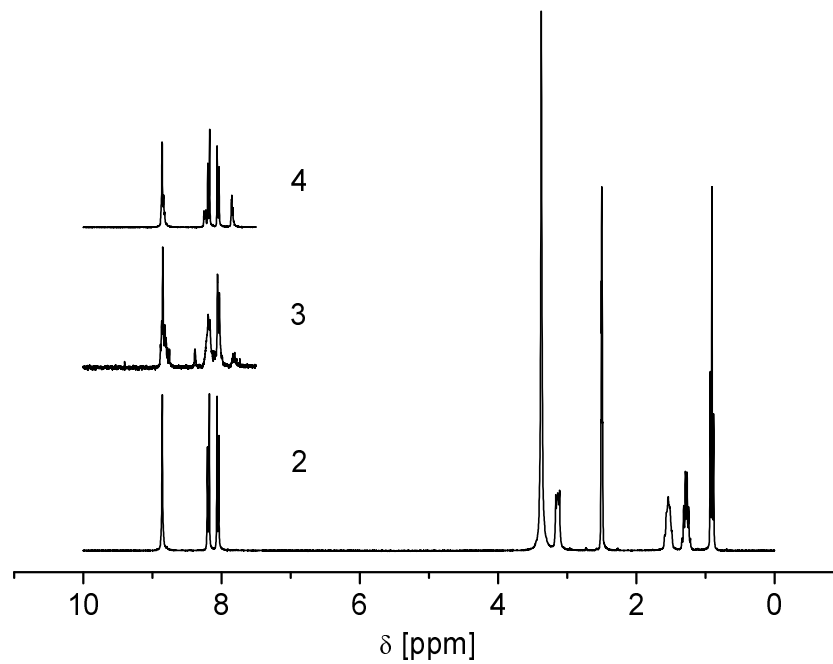


Abb. 4-38: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) der eluierten NBu_4 -Salze in DMSO-d_6

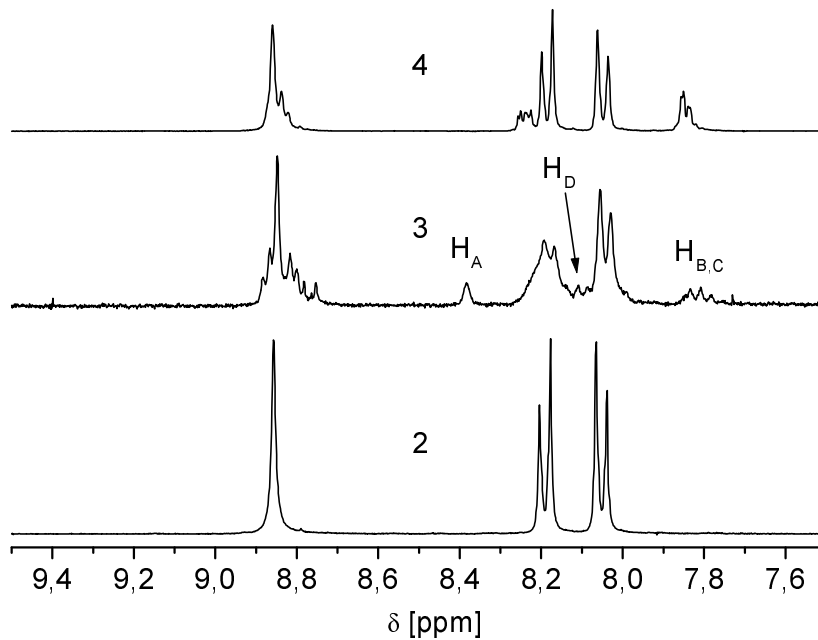


Abb. 4-39: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) der eluierten NBu_4 -Salze aus obiger Abbildung δ : 7.5-9.5 ppm

Tabelle 4-23: ^1H -NMR-Daten (300 MHz) der eluierten Tetra(n-butyl)ammonium-Salze in DMSO-d_6 (die Daten der $\text{NBu}_4\text{-H}$ -Atome sind in Tabelle 4-24 aufgeführt)

Fraktion Nr.	Verbindung	δ [ppm], (Multiplizität, H-Atome)
2	$[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	8.01, 8.05 (d, 8H, m-Sulfonatophenyl-H) 8.15, 8.19 (d, 8H, o-Sulfonatophenyl-H) 8.84 (s, 8H, Pyrrol-H)
3	$[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$	7.76-7.84 (m, 2H, H_B und H_C) 8.01, 8.05 (d, 6H, m-Sulfonatophenyl-H) 8.09 (m, 1H, H_D) 8.15, 8.19 (m, 6H, o-Sulfonatophenyl-H) 8.38 (s, 1H, H_A) 8.75-8.87 (m, 8H, Pyrrol-H)
4	$[\text{H}_2(\text{tpps}_3)]^{3-}$	7.76 (m, 3H, m- und p-Phenyl-H) 8.01, 8.05 (d, 6H, m-Sulfonatophenyl-H) 8.15, 8.19 (d, 6H, o-Sulfonatophenyl-H) 8.23 (m, 2H, o-Phenyl-H) 8.83-8.87 (m, 8H, Pyrrol-H)

 Tabelle 4-24: ^1H -NMR-Daten (300 MHz) der Tetra(n-butyl)ammonium-H-Atome in DMSO-d_6 (Lagebereiche der Signale des jeweiligen ^1H -Signals)

δ [ppm]	Multiplizität, H-Atome
0.89-0.94	t, 48H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
1.23-1.35	s, 32H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
1.50-1.60	q, 32H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
3.12-3.17	m, 32H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

^{13}C -NMR-Experimente der eluierten Fraktionen 2-4 wurden ebenfalls durchgeführt. Es wurden aufgrund der nur bedingten Löslichkeit der Substanzen mittelmäßige Spektren erhalten, von denen die Spektren der zweiten und vierten Fraktion in den Abb. 4-40 und Abb. 4-41 zu sehen sind. Leider ist es nicht gelungen, von der dritten Fraktion ein geeignetes ^{13}C -NMR-Spektrum zu bekom-

men. C-H-Korrelations-Spektren konnten aufgrund der zu geringen erreichbaren Konzentrationen nicht aufgenommen werden.

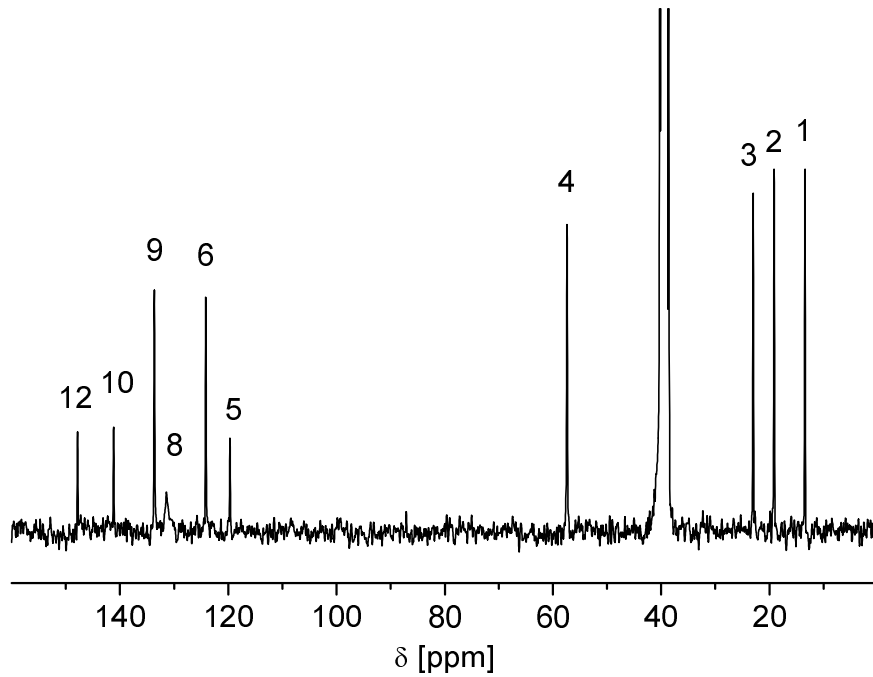


Abb. 4-40: ^{13}C -NMR-Spektrum der Fraktion 2

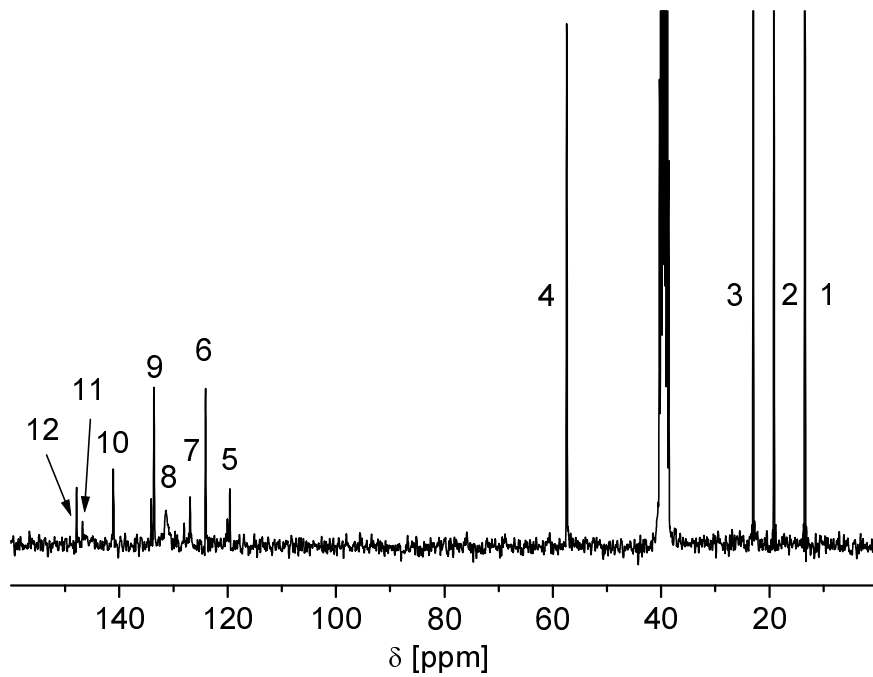


Abb. 4-41: ^{13}C -NMR-Spektrum der Fraktion 4

Beim Vergleich der Spektren fallen deutliche Veränderungen in der Anzahl der Signale auf. Aufgrund der geringeren Symmetrie des Tri-Sulfonats kommt es zu Aufspaltungen der Signale der nicht mehr äquivalenten C-Atome. Zwei neue Signale 7 und 11 erscheinen bei 126.94 bzw. 146.79 ppm, die dem C(4)- und C(1)-Atom des Benzolrings ohne Sulfonatgruppe zuzuschreiben sind. Eine Auflistung der Signale und der entsprechenden C-Atome findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4-25: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten (75 MHz) der eluierten NBu_4 -Salze in DMSO-d_6

Signal-Nr.	C-Atom	Fr. 2	Fr. 4
1	N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	13.42	13.42
2	N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	19.12	19.14
3	N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	22.96	22.98
4	N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	57.39	57.39
5	Methin-C	119.65	119.62
6	meta-Phenyl-C(3)	124.12	124.11
7	Para-Phenyl-C(4)	---	126.94
8	Pyrrol-C	131.10	131.45
9	ortho-Phenyl-C(2)	133.64	133.62
10	C-SO ₃ ⁻	141.15	141.13
11	C(1)-Phenyl	---	146.79
12	C(1)-Sulfonatophenyl	147.81	147.88

In weiteren Untersuchungen wurde geprüft, wie empfindlich das verwendete System auf geringe Variationen reagiert. So wurde zum einen der Methanolanteil des Lösungsmittels von 65 über 70 bis 75 % erhöht. Einer Verkürzung der Retentionszeiten stand zunächst eine Verschärfung der Peaks gegenüber, die jedoch bei weiter sinkender Polarität des Lösungsmittels nicht mehr vollständig voneinander abgetrennt werden konnten. Eine Erhöhung der Polarität durch Einstellung eines Verhältnisses von 60:40 hatte zur Folge, daß sehr breite Peaks mit sehr hohen Retentionszeiten detektiert wurden, so daß eine Trennung nicht mehr möglich war. Durch Erhöhung des Lösungsmittelflusses von 30 über 35 bis 40 ml/min wurde keine große Änderung der Trennung erzielt. Die

Substanzen wurden mit etwas geringeren Retentionszeiten eluiert, die Trennung wurde allerdings nicht wesentlich verbessert. Auf einen höheren Lösungsmittelfluß wurde wegen der anfallenden größeren Abfallmenge verzichtet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich die unterschiedlichen Synthesebedingungen bei der Darstellung des Sulfonatoporphyrins auf den Sulfonierungsgrad auswirken. Hierzu wurden drei verschiedene Synthesen miteinander verglichen. Neben einer Chlorsulfonierung wurde eine Sulfonierung des Tetraphenylporphyrins durch H_2SO_4 und Oleum bei Raumtemperatur (RT) und bei 80°C durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß bei der letztgenannten Synthese fast 100 % tetrasulfoniertes Porphyrin als Produkt vorlag. Bei der Darstellung durch Chlorsulfonierung war eine Verunreinigung durch trisulfoniertes Porphyrin deutlich anhand der Trennung zu erkennen. Eine Synthese bei Raumtemperatur führte zu 50 % trisulfoniertem Porphyrin, was im NMR-Spektrum bereits vor der präparativen Trennung deutlich zu erkennen war. Alle Trennungen wurden nach dem üblichen Verfahren durchgeführt (siehe Tabelle 4-22). In Tabelle 4-26 sind die prozentualen Mengen an sulfonierten Produkten nach Synthesebedingungen geordnet aufgeführt.

Tabelle 4-26: Angaben zur Prüfung des Sulfonierungsgrades

Sulfonierungsart	$[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ [%]	$[\text{H}_2(\text{tpps}_3)]^{3-}$ [%]	Rest [%]
Sulfonierung 80°C	99.44	0.22	0.34
Sulfonierung RT	46.76	52.14	1.10
Chlorsulfonierung	87.60	7.79	4.61

Bei Betrachtung der Tabelle 4-26 ist deutlich zu erkennen, daß durch Sulfonierung bei 80°C die höchste Ausbeute an tetrasulfoniertem Porphyrin erreicht wird. Sowohl die Chlorsulfonierung als auch eine Sulfonierung bei Raumtemperatur ergeben einen hohen Anteil an trisulfoniertem Porphyrin. Vergleicht man die Ausbeuten der je nach Reaktion erhaltenen sulfonierten Porphyrine, so wird deutlich, daß eine Sulfonierung bei 80°C stets zu den schlechtesten Ausbeuten führt. Die relativ harten Reaktionsbedingungen führen dazu, daß ein Teil des Tetraphenylporphyrins durch die Schwefelsäure zerstört und in der folgenden Aufarbeitung abgetrennt wird. Man erhält also pro Stoffmenge eingesetztes Te-

Tetraphenylporphyrin weniger sulfoniertes Porphyrin, das aber einen hohen Anteil an tetrasulfoniertem Produkt aufweist. Einer hohen Regioselektivität steht somit eine geringere Ausbeute gegenüber. Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen von Hambright und Ribo, die Sulfonierungsreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten mit Hilfe von Flüssigchromatographie-Untersuchungen verfolgten.^[79,149]

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe der präparativen HPLC Verunreinigungen in den synthetisierten Porphyrinen abgetrennt und identifiziert werden konnten, die in elektroforetischen und spektroskopischen Untersuchungen nicht zu erkennen waren. Es wurde festgestellt, daß bei der Sulfonierung von Tetraphenylporphyrin neben den Verunreinigungen an tri- oder auch disulfoniertem Porphyrin ein Stellungsisomer auftritt, in dem eine Sulfo-
natgruppe in meta-Position des Benzolrings gebunden ist. Dieses Isomer konnte mit Hilfe der präparativen HPLC abgetrennt und mit NMR-Messungen charakterisiert werden. Eine ausschließliche Sulfonierung in para-Position, wie es Hambright formulierte,^[79] liegt also nicht vor. Des weiteren wurden verschiedene Sulfonierungsreaktionen von Porphyrinen bezüglich ihrer Ausbeute und ihres Sulfonierungsgrades verglichen. Es konnte mit Hilfe der HPLC sauberes, isomerenreines Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin hergestellt werden.

5 Supramolekulare Anordnungen von ionischen Porphyrinen, Porphyrzinen und Phthalocyaninen in Lösung

5.1 Autaggregation ionischer Porphyrinsysteme

Porphyrine und Metallporphyrinate gleicher Ladung können in wässriger Lösung als Monomere, Dimere oder in Form von höheren Aggregaten vorkommen. Besonders ionische Porphyrine, die in der Porphyrinperipherie geladene funktionelle Gruppen tragen, zeigen in wässriger Lösung eine starke Tendenz zur Autaggregation, d.h. zu einer kofazialen Anordnung gleichartiger Porphyrinmoleküle. Triebkraft ist die elektronische Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen der Porphyrinmoleküle. Die Autaggregation ist ein Spezialfall der Homoaggregation, bei der die Stapelbildung zwischen ionischen Porphyrinen gleicher Ladung in Gegenwart von Fremdelektrolyten stattfindet, die die elektrostatische Abstoßung der gleichartig geladenen Gruppen in der Molekülperipherie verringern. Dieses Aggregationsverhalten ist in erster Linie von der Konzentration des Porphyrins, der Ionenstärke und dem pH-Wert der Lösung abhängig. So sind z. B. NMR-Spektren von Porphyrinen, die in D_2O aufgenommen wurden, schwer zu interpretieren, da es aufgrund der für NMR-Messungen nötigen hohen Konzentrationen zur Aggregation kommt. Dies kann an der starken Verbreiterung oder Überlagerung der Signale festgestellt werden. Eine Bestimmung der Konzentration, bei der es zur Ausbildung von Aggregaten kommt, ist mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nur selten möglich, da aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten eine Veränderung der Spektren in den hohen Konzentrationsbereichen nicht mehr beobachtet werden kann. Eine ausführliche Untersuchung der Homo- bzw. Autaggregation der verschiedenen Komplexe wurde deshalb in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Im folgenden Abschnitt wird jedoch auf bekannte Aggregat-Formen des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins genauer eingegangen.

Zahlreiche Untersuchungen wurden über das Aggregationsverhalten des Tetrasulfonatophenylporphyrins **4** durchgeführt. Pasternack und Mitarbeiter stellten Abweichungen vom Lambert-Beerschen-Gesetz fest, wenn bei pH 7.5 die Kon-

zentration des Porphyrins bzw. die Ionenstärke der Lösung erhöht wird.^[150] Hermann gelang es, Monomer-Dimer-Gleichgewichte bis zu Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l der Porphyrinlösung mit Hilfe von NMR- und UV/Vis-Untersuchungen zu verfolgen.^[151] Kadish beschrieb das Aggregationsverhalten von **4** und seinen Metall(II)komplexen je nach Versuchsbedingung bis zu Konzentrationen von nur 10^{-6} mol/l und untersuchte den Einfluß von oberflächenaktiven Stoffen.^[152] Hambricht bestimmte die Dimerisationskonstante K_D von verschiedenen anionischen freien Porphyrinen in gepufferter Lösung bei pH 7.4 und einer konstanten Ionenstärke von 0.10 mol/l NaNO_3 .^[79] Dabei ergab sich für **4** ein Wert von $(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^4$ l/mol. Durch Erhöhung der Ionenstärke in der Lösung steigt die Dimerisationskonstante. Dies ist in UV/Vis-Spektren durch den Übergang von scharfen Banden (Monomer) zu breiten, leicht hypsochrom verschobenen, schwächeren Banden (Dimer) zu beobachten. Durch Substitution der para-sulfonylierten Phenylringe in den ortho-Positionen (Cl, F, CH_3) kann eine Abnahme der Dimerisation beobachtet werden. Die sterischen Wechselwirkungen der ortho-Substituenten mit den H-Atomen in den β -Pyrrolpositionen verhindern die Tendenz der Benzolringe, sich coplanar bezüglich der Porphyrinebene anzuordnen und schwächen dadurch die π - π -Wechselwirkung. Der Abstand von ca. 500 pm zwischen den Porphyrinen wird vergrößert und das Aggregationsvermögen nimmt ab. Generell bildet **4** in neutraler Lösung bei Konzentrationen von $c < 10^{-4}$ mol/l vorzugsweise sogenannte H-Aggregate aus (Abb. 5-1).

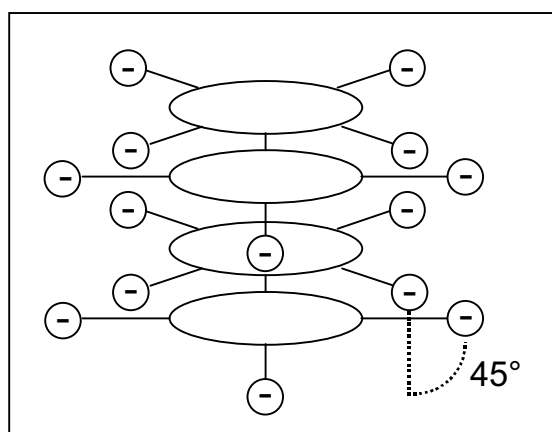


Abb. 5-1: H-Aggregate des Porphyrins $[\text{H}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$

Hierbei ordnen sich mehrere Porphyrinmoleküle in einer stapelförmigen Anordnung übereinander an. Aufgrund der Abstoßung der negativ geladenen Sulfonatgruppen wird eine Anordnung erwartet, in der die Sulfonatgruppen benachbarter Porphyrinmoleküle im Winkel von 45° gegeneinander verdreht sind.

Eine andere Art von Aggregation wurde bei protoniertem Porphyrin **4** $[H_4(tpps_4)]^{2-}$ in saurer Lösung beschrieben.^[153,154] Durch systematische Erhöhung der Porphyrinkonzentration und der Ionenstärke wurde im UV/Vis-Spektrum neben den üblichen Banden des $[H_4(tpps_4)]^{2-}$ bei 435 und 645 nm eine neue scharfe Bande bei 489 nm und eine weitere intensive Bande bei 707 nm beobachtet. Hambright beobachtete, daß die Konzentration einer $4 \cdot 10^{-6}$ molaren Porphyrinlösung, die 0.1 mol/l HCl enthält, über Nacht unter Bildung eines grünen Niederschlags auf eine Konzentration des Porphyrins von nur noch $4 \cdot 10^{-6}$ mol/l abnimmt. Komplizierte Gleichgewichtsverhältnisse in konzentrierten Porphyrinlösungen von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l wurden unter anderem von A-kins,^[153] Ohno^[154] und Ribo^[138] untersucht. Alle beschrieben für die vorliegenden kernprotonierten Zwitterionen des Porphyrins eine Art von treppenförmigen Aggregaten, sogenannte J-Aggregate (Abb. 5-2), die Ausmaße von über $0.45 \mu\text{m}$ erreichen können.

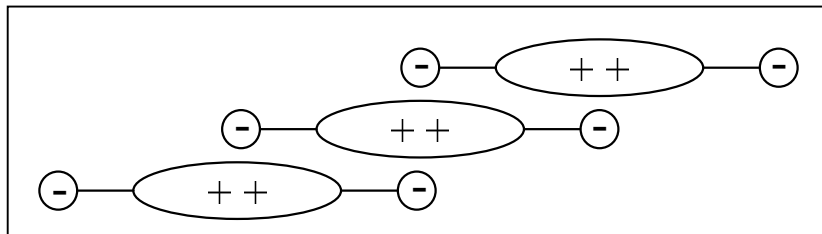


Abb. 5-2: J-Aggregate des kernprotonierten Porphyrins $[H_4(tpps_4)]^{2-}$ (Seitenansicht)

Diese Anordnung der Porphyrinmoleküle ermöglicht die Delokalisierung des angeregten Zustands eines einzelnen Moleküls über das gesamte Aggregat, wodurch sich das Absorptionsmaximum bathochrom zu 489 nm verschiebt.^[154] Ribo beschrieb weiterhin eine zweite Aggregatform, die sich in saurer Lösung ab einer Porphyrinkonzentration von $c > 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bildet und an einer Soret-Bande bei ca. 422 nm erkannt werden kann. Kolloidales Verhalten läßt eine Bildung von noch größeren Aggregaten vermuten. Ribo beschrieb diese Aggre-

gate als Stapel (H-Aggregate), die sich aus zuvor assoziierten J-Aggregaten zusammensetzen.

Metallporphyrine zeigen eine derartige Aggregatbildung in saurer Lösung nicht. Dies ist der Grund, warum bei der Synthese des Aluminiumporphyrinats **4a** das nicht umgesetzte freie Porphyrin **4** durch Zentrifugation bei pH 3 abgetrennt werden konnte. Dieser schwerlösliche, grüne Rückstand enthielt nach ausgiebiger Verdünnung und Behandlung im Ultraschallbad freies, protoniertes Porphyrin mit einer Soretbande bei 433 nm, die auf nichtaggregiertes Porphyrin hindeutet.

Die in dieser Arbeit dargestellten Metallkomplexe **4a-g** des Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrins zeigten in dem Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l keine Aggregation. Es wurden Lösungen der Metallporphyrinate verschiedener Konzentrationen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Der lineare Verlauf einer Auftragung der Absorption gegen die Konzentration bestätigte das Lambert-Beersche-Gesetz in dem Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l (Abb. 5-3). Durch das Vorkommen von Axial-Liganden der oftmals sechsfach koordinierten Hauptgruppenmetalle ist eine starke Annäherung, die durch Wechselwirkung der π -Elektronensysteme zustande kommt, nicht möglich und eine Dimerisierung bleibt aus.

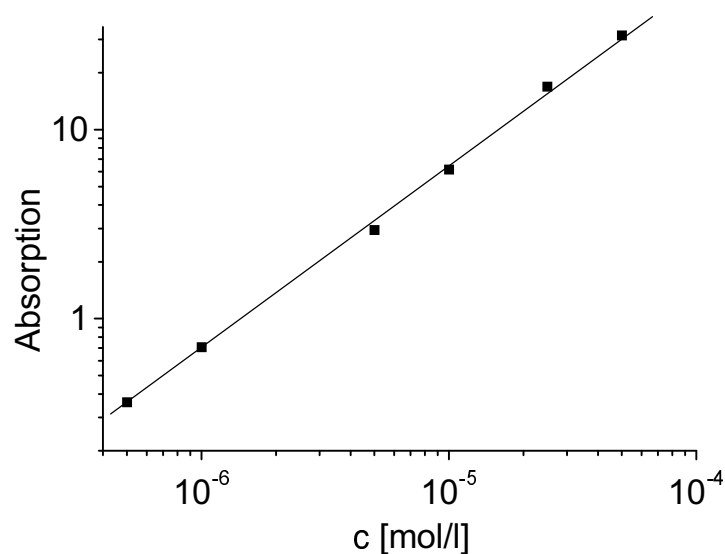


Abb. 5-3: Auftragung der Absorption gegen die Konzentration des wasserlöslichen anionischen Porphyrinats **4a**

5.2 Heteroaggregation zwischen Makrozyklen mit entgegengesetzt geladenen Substituenten

Unter Heteroaggregation versteht man das Zusammenlagern ionischer Porphyrinmoleküle und die Aggregation verschiedener Spezies, die entgegengesetzte Ladungen tragen. Sie wird im wesentlichen von zwei Effekten getragen. Neben hydrophoben Wechselwirkungen des aromatischen Makrozyklus im Molekülzentrum, steigert die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen funktionellen Gruppen in der Molekülperipherie die kofaziale Anordnung der beiden Aggregationspartner. Im Gegensatz zur Homoaggregation, die im Kapitel 5.1 beschrieben wurde, hat eine Erhöhung der Ionenstärke durch Zusatz eines Fremdelektrolyten eine Senkung des Heteroaggregationsgrades zur Folge. Polare organische Lösungsmittel verstärken jedoch die Heteroaggregation.

Die Anzahl der Arbeiten über Heteroaggregation ist im Vergleich zu Berichten über Homoaggregation eher klein. Trotzdem lässt sich dieses Forschungsgebiet in mehrere Gebiete unterteilen. Neben der Aggregation zwischen positiv und negativ geladenen Porphyrinen (Typ I) kennt man die Aggregation zwischen ionischen Porphyrinen und organischen geladenen Akzeptormolekülen (Typ II) und zwischen ionischen Porphyrinen und ionischen Phthalocyaninen bzw. Porphyrzinen (Typ III).

Erste Aggregate der 1:1 Stöchiometrie zwischen tetraanionischen und tetrakationischen Porphyrinen (Typ I) wurden von Shimidzu^[155], Linschitz^[21] und Schaafsma^[156] erwähnt. Neuere Ergebnisse wurden von M. Nawra beschrieben, die Aggregate zwischen kationischen Cer-Bisporphyrin-Komplexen und anionischen Metall-Monoporphyrin-Komplexen synthetisierte.^[132,157]

Aggregate zwischen ionischen Porphyrinen und organischen geladenen Akzeptormolekülen (Typ II) wurden von T. Sato et al.^[158] und ebenfalls M. Nawra^[132,157] beschrieben.

Auf die letzte Aggregationsart (Typ III) soll im Rahmen dieser Arbeit näher eingegangen werden. In einem Übersichtsartikel beschrieb Tran-Thi 1997 umfassend die Ergebnisse auf dem Gebiet der Heteroaggregation zwischen Porphyrinen und Phthalocyaninen.^[159] Neben der genauen Zusammensetzung dieser Aggregate wurden vor allem die optischen Eigenschaften und Ladungstransfer-

prozesse, sogenannte Ionenpaar-Ladungstransfer-Prozesse, dieser Systeme verglichen und im Hinblick auf ihre photosensitiven Eigenschaften diskutiert. Eine Reihe von Berichten über die Existenz von entsprechenden Aggregaten zwischen tetrasulfonylierten Phthalocyaninen und Tetrakis(4-N-methylpyridinio)porphyrinen^[160,161] **6** sowie zwischen Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin und kationischen Phthalocyaninen^[162] oder Tetrakis(N-methylpyridinio)porphyrinen^[163,164] sind bekannt. Diese gemischten Aggregate zeigen im Vergleich zu den reinen Porphyrinaggregaten ein deutlich anderes Absorptionsspektrum und können aufgrund der sich nicht überschneidenden oder überlagernden Banden spektroskopisch besser charakterisiert werden. Tran-Thi untersuchte auch Aggregatbildungen zwischen Metallkomplexen. Es wurden aus Tetrakis(4-N-methylpyridinio)porphyrinen **6**, deren Zinkkomplexen und tetrasulfonylierten Metallphthalocyanin-Komplexen, die Kupfer, Nickel und Aluminium als Zentralmetall enthielten, Aggregate gebildet.^[159,22] Auch die Umkehr, die Mischung von anionischem Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin und kationischen Cobalt- oder Aluminiumporphyrinaten, führte zur Aggregatbildung.^[159,163] Neben den bekannten Dyaden konnten erstmals auch Triaden und Pentaden beobachtet werden und eine Abhängigkeit ihrer Bildung von den Zentralmetallen und dem verwendeten Lösungsmittel gefunden werden.^[159]

Heteroaggregation zwischen verschiedenen Metallkomplexen hängt im wesentlichen ab von der Fähigkeit des Zentralmetalls, einen oder zwei Axial-Liganden zu koordinieren, dem Donor- oder Akzeptorcharakter des Lösungsmittels und der relativen Lage der entgegengesetzt geladenen Substituenten an den Makrozyklen. Eine sterische Hinderung aufgrund von Axial-Liganden schließt die Bildung von Aggregaten meistens aus. Makrozyklen, die Metalle mit fünf- oder sechs Koordinationsstellen besitzen, zeigen in stark koordinierenden Lösungsmitteln keine Aggregation. In Wasser ist jedoch eine Bildung von Aggregaten möglich. Für ein besseres Verständnis der Mischaggregate aus Porphyrinen und Phthalocyaninen bzw. Porphyrinen können das Zentralmetall, die relative Position der Substituenten sowie das Lösungsmittel variiert und die Eigenschaften verglichen werden.

5.3 Heteroaggregation zwischen den anionischen Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinaten und einem kationischen Cobaltporphyrazin- bzw. Cobaltphthalocyanin-Komplex

In dieser Arbeit wurde erstmals die Bildung von Aggregaten zwischen dem synthetisierten Aluminiumporphyrinat $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps4})]^{3-}$ (**4a**) und dem Cobaltporphyrazin-Komplex $[\text{Co}(\text{tmtpypz})]^{4+}$ (**7**) sowie zwischen **4a** und dem Cobaltphthalocyanin-Komplex $[\text{Co}(\text{pctetmpy})]^{4+}$ (**8**) in den Lösungsmitteln Wasser und DMSO untersucht. Des Weiteren wurde durch Aggregationsuntersuchungen von **4b**, **4c**, **4e** und **4g** mit $[\text{Co}(\text{tmtpypz})]^{4+}$ (**7**) geprüft, wie stark der Einfluß der Axial-Liganden, der Ionengröße des Metalls sowie der Ladung des Metalls ist. Aggregate zwischen **4a** und **7** wurden für Ladungstransferuntersuchungen, die teilweise durch Bestrahlung induziert wurden, eingesetzt. Die relativ leichte Oxidierbarkeit des Aluminiumporphyrinats **4** im Vergleich zu den anderen Hauptgruppenmetallporphyrinaten und eine mögliche Reduktion des Cobalt(II)-Ions in **7** zum Cobalt(I)-Ion waren Anlaß für eine Kombination dieser Farbstoff-Ionen.

5.3.1 Voruntersuchungen an den Cobaltkomplexen **7** und **8**

Die kationischen Cobaltkomplexe **7** und **8** wurden in der Arbeitsgruppe van-Lier der medizinischen Fakultät der Universität Sherbrooke in Québec, Kanada, hergestellt und ohne weitere Reinigung für alle folgenden Untersuchungen eingesetzt. Sie liegen in Form der Disulfat-Salze $[\mathbf{7}](\text{SO}_4)_2$ bzw. $[\mathbf{8}](\text{SO}_4)_2$ vor. Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen von I. Salabert^[164] und S. Palacin^[165] ergaben die Vermutung, daß die Komplexe in Form von Dimeren in wäßriger Lösung existieren. Sie entwickelten ein Modell, in dem die Sulfationen aufgrund ihrer zwei negativen Ladungen mit zwei Pyridiumionen verschiedener Porphyrazine wechselwirken. Es ergibt sich somit eine Anordnung, in der im Idealfall vier Sulfationen zwischen zwei Makrozyklen liegen, so daß diese ein stabiles Dimer in wäßriger Lösung bilden (Abb. 5-4). Eine solche ideale Anordnung hätte jedoch eine sehr schlechte Löslichkeit in Wasser zur Folge, so daß es als wahrscheinlich gilt, daß weniger als vier Sulfat-Ionen für die Dimerisierung der Makrozyklen verantwortlich sind.

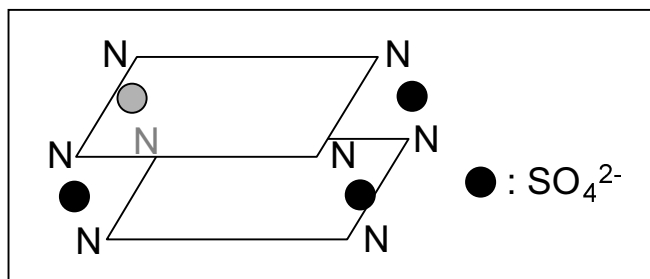


Abb. 5-4: Anordnung der Porphyrinmoleküle zum Dimer

In Abb. 5-5 ist das UV/Vis-Spektrum von **7** in wässriger Lösung zu sehen. Deutlich erkennt man die intensive breite Q-Bande, die dem dimerisierten Molekül seine charakteristische grüne Farbe verleiht.

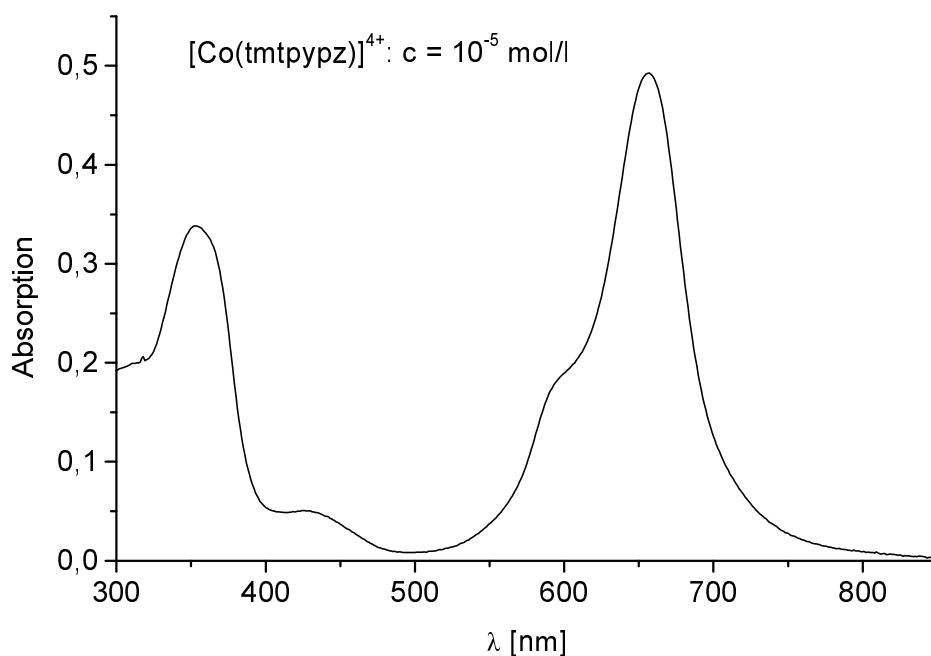


Abb. 5-5: Absorptionsspektrum einer 10^{-5} M Lösung von **7** in Wasser

Die Absorption als Funktion der Konzentration zeigte über den untersuchten Konzentrationsbereich bis max. $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l lineares Verhalten entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz. Dies bedeutete, daß der Cobaltporphyrin-Komplex **7** unter der Annahme des Modells von I. Salabert und S. Palacin stets als Dimer in wässriger Lösung vorlag. Gleiche Ergebnisse lieferten Löslichkeitsuntersuchungen des Cobaltphthalocyanin-Komplexes **8**. Auch hier wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration gefunden. Dennoch dürfen wässrige Lösungen der Cobaltkomplexe **7** und **8** nicht

mehrere Wochen aufbewahrt werden, sondern müssen für Untersuchungen frisch hergestellt werden, da es sonst zur Bildung von Aggregaten mit größerer Anzahl von Molekülen kommt, die anhand einer Farbänderung der Lösung von grün nach blau zu erkennen ist. Dieses Phänomen konnte auch bei dem Aluminiumporphyrin **4a** beobachtet werden. Eine wässrige Lösung, die mit Leitsalz für elektrochemische Untersuchungen versetzt worden war, verfärbte sich nach einigen Wochen von rot nach blau/violett. Durch die hohe Salzkonzentration bzw. Ionenstärke der Lösung kam es ebenfalls zur Bildung von größeren Aggregaten und somit zur Farbänderung.

Die Redox Eigenschaften des Cobaltporphyrazin-Komplexes **7** wurden mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie in wässriger Lösung untersucht. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode und als Gegenelektrode ein Platindraht verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode, als Leitelektrolyt Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat NBu_4BF_4 . Das Cyclovoltammogramm einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von **7** in Wasser mit einer Leitsalzkonzentration von $c = 10^{-2}$ mol/l ist in Abb. 5-6 zu sehen.

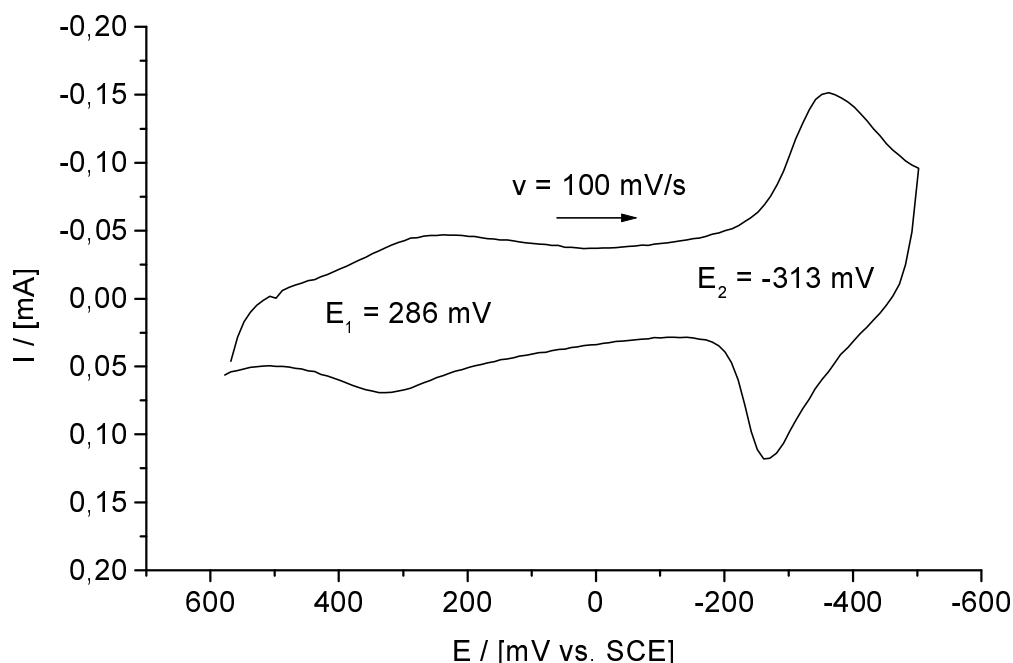


Abb. 5-6: Cyclisches Voltammogramm von **7** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Wasser bei Raumtemperatur, Leitelektrolyt: NBu_4BF_4 , Potential E [mV] vs. SCE

Im Porphyrizin liegt Cobalt in der Oxidationsstufe zwei vor und könnte somit zu Co(III) oxidiert oder zu Co(I) reduziert werden. Im Cyclovoltammogramm erkennt man eine reversible Redoxwelle bei $E_2 = -313$ mV und eine quasireversible Welle bei $E_1 = 286$ mV. Da eine Voraussage, ob die Reduktion bei einem Potential von -313 mV an dem Cobaltion oder am Porphyrizinring stattfindet, nicht möglich war, wurde dieses Problem mit Hilfe der Spektroelektrochemie untersucht. Eine Oxidation von Cobalt(II) zu Cobalt(III) bei einem Potential von 286 mV wurde hingegen ausgeschlossen. Auch der Redoxprozeß vom Cobalt(II) zu Cobalt(III) sollte mit Hilfe der spektroskopischen Verfolgung von Oxidation und Reduktion aufgeklärt werden. Die relativ breite Redoxwelle bei 286 mV entstand vermutlich durch Verunreinigungen in der Lösung.

5.3.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen am Cobaltporphyrizin-Komplex **7 und am Aluminiumporphyrinat **4a****

Mit Hilfe spektroelektrochemischer Untersuchungen wurden die Veränderungen von Banden im UV/Vis-Spektrum bei Oxidation und Reduktion untersucht, um bei den folgenden Titrationen und Bestrahlungsversuchen der Aggregate eventuelle Ladungstransferprozesse zu erkennen. Hierzu wurden wäßrige Lösungen von **4a** und **7** in Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 mm bei verschiedenen Potentialen elektrolysiert. Als Arbeitselektrode diente ein feinmaschiges Platinnetz, das in der Küvette angebracht wurde, als Gegenelektrode ein Platindraht. Als Leitsalz wurde NBu_4BF_4 in einer Konzentration von 10^{-2} mol/l eingesetzt. Alle eingestellten Potentiale bezogen sich auf eine gesättigte Kalomelelektrode.

Eine wäßrige $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung des Cobaltporphyrizin-Komplexes **7** wurde bei einem Potential von -0.5 V reduziert und anschließend bei 0.6 bzw. 1 V oxidiert. Während der kathodischen Reduktion sind in einer Zeit von nur 30 min deutliche Veränderungen in der Spektrenschar der Abb. 5-7 zu erkennen.

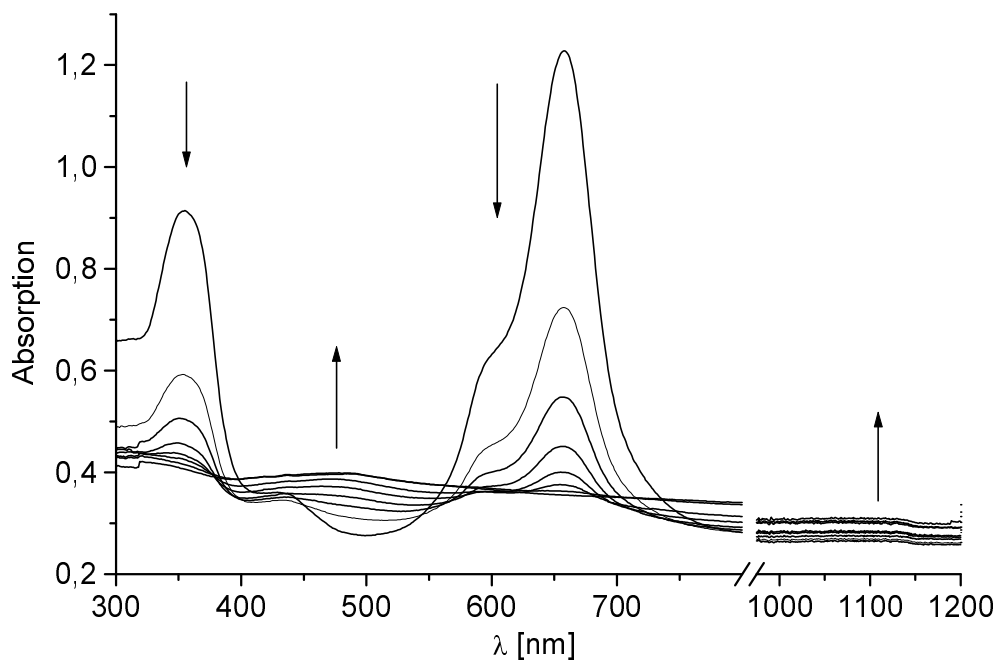


Abb. 5-7: Spektrenverlauf während der Reduktion einer $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **7** bei $E = -0,5$ V

Die Soret- und Q-Bande werden ausgelöscht. Im Bereich von 470 nm erscheint eine breite Bande und bei 1130 nm eine schwache Bande, die bei der geringen Konzentration schlecht zu erkennen ist. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von I. Salabert überein, die eine Reduktion eines Cobaltporphyrizin-Komplexes auf chemischen Weg mit Hydrazin durchführte. Auch sie beobachtete das Verschwinden der beiden Hauptbanden und konnte im infraroten Bereich des Spektrums bei ca. 1150 nm eine Bande erkennen, die aufgrund der höheren Konzentration des Reaktionsgemisches gut zu erkennen war. Die Reduktion ist, wie in Abb. 5-8 zu sehen, vollkommen reversibel. Bei einem Redoxpotential von 0.6 V konnte das Ausgangsspektrum der Lösung wieder erreicht werden.

Für die Reduktion wurde von Salabert^[164] ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem die beiden Cobalt(II)porphyrizin-Moleküle, die in Form eines Dimers vorliegen, ein Elektron aufnehmen und anschließend über einen dimeren Zwischenzustand zu monomeren Cobalt(I)- und Cobalt(II)porphyrizin reagieren. Durch Aufnahme eines zweiten Elektrons wird das verbleibende Cobalt(II)porphyrizin ebenfalls zum Cobalt(I)porphyrizin reduziert. Letztendlich

werden also durch stufenweise Aufnahme zweier Elektronen zwei Cobalt(I)porphyrazin-Komplexe gebildet (Schema 5-1). Dies kann auch an der Form der Redoxwelle bei -313 V im Cyclovoltammogramm beobachten werden (Abb. 5-6), die für zwei nicht auflösende Elektronentransfer-Prozesse spricht.

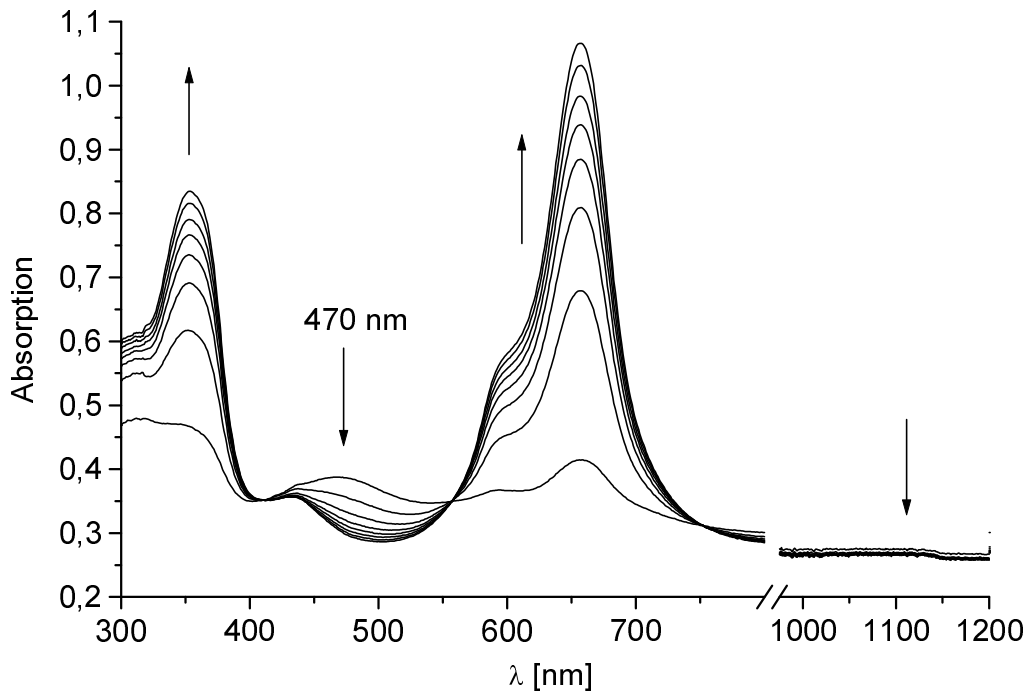
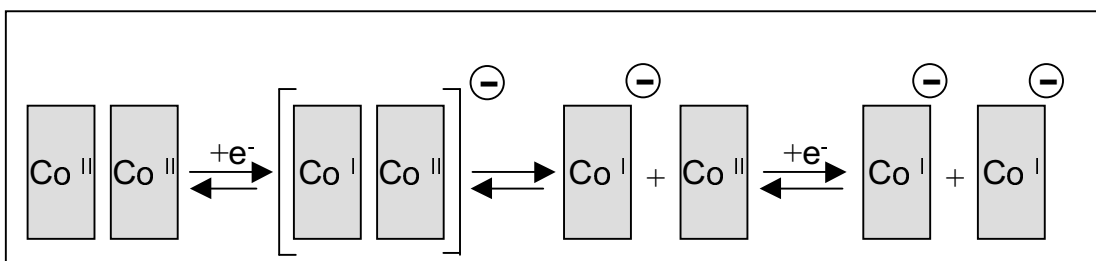


Abb. 5-8: Re-Oxidation der $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **7** bei $E = 0,6$ V

Schema 5-1: Möglicher Mechanismus der Reduktion von **7** (Die vier positiven Ladungen an den Porphyrazin-Makrozyklen wurden für die beschriebene Gesamtladung des Moleküls nicht berücksichtigt.)



In einem weiteren Reduktionsschritt wird das entstandene Cobalt(I)porphyrazin zum Cobalt(I)porphyrazin-Radikalanion $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{tmtpyz})^*]^{2-}$ reduziert, welches eine charakteristische breite Bande bei 470 nm besitzt. Gleiche Beobachtungen

wurden von Clack^[166] und Nevin^[167] beschrieben, die nach zweifacher Reduktion eines Cobaltphthalocyanin-Komplexes ebenfalls eine breite Bande zwischen 400 und 500 nm beobachteten und diese dem Cobalt(I)phthalocyanin-Radikalanion zuwiesen. Bei der elektrochemischen Reduktion werden also verschiedene Gleichgewichte durchlaufen, bis das $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{tmpyz})^*]^{2+}$ -Ion entsteht.

Im Gegensatz zu den verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen, die bei den Reduktionsprozessen ablaufen, findet eine Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpyz})]^{4+}$ (**7**) nur am Zentralmetall des Porphyrinats statt. Dies ist an minimalen Änderungen der Banden im UV/Vis-Spektrum bei einer angelegten Spannung von 1 V zu beobachten. Das Maximum der Q-Bande verschiebt sich mit einer leichten Intensitätszunahme zu größerer Wellenlänge (674 nm). Die Soret-Bande verschiebt sich mit einer Intensitätsabnahme ebenfalls zu größerer Wellenlänge (380 nm). Es wird ein $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmpyz})]^{5+}$ -Ion gebildet (Abb. 5-9).

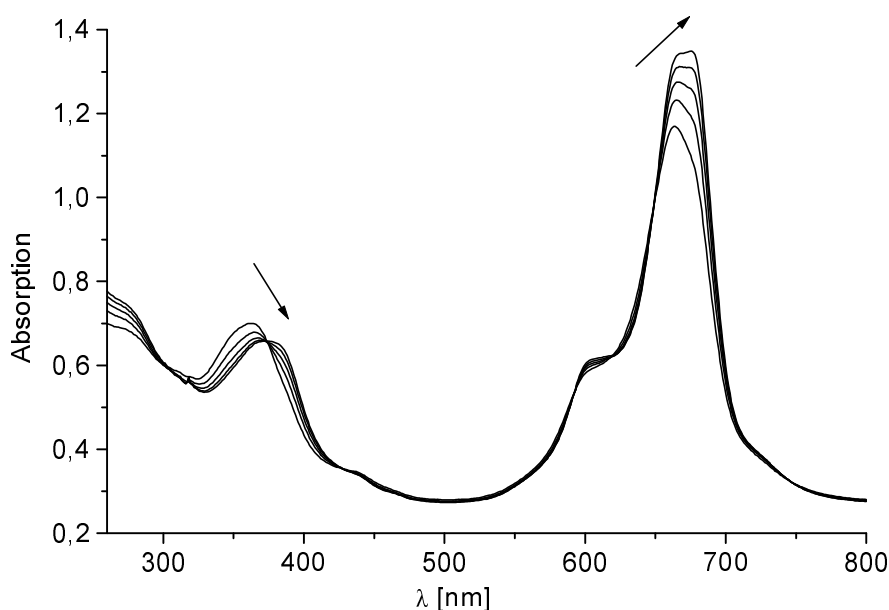


Abb. 5-9: Oxidation einer wässrigen Lösung von **7** ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l), $E = 1$ V

Für die spektroskopische Verfolgung der Oxidation des Aluminiumporphyrinats **4a** wurde eine $1.5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung 135 min bei einem Potential von 1.1 V unter Schutzgas elektrolysiert. Das Potential von 1.1 V liegt 240 mV über dem Redoxpotential der ersten Ringoxidation und sollte somit ausreichen, den Komplex quantitativ zu oxidieren. Während der Oxidation konnten verschiedene Prozes-

se beobachtet werden (Abb. 5-10 und Abb. 5-11). In der Spektrenschar der Abb. 5-10 sind deutliche Veränderungen zu erkennen. Die Soret-Bande und die Q-Banden verlieren im Verlauf der Oxidation stark an Intensität. Im Gegensatz dazu entstehen eine Schulter bei 440 nm und eine breite Bande an der Grenze zum infraroten Bereich des Spektrums bei etwa 860 nm. Diese Bande bei 860 nm nimmt im weiteren Verlauf der Oxidation (40-135 min) wieder ab (Abb. 5-11). Es erscheint eine neue Bande bei 630 nm, die bis zu einer Zeit von 135 min stetig zunimmt. Die Soret-Bande, sowie die bathochrom verschobene Schulter bei 440 nm nehmen kontinuierlich ab und verschwinden. Das erhaltene Spektrum gleicht dem eines π -Radikalkations.^[111] Das Zwischenprodukt könnte durch Aggregation zwischen einem bereits oxidierten Radikalkation und einem noch neutralen Aluminiumporphyrinat entstanden sein, die bei vollständiger Oxidation wieder aufgehoben wird. Allerdings würde ein solches Aggregat eine starke Wechselwirkung der π -Elektronensysteme voraussetzen, da die auftretende UV/Vis-Bande solcher dimeren Systeme normalerweise zu größeren Wellenlängen $\lambda \geq 1000$ nm verschoben ist.

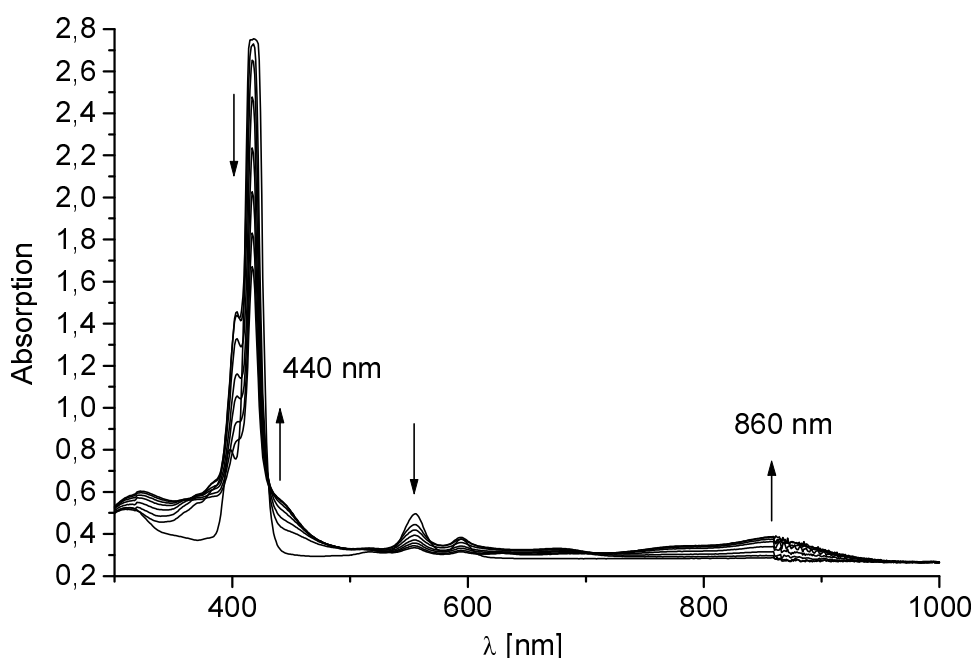


Abb. 5-10: Spektrenverlauf während der Oxidation einer $1.5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **4a** bis zu einer Zeit von 35 min, $E = 1.1$ V

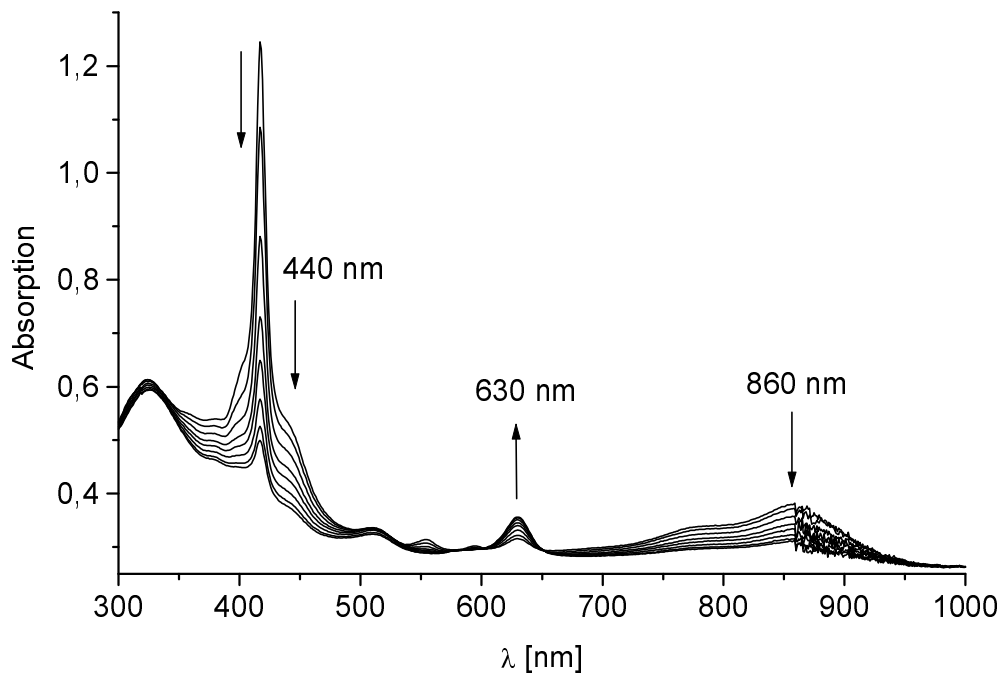


Abb. 5-11: Spektrenverlauf während der Oxidation einer wässrigen $1.5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **4a** ab 40 min, $E = 1.1$ V

Eine irreversible Reaktion am Porphyrinringsystem, z. B. eine Aufspaltung des Rings und eine folgende oxidative Zerstörung, ist auszuschließen, da durch Reduktion der zuvor oxidierten Lösung wieder das Ausgangsspektrum erhalten wurde. Die Reduktion wurde bei einem Potential von $E = -1$ V durchgeführt. Nach 32 min war die Bande bei 630 nm verschwunden und die Soret-Bande und die beiden Q-Banden waren wieder deutlich zu erkennen. Bereits zwischen dem Ende der Oxidation und dem Start der Reduktion veränderte sich das Spektrum. Dies war an einer deutlich intensiveren Soret-Bande ($A = 1.5$) des Startspektrums der Reduktion im Vergleich zu der Soret-Bande des Endspektrums der Oxidation ($A = 0.5$) zu erkennen (Abb. 5-12).

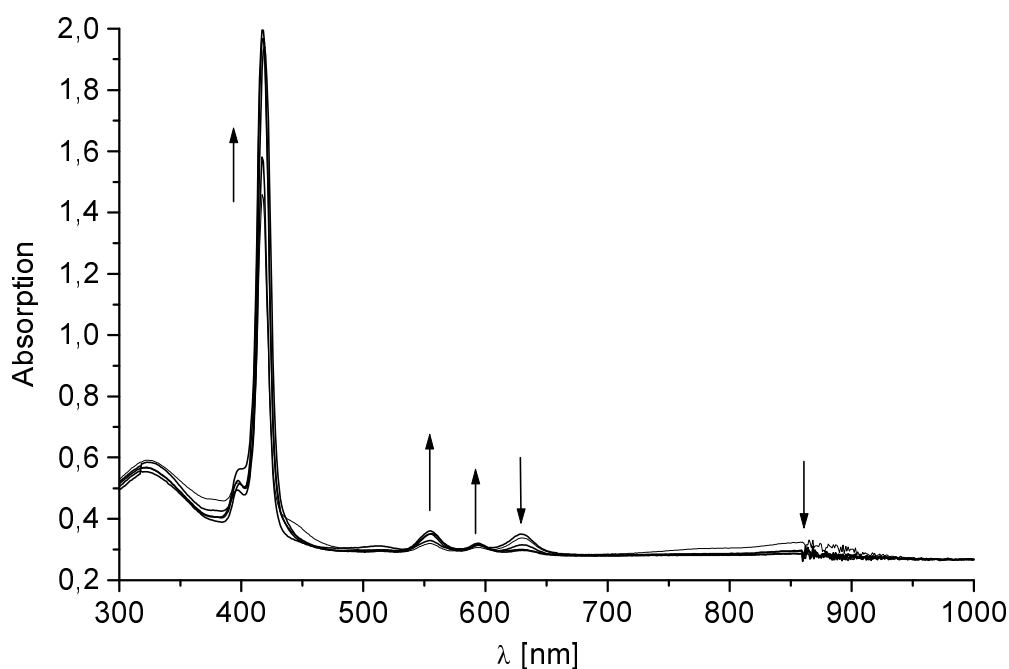


Abb. 5-12: Zeitlicher Verlauf der Reduktion der zuvor oxidierten wässrigen Lösung von **4a** ($c = 1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l), $E = -1$ V.

5.3.3 Darstellung und Stöchiometrie der Aggregate

Die Elektronenanregungsspektroskopie ist die am meisten verwendete Methode zur Erforschung von Aggregationsphänomenen, wobei sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektroskopie zum Einsatz kommen. Durch spektroskopische Verfolgungen von Titrations, in denen entgegengesetzt geladene Aggregationspartner miteinander titriert werden, können anhand von Veränderungen der Bandenlagen und -intensitäten Aggregatbildungen festgestellt werden. Eine wichtige Voraussetzung, um solche Wechselwirkungen zwischen den Spezies in Lösung beobachten zu können, ist die Wahl des richtigen Konzentrationsbereichs. Lösungen mit Konzentrationen von ca. 10^{-5} mol/l erwiesen sich als geeignet, damit es zu Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern kam. Zudem gehorchen die Lösungen der einzelnen Reaktionspartner in diesem Konzentrationsbereich noch dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gl. 5-1). Dieses beschreibt den Zusammenhang zwischen der Extinktion E einer durchstrahlten Lösung und deren Konzentration c , der Schichtdicke d und dem molaren Extinktionskoeffizienten ε der gelösten Substanz.

$$E = c \cdot d \cdot \varepsilon \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Liegt eine Lösungsmischung vor, so ist die Gesamtextinktion E_{mix} gleich der Summe der Einzelextinktionen E_K und E_A (Gl. 5-2).

$$E_{\text{mix}} = E_K + E_A \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Bilden nun die beiden Komponenten K und A ein Aggregat KA, so ist die Gesamtextinktion der Lösung E_{mix} nicht mehr die Summe der Einzelextinktionen. In diesem Fall ist die Extinktionsdifferenz Y zwischen der realen Mischung E_{mix} und der theoretischen Summe ungleich Null und man erhält gemäß (Gl. 5-3) ein Differenzspektrum.

$$Y = E_{\text{mix}} - (E_K + E_A) \quad (\text{Gl. 5-3})$$

In diesem Spektrum können bestimmte Banden der Aggregationspartner verschoben sein. Es können Banden verschwinden oder neue zusätzliche Banden auftreten, die dem Aggregat zugeordnet werden.

Eine Methode, mit der die Stöchiometrie von Komplexen in Lösungen durch UV/Vis-Spektroskopie ermittelt werden kann, wurde von Job^[168] entwickelt. Ein gebildeter Komplex besitzt ein anderes Absorptionsmaximum als das freie Ion, so daß die Extinktion des freien Ions in dem Maße abnimmt, wie die Extinktion des Komplexes zunimmt. Dieses Verfahren kann auf die Bildung und Untersuchung von Aggregaten übertragen werden. Erfolgreiche Anwendungen dieser Methode der kontinuierlichen Variation hinsichtlich der Untersuchungen von Aggregaten wurden von Tran-Thi, Geiger und Nawra durchgeführt.^[22,80,132,159-164] Nach der Job'schen Methode werden Mischungen einer kationischen Komponente K und einer anionischen Komponente A aus äquimolaren Stammlösungen hergestellt. Dabei wird der Molenbruch einer Komponente von 0 bis 1 variiert, der Molenbruch der anderen Komponente errechnet sich daraus für die einzelnen Mischungen, so daß die Gesamtkonzentration von K und A konstant bleibt. Findet zwischen den beiden Komponenten K und A eine Wechselwirkung statt und wird ein Aggregat KA gebildet, so ist nach (Gl. 5-3) die Summe der beiden Extinktionen aus den Einzelspektren der Komponenten K und A ungleich der Extinktion E_{mix} der Mischlösung. Eine Auftragung von $Y = f(x)$ für bestimmte Wellenlängen liefert Minima oder Maxima an den Molenbrüchen, die bestimmten Aggregationsstöchiometrien entsprechen.

Eine Vereinfachung dieser Methode stellt die gegenseitige Titration der beiden Komponenten K und A dar. Hierbei wird ein bestimmtes Volumen einer Lösung, deren Konzentration bekannt ist, mit einer Lösung der anderen Komponente titriert, deren Konzentration etwa um den Faktor 100 größer ist. Durch minimale Zugaben der hochkonzentrierten Lösung und durch ein möglichst großes Volumen der vorgelegten Lösung wird der Fehler, der durch den Verdünnungseffekt entsteht, möglichst klein gehalten. Eine spektroskopische Verfolgung dieser Titration ermöglicht das Beobachten von Veränderungen der Bandenlagen und deren Absorptionsmaxima. Durch eine Auftragung der Absorptionen für ausgesuchte Wellenlängen gegen die Zugabemenge bzw. Konzentration kann anhand des Kurvenverlaufs auf eine Bildung von Aggregaten geschlossen werden. Zeigt die ermittelte Kurve einen linearen Verlauf mit gleicher Steigung, liegt keine Wechselwirkung zwischen den beiden Aggregationspartnern vor. Sind jedoch Wendepunkte in der Kurve zu erkennen, deutet dies auf ein verändertes Absorptionsverhalten und auf Ausbildung von Aggregaten hin. Durch Berechnung der Konzentration an den Schnittpunkten der Geraden, die durch lineare Regression ermittelt wurden (Abb. 5-15), kann man die Stöchiometrien der Aggregate bestimmen.

Die Aggregationsuntersuchungen zwischen **4a** und **7** wurden nach der zuletzt beschriebenen Methode durchgeführt. Es wurde eine Quarzküvette mit einem verlängertem Glasaufsatz für ein Gesamtvolumen von 5 ml eingesetzt. Die Zugabemengen wurden zwischen 2 und 5 μl je nach Konzentration der Lösung variiert und mit einer Eppendorfpipette in die Lösung eingespritzt. Es wurden Titrationen in Wasser und in DMSO durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Cobaltphthalocyanin-Komplex **8**, der die positiven Ladungen weiter außerhalb des Makrozyklus trägt, für Aggregationsbildungen verwendet. Es sollte geprüft werden, inwieweit die relative Lage der positiven Ladung Auswirkungen auf die Aggregation mit dem Aluminiumporphyrinat **4a** und auf einen möglichen Ladungstransfer zwischen den Makrozyklen hat.

In Abb. 5-13 ist die Titration einer wässrigen Lösung des Cobaltporphyrizin-Komplexes **7** mit dem Aluminiumporphyrinat **4a** zu sehen. Deutlich sind die Veränderungen der Absorptionsbanden zu erkennen. Die Soret- und die Q-Bande des Porphyrins bei 354 und 656 nm nehmen schnell ab, woran man

eine Aggregation erkennen kann. Auch die Q-Banden des Porphyrinats zeigen keinen gleichmäßigen Anstieg, was ebenfalls ein Indiz für eine Aggregation zwischen den beiden Molekülen ist.

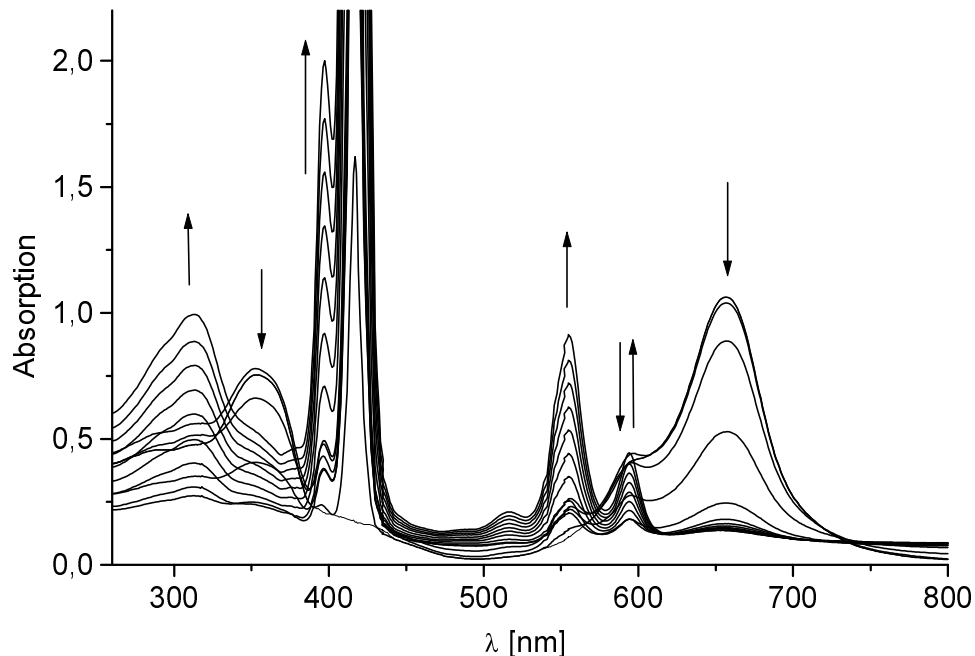


Abb. 5-13: Titration von **7** ($2 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit **4a** ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in Wasser

Durch Auftragung der Absorption charakteristischer Banden als Funktion der Zugabemenge des Porphyrinats **4a** erhält man charakteristische Kurvenverläufe, an denen man die Bildung verschiedener Aggregationsformen erkennen und die Stöchiometrien errechnen kann (Abb. 5-14).

Wie in Abb. 5-14 zu erkennen ist, zeigen die drei Kurven lineare Abschnitte und Wendepunkte, die exakt bei der gleichen Zugabemenge von **4a** liegen. An den Schnittpunkten der Geraden, die durch lineare Regression ermittelt wurden (Abb. 5-15), kann man die exakten Konzentrationen aus der Zugabemenge und dem Reaktionsvolumen errechnen. Durch Mittelwertbildung aus den Schnittpunkten der verschiedenen Geraden bei den vier untersuchten Wellenlängen ergibt sich die Stöchiometrie der Aggregate. Die Kurve der Wellenlänge $\lambda = 396$ nm ist in Abb. 5-14 nicht abgebildet.

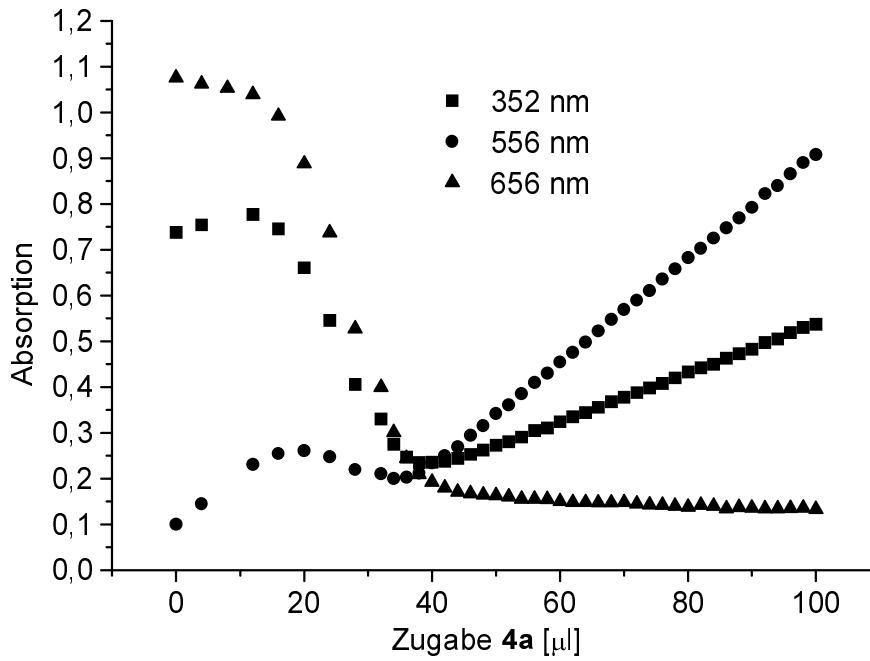


Abb. 5-14: Auftragung der Absorption verschiedener Wellenlängen gegen die Zugabemenge von **4a** [µl]

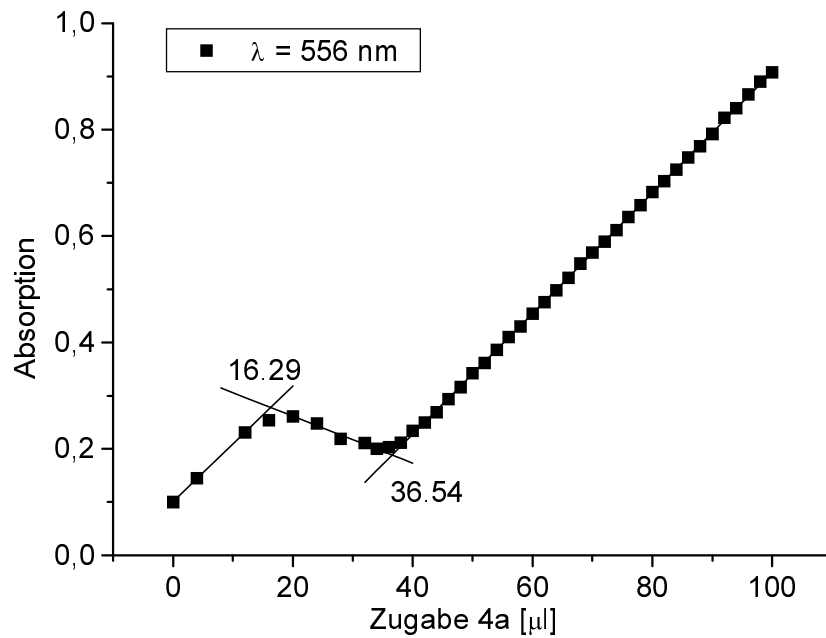


Abb. 5-15: Ermittlung der Schnittpunkte der Geraden für die Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Spezies

Tabelle 5-1: Ermittlung der durchschnittlichen Zugabemenge [μl]

λ [nm]	Schnittpunkt 1	Schnittpunkt 2
352	15.32	36.12
396	15.22	35.91
556	16.29	36.54
656	16.77	37.19
\emptyset	15.90	36.44

Aus den Durchschnittswerten der Zugabemengen aus Tabelle 5-1 ergeben sich an den Schnittpunkten folgende Konzentrationen für die Aggregationspartner:

Schnittpunkt 1: 15.90 μl

$$c(4a) = \frac{15.9 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}{5.0159 \text{ ml}} = 7.93 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

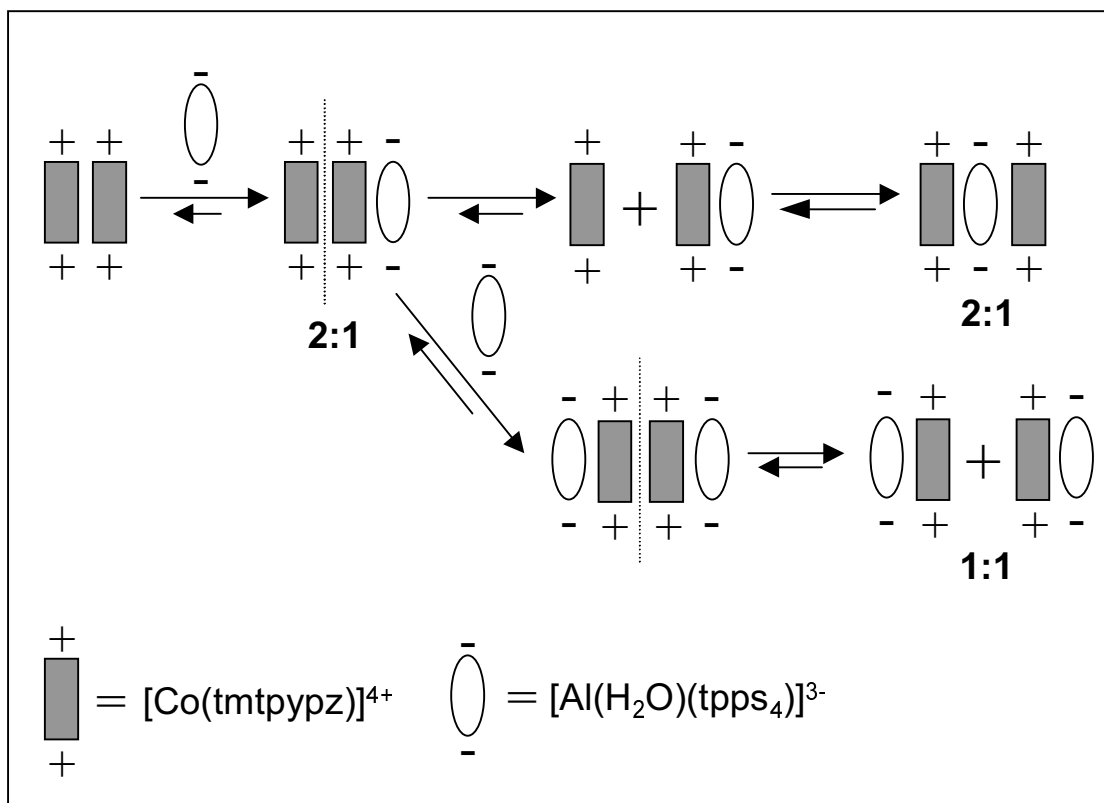
$$c(7) = \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ ml}}{5.0159 \text{ ml}} = 1.99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Schnittpunkt 2: 36.44 μl

$$c(4a) = \frac{36.44 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}{5.03644 \text{ ml}} = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c(7) = \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ ml}}{5.03644 \text{ ml}} = 1.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Vergleicht man die Konzentrationen der Aggregationspartner **4a** und **7**, so wird deutlich, daß zwei verschiedene Aggregate gebildet wurden. Nach einem Aggregat der Stöchiometrie 2:1, $2[\text{Co}(\text{tmpypz})]^{4+} : [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$, **(7)₂:4a** erfolgte bei weiterer Zugabe die Bildung eines zweiten Aggregates der Stöchiometrie 1:1, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpypz})]^{4+} : [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$, **7:4a**. Eine weitere Zugabe von **4a** führte zu keiner neuen Aggregatsform. Die gebildeten Aggregate, eine Triade und eine Dyade, und vermuteten Reaktionen, die während der Titration abliefen, sind in Schema 5-2 zu sehen.

Schema 5-2: Mechanismus der Titration von **7** mit **4a**

Zur Überprüfung der Aggregationsphänomene wurde eine umgekehrte Titration durchgeführt. Eine Lösung von **4a** ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) wurde mit einer Lösung von **7** ($c = 4.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) titriert (Abb. 5-16).

Auch in der umgekehrten Titration **4a** mit **7** sind deutliche Anzeichen für eine Aggregation zu erkennen (Abb. 5-16). Die Intensität der Soret-Bande des Porphyrinats bei 417 nm nimmt mit zunehmender Zugabe an Porphyrizin-Lösung ab. Die Intensität der Q-Bande des Cobaltporphyrins nimmt nicht konstant zu, wie an den unterschiedlichen Abständen zwischen den Absorptionslinien zu sehen ist. Durch Auftragung der Absorption charakteristischer Banden als Funktion der Zugabemenge des Porphyrinats **7** erhält man ebenfalls charakteristische Kurvenverläufe, an denen man die Bildung verschiedener Aggregationsformen gut erkennen und die Stöchiometrien errechnen kann (Abb. 5-17).

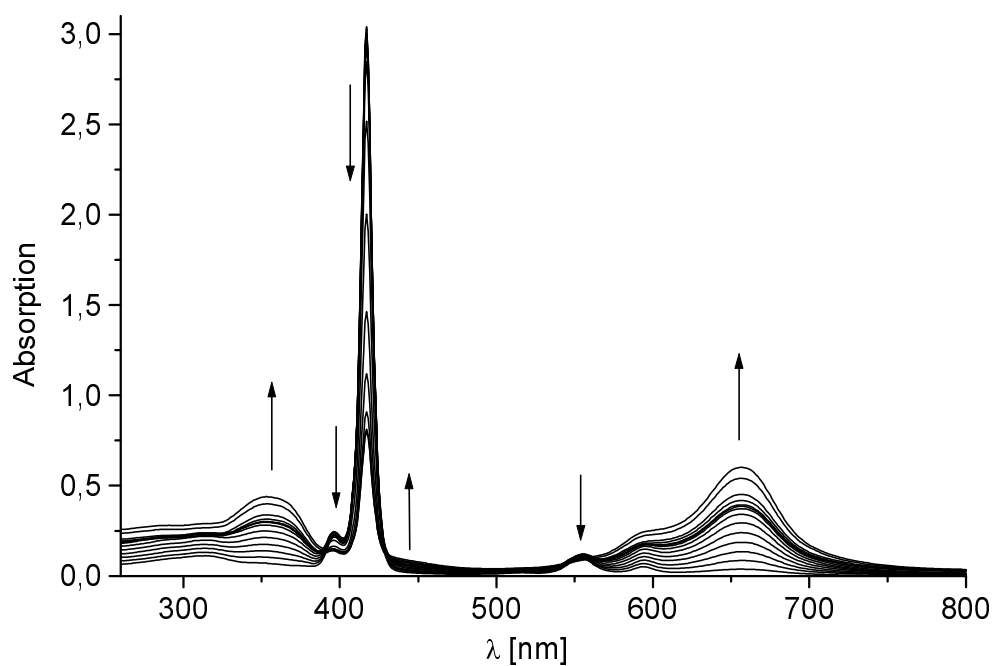


Abb. 5-16: Titration von **4a** ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit **7** ($4.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Wasser

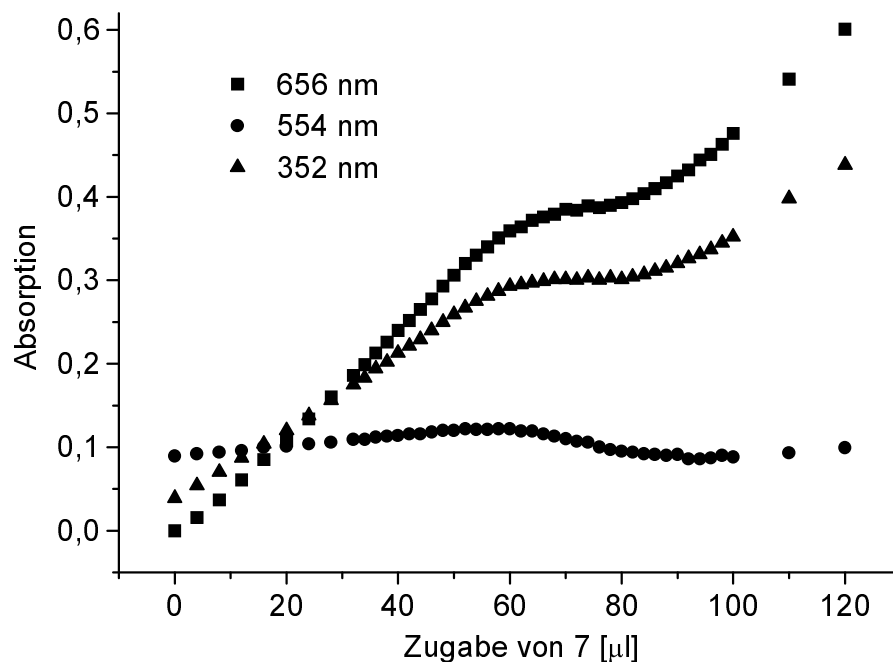


Abb. 5-17: Auftragung der Absorption verschiedener Wellenlängen gegen die Zugabemenge von **7** [μ l]

Wie in der vorherigen Titration zeigen die drei ausgewählten Kurven (Abb. 5-17) lineare Abschnitte und Wendepunkte, die exakt bei der gleichen Zugabemenge von **7** liegen. An den Schnittpunkten der Geraden, die durch lineare Regression ermittelt wurden, kann man analog der vorigen Titration die exakten Konzentrationen aus der Zugabemenge und dem Reaktionsvolumen errechnen. Durch Mittelwertbildung aus den Schnittpunkten der Geraden bei den vier untersuchten Wellenlängen ergibt sich die Stöchiometrie der Aggregate. Die Kurve der Wellenlänge $\lambda = 417 \text{ nm}$ ist in Abb. 5-17 nicht abgebildet.

Tabelle 5-2: Ermittlung der durchschnittlichen Zugabemenge [μl]

λ [nm]	Schnittpunkt 1	Schnittpunkt 2
352	58.96	88.57
417	58.95	88.26
554	59.17	89.07
656	60.00	88.32
\emptyset	59.27	88.55

Aus den Durchschnittswerten der Zugabemengen aus Tabelle 5-2 ergeben sich an den Schnittpunkten der Geraden folgende Konzentrationen für die Aggregationspartner:

Schnittpunkt 1: 59.27 μl

$$c(7) = \frac{59.27 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{5.05927 \text{ ml}} = 5.62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$c(4a) = \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot 5 \cdot \text{ml}}{5.05927 \text{ ml}} = 4.94 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Schnittpunkt 2: 88.55 μl

$$c(7) = \frac{88.55 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{5.08855 \text{ ml}} = 8.35 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$c(4a) = \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot 5 \cdot \text{ml}}{5.08855 \text{ ml}} = 4.91 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Vergleicht man die Konzentration der Aggregationspartner **7** und **4a**, so wird deutlich, daß sich ebenfalls ein Aggregat der Stöchiometrie 1:1, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}:\text{[Co}^{\text{II}}(\text{tmpypz})]^{4+}$ **4a:7** und bei weiterer Zugabe ein zweites Aggregat der Stöchiometrie 1:2, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}:2[\text{Co}(\text{tmpypz})]^{4+}$, **4a:(7)₂** bildete. Eine weitere Zugabe von **7** führte zu keiner anderen Aggregatsform.

Durch die umgekehrte Titration von **4a** mit **7** in Wasser war es ebenfalls möglich, eine Triade und ein Dyade zu bilden.

Es stellte sich die Frage, ob sich während der Titration auch eine Triade der Form 2:1, $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}:\text{[Co}(\text{tmpypz})]^{4+}$, **(4a)₂:7** bildete und es aufgrund der Unempfindlichkeit der UV/Vis-Spektroskopie nicht detektiert werden konnte. Zur Überprüfung dieser Frage wurde eine fluorometrische Titration von **4a** mit **7** in Wasser durchgeführt. Eine Lösung von **4a** mit einer Konzentration $c = 2 \cdot 10^{-7}$ mol/l wurde in einer Fluoreszenzküvette mit einem Volumen von 5 ml mit einer Lösung von $[\text{Co}(\text{tmpypz})]^{4+}$ der Konzentration $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l in 5 μl -Schritten titriert. Die starke Fluoreszenz des Aluminiumporphyrinats sollte im Fall einer Aggregation durch das nicht fluoreszierende Cobaltporphyrin auslöscht werden. Doch eine Fluoreszenzauslöschung konnte während der Titration nicht beobachtet werden. Die Konzentrationen der beiden Lösungen wurden deshalb um den Faktor 25 erhöht und die Menge der eingestrahlten Photonen durch Schlitzblenden limitiert, um eine Reemission der Fluoreszenzstrahlung und eine Verfälschung des Ergebnisses zu vermeiden. Das Ergebnis der Titration ist in Abb. 5-18 zu sehen.

Während der Titration war eine starke Fluoreszenzauslöschung durch die Zugabe von **7** zu erkennen. Durch Auftragung der Fläche unter den Peaks gegen die Zugabemenge von **7** ergab sich ein Kurvenverlauf, der drei Wendepunkte erkennen ließ (Abb. 5-19). Der erste Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden, die durch lineare Regression ermittelt wurden, lag bei einer Zugabe von 24 μl der Cobaltporphyrinats-Lösung. Dies entsprach einer Konzentration von $2.25 \cdot 10^{-6}$ mol/l **7**. Folglich mußte ein Aggregat der Stöchiometrie 2:1, **(4a)₂:7** existieren, da die Anfangskonzentration des Aluminiumporphyrinats **4a** von $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l als konstant betrachtet wurde. Im Gegensatz zur UV/Vis-Spektroskopie gelang es somit, dieses Aggregat zu identifizieren. Die beiden weiteren Aggregatsfor-

men entsprechen der Stöchiometrie 1:1 (64 μl) und 1:2 (110 μl) und sind an dem zweiten und dritten Schnittpunkt zu erkennen (Abb. 5-19).

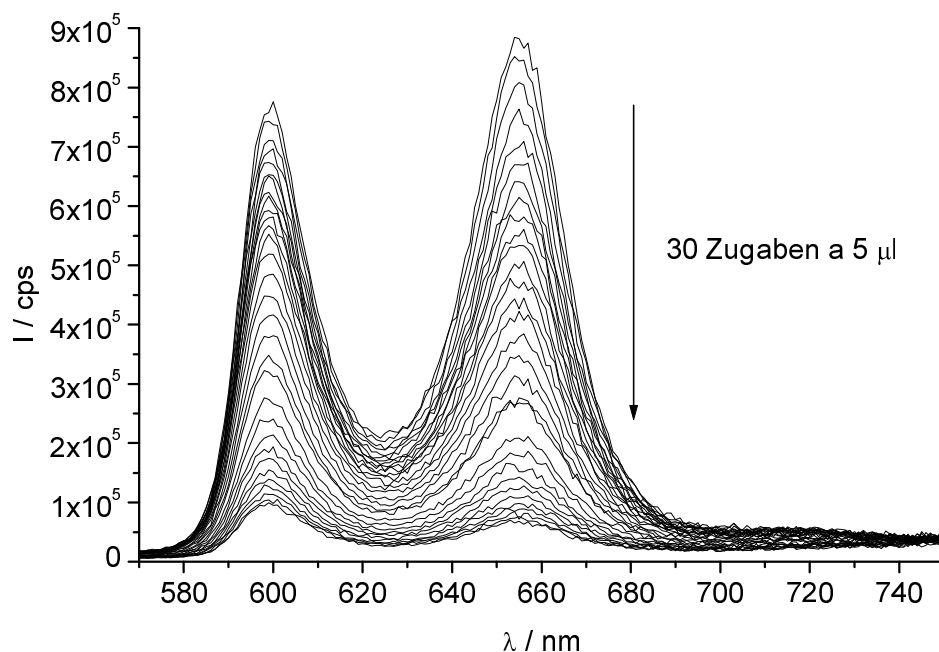


Abb. 5-18: Fluorometrische Titration von **4a** ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit **7** ($c = 4.73 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Wasser

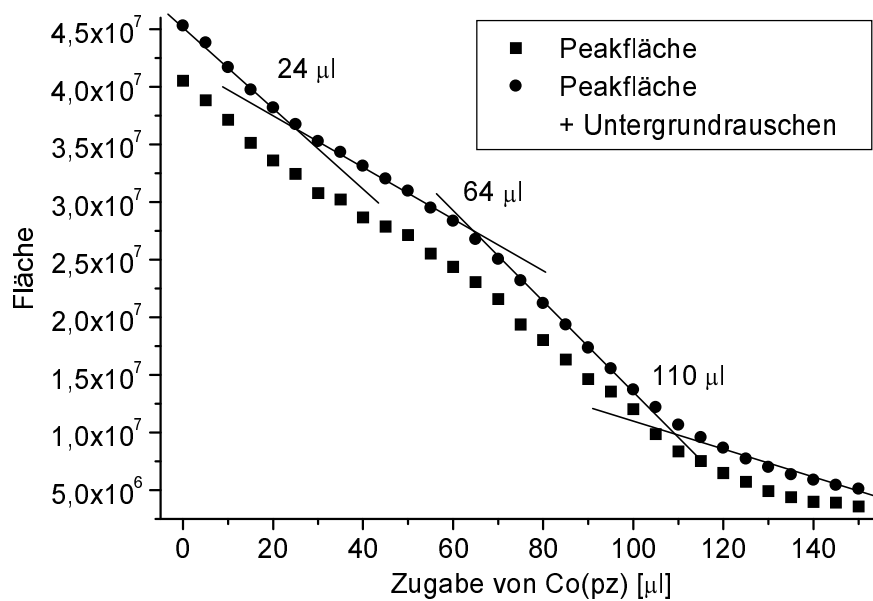
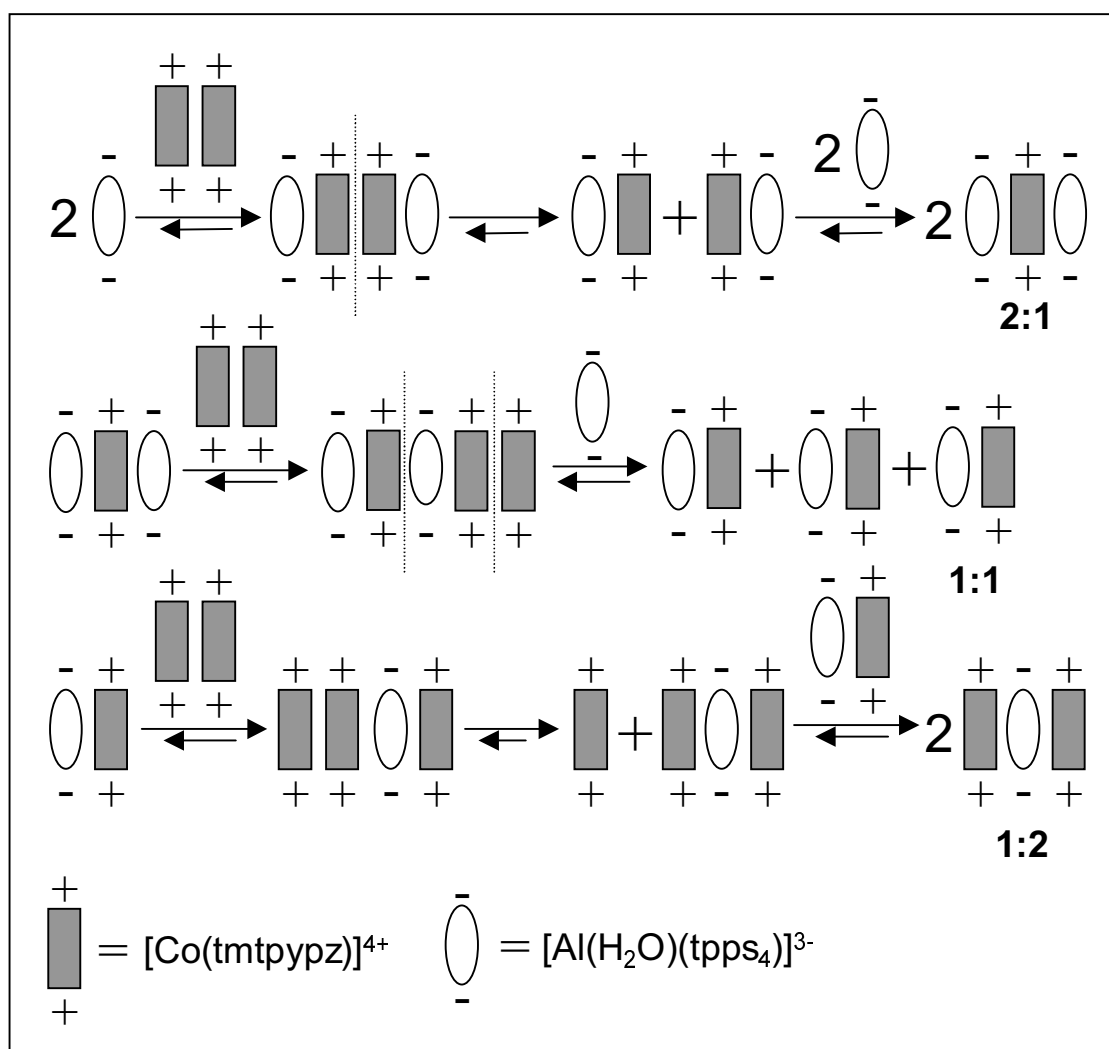


Abb. 5-19: Fluoreszenzauslöschung von **4a** gezeigt anhand der abnehmenden Peakfläche unter den Fluoreszenzkurven in Abhängigkeit der Zugabe von **7**

Nach Nawra^[80,132] und Tran-Thi, die Triaden zwischen **4** und **7** und zwischen Tetrakis(4-N-methylpyridinium)porphyrin und Kupferphthalocyanin der Stöchiometrie 1:2 beobachtete,^[163,169] sind dies die neuesten Triaden, die in wäßriger Lösung identifiziert wurden.

Da bei der Titration von **4a** mit **7** drei verschiedene Aggregat-Formen (**4a:7:4a**, **4a:7** und **7:4a:7**) miteinander im Gleichgewicht stehen, muß sich der Mechanismus, der die Reaktionen beschreibt, von dem der ersten Titration unterscheiden. Ein Mechanismus, der die Reaktionen während der Titration beschreiben könnte, ist in Schema 5-3 beschrieben.

Schema 5-3: Mechanismus der Titration von **4a** mit **7** in Wasser



Die Lösungen der verschiedenen gebildeten Aggregate waren nicht stabil. Schon nach 24 h bildeten sich höhere Aggregate, die aus der Lösung ausfielen und mit bloßem Auge in Form von langen Fäden zu sehen waren. Nach Zentrifugation waren die Konzentrationen der erhaltenen klaren Lösungen zu gering und eine Aggregation der entgegengesetzt geladenen Moleküle war nicht mehr zu beobachten. Gleiche Beobachtungen wurden von Nawra beschrieben.^[80,132]

In weiteren Versuchsreihen wurde durch analoge Titrationsversuche, Aggregate zwischen **4a** und **7** bzw. **8** in DMSO zu bilden. Es konnten jedoch in keinem Fall Anzeichen für eine Dyaden- oder Triaden-Bildung gefunden werden. Die Auftragung der Absorptionen bestimmter Wellenlängen gegen die Konzentration ergab lineare Kurvenverläufe. In Abb. 5-20 ist der Verlauf einer Titration von **7** mit **4a** in DMSO anhand der Zugabemenge von **4a** zu sehen. Offenbar wirkt DMSO durch seine stark koordinierende Eigenschaft zu desaggregierend, um Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zuzulassen. Bei der Titration von **8** mit **4a** könnte der größere Abstand zwischen den entgegengesetzten Ladungen der Makrozyklen eine Aggregation zusätzlich beeinträchtigen.

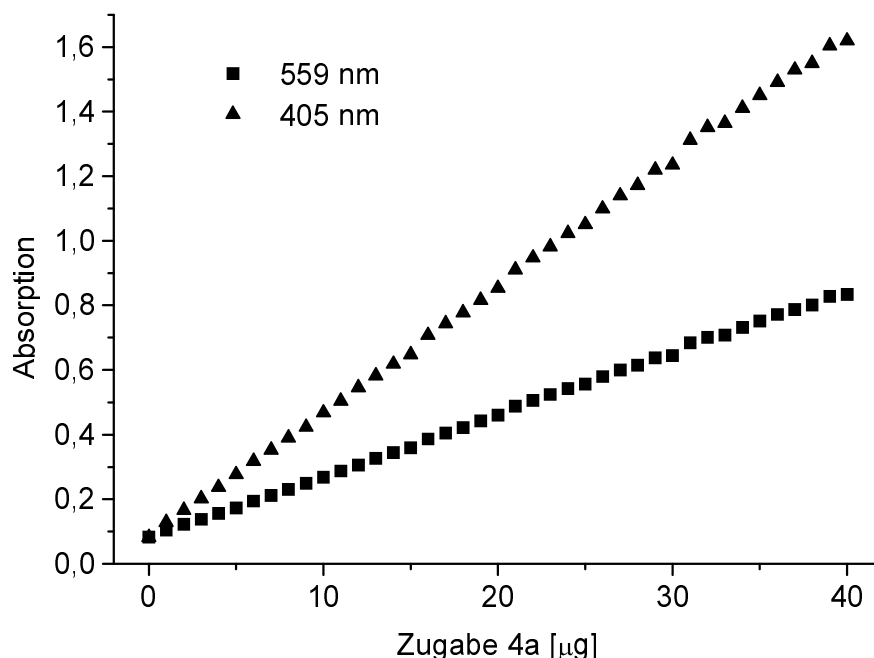


Abb. 5-20: Auftragung der Absorption bei 405 und 559 nm gegen die Zugabemenge von **4a** [µl]

Bis heute ist keine exakte strukturelle Anordnung der Aggregationspartner in Dyaden, Triaden oder Pentaden bekannt. NMR-Untersuchungen, Licht- und Neutronenstreuungsexperimente scheiterten an dem sehr geringen Konzentrationsspielraum solcher Lösungen, die bestimmte Formen eines Aggregates enthielten. Häufig begannen sich große Aggregate zusammenzuschließen und fielen aus der Lösung aus, so daß Untersuchungen zur Strukturbestimmung nicht mehr möglich waren. Tran-Thi gelang es mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik, Heteroaggregate zwischen kationischen Porphyrinen und tetrasulfonierten Phthalocyaninen aus der wäßrigen Phase auf eine Quarzoberfläche abzuscheiden.^[170] Man erhielt Aggregate, die flach auf der Quarzoberfläche lagen. Die Anordnung der Makrozyklen zueinander stimmt mit der Anordnung aus Berechnungen mit räumlichen Modellen überein, in denen die Makrozyklen in einer koplanaren Face-to-Face-Geometrie zueinander vorliegen, da prinzipiell keine gegenseitige Hinderung der Ringsysteme vorliegt (Abb. 5-21).

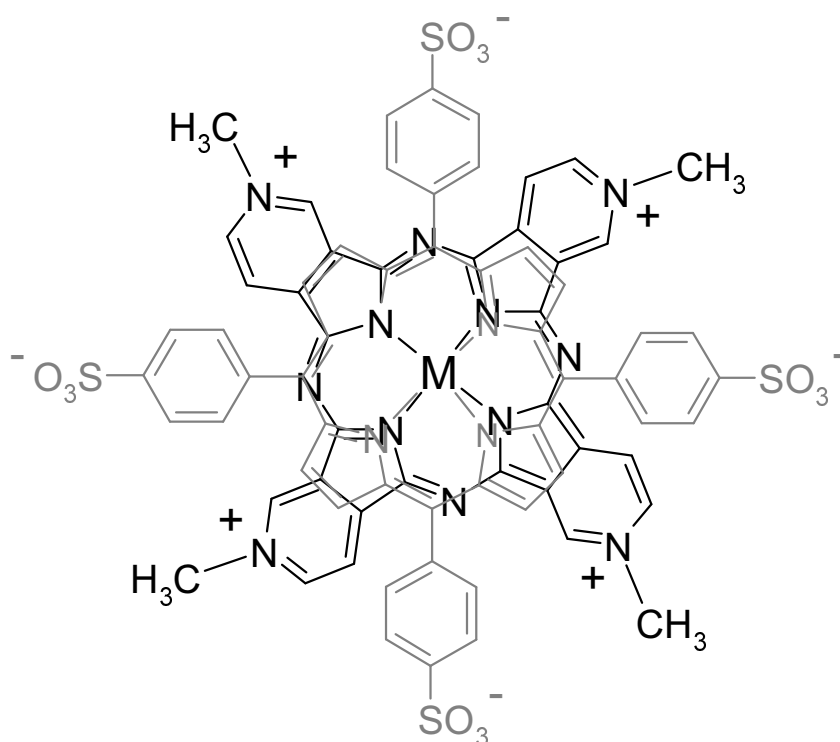


Abb. 5-21: Draufsicht auf ein Modell eines Aggregats^[22] (1:1) zwischen einem Metallkomplex des 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins (unten, grau) und einem Metallkomplex des N-methylierten Tetra-2,3 Pyridinioporphyrazins (oben, schwarz)

In diesem Modell bilden die beiden Ringsysteme ein Ionenpaar und sind gegenseitig um etwa 45° verdreht, damit sich die Benzolringe des Porphyrin-systems und die Pyridinium-Gruppen des Porphyrzins nicht sterisch hindern. Die entgegengesetzten Ladungen besitzen aber dennoch eine günstige Position zueinander, so daß von einer Annäherung der beiden Makrozyklen von ca. 300 pm ausgegangen wird.

5.3.4 Ladungstransferuntersuchungen zwischen **7** und **4a**

Während der Titration von **4a** mit **7** konnte ein partieller Ladungstransfer von **4a** zu **7** zwischen den beiden Aggregationspartnern durch eine Schulter an der Soret-Bande des Porphyrinats bei etwa 440 nm beobachtet werden (Abb. 5-16). Diese Schulter war auch bei der elektrochemischen Oxidation von **4a** deutlich zu erkennen (Abb. 5-11). Ein weiteres Indiz war die schnelle Abnahme der Q-Bande von **7** während der Titration von **7** mit **4a** (Abb. 5-13). Diese Abnahme war auch während der Reduktion von **7** zu sehen (Abb. 5-7). Durch Bestimmung der Redoxpotentiale der Dyade und durch weitere Titrations, die unter Argonatmosphäre durchgeführt wurden, sollte der Ladungstransfer von **4a** zu **7** verbessert werden. Auch durch Bestrahlungsversuche der dargestellten Trimerre und des Dimers erhoffte man sich Informationen über Ladungsübergänge zwischen den Aggregationspartnern **4a** und **7**.

Wie bereits erwähnt, sind Lösungen der gebildeten Aggregate nicht stabil. Schon nach einer Zeit von 24 h bilden sich höhere Aggregate, die aus der Lösung ausfallen. Folglich mußten für die elektrochemischen Experimente und Bestrahlungsversuche frische Aggregate hergestellt werden, die nur innerhalb weniger Stunden nach dem Ansatz verwendet werden durften. Eine direkte Vereinigung äquimolarer Lösungen zur Erzeugung eines Dimers führte zur raschen Bildung großer Aggregate, die aus der Lösung ausfielen. Daher wurden die Aggregate kurze Zeit vor den Untersuchungen durch Titrations hergestellt und direkt eingesetzt.

Für die Bestimmung der Redoxpotentiale der Dyade **4a:7** wurde eine $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung hergestellt, die nach Zugabe von NBu_4BF_4 ($c = 10^{-2}$ mol/l) vermessen wurde. Das Cyclovoltammogramm ist in Abb. 5-22 zu sehen.

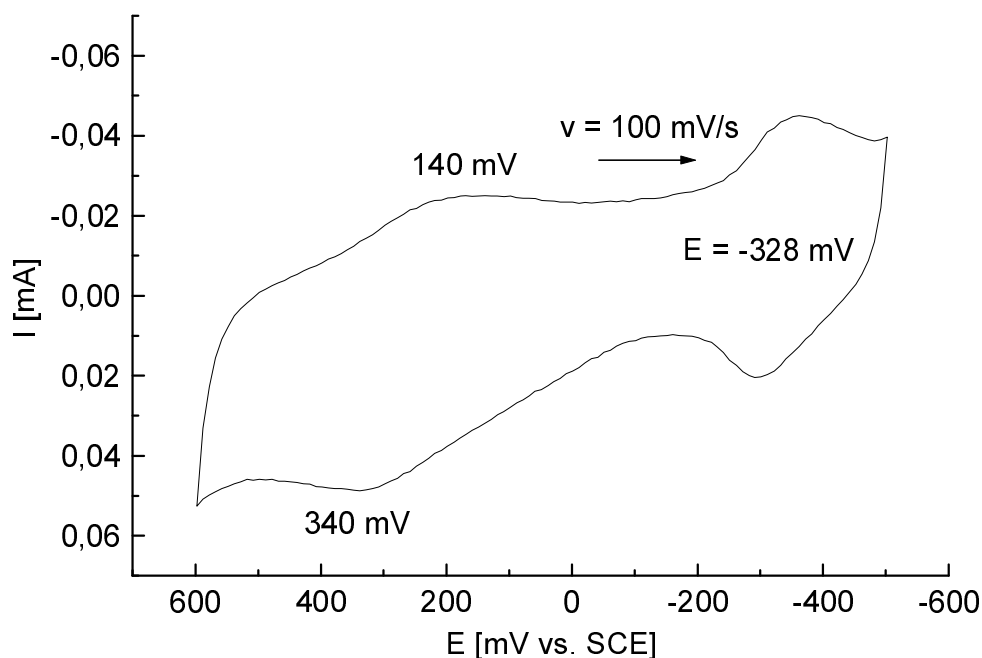


Abb. 5-22: Cyclovoltammogramm des Dimers **4a:7** ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Wasser

Ein Vergleich dieses Cyclovoltammogramms mit dem des Cobaltporphyrazin-Komplexes **7** (Abb. 5-6) läßt nur geringe Unterschiede erkennen. So ist die reversible Redoxwelle bei $E = -328$ mV, die sich etwas von der Redoxwelle in dem Cyclovoltammogramm von **7** unterscheidet (Abb. 5-6), um etwa 15 mV kathodisch verschoben. Diese Verschiebung könnte durch einen teilweise stattfindenden Ladungstransfer von **4a** zu **7** innerhalb des Dimeres zustande kommen. Andererseits sind die Unterschiede zu gering und das Cyclovoltammogramm könnte auch durch monomeres **7**, das in der Lösung im Überschuß vorhanden war, entstanden sein. Eine Redoxwelle des freien Aluminiumporphyrins war hingegen nicht zu erkennen. Die beiden Peakpotentiale bei 140 und 340 V könnten durch Verunreinigungen in der Lösung aufgetreten sein.

Um eine Aussage über einen Ladungstransfer treffen zu können, wurde eine Lösung des Dimers ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bei einer Spannung von 0 V elektrolysiert (Abb. 5-23). Bevor die Spannung von $E = 0$ V angelegt wurde, zeigte sich im Spektrum, daß ein partieller Ladungstransfer zwischen **4a** und **7** stattgefunden hatte, der an der Schulter der Soret-Bande des Porphyrinats zu erkennen war. Diese Schulter verschwand während der Elektrolyse ebenso wie die Q-Bande des Porphyrazin-Komplexes bei 656 nm. Gleichzeitig nahm die Intensität der Soret-Bande bei 417 nm zu. Dies bedeutete, daß bereits bei einer Spannung

von 0 V (bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode) eine Reduktion der Dyade sowohl am Porphyrin- als auch am Porphyrazin-Komplex stattfand.

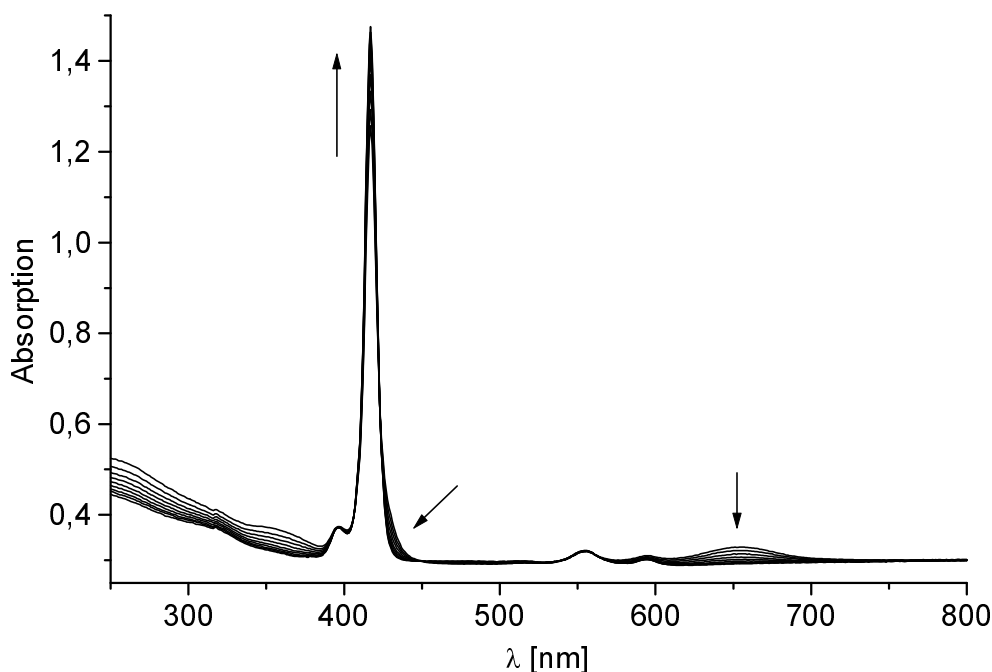


Abb. 5-23: Spektrenverlauf einer $5 \cdot 10^{-5}$ M Lösung der Dyade **4a:7** bei $E = 0$ V

Es stellte sich die Frage, bei welchen angelegten Potentialen eine Umkehr dieses Prozesses und eine vollständige Oxidation des Porphyrinsystems bzw. des Dimers zu sehen sein würden. Deshalb wurden mehrere Elektrolysen bei ansteigendem Potential durchgeführt. Bis zu einer Spannung von $E = 0.6$ V war der entgegengesetzte Prozeß, also eine partielle Oxidation des Porphyrins und eine Re-Oxidierung des Porphyrazin-systems zu erkennen. Dies zeigte sich im UV/Vis-Spektrum an einer Schulter der Soret-Bande des Porphyrinsystems und an einer schwach ansteigenden Q-Bande des Porphyrazinrings. Dies bedeutete, daß der Prozeß nur sehr langsam verlief. Eine Erhöhung des angelegten Potentials auf 1 V hatte zur Folge, daß innerhalb einer Stunde beide Ring-systeme oxidiert wurden, wie an einer deutlichen Abnahme der Soret-Bande und der Ausbildung einer weiteren Bande bei 426 nm zu erkennen war. Die Banden des Porphyrazin-systems veränderten sich entsprechend einer Oxidation des Cobalt(II)- zum Cobalt(III)-Ion. Dies wurde an einer Verschiebung der Q-Bande zu 676 nm und einer Intensitätszunahme erkannt.

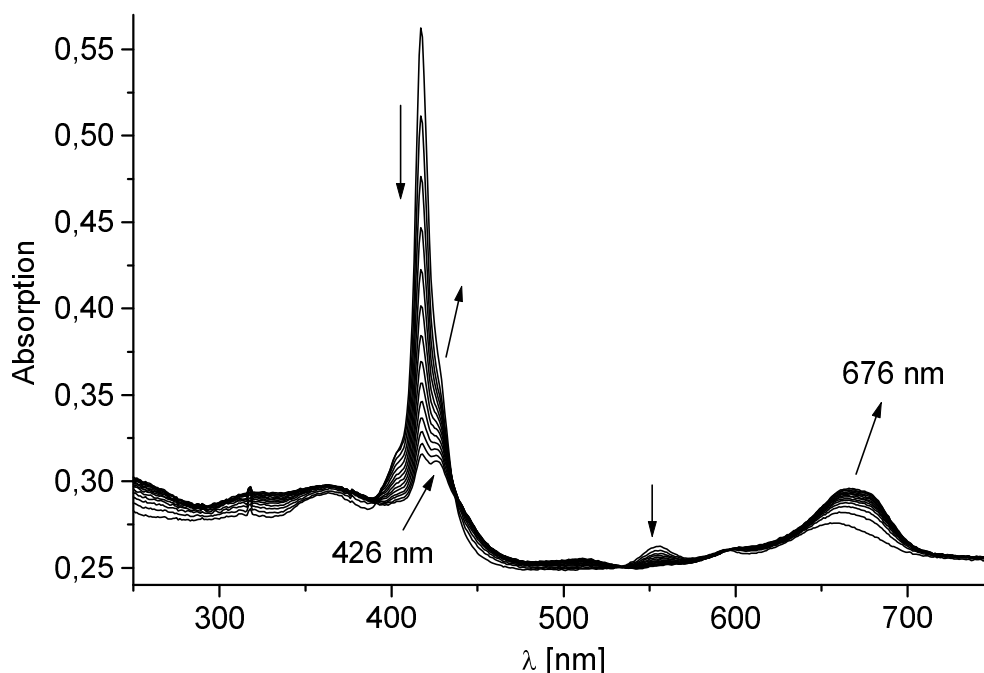


Abb. 5-24: Oxidation des Dimers ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bei $E = 1$ V

Eine komplette Oxidation des Porphyrinsystems bei gleichzeitiger Reduktion des Porphyrinzinsystems konnte durch spektroelektrochemische Versuche nicht beobachtet werden. Da für die Reduktion des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmtppyz})]^{4+}$ -Systems zum $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{tmtppyz})^*]^{2+}$ -System zwei Elektronen nötig sind, um ein im Spektrum ersichtliches Verschwinden der Q-Bande zu bewirken, das Porphyrinsystem in diesem Spannungsbereich aber nur ein Elektron durch Oxidation zum Radikal-kation liefern kann, ist ein solcher quantitativer Prozeß ausgeschlossen.

Für eine Verbesserung des partiellen Ladungstransfers sollten Lösungen, die Aggregate enthielten, unter Argon bestrahlt werden, damit Elektronen zwischen den angeregten Zuständen der beiden Systeme übergehen können. Hierzu wurden Lösungen, die ebenfalls durch Titrations dargestellt wurden, eine Stunde mit Argon durchspült und anschließend mit monochromatischer Strahlung bei der Wellenlänge von 1 nm angeregt. Zuvor wurden Lösungen der einzelnen Komponenten zwei Stunden bei gleicher Wellenlänge bestrahlt. Es zeigte sich, daß die Intensitäten der Porphyrinbanden innerhalb von zwei Stunden irreversibel um ein Drittel abnehmen, während die Porphyrazinbanden ihre Anfangsintensität beibehielten. Im Gegensatz zum Porphyrin-Komplex **4a** ist der Porphyrazin-Komplex **7** unter diesen Umständen absolut stabil. Es wurden Be-

strahlungen der Dyaden und Triaden, die durch Titrations hergestellt worden waren, durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Bei der Bestrahlung der Dyade, das durch Titration von **4a** mit **7** gewonnen wurde, konnte ein partieller Ladungstransfer vom Porphyrin zum Porphyrazin beobachtet werden. Nach zwei Stunden war sowohl bei den Porphyrin-Banden als auch bei den Porphyrazin-Banden eine Verringerung der Intensitäten festzustellen. Außerdem bildete sich eine Schulter an der Soret-Bande des Porphyrinats (Abb. 5-25). Da die Abnahme der Porphyrazin-Bande bei der Dyade sehr viel stärker ist als die Abnahme der gleichen Bande beim Homodimer von **7**, spricht dies ebenfalls für eine partielle Reduktion und somit für einen Ladungstransfer. Die Bestrahlung der Dyade aus der umgekehrten Titration von **7** mit **4a** lieferte das gleiche Ergebnis.

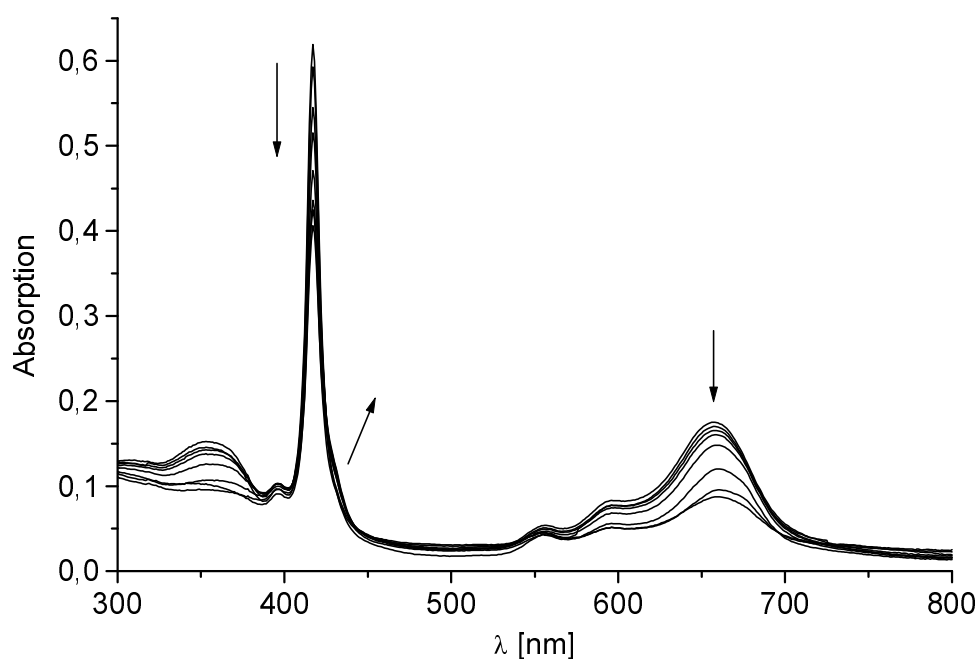


Abb. 5-25: Bestrahlung der Dyade aus der Titration **4a** ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit **7** ($c = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Interessant war die Beobachtung, daß anscheinend eine Argonspülung ausreicht, um einen Ladungstransfer durch Entfernung von Sauerstoff zu verstärken. Nach Darstellung der Dyade **4a:7** durch Titration von **4a** mit **7** wurden während einer dreistündigen Argonspülung ebenfalls Anzeichen für einen Ladungstransfer von **4a** zu **7** beobachtet (Abb. 5-26).

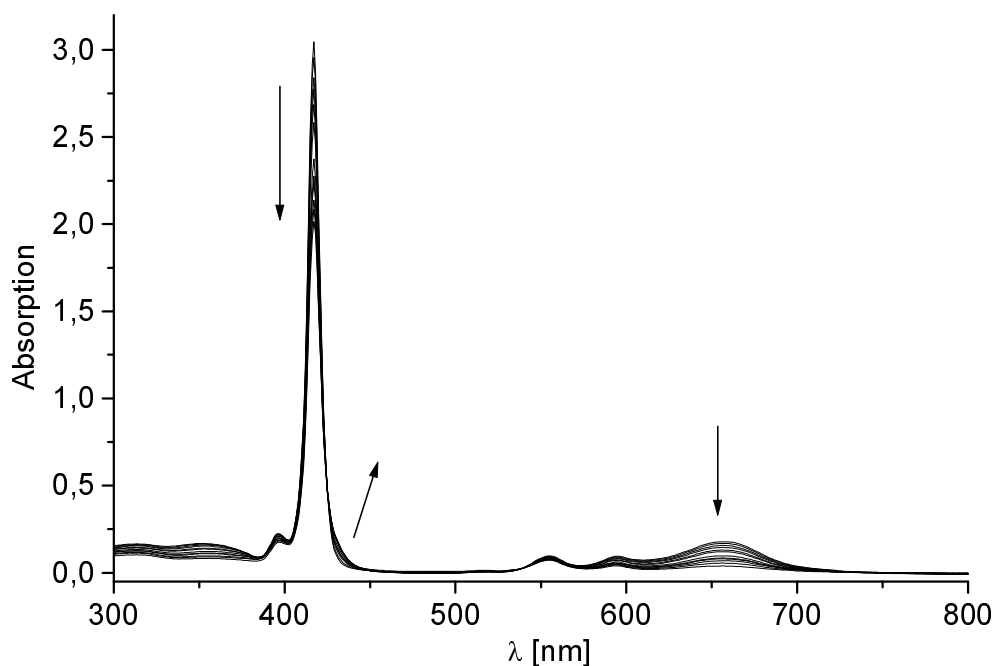


Abb. 5-26: Ladungstransfer verstärkt durch Argonspülung.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen gab es bei der Bestrahlung der Triaden große Unterschiede. Eine dreistündige Bestrahlung der Triade **7:4a:7**, die zuvor durch Titration von **4a** mit **7** hergestellt worden war, führte zu keinen Änderungen der Bandenintensitäten und -lagen im UV/Vis-Spektrum. Dies bedeutete, daß es sich um ein stabiles Aggregat handeln mußte, in dem kein Ladungstransfer stattfand. Eine Bestrahlung der Triade **(7)₂:4**, die aus der umgekehrten Titration von **7** mit **4a** gewonnen worden war, führte zu deutlichen Verschiebungen der Banden im UV/Vis-Spektrum. Während einer Zeit von 75 min verschwanden die beiden Hauptbanden fast völlig und eine neue Bande erschien bei 410 nm (Abb. 5-27). Das Endspektrum glich dem einer Pentade, die I. Salabert beobachtet hatte. Interessant war auch eine Schulter, die während der Argonspülung bei 676 nm erschien und zu einem teilweise oxidierten Porphyrizinat gehören könnte. Diese starken Unterschiede ließen vermuten, daß es sich bei den beiden Triaden, die durch unterschiedliche Titrations hergestellt worden waren, um verschiedene Arten handelte. Die Triaden wurden durch unterschiedliche Reaktionen gebildet und stehen somit in verschiedenen Gleichgewichten mit anderen Spezies. Dies wird auch aus dem Reaktionsmechanismen in Schema 5-2 und Schema 5-3 und den UV/Vis-Spektren der verschiedenen Spezies ersichtlich. Bei der Titration von **4a** mit **7** wird die Triade als stabiles

Endprodukt durch Reaktion der Dyade **4a:7**, die in der Lösung im Überschuß vorhanden ist, mit neu dazu gegebenem **7** (das in Form des Homodimers vorliegt) und anschließender Abspaltung von **7** gebildet. Es sind keine Neben- und Folgereaktionen während der Argonspülung und der Bestrahlung möglich (Schema 5-4). Bei der Titration von **7** mit **4a** hingegen entsteht die Triade **7:4a:7** durch interne Umlagerung aus einer anderen Triade **(7)₂:4a**. Ist dieser Umlagerungsprozeß langsam, kann es durch Bestrahlung angeregt zu einer Nebenreaktion zwischen der Triade **7:4a:7** und der kurzzeitig vorhandenen Dyade **7:4a** kommen, die zusammen eine Pentade **7:4a:7:4a:7** bilden (Schema 5-5). Außer dem Endspektrum, das auf eine Pentade hindeutet, konnte kein weiterer Beweis erbracht werden. Durch direkte Vereinigung von äquimolaren Lösungen der Dyade und der Triade, die unter Argon hergestellt wurden, konnte die Bildung der Pentade nicht reproduziert werden. Auch eine Titration von **7** mit **4a** unter Argon führte zu keinem Erfolg.

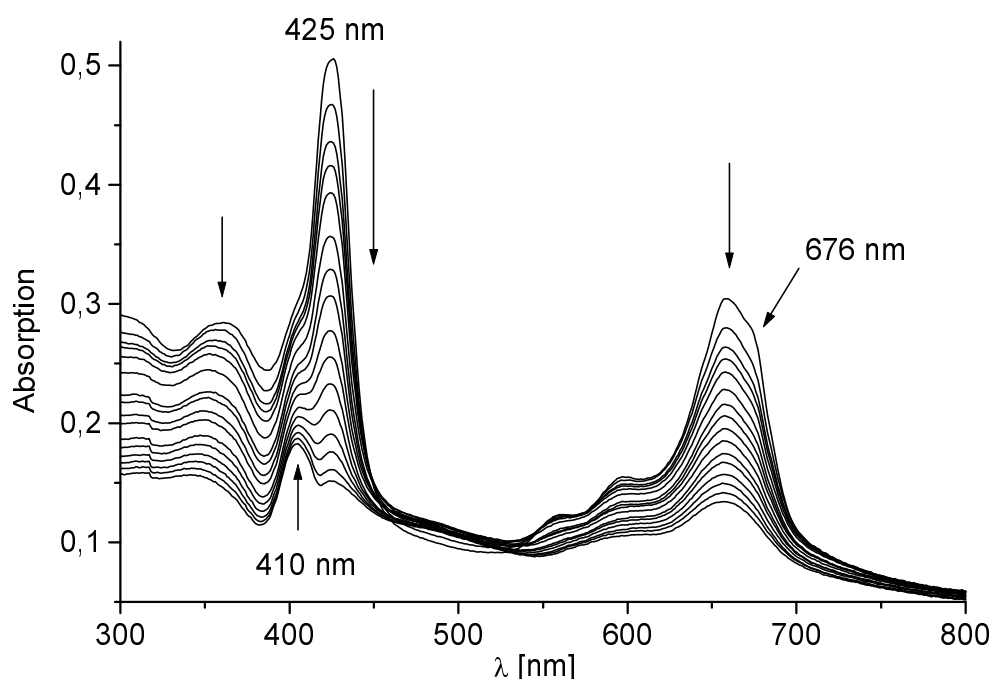
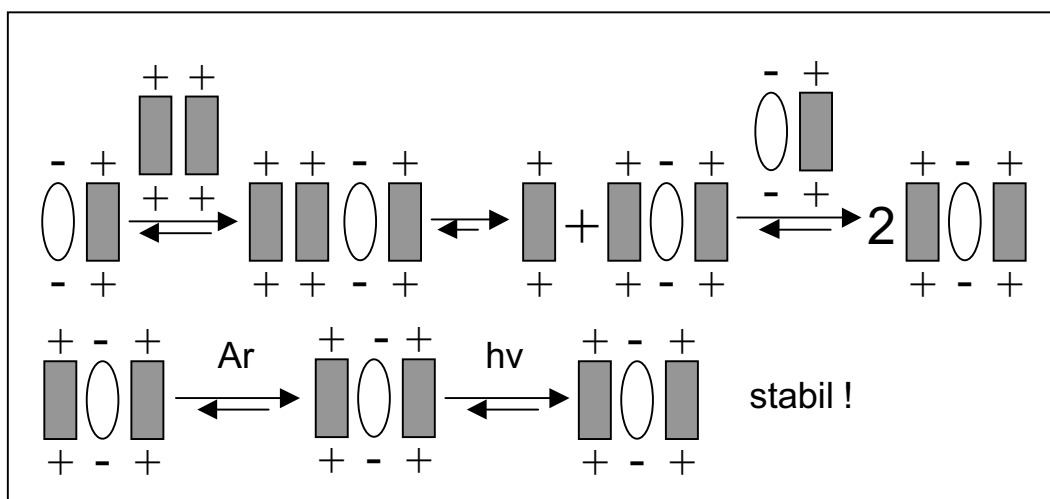
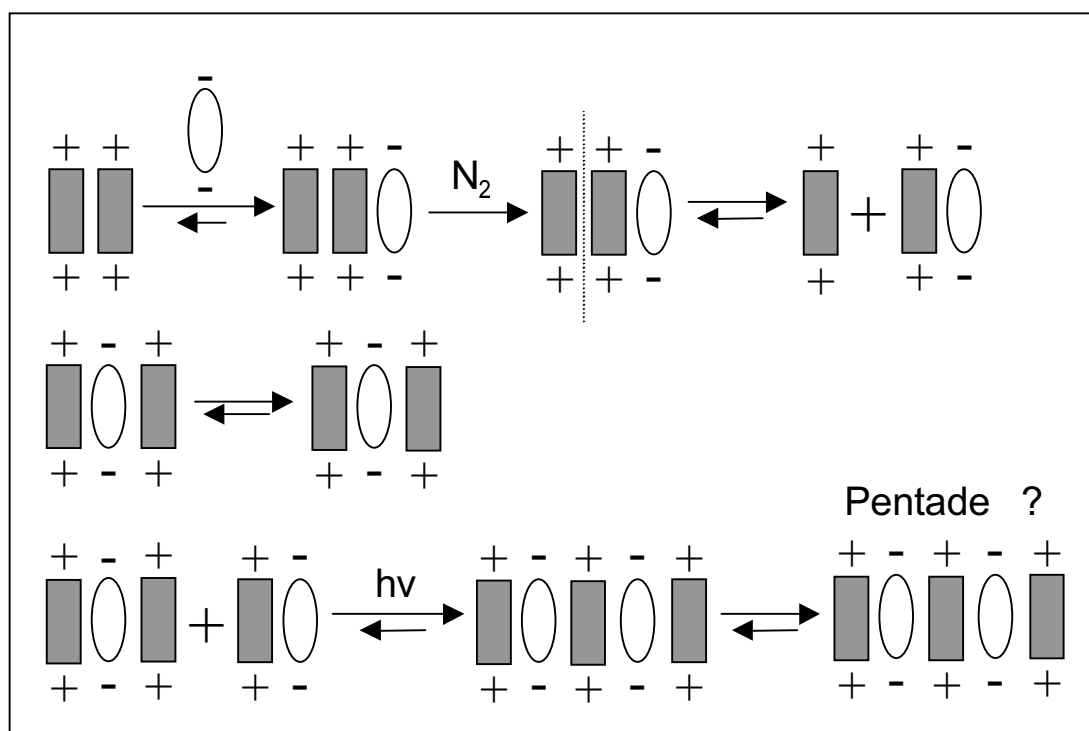


Abb. 5-27: Spektrenverlauf während einer Bestrahlung der Triade, dargestellt durch Titration von **7** mit **4a**

Schema 5-4: Ende des Mechanismus der Titration von **4a** mit **7** (s. Schema 5-3)



Schema 5-5: Bildung der Triade während der Titration von **7** mit **4a** und Folge-reaktion zur Pentade **7:4a:7:4a:7** (s. Schema 5-2)



Bei den Prozessen, die in den letzten Absätzen beschrieben wurden, handelt es sich um Reaktionen, die in komplizierten Gleichgewichten miteinander stehen. Besonders dann, wenn mehrere Teilchen in der Lösung entstehen, die Aggregate durch Umlagerungen oder Abspaltungen bilden können, ist eine Voraussage der erwarteten Reaktion nicht einfach. Schon ein geringer Konzentrationsunterschied einer Spezies in Lösung kann zu einer Verschiebung des ge-

samten Gleichgewichtssysteme führen. Auch der sehr schmale Konzentrationsbereich, in dem es zu Aggregationen kommt, ist nicht immer leicht einzuhalten. Durch Bildung höherer Aggregate, die zum Teil direkt ausfallen können, ist die Konzentration der einzelnen Spezies während der Untersuchungen nie konstant. Dies kann an den stetig abnehmenden Absorptionsbanden der Aggregate beobachtet werden. Letztendlich konnte jedoch die Bildung von wohldefinierten, stabilen Dyaden und Triaden nachgewiesen werden. Durch spektroelektrochemische Experimente und Bestrahlungsversuche wurde ein partieller Ladungstransfer von **4a** zu **7** erkannt.

5.3.5 Heteroaggregationsversuche zwischen dem Cobaltporphyrazin-Komplex **7** und den Metallporphyrinaten **4b**, **4c**, **4e** und **4g**

Im Rahmen weiterer Aggregationsversuche wurde durch analoge Titrations der Metallporphyrinate **4b**, **4c**, **4e** und **4g** mit **7** versucht, Aggregate zu bilden. Dies gelang im Fall des Gallium- und des Indiumporphyrins **4b** und **4c**. Es wurde die Bildung der Dyaden **4b:7** bzw. **4c:7** sowie die Bildung der Triaden **7:4b:7** bzw. **7:4c:7** beobachtet. Außerdem wurden bei hoher Konzentration von **7** Aggregate der Form **4b:(7)₃** bzw. **4c:(7)₃** beobachtet. Ein Aggregat dieser Zusammensetzung wurde bisher nicht beobachtet. Aufgrund des großen Überschusses von **7** wäre jedoch eine Anlagerung eines Cobaltporphyrazin-Rings an eine Triade **7:4b:7** und die anschließende Bildung der Tetrade **7:4b:7:7** denkbar. Die Titration von **4b** mit **7** ist in Abb. 5-28 zu sehen. An der Auftragung der Absorption bei 354 und 656 nm gegen die Zugabemenge von **7** ist die Bildung der einzelnen Aggregate gut zu erkennen (Abb. 5-29).

Eine Aggregation bei den Titrations zwischen dem Zinnkomplex **4e** bzw. dem Antimonkomplex **4g** und **7** wurde nicht beobachtet (Abb. 5-30). Die Auftragungen der Absorptionen gegen die Zugabe von **7** zeigen einen linearen Verlauf. Eine Wechselwirkung zwischen diesen Makrozyklen fand offenbar nicht statt. Es konnten somit Aggregate zwischen den Metallporphyrinaten **4a-c**, die Zentralmetalle der Oxidationsstufe III und Wasser als Axial-Ligand besitzen, und **7** beobachtet werden. Offenbar ist Wasser als Axial-Ligand klein genug, damit es zur ausreichenden Annäherung der unterschiedlich geladenen Makrozyklen

kommt. Auch eine Abspaltung des Wasser-Liganden während der Aggregat-Bildung wie z. B bei der Triade **7:4a:7** wäre denkbar.

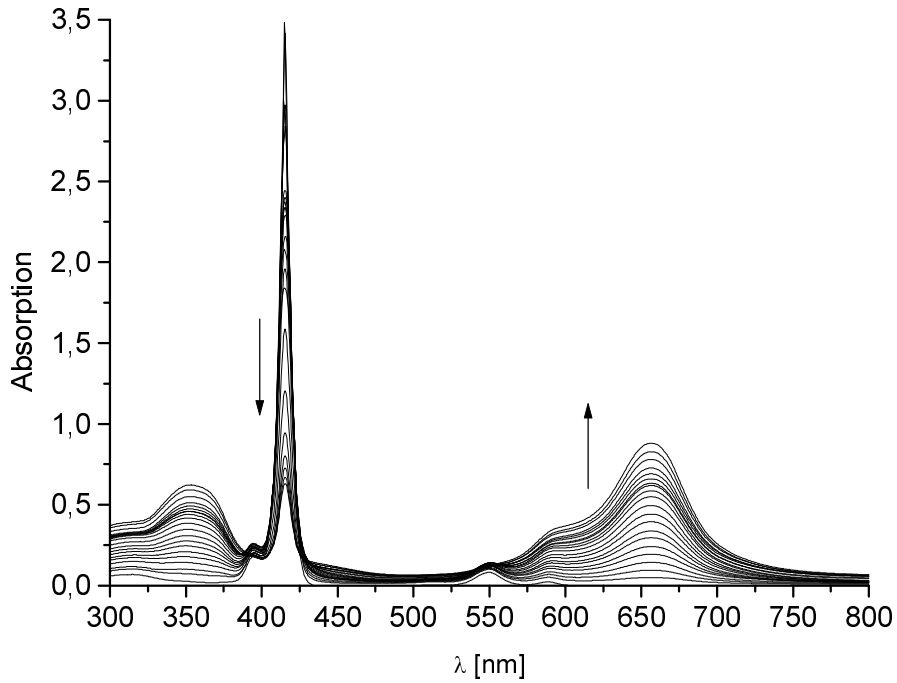


Abb. 5-28: Titration von **4b** ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit **7** ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/l)

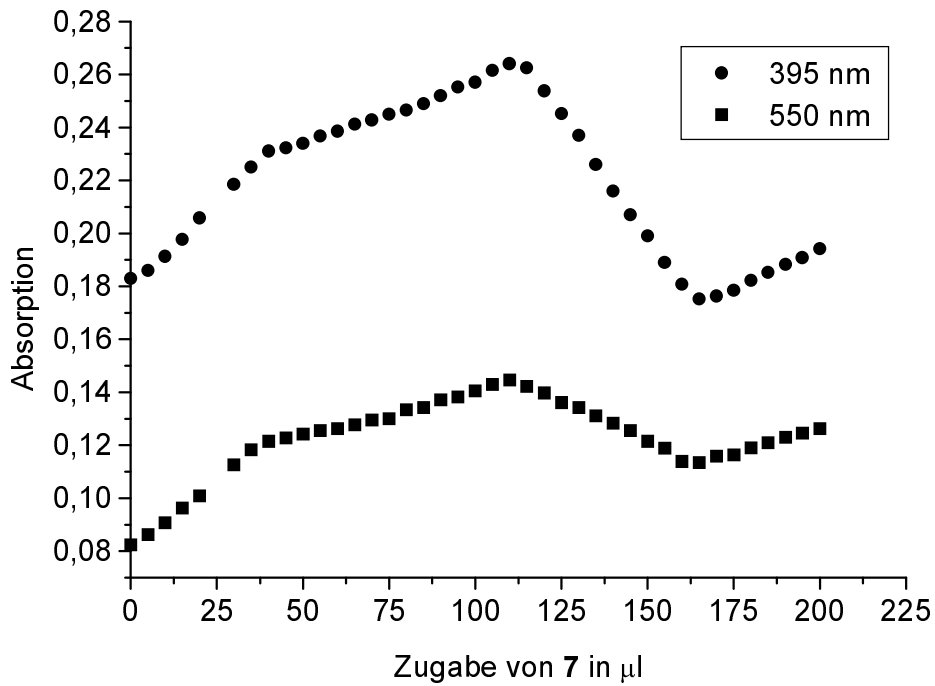


Abb. 5-29: Auftragung der Absorption gegen die Zugabemenge von **7**

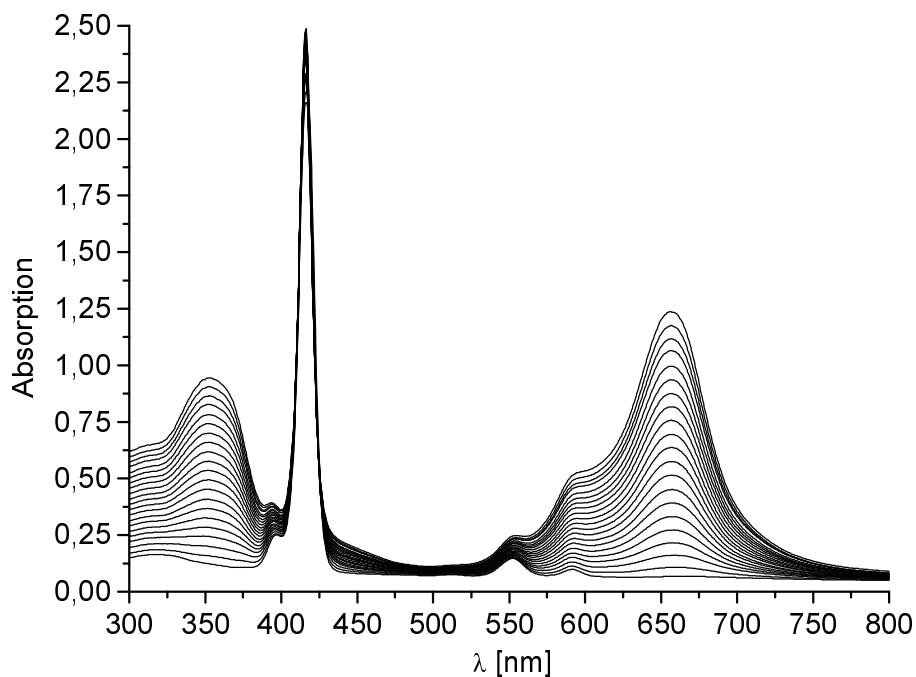


Abb. 5-30: Titration von **4e** ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit **7** ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/l)

Bildungen von Dyaden oder Triaden zwischen den Metallporphyrinaten **4e** bzw. **4g**, die Zentralmetalle der Oxidationsstufen IV bzw. V besitzen und in Form der Dihydroxo-Komplexe vorliegen, und dem Cobaltporphyrizin **7** konnten nicht beobachtet werden (Abb. 5-30). Dennoch ist eine Aggregation, in der sich die Makrozyklen von **4e** bzw. **4g** und **7** gegenseitig nähern, denkbar. Allerdings ist eine Wechselwirkung der π -Elektronensysteme nicht stark genug, da die Abstände der Ringsysteme zu groß sind oder die Makrozyklen nicht koplanar sondern gegenseitig versetzt oder verkippt angeordnet sind. Die Wechselwirkung dieser schwächer aggregierten Spezies könnte mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie, die im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie viel empfindlicher ist, oder durch die Untersuchung der angeregten Zustände der vermuteten Spezies bewiesen werden. Eine Aggregation zwischen **4e** bzw. **4g** und **7** konnte mit den verwendeten Methoden nicht nachgewiesen werden. Sie ist jedoch nicht völlig auszuschließen.

Die systematische Studie von Heteroaggregaten entgegengesetzt geladener Porphyrinate und Porphyrizinate konnte mit diesen Ergebnissen fortgesetzt werden. Durch Verwendung verschiedener Zentralmetalle waren große Unterschiede bezüglich des Aggregationsverhaltens zu erkennen. Die unterschiedli-

che Anordnung und Geometrie der gebildeten Aggregate könnte, je nach Zentralmetall und dessen Fähigkeit weitere Liganden zu binden, von großem Interesse für Untersuchungen von biokatalytischen und photoaktiven Verbindungen sein. Die photophysikalischen Eigenschaften, besonders der angeregten Zustände, in denen ein Ladungstransfer beobachtet wurde, könnten für Anwendungen genutzt werden. Der Einsatz ähnlicher Systeme als photodynamische Verbindungen in der Krebsforschung wurde bereits untersucht.^[171] Durch Metall-Metall-Ladungstransfer innerhalb von Mehrkomponentensystemen, die coplanar zueinander angeordnet sind, könnten Elektronen entlang der Verbindungsachse der Aggregate wandern, wenn redoxaktive Zentralmetalle vorhanden sind. Es könnte somit eine Art molekularer Draht konstruiert werden.^[172]

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine umfangreiche Studie über hydrophile und hydrophobe Tetraarylporphyrinkomplexe mit Metallen der III., IV. und V. Hauptgruppe (Schema 1-2). Neben einer genauen Beschreibung der einzelnen Synthesen und einer ausführlichen Untersuchung und Charakterisierung der Eigenschaften der Metallporphyrinate wurde mit Hilfe der HPLC eine neue Methode entwickelt, tetrasulfonierte Porphyrine und deren Metallkomplexe präparativ zu trennen und zu reinigen.

Heteroaggregationsversuche zwischen den wasserlöslichen Metallporphyrinaten $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4a**), $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4b**), $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4c**), $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4e**) bzw. $[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4g**) und dem Cobaltkomplex $[\text{Co}(\text{tmtppz})]^{4+}$ (**7**) wurden erstmals durchgeführt. Ladungstransferreaktionen zwischen den Aggregationspartnern **4a** und **7**, durch Bestrahlung im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt, wurden untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Synthesen der Metallporphyrinate beschrieben. Die hydrophoben Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins konnten, soweit sie in der Literatur bekannt waren, nach gängigen Vorschriften reproduziert werden. Die Herstellung von $\text{GaOH}(\text{tpp})$ (**1c**), $\text{InCl}(\text{tpp})$ (**1e**) und $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1i**) konnte durch Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel verbessert werden. Neben einer verkürzten Reaktionszeit auf 2-3 h ließ sich die Verwendung von Schutzgas einsparen. Die Aluminiumporphyrinate $\text{AlOH}(\text{tpp})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1a**) und $\text{Al}(\text{OH})(\text{oep})$ (**3a**) wurden nach Puppe in einer offenen Apparatur mit guten Ausbeuten hergestellt. Auf eine Verwendung der luftempfindlichen und giftigen Aluminiumalkylverbindungen konnte somit verzichtet werden. Erstmals nach der Darstellung von Arsenkomplexen durch Herget gelang es, die in der Literatur angezweifelte Synthese der Arsenporphyrinate $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]\text{OH}$ (**1j**) und $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tp})]\text{OH}$ (**2a**) mit AsCl_3 erfolgreich zu wiederholen. Die Substanzen wurden nach dem Verfahren von Herget in guten Ausbeuten mehrfach reproduziert. Nach der gleichen Methode, jedoch ohne Verwendung einer Soxhletapparatur, gelang es, den Antimonkomplex $[\text{SbCl}_2(\text{tpp})]\text{Cl}$ (**1k**) zu synthetisieren. Der Germaniumkomplex $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{tpp})$ (**1g**) konnte nach einer Literaturvorschrift reproduziert werden.

Für eine genauere Bestimmung der Anzahl der Axial-Liganden sollten die dargestellten lipophilen Komplexe in die Acetatokomplexe überführt werden. Im Fall der Aluminium-, Gallium-, Germanium- und Zinnporphyrinate gelang die Herstellung der Acetatokomplexe $\text{AlOAc}(\text{tpp})$ (**1b**), $\text{GaOAc}(\text{tpp})$ (**1d**), $\text{Ge}(\text{OAc})_2(\text{tpp})$ (**1g**), $\text{Sn}(\text{OAc})_2(\text{tpp})$ (**1i**) und $\text{AlOAc}(\text{oep})$ (**3b**). Die vermutete Anzahl der Axial-Liganden konnte durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt werden.

Die Synthese der wasserlöslichen Komplexe **4a-g** (Schema 1-2) des Tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphyrins **4** gelang nur auf direktem Weg durch Metalleinbau in **4**. Dieses war zuvor aus Tetraphenylporphyrin durch Sulfonierung und Aufarbeitung in Form des Kaliumsalzes $\text{K}_4[\mathbf{4}]$ dargestellt worden. Eine Sulfonierung der entsprechenden hydrophoben Metallkomplexe des Tetraphenylporphyrins, also eine indirekte Synthese, funktionierte in keinem Fall. Stets wurde eine Entmetallierung festgestellt. Die öligen Rückstände enthielten jeweils Reaktionsgemische, die sich aus verschiedenen, sulfonierten freien Porphyrinen zusammensetzten, und wurden verworfen. Eine in der Literatur beschriebene Herstellung des Zinnkomplexes $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ **4e** durch Sulfonierung von **1h** wurde somit widerlegt. Durch direkten Metalleinbau in **4** konnten die Metallporphyrinate in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Es wurden erstmals die Porphyrinate $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4b**), $[\text{GeCl}_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4d**), $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ **4f** und $[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4g**) dargestellt. Für die in der Literatur verwendeten Komplexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4a**), $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpps}_4)]^{3-}$ (**4c**) und $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{tpps}_4)]^{4-}$ (**4e**), über deren Darstellungsmethoden jedoch keine Angaben gefunden wurden, konnten neue Syntheseverfahren entwickelt werden. Alle Komplexe wurden in Form der Kaliumsalze isoliert. Durch die umfangreiche Charakterisierung im zweiten Teil der Arbeit wurde festgestellt, daß die Komplexe **4a-c**, **4f** und **4g** in Form von inneren Salzen vorliegen. Wie sich im Verlauf der Charakterisierung herausstellte, besaßen die synthetisierten Kaliumsalze der Komplexe **4a-g** eine Verunreinigung an Natrium von bis zu 3 %. Dies bedeutete, daß pro Porphyrinmolekül im Durchschnitt bis zu 1.5 Natriumatome als Gegenionen vorlagen. Durch Verwendung von hochreinen Kaliumsalzen, deren prozentualer Natriumgehalt unter 0.002 % lag, konnte der Natriumgehalt der Porphyrine unter 0.2 % gesenkt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden alle erhaltenen Komplex-Salze mit den üblichen spektroskopischen Methoden wie NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Durch Aufnahme von Fluoreszenzspektren konnten die Fluoreszenzausbeuten bestimmt werden. Hierbei wurde der Größeneinfluß des Zentralmetalls, der sogenannte Schweratom-Effekt, anhand abnehmender Quantenausbeuten vom Aluminium- bis zum Antimonkomplex bestätigt.

Massenspektrometrische Untersuchungen halfen, die Molmassen der Porphyrinsysteme zu bestimmen. Mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation gelang es erstmals, Molekülmassen und somit Anzahl und Art der Axial-Liganden und Gegenionen der wasserlöslichen Komplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins zu bestimmen. Eine Verunreinigung der Komplexe **4a-g** mit Natrium konnte anhand der Massenpeaks gut erkannt werden. Elementaranalysen bestätigten die hohe Reinheit der lipophilen Komplexe und brachten die bereits erwähnten Verunreinigungen der Metallporphyrinate **4a-g** mit Natrium zu Tage.

Die Redoxpotentiale der lipophilen Komplexe wurden in trockenem Dichlormethan mit NBu_4PF_6 als Leitsalz bestimmt. Die Potentiale der wasserlöslichen Komplexe lagen meist außerhalb des Meßbereichs eines NaClO_4 -Wassersystems. Dennoch konnten die Redoxpotentiale der ersten Ringoxidation der Komplexe **4a-c** bestimmt werden. Im Fall des Antimonkomplexes **4g** war aufgrund der stark verschobenen Redoxpotentiale zu positiver Spannung eine Bestimmung der Redoxpotentiale der ersten und zweiten Ringreduktion möglich. Messungen in DMF oder DMSO, die einen anderen Meßbereich erlaubten, führten nicht zu auswertbaren Ergebnissen.

Thermogravimetrische Untersuchungen an den wasserlöslichen Metallkomplexen **4a-g** bewiesen die Fähigkeit der Komplexe, eine hohe Wassermenge von bis zu 12 Wassermolekülen pro Porphyrineinheit unter Normalbedingungen aufzunehmen. Bei der Abkühlung der ausgeheizten, wasserfreien Komplexe zeigte sich unterhalb einer Temperatur von 100 °C eine starke Aufnahme von Wasser. Damit sind diese Verbindungen als hygroskopisch einzustufen.

Mit Hilfe der Elektrophorese konnte das Verhalten der Metallporphyrinate **4a-g** in wäßriger Lösung untersucht werden. Durch die Bestimmung der R_f -Werte bei verschiedenen pH-Werten wurden wichtige Informationen über die Acidität der Liganden und die Bildung von inneren Salzen gewonnen.

Eine Verunreinigung des Porphyrins **4**, die während der Diplomarbeit von Hoffmann entdeckt wurde, konnte mit Hilfe der präparativen HPLC identifiziert werden. Unter Verwendung von RP18-Trennsäulen gelang es mit Hilfe der Ionenaenchromatographie, ein Trennsystem zu entwickeln, um wasserlösliche Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine und deren Metallkomplexe zu reinigen. Abbauprodukte, trisulfoniertes Porphyrin und ein Stellungsisomer des tetrasulfonierten Porphyrins, das an einem Phenylring in meta-Position sulfoniert war, wurden von dem Hauptprodukt **4** abgetrennt und identifiziert. In weiteren Untersuchungen wurde der Sulfonierungsgrad verschiedener Reaktionsansätze des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins verglichen. Es zeigte sich, daß eine Sulfonierung in konzentrierter Schwefelsäure mit Oleum-Zusatz bei einer Temperatur von 80 °C die größte Ausbeute an tetrasulfoniertem Produkt lieferte. Die Gesamtausbeute wurde aufgrund der härteren Reaktionsbedingungen dagegen geringer. Die Abbauprodukte ließen sich jedoch bei letzterem Verfahren gut abtrennen.

Im letzten Teil der Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. Tran-Thi am Commissariat à l'Énergie Atomique bei Paris Heteroaggregationsreaktionen erforscht. Hierbei gelang es erstmals durch spektrometrische Titrations, Aggregate zwischen dem anionischen Metallporphyrinat **4a** und dem kationischen Cobaltporphyrin $[\text{Co}(\text{tmpyz})]^{4+}$ (**7**) in Wasser zu erzeugen. Neben der Bildung einer Dyade **4a:7** konnten verschiedene Triaden (**7**)₂**4a** und **7:4a:7** identifiziert werden. Durch Fluoreszenztitrations gelang es, eine Triade der Form **4a:7:4a** nachzuweisen. Es wurde ein Mechanismus für die Bildungsreaktionen und Gleichgewichtssysteme der Aggregate formuliert. Eine Aggregation dieser Partner in DMSO konnte ebensowenig wie eine Aggregation zwischen **4a** und $[\text{Co}(\text{pctetmpy})]^{4+}$ (**8**) in DMSO beobachtet werden. Durch Bestrahlung dieser Aggregate in argonhaltiger Lösung konnte ein während der Titrations erkennbarer Ladungstransfer vom Aluminiumporphyrinat zum Cobaltporphyrin nicht gesteigert werden. In weiteren Titrations wurden Dyaden, Triaden und Tetraden aus **7** und **4b** bzw. **4c** in analoger Weise erzeugt. Dagegen konnten bei Titrations von **4e** und **4g** mit **7** keine Bildungen von Aggregaten beobachtet werden (s. Kapitel 5.3.5). Neben der unterschiedlichen Anzahl und Art der Axial-Liganden scheint vor allem die Ladung des Zentralmetalls einen Einfluß auf die Bildung von Aggregaten in verdünnter Lösung zu besitzen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit den Spektralphotometern *Hewlett-Packard* HP 8451A „Diode Array“, *Bruins-Instruments* Omega 10 und *Perkin Elmer* Lambda 14P gemessen. Die quantitativen UV/Vis-Spektren wurden am zweitgenannten Gerät aufgenommen. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit den Programmen SPECTRA CALC (*Galactic Industries Cooperation*) und Origin (*MicroCal Software Inc.*). Die Fluoreszenzspektren wurden an einem Tidas-Fluorometer der Firma *J&M, Analytische Mess und Regeltechnik GmbH* (Aalen) mit dem Programm Fluoro-Scan FI3095 aufgenommen. Die Quantenausbeuten wurden mit Origin (*MicroCal Software Inc.*) berechnet. Spektralphotometrische Titrations- und spektroelektrochemische Untersuchungen erfolgten an einem Spektralphotometer *Perkin Elmer* Lambda 900 mit der Software UV L 900 winlab in Saclay (Frankreich). Als Arbeitselektroden dienten eine Glaskohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht. Alle Potentiale wurden auf eine gesättigte Kalomelektrode bezogen. Fluorometrische Titrations- und spektroelektrochemische Untersuchungen erfolgten an einem Fluorometer Spex Fluorolog-1 ebenfalls in Saclay.

Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet IMPACT 400 FT-IR-Spektrometer an KBr-Preßlingen im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen und mit dem Programm Omnic (*Nicolet Analytical Instruments*) ausgewertet. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit den Geräten des Typs *Varian* MAT-311-A und *Esquire* LC, *Bruker & Franzen GmbH* (Bremen) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Veith am Institut für Organische Chemie. Zur Ionisierung wurden die Felddesorptions- und für wasserlösliche Porphyrine die Elektrospray-Ionisationsmethode angewendet. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an einem Bruker WM 200- sowie an einem Bruker ARX 300 Spektrometer des Instituts für Organische Chemie.

Die Anfertigung der Elementaranalysen erfolgte im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und in den „Analytischen Laboratorien Malissa und Reuter GmbH“, Lindlar. Die Thermoanalysen wurden im Arbeits-

kreis Kniep des Instituts für Anorganische Chemie angefertigt. Ultrafiltrationen wurden mit einer Rührzelle Modell 8400 und Diaflow-Ultrafiltern YM1 (76 mm) der Firma Amicon durchgeführt.

Die Leitfähigkeiten wurden mit einem Meßgerät Typ CD 78 mit der Meßzelle CM 0.5/88 G der Firma *Tacussel* (Lyon, Frankreich) überprüft.

Für die Aufnahme der cyclischen Voltammogramme (CV) wurden zwei computergesteuerte Potentiostate M173 und 263A der Firma *Princeton Applied Research* eingesetzt. Die elektrochemischen Daten wurden mit der Software M 270 /250 Version 4.1 und 4.11 der gleichen Firma ausgewertet. Es wurde eine handelsübliche Meßzelle der Firma *Metrohm* eingesetzt. Die bei Raumtemperatur gemessenen Potentiale wurden auf eine mit Kaliumchlorid gesättigte Kalomel-Elektrode (*Ingold*) bezogen. Als Arbeitselektrode wurde für Messungen in organischen Lösungsmitteln eine Platinknopfelektrode (*Beckman*) und in wäßrigen Lösungsmitteln eine Graphitelektrode eingesetzt. Als Gegenelektrode wurde in beiden Fällen eine Platinblechelektrode (*Metrohm*) verwendet. Bei der Aufnahme der cyclischen Voltammogramme in Saclay wurde ebenfalls eine Graphitelektrode (*Tacussel*, Lyon) verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht, als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelelektrode.

Elektrophoretische Untersuchungen wurden mit einer Horizontalgelelektrophorese-Apparatur Desaphor HE 200 de Firma *Desaga* (Heidelberg) durchgeführt. Als Spannungsquelle wurde ein Spannungsvervielfacher Modell Pherograph 74 *Vetter KG* (St. Leon Rot) verwendet.

Für präparative Stofftrennungen wurde eine HPLC-Anlage der Firma *Merck-Hitachi* verwendet. Diese bestand aus einem binären Hochdruck-Gradientenpumpen-System mit zwei Pumpen der Firma *Septeck* (*Merck*) des Typs Novaprep ST-140, einem Mikroprozessor GP-900 und einem Chroma-Integrator D-2500. Als Detektor wurde ein UV/Vis-Detektor L-4250 der Firma *Merck-Hitachi* verwendet. Eine Trennsäule (LiChrospher RP 18 (10 µm), 250-25 mm) der Firma *Merck* enthielt die stationäre Phase.

7.2 Verwendete Chemikalien

Die Darstellung des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins erfolgte nach einer im Arbeitskreis üblichen Methode (siehe Kapitel 3.1 und 7.3, Versuch 15) aus Tetraphenylporphyrin (Spende der *Degussa*, Hanau).^[77]

Die im folgenden aufgeführten Chemikalien wurden von den in Klammern angegebenen Firmen bezogen:

Agarose, Aluminiumacetylacetonat, Ameisensäure, Antimontrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Bis(triphenylphosphor-anyliden)ammoniumchlorid, Brom, Dichlormethan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Glycin, Kaliumchlorid p.a., Kaliumhexafluorophosphat, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Phenol, Pyridin, S-Benzylisothioharnstoff-hydrochlorid, Schwefelsäure (konz.), Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, Triton X-100, Zinndichlorid-dihydrat (*Fluka*, Buchs / Schweiz); Aluminiumphenoxid, Galliumtrichlorid, Germaniumtetrachlorid, Indiumtrichlorid (*Alfa Aesar*, Karlsruhe); Antimonpentachlorid, Aceton, Aluminiumtrichlorid, Borsäure, Kaliumdihydrogenphosphat, Methanol, Natriumcarbonat, Natriumchlorid p.a., Natriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat, Natriumhydroxid, Natriumperchlorat-Monohydrat, 1N Natronlauge, Salzsäure 37 %, 1N Salzsäure, Schwefelsäure rauchend 65 %, Schwefelsäure (rauchend), Zitronensäure-Monohydrat (*Merck*, Darmstadt); Arsen-trichlorid, Zinnpulver (*Aldrich*, Steinheim); Schwefelsäure (konz.) (*Acros Organics*, Nidderau); Dichlormethan (*Riedel-de Haen*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen).

Für NMR-Experimente kamen folgende deuterierte Lösungsmittel zum Einsatz:

Chloroform-d₁, Dichlormethan-d₂ (*EURISO-TOP*, *CEA Gruppe*, Saarbrücken / *Merck*, Darmstadt); Dimethylsulfoxid-d₆, Methanol-d₄ (*EURISO-TOP*, *CEA Gruppe*, Saarbrücken); Deuteriumchlorid-d₁ 20 % in Deuteriumoxid (*Merck*, Darmstadt); Deuteriumoxid-d₂ (*Aldrich*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen).

Als Kationentauschermaterialien wurden Amberlite IRC-50 (H⁺-Form) und Dowex 50-WX8 (Na⁺-Form) eingesetzt und in K⁺-Form umgewandelt (*Fluka*, Buchs/Schweiz).

Für die präparativen Säulentrennungen kamen als stationäre Phasen Aluminiumoxid des Typs W 200 (neutral, super I) und W 200 (basisch, super I) sowie Kieselgel W 200 zum Einsatz (*ICN Biochemicals*, Eschwege). Die Aktivität wurde durch Zugabe der entsprechenden Menge Wasser eingestellt. Für Dünnschichtchromatographie wurden Platten, die mit Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ Typ E sowie mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtet waren, verwendet (*Merck*, Darmstadt).

Die Schutzgase Stickstoff und Argon wurden vor ihrer Verwendung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und weiter an Blaugel getrocknet.

Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch einmal destilliert. Dichlormethan wurde vor dem Einsatz für elektrochemische Experimente an Aluminiumoxid W 200 (neutral, super I) getrocknet. Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.^[173]

7.3 Beschreibung der Versuche

7.3.1 Synthese der lipophilen Metallkomplexe des Tetraaryl- und Octaethylporphyrins

Versuche 1 und 2: Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Aluminiumporphyrinate $\text{AlOH}(\text{tpp}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**) und $\text{AlOH}(\text{oep})$ (**3a**)

Ein Gemisch aus 150 mg (0.243 mmol) **1** bzw. 100 mg (0.186 mmol) **3** und 500 mg (1.54 mmol) $\text{Al}(\text{acac})_3$ in 2 g Phenol wird 22 h bei 230 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Methanol aufgenommen und mit 50 ml verdünnter KOH-Lösung versetzt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und an Aluminiumoxid (Al_2O_3 -II-n, 20·3.5 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion wird nicht umgesetztes Porphyrin **1** bzw. **3** eluiert. Aus der zweiten, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1) eluierten Fraktion erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach Trocknung bei 60 °C die die Aluminiumporphyrinate **1a** bzw. **3a** in Form von violetten Nadeln.

Versuch 1: Hydroxo(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)aluminium(III)monohydrat, $\text{AlOH}(\text{tpp}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**), 140 mg (77 %). - MS, m/z (%): 674 (100) [M^+]. -

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 420 (5.55), 555 (4.00), 596 (3.54). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 702, 753, 801, 1010, 1070, 1205, 1349, 1440, 1597. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.73-7.77 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.11-8.15 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.03 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆): 1.45, 0.98, -1.28, -1.65. - C₄₄H₂₉N₄AlO · 5H₂O (746.80), ber.: C 70.77, H 5.26, N 7.50; gef.: C 70.49, H 5.06, N 7.31.

Versuch 2: Hydroxo(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)aluminium(III), AlOH(oep) (**3a**), 85 mg (79 %). - MS, m/z (%): 594 (100) [M⁺], 1135 (20) [M⁺ μ -oxo-Dimer]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 397 (5.57), 531 (4.14), 571 (4.37). - IR (KBr), 11 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 705, 750, 828, 960, 1016, 1059, 1109, 1151, 1268, 1376, 1466. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.70-1.78, (m, 48 H, -CH₂-CH₃, μ -oxo verbrücktes Diporphyrin) 1.88-1.98 (m, m, 24 H, -CH₂-CH₃, Monoporphyrin), 3.85-3.94 (m, 16 H, -CH₂-CH₃, Monoporphyrin), 3.98-4.18 (m, 32 H, -CH₂-CH₃, μ -oxo verbrücktes Diporphyrin), 9.10 (s, 8 H, Methin-H, μ -oxo verbrücktes Diporphyrin), 10.33 (s, 4 H, Methin-H, Monoporphyrin).

Versuche 3 und 4: Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Metallporphyrinate GaOH(tpp) (**1c**) und InCl(tpp) (**1e**)

Zu je einer Lösung von 100 mg (0.163 mmol) **1** und 0.8 g KOH in 75 ml Eisessig werden 200 mg (0.93 mmol) GaCl₃ bzw. 200 mg (0.90 mmol) InCl₃ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und an Aluminiumoxid (Al₂O₃-II-n, 15 · 3.5 cm) chromatographiert. Die erste, schwach gelbe Fraktion enthält Abbauprodukte, die zweite, schwach violette Fraktion freies Porphyrin. Aus der dritten, stark violetten Fraktion erhält man das gewünschte Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach Trocknen des Rückstandes bei 60 °C erhält man die folgenden Metallporphyrinate GaOH(tpp) (**1c**) und InCl(tpp) (**1e**) als violettes Pulver.

Versuch 3: Hydroxo(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)gallium(III), GaOH(tpp) (**1c**), 102 mg (87 %). - MS, m/z (%): 697 (100) [M⁺]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 419 (5.74), 550 (4.27), 589 (3.59). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.76 (s, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.10, 8.31 (s, s breit, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.04 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$): 1.38, 1.13, -1.21, -1.59. - $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{GaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (735.49), ber.: C 71.85, H 4.52, N 7.62; gef.: C 71.85, H 4.41, N 7.24.

Versuch 4: Chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)indium(III),

$\text{InCl}(\text{tpp})$ (**1e**), 110 mg (88 %). - MS, m/z (%): 761 (100) [M^+]. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 424 (5.81), 559 (4.33), 599 (3.97). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 702, 759, 798, 1010, 1070, 1206, 1440, 1476, 1596. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.73-7.77 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.08-8.12, 8.37-8.38 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.05 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$): 1.52, 1.15, -1.11, -1.51. - $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{ClIn}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (781.02), ber.: C 67.67, H 3.87, N 7.17; gef.: C 67.71, H 3.70, N 7.08.

Versuch 5: Dihydroxo(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)germanium(IV),

$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{tpp})$ (**1f**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.162 mmol) **1** in 40 ml Chinolin werden unter Stickstoffatmosphäre 0.4 ml (3.24 mmol) GeCl_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 h auf 220 °C erhitzt und dann abgekühlt. Ein Teil des Lösungsmittels wird i. Vak. entfernt. Anschließend wird durch Wasserdampfdestillation das restliche Chinolin entfernt und der Rückstand bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 suspendiert und Abbauprodukte werden von der Lösung abfiltriert und anschließend mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und an Aluminiumoxid (Al_2O_3 -II-n, 15·3.5 cm) chromatographiert. Die erste, schwach rosa gefärbte Fraktion enthält freies Porphyrin **1**. Aus der zweiten violetten Fraktion erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknung bei 60 °C 92 mg (79 %) des Germaniumporphyrinates **1f** in Form eines violetten Pulvers. - MS, m/z (%): 718 (60) [M^+], 702 (100) [M^+-OH]. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 422 (5.62), 554 (4.10), 593 (3.78). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 662, 701, 753, 800, 1012, 1072, 1263, 1352, 1597. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.76-7.79 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.24-8.28 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.03 (s, 8 H, Pyrrol-

H). - CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$): 1.58, 1.18, -1.16, -1.58. - $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (755.37), ber.: C 69.96 H 5.54, N 7.42; gef.: C 69.97, H 4.43, N 7.28.

Versuch 6: Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV), $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1h**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.163 mmol) **1** und 0.8 g KOH in 75 ml Eisessig werden 200 mg (0.88 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und an Aluminiumoxid (Al_2O_3 -II-n, 15·3.5 cm) chromatographiert. Die erste, schwach gelbe Fraktion enthält Abbauprodukte, die zweite, schwach violette Fraktion freies Porphyrin. Aus der dritten, stark violetten Fraktion erhält man das gewünschte Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach Trocknen des Rückstandes bei 60 °C erhält man 98 mg (76 %) von $\text{SnCl}_2(\text{tpp})$ (**1h**) als violettes Pulver. - MS, m/z (%): 800 (20) [M^+], 765 (60) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 729 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{Cl}$]. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 425 (5.64), 561 (4.17), 600 (4.03). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 560, 702, 753, 798, 1021, 1072, 1207, 1439, 1595. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.76-7.82 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.30-8.34 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.14 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$): 1.47, -1.02, -1.41. - $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Sn}$ (802.33), ber.: C 65.87, H 3.52, N 6.98; gef.: C 65.38, H 4.15, N 7.10.

Versuch 7 und 8: Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Metallporphyrinate $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{tpp})]\text{OH}$ (**1j**) und $[\text{As}(\text{OH})_2(\text{ttp})]\text{OH}$ (**2a**)

Eine Lösung von 400 mg (0.648 mmol) **1** bzw. 400 mg (0.593 mmol) **2** in 160 ml trockenem Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre vorsichtig mit 20 ml (238 mmol) Arsentrichlorid versetzt. Aus einer Hülse einer Soxhletapparatur werden weitere 900 mg **1** bzw. **2** unter Rückfluß extrahiert. Nach 5 h wird die Extraktion beendet. Nach dem Abkühlen wird bei RT 20 h trockener Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren in eine Mischung aus 200 ml CH_2Cl_2 und 200 ml Petrolether gegeben und mit 10 ml verdünnter

Ammoniaklösung versetzt. Nach 1 h werden die anorganischen Salze abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Das organische Filtrat wird zunächst mit verdünnter Ammoniaklösung und anschließend zweimal mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak entfernt und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Dieser wird in wenig CHCl₃ aufgenommen und an Aluminiumoxid (Al₂O₃-III-n, 20·4.5 cm) chromatographiert. Die erste, schwach rote, mit CHCl₃ eluierte Fraktion liefert nicht umgesetztes Edukt **1** bzw. **2**. Aus der zweiten, mit CH₂Cl₂/MeOH (95:5) eluierten Fraktion erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach Trocknung bei 60 °C die Arsenporphyrinate **1j** bzw. **2a** in Form von violetten Nadeln.

Versuch 7: Dihydroxo(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)arsen(V)hydroxid, [As(OH)₂(tpp)]OH (**1j**), 616 mg (82 %, bezogen auf 610 mg umgesetztes Porphyrin **1**). - MS, m/z (%): 704 (15) [M⁺-OH], 688 (100) [M⁺-2OH]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 424 (5.58), 551 (4.23), 588 (3.80). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 701, 752, 794, 1011, 1072, 1208, 1346, 1439, 1596. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.73-7.78 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.23-8.27 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.03 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆): 1.54, 1.19, -0.65, -1.06, -1.49. - C₄₄H₃₁N₄AsO₃·H₂O (756.70), ber.: C 69.75, H 4.52, N 7.39; gef.: C 69.86, H 4.25, N 7.02.

Versuch 8: Dihydroxo(5,10,15,20-tetratolylporphyrinato)arsen(V)hydroxid, [As(OH)₂(ttp)]OH (**2a**), 663 mg (79 %, bezogen auf 691 mg umgesetztes Porphyrin **1**). - MS, m/z (%): 775 (20) [M⁺], 743 (60) [M⁺-2OH], 672 (100) [M⁺-As(OH)₂]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 426 (5.49), 553 (4.13), 593 (3.84). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 799, 1013, 1074, 1182, 1212, 1346, 1448, 1504, 1609. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 2.68 (s, 12 H CH₃, Toly), 7.54-7.58 (d, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.10-8.14 (d, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.06 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆): 1.46, 1.12, -0.68, -1.10, -1.51. - C₄₈H₃₉N₄AsO₃·2H₂O (812.79), ber.: C 69.39, H 5.22, N 6.74; gef.: C 69.86, 4.25, 7.02.

Versuch 9: Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)antimon(V)chlorid, [SbCl₂(tpp)]Cl (**1k**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.163 mmol) **1** in 10 ml trockenem Pyridin werden unter Argonatmosphäre 0.2 ml (1,57 mmol) SbCl₅ hinzugegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß und Abkühlen wird das Reaktionsgemisch vorsichtig unter Rühren zu wäßriger Ammoniaklösung gegeben. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und gut mit CH₂Cl₂ gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und an Aluminiumoxid (Al₂O₃-II-n, 20·3.5 cm) chromatographiert. Die erste, schwach rote, mit CH₂Cl₂ eluierte Fraktion liefert nicht umgesetztes Edukt **1**. Aus der zweiten, mit CH₂Cl₂/MeOH (19:1) eluierten Fraktion erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach Trocknung bei 60 °C 120 mg (81 %) des Antimonporphyrinats [SbCl₂(tpp)]Cl (**1k**) in Form eines violetten Pulvers. - MS, m/z (%): 806 (30) [M⁺, ¹²³Sb], 804 (30) [M⁺, ¹²¹Sb], 771 (10) [M⁺-Cl, ¹²³Sb], 769 (10) [M⁺-Cl, ¹²¹Sb], 736 (100) [M⁺-2Cl, ¹²³Sb], 734 (100) [M⁺-2Cl, ¹²¹Sb]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 427 (5.20), 558 (3.86), 599 (3.74). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 662, 702, 754, 808, 1015, 1036, 1223, 1439, 1475. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.90-7.94 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.32-8.36 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.62 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆): 1.98, 1.23, -0.24, -0.62, -1.03. - C₄₄H₂₈N₄Cl₃Sb·4H₂O (912.90), ber.: C 57.89, H 3.97, N 6.14; gef.: C 57.92, H 3.70, N 6.50.

Versuch 10- 14: Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von der Acetato-Komplexe AlOAc(tpp) (**1b**), GaOAc(tpp) (**1d**), Ge(OAc)₂(tpp) (**1g**), Sn(OAc)₂(tpp) (**1i**) und AlOAc(oep) (**3b**)

Jeweils 25 mg der Metallporphyrinate AlOH(tpp) (**1a**), GaOH(tpp) (**1c**), Ge(OH)₂(tpp) (**1f**), SnCl₂(tpp) (**1i**) und AlOH(oep) (**3a**) werden in 50 ml Eisessig gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 50 °C i. Hochvak. getrocknet. Man erhält die folgenden Acetatkomplexe mit nahezu 100 %iger Ausbeute:

Versuch 10: Acetato(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)aluminium(III),
 AlOAc(tpp) (**1b**), MS, m/z (%): 699 (100) [M⁺]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) =
 421 (5.44), 547 (3.96), 588 (3.26). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] =
 702, 753, 799, 1012, 1071, 1206, 1403, 1439, 1573 (Oac⁻). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂):
 δ [ppm] = -1.36 (s, 3 H, CH₃, Oac⁻), 7.76-7.79 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-
 H), 8.16-8.19 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.08 (s, 8 H, Pyrrol-H).

Versuch 11: Acetato(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)gallium(III),
 GaOAc(tpp) (**1d**), - MS, m/z (%): 741 (100) [M⁺]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε)
 = 419 (5.75), 549 (4.28), 587 (3.25). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] =
 701, 753, 801, 1006, 1073, 1297, 1346, 1598, 1667 (Oac⁻). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂):
 δ [ppm] = -0.67 (s, 3 H, CH₃, Oac⁻), 7.78-7.82 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-
 H), 8.17-8.25 (s, s, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.10 (s, 8 H, Pyrrol-H).

Versuch 12: Diacetato(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)germanium(IV),
 Ge(OAc)₂(tpp) (**1g**), - MS, m/z (%): 802 (80) [M⁺ ⁷²Ge], 804 (80) [M⁺ ⁷⁴Ge]. -
 UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 423 (5.44), 554 (4.12), 593 (3.77). - IR (KBr), 9
 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 701, 754, 801, 1013, 1075, 1263, 1353, 1597,
 1683 (Oac⁻). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = -1.12 (s, 6 H, CH₃, Oac⁻), 7.76-7.78
 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.23-8.27 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.03 (s,
 8 H, Pyrrol-H).

Versuch 13: Diacetato(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV),
 Sn(OAc)₂(tpp) (**1i**), - MS, m/z (%): 849 (100) [M⁺], 790 (30) [M⁺-Oac]. - UV/Vis
 (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 424 (5.67), 558 (4.19), 597 (3.92). - IR (KBr), 9
 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 702, 755, 800, 1023, 1073, 1283, 1360, 1598,
 1662 (Oac⁻). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = -1.07 (s, 3 H, CH₃, Oac⁻), 7.79-7.85
 (m, 12 H, meta- u. para-Phenyl-H), 8.27-8.31 (m, 8 H, ortho-Phenyl-H), 9.19 (s,
 8 H, Pyrrol-H).

Versuch 14: Acetato(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)aluminium(III),
 AlOAc(oep) (**3b**), - MS, m/z (%): 619 (100) [M⁺]. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) =
 397 (5.62), 531 (4.11), 570 (4.36). - IR (KBr), 11 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] =
 707, 751, 828, 959, 1016, 1059, 1152, 1267, 1375, 1452, 1582 (Oac⁻). - ¹H-
 NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = -2.12 (s, 3 H, CH₃, Oac⁻), 1.94-2.01 (m, 24 H, -CH₂-
 CH₃), 4.18-4.23 (m, 16 H, -CH₂-CH₃), 10.39 (s, 4 H, Methin-H).

7.3.2 Synthese des wasserlöslichen 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrins und seiner Metallkomplexe

Versuch 15: a) Kalium/Natrium-[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin] **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** bzw. b) Tetracäsium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin] **Cs₄[4]**.

2 g (3.25 mmol) **1** werden in 100 ml konz. H₂SO₄ und 5 ml Oleum 2 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden a) 95 ml der grünen Lösung mit konz. KOH-Lösung und b) 5 ml mit einer konz. CsOH-Lösung unter Eiskühlung bis zum Farbumschlag nach rotbraun neutralisiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vermindert und ausgefallenes K₂SO₄ bzw. Cs₂SO₄ abfiltriert. Nach erneutem Einengen und Zugabe von Aceton wird nochmals filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und ultrafiltriert, bis das Eluat eine Leitfähigkeit von 5-10 µS hat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen des Rückstands erhält man 2.70 g (82 %) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** bzw. 190 mg (80 %) **Cs₄[4]** in Form von violetten Plättchen.

a) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]**: - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1125 [K₅{H₂(tpps₄)}]⁺, 1109 [K₄Na{H₂(tpps₄)}]⁺; [M⁻]: 1048 [K₃{H₂(tpps₄)}]⁻; [M⁴⁻]: 504 [K₄{H₂(tpps₄)}]₂⁴⁻. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (ε_{rel}) = 416 (1), 517 (0.045), 551 (0.025), 591 (0.016), 646 (0.015), - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 636, 739, 800, 1011, 1038, 1124, 1184, 1396, 1470. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.01, 8.05 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.15, 8.19 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 8.84 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (H₂O/NaClO₄): E = 0.86 V. - C₄₄H₂₆N₄K_{2.5}Na_{1.5}O₁₂S₄·4H₂O, ber.: C 46.55, H 3.02, N 4.94, K 8.61, Na 3.04, S 11.30; gef.: C 46.93, H 3.12, N 4.95, K 7.73, Na 2.98, S 11.05.

b) **Cs₄[4]**: - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1595 [Cs₅{H₂(tpps₄)}]⁺, 1485 [Cs₄Na{H₂(tpps₄)}]⁺, 1383 [Cs₄{H₂(tpps₃)}]⁺, 1273 [Cs₃Na{H₂(tpps₃)}]⁺, 133 Cs⁺; [M⁻]: 1329 [Cs₃{H₂(tpps₄)}]⁻; [M²⁻]: 1274 [Cs₅Na{H₂(tpps₄)}]₂²⁻, 1219 [Cs₄Na₂{H₂(tpps₄)}]₂²⁻, 1164 [Cs₃Na₃{H₂(tpps₄)}]₂²⁻. - C₄₄H₂₆N₄Cs₄O₁₂S₄, ber.: C 36.13, H 1.79, N 3.83, Cs 36.35, S 8.77; gef.: C 36.32, H 1.89, N 3.89, Cs 36.10, S 8.66.

Versuch 16: Tetrakis[bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium]-[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin, **[ppn]₄[4]**: Zu einer Lösung von 50 mg **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** in H₂O werden 50 Tropfen einer 10 %igen Lösung von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid in MeOH gegeben. Nach 15 min wird der ausgefallene Niederschlag abzentrifugiert und bei 60 °C getrocknet. Man erhält 120 mg **[ppn]₄[4]** als violettes Pulver. Aufgrund der starken Verunreinigung von **[ppn]₄[4]** durch mitgefallenes Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid wurde auf die Ermittlung analytischer Daten verzichtet.

Versuch 17: Kalium/Natrium-[diaqua{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato}aluminium(III)] **K_{2.5}Na_{0.5}[4a]**: 134 mg (0.043 mmol) **[ppn]₄[4]** und 160 mg (0.49 mmol) Al(acac)₃ werden in 5 g Phenol 48 h bei 240 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 10 ml MeOH versetzt und anschließend zu 50 ml verdünnter KOH-Lösung (2 g KOH) gegeben. Die Lösung wird dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Dann wird der pH-Wert durch Zugabe von HCl auf 3 gesenkt. Es wird erneut mit CH₂Cl₂ extrahiert, bis die organische Phase farblos erscheint. Die wäßrige Porphyrin-Phase wird zentrifugiert und grünes aggregiertes Porphyrin **4** wird abgetrennt. Die wäßrige, klare, rote „Lösung A“ wird wie nachfolgend in der **Allgemeinen Aufarbeitung** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 35 mg (72 %) **K_{2.5}Na_{0.5}[4a]** als violettes Pulver. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 417 nm (5.87), 555 (4.35), 594 (3.97). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 581, 640, 742, 811, 1005, 1037, 1124, 1183, 1393. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.05, 8.08 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.15, 8.18 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.01 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (H₂O/NaClO₄): E = 0.86 V. - C₄₄H₂₈N₄AlK_{2.5}Na_{0.5}O₁₃S₄·6H₂O, ber.: C 44.36, H 3.22, N 4.70, K 8.21, Na 0.96, S 10.77; gef.: C 44.43, H 2.83, N 4.70, K 7.74, Na 0.69, S 9.78.

Allgemeine Aufarbeitung der in den **Versuchen 17, 20, 22** und **23** enthaltenen „Lösung A“

Zu ca. 50 ml wäßriger Porphyrinlösung („Lösung A“) wird bei pH 3 tropfenweise eine 10 %ige wäßrige Lösung von S-Benzylisothiuroniumchlorid zugegeben.

Nach 10 min wird das ausgefällte Porphyrin von der klaren, leicht gelblichen Lösung durch Zentrifugation abgetrennt. Der Rückstand wird in möglichst wenig DMSO aufgenommen, auf eine Ionentauschersäule (K⁺-Form) gegeben und mit H₂O eluiert. Das Lösungsmittelgemisch des Eluats wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ suspendiert. Das Porphyrin wird abfiltriert und je nach Substanzmenge mit 40-80 ml CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Anschließend wird es in H₂O aufgenommen und ultrafiltriert bis die Leitfähigkeit des Filtrats einen konstanten Wert von 20 μS oder weniger erreicht. Das Wasser wird i. Vak. entfernt und das Porphyrinat bei 60 °C getrocknet.

Versuche 18 und 19: Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Metallporphyrinate **K_{2.25}Na_{0.75}[4b]** und **K₂Na[4c]**

Zu je einer Lösung von 100 mg (0.092 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** (gelöst in 2 ml H₂O) und 0.8 g KOH in 60 ml Eisessig werden 90 mg (0.51 mmol) GaCl₃ bzw. 110 mg (0.51 mmol) InCl₃ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in H₂O aufgenommen und ultrafiltriert, bis die Leitfähigkeit des Filtrats einen konstanten Wert von 20 μS oder weniger erreicht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen bei 60 °C erhält man folgende Metallporphyrinate als violette Pulver:

Versuch 18: Kalium/Natrium-[aqua{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato}gallium(III)] **K_{2.25}Na_{0.75}[4b]**, 81 mg (75 %). - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1155, [K₄{⁷¹Ga(tpps₄)}]⁺, 1153 [K₄{⁶⁹Ga(tpps₄)}]⁺, 1139 [K₃Na{⁷¹Ga(tpps₄)}]⁺, 1137 [K₃Na{⁶⁹Ga(tpps₄)}]⁺, 1123 [K₂Na₂{⁷¹Ga(tpps₄)}]⁺, 1121 [K₂Na₂{⁶⁹Ga(tpps₄)}]⁺, 1107 [KNa₃{⁷¹Ga(tpps₄)}]⁺, 1105 [KNa₃{⁶⁹Ga(tpps₄)}]⁺. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 415 nm (5.89), 550 (4.39), 589 (3.91). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 579, 637, 740, 805, 1004, 1036, 1123, 1183, 1389. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.03, 8.07 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.15, 8.19 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.04 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (H₂O/NaClO₄): E = 0.94 V. - C₄₄H₂₈N₄GaK_{2.25}Na_{0.75}O₁₃S₄·3H₂O, ber.: C 46.0, H 2.54, N 4.88, K 7.66, Na 1.50, S 11.16; gef.: C 45.94, H 2.58, N 4.85, K 7.61, S 9.84.

Versuch 19: Kalium/Natrium-[aqua{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato}indium(III)] **K₂Na[4c]**, 92 mg, (82 %). - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1199 [K₄{¹¹³In(tpps₄)}]⁺, 1183 [K₃Na{¹¹³In(tpps₄)}]⁺, 1167 [K₂Na₂{¹¹³In(tpps₄)}]⁺, 1151 [KNa₃{¹¹³In(tpps₄)}]⁺, 1135, [Na₄{¹¹³In(tpps₄)}]⁺. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 419 nm (5.82), 556 (4.36), 595 (4.04). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 578, 634, 739, 798, 1005, 1036, 1123, 1180, 1390. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.06, 8.10 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.20, 8.24 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.07 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (H₂O/NaClO₄): E = 1.02 V. - C₄₄H₂₈N₄InK₂NaO₁₄S₄ · 1H₂O, ber.: C 44.75, H 2.39, N 4.74, K 6.62, Na 1.95, S 10.86; gef.: C 44.93, H 2.15, N 4.88, K 6.85, S 10.11.

Versuch 20: Kalium/Natrium-[dichloro{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato}germanium(IV)] **K_{2.5}Na_{1.5}[4d]**: Zu einer Lösung von 70 mg (0.023 mmol) **[ppn]₄[4]** in 20 ml Chinolin werden unter Argon 0.1 ml (0.86 mmol) GeCl₄ gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml verdünnter KOH-Lösung zugefügt. Die entstandene Mischung wird filtriert und fünfmal mit 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach der Aufarbeitung der verbleibenden wäßrigen „Lösung A“ erhält man 14 mg (51 %) **K_{2.5}Na_{1.5}[4d]** als violette Pulver. - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1189 [K₄{⁷⁰GeCl(tpps₄)}]⁺, 1173 [K₃Na{⁷⁰GeCl(tpps₄)}]⁺, 1159 [K₂Na₂{⁷⁰GeCl(tpps₄)}]⁺. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 417 nm (5.79), 550 (4.31), 589 (3.89). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 578, 638, 740, 799, 1006, 1036, 1124, 1189, 1391. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.03, 8.07 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.14, 8.18 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 8.91 (s, 8 H, Pyrrol-H).

Versuch 21: Kalium/Natrium-[dihydroxo{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato}zinn(IV)], **K_{2.5}Na_{1.5}[4e]**

Zu einer Lösung von 100 mg (0.092 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** (gelöst in 2 ml H₂O) und 0.8 g KOH in 60 ml Eisessig werden 115 mg (0.51 mmol) SnCl₂ · 2H₂O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in H₂O aufgenommen und ultrafiltriert, bis die Leitfähigkeit des Filtrats einen konstanten Wert von 20 μS oder weniger erreicht. Nach Entfernen des Lö-

sungsmittels i. Vak. und Trocknen bei 60 °C erhält man 98 mg, (86 %) **K_{2.5}Na_{1.5}[4e]** als violettes Pulver: - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1219 [K₄{¹¹⁸SnOH(tpps₄)}]⁺, 1203 [K₃Na{¹¹⁸SnOH(tpps₄)}]⁺, 1187 [K₂Na₂{¹¹⁸SnOH(tpps₄)}]⁺, 1171 [KNa₃{¹¹⁸SnOH(tpps₄)}]⁺. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 416 nm (5.76), 552 (4.30), 591 (3.96). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 580, 637, 738, 805, 1006, 1037, 1125, 1193, 1393. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.08, 8.11 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.21, 8.24 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.19 (s, 8 H, Pyrrol-H). - C₄₄H₂₈N₄K_{2.5}Na_{1.5}O₁₄S₄Sn·5 H₂O, ber.: C 40.76, H 2.93, N 4.29, K 7.49, Na 2.64, S 9.82; gef.: C 40.723, H 2.68, N 4.20, K 7.36, Na 2.56, S 9.69.

Versuch 22: Kalium/Natrium-[dihydroxy{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrinato}arsen(V)] **K_{1.7}Na_{1.3}[4f]**: Zu einer Lösung von 500 mg (0.46 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** in 30 ml Pyridin und 150 ml DMF unter Argonatmosphäre werden 10 ml (0.119 mol) AsCl₃ gegeben. Die grüne Lösung wird 4 h bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 20 h Sauerstoffgas durch die Reaktionsmischung geleitet und diese anschließend zu 100 ml einer verdünnten KOH-Lösung gegeben. Die hydrolysierten Arsensalze werden abfiltriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird portionsweise in Wasser aufgenommen und analog der „Lösung A“ aufgearbeitet. Man erhält 180 mg (68 %) **K_{1.7}Na_{1.3}[4f]** als violettes Pulver. - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1193 [K₄{As(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1177 [K₃Na{As(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1161 [K₂Na₂{As(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1145 [KNa₃{As(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1129 [Na₄{As(OH)₂(tpps₄)}]⁺; [M⁻]: 1183 [Na₂{As(OH)₂(tpps₄)}]⁻. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 418 nm (5.69), 548 (4.30), 587 (3.75). - IR (KBr), 9 intensive Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 577, 637, 739, 798, 1006, 1035, 1124, 1183, 1392. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.10, 8.13 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.16, 8.19 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.29 (s, 8 H, Pyrrol-H); C₄₄H₂₆N₄AsK_{1.7}Na_{1.3}O₁₄S₄·3H₂O, ber.: C 44.49, H 2.72, N 4.72, K 5.49, Na 2.58, S 10.80; gef.: C 44.72, H 2.97, N 4.76, K 5.26, Na 2.19, S 10.60.

Versuch 23: Kalium/Natrium-[dihydroxy{5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrinato}antimon(V)] **K₂Na[4g]**: - (a) Zu einer Lösung von 250 mg

(0.23 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** in 30 ml Pyridin und 150 ml DMF wird unter Stickstoff 1 ml (7.86 mmol) SbCl₅ gegeben. Das Gemisch wird 8 h bei 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen zu 100 ml verdünnter KOH-Lösung gegeben. Hydrolisierte Antimonsalze werden abfiltriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und portionsweise analog der wässrigen „Lösung A“ aufgearbeitet. Man erhält 196 mg (70 %) **K₂Na[4g]** als violettes Pulver. - (b) Zu einer Lösung von 25 mg (0.023 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** in 3 ml Pyridin und 15 ml DMF werden unter Stickstoff 250 mg (1.096 mmol) SbCl₃ gegeben. Nach 3 h Erhitzen auf 170 °C und Abkühlen werden 0.025 ml Brom zugefügt. Das Gemisch wird 1 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 10 ml H₂O werden die Antimonsalze hydrolysiert und abfiltriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und analog der wässrigen „Lösung A“ aufgearbeitet. Man erhält 20 mg (73 %) **K₂Na[4g]** als violettes Pulver. - (c) Zu einer Lösung von 25 mg (0.023 mmol) **K_{2.5}Na_{1.5}[4]** in 3 ml Pyridin und 15 ml DMF werden unter Stickstoff 300 mg (1.32 mmol) SbCl₃ gegeben. Nach 3 h Erhitzen auf 170 °C Abkühlen werden 0.025 ml Brom zugefügt. Das Gemisch wird 15 min bei RT gerührt. Durch Zugabe von 5 ml H₂O werden die Antimonsalze hydrolysiert und abfiltriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und aufgearbeitet. Man erhält 12 mg (44 %) **K₂Na[4g]** als violettes Pulver. - MS (ESI), m/z [M⁺]: 1239 [K₄{¹²¹Sb(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1223 [K₃Na{¹²¹Sb(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1207 [K₂Na₂{¹²¹Sb(OH)₂(tpps₄)}]⁺, 1191 [KNa₃{¹²¹Sb(OH)₂(tpps₄)}]⁺. - UV/Vis (H₂O): λ_{max} (log ε) = 415 nm (5.79), 548 (4.37), 587 (3.99). - IR (KBr), 9 intensivste Banden: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 577, 635, 738, 803, 1006, 1036, 1124, 1185, 1398. - ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.14, 8.18 (d, 8 H, m-Phenyl-H), 8.29, 8.33 (d, 8 H, o-Phenyl-H), 9.47 (s, 8 H, Pyrrol-H). - CV (H₂O/NaClO₄): E = 0.56, 0.92 V. - C₄₄H₂₆N₄K₂NaO₁₄S₄Sb·2H₂O, ber.: C 43.25, H 2.47, N 4.59, K 6.40, Na 1.88, S 10.50; gef.: C 43.31, H 2.55, N 4.83, K 5.97, S 10.49.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher, 2. Auflage, Stuttgart, **1995**.
- ² S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1995**.
- ³ *Römpp Chemie Lexikon*, CD Version 1.0, Thieme, Stuttgart / New York, **1995**.
- ⁴ J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872-892.
- ⁵ H. Fischer, J. Klarer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *448*, 178-193.
- ⁶ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- ⁷ C. H. Bedel-Cloutour, A. Rzama, *Main Group Metal Chem.* **1987**, *10*, 45-55.
- ⁸ T. La, R. Richards, G. M. Miskelly, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3159-3163.
- ⁹ W. E. White in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. V, 303.
- ¹⁰ [a] C. Endisch, J.-H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, U. Siggel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6671; [b] K. Aoyagi, T. Haga, H. Toi, Y. Aoyama, T. Mizutani, H. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 937.
- ¹¹ P. Hambright in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, Vol III, 129-210.
- ¹² [a] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456; [b] M. F. Sisemore, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 195-196.
- ¹³ H. Henning, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 229-234.
- ¹⁴ F. Porteu, S. Palacin, A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud, *Mol. Cryst. Liq.* **1992**, *221*, 193-198.
- ¹⁵ W. DeW. Horrocks, Jr, E. G. Hove, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4386-4392.
- ¹⁶ J. E. Maskasky, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1443.
- ¹⁷ K. Endo, S. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3085-3090.
- ¹⁸ T. Imada, H. Murakami, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1557-1558.

-
- ¹⁹ T. Imada, H. Kijima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2093-2096.
- ²⁰ Kuan-Jiuh Lin, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 18, 2894-2896.
- ²¹ [a] H. Linschitz, E. Ojadi, R. Selzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7783-7784; [b] H. Linschitz, M. Hugerat, H. Levanon, E. Ojadi, L. Bicok, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 400-406.
- ²² T.-H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 722-731.
- ²³ [a] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, L. Legett, S. Lin, J. M. DeGraziano, R. M. Hermant, D. Nicodem, P. Craig, G. R. Seely, R. A. Nieman, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7926-7931; [b] K. Hasharoni, H. Levanon, J. Tang, M. K. Bowman, J. R. Norris, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6477-6481; [c] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. N. Macpherson, A. Lopez, J. M. DeGraziano, I. Gouni, E. Bittersmann, G. R. Seely, F. Gao, R. A. Nieman, X. C. Ma, L. J. Demanche, S.-C. Hung, D. K. Luttrull, S.-J. Lee, P. K. Kerrigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11141-11152; [d] A. N. Macpherson, P. A. Liddell, S. Lin, G. R. Seely, J. M. DeGraziano, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7202-7212.
- ²⁴ D. Gust, T. A. Moore in *Topic in Current Chemistry* (Hrsg.: J. Matta), Springer, Berlin, **1991**, 103-151.
- ²⁵ J. M. Vanderkoi, G. Maniara, T. J. Green, D. F. Ewilson, *J. Biol. Chem.* **1987**, 262, 5476-5482.
- ²⁶ Y. Amao, K. Asai, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 179-184.
- ²⁷ [a] Gross und Schölmerich, *Lehrbuch der inneren Medizin*, Schattauer, Stuttgart, **1987**; [b] Schettler und Greten, *Innere Medizin*, **1988**, 496-502; [c] Harold, *Innere Medizin*, **1995**, 531-533.
- ²⁸ C. K. Lim, F. Li, T. J. Peters, *J. Chromatogr.* **1988**, 429, 123-153.
- ²⁹ A. Hirth, U. Michelsen, D. Wöhrle, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 2, 84-94.
- ³⁰ [a] T. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.* **1987**, 45, 879; [b] G. Oenbrink, P. Jürgenlimke, D. Gabel, *Photochem. Photobiol.* **1988**, 48, 451-456; [c] G. Oenbrink, D. Gabel, *Strahlenther. Onkol.* **1989**, 165, 130-131; [d] H. v. d. Berg, P. Cornaz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, 7, 582-589.
-

- ³¹ K. Schomäcker, M. I. Gaidouk, V. D. Rummyantseva, T. Fischer, H. Löhr, S. Salditt, S. Liebenhoff, H. Schicha, *Nuklearmedizin* **1999**, *38*, 285-291.
- ³² M. Hoehn-Berlage, D. Norris, K. Bockhorst, R.-I. Ernestus, O. Kloiber, P. Bonnekoh, D. Leibfritz, K.-A. Hossmann, *Magnetic Resonance in Medicine* **1992**, *27*, 201-213.
- ³³ [a] J. G. Moser, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 129-135; [b] J. Mosinger, M. Deumie, K. Lang, P. Kubat, D. M. Wagnerova, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *130*, 13-20.
- ³⁴ [a] A. Rück, T. Köllner, A. Dietrich, W. Strauss, H. Schneckenberger, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *12*, 403-412; [b] K. Bockhorst, M. Hoehn-Berlage, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8657-8660.
- ³⁵ S. Nakajaima, T. Moriyama, H. Hayashi, I. Sakata, Y. Nakae, T. Takemura, *Cancer Letters* **2000**, *149*, 221-226.
- ³⁶ [a] G. G. Meng, B. R. James, K. A. Skov, M. Korbelink, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 2447-2457; [b] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19-33.
- ³⁷ [a] H. Brunner, H. Obermeier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2305-2306; [b] H. Brunner, H. Obermeier, R.-M. Szeimies, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 167-172.
- ³⁸ [a] D. Gabel, J. A. Coderre, *Spektrum der Wissenschaft* **1989**, 46-54; [b] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997-1033.
- ³⁹ M. Miura, D. Gabel, G. Oenbrink, R. G. Fairchild, *Tetrah. Lett.* **1990**, *31*, 2247-2250.
- ⁴⁰ S. D. Hoffmann, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1997**.
- ⁴¹ A. R. Menotti, P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808-1813.
- ⁴² A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *728*, 115-148.
- ⁴³ J.W. Buchler, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 135-151.
- ⁴⁴ J. W. Buchler in *The Porphyrins, Structure and Synthesis* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. I, 389.
- ⁴⁵ [a] Sanders et al. in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, Vol III, 35; [b] Scheidt in *The Porphyrin Handbook*, **2000**, Vol. II, 92.
- ⁴⁶ J. W. Buchler in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, 157.

-
- 47 [a] S. Inoue, Y. Watanabe, T. Yasuda, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *25*, 1396-1400; [b] S. Inoue, N. Takeda, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 984-986; [c] S. Inoue, N. Takeda, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3564-3567; [d] S. Inoue, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1304-1309; [e] S. Inoue, T. Aida, M. Kuroki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4373; [f] S. Inoue, T. Aida, S. Asano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1148.
- 48 S. Inoue, T. Aida, A. Takemura, M. Fuse, *J. Soc. Chem., Chem. Commun.* **1988**, 390-393.
- 49 S. Inoue, T. Aida, K. Konishi, K. Makita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 642-645.
- 50 Y. Yamamoto, G. Yamamoto, R. Nadano, W. Satoh, Kin-ya Akiba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1325-1326.
- 51 [a] H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, *Tetrahedron Letters* **1969**, 1141; [b] M. Knoff, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1982**.
- 52 [a] T. N. Lomova, S. V. Zaitseva, O. V. Molodkina, T. A. Ageeva, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, *25*, 397-401; [b] R. Guilard, A. Zrineh, A. Tabard, A. Endo, B. C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4476-4482; [c] H. Kobayashi, Y. Kaizu, N. Misu, K. Tsuji, Y. Kaneko, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 103-108.
- 53 [a] K. M. Kadish, B. Boisselier-Cocolios, A. Coutsolelos, P. Mitaine, R. Guilard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4521; [b] K. M. Kadish, J. L. Cornillon, P. Cocolios, A. Tabard, R. Guilard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3645.
- 54 L. Puppe, Dissertation, TU Aachen **1972**.
- 55 [a] M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1143-1448; [b] M. E. Kenney, J. E. Makasky *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2060-2062.
- 56 A. Ghosh, T. Vangberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12154-12160.
- 57 M. E. Kenney, A. R. Kane, R. G. Yalman, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2588-2590.
- 58 [a] D. P. Arnold, G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1991**, *10*, 509-516; [b] D. P. Arnold, E. T. Tiekink, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1785-1789.
- 59 [a] D. P. Arnold, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1957-1963; [b] D. P. Arnold, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2225-2227.
-

-
- 60 D. P. Arnold, J. P. Bartley, *Inorg. Chem* **1994**, 33, 1486-1490.
- 61 D. P. Arnold, *Inorg. Chimica Acta* **1992**, 193, 27-33.
- 62 I.-C. Liu, C.-C. Lin, J.-H. Chen, *Polyhedron* **1996**, 459-463.
- 63 J. Arnold, D. Y. Dawson, J. C. Sangalang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6082-6083.
- 64 R. Guillard, J.-M. Barbe, C. Ratti, P. Richard, C. Lecomte, R. Geradin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4126-4130.
- 65 J. W. Buchler, K. L. Lay, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 297.
- 66 J. W. Buchler in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. I, 389-483.
- 67 P. J. Brothers, T. Barbour, W. J. Belcher, C. E. F. Rickard, D. C. Ware, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 746-754.
- 68 H. Inoue, T. Okamoto, Y. Kameo, M. Sumitani, A. Fujiwara, D. Ishibashi, M. Hida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 104-111.
- 69 [a] Y. Yamamoto, W. Satoh, R. Nadano, Kin-Ya Akiba, *Chem Commun.* **1996**, 2451-2452; [b] Y. Yamamoto, W. Satoh, R. Nadano, G. Yamamoto, Kin-Ya Akiba, *Organometallics* **1997**, 16, 3664-3671.
- 70 [a] G. Knör, Dissertation, Universität Regensburg, **1994**; [b] G. Knör, A. Vogler, S. R. Roffia, F. Paolucci, V. Balzani, *Chem. Commun* **1996**, 1643; [c] G. Knör, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7916-7918; [d] G. Knör, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 314-318.
- 71 Prof. Dr. J. W. Buchler, Dr.-Ing. G. Herget, Zwischenbericht z. BRITE-Forschungsprojekt Nr. RI1B-0118-D(B) **1986**.
- 72 M. Von Nencki, N. Sieber, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol* 1888, 24, 430.
- 73 A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 183.
- 74 E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3162-3167.
- 75 T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2103.
- 76 D. Dolphin, C. A. Busby, R. K. DiNello, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 1554.
- 77 U. R. Mayer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1994**.
- 78 X. Ding, *Huaxue Shije* **1990**, 31, 164-166.
- 79 P. Hambright, T. P. G. Sutter, R. Rahimi, J. Bommer, M. Kumar, P. Neta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 495-502.
-

-
- 80 J. W. Buchler, M. Nawra, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2830.
- 81 J. W. Buchler, F. Künzel, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 888-897.
- 82 F. M. Künzel, Dissertation Technische Universität Darmstadt, **1992**.
- 83 J. Simon, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1997**.
- 84 [a] J. W. Buchler, J. R. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2000**, 626, 1731-1732; [b] J. W. Buchler, J. R. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2615-2621.
- 85 O. Hermann, S. H. Mehdi, A. Corsini, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1084.
- 86 A. Harriman, M. C. Richoux, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4957-4965.
- 87 A. Harriman, G. Porter, P. Walters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1983**, 79, 1335-1350.
- 88 A. Harriman, P. Neta, M. C. Richoux, S. Barai, P. Hambright, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2462-2468.
- 89 A. Harriman, G. S. Nahor, P. Neta, P. Hambright, A. N. Thompson Jr., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6181-6187.
- 90 J.-C. Pommier, M. Dabadie, A. Rzama, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1980**, 291, 65-67.
- 91 M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-153.
- 92 M. Gouterman, D. Holten, E. Liebermann, *Chem. Phys.* **1977**, 25, 139-148.
- 93 C. M. Barzilay, S. A. Sibilias, T. G. Spiro, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 222-231.
- 94 D.-H. Li, H.-H. Yang, H. Zhen, Y. Fang, Q.-Z. Zhu, J.-G. Xu, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 401, 185-189.
- 95 M. Gouterman in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. III, 1-165.
- 96 [a] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**; [b] Hummel, Moore, *Physikalische Chemie*, WdeG, Berlin, **1986**.
- 97 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1987**.
- 98 H. Bürger in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, 525-535.
- 99 J. O. Alben in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978** Vol. III, 323.
- 100 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, 3. Auflage, Stuttgart, **1992**.
-

-
- ¹⁰¹ H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, 2. Auflage, Weinheim, **1992**.
- ¹⁰² H. Scheer, J. J. Katz in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, 399.
- ¹⁰³ T. R. Janson, J. J. Katz in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. IV 1-59.
- ¹⁰⁴ [a] W. D. Lehmann, *Chemie in unserer Zeit* **1991**, 306-316; [b] M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 878-899.
- ¹⁰⁵ G. Märkl, M. Reiß, P. Kreitmeier, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2439-2442.
- ¹⁰⁶ J. Heinze, *Angew Chem.* **1984**, *96*, 823-916.
- ¹⁰⁷ [a] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 21-26; [b] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67.
- ¹⁰⁸ C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie I und II*, VCH Verlag, Weinheim, **1981**.
- ¹⁰⁹ J.-H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140.
- ¹¹⁰ R. H. Felton, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1113.
- ¹¹¹ R. H. Felton in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. V.
- ¹¹² [a] K. M. Kadish, Q. Y. Xu, J.-M. Barbe, J. E. Anderson, E. Wang, R. Guillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7705-7714; [b] K. M. Kadish, Q. Y. Xu, J.-M. Barbe, J. E. Anderson, E. Wang, R. Guillard, *Inorg Chem.* **1988**, *27*, 691-696.
- ¹¹³ D. G. Whitten, Y. C. Yau, F. A. Carrol, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2291.
- ¹¹⁴ K. M. Kadish, D. Dubois, J.-M. Barbe, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4498-4501.
- ¹¹⁵ K. Kadish in *Progress in Inorganic Chemistry* **1986**, 435.
- ¹¹⁶ K. Kadish in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, New York, **2000** Vol. IX.
- ¹¹⁷ [a] R. H. Felton in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, Vol. V, 53-125; [b] D. G. Davis in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. V, 127-152.
-

-
- ¹¹⁸ R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1259.
- ¹¹⁹ K. Kadish, M. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3226.
- ¹²⁰ G. M. Brown, F. R. Hopf, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5385.
- ¹²¹ H. Sugimoto, H. C. Tung, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2465.
- ¹²² [a] J. A. Ferguson, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2767; [b] D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5288; [c] M. Barey, J. Y. Becker, G. Domazetis, D. Dolphin, B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 982.
- ¹²³ C. A. Marrese, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1858.
- ¹²⁴ Y. Harel, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5817.
- ¹²⁵ [a] L. K. Woo, J. G. Goll, L. M. Berreau, R. Weaving, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7411; [b] L. K. Woo, D. J. Czapla, J. G. Goll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3915; [c] L. K. Woo, J. A. Hays, J. G. Goll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3916.
- ¹²⁶ Y. H. Liu, M.-F. Bénassy, S. Chojnacki, F. D'Souza, T. Barbour, W. J. Belcher, P. J. Brothers, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4480-4484.
- ¹²⁷ S. K. Mishra, Y. K. Gupta, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 260.
- ¹²⁸ P. Sayer, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1082.
- ¹²⁹ H. Wagner, E. Blasius, *Praxis der elektrophoretischen Trennmethoden*, Springer Verlag, Heidelberg, **1989**.
- ¹³⁰ B. Michov, *Elektrophorese: Theorie und Praxis*, Verlag de Gruyter, Berlin, **1995**.
- ¹³¹ H. W. Katzenmeier, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1996**.
- ¹³² M. Nawra, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1994**.
- ¹³³ J. W. Buchler, F. M. Künzel, U. Mayer, M. Nawra, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 371-376.
- ¹³⁴ S. C. Papatasmatis, J. E. Kench, *Nature (London)* **1952**, *170*, 33-34.
- ¹³⁵ M. Knoff, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **1982**.
- ¹³⁶ A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1979**, *11*, 1532-1542.
- ¹³⁷ T. C. Bruice, Ö. Almarsson, H. Adalsteinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4524-4532.
-

-
- ¹³⁸ J. M. Ribo, J. Crustas, J. A. Farrera, M. L. Valero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 681-682.
- ¹³⁹ D. L. Atkins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420-5425.
- ¹⁴⁰ G. Knör, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 505-507.
- ¹⁴¹ Hemminger und Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, **1989**, 57-99.
- ¹⁴² [a] S. Lindsay, *Einführung in die HPLC*, Vieweg, Wiesbaden **1996**; [b] V. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Moritz Diesterweg, München **1986**.
- ¹⁴³ H. Naumer, W. Heller (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- ¹⁴⁴ M. Fie, J. A. Zee, J. Amiot, *Sci. Aliments* **1994**, *14* (6), 763-775.
- ¹⁴⁵ K. Saitoh, Y. Sugiyama, N. Suzuki, *J. Chromatogr.* **1986**, *358*, 307-312.
- ¹⁴⁶ L. E. Grishina, G. D. Brykina, O. A. Shpigun, *J. Anal. Chem.* **1995**, *50* (9), 826-835.
- ¹⁴⁷ [a] G. D. Brykina, E. E. Lazareva, O. A. Shpigun, *J. Chromatogr.* **1999**, *50*, 716-720; [b] M. I. Uvarova, G. D. Brykina, O. A. Shpigun, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 202-208.
- ¹⁴⁸ N. Kritzer, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **1996**.
- ¹⁴⁹ H. Garcia-Ortega, J. M. Ribo, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 564-568.
- ¹⁵⁰ R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. deC. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4511-4517.
- ¹⁵¹ O. Hermann, A. Corsini, *Talanta* **1986**, *33*, 335.
- ¹⁵² K. M. Kadish, G. B. Maiya, C. Araullo, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2725-2731.
- ¹⁵³ D. L. Atkins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420-5425.
- ¹⁵⁴ O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128-4139.
- ¹⁵⁵ T. Shimidzu, T. Iyoda, *Chem. Lett.* **1981**, 853-856.
- ¹⁵⁶ [a] T. J. Schaafsma, U. Hofstra, R. B. M. Koehorst, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 555-559; [b] T. J. Schaafsma, R. B. M. Koehorst, U. Hofstra, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 167-172.
-

- ¹⁵⁷ J. W. Buchler, M. Nawra, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 227-237.
- ¹⁵⁸ T. Sato, T. Ogawa, K. Kano, *J. Phys. Chem* **1984**, 88, 3678-3682.
- ¹⁵⁹ T.-H. Tran-Thi, *Coordination. Chem. Reviews* **1997**, 160, 53-91.
- ¹⁶⁰ [a] D. K. Geiger, C. A. Kelly, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 154, 137-140; [b] D. K. Geiger, S. L. Povlock, L. A. Dennis, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 176, 295-298.
- ¹⁶¹ J. A. Goodwin, W. R. Scheidt, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4432-4439.
- ¹⁶² T.-H. Tran-Thi, S. Gaspard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 383-389.
- ¹⁶³ T.-H. Tran-Thi, I. Salabert, H. Ali, J. van-Lier, D. Houde, E. Keszei, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 313-317.
- ¹⁶⁴ I. Salabert, Dissertation **1995**, Ecole Centrale Paris, Frankreich.
- ¹⁶⁵ S. Palacin, A. Barraud, *Colloids and Surfaces* **1991**, 52, 123-147.
- ¹⁶⁶ D. W. Clack, J. R. Yandle, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1738-1742.
- ¹⁶⁷ W. A. Nevin, *J. Elektroanal. Chem.* **1986**, 213, 217.
- ¹⁶⁸ [a] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, 9, 113-199; [b] W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 437-442.
- ¹⁶⁹ T. Fournier, Dissertation **1994**, Universität Orsay, Frankreich.
- ¹⁷⁰ T.-H. Tran-Thi, J.-F. Lipskier, D. Houde, C. Pepin, R. Langlois, S. Palacin, *J. Chem. Soc., Farady Trans.* **1992**, 88, 2529.
- ¹⁷¹ T.-H. Tran-Thi, T. Fournier, Z. Liu, D. Houde, N. Brasseur, C. La Madeleine, R. Langlois, J. E. van Lier, D. Lexa, *J. Phys. Chem. Soc.* **1999**, 103, 1179-1186-
- ¹⁷² M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 819.
- ¹⁷³ W. E. Geiger, T. E. Mines, F. C. Senteleber, *Inorg. Chem* **1975**, 14, 2141-2147.