

**Entwicklung von artifiziellen selbstorganisierenden
Antennen-/Elektronentransfer-Einheiten**

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Martin Katterle

aus Mülheim a. d. Ruhr

Düsseldorf/Mülheim a. d. Ruhr

2001

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:	Prof. Dr. A. R. Holzwarth
1. Korreferent:	Prof. Dr. H.-D. Martin
2. Korreferent:	Prof. Dr. H. Scheer

Tag der mündlichen Prüfung:	30. Januar 2002
-----------------------------	-----------------

Für Sigrid und Georg

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Natürliche Lichtkonvertierungssysteme	1
1.2	Lichtsammelkomplexe	2
1.3	Chlorosomale Aggregate aus Metallochlorinen	5
1.4	Biomimetische Antennenmodelle aus semisynthetischen Zinkchlorinen	8
1.5	Artifizielle Antennenmodelle	9
1.6	Native Reaktionszentren	10
1.7	Artifizielle Photosynthese	13
1.7.1	Theoretische Grundlagen des lichtinduzierten Ladungstransfers	13
1.7.2	Lichtinduzierter Ladungstransfer in Porphyrin-Derivaten	20
1.7.2.1	Porphyrin-Chinon-Verbindungen als biomimetische Modelle	20
1.7.2.2	Aromatische Imide als Akzeptoren für Photosynthesemodelle	24
1.7.2.3	Viologene als Elektronenakzeptoren	25
1.7.2.4	Übergangsmetallkomplexe als Elektronenakzeptoren	26
1.7.2.5	Fulleren (C ₆₀) als Elektronenakzeptor	27
1.7.2.6	Native Tetrapyrrole als Elektronendonoren	31
1.7.2.7	Halbartifizielle Photosynthese zur Energiespeicherung	34
1.7.2.8	Chlorophylle und Phäophytine	35

2	Zielsetzung der Arbeit	37
3	Biomimetische RZ-Äquivalente mit 13²-Demethoxy-carbonylmethylphäophorbid <i>a</i> als Donor	40
3.1	Allgemeines	40
3.2	Syntheseplanung	41
3.3	Wahl des Elektronenakzeptors	43
3.4	Darstellung der Ausgangsverbindung 13 ² -Demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid <i>a</i>	44
3.5	Synthesen von Chlorin-Viologen Dyaden	44
3.6	Synthese Chlorin-Chinon Dyaden	49
3.7	Synthese Chlorin-Fulleren (C _{60/70}) Dyaden	52
3.7.1	Direktverknüpfte Chlorin-Fulleren (C _{60/70}) Dyaden	52
3.7.2	Exkurs: Flüssigchromatographische Trennung von Fulleren-Addukten	54
3.7.1	Direktverknüpft Chlorin-Fulleren (C _{60/70}) Dyaden (Fortsetzung)	56
3.7.3	Starr verbrückte Chlorin-Fulleren C ₆₀ Dyaden	63
3.7.3.1	Exkurs: Heck-Reaktion	70
3.7.4	Aliphatisch verbrückte Chlorin-Fulleren C ₆₀ Dyaden	70
3.8	Zusammenfassung	74

4	Lichtinduzierter Ladungstransfer bei Chlorin-Fulleren (C₆₀) Reaktionzentramsäquivalenten	77
4.1	Allgemeines	77
4.2	Absorptionsspektroskopie	78
4.3	Stationäre Fluoreszenzspektroskopie	80
4.4	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	83
4.5	Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie	88
4.6	Diskussion	96
4.6.1	Energetische Verhältnisse	96
4.6.2	Vergleich mit anderen Untersuchungen	102
4.7	Zusammenfassung	103
5	Biomimetische RZ-Äquivalente mit Bakteriophäophorbid <i>a</i> als Donor	105
5.1	Allgemeines	105
5.2	Syntheseplanung	107
5.3	Direkt verknüpfte Bakteriochlorin-Fulleren (C ₆₀) Dyaden	108
5.4	Aliphatisch verbrückte Bakteriochlorin-Akzeptor Dyaden	112
5.5	Semisynthetische Bakteriochlorin-Dyaden	119
5.6	Zusammenfassung	127

6	Lichtinduzierter Ladungstransfer bei Bakteriochlorin-Fulleren (C₆₀)/Chinon Elektronentransfer-Dyaden	129
6.1	Allgemeines	129
6.2	Absorptionsspektroskopie	130
6.3	Stationäre Fluoreszenz	131
6.4	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	132
6.5	Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie	134
6.6	Diskussion	138
6.7	Zusammenfassung	141
7	Antennenmodule	142
7.1	Einführung	142
7.2	Zinkchlorine als Antennenchromophore	142
7.2.1	Synthese aggregationsfähiger Zinkchlorine	142
7.2.2	Supramolekulare Assoziate von 3 ¹ , 13 ¹ -Dihydroxyzinkchlorin	144
7.3	Synthese Aggregationsfähiger Zinkporphyrine	147
7.3.1	Aggregationsverhalten von Zinkporphyrin mit 3 ¹ -Hydroxy- und 13 ¹ -Carbonylfunktionen	151
7.4	Zusammenfassung	152

8	Ein biomimetisches Modell einer photosynthetischen Einheit	153
8.1	Einführung	153
8.2	Kombination von selbstorganisierter Antenne und Elektronen-transfer-Dyade	155
8.3	Zusammenfassung	168
9	Zusammenfassung der Arbeit	169
10	Experimenteller Teil	171
10.1	Geräte, Materialien und Methoden	171
10.2	Lösungsmittel, Reagenzien und Startverbindungen	176
10.3	Allgemeine Synthesevorschriften	176
10.4	Analytische Daten der Zwischenprodukte und Zielverbindungen	184
11	Literaturverzeichnis	235
12	Anhang	246

1 Einleitung

1.1 Natürliche Lichtkonvertierungssysteme

Höhere Pflanzen und photosynthetische Bakterien absorbieren das Licht der Sonne und nutzen deren Energie, um durch Photosynthese aus anorganischen Ausgangsverbindungen, wie Kohlendioxid, Nitrat und Sulfat, biochemisch nutzbare Energieformen eigenständig herzustellen. Solche Organismen werden als photoautotroph bezeichnet. Die biologische Photosynthese bildet die Grundlage des Lebens auf der Erde, da sie die Energiequelle für den Ablauf der Lebensprozesse heterotropher Organismen darstellt. Sie ist somit sowohl für die gesamte Energieversorgung durch fossile Energieträger als auch für den Kohlenstoffkreislauf verantwortlich. Auf diesem Weg werden global jährlich schätzungsweise $3 \cdot 10^{18}$ kJ an chemischer Energie, gebunden an $2 \cdot 10^{11}$ t fixierten Kohlenstoff, aus Lichtenergie erzeugt. Das ist weniger als 0.1% der in einem Jahr auf die Erdoberfläche eingestrahnten Sonnenenergie und entspricht dennoch dem zehnfachen des weltweiten Energieverbrauchs [1]. Dabei stellt jedoch die Biomasse bisher für den Menschen keine mit hoher Effizienz technologisch nutzbare Energiequelle dar.

Aus diesem Grunde ist in den letzten Jahren eine große Motivation entstanden Systeme zu entwickeln, die das Sonnenlicht effizient in chemisch verwertbare Energie konvertieren und es zudem in einer für die Energienutzung günstigeren Form speichern. Die in Jahrmillionen entwickelten und optimierten Problemlösungen der Natur stellen dabei einen möglichen Bauplan zur Erstellung effizienter Energiekonvertierungssysteme zur Verfügung.

Die zwei wichtigsten funktionellen Einheiten bei der photosynthetischen Lichtreaktion sind einerseits die Lichtsammelkomplexe zur Absorption des Lichtes und andererseits die Reaktionszentren. Unter Ausnutzung eines energetischen Gradienten wird die Anregungsenergie von den Lichtsammelantennen zu den Reaktionszentren (RZ) weitergeleitet. Dort vollzieht sich der Energieumwandlungsschritt, bei dem eine primäre Ladungstrennung zwischen einem Elektronen-Donor und einem -Akzeptor stattfindet. Dabei handelt es sich um sehr effiziente Systeme, in denen $\geq 95\%$ der absorbierten Lichtquanten zur Ladungstrennung führen. Bei diesen Prozessen fungieren die überwiegend aus Tetrapyrrolen aufgebauten Makrozyklen (Bakterio)Chlorophyll (**1** bzw. **3**) und (Bakterio)Phäophytin (**2** bzw. **4**) (Abbildung 1.1) als Lichtsammelchromophore und redoxaktive Komponenten für die Elektronenübertragung. Aufgrund ihrer ausgedehnten π -Systeme und Substituenten weisen sie

intensive Absorption für ultraviolettes (UV) und sichtbares Licht auf und sind daher gut für Photosynthesereaktionen geeignet.

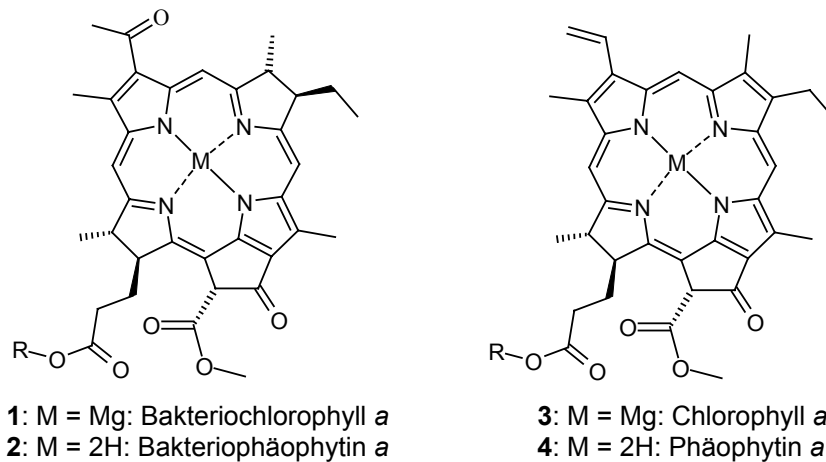


Abb. 1.1 Lichtabsorbierende Hauptchromophore der Reaktionszentren und Lichtsammelantennen. (Bakterio)Chlorophyll *a* (1 bzw. 3) und deren zugehörige demetallierte Spezies (Bakterio)-Phäophytin *a* (2 bzw. 4).

Der ladungsseparierte Zustand wird durch weitere Elektronentransferschritte (ET) entlang einer „Down-hill“-Kaskade stabilisiert. Als terminale Elektronenakzeptoren dienen z. B. in bakteriellen RZ entweder Eisen-Schwefel-Zentren (Typ I-Zentren) in grünen Schwefelbakterien und Heliobakterien oder Chinonakzeptoren (Typ II-Zentren) in Purpurbakterien und grünen fädigen Bakterien [2]. Die Chinone sind besonders geeignet, da sie stufenweise zu den stabilen Reduktionsprodukten Semichinon bzw. Hydrochinon umgesetzt werden können.

1.2 Lichtsammelkomplexe

Lichtsammelantennen photosynthetischer Organismen haben für eine effiziente Photosynthese spezielle, den Umweltbedingungen angepasste, Lichtsammelkomplexe durch Assoziation von Pigmenten ausgebildet. Der Grund liegt darin, daß die einzelnen Chromophore nur einen sehr kleinen Absorptionsquerschnitt haben, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon genau an den Ort des Chlorophylls im Reaktionszentrum - und dann noch mit der richtigen Energie - auftrifft, zu gering ist. Die RZ können nur effizient arbeiten, wenn die Photonen verschiedenen Energiegehaltes über einen großen Einfangsquerschnitt, also durch Antennen, eingefangen werden [3-5].

Cyanobakterien und Rotalgen besitzen extrem große Antennenstrukturen für das Einsammeln sehr geringer Lichtintensitäten [6-8]. Diese als Phycobilisomen bekannten Antennen sind zusammen mit den Rumpf (core)-Antennen und dem Reaktionszentrum II in Form von Partikeln auf der Außenseite der Thylakoidmembran angeordnet (Abbildung 1.2) [9;10]. Die Phycobilisomen bestehen aus Phycobilinen, die kovalent mit offenkettigen Tetrapyrrolen zu Chromoproteinen verknüpft sind. Das konjugierte π -System der linearen Tetrapyrrole weist Ähnlichkeiten mit dem Makrozyklus des Chlorophylls auf.

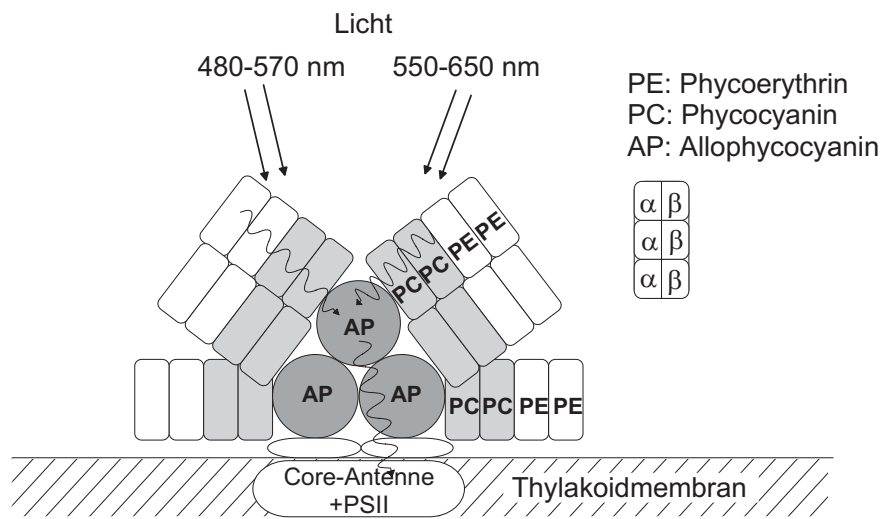


Abb. 1.2 Schema der Seitenansicht des Aufbaus von Phycobilisomen in photosynthetischen Bakterien. PE, PC und AP sind die Bausteine der gezeigten Antenne und bestehen aus jeweils drei α - und drei β -Untereinheiten.

In höheren Pflanzen und Grünalgen findet die Photosynthese in speziellen Organellen, den Chloroplasten statt, wobei in den darin enthaltenen Thylakoidmembranen¹ die Komponenten der Lichtreaktion lokalisiert sind. Die Hauptkomponenten im Photosyntheseapparat sind die zwei Photosysteme PS I und PS II und die jeweils dazugehörigen Lichtsammelkomplexe LHC I und LHC II (Light Harvesting Complex) [11-13]. Die pflanzlichen Antennenkomplexe bestehen aus Protein-Pigment-Komplexen, die Chlorophyll *a*, *b* und Xanthophylle bzw. Carotenoide enthalten, und die sich in einen äußeren und einen inneren Antennenteil gliedern. Der äußere Antennenteil (LHC) übernimmt die Lichtsammelfunktion, während der innere Teil der Antenne, der sogenannte Core-Komplex, ein integraler Bestandteil der Reaktionszentren ist (PS I). LHC II ist der am häufigsten in der Thylakoidmembran vorkommende Protein-Pigment-Komplex, und er enthält mehr als die Hälfte des pflanzlichen

¹ Thylakoide sind geschlossene Vesikel, in denen der Innenraum (Lumen) vom Außenraum (Stroma) durch eine Lipiddoppelschichtmembran räumlich abgetrennt ist.

Chlorophylls. Der hohe Wirkungsgrad der Energieübertragung ist dadurch gewährleistet, daß die daran beteiligten Chromophore in spezifischer Weise zueinander ausgerichtet und angeordnet sind. Diese hochorganisierten Strukturen werden durch eine relativ starre Proteinmatrix erreicht, so daß durch diese Fixierung und konformative Stabilisierung die strahlungslose Relaxation verhindert und der Energietransfer begünstigt wird. Dies stellt ein wichtiges Kriterium für eine effiziente Antennenfunktion dar.

Ein völlig anderes, sehr interessantes und einmaliges Lichtsammel-Antennensystem wird in den Chlorosomen grüner phototropher Bakterien [14;15] z. B. *Chloroflexus aurantiacus* vorgefunden. Abbildung 1.3 zeigt einen Schnitt durch ein solches Chlorosom.

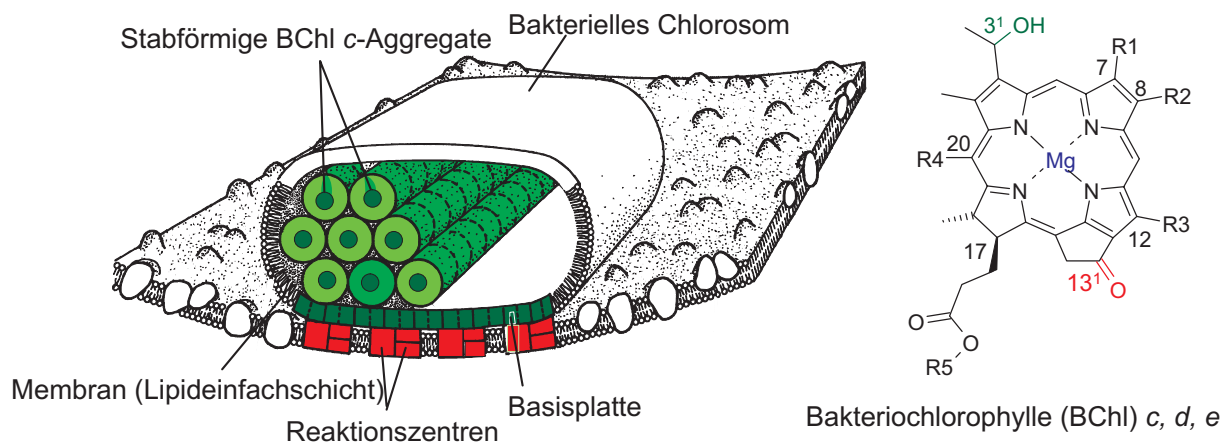


Abb. 1.3 Links: Modell eines Chlorosoms von grünen phototrophen Bakterien (*Chloroflexus aurantiacus*); Rechts: Struktur der darin enthaltenen Antennenpigmente. Die nummerierten Reste R1-R5 variieren je nach Organismus und Wachstumsbedingungen².

Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, daß diesen Antennenpigmentkomplexen ein völlig einzigartiges Strukturprinzip zur Funktionsoptimierung der photosynthetischen Antennen zugrunde liegt. Bei den bakteriellen Chlorosomen handelt es sich um ca. 100-200 nm lange, 30-40 nm breite und 12-20 nm hohe ellipsoide Körper umhüllt von einer Lipideinfachschicht, die über eine sogenannte Basisplatte an die Zytoplasma-Membran gebunden sind.

² Die Bakteriochlorophylle existieren in den einzelnen Organismen in mehreren homologen Strukturen, die sich durch die Substituenten an den Positionen C-7, C-8, C-12 und C-17³ voneinander unterscheiden. R1 kann eine Aldehyd- oder Methylgruppe, R2 und R3 können verschiedene lineare oder verzweigte Alkylreste bis zu 5 C-Atomen, R4 kann eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom und R5 unterschiedliche Kohlenwasserstoffketten isoprenoide und Fett-Alkohole sein. Weiterhin existieren R- und S-Konformere aufgrund des Stereozentrums in 3¹-Position.

Die Lichtsammelkomplexe sind also im Gegensatz zu den Antennen höherer Pflanzen peripher an der Membran assoziiert (Abb. 1.3). Der Antennenkomplex besteht aus stabförmigen, gestapelten Bakteriochlorophyll-Aggregaten [16-18]. Hauptpigmente sind das Bakteriochlorophyll *c* (BChl *c*) und zu einem geringen Anteil BChl *d* und BChl *e* (siehe Fußnote 2). Die Lichtenergie wird von den BChl *c*-Aggregaten absorbiert und auf einen in der Basisplatte lokalisierten BChl *a*-Protein-Komplex sowie anschließend auf die mit der Antenne gekoppelten photosynthetischen Reaktionszentren übertragen. Der Energietransfer ist sehr effizient und erfolgt nahezu quantitativ. Das bedeutendste Strukturmerkmal sind die hochorganisierten, dicht gepackten supramolekularen Aggregat-Komplexe von mehreren tausend monomeren BChl-Pigmenten in ring- bzw. stabförmigen Strukturen, wobei eine stabilisierende Proteinmatrix fehlt. Diese Erkenntnis wurde vor allem durch unterschiedliche Methoden der Chlorosomenpräparation, z. B. einer Sucrose-Dichtegradienten-Zentrifugation von Griebenow *et al.* gewonnen [19;20]. Durch gelelektrophoretische Filtration der Chlorosomen sind erstmals die in der Basisplatte enthaltenen BChl *a*-Proteinkomplexe abgetrennt worden, wobei die volle strukturelle und funktionelle Integrität der nativen Chlorosomen erhalten blieb. So konnte gezeigt werden, daß die chlorosomalen Lichtsammelantennen aus proteinfreien BChl *c*-Aggregaten bestehen. Zum Aufbau des Antennenpigmentkomplexes ist somit kein Proteingerüst zur räumlichen Fixierung und konformativen Stabilisierung essentiell.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß den Chlorosomen ein neuartiges und seltenes Strukturprinzip zugrunde liegt, welches sich durch supramolekulare Selbstorganisation der Pigmente in Form von röhrenförmigen Aggregaten aus zahlreichen BChl *c*-Chromophoren ausdrückt.

1.3 Chlorosomale Aggregate aus Metallochlorinen

Aus grünen Bakterien isoliertes BChl *c* liegt in polaren organischen Lösungsmitteln (Ethanol, Methanol, Ether etc.) als Monomer vor, das ein typisches Absorptionsspektrum, wie in Abb. 1.4a gezeigt, besitzt.

Werden solche Monomeren-Lösungen in extrem unpolare Lösungsmittel (*n*-Hexan, *n*-Heptan) eingebracht, kommt es spontan zur *in vitro* Aggregation (Abb. 1.4b). Das Ausbilden solcher supramolekularen Aggregate kann spektroskopisch gut verfolgt werden, da es zu einer

bathochromen Verschiebung der Q_y -Bande von 669 nm des Monomers auf etwa 747 nm des Aggregates kommt [20]. Die Ursache der Rotverschiebung liegt in der starken exzitonischen Wechselwirkung der regelmäßig angeordneten Pigmentmoleküle [21].

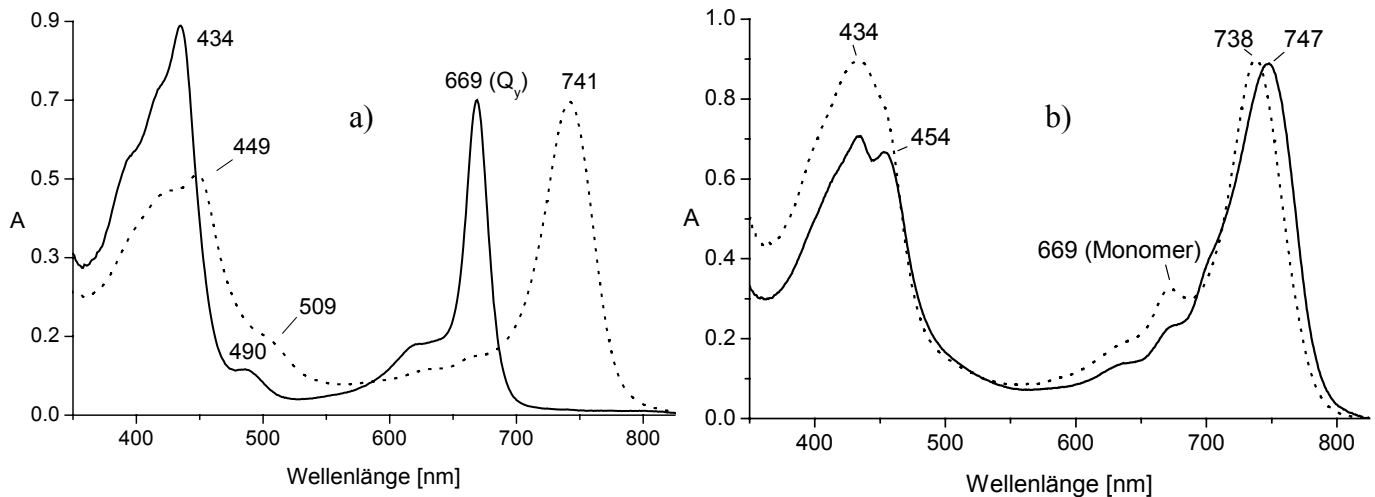


Abb. 1.4 a) Absorptionsspektren von *in vivo* Aggregaten (Chlorosom von *Chlorobium tepidum*, punktierte Linie) im Vergleich zu monomerem BChl *c* in Ether (durchgezogene Linie). b) Absorptionsspektren von *in vitro*-Aggregaten von R[E, E] BChl c_F in *n*-Hexan/Methylenchlorid (99:1, v/v) (durchgezogene Linie) und in Wasser/THF (90:10, v/v) (punktierte Linie).

Das *in vitro* Aggregationsverhalten war und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [22;23]. Mit Hilfe spektroskopischer und (photo)physikalischer Charakterisierungen (z. B. Absorption [22], Fluoreszenz [24], Energietransferkinetik [25;26], CD [27], Resonanz-Raman [28], FT-IR [29], $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -(Festkörper-) NMR [30-35] und zusammen mit elektronenmikroskopischen Daten [24], kinetischen Untersuchungen zur Kooperativität des Aggregationsverhalten [36], Untersuchungen der diastereoselektiven Kontrolle der Assoziation von 3^1 -Epimeren [29] und durch Kraftfeld (MM+) und semiempirische quantenmechanische Berechnungen (PM3) konnte gezeigt werden, daß die Pigment-Aggregate in Chlorosomen und die *in vitro* Aggregate die gleichen dreidimensionalen röhrenförmigen Supramoleküle ausbilden [37-39].

Die zahlreichen Untersuchungen der *in vivo* und *in vitro* Aggregate lieferten drei wesentliche Ergebnisse, die zeigten, welche intermolekularen Wechselwirkungen erforderlich waren, um den Aufbau von selbstassoziierenden Supramolekülen *in vitro* auf der Basis Chlorophyll-verwandter Pigmente zu ermöglichen:

1. Eine relativ geringe Löslichkeit des verwendeten Pigmentes im gewünschten Lösungsmittelsystem ist die Grundlage für eine ausreichende Annäherung der Monomere. Die Polarität des Lösungsmittelsystems ist dabei nicht von großer Bedeutung, da sowohl

extrem unpolare Solventien als auch sehr polare Medien, wie z. B. Wasser, die Bildung großer Pigmentassoziate begünstigen. Dagegen sind mittelpolare und auch aromatische Lösungsmittelsysteme für den Prozeß der Selbstaggregation ungeeignet, da die Monomere zu gut solvatisiert werden bzw. die π - π -Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und dem aromatischen Makrozyklus eine optimale Annäherung der Pigmentmoleküle unterbindet.

- Die π - π -Wechselwirkungen der großen planaren aromatischen Tetrapyrrolringe der Monomere sind von entscheidender Bedeutung bei der gegenseitigen Orientierung der Moleküle zueinander. Dies ermöglicht das Zusammenspiel der für die Aggregation entscheidenden Molekülfunktionalitäten (Abb. 1.5).
- Die protischen Substituenten (H-Brückendonoren) sowie die H-Brückenakzeptorgruppen in 3¹- bzw. 13¹-Position des betreffenden Tetrapyrrols (in Abb. 1.3 farbig hervorgehoben) sind für die richtige räumliche Orientierung bei der Aggregation der Monomere verantwortlich; kombiniert mit dem zentralen Metallion eines Monomers, das von der 3¹-Hydroxygruppe eines zweiten Monomers axial ligandiert wird, sind sie zentrale Voraussetzung für die Bildung dreidimensionaler selbstassoziierender Supramoleküle (Abb. 1.5).

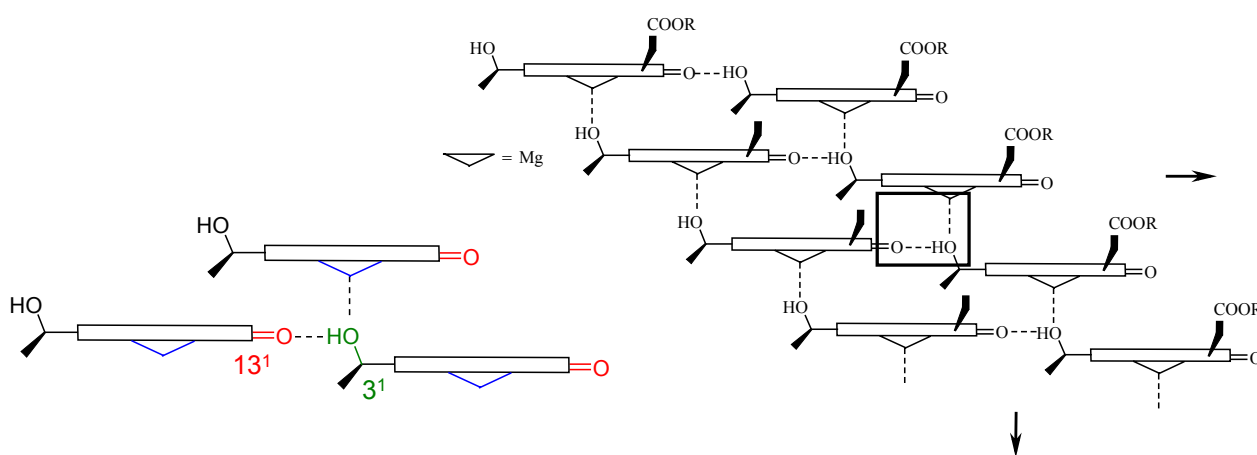


Abb. 1.5 Aggregationsmodell für BChl *c/d* in unpolaren Lösungsmitteln *in vitro*. Links ist die zentrale Bindungsfolge, die drei BChl *c*-Moleküle miteinander verknüpft, dargestellt. Rechts: In dem Rechteck werden die für die Aggregation wichtigen Wechselwirkungen von jeweils drei benachbarten Bakteriochlorophyllen hervorgehoben. Bindung von weiteren Monomeren entlang der Pfeilrichtungen zieht eine Krümmung der Ebene nach sich, die als Ergebnis ein röhrenförmiges supramolekulares Aggregat mit einem Durchmesser von 5 nm – 10 nm bildet.

Die in Abbildung 1.5 markierten Funktionalitäten zeigen die Hauptwechselwirkungen, die den Aufbau von Chromophoraggregaten ermöglichen. Die hier dargestellte Fläche weist eine Krümmung auf, die bei weiterer Anbindung von Monomeren entlang der Pfeile eine ringförmige Struktur mit einem Durchmesser von 5 - 10 nm ergibt, je nach Seitengruppen des Bakteriochlorophylls [37]. Der endgültige Strukturbeweis durch Röntgenbeugung ist noch

nicht erbracht, da diese Aggregate sich nicht kristallisieren lassen. Jedoch konnte mit Hilfe von Festkörper-NMR- [32;34], FT-IR- [29] und Resonanz-Raman- [28] Studien gezeigt werden, daß das Zusammenspiel aller Funktionalitäten einschließlich des Zentralatoms in Chlorosomen und *in vitro* Aggregaten identisch ist.

Neben den *in vitro* Aggregaten in unpolaren Lösungsmitteln wurden auch BChl *c*-Aggregate in einem Lipid/Carotenoid-Gemisch in Wasser beschrieben, wobei Aggregate mit nahezu identischen Eigenschaften gebildet werden [24;40]. Dieses Experiment demonstriert eine direkte strukturelle Verbindung zu den durch supramolekulare Selbstorganisation *in vitro* erhältlichen BChl *c*-Aggregaten und den Chlorosomen. Dies ist ein besonders wichtiger Aspekt, der beim Aufbau effizienter biomimetischer Systeme an Bedeutung gewinnt. Richtungsweisende Experimente zum Aufbau artifizieller Photosynthesemodelle haben gezeigt, daß eine Kompartimentierung der Reaktionsräume, realisiert durch eine künstliche Membran, eine Voraussetzung für das Funktionieren artifizieller Systeme ist (siehe auch Abschnitt 1.7.2.7) [41;42].

1.4 Biomimetische Antennenmodelle aus semisynthetischen Zinkchlorinen

Das Arbeiten mit nativen (Bakterio)chlorophyllen bei biomimetischen Modellen birgt eine Fülle von Nachteilen in sich: wie z. B. die geringe Verfügbarkeit und/oder die geringe Stabilität, die durch leichte Demetallierung des zyklischen Tetrapyrrols, die Hydrolyse des langkettigen Esters und die rasche Dehydratisierung der 3¹-Hydroxygruppe hervorgerufen werden. Diese schränken somit die Verwendung des Pigmentes im Hinblick auf die Entwicklung artifizieller Systeme zur Solarenergienutzung erheblich ein.

Deshalb wird hier ausgehend vom 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* das in Abb. 1.6 gezeigte Zinkchlorin **5** als Modellsystem für BChl *c* benutzt [43]. Es ist hervorzuheben, daß es sich bei dieser Modellverbindung nicht um ein vollsynthetisches Chlorin, sondern um eine semisynthetische Verbindung auf der Basis des gut verfügbaren Chlorophylls *a* (Chl *a*) handelt. Diese Methode basiert auf den von Smith *et al.* vorgestellten Synthesen über Wege zur Umwandlung von Phäophorbid *a* zu Bakteriophäophorbiden *c/d* [44].

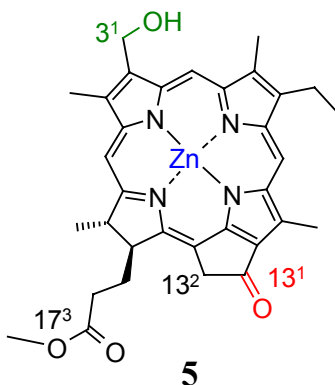


Abb. 1.6. Stabiles Zinkchlorin **5** als semisynthetische BChl *c*-Modellverbindung. Die 3-Hydroxymethylgruppe, der 17³-Methylester und das Zentralmetallion Zink erhöhen die chemische Stabilität des Moleküls im Vergleich zum nativen BChl *c*.

Die 3-Hydroxymethylgruppe, der 17³-Methylester und das Zentralmetallion Zink erhöhen die chemische Stabilität des Moleküls erheblich im Vergleich zum nativen BChl *c*. Die intensiven Untersuchungen des Aggregationsverhaltens des semisynthetischen Modells **5** und der spektroskopischen Eigenschaften der resultierenden Aggregate lieferten den Befund, daß sie, wie die *in vitro* BChl *c*-Aggregate, nahezu identische Eigenschaften haben [43;45]. Somit ist man in der Lage, mit stabilen Zinkchlorin-Derivaten die Antennenfunktion der Chlorosomen *in vitro* sehr gut nachzuahmen.

1.5 Artifizielle Antennenmodelle

Die bisher beschriebenen Antennenmodelle basieren immer auf dem Selbstorganisationsprozeß der Pigmente, der zwei entscheidende Vorteile mit sich bringt. Zum einen entfallen umfangreiche synthetische Anstrengungen zum Aufbau solcher Supramoleküle und zum anderen besteht eine größere strukturelle Ähnlichkeit zwischen der supramolekularen Architektur *in vitro* und *in vivo*, welche sich in der Übereinstimmung der spektroskopischen Eigenschaften widerspiegelt.

Ungeachtet der Vorteile des Selbstorganisationsprozesses existieren in der Literatur auch viele Versuche, artifizielle Lichtsammelantennen durch kovalente Verknüpfung von Pigmenten, vorwiegend von einfach substituierten Porphyrinen, aufzubauen. Das Ergebnis sind interessante Porphyrin-Ensembles, die lineare [46], zyklische [47], dendritische [48], sternförmige [49], gestapelte [50] und andere Architekturen [51] aufweisen. Ein Nachteil beim Aufbau dieser Strukturen sind die zeitaufwendigen, mehrstufigen Synthesen, gefolgt von den komplizierten Aufreinigungsschritten, die inhärent geringe Ausbeuten erwarten lassen. Ein

weiterer Nachteil ist die im Vergleich zu den *in vitro* Aggregaten geringe Anzahl von involvierten Pigmenten, die im Bereich von maximal hundert Chromophoren liegt. Aufgrund fehlender Funktionalitäten bei den Porphyrinen finden keine so großen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Pigmenten statt, die vergleichbar mit dem Selbstorganisationsprozeß in Abb. 1.5 sind, so daß ein entscheidendes Kriterium für eine lichtsammelnde artifizielle Antenne fehlt.

1.6 Native Reaktionszentren

Wie schon eingangs erwähnt, findet im nativen System nach der Weiterleitung der Anregungsenergie vom Antennensystem in die Reaktionszentren (RZ) der photochemische Primärprozeß der Photosynthese, die Ladungstrennung, statt. Die Struktur eines solchen RZ aus dem Purpurbakterium *Rhodospseudomonas viridis* konnte 1985 von Deisenhofer *et al.* mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden [52]. Die Proteinmatrix des bakteriellen Reaktionszentrums wird von zwei strukturell ähnlich aufgebauten Polypeptiden gebildet, die ihrem Molekulargewicht entsprechend als L (**L**ight)- und M (**M**edium)-Untereinheit bezeichnet werden (Abb. 1.7). In den zehn die Membran durchspannenden Helices (Transmembranhelices) dieses Heterodimers sind die Kofaktoren eingebunden: vier BChl *a* (**1**), zwei Bakteriophäophytinen *a* (**2**) (BPhäo *a*), zwei Chinone (ein Menachinon als Q_A und ein Ubichinon als Q_B) und ein Nichthäm-Eisen. Zwei der BChl bilden ein Dimer, das als primärer Donor („Special Pair“; P) bezeichnet wird. Die weiteren Pigmente sind annähernd um eine C₂-Achse angeordnet, die senkrecht zur Membran steht und durch das „Special Pair“ und das Nichthäm-Eisen führt (Abb 1.7).

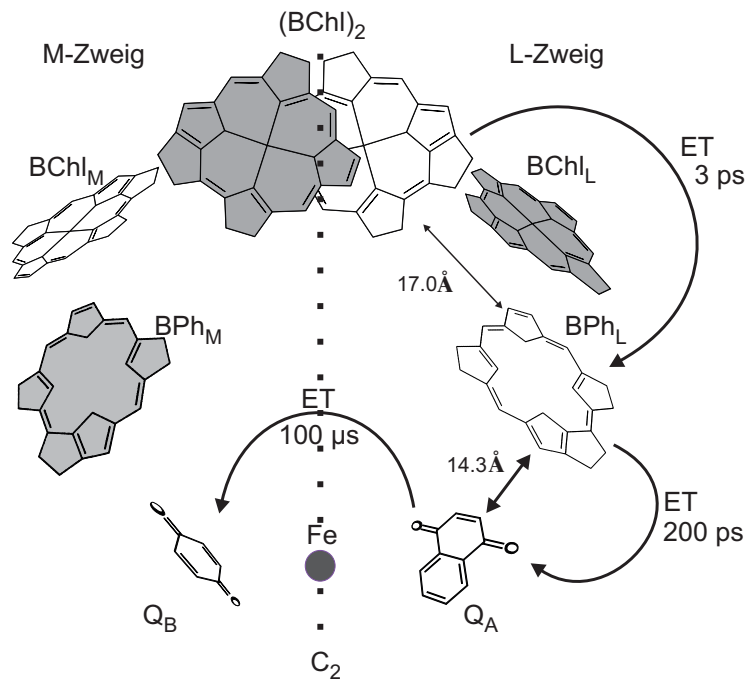


Abb. 1.7 Modell der Pigment- und Chinon-Anordnung im bakteriellen Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis*. Doppelpfeile geben die Mittelpunktsabstände wieder; gebogene Pfeile symbolisieren die ET-Pfade mit den dazugehörigen ET-Zeiten. Die grau ausgefüllten Pigmente liegen im Vordergrund. $(BChl)_2$ ist der primäre Donor.

Weiterhin gibt es eine H (**Heavy**)-Untereinheit, die außerhalb der Zytoplasmamembran liegt, allerdings außer Cytochrom c keine weiteren Kofaktoren enthält und so die Funktionalität des eigentlichen RZ bezüglich der primären ET-Reaktion kaum beeinflusst. Durch Lichtanregung des primären Donors wird dessen Reduktionspotential stark erhöht, und es kommt zum ersten sehr schnellen ET-Schritt (ca. 3 ps) zum benachbarten BPhäo *a* (**2**). Wie der Abb. 1.7 zu entnehmen ist, befindet sich zwischen dem Special Pair und dem Bakteriophäophytin (BPh) ein weiteres (akzessorisches) Bakteriochlorophyll ($BChl_L$), das ebenfalls am ET beteiligt ist. Die Frage, ob es als echtes kurzlebiges Radikalanion-Intermediat auftritt, ist immer noch Gegenstand aktueller Untersuchungen. Durch die hohe Geschwindigkeitskonstante wird die Konkurrenzreaktion, d. h. die Rückkehr in den Grundzustand vermieden, da diese Reaktion wesentlich langsamer verläuft.

Vom BPhäo a wird das Elektron zum ersten Chinonakzeptor Q_A in ca. 200 ps und zum zweiten Q_B in 100 μ s transferiert³. Ein Vorteil der Chinone besteht in ihrer geringen Größe, die eine gewisse Beweglichkeit garantiert, so daß sie in der Hydrochinonform das RZ verlassen und in der Membran diffundieren können. Nach ihrer Reoxidation kann das Molekül an seine definierte Bindungsstelle im RZ zurückkehren.

Durch die zunehmende Entfernung zwischen dem Kationradikal des Special Pairs und den Radikalanionen wird die Lebensdauer des ladungsseparierten Zustandes vergrößert. Obwohl das RZ in einer annähernden C_2 -Symmetrie angeordnet ist, verläuft der ET-Pfad nur entlang der Pigmente in der L-Untereinheit, während die Pigmente der M-Untereinheit für den ET inaktiv sind; dieses Phänomen wird als „Unidirektionalität“ bezeichnet [53;54]. Die doppelt reduzierten und protonierten Hydrochinone diffundieren in der Membran zu einem weiteren integralen Membranprotein, dem Cytochrom- bc_1 -Komplex.

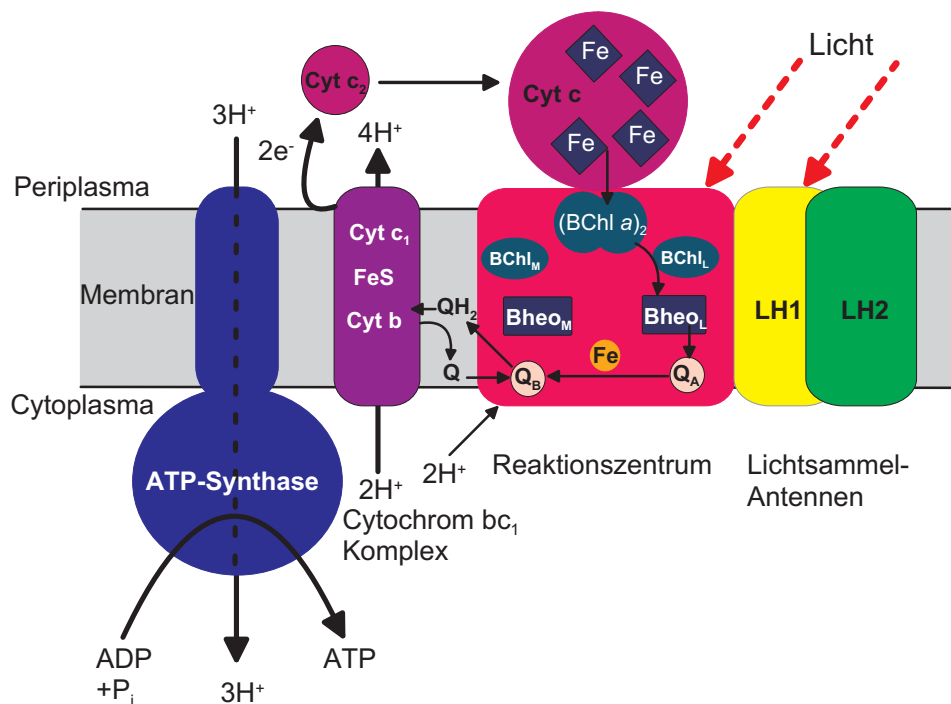


Abb. 1.8. Schema der Membran eines photosynthetischen Bakteriums. Nach Lichtabsorption in einer Antenne (gelb/grün) wird die Anregungsenergie sehr schnell zum Reaktionszentrum (pink) übertragen. Dort löst die Anregung einen Elektronentransport aus, der in den ersten Schritten extrem schnelle Reaktionen beinhaltet. Der Elektronentransport führt dann zu einem Protonentransport über die Membran, der letztendlich zum Aufbau des Energieträgers ATP (Adenosintriphosphat) verwendet wird.

³ In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß man in üblicher Weise die zyklischen Tetrapyrrole der Reaktionszentren als die Donoren der ET-Reaktionen bezeichnet und die Chinone als Akzeptoren. Jedoch agieren alle Redoxkomponenten nach dem primären Donor je nach dem Redoxzustand als Akzeptoren oder Donoren. So fungiert Q_A z. B. erst als Elektronenakzeptor zum Zeitpunkt, wenn es ein Elektron vom Phäophytin aufnimmt und später als Donor, wenn es ein Elektron zum Q_B weitertransferiert.

Dieser fungiert als elektronengetriebene Protonenpumpe und transferiert Elektronen und Protonen von der cytoplasmatischen (inneren) auf die periplasmatische (äußere) Seite der Membran. Vom Cytochrom-bc₁-Komplex gelangen die Elektronen über das wasserlösliche Cytochrom c₂ und das vier Hämgruppen enthaltende Cytochrom c wieder zum RZ und reduzieren dort das durch den ET gebildete Kation des Special Pairs. Durch diesen zyklischen ET wird ein Protonengradient und eine elektrische Potentialdifferenz über die Membran aufgebaut, mit dessen Hilfe durch spezielle geeignete Enzyme (ATP-Synthase) ein für die biologische Synthese energiereiches Adenosintriphosphat (ATP) hergestellt wird. Obwohl die verschiedenen Kofaktoren nicht kovalent miteinander verknüpft sind, ist ihre exakte Anordnung zueinander durch die umgebene Proteinmatrix festgelegt.

1.7 Artificielle Photosynthese

1.7.1 Theoretische Grundlagen des lichtinduzierten Ladungstransfers

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt deutlich geworden ist, ist der lichtinduzierte ET einer der wichtigsten und bedeutendsten Schritte in der Photosynthese. Er spielt auch bei organischen Reaktionsmechanismen und bei optisch-elektronischen Funktionselementen etc. eine große Rolle.

In biomimetischen RZ-Modellen, die z. B. ein Porphyrin als Donor (D) enthalten, wird der Donor durch Licht in den ersten angeregten Singulett-Zustand S₁ überführt, wobei ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO⁴ des Donors übergeht. Dieses Elektron kann nun durch Elektronentransfer mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{ET}, die potentiell von der Molekülstruktur, der Freien Enthalpie, der Umgebungstemperatur und der Lösungsmittelpolarität abhängt, in das LUMO des Akzeptors (A) übertragen werden (Abb. 1.9).

Nach dem intramolekularen ET ist das Ergebnis dieses Prozesses eine dipolare Spezies, bestehend aus einem Radikalkation des Donors und einem Radikalanion des Akzeptors. Das weitere Schicksal des ladungstrennten Zustandes (Radikal-Ionenpaar) ist mannigfaltig. So kann eine Rekombination aus dem LUMO des Akzeptors in das einfach besetzte HOMO des Donors mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{RC} erfolgen oder er wird in mehreren ET-

⁴ HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*; LUMO = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Schritten durch räumliche Trennung stabilisiert, um dann eine weitere chemische Reaktion zu ermöglichen.

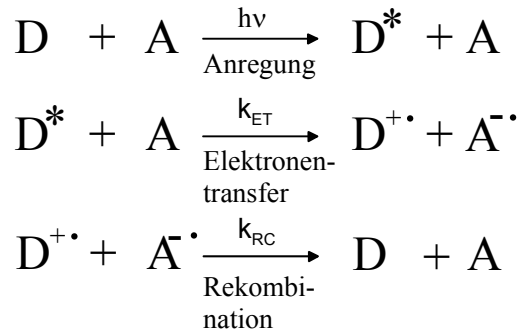


Abb. 1.9. Schema eines lichtinduzierten ET-Prozesses. Die Anregung eines Donors (D) gefolgt von einem intramolekularen Ladungstransfer zum Akzeptor (A) mit anschließender Rekombination.

Wie schon bei der Diskussion der natürlichen Photosynthese kurz beschrieben wurde (Abschnitt 1.6), machen drei wichtige Prinzipien den lichtinduzierten Ladungstransfer effizient: 1.) die Ladung wird in mehreren Schritten räumlich immer weiter getrennt und 2.) die konsekutiven ET-Schritte beginnen mit einem sehr schnellen Reaktionsschritt, und die folgenden Schritte werden immer langsamer, wobei 3.) die Reaktionsprodukte immer energetisch tiefer liegen als das entsprechende Edukt, d. h. zwischen den verschiedenen Schritten tritt ein immer größer werdender Energieverlust auf, der die Aufrechterhaltung der treibenden Kraft für die Reaktion gewährleistet.

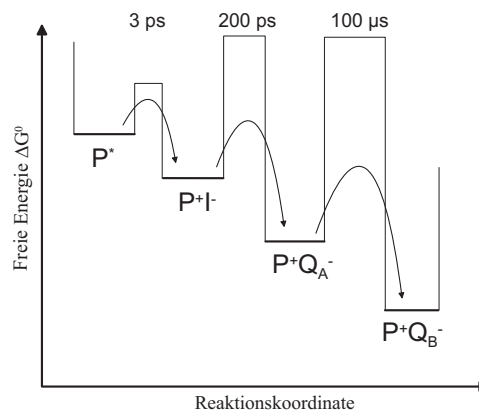


Abb. 1.10 Schematische Darstellung eines konsekutiven ET-Prozesses, z. B. in einem bakteriellen RZ (modifiziert nach Holzwarth [55]). Die Pfeile symbolisieren ET ausgehend vom angeregten primären Donor, dem „Special Pair“ (P), zum primären Elektronenakzeptor „I“ usw. Die Kästen zwischen den einzelnen Produktzuständen stellen die Barrieren dar, die bei der Rückreaktion unter Energieaufwand überwunden werden müssen.

Wie in Abb. 1.10 dargestellt, kommt es beim konsekutiven ET-Prozeß zur Absenkung der freien Energie ΔG^0 der einzelnen Produkte und dem Anstieg der Aktivierungsenergie mit der Folge, daß die Rückreaktion erheblich erschwert und die Vorwärtsreaktion immer langsamer wird. Der ET-Prozeß, mit dem Resultat des ladungsseparierten Zustandes, steht in direkter Konkurrenz mit deaktivierenden photochemischen und photophysikalischen Prozessen. Dabei stehen zwei Gruppen von Prozessen im Vordergrund: a) die Strahlungsprozesse wie Fluoreszenz (Fluo) und Phosphoreszenz (Phos) und b) die strahlungslosen Prozesse wie Energietransfer (EnT), interne Konversion (IC), Intersystem Crossing (ISC) und Elektronentransfer (ET). Alle diese Prozesse führen zur Depopulation des angeregten Zustandes des Donors oder auch Akzeptors wie aus Abbildung 1.11 zu entnehmen ist, so daß der Elektronentransfer einen zusätzlichen Deaktivierungskanal des angeregten Zustandes des Energiedonors darstellt. Die Effizienz der verschiedenen Zerfallskanäle hängt von den relativen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse ab.

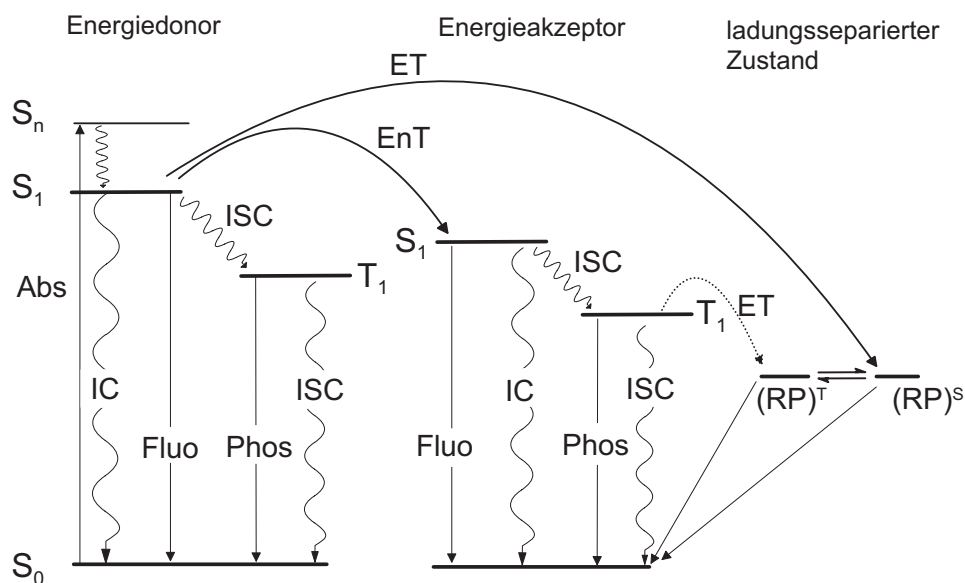


Abb. 1.11 Das Jablonski-Diagramm zeigt schematisch alle relevanten elektronischen Zustände eines Systems, welche durch photochemische und photophysikalische Prozesse, symbolisiert durch Pfeile, miteinander gekoppelt sind.

Eine wichtige Meßgröße, mit der biomimetische Photosynthesemodelle (Dyaden) charakterisiert werden, ist die Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_f), unter der man die Wahrscheinlichkeit versteht, mit der ein angeregter Zustand unter Emission von Licht in den Grundzustand zurückkehrt und der mit der Lebensdauer des Singulett-Zustandes des Moleküls korreliert.

Die Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_{fl}) und die Fluoreszenzlebenszeit (τ_{fl}) ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten (k) der oben erwähnten Prozesse (Abb. 1.11, wobei k_{rad} der Geschwindigkeitskonstante für den Fluoreszenzzerfall (Fluo) entspricht), die mit folgenden Gleichungen **1.1** und **1.2** beschrieben werden können:

$$\Phi_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{ET}}} \quad (1.1) \quad \text{und} \quad \tau_{\text{fl}} = \frac{1}{k_{\text{rad}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ET}} + k_{\text{ISC}}} \quad (1.2)$$

Bei kovalent angekoppeltem Elektronakzeptor beschreibt die Größe k_{ET} die Geschwindigkeitskonstante des ET und damit die Effizienz des ET-Zerfallkanals. Die Lebenszeit des Singulett-Zustandes des Donors ohne Elektronenakzeptor (τ_{ref}) kann als Referenzgröße herangezogen werden, so daß die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} des ET-Prozesses mit Gleichung **1.3** beschrieben werden kann:

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{fl}}} - \frac{1}{\tau_{\text{ref}}} \quad (1.3)$$

Damit können unter der Annahme der Abwesenheit von weiteren Störprozessen die Geschwindigkeitskonstanten aus stationären bzw. zeitaufgelösten Fluoreszenz-Messungen bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer bzw. für den Zerfall des ladungsgetrennten Zustandes können besser mit zeitaufgelöster Absorption anhand der charakteristischen Absorptionen der Kationen bzw. Anionen bestimmt werden.

Die quantitative Beschreibung von ET-Prozessen erfolgt durch die sogenannte „Marcus-Theorie“. Hierbei handelt es sich um eine universelle Theorie, d. h. sie kann sowohl bei lichtinduzierten ET-Reaktionen als auch bei Grundzustandsreaktionen angewandt werden [56-58].

Für einen effizienten ET aus dem Singulett-Zustand werden bei der Konstruktion artifizierlicher RZ-Modelle große Geschwindigkeitskonstanten benötigt. Dieses ist in der Tatsache begründet, daß die Lebenszeit des ersten angeregten Zustandes bei Tetrapyrrolen selten länger als 10 ns beträgt und bei entsprechenden Metallkomplexen (z. B. Mg^{2+} und Zn^{2+}) nur einige ns beträgt. Um eine hohe Effizienz des lichtinduzierten ET zu erreichen, sollten die Geschwindigkeitskonstanten wenigstens 10- bis 100-fach größer sein als die inverse Lebenszeit des ungelöschten Singulett-Zustandes. Erste Grundvoraussetzung für einen schnellen ET ist, daß die Redoxpotentiale der Donor- und Akzeptor-Moleküle so zueinander abgestimmt sind, daß der Prozeß exergonisch verläuft. Eine weitere wichtige Grundvoraus-

setzung ist die starke elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor, so daß sich das Elektron schnell zum Akzeptor bewegen kann. Folgende Gleichung 1.4 kann für die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} des ET-Prozesses geschrieben werden [58]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi^{3/2}}{h\sqrt{\lambda k_B T}} (V_0)^2 \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right] \quad (1.4)$$

Der präexponentielle Faktor enthält das elektronische Matrixelement V_0 , das die elektronische Kopplung zwischen dem Ausgangszustand und dem Produktzustand (hier Donor-Akzeptor-Paar) und somit eine abstandsabhängige Größe beschreibt. V_0 beschreibt die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs zwischen den Zuständen D^*-A und D^+-A^- und kann näherungsweise als proportional zum Überlappungsintegral der beteiligten Orbitale betrachtet werden [59;60]. Ist das Matrixelement V_0 kleiner als $k_B T$ ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$), wird die Reaktion als nicht-adiabatisch bezeichnet. Die meisten ET-Prozesse bei biomimetischen Photosynthesemodellen können als solche Prozesse aufgefaßt werden. Weiterhin sind in der Gleichung enthalten: das Planck'sche Wirkungsquantum h , die Boltzmann-Konstante k_B , die absolute Temperatur T , die freie Energiedifferenz ΔG^0 zwischen Edukt und Produkt, und der „Reorganisationsterm“ λ . Die Größe λ wird in der Literatur als Reorganisationsenergie bezeichnet und ist diejenige Energie, die benötigt wird, um den Produktzustand auf seiner Potentialhyperfläche auf die Konformation des Potentialminimums des Eduktes anzuheben [58]. Der Reorganisationsterm λ setzt sich aus der inneren und der äußeren Reorganisationsenergie (λ_0 und λ_i) zusammen (Gl. 1.5).

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i \quad (1.5)$$

λ_i hängt von der Konformationsänderung der Dyade nach dem ET ab, während λ_0 sich auf die Reorganisation der Solvathülle bezieht.

Die innere Reorganisationsenergie λ_i kann als Summe aller benötigten Energien zur Änderung von Bindungslängen und -winkel während des ET aufgefaßt werden.

λ_0 läßt sich aus den Radien von Donor und Akzeptor, dem Abstand, der optischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{op} (Quadrat des Brechungsindex) und der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s des Lösungsmittel errechnen, wenn man das Lösungsmittel als ein dielektrisches Kontinuum auffaßt (Gl. 1.6) [58]:

$$\lambda_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R_{DA}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (1.6)$$

e steht für die Ladungsänderung des Donors und des Akzeptors. R_D und R_A bezeichnen die Radien von Donor und Akzeptor, während sich R_{DA} auf die Distanz zwischen Donor und Akzeptor im Moment des ET bezieht. In kovalent verknüpften Donor-Akzeptor-Systemen mit starrer Brücke wird der λ_i -Wert als klein gegenüber λ_0 angesehen [61].

Die Potentialhyperflächen werden in erster Näherung als Parabeln gezeichnet und schneiden sich, wenn man die elektronische Kopplung vernachlässigt, die den Elektronentransfer bewirkt. Ein ET ist nur am Schnittpunkt der Parabeln möglich. Bei Anwendung der Marcus-Theorie kann man drei verschiedene Fälle betrachten, die in Abb. 1.12 visualisiert sind.

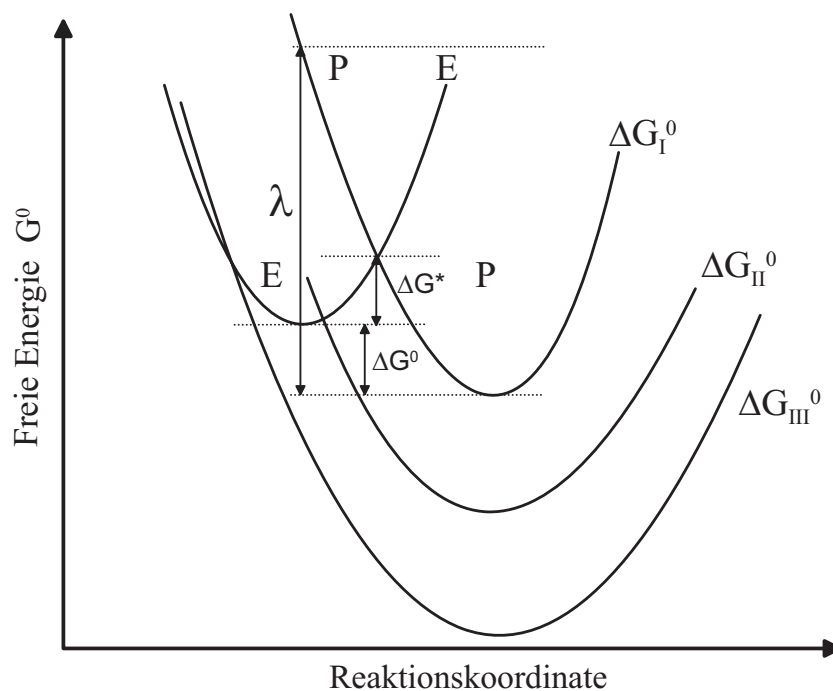


Abb. 1.12 Auftragung von der Freien Energie gegen die Reaktionskoordinate für die Edukte (E) und Produkte (P) einer ET-Reaktion für drei verschiedene Werte von ΔG^0 , bezeichnet von I bis III.

- I: den „normalen“ aktivierten Elektronentransfer, der mit folgender Beziehung $\lambda > -\Delta G^0$ beschrieben werden kann
- II: den aktivierungslosen, d. h. „optimalen“ Fall, der durch die Beziehung $\lambda = -\Delta G^0$ charakterisiert ist und
- III: den sogenannten „inversen“ Fall, der durch die Beziehung $\lambda < -\Delta G^0$ charakterisiert ist.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der freien Energiedifferenz ist in Abb. 1.13 dargestellt. Man erkennt, daß die Geschwindigkeitskonstante mit größerem $|\Delta G^0|$ erst zunimmt, für den aktivierungslosen Fall maximal wird, und bei weiterer Erhöhung von $|\Delta G^0|$ wieder absinkt.

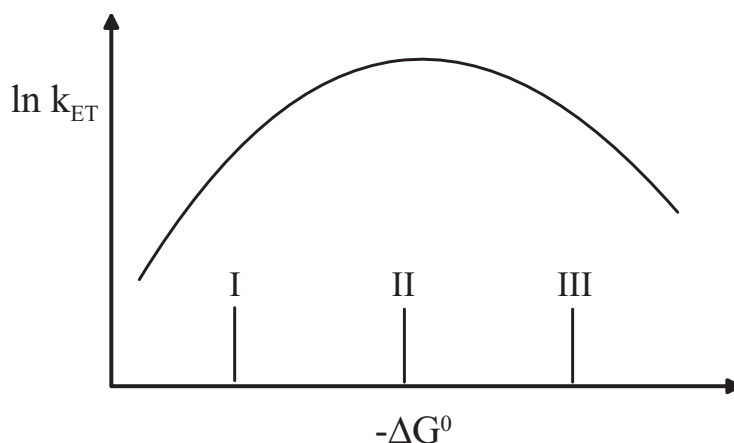


Abb. 1.13 Auftragung von $\ln k_{ET}$ gegen $-\Delta G^0$. Punkt I entspricht dem normalen, Punkt II dem aktivierungslosen und Punkt III dem inversen Fall für die in Abb. 1.12 dargestellten drei Fälle.

Schrittweises Ändern von ΔG^0 zu negativeren Werten, dargestellt durch ein vertikales Verschieben der G-Kurven für die Produkte nach unten, verkleinert die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^* , die durch den Schnittpunkt der Reaktanten- und Produktkurven gegeben ist; man erkennt, daß diese Barriere bei einem bestimmten ΔG^0 verschwindet und anschließend wieder zunimmt. Ladungsrekombinationen finden meist in der inversen Region statt. ΔG^* kann mit folgender Gleichung 1.7 beschrieben werden:

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad \mathbf{1.7}$$

Die Stabilität des ladungsseparierten Zustandes hängt stark von der Umgebung ab, also vom Lösungsmittel. Die Gibbs-Standardreaktionsenergie und die Reorganisationsenergie in

Gleichung 1.4 stehen im direkten Zusammenhang mit der Natur des Lösungsmittels, d. h. k_{ET} ist somit lösungsmittelabhängig.

Eine Bestimmung der treibenden Kraft (ΔG_{ET}) für den lichtinduzierten ET in einem Lösungsmittel mit der dielektrischen Konstante ϵ_s wird durch Gleichung (1.8), basierend auf den Arbeiten von Weller, beschrieben [62].

$$\Delta G_{ET} = e(E_D - E_A)_r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \left[\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R_{DA}} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s^r} \left[\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} \right] - E_{1D} \quad (1.8)$$

Hierbei geht das erste Redoxpotential des Donormoleküls bzw. des Akzeptormoleküls (E_{ox} (D) bzw. E_{red} (A) in Volt z. B. gegen Ferrocen/Ferrocinium Fc/Fc^+), das elektrochemisch im Referenzlösungsmittel mit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s^r bestimmt wird, die Energie des Singulett-Zustandes des Donors (E_{1D}), der Abstand der ladungsseparierten Spezies (R_{DA}) und die Ionenradien des Kations (R_D) und des Anions (R_A) ein. Hierbei ist e die Ladungszahl und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Die Gleichung 1.8 impliziert gegensätzliche Effekte. Zum einen werden mit ansteigender Polarität des Solvenz (höhere Dielektrizitätskonstante) die einzelnen Ionen des ladungsseparierten Zustandes stabilisiert; zum anderen nimmt die gegenseitige Coulomb-Stabilisierung der Ladungen aufgrund von Abschirmeffekten ab, wenn die Dielektrizitätskonstante zunimmt.

1.7.2 Lichtinduzierter Ladungstransfer in Porphyrin-Derivaten

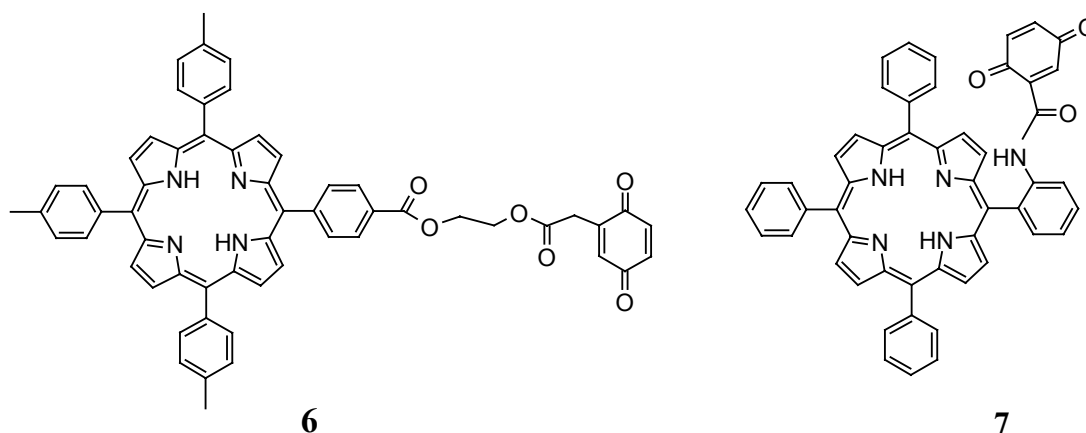
1.7.2.1 Porphyrin-Chinon-Verbindungen als biomimetische Modelle [63-65]

Als artifizielle Photosynthese kann die Modellierung der Elektrontransfer-Kaskade in den Reaktionszentren durch biomimetische Redoxkomponenten, das können z.B. zyklische Tetrapyrrole in ihren verschiedenen Oxidationszuständen und Chinone, Pyromellitdiimide und Viologenderivate sein, verstanden werden [66].

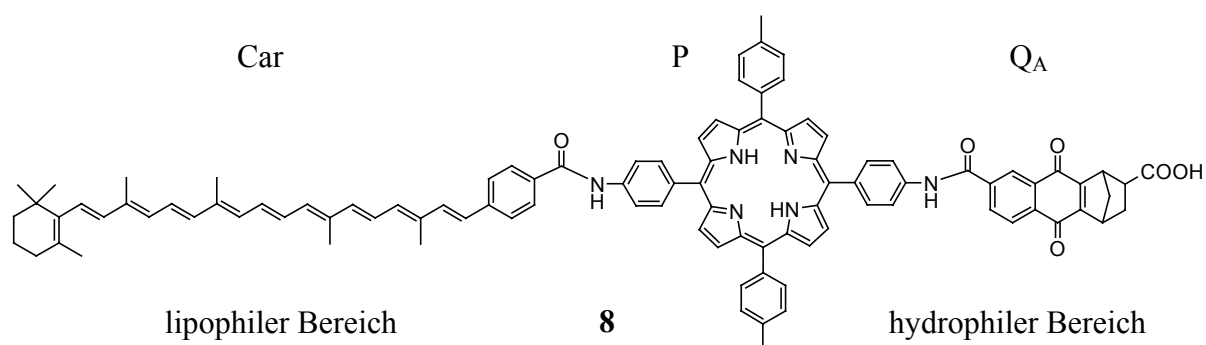
Die Effizienz der im Primärschritt der Photosynthese ablaufenden lichtinduzierten Ladungstrennung wird durch die molekulare und elektronische Struktur der jeweiligen Donormoleküle, d. h. den (Bakterio)Chlorophyllen, dem Phäophytin, und den Chinon-Akzeptoren,

sowie deren Abstand und Orientierung zueinander bestimmt. Als Modellverbindungen für die Untersuchung des lichtinduzierten Ladungstransfer (ET)-Prozesses haben sich kovalent gekoppelte Porphyrin-Chinon-Systeme in den letzten 20 Jahren als besonders geeignet erwiesen [67]. Die Bedeutung dieser Substanzklasse als biomimetische Photosynthesemodelle resultiert aus der engen Strukturbeziehung der Porphyrin-Donoren und der Chinon-Akzeptoren mit den in den Reaktionszentren an Elektronentransfer-Prozessen beteiligten nativen Pigmenten. Zudem werden synthetische Porphyrine als leicht zugänglich beschrieben, und man kann durch geeignete Substitution des Pyrrolringes bzw. der *meso*-Position die physikochemischen Eigenschaften modulieren und spezielle Strukturen konstruieren. Relativ starr verbrückte Porphyrin-Chinon-Verbindungen mit wohldefinierten Donor-Akzeptor-Abständen und -Orientierungen sind dabei in besonderem Maße zur Untersuchung von ET-Vorgängen geeignet. Die starren Modellsysteme erlauben eine sichere Zuordnung der beobachteten ET-Eigenschaften zu den ET-relevanten Strukturparametern. Weiterhin können die ET-Eigenschaften von RZ-Modellen nicht nur durch Kombination verschiedener Chromophore und Elektronenakzeptoren beeinflusst werden, sondern auch durch die Charakteristik der Brücke zwischen dem Donor-Akzeptor-Paar. Diese sollte nicht nur als Abstandshalter fungieren, sondern mit ihrer Geometrie und elektronischen Struktur an den ET-Eigenschaften eines RZ-Modells wesentlich partizipieren. Wie noch später erläutert wird, sind allerdings die Möglichkeiten zu vollsynthetischen Tetrapyrrol-Derivaten mit speziellem Substitutionsmuster zu gelangen, durch eine aufwendige Synthesechemie limitiert.

Die ersten RZ-Modelle wurde am Ende der 70er Jahre beschrieben und bestanden aus einem Porphyrin als Donor und einem kovalent gekoppelten Chinon als Akzeptor **6** und **7** [68;69]

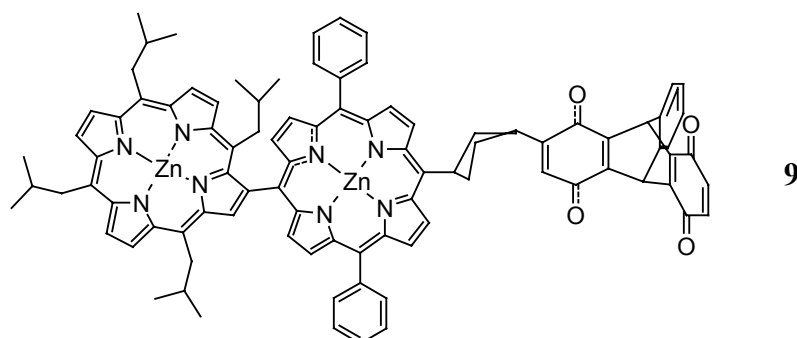


Bei den Porphyrin-Chinon-Systemen wurden systematisch der Einfluß der redoxaktiven Komponenten, elektronische Kopplung, d. h. Abstände beider Komponenten, die Konformation, Metallkoordination, Lösungsmittelleffekte und Temperaturabhängigkeiten mittels verschiedener physikalischen Methoden untersucht. Ziel der zahlreichen Synthesen und Untersuchungen war und ist es, den ladungsseparierten Zustand zu stabilisieren und den in nativen Systemen realisierten sequentiellen ET zu simulieren [64;70]. Dazu wurden komplexe Moleküle mit mehreren ET-aktiven Fragmenten synthetisiert. Im folgenden ist eine Triade **8** abgebildet, die neben einem Porphyrin und Chinon ein Carotin als aktive Komponente enthält. Eine sehr interessante Applikation dieser Triade wird im Abschn. 1.7.2.7 detailliert beschrieben [41]. Mit ihrem hydrophilen Akzeptor und einem lipophilen Carotinoid-Porphyrin-Donor kann sich **8** in einer Lipidmembran längs der Lipidmoleküle ausrichten.



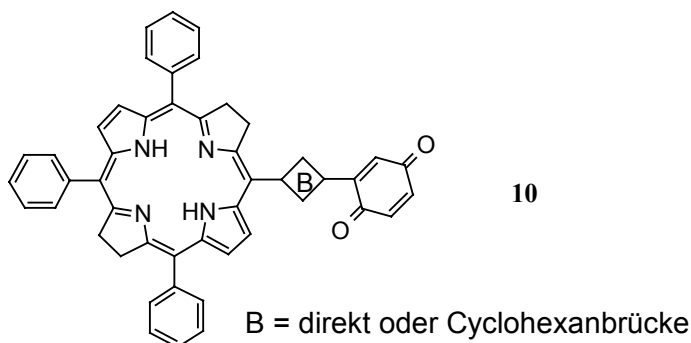
Anhand dieser Triade (C-P-Q, Caroten-Porphyrin-Quinone) **8** soll das photophysikalische Verhalten, das mit verschiedenen spektroskopischen Methoden bestimmt wurde, skizziert werden. Nach Anregung des Porphyrins (C-P*-Q) folgt die erste Ladungstrennung zu (C-P⁺-Q⁻) mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_2 = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, wobei die Quantenausbeute nahezu 100% ist, so daß die lichtinduzierte Ladungstrennung gegenüber der Rückkehr des angeregten Zustandes des Porphyrins in den Grundzustand eindeutig favorisiert ist. Die Rekombination des Radikalpaares erfolgt mit $k_3 = 6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und konkurriert mit der zweiten Ladungstrennung zu (C⁺-P-Q⁻) mit $k_4 = 1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Hierbei beträgt die Quantenausbeute des ladungsgetreunnten Zustandes (C⁺-P-Q⁻) ca. 13% und hat eine Lebensdauer von 420 ns. Vergleicht man diese Triade mit der entsprechenden Dyade, der das Carotin als zweiter Donor fehlt (nicht abgebildet), so konnte die Lebenszeit des Radikationenpaares durch schrittweisen ET um den Faktor 10^5 gesteigert werden.

Die Tetrade **9** ist mit dem Ziel synthetisiert worden, um die Anordnung der Kofaktoren im bakteriellen Reaktionszentrum möglichst genau nachzubilden [71].



Dabei ersetzt die kovalente Bindung die Proteinmatrix als Träger der Redoxkomponenten. Weitere Strukturen, darunter auch eine Pentade mit fünf redoxaktiven Komponenten werden von Gust *et al.* beschrieben [63]. Auch Modellstrukturen ohne kovalente Verknüpfung von Donor und Akzeptor sind realisiert worden, in dem zunächst beide redoxaktiven Spezies an Nukleinsäure-Bausteine gekoppelt wurden, die dann unter Wasserstoffbrückenbildung im Sinne des Watson-Crick-Basenpaarungsprinzips eine Porphyrin-Cytosin-Adenosin-Chinon-Dyade ausbilden [72]. Bedingt durch den großen Abstand zwischen Donor und Akzeptor, konnte nur noch eine schwache Fluoreszenzlöschung des Donors festgestellt werden. Zur Synthese von zyklischen Tetrapyrrolen wird vom sogenannten „Eintopfverfahren“ nach Lindsey Gebrauch gemacht, in dem Pyrrol zusammen mit den gezielt funktionalisierten Aldehyd in Gegenwart einer katalytischen Menge BF_3 kondensiert wird [73]. Beim Aufbau von komplexeren Systemen mit unterschiedlichen Porphyrinen (mehrere Eintopfsynthesen) kommt man erst nach vielen Reaktionsschritten zum gewünschten Zielmolekül. Der Nachteil dieses Synthese-Prinzips ist, daß die Eintopfreaktionen zwangsläufig zu schlechten Ausbeuten führen (meist im Bereich von 3-7 %). Der Vorteil besteht darin, daß eine große Anzahl von Modellsystemen durch eine beliebige Wahl von Porphyrin-, Chinon- und Brücken-Derivaten nach einem Baukastenprinzip aufgebaut werden kann.

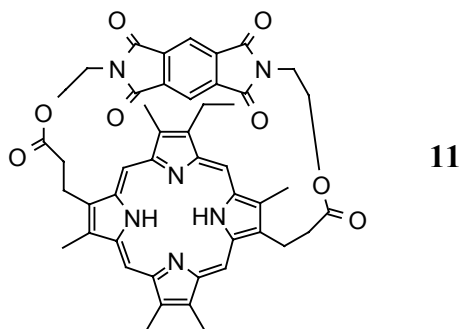
Zuletzt sei noch auf die Arbeiten von Kurreck *et al.* verwiesen [74]. Darin werden Synthesen von (Bakterio)Chlorin-Chinon-Dyaden z. B. **10** beschrieben. Die dabei verwendeten Elektronendonoren basieren nicht auf nativen (Bakterio)Chlorin-Chromophoren, sondern werden mittels Reduktion vom entsprechenden Porphyrin erhalten.



Der Nachteil dieser Systeme ist die leichte Oxidation und Zersetzung der so erhaltenen (Bakterio)Chlorine während der Aufarbeitung. Dies beruht auf der Tatsache, daß an den β -Pyrrol-Positionen keine sterische Abschirmung durch organische Reste vorhanden ist, was diese *meso*-substituierten Chlorine im Vergleich zu nativen Chlorinen reaktiver macht. Hier wurden jedoch keine Untersuchungen hinsichtlich der Photodynamik der Moleküle vorgestellt.

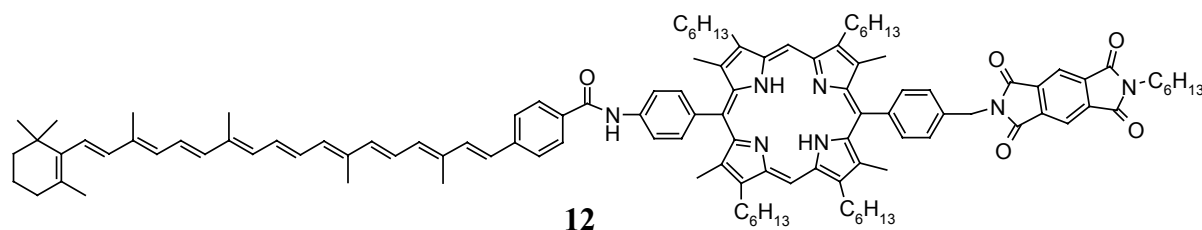
1.7.2.2 Aromatische Imide als Akzeptoren für Photosynthesemodelle

Cowan *et al.* führten 1985 ein Pyromellitdiimid als Elektronenakzeptor in einer Cyclophan-Dyade **11** ein [75].



Seit dieser Einführung sind eine Fülle von ET-Verbindungen synthetisiert worden, die aromatische Imide als Elektronenakzeptor beinhalten. Die Verwendung dieser Substanzklasse als Elektronenakzeptor bringt einige Vorteile mit sich, die bei der Synthese und bei der Untersuchung des ET-Verhaltens von Bedeutung sind. Imid-Akzeptoren sind in chemischer Hinsicht robuster als Chinone und bieten durch die Bifunktionalität die Möglichkeit, leicht mit anderen Molekülen verknüpft zu werden mit dem Ergebnis, daß so die Konformation des Systems starr gehalten wird. Ein weiterer Vorteil liegt in der einfachen spektroskopischen Nachweisbarkeit des Radikal-Anions, das durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum

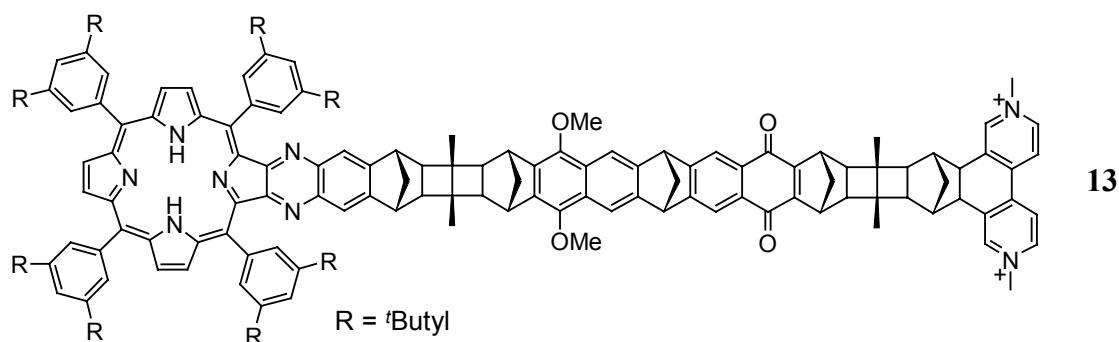
im sichtbaren Bereich (715 nm) charakterisiert ist. Die bei den Porphyrin-Chinon-Systemen erlangten Kenntnisse wurden bei der Konstruktion komplizierter ET-Verbindungen herangezogen; die im folgenden dargestellte Triade **12** zeigt eine Ladungstrennung (C^+-P-Im^-) in 40-50 ps und die Lebenszeit des Ionenpaares beträgt 15 ns [76].



Die Ladungstrennung und Deaktivierung erfolgt genau wie in der Porphyrin-Chinon-Triade **8**, nur mit viel kleineren Geschwindigkeitskonstanten.

1.7.2.3 Viologene als Elektronenakzeptoren

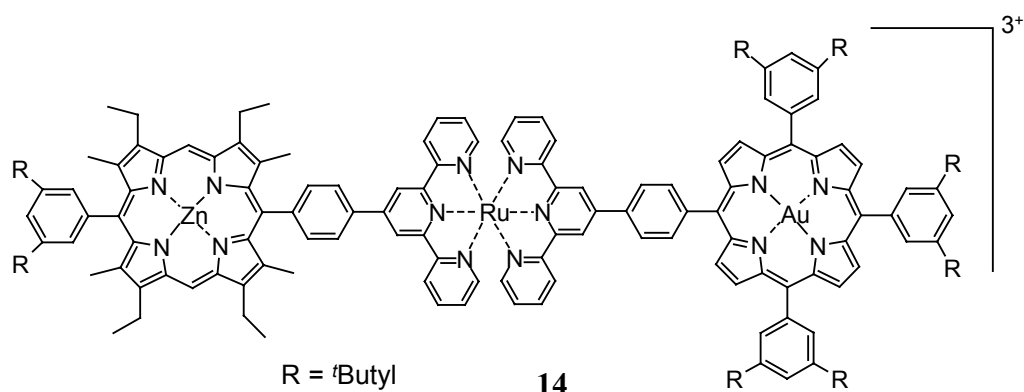
Viologene werden häufig als Elektronenakzeptoren in Photosynthesemodellen eingesetzt, da sie einfach zu reduzieren sind und das dabei entstehende Einfachkation leicht im sichtbaren Bereich zu detektieren ist. Auf diese Weise kann ein Ladungstransfer leicht nachgewiesen werden. Dementsprechend finden sich in der Literatur relativ viele Beispiele dieser Systeme. Desweiteren ist die Funktionalisierung am Stickstoffatom via Alkylierung relativ einfach und aufgrund des polaren Charakters des zweifach positiv geladenen Viologens erzielt man eine gute Löslichkeit in polaren Medien. Eine interessante, komplexe RZ-Einheit **13** ist im Folgenden gezeigt, welche aus einem starr verbrückten Porphyrin-Donor und zwei Elektronenakzeptoren besteht, letzterer ist ein Viologen-Derivat [77].



Das Molekül **13** hat eine U-Form und Porphyrin-Donor und Viologen-Akzeptor liegen ca. 10 Å voneinander entfernt. Nach Anregung des Porphyrins kommt es zur Ausbildung des Radikationenpaares mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 330 ps; die Ladungsrekombination verläuft biexponentiell mit Lebenszeiten von 500 ns (~70%) und 10 µs (~30%). Die komplizierten spektroskopischen Daten lassen jedoch keine Entwicklung eines Mechanismus zu. Anzumerken ist, daß bei solchen Systemen die ein Viologen als Elektronenakzeptor tragen, der ET auch nach einem ISC aus dem Triplettzustand des Porphyrins erfolgen kann [77]. Diese Tatsache ist durch das stark negative Redoxpotentials (-0.71 vs. SCE) des Elektronenakzeptors begründet. Interessant ist die Verwendung eines Porphyrin-Viologen-Systems, das in der Lage ist, zusammen mit einer Hydrogenase und/oder Platin als Katalysator molekularen Wasserstoff zu entwickeln [78;79].

1.7.2.4 Übergangsmetallkomplexe als Elektronenakzeptoren

Eine weitere Klasse von Elektronenakzeptoren stellen Übergangsmetallkomplexe dar, die sich beim Aufbau von biomimetischen Systemen als Elektronenakzeptoren bestens bewährt haben [80]. Häufig werden polypyridinligandierende Metallkomplexe eingesetzt; die bedeutendsten Vertreter dieser Klasse sind Komplexe vom Typ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Auch Gold-Porphyrine stellen eine interessante Klasse von Elektronenakzeptoren dar [81]. Durch die Komplexierung des Au^{3+} erhält man die gewünschten Redox Eigenschaften, so daß der Gold-Porphyrin-Komplex beim Aufbau von RZ-Modellen gut als Elektronakzeptor fungieren kann.



Sauvage *et al.* synthetisierten und charakterisierten die oben gezeigte Triade **14**, die sowohl einen Ruthenium-Terpyridin- als auch einen Gold-Porphyrin-Komplex als Elektronen-

akzeptor beinhaltet, um einen konsekutiven Elektronentransfer zu imitieren [82;83]. Der letzte ladungsgetrennte Zustand ($P_{Zn}^+ - Ru^{2+} - P_{Au}$) hat eine Lebensdauer von 33 ns und eine Quantenausbeute von 60 %. In diesem Zusammenhang sollte auch das Ferrocen nicht unerwähnt bleiben; es wurde in vielen Porphyrin-Systemen als zweiter Elektronendonator inkorporiert [84;80].

1.7.2.5 Fulleren (C_{60}) als Elektronenakzeptor

Kurz nach der Entdeckung der dritten allotropen Form des Kohlenstoffs, den Fullerenen (C_{60}/C_{70}), ihrer Präparation in makroskopischen Mengen und anschließender quantitativer Trennung zu Beginn der neunziger Jahre, waren Fullerene Gegenstand vieler Untersuchungen von Chemikern und Physikern, was durch zahlreiche Publikationen belegt ist [85-87]. Das am meisten untersuchte Fulleren ist das fußballförmige Buckminsterfulleren C_{60} , auf das sich im folgenden Text, wenn nicht anders erwähnt, immer bezogen wird. Die Fähigkeit des Fulleren, bis zu sechs Elektronen (das erste Reduktionspotential beträgt -0.45 vs SCE in Dichlormethan) in einzelnen Schritten aufzunehmen, wurde durch Theorie und Experiment belegt [88;89]. Diese Fähigkeit, gepaart mit der Eigenschaft Licht im sichtbaren Bereich (Lösung von C_{60} bzw. C_{70} in Benzol sind in magenta bzw. weinrot) zu absorbieren, machte C_{60} zu einem interessanten und bedeutenden Elektronenakzeptor. Grundlage für die Verwendung dieses „Fußballs“ ist die Entwicklung geeigneter Funktionalisierungsmethoden, die im nachfolgenden Schritt verschiedene Fulleren-Derivate in Hinblick auf Donor-Akzeptor-Systeme zulassen. Abb. 1.14 zeigt die wichtigsten Funktionalisierungsmöglichkeiten.

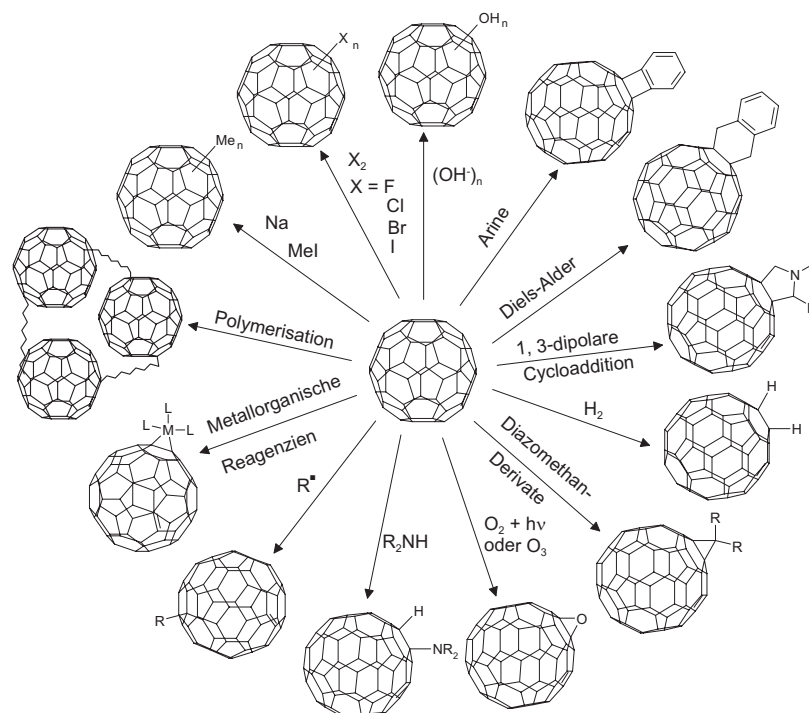


Abb. 1.14 Einige Möglichkeiten zur Funktionalisierung von C₆₀.

C₆₀ kann teilweise halogeniert [90;91] werden, es reagiert gut mit radikalischen [92] und mit Organometall-Verbindungen [93;94], außerdem mit 1,3-Dipolen [95], wie z.B. Diazomethanderivaten und Azomethinyliden und kann als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen [96] dienen. Es reagiert mit Dehydrobenzol [97], es kann nach Reaktion mit Natrium methyliert werden, es kann Epoxide bilden [98], es reagiert mit SO₃, es kann Polyhydroxy-Fulleren bilden und es kann in Polymere kopolymerisiert werden [99; 87]. Bei Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien müssen diese, aufgrund des stabilen Charakters von C₆₀, im großen Überschuß eingesetzt werden, so daß dann folglich nicht nur Monoaddukte sondern auch Mehrfachaddukte entstehen, deren Trennung und Aufreinigung ein großes Problem darstellen. Viele Verbindungen addieren nur reversibel an C₆₀, wobei die Retroreaktion zum Teil schon in Lösung bei Raumtemperatur stattfindet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Chemie der elektronenarmen Alkene (z. B. Tetracyanoethylen) auf das C₆₀ übertragen werden kann. Reaktionsort ist eine Pyracyclenuntereinheit, die bei detaillierter Betrachtung in der Struktur als Grundeinheit des C₆₀ auffällt. Bei diesem System handelt es sich um ein $4n$ π -System, das leicht zwei Elektronen aufnehmen oder mit Nukleophilen reagieren kann, um ein $4n+2$ π -System (Hückel-Aromat) auszubilden (Abb. 1.15).

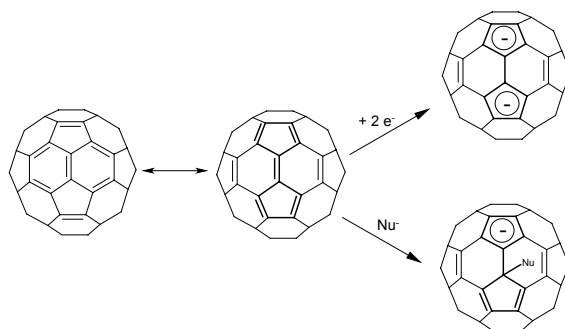
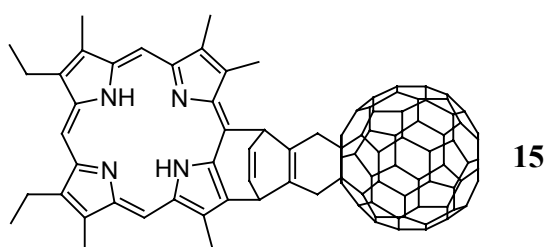


Abb. 1.15 Pyracyclenuntereinheit im Fulleren C_{60} ; Addition von zwei Elektronen bzw. eines Nucleophils an eine Pyracycleneinheit.

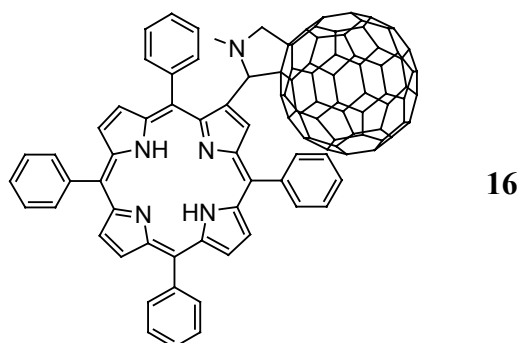
So werden bei Reaktionen von C_{60} mit nucleophilen Reagenzien die Bindungen bevorzugt angegriffen, die zwei Sechsringe gemeinsam haben (6,6-Bindung). Die Monofunktionalisierung von C_{60} stellt natürlich den interessantesten Weg dar, RZ-Modelle zu entwerfen ohne grundlegend die optischen und physikalischen Eigenschaften des C_{60} zu beeinflussen. Die wichtigste Monofunktionalisierungsmethode ist die nach Prato *et al.*, bei der N-Methylglycin mit einem entsprechenden Aldehyd-Derivat zur Reaktion gebracht wird, so daß *in situ* unter Abspaltung von CO_2 ein Azomethinylid entsteht [100]. Dieses reagiert mit der dipolarophilen 6,6-Doppelbindung des C_{60} zu einem stabilen sogenannten Pyrrolidin-Addukt.

Liddell *et al.* berichteten im Jahre 1994 von der ersten Porphyrin- C_{60} ET-Dyade **15**, die durch eine Diels-Alder-Reaktion mit C_{60} erhalten wurde [101].

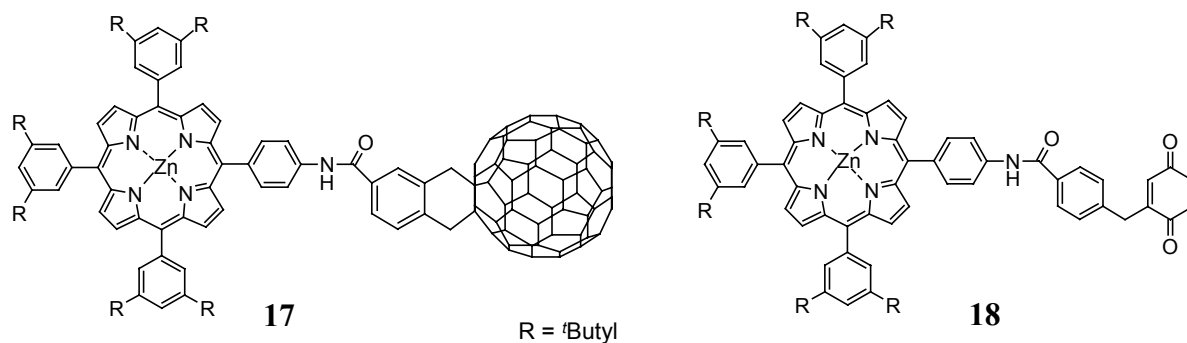


Ab diesem Zeitpunkt erschienen zahlreiche Arbeiten, die die Synthese und Untersuchungen von C_{60} -Porphyrin/Phthalocyanin Systemen beschreiben [80].

Die unten abgebildete Dyade **16** wurde mit der beim Aufbau von Fulleren-Dyaden meist verwendeten Funktionalisierungsmethode nach Prato *et al.* synthetisiert [100;102].

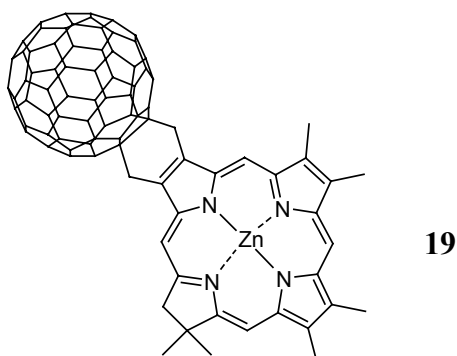


Eine weitere wichtige Eigenschaft des Fulleren-Anions ist, daß es im nahen infraroten Bereich (NIR) (ca. 1000 nm) absorbiert, und so eine genaue Detektion des ladungsseparierten Zustandes zuläßt [103]. C_{60} absorbiert im sichtbaren Bereich (bis ca. ~ 710 nm), doch der Extinktionskoeffizient ist sehr viel kleiner als der der anderen in den Dyaden verwendeten Chromophore, so daß das Fulleren im sichtbaren Bereich keinen merklichen Beitrag liefert. Durch diese Absorptionseigenschaft agiert C_{60} nicht nur als Elektronenakzeptor, sondern auch als Energieakzeptor (D-A*); diese Tatsache kann die Interpretation von photophysikalischen Untersuchungen durch Aufkommen mehrerer Übergangszustände erschweren. Allgemein ist festgestellt worden, daß nach Anregung des Porphyrin-Donors in Fulleren-Systemen wie **17** der ladungsgetrennte Zustand *via* Energietransfer zum Fulleren oder direkt sehr effizient ausgebildet wird, und mit dem Chinon-System **18** vergleichbar ist [104].



Ein wichtiger Unterschied besteht in den Geschwindigkeitskonstanten der Ladungsrekombination, die bei Fulleren klein ist, verglichen mit denen von entsprechenden Chinon-Systemen. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Reorganisationsenergie (λ) bei dem völlig delokalisierten C_{60} -Anion kleiner ist als bei dem Chinon-Radikal-Anion, bei dem die negative Ladung hauptsächlich an den Sauerstoffatomen lokalisiert ist [104]. Zuletzt sei noch die kürzlich veröffentlichte Dyade **19** von Montforts *et al.* erwähnt [105]. Hierbei ist der verwendete Donor ein über mehrere Syntheseschritte erhaltenes Chlorin-Derivat, welches mit dem Elektronenakzeptor C_{60} sehr starr und direkt verbunden ist. Leider sind bis zum jetzigen

Zeitpunkt die genauen photophysikalischen Eigenschaften von **19** noch nicht beschrieben worden.



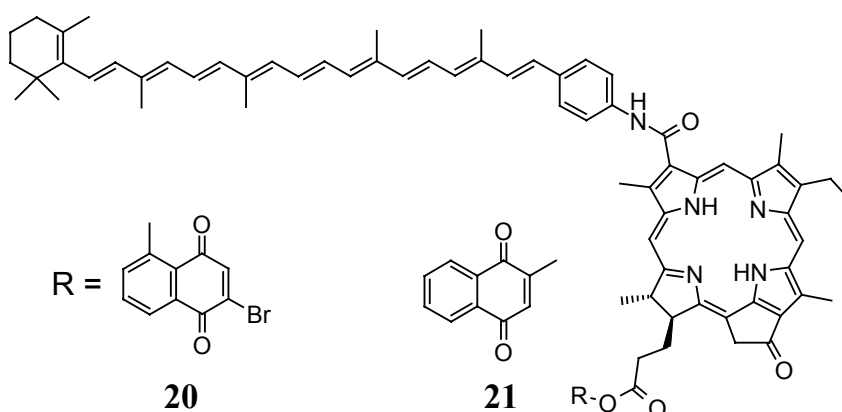
Über lichtinduzierten Elektronentransport durch eine Lipid-Doppelschicht mittels $C_{60/70}$ wurde ebenfalls in der Literatur berichtet [106]. Dieser Befund macht den Elektronenakzeptor für den Aufbau lichtkonvertierender Systeme besonders interessant. So ist man in der Lage, Reaktionsräume zu trennen und einen lichtinduzierten vektoriellen Ladungstransport nachzuahmen. Weiterhin kann C_{60} einfach mittels γ -Cyclodextrin in einen wasserlöslichen γ -Cyclodextrin- C_{60} -Komplex überführt werden [107;108]. Zusammengefaßt kann festgehalten werden, daß die Verwendung von Fullerenen in Porphyrin-ET-Systemen entscheidende Vorteile mit sich bringt, die für den Einsatz in biomimetischen Antennen/ET-Systemen von großer Bedeutung sein können.

1.7.2.6 Native Tetrapyrrole als Elektronendonoren

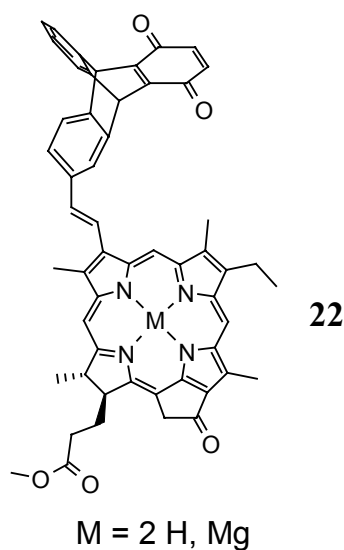
Häufig werden Porphyrine als RZ-Modellsysteme verwendet, was in der Stabilität, der leichteren Zugänglichkeit und einer größeren Variabilität durch eine Totalsynthese begründet ist. Beim genauen Betrachten der Synthesevorschriften zeigt sich immer wieder, daß die Synthese von zweifach und dreifach (unterschiedlich) substituierten Porphyrinen von sehr geringen Ausbeuten begleitet ist und daß sich die Aufreinigungsschritte als sehr aufwendig und langwierig darstellen.

Ein anderer und einfacherer Weg ist der semisynthetische Ansatz, bei dem natürliche (Bakterio)Chlorophylle nach einer einfachen chemischen Modifizierung in eine stabilere Form überführt werden und dann als Bausteine für den Aufbau von Chlorophyll-Donor-Akzeptor-Systemen verwendet werden können. Damit besteht für den Synthetiker die

Aufgabe, die Seitengruppen der nativen Chromophore zu funktionalisieren, um diese für biomimetische Modellverbindungen zu benutzen. In der Tat existierten zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Verbindungen, die native Chromophore wie z. B. 13²-Demethoxymethylphäophorbid *a* als redoxaktive Spezies verwendeten. Dyaden, bei denen Bakteriochlorinverbindungen als Donor-Komponenten zum Einsatz kommen, sind bisher nicht beschrieben. Der Grund mag in der geringen Verfügbarkeit liegen und darin, daß sich die entsprechenden Totalsynthesen sehr (zeit)aufwendig gestalten. Hier seien nur kurz die in der Literatur beschriebenen Systeme chronologisch aufgeführt, die ein natives Chromophor-Derivat als Donor haben.

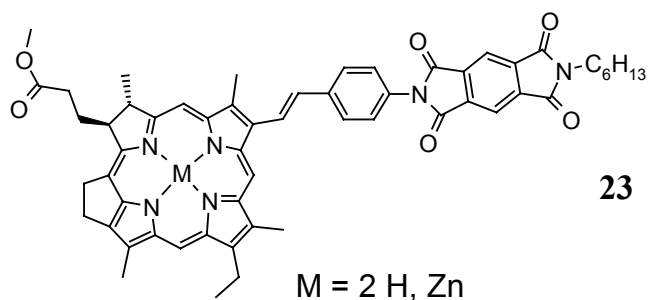


Das Elektronentransferverhalten weicht nicht wesentlich von den entsprechenden Porphyrin-Systemen ab. Liddell *et al.* waren die ersten, die eine Carotin-Phäophorbid *a* – Chinon Triade **20** bzw. **21** beschrieben [109].

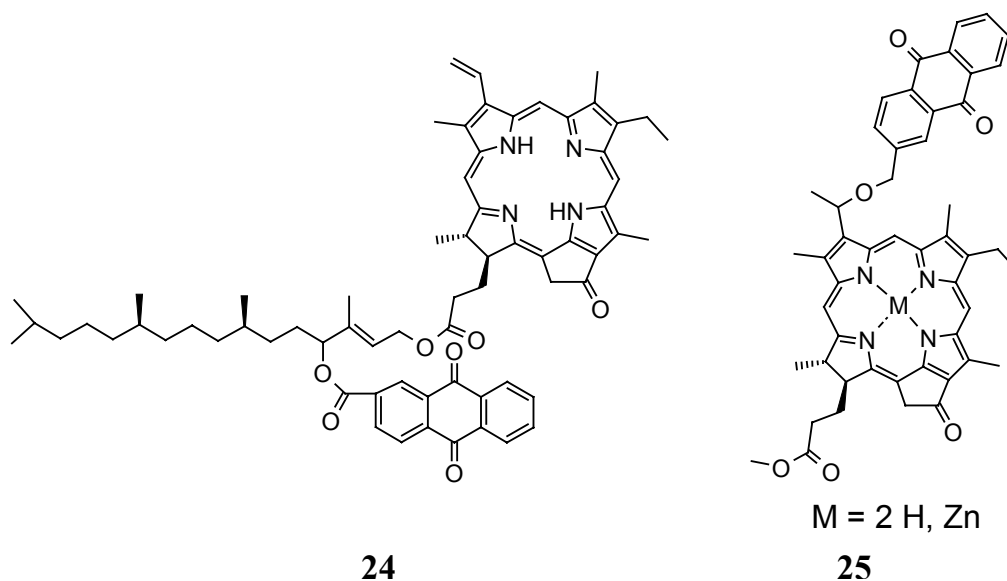


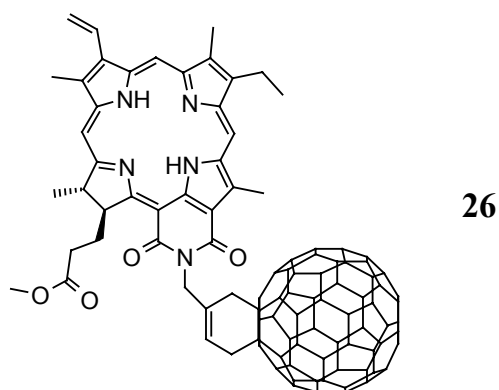
Wasioleski *et al.* synthetisierten und studierten das ET-Verhalten von Chlorophyll-Chinon Donor-Akzeptor-Systemen **22** [110]. Als Akzeptor wurde ein Triptycenchinon verwendet.

Später wurde vom gleichen Autor ein ähnliches System **23** veröffentlicht, das im Gegensatz zu **22** ein aromatisches Pyromellitdiimid als Elektronenakzeptor trug [111]. Weiterhin wurde die Ketogruppe in 13¹-Position des Chlorins zur Methyleneinheit reduziert, womit eine starke Erniedrigung des Redoxpotentials erzielt wurde.



Sehr viel später wurden die Elektronentransfer-Verbindungen **24** und **25** synthetisiert und deren Struktur zusammen mit dem photophysikalischen Verhalten sowohl in Lösung als auch in Langmuir-Blodgett (LB)-Filmen untersucht [112;113].





Kürzlich veröffentlichten Pandey *et al.* eine Chlorin-C₆₀ Dyade **26** bei der 13²-Demethoxymethylphäophorbid *a* die Basis für die Synthese dieser Dyade **26** darstellte [114]. Interessant ist die Funktionalisierung des isozyklischen Ringes E (Abb. 1.17) in **26**. Insgesamt gesehen sind bei der Synthese viele kritische Schritte involviert, die inhärent eine niedrige Gesamtausbeute erwarten lassen. Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindung wurden bisher nicht beschrieben.

1.7.2.7 Halbartifizielle Photosynthese zur Energiespeicherung

Bei den bisher beschriebenen RZ-Modellen war der Fokus auf die Untersuchungen des photophysikalischen Verhaltens gerichtet. Beispiele, die zeigen, daß man durch Umwandlung von Lichtenergie eine nutzbare Energieform erhält, sind bis auf zwei Ausnahmen nicht beschrieben worden. Die Arbeit von Gust *et al.* schildert ein interessantes System in dem die Triade **8** (Carotin-Porphyrin-Chinon) in aus Lipiddoppelschichten aufgebaute Vesikel inkorporiert wurde [41;42]. Die Triade mit einem hydrophilen Akzeptor und einem lipophilen Carotinoid-Porphyrin-Donor richtet sich in den Vesikeln mit dem Carotenoid-Abschnitt zur Membraninnenseite aus, während sich der Chinon-Abschnitt zur wäßrigen Umgebung orientiert (Abb. 1.16). Nach Lichtanregung des Porphyrins kommt es zu einem ladungsseparierten Zustand mit einer Lebensdauer von einigen Nanosekunden. In einem weiteren ET-Schritt wird ein lipidlösliches Chinon, das in der Membran frei beweglich ist, reduziert, dabei ein Proton aufnimmt, als neutrales Semichinon durch die Membran diffundiert, das Carotin wieder reduziert und das Proton in den Vesikelraum abgibt.

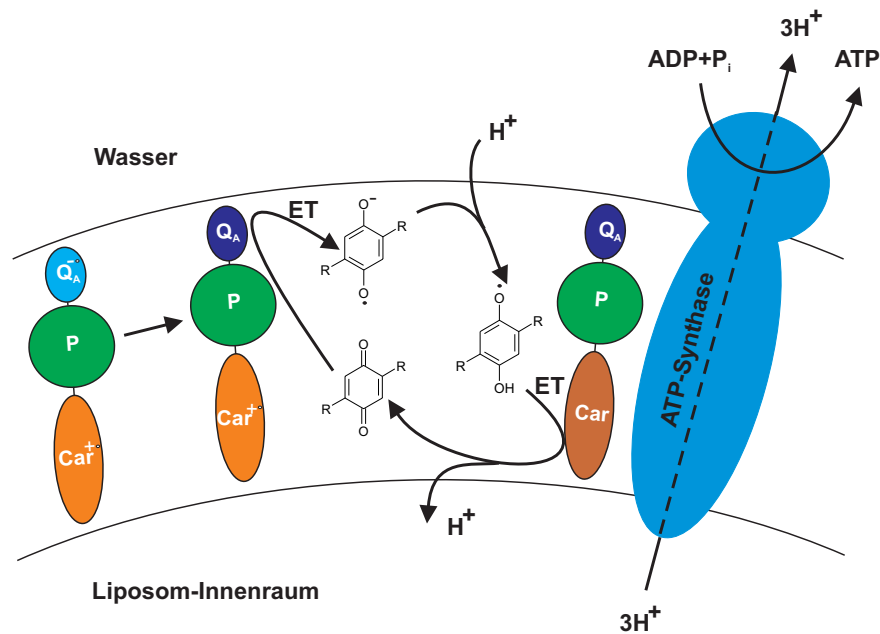


Abb. 1.16 Lichtinduzierter Protonentransport in den Liposom-Innenraum durch ein Redoxsystem aus einer Carotinoid-Porphyrin-Triade und einem beweglichen Chinon. Die Shuttle-Funktion für die Protonentranslokation wird durch 2, 5-Diphenyl-*p*-chinon übernommen.

Durch diese lichtinduzierte Protonentranslokation kann über die Membran hinweg ein Protonengradient erzeugt werden. Mit dem Einbau einer nativen ATP-Synthase in die Vesikel konnte der pH-Gradient ausgenutzt werden, um - analog zu biologischen Systemen - aus ADP und anorganischem Phosphat ATP zu synthetisieren. Dieses halbartifizielle System arbeitet nicht mit höchster Effizienz, ist allerdings ein zukunftsweisendes Experiment zur Photoenergiespeicherung.

1.7.2.8 Chlorophylle und Phäophytine

(Bakterio)Chlorophylle spielen in der Photosynthese eine wichtige Rolle und treten in der Natur in Form zahlreicher Derivate auf. Ihre grundlegende Struktur ist das Ringsystem des Porphins, das aus vier durch Methinbrücken verbundenen Pyrrolringen besteht (Abb. 1.17A). Durch (teilweise) Substitution der acht β -Protonen erhält man als Derivate die Gruppe der *free-base*-Porphyrine. Die Ersetzung der zwei zentralen Protonen durch ein zweiwertiges Metallion ergibt die Klasse der Metalloporphyrine.

Durch Absättigung einer Doppelbindung eines Pyrrols erhält man Chlorine oder dihydroporphine (Abb. 1.17B). Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind mit zentralem Mg^{2+} die Chlorophylle (7,8-Dihydroporphyrine, Abb. 1.1) bzw. ohne Metallion die Phäophytine. Bei diesen Pigmenten schließt sich am Ring C ein isozyklischer Ring E an (Abb. 1.17

getrichelt gezeichnet). Die Bakteriochlorine oder o(pposite)-tetra-hydro-Porphine (Abb. 1.17 C) entstehen durch Absättigung einer zweiten gegenüberliegenden Doppelbindung. Wichtige Beispiele sind hier Bakteriochlorophyll *a* und *b* (3,4,7,8-Tetrahydroporphyrine, Abb. 1.1) bzw. die zugehörigen Bakteriophäophytine *a* und *b*.

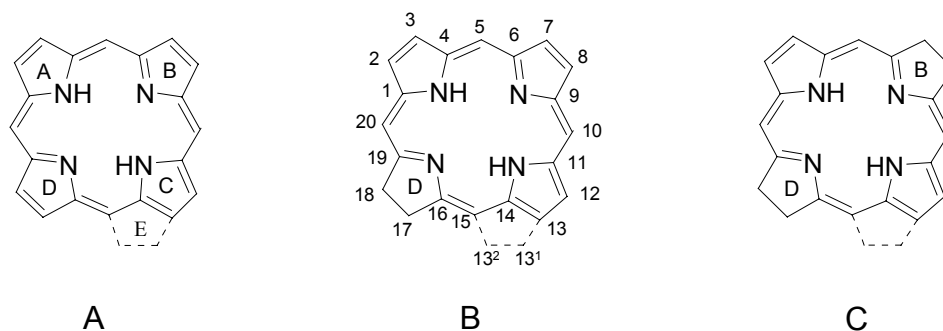


Abb. 1.17 Oxidationstufen des Porphins: A) Porphin zeigt die Grundstruktur aller Porphyrine; mit Bezeichnung der einzelnen Ringe, B) Durch Absättigung einer Doppelbindung entsteht das Chlorin (17,18-Dihydroporphyrin), das Grundgerüst der Chlorophylle mit der Nummerierung der C-Atome nach IUPAC [115]. C) Das Absättigen einer weiteren Doppelbindung führt zum Bakteriochlorin (7,8,17,18-Tetrahydroporphyrin), von dem die Bakteriochlorophylle abgeleitet sind. Der für die Pigmente charakteristische isozyklische Ring E ist gestrichelt eingezeichnet.

Der Oxidationszustand und die Substituenten am Ring beeinflussen die strukturellen und elektronischen Verhältnisse des Tetrapyrrols und somit die physikochemischen Eigenschaften wie z. B. die Absorption. Das charakteristische strukturelle Kennzeichen aller Photosynthesepigmente ist das Vorhandensein funktioneller und nichtfunktioneller Seitengruppen, die für das Auftreten verschiedener (Bakterio)Chlorophyll-Derivate verantwortlich sind, d. h. (Bakterio)chlorine sind die dem Chlorophyll bzw. Bakteriochlorophyll entsprechenden hydrierten Tetrapyrrol-Makrozyklen ohne Seitenketten.

Die Chemie der Chlorophylle ist sehr gut zusammengefaßt im Artikel von P. Hynninen in [116], so daß hier nur die Reaktionen angedeutet werden, die im weiteren Verlauf der Arbeit eine grundlegende Rolle spielen. Es können fünf verschiedene wichtige Modifikationsorte für chemische Reaktionen angegeben werden.

- 1) funktionelle Seitengruppen
- 2) Tetrapyrrolringsystem
- 3) Reaktionen am isozyklischen Ring
- 4) (De)Metallierung
- 5) Reaktionen an den Pyrrolstickstoffen

Nähere Beschreibungen der einzelnen Modifikationen werden im Laufe von Kapitel 3 und 5 bei den chemischen Reaktionen ausgeführt.

2 Zielsetzung der Arbeit

Zahlreiche Untersuchungen an Chlorosomen und Modellaggregaten haben ein einzigartiges Organisations- und Funktionsprinzip offenbart: Durch das Vorhandensein von bestimmten funktionellen Gruppen an geeigneten Positionen der Chlorinmoleküle können große photosynthetische Lichtsammelantennen ohne eine strukturformende Proteinmatrix ausgebildet werden. Sie funktionieren mit einer hohen Effizienz. Die Entwicklung von *in vitro* Modellsystemen auf der Basis stabiler semisynthetischer Metallochlorine, die die gleichen Selbstaggregationseigenschaften wie die Bakteriochlorophylle in Chlorosomen aufweisen, hat in den letzten Jahren einen detaillierten Einblick in die Struktur-Funktions-Beziehung dieser Antennen auf molekularer Ebene ermöglicht.

Motiviert durch diese Selbstorganisationsprinzipien der (artifiziellen) Antennen sollten in der vorliegenden Arbeit auf dieser Basis künstliche Systeme zur Solarenergienutzung entwickelt werden. Bisher wurde die Synthese von biomimetischen Reaktionszentrenmodellen (RZ-Äquivalente) und deren strukturelle/funktionelle Charakterisierung in zahlreichen Publikationen dokumentiert. Allerdings wurden sowohl die Reaktionszentrenmodelle als auch die artifiziellen Antennensysteme immer getrennt voneinander u. a. im Hinblick auf die Photodynamik charakterisiert. Ein System, bei dem eine Lichtsammelantenne mit einem Reaktionszentrum auf der Basis von Selbstassoziation kombiniert wurde, ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.

In dieser Arbeit soll zum ersten Mal eine artifizielle Lichtsammelantenne, die sich aufgrund von Selbstorganisation ausbildet, mit einem RZ-Äquivalent - ebenfalls selbstorganisiert - funktionell gekoppelt werden. So würde eine artifizielle photosynthetische Einheit geschaffen, wie sie in grünen phototrophen Bakterien vorgefunden wird. Dieser neuartige Ansatz steht im Gegensatz zu den Ansätzen anderer Gruppen, die komplexe artifizielle Antennensysteme mittels aufwendiger Synthesen aus mehreren kovalent verknüpften Chromophoren (u. a. Porphyrine) aufbauen.

Es war daher Ziel dieser Arbeit, Antennen- und RZ-Module zu entwerfen, die in einem zweiten Schritt zu einer solchen artifiziellen photosynthetischen Einheit gekoppelt werden sollten. Daraus ergaben sich zwei Hauptthemen, die im Vordergrund der hier präsentierten Arbeit standen:

1. **Synthese und Charakterisierung von (Bakterio)Chlorin-Dyaden**

Es sollten verschiedene Elektronentransfersysteme (Dyaden) unter der Verwendung von (Bakterio)Chlorophyll-Derivaten als Donoreinheiten synthetisiert und hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei sollten ausgehend von (Bakterio)Chlorophyll *a* unter Ausnutzung nativer und, falls erforderlich, unter Einführung neuer reaktiver Funktionalitäten, verschiedene Donor/Akzeptor-Einheiten für den lichtinduzierten Ladungstransfer durch möglichst einfache und effiziente Synthesewege synthetisiert werden. Hierbei war die Strategie, chemisch stabile Donor-Akzeptor-Systeme (Dyaden) zu schaffen, die sich durch einen möglichst schnellen, effizienten Ladungstransfer und eine möglichst langsame Ladungsrekombination auszeichnen. Dabei spielt die Wahl des Elektronenakzeptors eine entscheidende Rolle, nicht nur in photophysikalischer Hinsicht, sondern auch für die später geplante Applikation, bei der die Löslichkeits- und Koaggregationseigenschaften eine wichtige Rolle spielen. Daher war bei der kovalenten Ankopplung der Elektronenakzeptoren die Beibehaltung der für den Selbstorganisationsschritt wichtigen funktionellen Gruppen (3¹,13¹-Position) des (Bakterio)Chlorins bzw. deren Vorstufen von Interesse. Für die anschließende photophysikalische Untersuchung war die gute spektroskopische Nachweisbarkeit des ladungsseparierten Zustandes eine wichtige Grundvoraussetzung. Es sollte eine möglichst charakteristische Absorptionsbande des entstehenden Anions des Elektronenakzeptors auftreten, die nicht mit anderen Chromophorabsorptionen interferieren konnte. Zusätzlich sollten schnelle zeitaufgelöste Spektroskopiearten, wie zeitaufgelöste Fluoreszenz (SPT-Methode) und Absorptionsspektroskopie im Subpikosekundenbereich angewendet werden, damit der lichtinduzierte Energie- und Elektronentransfer der Dyaden im Detail studiert werden konnte.

2. Aufbau einer photosynthetischen Einheit: Applikation von RZ-Modellen

Die artifiziellen Lichtsammelantennen sollten in einem zweiten Schritt mit den Reaktionszentrenmodulen so kombiniert werden, wie es in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist. Dabei sollte es zu einem effizienten Singulett-Energietransfer entlang eines Energiegradienten kommen. Die Metallochlorinaggregate bilden komplexe exzitonische Energieniveaus aus, wenn sie sich zu den Supraaggregaten organisieren. Das Energieniveau des angeregten Aggregates (S_1 -Zustand) muß dabei über dem Energieniveau des Energieakzeptors der Dyade liegen, so daß eine „Down-hill“ Reaktion ablaufen kann. Diese Anordnung simuliert das native Photosystem. Wie es in Abb. 2.1 skizziert ist, kann die Funktion des Energieakzeptormoduls bivalent sein, d. h. es sollte als Energieakzeptor und zugleich als Elektronendonator agieren. Dieses Energietransfer/Elektronentransferverhalten sollte mit zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen studiert werden.

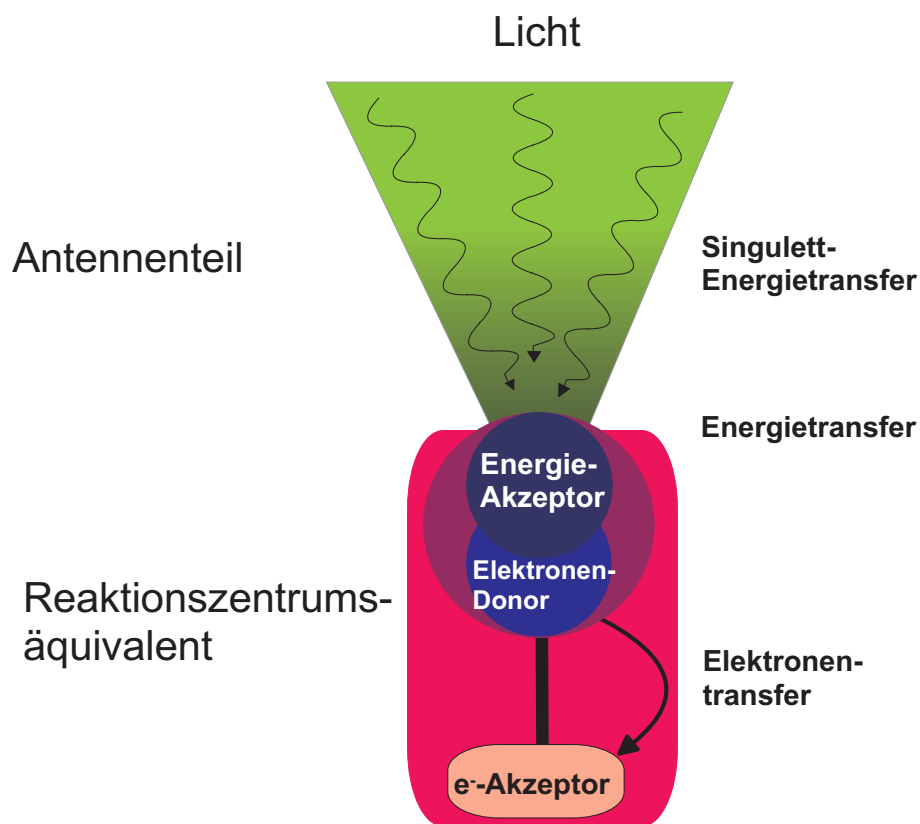


Abb. 2.1 Schema einer selbstorganisierten artifiziellen Antenne und einem RZ-Äquivalent, die eine artifizielle photosynthetische Einheit bilden.

3 Biomimetische RZ-Äquivalente mit 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* als Donor

3.1 Allgemeines

Das Ziel in diesem Teil der Arbeit war es, strukturelle und funktionelle RZ-Module zu synthetisieren, deren Elektronendonoren geeignete Positionen enthalten, die einen Koaggregationsprozeß mit den artifiziellen Antennen eingehen können.

Im folgenden Kapitel wird eine Synthesestrategie vorgestellt, die auf einem semi-synthetischen, kombinatorischen Konzept basiert. Dabei sollen natürliche Chlorinderivate als biomimetische Donorkomponenten fungieren, die mit verschiedenen Elektronenakzeptoren verknüpft werden können. Die resultierenden artifiziellen RZ-Äquivalente sollen im Hinblick auf das Energie-/Elektronentransferverhalten studiert werden. Die photophysikalische Charakterisierung dieser Verbindungen wird im Kapitel 4 beschrieben.

Bei diesen ET-Verbindungen dienen, wie in den nativen Reaktionszentren, (Bakterio)-Chlorophylle als primäre Donoren. Interessanterweise wurden sie bisher aufgrund der Seitengruppen und der relativ leicht oxidierbaren bzw. reduzierbaren Substituenten für artifizielle, funktionelle und strukturelle Photosynthesemodelle kaum verwendet. Allerdings liegt in der Komplexität der Chlorinderivate auch die Chance, mit einfachen chemischen Modifikationen zu Vorstufen zu gelangen, die für die Synthese von ET-Einheiten von zentraler Bedeutung sind. Dieses semisynthetische, kombinatorische Konzept ist dem totalsynthetischen Weg vorzuziehen, da für diesen Ansatz ein wesentlich erhöhter Zeit- und Syntheseaufwand nötig wäre [117]. Der Syntheseaufwand würde sich noch steigern, wenn man mehrere verschiedene Funktionalitäten in das Donormolekül einführen möchte, um die ET-Eigenschaften der RZ-Äquivalente zu beeinflussen [118]. Ein weiterer Nachteil eines Totalsyntheseansatzes wären die stereochemischen Probleme wie z. B. die diastereomeren Produkte und der Aufbau des Cyclopentanonringes an Ring C (Abb. 3.1).

Bei der Verwendung eines natürlichen Chlorins als Ausgangssubstanz ist als großer Vorteil die einfache, kostengünstige und effiziente Extraktion aus Cyanobakterien zu sehen, die in sehr großen Mengen erhältlich sind und bei denen das Antennenpigment ausschließlich aus Chlorophyll *a* besteht, das leicht in eine photooxidations- und hydrolysestabile Ausgangsverbindung, das 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a*, überführt werden

kann. Mit Hilfe eines kombinatorischen Ansatzes können die einzelnen Substituenten mit geeigneten Hilfsreagenzien in wenigen Schritten derivatisiert werden, um einzelne ET-Einheiten mit unterschiedlichen physikochemischen Charakteristika, wie z. B. Redoxpotentialen, Absorptionseigenschaften etc., zu erhalten.

Versuche, semisynthetische Chlorine ausgehend von Porphyrinen zu erhalten, sind zahlreich dokumentiert [118]. Die dort beschriebenen Chlorine zeigen keine Regioselektivitäten und die unsubstituierten, teilreduzierten β -Pyrrol-Positionen sind sehr oxidationsempfindlich, so daß es leicht zu einer Zersetzung dieser Chlorine kommt [74]. In solchen Fällen muß strikt unter Licht- und Sauerstoffausschluß gearbeitet werden, was Experimente zur Untersuchung des ET nahezu ausschließen würde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß sowohl der totalsynthetische Weg zu Chlorinen, als auch der semisynthetische Ansatz, ausgehend von Porphyrinen, aufgrund der genannten Probleme dem semisynthetischen Konzept, ausgehend von Chlorophyll *a* aus einem Cyanobakterium, weitaus unterlegen sind.

3.2 Syntheseplanung

Relativ starr kovalent verknüpfte Dyaden mit wohldefinierten Donor-Akzeptor-Abständen und -Orientierungen sind in besonderem Maße zur Untersuchung von Elektronentransfervorgängen geeignet. Diese „starren“ Modellsysteme erlauben eine sichere Zuordnung der beobachteten ET-Eigenschaften. Die Rigidität dieser Systeme kann bei der Interaktion mit einer artifiziellen Antenne von Nachteil sein. Aus diesem Grunde sollen auch RZ-Äquivalente synthetisiert werden, die eine flexible Verbindung zwischen Donor und Akzeptor aufweisen, um eine optimale Annäherung der Chlorin-Einheit des RZ-Moduls an die artifizielle Antenne zu gewährleisten.

Es gilt hierbei nun, artifizielle Antennensysteme mit Dyaden so zu kombinieren, daß der Mechanismus des Energietransfers bis hin zur Ladungsseparation optimiert und untersucht werden kann.

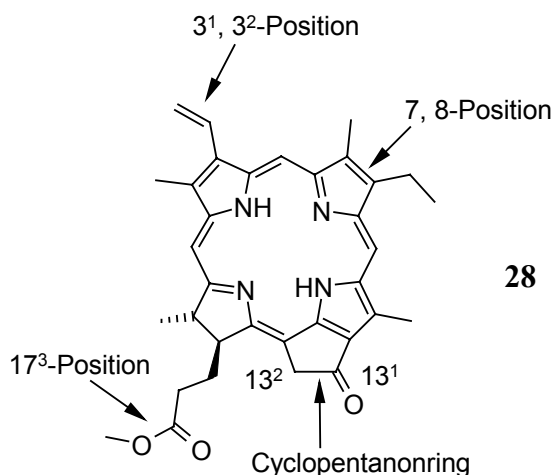


Abb. 3.1 Zur Verfügung stehende Positionen am 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** **28** zur Konstruktion von ET-Einheiten.

Wie anhand der Pfeile am Chlorin **28** in Abb. 3.1 zu sehen ist, stehen vier Stellen zur Verfügung, die mittels einfacher chemischer Modifikation in reaktive Gruppen umgewandelt werden können, um diese mit einem gewünschten Elektronenakzeptor kovalent zu koppeln. Um eine möglichst schnelle Ladungstrennung zu erhalten, sollte die Brücke zwischen Donor und Akzeptor möglichst wenige sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome aufweisen (Einschränkung der Flexibilität) und sehr eng an das aromatische System des Pigmentmoleküls gekoppelt sein.

Die Seitengruppenmodifizierung soll nicht nur die Grundlage der Ankopplung des Elektronenakzeptors darstellen, sondern bietet auch die Möglichkeit, die Absorptions-, Redox- und Selbstaggregationseigenschaften der Donoreinheit zu modulieren. Dies ermöglicht, je nach Applikation der RZ-Einheiten, auf spezielle Eigenschaften (z. B. Absorption, Aggregationsverhalten) zurückgreifen zu können. Diese Randparameter lassen die Planung folgender ET-Verbindungen zu:

- 1) in 3¹-Position direkt verknüpfte Chlorin-Akzeptor-Einheiten,
- 2) Modifizierung der Substituenten der unter 1) genannten RZ-Äquivalente,
- 3) Ankopplung eines starr verbrückten Akzeptors in 3¹-Position,
- 4) Ankopplung eines flexibel verbrückten Akzeptors in 17³-Position.

3.3 Wahl des Elektronenakzeptors

Wesentlichen Einfluß auf die Syntheseplanung nahm auch die Wahl des Elektronenakzeptors, der je nach gewählter Art, andere funktionelle Gruppen zur Ankopplung erfordert. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, existieren vier attraktive Elektronenakzeptor-Gruppen, die in Porphyrin-Systemen erfolgreich eingesetzt wurden. Dazu zählen Chinone, aromatische Diimide, Viologen-Derivate und die Fullerene $C_{60/70}$. Als Auswahlkriterien galten die Redox Eigenschaften, die Zugänglichkeit, die chemische Stabilität und auch ganz wesentlich die gute Nachweisbarkeit des beim lichtinduzierten Ladungstransfers entstehenden Anions.

Akzeptor	Red ¹ /mV (vs SCE)	Lösungsmittel	λ_{abs} /nm Anion
Benzochinon	-0.54	Butyronitril	br. Abs. bei 310-350
Naphthochinon	-0.61	Butyronitril	br. Abs. bei 310-350
Pyromellitdiimid-Derivat	-0.76	Dimethylformamid	715
Naphthlendiimid-Derivat	-0.51	Dimethylformamid	608, 756
Viologen-Derivat	-0.42	Acetonitril	~ 608
$C_{60/70}$	-0.44	CH_2Cl_2	~1000 bzw. 1380
	-0.42	Benzonitril	

Tabelle 1: Gegenüberstellung der möglichen Elektronenakzeptoren mit ihrem ersten Reduktionspotential (vs Kalomelektrode; SCE) im entsprechenden Lösungsmittel und der Absorption des entstehenden Anions.

Je kleiner der Betrag des ersten Reduktionsschrittes ist, desto stärker oxidierend wirkt die Verbindung, d. h. ihre Attraktivität als Elektronakzeptor in RZ-Äquivalenten nimmt zu. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, stellen daher die aromatischen Diimide, Viologene und Fullerene ($C_{60/70}$) und auch Chinon-Derivate ideale Elektronenakzeptoren dar.

3.4 Darstellung der Ausgangsverbindung 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a*

Durch eine Soxleth-Extraktion der chlorophyllhaltigen Cyanobakterien mit Aceton erhielt man große Mengen Chlorophyll *a* (**3**), welches in drei Schritten zu der in dieser Arbeit verwendeten Grundsubstanz 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (**28**) führte [119]. Das Rohextrakt wurde ohne weitere Reinigung der Pyrolyse in Collidin unterworfen, damit der reaktive β -Ketoester in der 13²-Position unter Abspaltung von Kohlendioxid entfernt wurde, so daß dann das stabile 13²-Demethoxycarbonylchlorophyll *a* (**27**) vorlag.

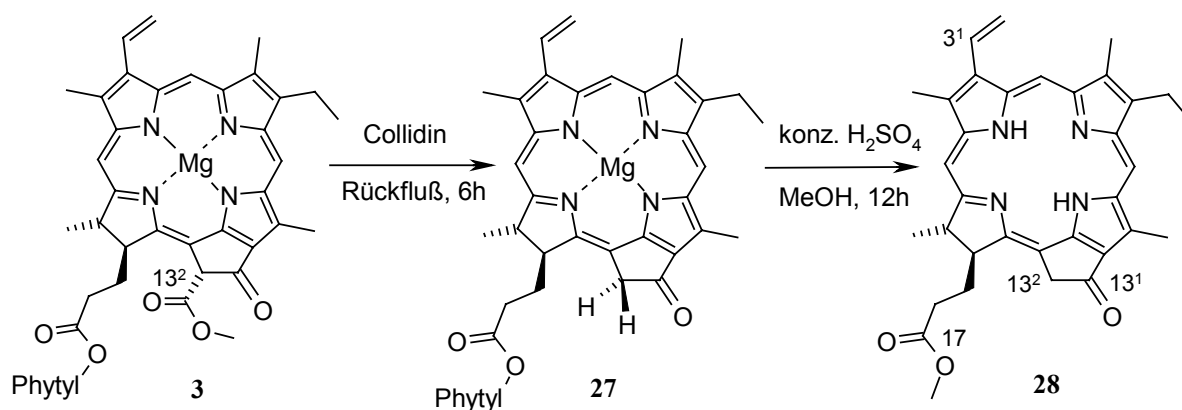


Abb. 3.2 Darstellung von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (**28**) aus Chlorophyll *a* (**3**)

In einem weiteren Schritt wurde der Phytylester in schwefelsaurer methanolischer Lösung vollständig demetalliert und zum entsprechenden Methylester umgeestert, wobei das 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (**28**) erhalten wurde, das damit in großen Mengen für den Aufbau der anvisierten ET-Einheiten zur Verfügung stand.

3.5 Synthesen von Chlorin-Viologen Dyaden

Zunächst kam als Elektronenakzeptor ein Viologenderivat zum Einsatz, welches ausgehend vom Startmaterial **28**, in 3¹-Position kovalent an den Chromophor gekoppelt werden sollte. Dazu wurde das 1-Heptyl-4-(4-Pyridyl)pyridiumbromid (**33**) als Elektronenakzeptor gewählt, das einen langen organischen Rest zur Löslichkeitsverbesserung besitzt und auch eine Ausrichtung längs der aliphatischen Reste in einer Lipidmembran begünstigt. Die Derivatisierung verläuft über eine einfache Quaternisierung des Stickstoffatoms mittels einer

Alkyl- oder Arylbromidkomponente. Diese Reaktionen werden in einem polaren Lösungsmittel mit Wärmezufuhr zum gewünschten Viologen-Derivat umgesetzt, gefolgt von einem Austausch des Gegenions (Hexafluorophosphat gegen Bromid). In diesem Fall galt es, das entsprechende 3-Devinyl-3¹-brommethyldemethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** (**32**) zu synthetisieren. Dazu wurde eine oxidative Spaltung der Vinylgruppe in 3-Position von Verbindung **28** mittels katalytischer Mengen Osmiumtetroxid und Natriumperiodat in essigsaurer THF-Lösung durchgeführt und so das Produkt **29** erhalten.

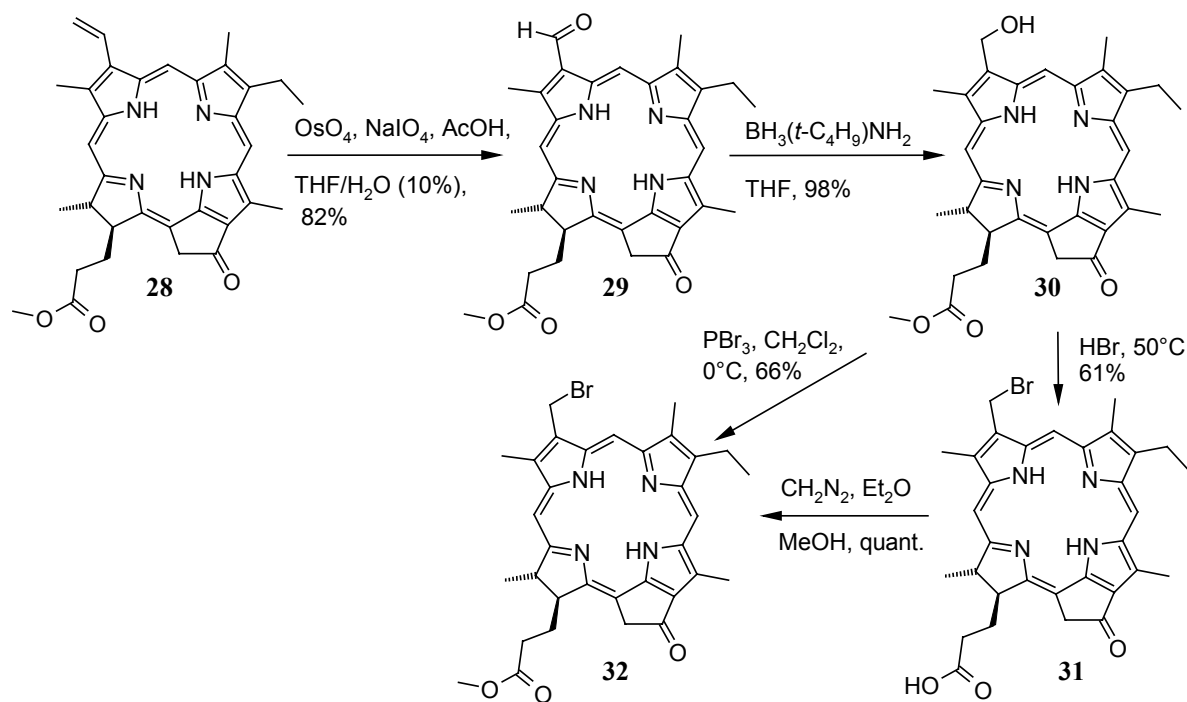


Abb. 3.3 Synthese von 3-Devinyl-3¹-brommethyldemethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** (**32**).

Die literaturbekannte Vorschrift [120] wurde dahingehend modifiziert, daß die Zugabe der Reagenzien in der folgenden Reihenfolge erfolgen muß: Zunächst wird das Edukt **28** in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (10 %) gelöst und mit einer katalytischen Menge Osmiumtetroxid versetzt, so daß zuerst ein 3¹,3²-Dialkohol als Intermediat gebildet wurde. Der Verlauf der Reaktion konnte sehr gut dünnschichtchromatographisch verfolgt werden, da dieser 3¹,3²-Dialkohol eine viel höhere Polarität als **28** aufweist. Bei nahezu vollständiger Umsetzung beginnt man mit der langsamen Zugabe der leicht essigsauren kaltgesättigten Natriumperiodatlösung, wobei die Spaltung der Bindung zwischen den Hydroxygruppen des vicinalen Diols unter Ausbildung der Oxidationsprodukte des Aldehyds **29** und Formaldehyds eingeleitet wurde. Durch die sequentielle Zugabe der Reagenzien konnte die Ausbeute von **29** um 20 % gesteigert werden. Die Benutzung von N-Methylmorpholin-N-oxid als zweites oxidierendes Agens, das den

intermediär auftretenden Osmium(VI)ester oxidativ spaltet und das Osmiumtetroxid somit regeneriert, brachte Ausbeuten in der gleichen Größenordnung von ~80 %. Trotz der großen Flüchtigkeit und Giftigkeit, ist diese Reaktionsmethode der oxidativen Spaltung mit Kaliumpermanganat in Aceton vorzuziehen. Letzterer Syntheseweg ist immer von deutlich niedrigeren Ausbeuten begleitet, was durch die Stärke des Oxidans begründet ist und daher u. a. die entsprechende Porphyrinverbindung produziert [121]. Im nächsten Schritt wurde der 3¹-Aldehyd **29** selektiv zum entsprechenden Alkohol **30** in THF mit Boran-*t*-Butylamin-komplex reduziert mit einer Ausbeute von 98 %. Die Verwendung des milden Reduktionsmittels im Vergleich zu Natriumborhydrid in Ethanol ließ eine selektive Reduktion zu, ohne die Ketofunktion in 13¹-Position zu reduzieren.

Die darauf folgende Umsetzung mit Phosphortribromid in CH₂Cl₂ bei 0°C lieferte das gewünschte Bromderivat **30** in 3¹-Position mit einer Ausbeute von 66 %. Die alternative Bromierung mit einer 48 %igen HBr-Lösung bei 50°C führte ebenfalls zum gewünschtem Erfolg, jedoch kam es zu einer säurekatalysierten Esterspaltung des Produktes **31**. Die freie Carboxysäure in **31** erschwerte die Aufarbeitung und mußte sofort mit einer frisch hergestellten etherischen Diazomethanlösung in Methanol zum entsprechenden Methylester **32** umgesetzt werden. Die Bromverbindung **32** wurde mit 1-Heptyl-4-(4-Pyridyl)-pyridiniumbromid (**33**) analog zu bekannten Literaturvorschriften in Acetonitril bei 80°C umgesetzt [122]. Versuche, die gewünschte Verbindung **34** zu isolieren, schlugen fehl.

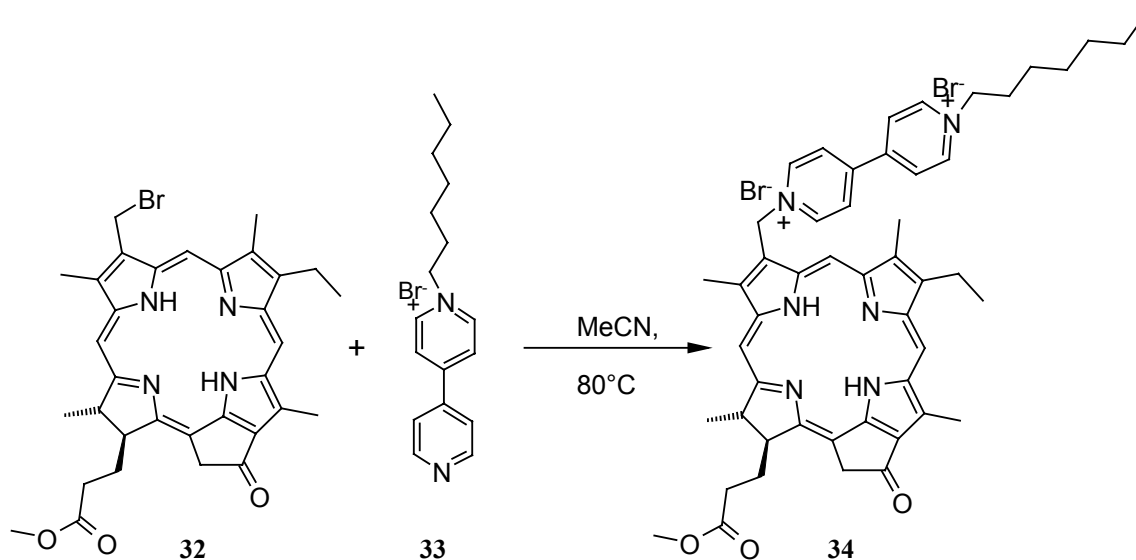


Abb. 3.4 Versuch zur Darstellung einer unverbrückten Chlorin-Viologen Dyade **34**.

Trotz Variation der Reaktionsparameter, wie z. B. Reaktionsdauer, Erhöhung der Viologenkonzentration, Temperatur und Lösungsmittel, konnte kein Umsatz erreicht werden.

Mittels analytischer HPLC konnte nachgewiesen werden, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte und daß bei erhöhter Reaktionstemperatur und verlängerter Versuchsdauer unerwünschte und nicht definierbare Zersetzungsprodukte entstanden waren. Ein Problem bei dieser Reaktion könnte das hier verwendete benzyliche Bromid sein, da eine zu geringe Abgangsneigung des Bromids vorliegt.

Eine weitere mögliche Darstellung einer Viologen-Dyade sollte über das 3-(2-Bromomethyl)-Derivat **38** verlaufen, da eine nukleophile Substitution in einer aliphatischen Seitenkette besser verlaufen sollte als die in benzylicher 3¹-Position. Hierzu mußte die 3-Vinylgruppe von **28** selektiv oxidiert und in *anti*-Markownikoff hydratisiert werden. Ersteres konnte durch die Umsetzung mit einem Überschuß Thallium(III)nitrat in Methanol und Dichlormethan erreicht werden, wobei das korrespondierende Dimethylacetal **35** entstand, welches durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure direkt in das 3-Formylmethyl Derivat **36** überführt und mit einer Ausbeute von 71 % erhalten wurde. Die Synthese wurde in den Arbeiten von K. Smith [119] beschrieben und konnte mit befriedigenden Ausbeuten gut realisiert werden.

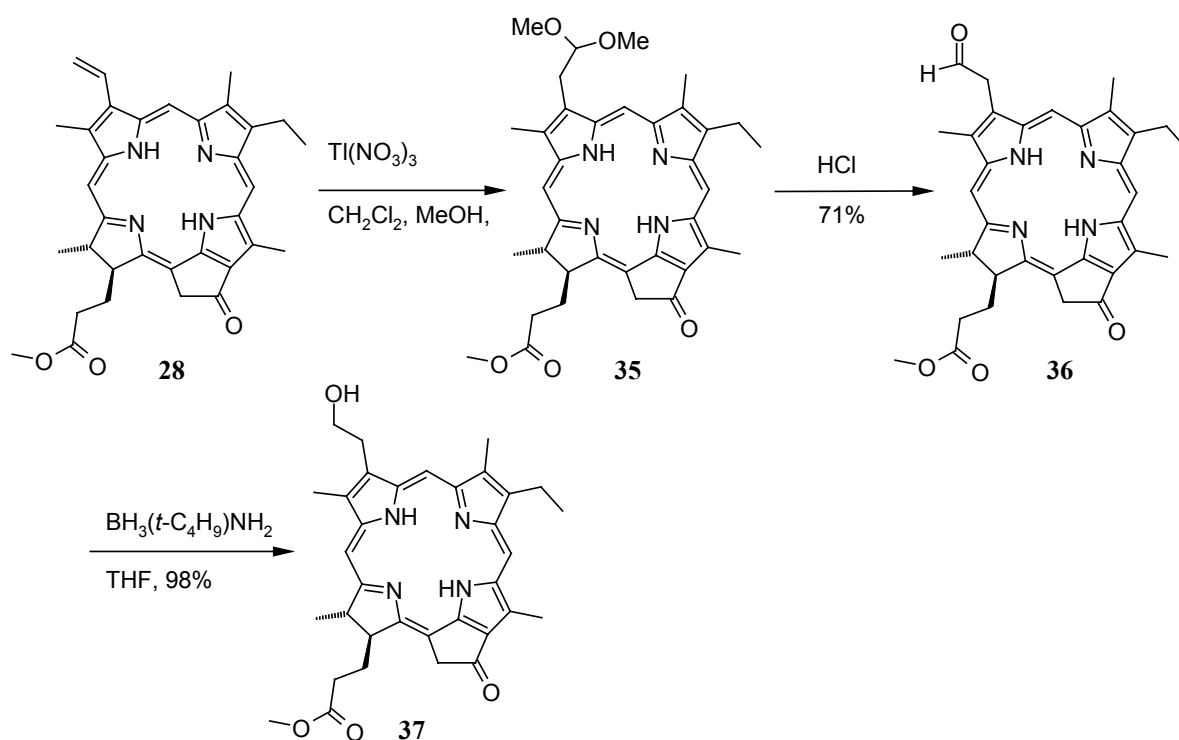


Abb. 3.5 Synthese von 3-Devinyl-3²-Hydroxyethyl demethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** (**37**).

Eine Ausnahme bildete der nächste Schritt; hier wurde **36** selektiv zum entsprechenden 3-(2-Hydroxy)-Derivat **37** in THF mit Boran-*t*-Butylaminkomplex reduziert. Reduktion mit Natriumborhydrid führte zur Reduktion der 13¹-Ketogruppe zum 3-(2-Hydroxy)-13¹-

Hydroxy-Derivat und somit zur Verringerung der Ausbeute. Die Bromierung des 3-(2-Hydroxy)-Derivats **37** mit Thionylbromid in Pyridin führte zum 3-(2-Bromethyl)-Derivat **38**, das mit 65% Ausbeute isoliert werden konnte.

Die folgende Umsetzung mit 1-Heptyl-4-(4-Pyridyl)pyridiniumbromid (**33**) lieferte wieder das ernüchternde Ergebnis: Weder DC-, UV/VIS- Untersuchungen und analytische HPLC der Reaktionslösung zeigten eine Umsetzung, und nach Reaktionsende konnte das Edukt **38** in unveränderter Form wieder isoliert werden. Auch hier könnte die Ursache des Ausbleibens der Reaktion in der geringen Abgangsneigung des Bromids begründet sein. Abhilfe könnte eventuell mit den entsprechenden Iodid-Derivaten geschaffen werden, da das Iodid eine größere Abgangsneigung im Vergleich zum Bromid besitzt.

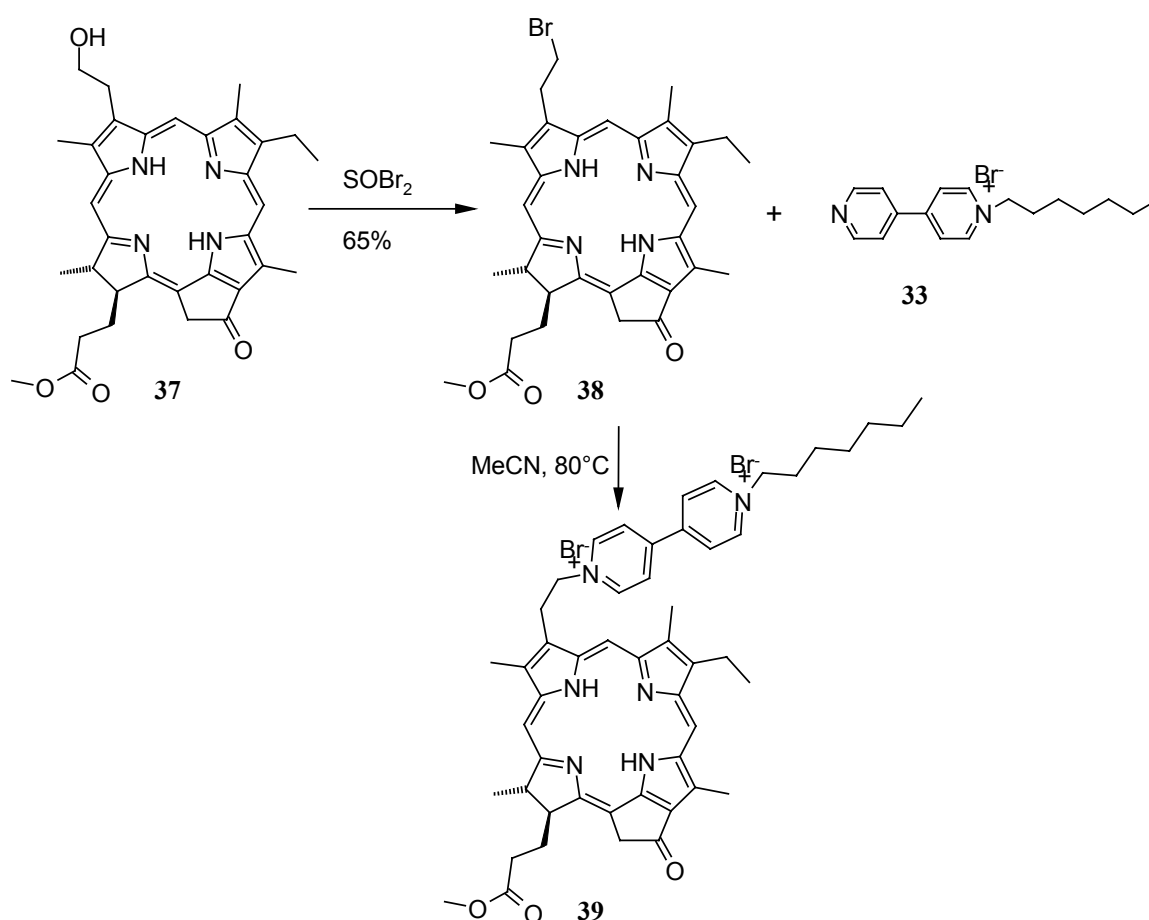


Abb. 3.6 Versuch zur Darstellung einer ethylverbrückten Chlorin-Viologen Dyade **39**.

So kann zusammenfassend festgehalten werden, daß die Versuche zur Darstellung (Abb. 3.4 und 3.6) der gewünschten Chlorin-Viologen Dyaden nicht zum Erfolg geführt haben und eingestellt wurden. Der Grund liegt an der besonderen Charakteristik der hier verwendeten bromsubstituierten Derivate, die nicht von der gleichen Reaktivität geprägt sind

wie die in der Literatur bekannten Alkylbromide. Überraschend ist aber, daß das 2-Brom-methylchlorin keine nukleophile Substitution einging. Diese Beobachtung steht ganz im Gegensatz zu den in der Literatur bekannten Fällen, wo über nukleophile Substitutionen mit niedermolekularen Nukleophilen an entsprechenden Porphyrin-Derivaten in guten Ausbeuten berichtet wurden. Daraus kann geschlossen werden, daß der nukleophile Charakter des hier verwendeten 1-Heptyl-4-(4-Pyridyl)pyridiumbromids, gepaart mit der geringen Abgangsneigung des Bromids in **32** und **38** nicht ausreicht, um eine Reaktion der beiden Edukte einzuleiten.

3.6 Synthese Chlorin-Chinon Dyaden

Die einfache und gute Zugänglichkeit des 3-Formylchlorins **29** und die Kenntnis, daß formylsubstituierte Porphyrine und synthetische (Bakterio)Chlorine mit aliphatischen, primären, teilweise auch mit sekundären Aminen Schiff'sche Basen ausbilden [123;124], führte zur Überlegung, das 3-Formylchlorin **29** mit einem amino-funktionalisierten Elektronenakzeptor unter Ausbildung einer Schiff'schen Base kovalent zu koppeln. Solch ein Konstrukt wäre in vielerlei Hinsicht interessant: Nach Bedarf könnte man verschiedene Amino-funktionalisierte potentielle Elektronenakzeptoren verwenden, wobei der Donor und der Akzeptor durch die Imin-Bindung sehr starr und mit geringem Abstand verknüpft wären. Der Bindungscharakter der Schiff'schen Base bietet eine interessante Untersuchungsgrundlage, da man den Einfluß der Protonierung des Imin-Stickstoffes in Bezug auf das Elektronentransferverhalten studieren könnte [125]. Zu erwarten wäre, daß durch die Protonierung zum einen das Redoxpotential des Chlorin-Makrozyklus und zum anderen die spektralen Parameter beeinflußt werden. Durch die Veränderung der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 durch Protonierung des Stickstoffatoms und die daraus resultierende Veränderung des Elektronenhaushaltes könnte man einen „Schalter“ bekommen, der einen interessanten, neuartigen Aspekt für den ET darstellen würde.

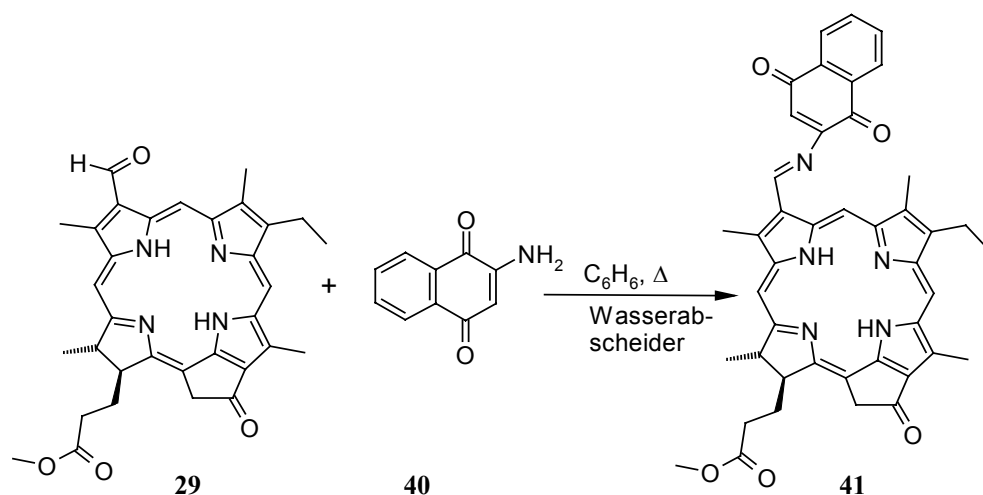


Abb. 3.7 Geplante Umsetzung zur Chlorin-Chinon Dyade **41**.

Abbildung 3.7 zeigt die geplante Kondensation von 3-Formylchlorin **29** und 2-Aminonaphthochinon (**40**) zum entsprechend substituierten Imin **41**. Die Synthese wurde in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt [126]. Die Kondensation erfolgte mit den entsprechenden Aldehyd- und Amin-Komponenten unter Entfernung des bei der Kondensation entstehenden Wassers durch azeotrope Destillation mit Benzol und einem Wasserabscheider nach Dean-Stark. Die Versuche ergaben, daß keine Umsetzung erreicht werden konnte. Auch die Benutzung von absolutem Toluol und somit erhöhter Reaktionstemperatur zogen keinen Stoffumsatz nach sich. Wichtig war die sorgfältige Aufreinigung des hier verwendeten 2-Aminonaphthochinons durch Sublimation, da bei anderen gängigen Reinigungsmethoden wie z. B. Umkristallisieren, immer ein Wassermolekül, wahrscheinlich über starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Amino- und Ketogruppe, gebunden ist. Die für diese Reaktion wahrscheinlich ungünstige Stellung der Amino- und Ketofunktionalitäten in **40** läßt zusammen mit der sterischen Hinderung seitens des Chlorins **29** schlechte Kondensationseigenschaften erwarten. Aus diesem Grunde wurde eine alternative Kondensationsmethode nach White *et al.* gewählt, die es zuläßt, auch sterisch behinderte Komponenten zu kondensieren [127].

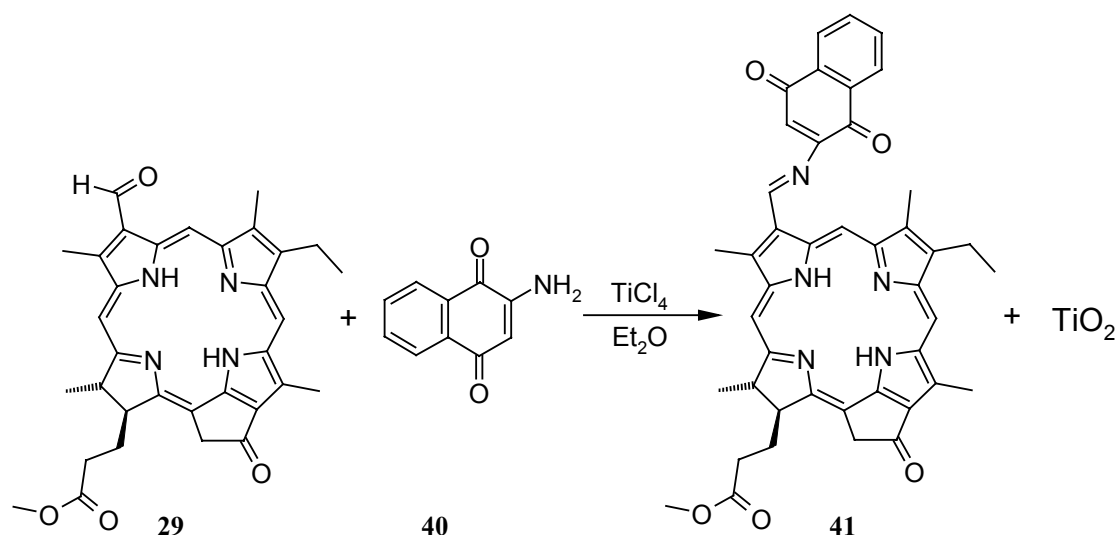


Abb. 3.8 Versuch zur Darstellung einer Chlorin-Chinon Dyade mittels TiCl_4 als Katalysator.

Bei dieser Methode wurde Titantetrachlorid als Hilfsreagenz bei der Kondensation eingesetzt, das sich durch eine hohe Affinität zum Carbonylatom auszeichnet, so daß der Angriff der Aminkomponente erleichtert wird. Die Triebkraft der Reaktion stellt die Bildung des stabilen Titandioxids dar. Im hier aufgezeigten Fall wurden beide Edukte (Aminkomponente im leichten Überschuß) in Ether gelöst und mit einer Lösung von Titantetrachlorid in Pentan vorsichtig (das Lösen von TiCl_4 in Ether ist von einer erheblichen Wärmetönung des Systems begleitet) versetzt und mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Doch auch in diesem Fall konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt erreicht werden, vielmehr zeigte sich eine unkontrollierte Reaktion mit der 3¹-Aldehyd bzw. 13¹-Ketofunktion, die zu nicht charakterisierbaren Produkten führte.

Wie schon im vorangegangenen Fall ist die Funktionalisierung der 3¹-Position des 13²-De-methoxycarbonylmethylphäophorbid *a* mit Elektronenakzeptoren, die einen aromatischen Charakter haben, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Dies war der Grund, einen alternativen Weg zu finden, das Chlorin in 3¹-Position mit einem Elektronenakzeptor zu funktionalisieren.

3.7 Synthese Chlorin-Fulleren ($C_{60/70}$) Dyaden

3.7.1 Direktverknüpfte Chlorin-Fulleren ($C_{60/70}$) Dyaden

Trotz der erfolglosen Versuche, Elektronenakzeptoren über die 3¹-Position zu koppeln, wurde an diesem Konzept festgehalten. Wie schon in Kapitel 1 dargelegt, ist die dritte allotrophe Kohlenstoffform, die Fullere, insbesondere C_{60} , eine sehr interessante Klasse von Elektronenakzeptoren in artifiziellen Photosynthesemodellen, was sich in einer großen Zahl von publizierten Porphyrin- C_{60} Systemen widerspiegelt. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen und die darin beschriebenen Ergebnisse dieser Systeme bildeten eine gute Grundlage, auch Chlorin- C_{60} Systeme zu entwickeln und zu untersuchen. Die in den letzten Jahren gut entwickelte und einfache Monofunktionalisierungsmethode von C_{60} (weniger von C_{70}) nach Prato *et al.* [128] wurde benutzt, um das 3-Formyl-Chlorin mit C_{60} zu funktionalisieren.

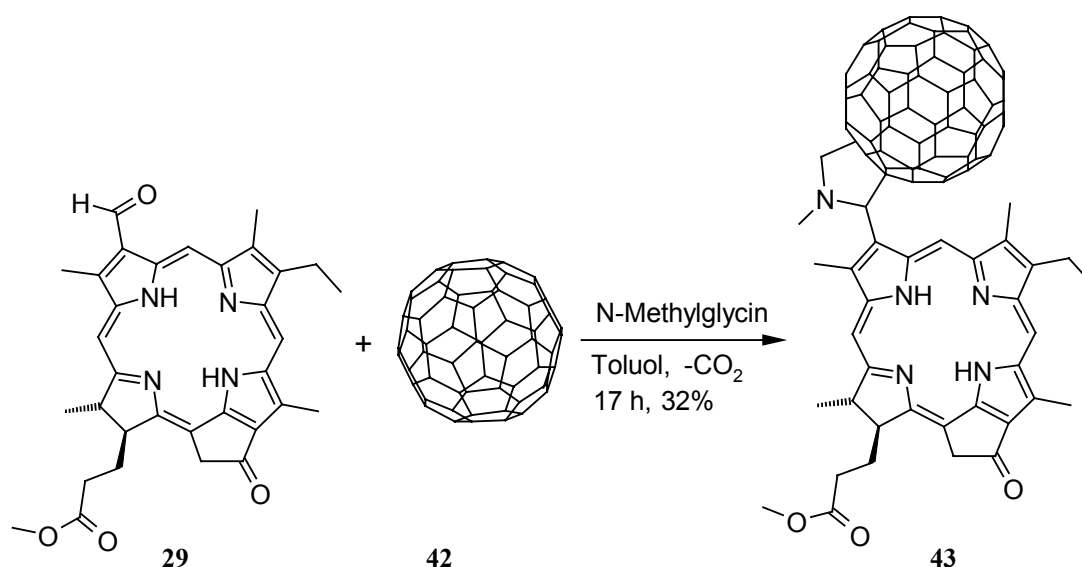


Abb. 3.9 Darstellung der ersten 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* – C_{60} Dyade (43) mittels 1,3 dipolarer Cycloaddition.

Die Umsetzung erfolgte in der Siedehitze von Toluol, wobei sich *in situ* ein Azomethan-Ylid aus der Aldehyd-Komponente 29 und dem N-Methylglycine unter Abspaltung von Kohlendioxid bildet, welches dann mit einer 6,6-Doppelbindung des Fulleren C_{60} (42) unter Bildung eines stabilen N-Methylpyrrolidon-Derivats 43 reagiert. Wie in den vorangegangenen Abschnitten schon festgestellt wurde, kann die Reaktivität der Formylgruppe am Chlorin-Ring nicht mit der eines Benzaldehyds gleichgesetzt werden.

Auch in diesem Fall erwies sich die Funktionalisierung mit großen Reaktionspartnern als problematisch, welches sich in einer langen Reaktionsdauer ausdrückte. Im Gegensatz zu anderen Aldehyd-Derivaten mußte die Reaktionsdauer auf 17 Stunden erhöht werden. Des weiteren war darauf zu achten, daß das verwendete Toluol vor dem Einsatz frisch über Natrium destilliert wurde, um eine absolute Trockenheit des Lösungsmittels zu garantieren. Problematisch stellte sich auch der Umgang mit dem N-Methylglycin dar; es handelt sich um eine körnige und stark hygroskopische Substanz, die sorgfältig pulverisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden mußte. Die Pulverisierung war unbedingt erforderlich, da die Substanz in Toluol schlecht löslich ist. Aus diesem Grund mußte eine größtmögliche Oberfläche geschaffen werden, damit eine gute Grenzflächenchemie vonstatten gehen konnte. Die besten Ausbeuten konnten erzielt werden, wenn das N-Methylglycin mit fünf Mol-äquivalenten im Verhältnis zur Formylkomponente **29** und zu C₆₀ eingesetzt wurde; die neue Chlorin-Fulleren-Dyade **43** konnte mit einer Ausbeute von 32 % erhalten werden und ist in Chloroform und/oder Toluol gut löslich. Bei der Synthese und beim Aufarbeiten der Verbindung ist darauf zu achten, daß man unter Licht- und Sauerstoffausschluß arbeitet, um Photooxidation zu vermeiden. Vorzugsweise wurden die C₆₀-Derivate in braungefärbten Kolben unter Argonatmosphäre bei niedrigen Temperaturen gelagert. Verbindung **43** war bei sachgemäßer Lagerung über Zeiträume von mehreren Monaten stabil. Es wurde auch eine ähnliche Verbindung mit C₇₀ als Elektronenakzeptor synthetisiert. Alle beim Arbeiten mit C₆₀ gewonnenen Erkenntnisse konnten auf diesen Fall übertragen werden und somit wurde die erste Chlorin-C₇₀ Dyade **44** synthetisiert. Die Verbindung konnte mit 30 % Ausbeute isoliert werden.

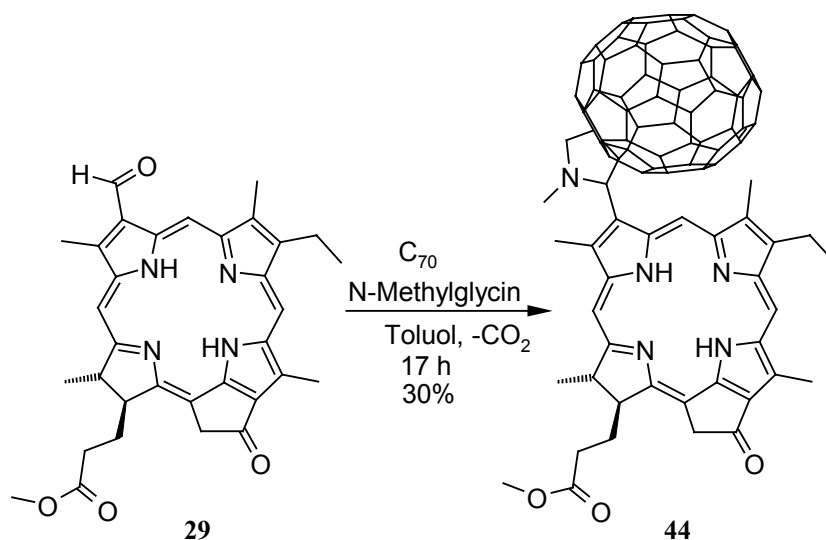


Abb. 3.10 Darstellung der ersten Chlorin-C₇₀ Dyade **44**.

3.7.2 Exkurs: Flüssigchromatographische Trennung von Fulleren-Addukten

Als ein zentrales Problem der präparativen Chemie an Fullerenen erwies sich die Trennung der Fulleren-Addukte (Mehrfach-Additionsprodukte und deren Regioisomere). Herkömmliche Trennverfahren, wie z. B. Umkristallisieren, schieden bei diesen Fulleren-Derivaten aufgrund der Photolabilität und der zu kleinen Mengen aus. Deshalb blieb zur Aufreinigung als einzige Möglichkeit die flüssigchromatographische Trennung. Das größte Problem bei der Trennung war die schlechte Löslichkeit der Fulleren-Addukte in den meisten mobilen Phasen. Versuche, die Fulleren-Addukte an Aluminiumoxid oder Kieselgel als stationäre Phase zu trennen, scheiterten völlig, da Lösungsmittel wie z. B. Hexan und/oder Chloroform zur irreversiblen Adsorption der Proben an der stationären Phase führten. Die Zugabe einer kleinen Menge Toluol (~5-10 %) zu der mobilen Phase konnte die Löslichkeit der Fulleren-Derivate erhöhen, jedoch wurden die Fulleren-Addukte schon bei einem Toluolgehalt von 10 % wegen der großen Elutionsstärke des Lösungsmittelgemisches nicht mehr retardiert, so daß alle Fulleren-Derivate zusammen eluierten. Die Trennung mit octadecyl-modifiziertem Kieselgel (C-18-Umkehrphasen-Chromatographie) als stationärer Phase und verschiedenen Lösungsmittelgemischen gelang, allerdings waren die Produktkomponenten im Lösungsmittelgemisch schlecht löslich, so daß nur sehr wenig Produkt pro Zeiteinheit aufgereinigt werden konnte. Deshalb galt es, ein Trennverfahren zu etablieren, das kostengünstig und schnell betrieben werden konnte, ohne große Verluste in der Peakseparation hinnehmen zu müssen. Attraktiv erschienen stationäre Phasen, die speziell für Fullerene maßgeschneiderte, chemisch modifizierte Kieselgele besitzen, sogenannte „Bucky-Preps“. Doch deren Anschaffungskosten sind sehr hoch (z. B. Präparative Buckprep von Nacalai Tesque (250 x 20 mm) 38.000 DM!), ohne daß eine Erfolgsgarantie für diesen speziellen Fall vorausgesagt werden konnte.

In der Literatur wurde in diesem Zusammenhang ein ideales und kostengünstiges Verfahren vorgestellt und bei einfachen Fulleren-Addukten erfolgreich getestet - die Gelpermeationschromatographie (GPC).

Die Gelpermeationschromatographie ist eine flüssig-chromatographische Technik, die bei Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen der Probe und der stationären Phase Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen, d. h. Größe, trennt. Die Trennung beruht auf dem unterschiedlich tiefen Eindringen von Probenkomponenten in die Poren der makroporösen stationären Phase.

Moleküle mit kleinem hydrodynamischen Volumen können tief in die Poren eindringen. Da die mobile Phase in den Poren stagniert, bewegen sich die Moleküle darin nur durch Diffusion fort und werden gegenüber den Molekülen, die nicht in die Poren eindringen, verzögert. Die Verweilzeit von kleinen Molekülen auf der Säule (Retentionszeit) ist daher sehr groß. Haben die Moleküle ein so kleines hydrodynamisches Volumen, daß sie vollständig in die Poren eindringen können, so steht ihnen das gesamte Volumen der mobilen Phase zu Verfügung (totale Permeation), und sie werden an der Grenze der totalen Permeation eluiert. Moleküle mit einem hydrodynamischen Volumen, das so groß ist, daß kein Eindringen der Moleküle in die Poren der stationären Phase möglich ist, werden an der Ausschlußgrenze eluiert. Diesen sehr großen Molekülen steht nur das Volumen zwischen den einzelnen Körnern der stationären Phase zur Verfügung, d. h. sie werden von der mobilen Phase auf dem schnellstmöglichen Weg durch die Säule transportiert. Daraus folgt, daß alle Moleküle zwischen der Ausschlußgrenze und der Grenze der totalen Permeation eluiert werden. Dazu wurde eine Säule mit Divinylbenzol quervernetztem Polystyrolgel als makroporöser stationärer Phase (5 µm Korngröße, Porengröße 500 Å) verwendet. Der Vorteil dieses Materials ist, daß keine unerwünschten Wechselwirkungen zwischen Probe und stationärer Phase eintreten. Nachteilig ist die Unverträglichkeit von dem Polystyrolgel mit Wasser, Alkoholen, Aceton, Dimethylsulfoxid etc.; diese lassen das Säulenbett irreversibel schrumpfen bzw. anschwellen. Trotzdem erwies sich die Trennung über Polystyrolgel in diesem Fall den anderen konventionellen Verfahren als überlegen.

Als mobile Phasen für die Trennung der Dyade **43** wurden wegen der besseren Peakform und Auflösung Dichlormethan oder Chloroform verwendet. Dabei ist der Ethanol-Gehalt des Chloroforms/Dichlormethans wichtig, das als Stabilisator in diesen Lösungsmitteln enthalten ist. Die Absolutierung des Lösungsmittels zog eine deutliche Verschlechterung der Trennung nach sich (längere Retentionszeiten und stark verbreiterte Peakformen).

Alle Addukte eluierten vor C₆₀, wobei die Addukte mit zunehmender Molekularmasse eine abnehmende Retentionszeit zeigten. Daraus läßt sich folgern, daß die hier verwendeten Chlorin-Addukte, wie bei der Größenausschlußchromatographie üblich, zwischen der Ausschlußgrenze und der Grenze der totalen Permeation eluieren. Die Addukte konnten gut voneinander und von C₆₀ separiert werden und zeigten ideale Peakformen. C₆₀ konnte über seine charakteristische Retentionszeit und Peakform (steile Peakflanke und ausgeprägtes Tailing) und sein Absorptionsspektrum identifiziert werden. Die Identifizierung der Mono-Addukte mußte mittels NMR-Spektroskopie und Massenanalyse vollzogen werden (siehe Kapitel 9).

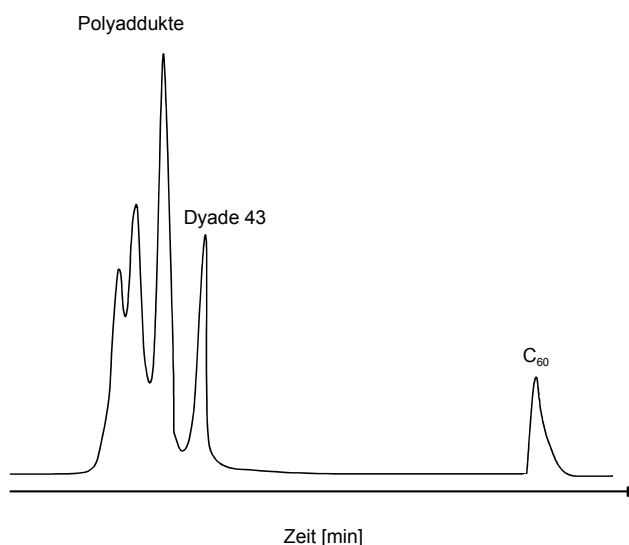


Abb. 3.11 Chromatographische Trennung von C₆₀, **43** und Polyaddukte. Säule: 600 x 7.8 mm; stationäre Phase: PSS-Gel 5 µm 500 Å, mobile Phase: 1 ml/min CH₂Cl₂; Detektionswellenlänge: 360 nm. Die jeweiligen Retentionszeiten sind im Kapitel 10 angegeben.

Das beschriebene Verfahren zur Trennung von Fulleren-Addukten über Polystyrolgel bietet erhebliche Vorteile gegenüber den anderen alternativen Trennverfahren:

- Es können Lösungsmittel als mobile Phase eingesetzt werden, die Fullerenaddukte gut lösen. Diese Lösungsmittel sind bei den meisten anderen chromatographischen Trennverfahren nicht einsetzbar, da sie eine zu große Elutionskraft haben. Es kann isokratisch mit diesen Lösungsmitteln chromatographiert werden, so daß theoretisch eine kontinuierliche destillative Rückgewinnung der mobilen Phase möglich wäre.
- Das als stationäre Phase eingesetzte Polystyrolgel ist inert, eine irreversible Adsorption ist nicht zu beobachten.
- Das Trennverfahren ist allgemein anwendbar; es müssen nicht spezifische Trennparameter erarbeitet werden.

Nachteilig waren lediglich die kleine Kapazität sowie die Tatsache, daß Regioisomere und Atropisomere nicht voneinander getrennt werden konnten.

3.7.1 Direktverknüpfte Chlorin-Fulleren (C_{60/70}) Dyaden (Fortsetzung)

Der zu **43** korrespondierende Zinkkomplex **45** wurde durch vorherige quantitative Metallierung des 3-Formyl-Derivats **29** und entsprechender Umsetzung mit fünf

Moläquivalenten N-Methylglycin und einem Moläquivalent C₆₀ in der Siedehitze 17 Stunden zu Dyade **45** umgesetzt und mit 35 % Ausbeute isoliert.

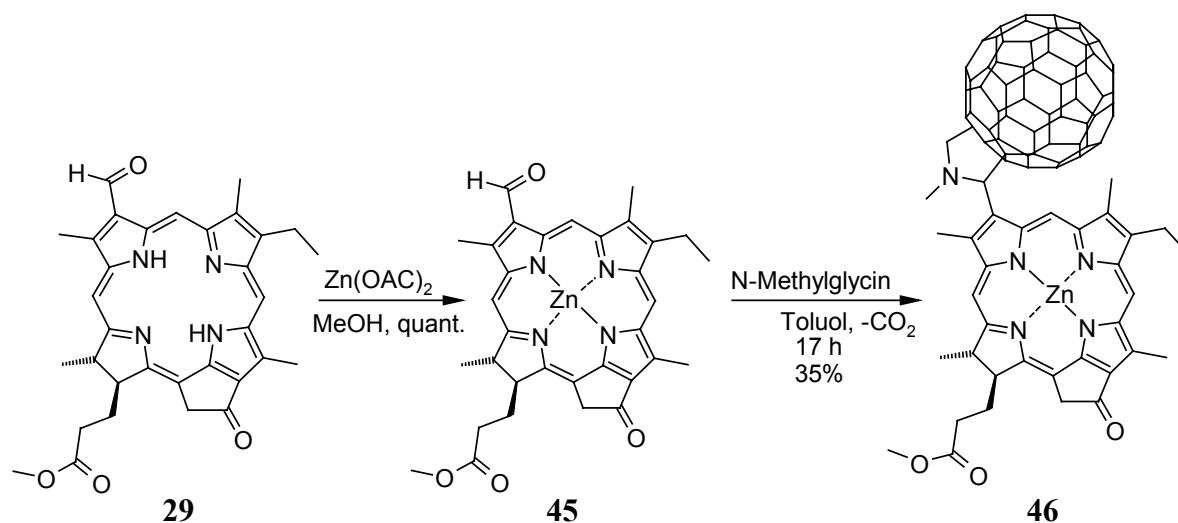


Abb. 3.12 Darstellung der ersten Zinkchlorin-C₆₀ Dyade (**46**) mittels 1,3 dipolarer Cycloaddition.

Hier wurde der Reaktionsweg so gewählt, daß der verwendete Aldehyd **29** schon vor der Cycloaddition mit C₆₀ metalliert wurde, um die Ausbeuteverluste bei der Aufreinigung so gering wie möglich zu gestalten, da metallierte Chlorin-Spezies erfahrungsgemäß aufgrund der durch die Insertion des Zinkatoms hervorgerufene Erniedrigung des Oxidationspotentials des Chlorin-Makrozyklus um ca. 200 mV immer (photo)oxidationslabiler sind. Hier gelten die gleichen Isolierungsprozeduren, die für alle in der Arbeit synthetisierten Fulleren-Chlorin-Verbindungen maßgeblich waren.

Um den Einfluß des Oxidationspotentials der Chloreinheit auf den lichtinduzierten Ladungstransfer studieren zu können gilt es, die elektronischen Verhältnisse des π -Systems des Tetrapyrrols bzw. die Einflüsse der nativ vorhandenen Seitengruppen zu modifizieren. Bei den Systemen, die vom 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* ausgehen, bieten sich Reaktionen am Carbozyklischen Ring an, insbesondere an der Ketogruppe in 13¹-Position.

Die einschrittige reduktive Eliminierung der Ketogruppe wie in [129] beschrieben, konnte nicht mit befriedigendem Ergebnis nachvollzogen werden. Die dort entstandenen Ausbeuten waren gering, und man erhielt eine Mischung aus vielen Komponenten, die schwer zu trennen sind. Ein Problem bei der Reduktion ausgehend vom Keton, ist die anfangs benötigte ausreichende, stationäre Konzentration an Borhydrid, die aber bei der heftigen Reaktion von Borhydrid und Trifluoressigsäure nicht gewährleistet sein kann. Abhilfe würde die Verwendung von Borhydridpräparaten schaffen, die durch langsames Abreagieren an der

Zylinderoberfläche eine ausreichende Hydridkonzentration gewährleisten würden. Natriumborhydridpreßlinge sind jedoch kommerziell nicht mehr erhältlich.

Aus diesem Grunde wurde eine zweistufige Synthese durchgeführt (Abb. 3.13). Die Reduktion der 13¹-Ketogruppe von **28** mit Natriumborhydrid in Ethanol zu **47** verlief problemlos und mit einer Ausbeute von 91 %. Das entstandene diastereomere Gemisch des vorliegenden benzyllischen 13¹-Alkohols **47** wurde in Trifluoressigsäure mit Natriumborhydrid bei erniedrigter Reaktionstemperatur umgesetzt. Das gewünschte Produkt **48** konnte mit 95 % in hervorragender Ausbeute isoliert werden. Die Veränderung der Reaktionszeit brachte keinen wesentlichen Ausbeuteverlust bzw. keine -steigerung; bei zwei Stunden Reaktionsdauer konnten 90 % **48** isoliert werden und die Ausdehnung auf 12 Stunden brachte die oben genannten 95 % Ausbeute. Wie in [130] beschrieben, entsteht bei der Reduktion ein unsubstituierter Cyclopentanring, der vier diastereotope und damit chemisch nichtäquivalente Protonen enthält, die im ¹H-NMR-Spektrum komplexe Signalgruppen liefern.

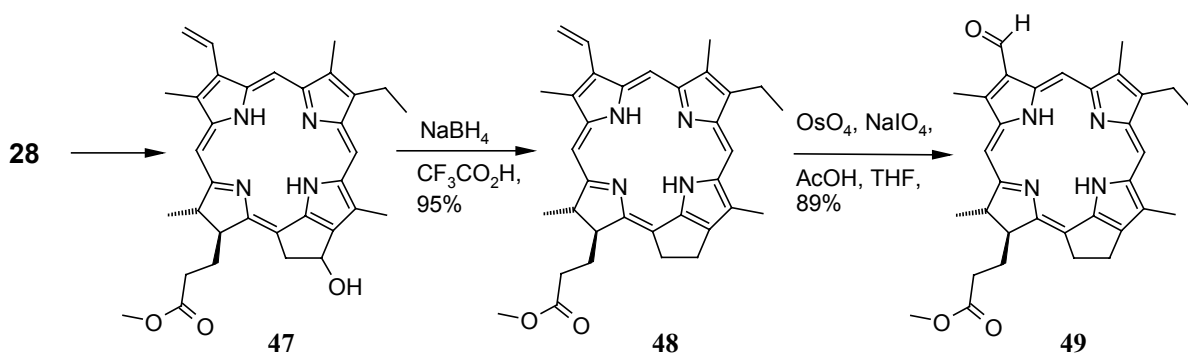


Abb. 3.13 Darstellung von 3-Devinyl-3¹-formyldemethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (**49**).

Die darauffolgende Funktionalisierung des Fullerenes erfolgte analog zu den oben beschriebenen Verfahren, was zur Isolation der in Abb. 3.14 dargestellten neuen Dyade **50** führte, die mit einer Ausbeute von 42 % erhalten wurde.

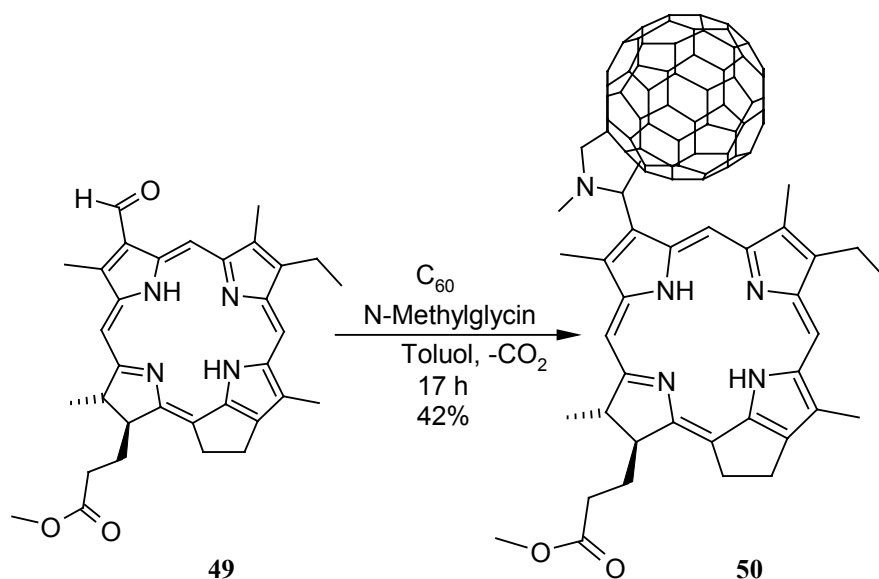


Abb. 3.14 Darstellung einer neuen $13^1,13^2$ -Demethoxycarbonylmethylphäophorbid α – C_{60} Dyade (**50**).

Aufgrund des erniedrigten Oxidationspotentials der Chlorineinheit handelte es sich hierbei um eine etwas labilere Verbindung als **43**, die daher strikt unter Lichtausschluß und Sauerstoffausschluß gehandhabt werden mußte. Gerade in Lösungsmitteln, wie z. B. THF, die leicht Sauerstoff lösen, war die Lebensdauer von Verbindung **50** im Gegensatz zur Dyade **43** nur auf wenige Stunden begrenzt.

Eine weitere interessante Modifikation am Cyclopentanon-Ring ist das Hinzufügen einer weiteren Ketofunktion in 13^2 -Position, was zu einem $13^1,13^2$ -Dioxophäophorbid α führen würde. Diese Verbindung ist nicht nur wegen ihrer physikochemischen Charakteristika interessant, sondern stellt auch einen attraktiven Baustein dar, um Elektronenakzeptoren oder einen zweiten Elektronendonator in einer einfachen Weise an den Chlorinring zu koppeln. Hierbei besteht die Möglichkeit, mit aromatischen Diamino-Derivaten, die für spätere Ankopplungen eines Elektronenakzeptors geeignet funktionalisiert sind, ein sehr starr verbrücktes Donor-Akzeptor Paar zu synthetisieren, das mit Triade **13** vergleichbar ist. Hier stellte ein Diketon den ersten Baustein zur Kondensation mit einem aromatischen Diamin-Derivat dar. Außerdem kann dadurch das sehr gespannte und reaktive Cyclopentadion stabilisiert werden.

Zu Beginn dieser Arbeit existierten keine guten synthetischen Zugänge ausgehend von **28** zum gewünschten $13^1,13^2$ -Dioxomethylphäophorbid α **52**. Bisher wurden nur Reaktionen mit Iod oder Benzochinon beginnend mit **3** beschrieben, die aber mit dem Nachteil behaftet sind, daß als erhebliche Nebenreaktion auch die Oxidation zum entsprechenden Porphyrin-Derivat

auftritt, so daß diese Reaktion schwer steuerbar ist. Von Pandey *et al.* ist ein einfacher Zugang zum $13^1,13^2$ -Dioxomethylphäophorbid **a** vor kurzer Zeit beschrieben worden [131]. Dabei handelt es sich um eine mit Lithiumhydroxid (LiOH) unterstützte Oxidation von **28** zu **52** in einer wäßrigen THF-Lösung. Schlüsselschritt ist die Bildung des durch Lithium stabilisierten Enolates **51**. Zu dieser Reaktion wurden keine genauen experimentellen Daten veröffentlicht, so daß folgende Reaktionsparameter gewählt wurden: Zur Durchführung der Reaktion wurde **28** in einer Lösung von THF/Wasser 1 % und LiOH drei Tage unter Lichtausschluß gerührt, das gewünschte Produkt **52** konnte in 49 % Ausbeute isoliert werden.

Problematisch war die basische Esterspaltung sämtlicher Reaktionsprodukte zu den freien Säuren, die die Reaktionskontrolle sowohl mit DC als auch mittels analytischer HPLC fast unmöglich machten (die freien Säuren neigen sehr zum „Schmieren“, so daß keine genaue Produktzuordnung erfolgen konnte). Folglich konnte das Ende der Reaktion nicht genau bestimmt werden, so daß eine Vielzahl von Folgereaktionen mit Sauerstoff stattfanden (Abb. 3.15). Der nächste problematische Schritt war die Veresterung mit einer etherischen Diazomethan-Lösung, die zwar quantitativ abläuft, aber bei nicht genauer mengenmäßiger Zugabe (Überschuß) von Diazomethan konnte es zu einer Erweiterung des Cyclopentadion-Rings kommen. Die folgende Abbildung 3.15 zeigt den Reaktionsweg zum Produkt **52** mit einigen möglichen Reaktionsnebenprodukten **53**, **54**, **55** und **56**, die von Pandey *et al.* isoliert und charakterisiert wurden [131].

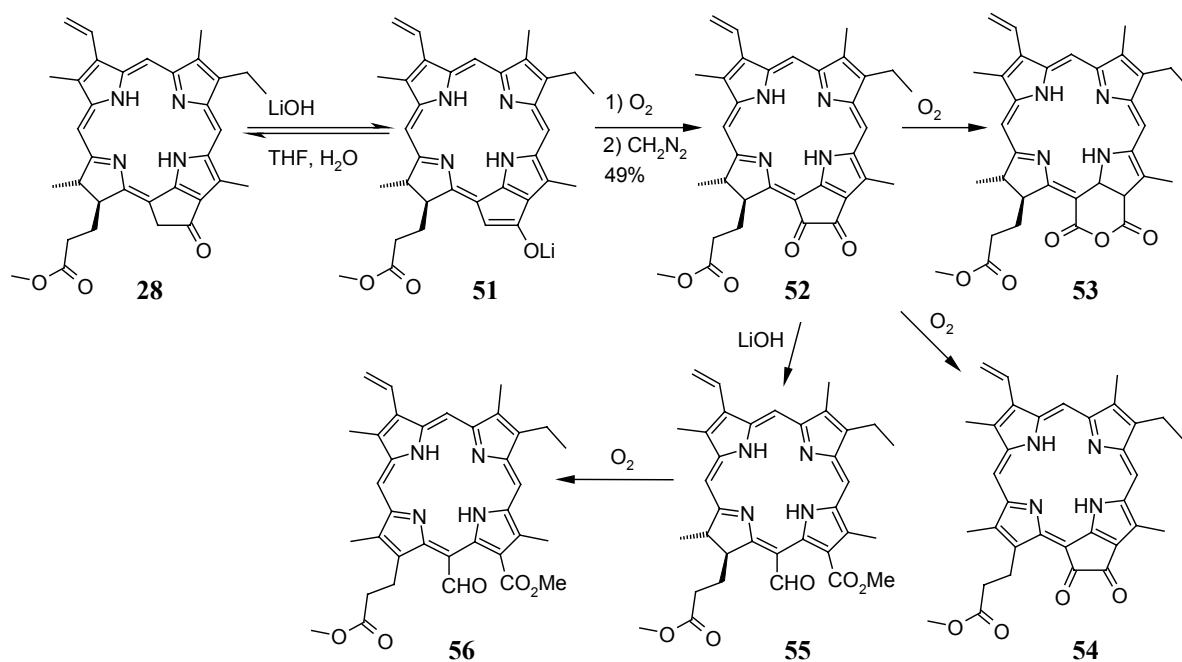


Abb. 3.15 Darstellung von $13^1,13^2$ -Dioxomethylphäophorbid **a** **52** mit LiOH in THF und den möglichen Nebenprodukten.

Eine weitere mögliche Darstellung von Diketonen mittels Selendioxid (SeO_2) in wässrigem Dioxan ist hinlänglich bekannt. Erstaunlicherweise wurde die Reaktion mit SeO_2 und **28** noch nie durchgeführt. Die Reaktion von **28** mit einem großen Überschuß von frisch sublimiertem SeO_2 in einem Dioxan/Wasser (10 %) Gemisch und drei Tage Reaktionsdauer lieferte das gewünschte 13¹,13²-Dioxomethylphäophorbid *a* **52** mit 79 % Ausbeute (Abb. 3.16).

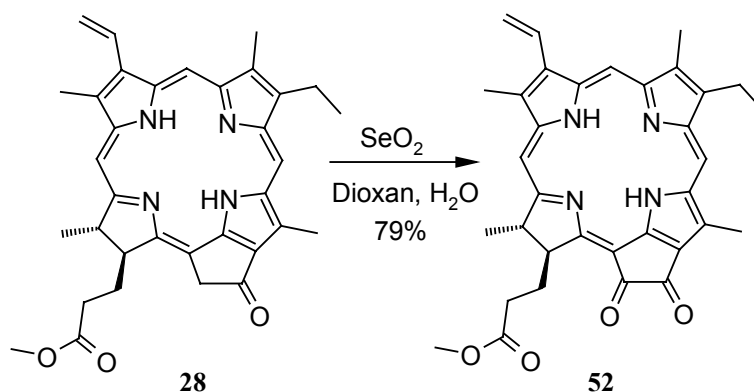


Abb. 3.16 Neuer Syntheseweg von 13¹,13²-Dioxomethylphäophorbid *a* (**52**) mit SeO_2 in Dioxan/Wasser (90/10, v:v).

Nachteilig ist die große Giftigkeit des SeO_2 , jedoch sprechen die Einfachheit (die Veresterung mit Diazomethan entfällt) der Reaktion, die kaum auftretenden Nebenprodukte und die hohe Ausbeute für sich. Diese Reaktion war somit der schwer kontrollierbaren Reaktion, wie sie in Abb. 3.15 zu sehen ist, eindeutig vorzuziehen.

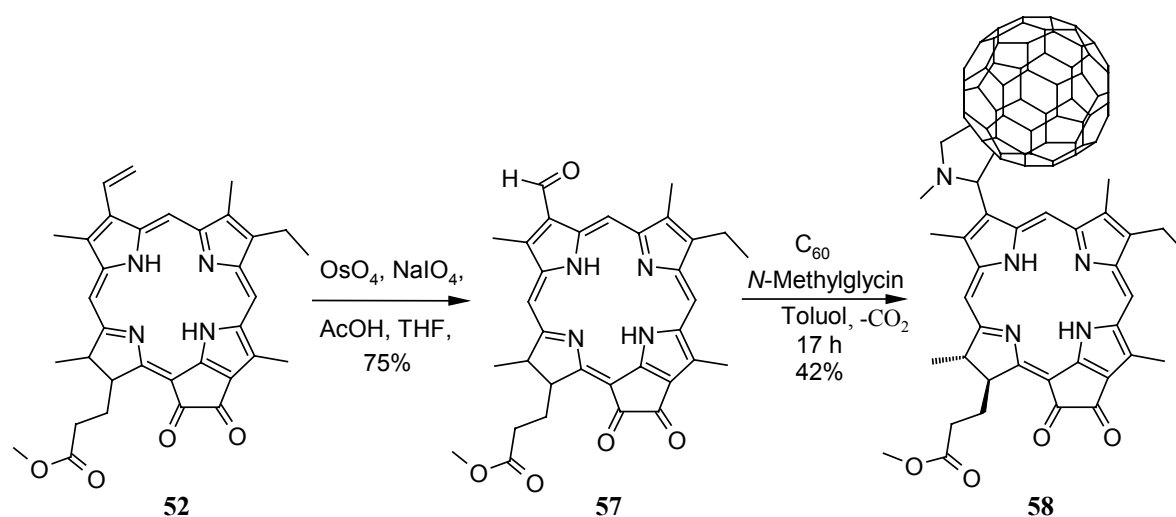


Abb. 3.17 Darstellung von Fulleren-Dyade **58** mit 13¹,13²-Dioxomethylphäophorbid *a* als Donoreinheit.

Die Vinylgruppe der Verbindung **52** wurde mittels Osmiumtetroxid und Natriumperiodat zum entsprechenden Aldehydderivat **57** mit 75 % Ausbeute umgesetzt, welches mit fünf

Moläquivalenten N-Methylglycin und einem Moläquivalent C₆₀ in der Siedehitze 17 Stunden zu Dyade **58** umgesetzt und mit 25 % Ausbeute isoliert wurde (Abb. 3.17).

Bei den ¹³C,¹³C-Dioxomethylphäophorbid *α*-Derivaten handelte es um nicht gut zu handhabende Substanzen, da sie strikt unter Licht- und Sauerstoffausschluß gelagert bzw. verwendet werden mußten. Auch die Lösungsmittel für die Chromatographie mußten vorher gründlich entgast werden. Wie in Abbildung 3.15 zu sehen ist, kann es leicht zu Folgereaktionen mit Sauerstoff kommen, mit dem Ergebnis stabiler, unerwünschter Nebenprodukte. So kann es bei Lagerung von **52** bei niedriger Temperatur und Dunkelheit zur vollständigen Umsetzung zu **53** innerhalb von zwei Monaten kommen. Auch kam es zu erheblichen Zersetzungen bzw. Folgereaktionen beim Vermessen der Substanzen mittels NMR-Spektroskopie. Insbesondere bei Dyade **58**, bei der das Vermessen des ¹³C-Spektrums ca. einen Tag in Anspruch nahm, sind starke Folgereaktionen zu beobachten gewesen. Der Grund mag in der hohen Sauerstoffkonzentration des Lösungsmittels, in dessen starker Azidität oder der hohen Temperatur liegen. Dies schränkt die Brauchbarkeit der Verbindung für spätere Applikationen erheblich ein. Methoden, die Verbindung z. B. mit ortho-Aryldiaminderivaten zu stabilisieren, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Zentrale Probleme bei der Charakterisierung von Fulleren-Addukten mittels ¹H/¹³C-NMR-Spektroskopie sind die erforderliche hohe Reinheit und die relativ schlechte Löslichkeit der Fullerenverbindungen. Wegen der im Vergleich zu möglichen Verunreinigungen geringen Löslichkeit der Fullerenverbindungen und des ungewöhnlichen niedrigen H/C-Verhältnisses in den Fulleren-Addukten müssen diese eine sehr hohe Reinheit besitzen, um ein gutes ¹H-NMR-Spektrum zu ergeben. Bedingt durch die im allgemeinen geringe Löslichkeit der Addukte, die Verteilung der Gesamtintensität auf sehr viele Resonanzen sowie dadurch, daß die meisten C-Atome quartär sind und deshalb lange Relaxationszeiten aufweisen und nur geringe Intensität zeigen, gilt auch für die ¹³C-NMR-Spektroskopie an Fulleren-Addukten, daß für die Aufnahme eines Spektrums mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis ungewöhnlich lange Meßzeiten notwendig sind. Für die Aufnahme eines guten ¹H-NMR-Spektrums benötigt man ca. einen halben Tag und für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums benötigt man mindestens 12 Stunden, gegebenenfalls sogar mehrere Tage.

3.7.3 Starr verbrückte Chlorin-Fulleren C₆₀ Dyaden

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, stellt die Funktionalisierung in 3-Position ausgehend von **28** kein großes Problem dar, und es sind über die Jahre zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten entwickelt worden, um die verschiedensten Methylphäophorbid α -Derivate zu synthetisieren [116]. Schlüsselverbindung war immer das Formylderivat **29**, das u. a. relativ einfach mit reaktiven Wittig-Reagenzien zu den entsprechenden alkenverbrückten Derivaten reagiert. Problematisch hierbei ist, daß man reaktive Phosphoran-Derivate wählen muß, um eine entsprechende Reaktion mit der reaktionsträgen Formylgruppe in **29** zu erreichen. Auf der anderen Seite ist die 13¹-Ketofunktion vorhanden, die mit dem Ylid reagieren kann. Nachteilig stellt sich die vorherige notwendige Synthese des Organophosphoniumhalogenids dar, das dann mit der vorher oxidativ gespaltenen Vinylgruppe wieder zum entsprechend substituierten Alken umgesetzt werden muß, welches dann noch als *cis/trans* Isomerengemisch anfällt. Diese Nachteile begründeten, warum Kopplungsreaktionen direkt an der Vinylgruppe etabliert wurden, um so in wenigen Schritten zu verbrückten Chlorin-Akzeptor Einheiten zu kommen. Trotz der augenscheinlichen Vorteile der direkten Reaktion mit der Vinylgruppe in **28**, ist es sehr verwunderlich, daß die Heck-Reaktion als Kopplungsreaktion in dieser Weise bis jetzt nicht verwendet wurde. Die Vorteile dieses Reaktionstyps sind: Arylhalogenide sind in großer Anzahl kommerziell erhältlich, man braucht nicht auf weitere Funktionalitäten in den Edukten zu achten, bei geeigneter Katalysatormischung kann man das *trans*-Produkt bevorzugt erhalten, die Katalysatorkosten sind gering [132]. Heck-Reaktionen sind zwar in der Porphyrinchemie bekannt und etabliert [133], werden aber unter anderen Bedingungen durchgeführt, d. h. hierbei wird das Porphyrin-Derivat halogeniert und mit einer entsprechenden Allyl- oder Vinylkomponente unter Heck-Bedingungen umgesetzt. Diese Art der Reaktionsführung ist bei natürlichen Tetrapyrrolen nicht anwendbar, da die selektive Halogenierung aufgrund der chemisch äquivalenten möglichen Positionen ein großes Problem darstellt. Eine interessante Funktionalisierung stellten Morris *et al.* vor [134]. Ausgehend von einem Arylquecksilberchlorid konnte unter Heck-Bedingungen die Vinylgruppe von **28** in mäßigen Ausbeuten (30 %) und im großen Überschuß an Palladiumkatalysator funktionalisiert werden.

Ziel war es nun, die Vinylgruppe Palladium-katalysiert mit einem geeignet substituierten Arylhalogenid zu funktionalisieren. Anhand der vielen veröffentlichten Methoden und Artikel bezüglich der Heck-Reaktion kann man abschätzen, wie leistungsfähig diese Kopplungsmethode ist [132]. Sie bietet ungezählte Möglichkeiten, elegant und hochkonvergent

komplexe Moleküle mit hoher Effizienz und Stereoselektivität aufzubauen. Dabei bereiten Sauerstoff- und Stickstofffunktionalitäten keine Probleme. Am geeignetsten schien die Bedingung nach Jeffery zu sein [135]. Hierbei wurde die Kopplung unter Zusatz eines Phasentransferkatalysators wie Tetrabutylammoniumbromid in DMF mit 10 mol% Palladiumacetat als Katalysator durchgeführt. Dazu wurde erst der entsprechende Zinkkomplex **59** von **28** hergestellt und mit 4-Bromtoluol 48 Stunden bei 90°C zur Reaktion gebracht. Das gewünschte *trans*-Produkt **60** konnte mit 40% und das korrespondierende *cis*-Produkt **61** mit 20 % Ausbeute isoliert werden.

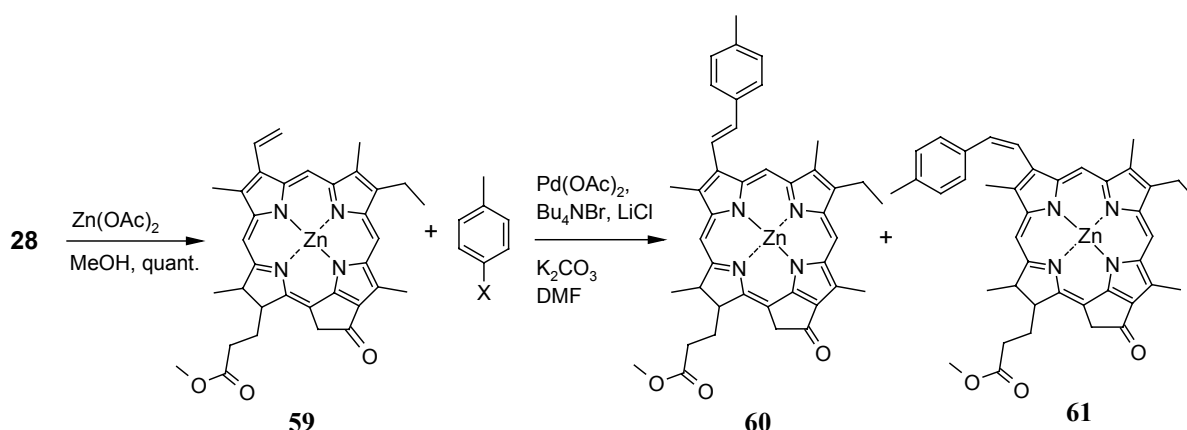


Abb. 3.18 Heck-Kopplung von natürlichen Tetrapyrrolen wie **28** mit Arylhalogeniden mit X = Br, I unter Phasentransferbedingungen. Ausbeuten sind im Text angegeben.

Die Ausbeute des gewünschten Produktes **60** war, auch unter nicht optimierten Bedingungen, mit 40 % eher mäßig. Da die oxidative Addition (siehe Abb. 3.25) der Halogenkomponente an Palladium(0) in den meisten Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, entscheidet die Art der Abgangsgruppe X über die Geschwindigkeit dieser Addition ($\text{ArI} > \text{ArBr} \gg \text{ArCl}$). Deshalb wurde versucht, Iodtoluol unter gleichen Bedingungen zu koppeln, mit dem Ergebnis, daß die Ausbeuten (**60** 38 % und **61** 13 %) in der gleichen Größenordnung wie bei der Reaktion mit Bromtoluol erhalten wurden. In der Literatur wird von ähnlichen Problemen berichtet, wenn die zu koppelnde Arylhalogenkomponente elektronenschiebende Substituenten trägt [132]. Unterzieht man den Zinkchlorin-Komplex **59** einer Reaktion unter Phasentransferbedingungen mit 4-Brombenzaldehyd kann man das gewünschte *trans*-Produkt **63** und das *cis*-Nebenprodukt **64** isolieren. Die Ausbeuten betrugen für **63** 68 % und **64** 22 %.

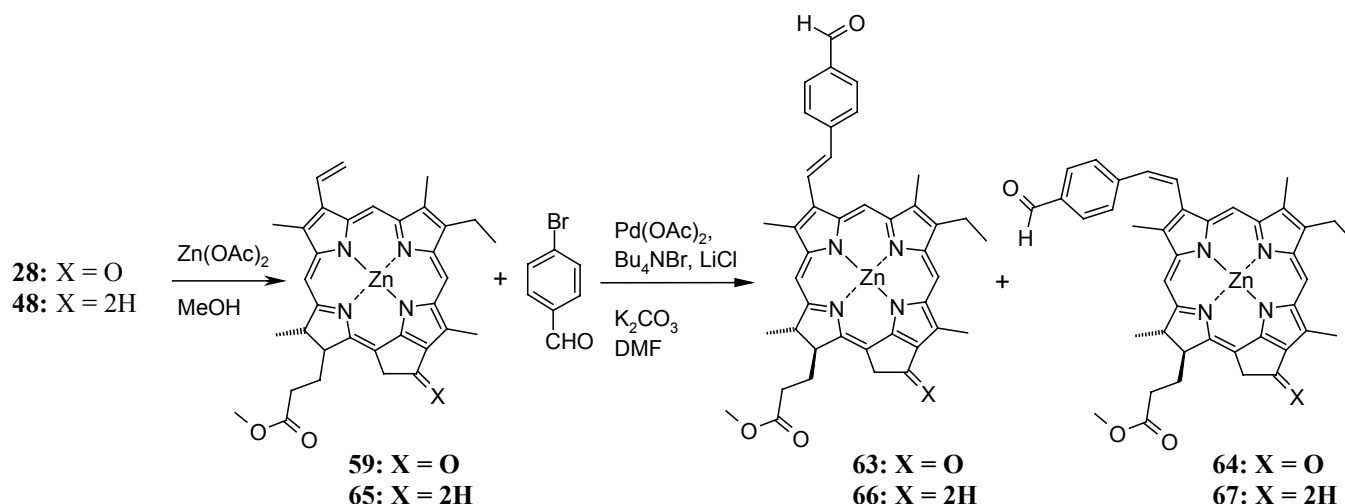


Abb. 3.19 Heck-Kopplung von natürlichen Tetrapyrrolen mit 4-Brombenzaldehyd unter Phasentransferbedingungen. Die Ausbeuten sind im Text angegeben.

Die Produkte **63**, **64**, **66** und **67** lassen sich ohne Probleme isolieren und charakterisieren, da die *trans*-Produkte in Konjugation mit dem π -System des Tetrapyrrols und neu angekoppelten Aromaten stehen und so eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um durchschnittlich 4 nm (in Methanol) zur Folge haben. Auch die Identifizierung beider Isomere mittels ^1H -NMR-Spektroskopie liefert klare Indizien für das *trans*-Produkt: die Höhe der Kopplungskonstanten der Alkenylprotonen läßt eindeutig auf *trans*-ständige Protonen schließen (*trans* ~16 Hz und *cis* ~8 Hz). Die Isomerisierung des *cis*-Produktes **64** mit Iod konnte zwar erreicht werden, aber aufgrund der starken oxidativen Wirkung des Iods kam es zur Entfernung der in 17,18-Position gelegenen Protonen zum korrespondierenden Porphyrinderivat. Analog wurde auch das ^{13}C -Deoxo-Derivat **48** dieser Reaktion unterworfen. Um mögliche irreversible Komplexbildung des Palladiums zu vermeiden, wurde es zunächst in den Zinkkomplex **65** überführt und dann anschließend unter gleichen Bedingungen mit 4-Brombenzaldehyd zur Reaktion gebracht. Auch hier konnten zwei Produkte isoliert werden: Das *trans*-Produkt **66** mit 65 % Ausbeute und das entsprechende *cis*-Produkt **67** mit 11 % Ausbeute. In diesem Fall wurde das *trans*-Produkt begünstigt, was sich in einem besseren *trans/cis* Verhältnis ausdrückt. Wie schon angedeutet, gibt es zahlreiche Variationen der Komponenten im Katalysator-Cocktail, die den Verlauf der Heck-Reaktion beeinflussen [132]. Aus diesem Grund wurden alternative Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei wurde die ursprünglich von Heck erarbeitete Katalysatormischung verwendet, mit der Variation, daß als Base 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protonenschwamm“) eingesetzt wurde [132].

Der „Protonenschwamm“ ist eine starke organische Base mit sehr geringem nukleophilen Charakter, und er bewirkt eine deutliche Ausbeutesteigerung. Die folgende Reaktion wurde unter vorheriger Ausbildung der katalytischen Spezies durchgeführt, indem Palladiumacetat mit Triphenylphosphin und einem Überschuß an Protonenschwamm in Toluol bei 40 °C zur Reaktion gebracht wurde. Deutlich war der Farbumschlag von gelb nach rot zu sehen, welches das Vorliegen der katalytisch aktiven Spezies signalisierte. Die Zugabe von **65** und 4-Brombenzaldehyd bei einer Reaktionsdauer von zwei Tagen bei 80 °C lieferte wieder beide Produkte **66** und **67** in 55 % bzw. 5 % Ausbeute. Das Verhältnis *trans*- zu *cis*-Produkt ist wiederum gut, aber es kam zu einer Verringerung der Ausbeute. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur brachte ebenfalls keine Ausbeuteerhöhung mit sich, sondern es kam zur Bildung eines dritten nicht identifizierten Produktes.

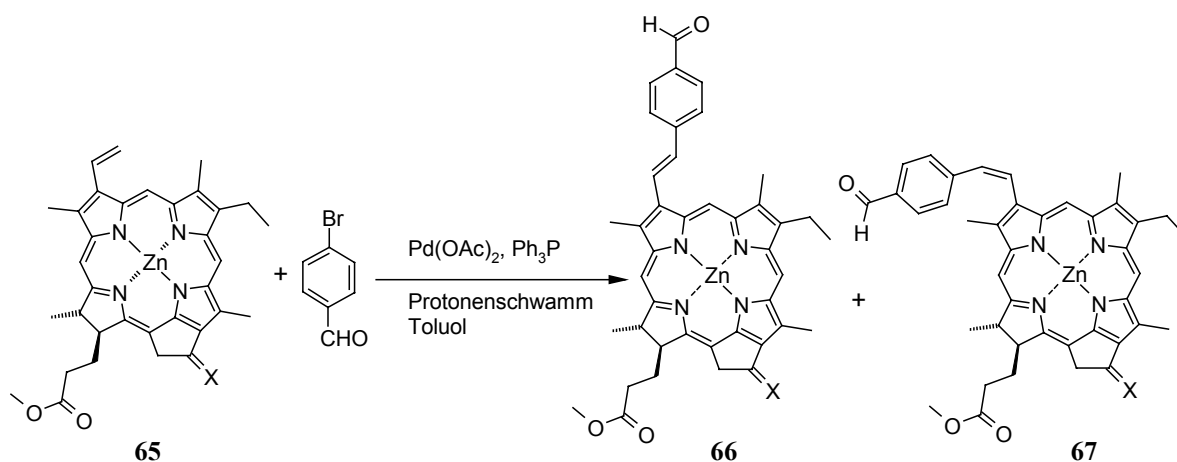


Abb. 3.20 Heck-Kopplung mit 4-Brombenzaldehyd unter „klassischen“ Heck-Bedingungen mit Protonenschwamm als Base.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die anfänglich gewählten Reaktionsbedingungen einen guten Weg darstellen, die Vinylgruppe in **28** auf einfache Weise zu funktionalisieren. Von Vorteil ist auch die Verwendung des Zinkkomplexes, der ohne große Schwierigkeiten zu demetallieren ist. Andere Kopplungsmethoden, z. B. McMurry, erfordern das Vorhandensein von Kupfer- bzw. Nickelkomplexen, die im Falle von **28** nur schwer zu demetallieren sind [121;136]. Versuche diese Komplexe zu demetallieren führen zu Zersetzungsprodukten.

Die nun zur Verfügung stehenden Aldehyd-Derivate (*trans*-Isomer) konnten mittels N-Methylglycin und C₆₀ umgesetzt werden.

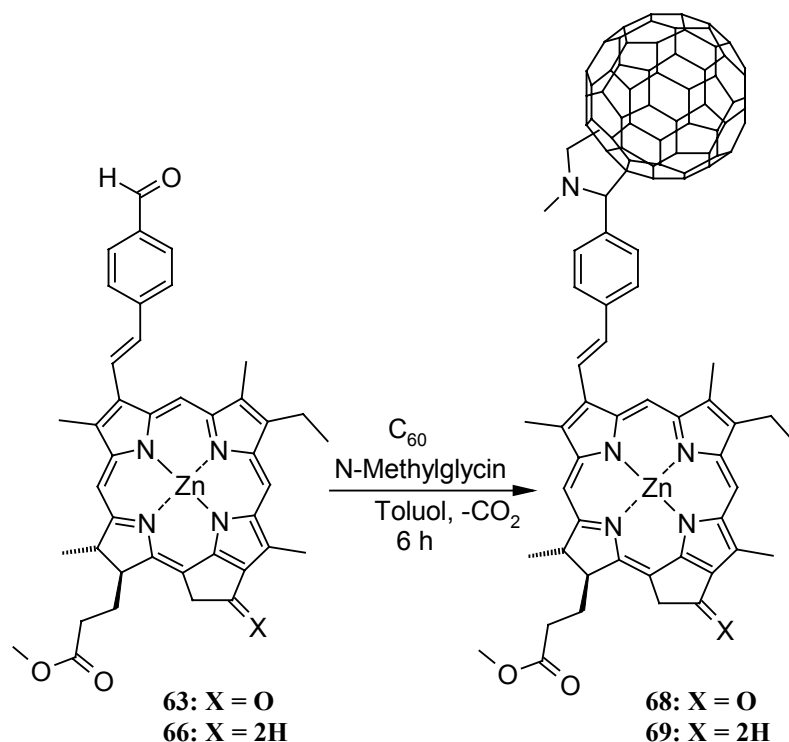


Abb. 3.21 Darstellung neuer styrylverbrückter Chlorin- C_{60} Dyaden **68**, **69** mit C_{60} mittels 1,3 dipolarer Cycloaddition. Die Ausbeuten sind im Text angegeben.

Die neu synthetisierten Chlorin-Fulleren-Dyaden fallen als Diastereomerengemisch an und konnten mit einer Ausbeute für Dyade **68** von 40 %, und Dyade **69** von 42 % isoliert werden. Der Vorteil bei diesen Verbindungen ist, daß die freie Drehbarkeit des C_{60} gewährleistet ist, und so das Auftreten von Atropisomeren unterbleibt. Weiterhin kann man beide Diastereomeren ohne Probleme schon mit der Polystyrolgelsäule auftrennen. Außerdem sind bei den Zinkkomplexen die Retentionszeiten bei Umkehrphasenmaterial als stationärer Phase relativ niedrig und erlauben einen hohen Probendurchsatz pro Zeiteinheit. Die demetallierten Dyaden **70** und **71** wurden durch quantitative Demetallierung der Zinkkomplexe **68** und **69** mit Tri-fluoressigsäure erhalten.

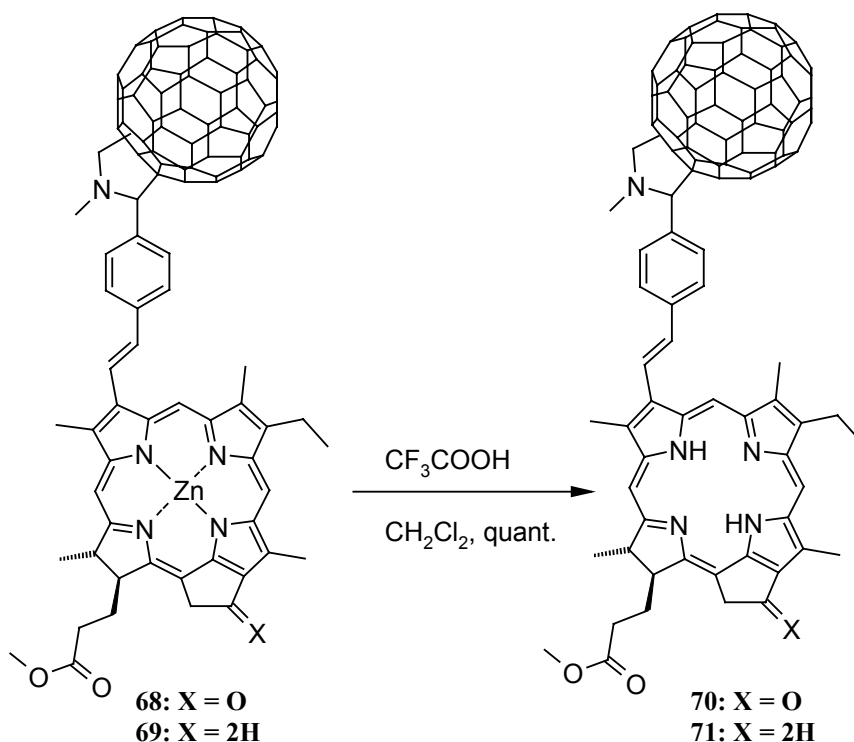


Abb. 3.22 Demetallierung der Zinkchlorin- C_{60} Dyaden **68** und **69** zu den korrespondierenden freien Basen **70** und **71**.

Die Effizienz und Einfachheit der Heck-Reaktion motivierte dazu, die Synthese solcher styrylverknüpfter Donor-Akzeptoreinheiten erheblich zu vereinfachen und ein sogenanntes Baukastenprinzip zu etablieren. Bausteine sollten der Zinkkomplex **60** und ein vorher mit Arylhalogenid funktionalisiertes Fulleren sein. Dazu wurde 4-Brombenzaldehyd mit N-Methylglycin und C_{60} in siedendem Toluol zu **72** umgesetzt und mit einer Ausbeute von 33 % isoliert. Vorteil dieser Verbindung war, daß man sie mit einer einfachen Schwerkraftsäule an Kieselgel chromatographieren konnte und sie nicht über Polystyrolgel auftrennen mußte.

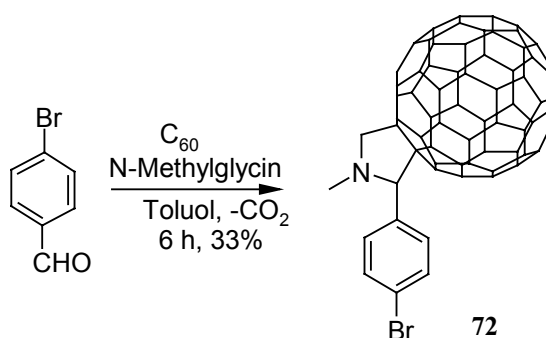


Abb. 3.23 Darstellung des Synthesebausteins **72** für die Heck-Reaktion.

Dieser Synthesebaustein **72** wurde zusammen mit **60** unter Zusatz des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid in DMF mit 10 mol% Palladiumacetat als Katalysator umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug wiederum 48 Stunden bei 90 °C. Als Hauptkomponente konnte das Edukt **60** zurückgewonnen werden. Die Fulleren-Dyade **68** konnte nur mit 10 % Ausbeute isoliert werden.

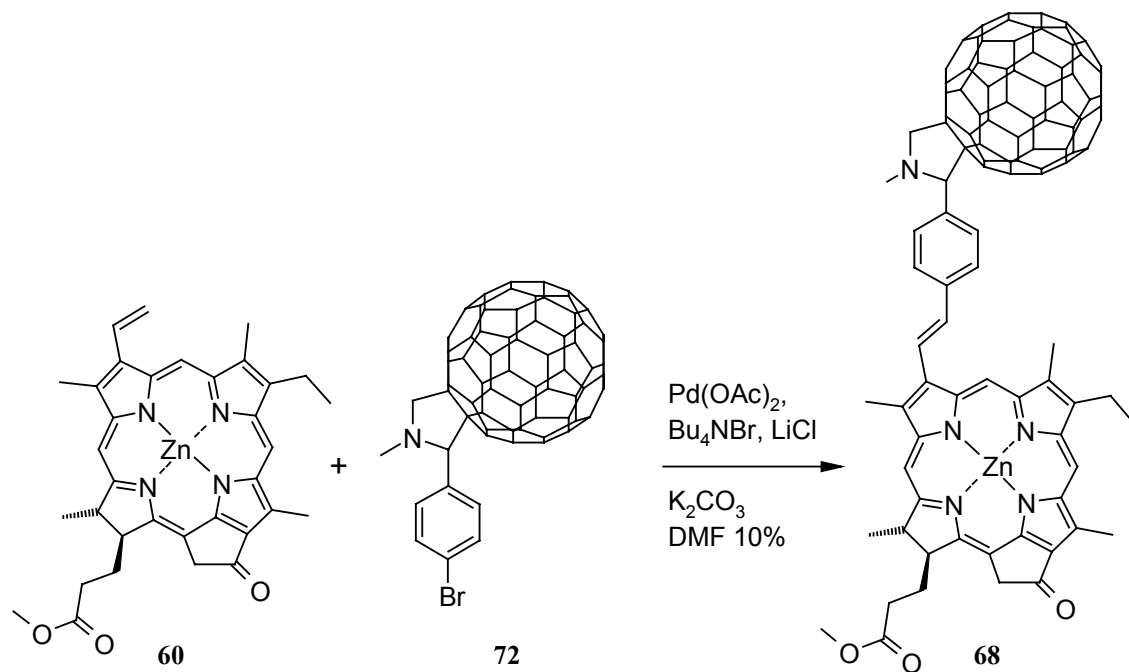


Abb. 3.24 Darstellung der Fulleren-Dyade **68** nach dem Baukastenprinzip.

Auch in diesem Fall ist das Fehlen eines vorhandenen elektronenziehenden Substituenten am Arylhalogenid in *para*-Position eine Ursache für das Auftreten geringer Ausbeuten des gewünschten Kopplungsproduktes. Eine zusätzliche Ursache mag auch die Größe des C₆₀ und des Chlorins sein, die beide nacheinander an das Palladium koordinieren müssen. Die Koordinationssphäre ist schon bei der oxidativen Addition von **72** an die katalytische Spezies überfrachtet, so daß die *syn*-Insertion der Vinylkomponente (Abb. 3.25) erheblich erschwert ist. So besteht die Möglichkeit, das Baukasten-Konzept auf kleinere, räumlich weniger anspruchsvolle Elektronenakzeptoren anzuwenden.

3.7.3.1 Exkurs: Heck-Reaktion

Diese Reaktion dient zur Herstellung alkenyl- und arylsubstituierter Alkene. Zum Mechanismus besteht folgende Vorstellung: Als katalytisch aktive Spezies liegt eine koordinativ ungesättigte 14-Elektronen-Palladium(0)-Spezies vor, die von Liganden mit schwachen Donoreigenschaften koordiniert wird (Abb. 3.25). Im ersten Schritt A kommt es zur oxidativen Addition eines Alkenyl- oder Arylhalogenids unter Bildung eines σ -Alkenyl- bzw. σ -Arylpalladium(II)-Komplexes und so zur Ausbildung des thermodynamisch stabilen *trans*- σ -Organopalladium(II)-Komplexes. Nach einer Olefininsertion (Schritt B) in die Pd-C Bindung erfolgt die β -Hydrideliminierung (Schritt C) unter Freisetzung des substituierten Olefins. In der Reaktion (Schritt D) mit der anwesenden Base wird der Katalysator PdL_2 unter Abspaltung von HX regeneriert.

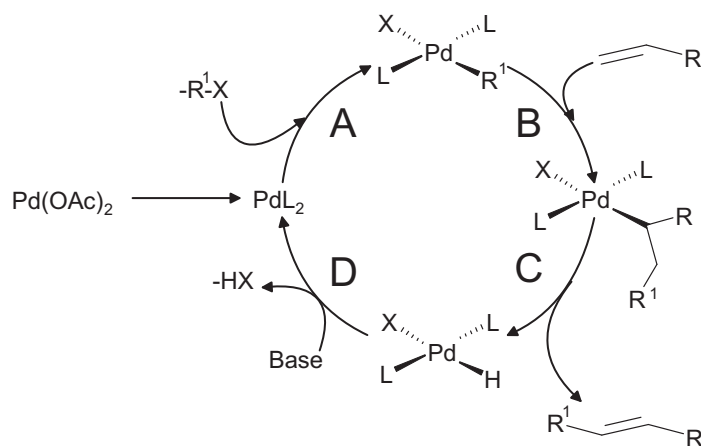


Abb. 3.25 Mechanismus der Heck-Reaktion: R^1 = Alkenyl, Aryl; R = Aryl, Alkyl, Alkenyl, CO_2R u. a.; X = I, Br, (Cl), OSO_2CF_3 , L = PPH_3 .

3.7.4 Aliphatisch verbrückte Chlorin-Fulleren C_{60} Dyaden

Wie in Abb. 3.1 gezeigt, steht auch die 17³-Position im Chlorin **28** zur Verfügung, um sie so zu modifizieren, daß sie zur Kopplung an Elektronenakzeptoren vorbereitet ist. Hier sollten nun die guten Erfahrungen mit der Ankopplung von Chlorinen an C_{60} mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition eingebracht werden und zur Synthese einer Chlorin- C_{60} ET-Einheit führen. Unter Ausnutzung des schon vorhandenen natürlichen aliphatischen Spacers wäre dieses RZ-Äquivalent sicherlich ein interessantes Studienobjekt hinsichtlich des ET-Verhaltens im Vergleich zu den starr verbrückten ET-Molekülen **68** bzw. **69**. Die Intention, solch eine ET-

Verbindung zu synthetisieren liegt auch darin, daß die für die Aggregation verantwortlichen Positionen bzw. deren Vorstufen frei sind. Dies ist ein besonders wichtiger Aspekt, der beim Aufbau einer Antennen/RZ-Einheit, basierend auf Selbstorganisation, beachtet werden muß. Zur Realisierung der geplanten Verbindung **76** galt es, den Methylester in 17³-Position in eine Aldehyd-Funktion umzuwandeln, welches in drei Syntheseschritten erreicht werden konnte.

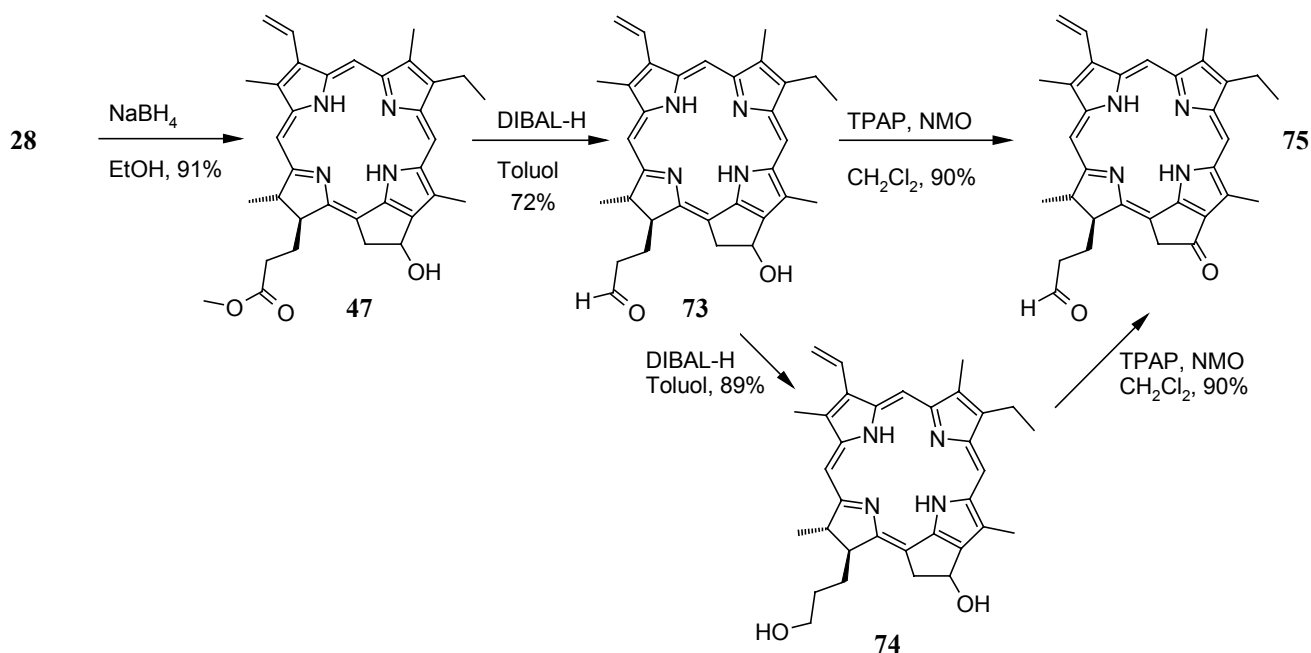


Abb. 3.26 Darstellung vom 17³-Formylchlorin **75**.

Beginnend mit Verbindung **47**, die durch Reduktion mit Natriumborhydrid von **28** in Ethanol erhalten wurde, wurde mit genau der äquimolaren Menge Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in absolutem Toluol bei -78°C (Aceton/Trockeneis) zum 17³-Formylchlorin **73** selektiv reduziert und das Epimerengemisch **73** mit 72 % Ausbeute isoliert. Schwierig bei diesem Schritt war die genaue Dosierung des Reduktionsmittels, um auf der Stufe des Aldehyds **73** stehenzubleiben. Zuviel DIBAL-H oder zu hohe Temperaturen führte sofort zur weiteren Reduktion des Aldehyds zum entsprechenden 17³-Hydroxy-Chlorin **74**. Stellt man bei der Reaktionskontrolle eine Überreduktion im großen Maßstab fest, läßt man das Produkt **74** hauptsächlich entstehen, das mit einer Ausbeute von 89 % Prozent isoliert werden konnte. Beide Chlorin-Derivate **73** und **74** konnten der Folgereaktion unterworfen werden. Die Oxidation der 13¹-Hydroxygruppe in **73** und der beiden OH-Funktionen in **74** zur Keto- bzw. Aldehydfunktion wurde mit Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat und N-Methylmorpholin-N-oxid in absolutem Dichlormethan unter Zugabe von 4 Å Molekularsieb als Trockenmittel

durchgeführt. Diese Reaktion verlief sehr gut, und das gewünschte Produkt **75** konnte mit 90 % Ausbeute isoliert werden.

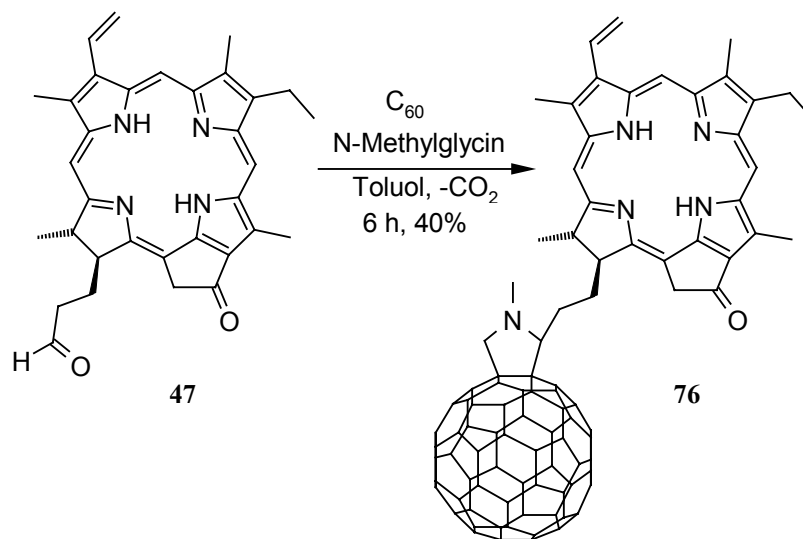


Abb. 3.27 Darstellung einer neuen aliphatisch verbrückten Chlorin- C_{60} -Dyade **76**.

Im nächsten Schritt erfolgte eine Umsetzung mit fünf Moläquivalenten N-Methylglycine und einem Moläquivalent C_{60} in der Siedehitze von Toluol bei einer Reaktionsdauer von sechs Stunden. Das dabei entstandene Diastereomergemisch von **76** konnte mit einer Ausbeute von 40 % isoliert werden. Die Trennung der Diastereomeren gelang nicht mit der Polystyrolgel-Säule, sondern erfolgte mit einer anschließenden Trennung mit einer Umkehrphasen-Säule. Dieser hier aufgezeigte Syntheseweg der Dyade **76** zeichnet sich durch Einfachheit der Synthese und den Vorteil aus, daß im Molekül alle Funktionen bzw. deren Vorstufen vorhanden sind, die für die Aggregation wichtig sind.

Die verbindende Brücke zwischen Donor und Akzeptor besteht aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und besitzt eine gewisse Flexibilität. Um diese Flexibilität einzuschränken wurden Überlegungen angestellt, die Propionseitenkette um ein Kohlenstoffatom zu verkürzen. Gängige Abbau-Reaktionen von Carbonsäuren wie die Curtius-, Hofmann- oder Schmidt-Reaktion liefern immer ein primäres Amin, welches für die Ankopplung des Fulleren unbrauchbar ist. In diesem Fall wurde versucht, die *Barbier-Wieland*-Methode anzuwenden [137]. Der *Barbier-Wieland*-Abbau umfaßt drei Reaktionsstufen. Erstens wurde ein Methylester in einer Grignard-Reaktion mit vier Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid zum entsprechenden tertiären Alkohol umgesetzt und zweitens unter säurekatalysierter Dehydratisierung zum 1,1-Diphenyl Olefin umgewandelt. In der dritten, für den Abbau entscheidenden Stufe, mußte die olefinische Doppelbindung der oxidativen Spaltung mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat unter Verlust eines Kohlenstoffatoms zum

entsprechenden Aldehyd-Derivat zugeführt werden. Die Verbindung **28** ist keine für Grignard-Reaktionen geeignete Substanz, da die 13¹-Ketogruppe zu unerwünschten Nebenreaktion führen würde. Ein Ausweg wäre die Einführung einer Schutzgruppe. Bevor jedoch solch eine Schutzgruppe in 13¹-Position eingeführt wird, was schon als eine schwierig zu realisierende Aufgabe berichtet wurde, ist der Ptoporphyrin IX Dimethylester (**77**) als Testsubstanz für die *Barbier-Wieland*-Reaktion eingesetzt worden. Die Substanz war für diesen Fall ausgezeichnet geeignet, da sie einfach erhältlich war und keine weiteren Funktionalitäten trägt, die Nebenreaktionen hervorrufen konnten. Die folgende Umsetzung mit vier Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid mit **77** in Toluol ergab einen fast quantitativen Umsatz nach **78**, das ohne vorherige chromatographische Reinigung 24 Stunden mit Trifluoressigsäure gerührt und so zum Testmolekül **79** umgesetzt wurde und mit 90% Ausbeute isoliert werden konnte.

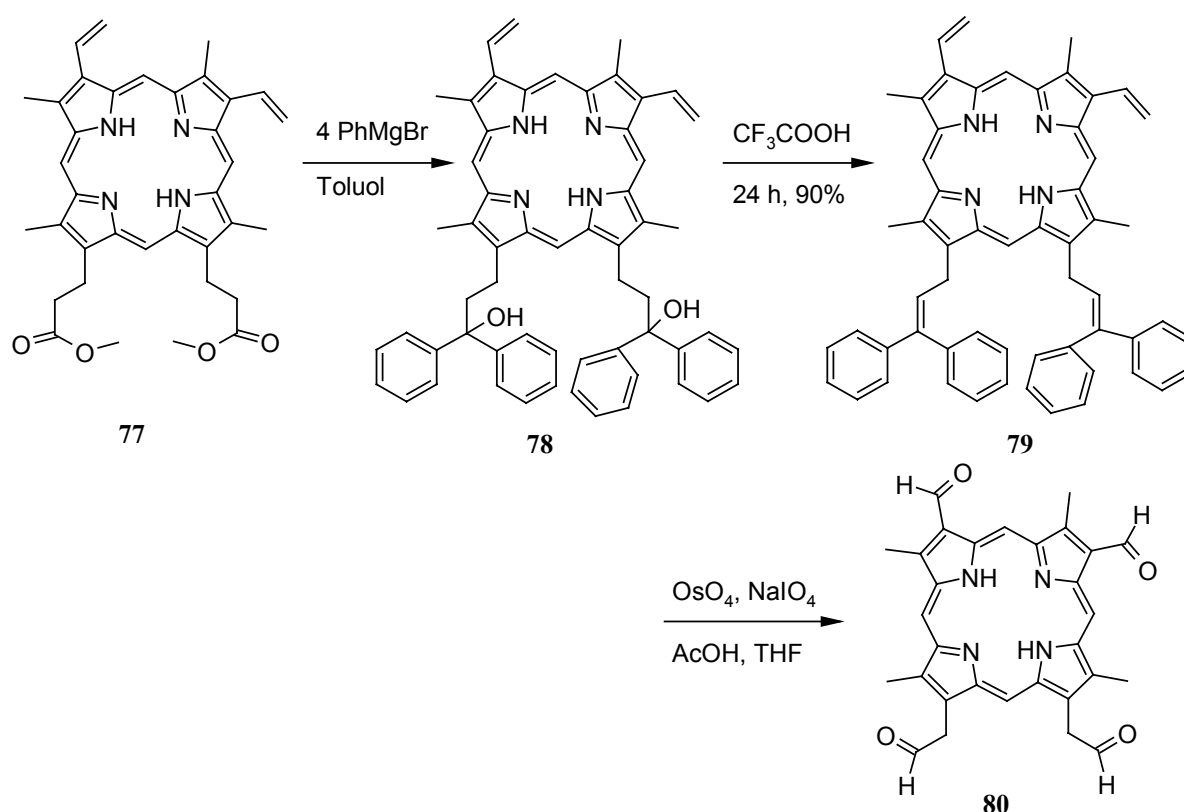


Abb. 3.28 Versuch der Propionsäure-Seitenkettenverkürzung mittels des *Barbier-Wieland* Abbaus.

Der anschließende Versuch der Doppelbindungsspaltung **79** mittels Osmiumtetroxid und Natriumperiodat schlug fehl. Die oxidative Spaltung der vinyllischen Gruppen verlief erwartungsgemäß. Der Verlauf der Reaktion hätte durch die Entstehung von Benzophenon verfolgt werden können. Benzophenon konnte jedoch nie nachgewiesen werden. Wahrscheinlich war aufgrund der sterischen Hinderung der Phenylringe die Bildung des inter-

mediär auftretenden zyklischen Osmat(VI)esters behindert. In der Literatur konnte kein Beispiel gefunden werden, bei dem solch eine Doppelbindungsspaltung mit Osmiumtetroxid durchgeführt wurde. Die ursprüngliche Vorschrift zur Doppelbindungsspaltung sieht Rutheniumtetroxid mit Natriumperiodat-Lösung oder Chromtrioxid vor. Dieses Verfahren ist im Hinblick auf das Zielmolekül **28** abzulehnen, da die starke oxidative Wirkung von Rutheniumtetroxid zur Zerstörung des Chlorin-Makrozyklus oder zumindest zur Dehydrierung in 17,18-Position zum entsprechenden Porphyrin-Derivat führen würde. So mußte die Kettenverkürzungsstrategie aufgegeben werden, und so konnte auf die Einführung einer Schutzgruppe in 13¹-Position verzichtet werden.

3.8 Zusammenfassung

Abschließend sind alle in diesem Kapitel neu synthetisierten RZ-Äquivalente zusammengefaßt dargestellt.

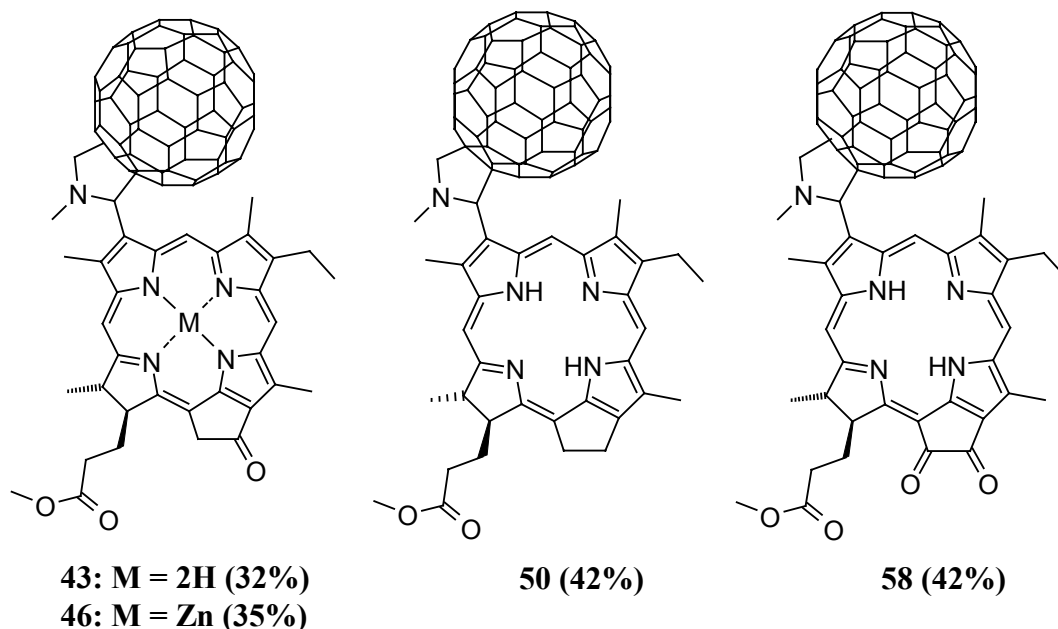


Abb. 3.29 Alle im Kapitel 3 neu synthetisierten Chlorin-Fulleren RZ-Äquivalente. Die Zahlen in den Klammern sind die jeweiligen Ausbeuten in Prozent.

Abbildung 3.29 zeigt die RZ-Äquivalente bei denen der Elektronenakzeptor direkt in 3¹-Position des natürlichen Chlorin-Donors kovalent gekoppelt ist. Als Elektronenakzeptor fungiert das Fulleren C₆₀, das nach der Methode von Prato *et al.* mit N-Methylglycin und dem entsprechenden Aldehyd-Derivat funktionalisiert wurde. Durch entsprechende Modifikationen der Substituenten am isozyklischen Ring E konnten verschiedene RZ-Äquivalente mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften dargestellt werden. Bei Dyade **58** besteht die Möglichkeit, die Diketoeinheit am Ring E mit *o*-Phenyldiamin-Derivaten weiter zu funktionalisieren, so daß ein zweiter Elektronendonator auf einfache Weise gekoppelt werden kann.

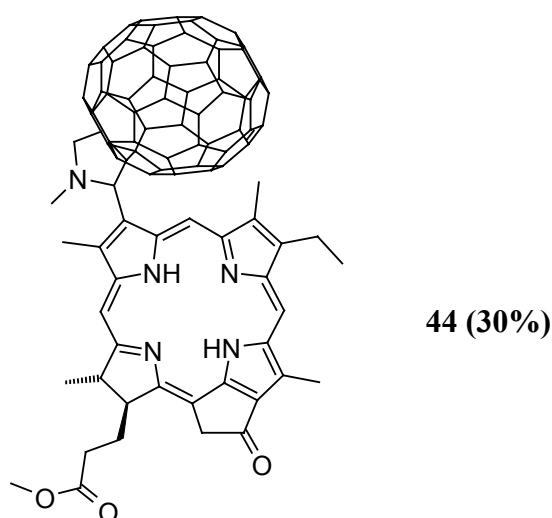


Abb. 3.30 Erstes Chlorin-Fulleren C₇₀ RZ-Äquivalent.

Abbildung 3.30 zeigt die erste Dyade, bei der ein Fulleren C₇₀ als Elektronenakzeptor kovalent an ein natürliches Chlorin gekoppelt ist.

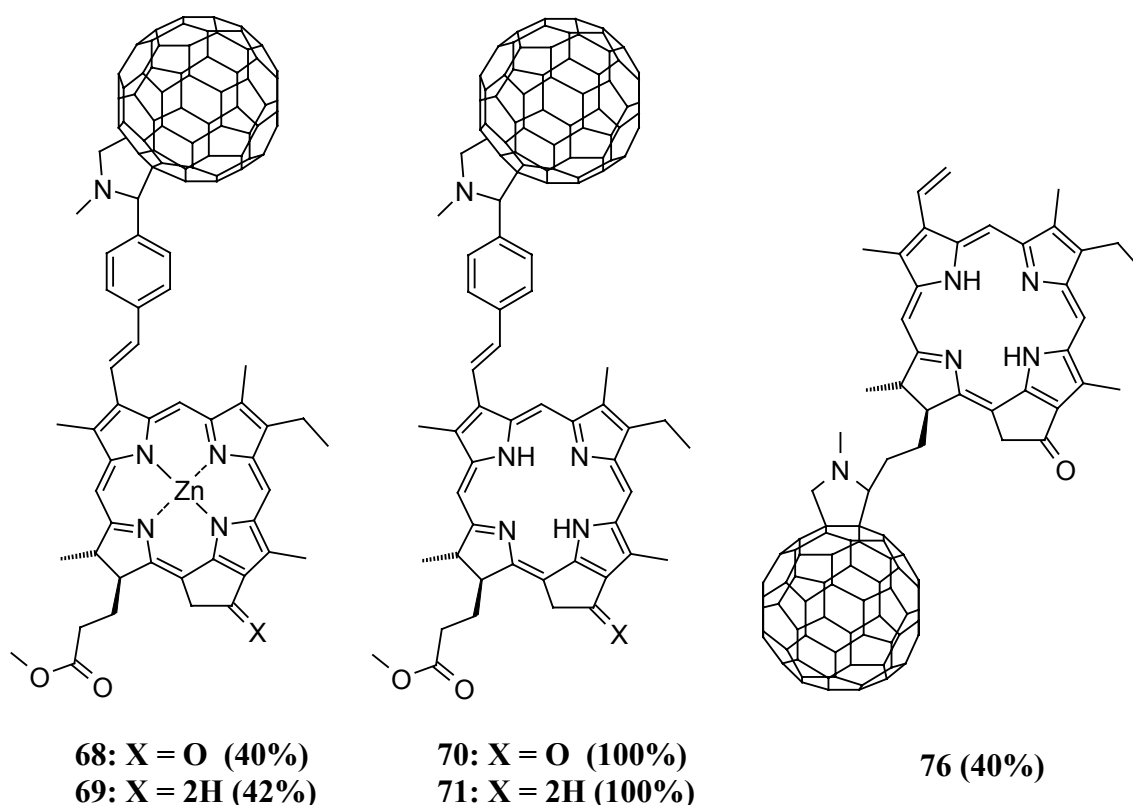


Abb. 3.31 Alle im Kapitel 3 synthetisierten Chlorin-Elektronentransferverbindungen. Die Zahlen in den Klammern sind die jeweiligen Ausbeuten in Prozent.

Des weiteren zeigt Abb 3.31 die Ergebnisse erfolgreicher Synthesen von unterschiedlich verbrückten Chlorin-C₆₀ Dyaden. Zur Darstellung der Dyaden **68**, **69**, **70** und **71** fand die Heck-Reaktion eine neuartige, einfache Anwendung in der Chlorophyllchemie, wobei die Vinylgruppe des natürlichen Chlorins **28** direkt mit der für die Fulleren-Ankopplung geeigneten Arylhalogenkomponente funktionalisiert wurde. Eine weitere einfache Synthese, die eine in 17³-Position flexibel verknüpfte Chlorin-Fulleren ET-Einheit lieferte, wurde mit **76** erfolgreich durchgeführt. Ein zusätzliches bedeutendes Charakteristikum dieser Dyade war die für eine Aggregation wichtigen freien bzw. potentiellen Stellen in 3¹- und 13¹-Position.

4 Lichtinduzierter Ladungstransfer bei Chlorin-Fulleren (C_{60}) Reaktionzentrumsäquivalenten

4.1 Allgemeines

Die Effizienz der im Primärschritt der Photosynthese ablaufenden lichtinduzierten Ladungstrennung wird durch die molekulare und elektronische Struktur der Chlorophyll-Donoren und Elektronen-Akzeptoren sowie deren Abstand und Orientierung zueinander bestimmt. Wie im Kapitel 1 dargestellt, wurden für die Realisierung dieser komplexen ET-Prozesse kovalent verknüpfte Porphyrin-Akzeptor-Systeme mit Chinonen, Viologen, Pyromellitdiimiden und C_{60} als Akzeptoren besonders häufig verwendet [80]. Verbindungen, die auf nativen Chlorin-Derivaten basieren, sind dagegen eher die Ausnahme, und es existieren daher nur wenige Arbeiten, die das photophysikalische Verhalten solcher Phäophorbid-Donor und Fulleren (C_{60})-Akzeptor RZ-Äquivalente beschreiben.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der beschriebenen RZ-Modellverbindungen, in denen ein Phäophorbid *a* als Donor und Fulleren (C_{60}) als Akzeptor fungieren, im Hinblick auf den lichtinduzierten Ladungstransfer vorgestellt. Abb. 4.1 zeigt zusammenfassend alle Verbindungen, die zur photophysikalischen Untersuchung herangezogen wurden.

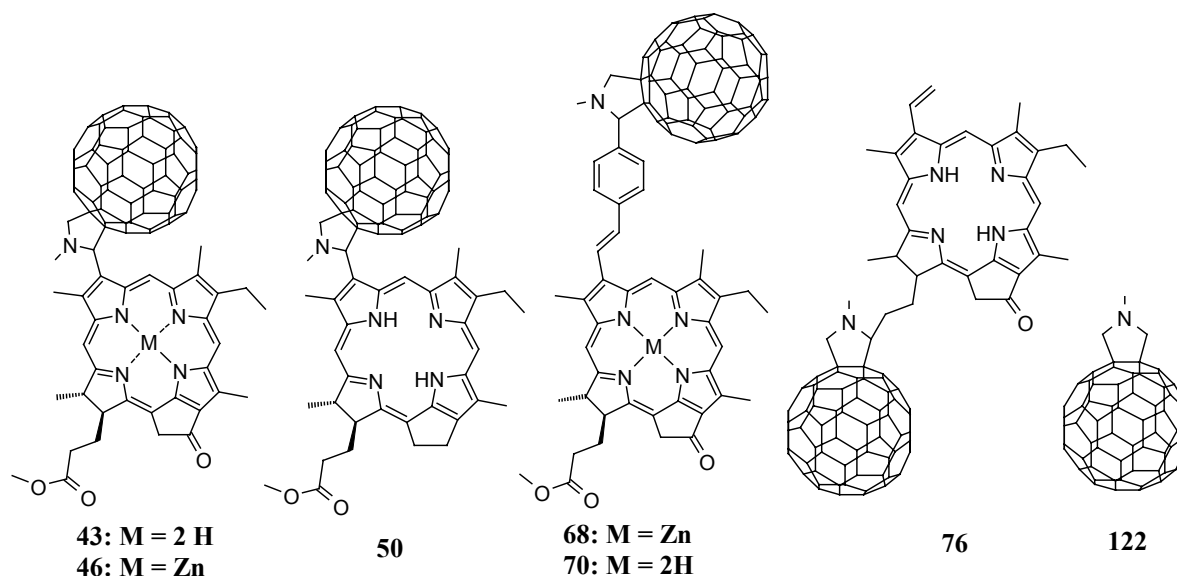


Abb. 4.1 Alle Chlorin- C_{60} ET-Dyaden, einschließlich Referenzverbindung Pyrrolidonfulleren **122**, die zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften herangezogen wurden.

Zur Untersuchung der Photodynamik der Dyaden wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie und/oder zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich benutzt, um die verschiedenen Energie- und Elektronentransferwege nach selektiver Anregung der Donor-Einheit in unterschiedlich polaren organischen Solventien zu studieren.

4.2 Absorptionsspektroskopie

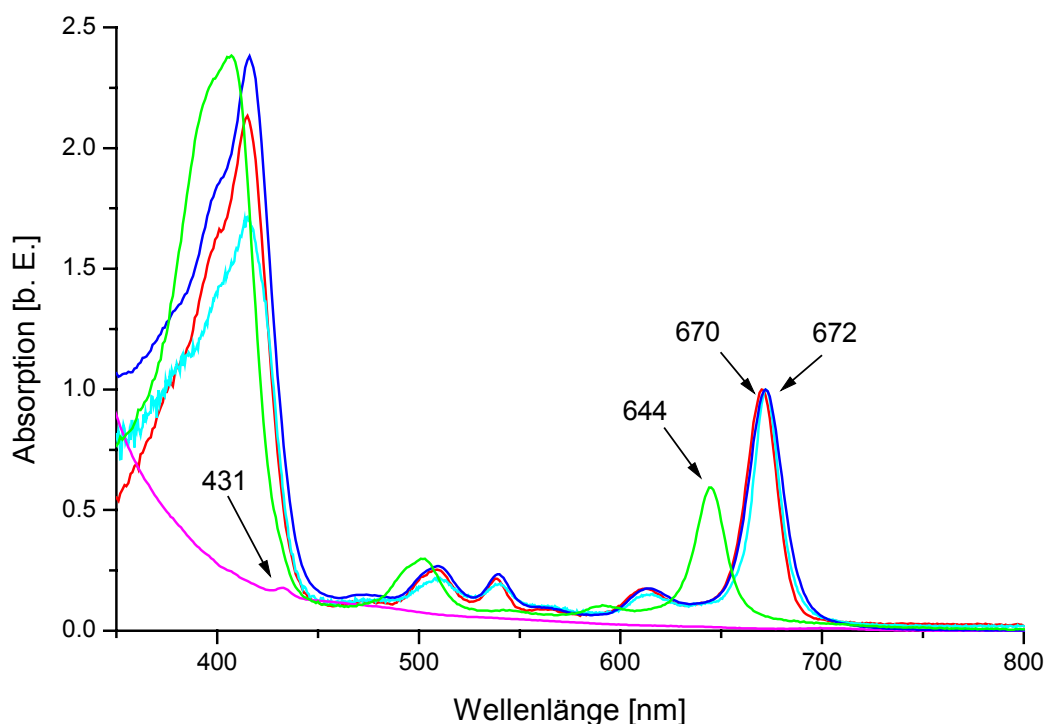


Abb. 4.2 UV/Vis-Absorptionsspektren der Fulleren-Dyaden **43** (cyan), **76** (blau), **50** (grün), Referenz-Chlorin **28** (rot) und Referenzverbindung Pyrollidonfulleren **122** (magenta). Im langwelligen Bereich $> 800\text{nm}$ wurde keine Absorption detektiert. Alle Spektren wurden in Benzol aufgenommen.

Abb. 4.2 zeigt typische Absorptionsspektren der ET-Modelle **43** und **76** im Vergleich zum Referenz-Chlorin **28**, das keinen kovalent angekoppelten Elektronenakzeptor trägt. Im weiteren ist das Absorptionsspektrum der Referenzverbindung **122**, das N-Methylpyrrolidon- C_{60} , abgebildet. Diese Verbindung besitzt, im Gegensatz zum unsubstituierten Fulleren C_{60} , ähnliche physikochemische Eigenschaften wie das Fulleren in der entsprechenden ET-Verbindung. Eine Identifizierung der C_{60} Mono-Additionsprodukte wie z. B. **122** ist durch ihren charakteristischen Absorptionspeak bei ca. 431 nm möglich, dessen Ursache bisher nicht bekannt ist und der bei allen Mono-Additionsprodukten des Fullerens (C_{60}) auftritt. Bei

den hier untersuchten Dyaden (Abb. 4.1) überdecken die stark absorbierenden Soret-Banden der Chlorin-Derivate diese charakteristische „Markerbande“ des Fulleren-Monoaddukts. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der ET-Modelle zeigen, daß sie mit der Summe der Spektren der entsprechenden Referenz-Chromophore, d. h. der Chromophore, die keinen Elektronenakzeptor bzw. -donor tragen, nahezu identisch sind. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß nur schwache elektronische Wechselwirkungen in den Grundzuständen des Elektronenakzeptors C₆₀ mit den aromatischen π -Systemen der Chlorin-Einheiten stattfinden. Bei den Q_y-Banden der ET-Verbindungen kann man lediglich eine leichte Verschiebung registrieren, deren Betrag selten mehr als 4 nm beträgt und je nach Chlorin-Derivat und Lösungsmittel in hypsochromer oder bathochromer Richtung auftreten kann. In Tabelle 2 sind alle Absorptionsmaxima der Q_y-Banden (λ_{Abs}) der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen mit den Hauptemissionsmaxima (λ_{Em}) bei den entsprechenden Anregungswellenlängen (λ_{Ex}) dargestellt.

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{Abs} (nm)	λ_{Em} (nm)	λ_{Ex} (nm)
28	Benzol	670	673	660
28	THF	668	670	665
43	Benzol	672	674	660
43	MCH	674	675	655
43	THF	674	675	660
70	THF	676	684	670
70	Benzol	678	690	660
70	MCH	671	675	660
76	Benzol	672	678	660
76	BZN	672	678	660
76	MCH	671	672	660
76	THF	670	678	660
59	Benzol	660	665	640
46	Benzol	658	665	655
68	Benzol	667	679	670
68	THF	666	670	660
68	BZN	671	673	660
48	Benzol	650	654	630
48	THF	650	653	630
50	Benzol	644	-	630
50	MCH	648	797	640
50	THF	645	673	630

Tabelle 2: Zusammenstellung der Absorptionswellenlängen der Q_y-Banden (λ_{Abs}) und der dazugehörigen Hauptemissionsbanden (λ_{Em}) bei entsprechender Anregungswellenlänge (λ_{Ex}) der in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Bei den fettgedruckten Nummern handelt es sich um Dyaden und bei den restlichen um die Referenz-Chlorin-Verbindungen.

4.3 Stationäre Fluoreszenzspektroskopie

In Abb. 4.3 sind die Emissionsspektren der ET-Dyade **43** in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen mit dem Referenz-Chlorin **28** dargestellt. Die Anregungswellenlänge wurde bei 660 nm gewählt, um selektiv den Chlorin-Donor anzuregen. Die optische Dichte der Proben betrug immer 0.3 cm^{-1} .

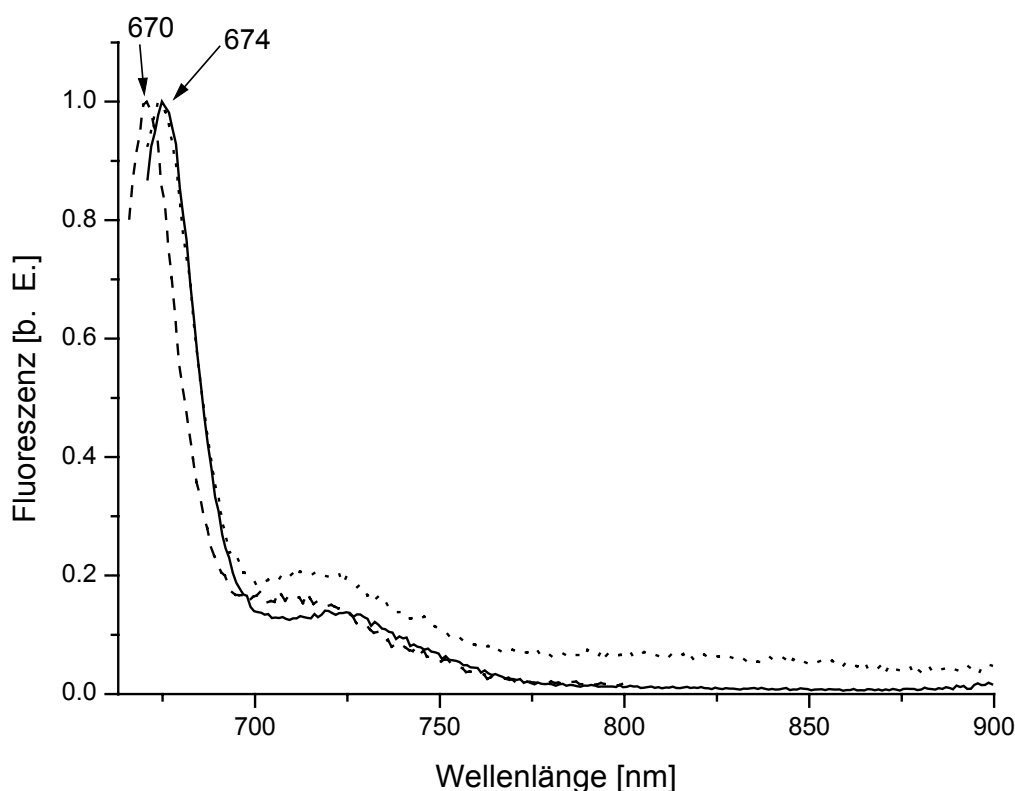


Abb. 4.3 Stationäres Fluoreszenzspektrum der ET-Verbindung **43** in Benzol (punktierter Linie), **43** in THF (durchgezogene Linie) und des Referenz-Chlorins **28** in Benzol (gestrichelte Linie). Die Anregungswellenlänge betrug 660 nm. Die Spektren wurden normiert.

Die Emission ist durch eine große Bande mit einem Hauptmaximum bei ca. 670 nm und einer weiteren, weit weniger intensiven Emissionsbande bei ungefähr 720 nm charakterisiert. Die Bandenform aller gezeigten Fluoreszenzspektren entspricht dem Spiegelbild der entsprechenden Absorptionsspektren im gleichen Lösungsmittel. Wie die Absorptionsspektren weisen die Emissionsspektren geringfügige lösungsmittelabhängige Differenzen in den Emissionsmaxima auf, wobei keine einfache Korrelation mit der Polarität des Lösungsmittels gefunden wurde. Für Dyade **43** liegt das Hauptmaximum der Emission bei 671 nm in Methylcyclohexan (MCH) bzw. THF, während es in Benzol bei 674 nm lokalisiert

ist. Im Fall des Lösungsmittels Benzol konnte im Bereich von 800-900 nm eine zusätzliche breite, schwache Emissionsbande beobachtet werden, die wahrscheinlich die Emission des ersten angeregten Zustandes des Fulleren darstellt. Die Fluoreszenzintensitäten aller RZ-Äquivalente (Abb. 4.1) wurden im Vergleich zu den entsprechenden Referenz-Chlorinen erheblich erniedrigt („gequencht“), was bereits auf das Entstehen eines ladungsseparierten Zustandes bei den Dyaden hindeutet. Typischerweise wurde die Fluoreszenzemission der Dyaden ca. um den Faktor 200 erniedrigt, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

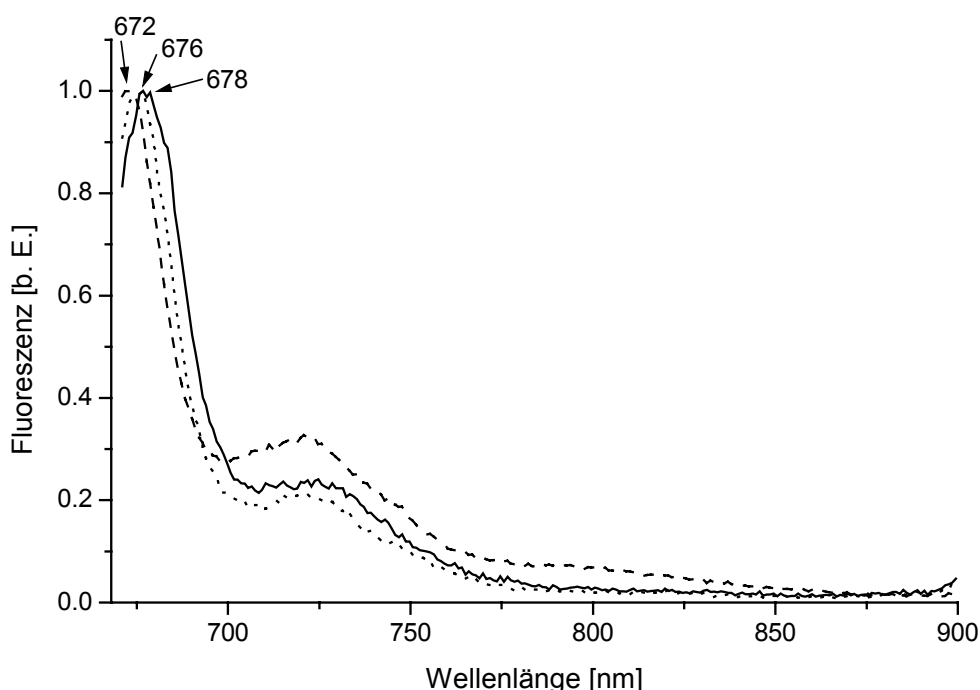


Abb. 4.4 Stationäre Fluoreszenzspektren der ET-Verbindung **76** in Methylcyclohexan (MCH) (gestrichelte Linie), in THF (durchgezogene Linie) und in Benzonitril (BZN) (punktierte Linie). Die Anregungswellenlänge betrug 660 nm und die Spektren wurden normiert.

Die Emissionsspektren der Verbindung **76** wurden in fünf Lösungsmitteln vermessen: Methylcyclohexan (MCH), Benzol, Toluol, THF und Benzonitril (BZN). Aus den exemplarisch in Abb. 4.4 gezeigten Fluoreszenzspektren ist zu entnehmen, daß sie die gleiche Bandenform wie das Referenz-Chlorin **28** besitzen. Kleine Abweichungen in den Emissionsmaxima sind lösungsmittelbedingt. Sie liegen in MCH bei 672 nm, in BZN und THF bei 676 nm und für Toluol und Benzol bei 678 nm. Im unpolaren Lösungsmittel ist wieder eine schwache, breite Emissionsbande bei > 800 nm zu beobachten. Die Emissionsspektren der Verbindung **68** wurden in den Lösungsmitteln Benzol, THF und BZN und die der Verbindung **70** in Benzol, THF und in MCH vermessen. Auch hier zeigten die Fluoreszenzspektren die

gleiche Bandenform wie das entsprechende Referenzchlorin **59** bzw. **28**. Die Verschiebungen der spektralen Maxima in verschiedenen Lösungsmitteln sind für Benzol am größten (Tabelle 2). Für Dyade **68** in Benzol wurde das Maximum bei 680 nm und in THF bzw. BZN bei 668 nm ermittelt. Bei Dyade **70** fällt der Einfluß des Lösungsmittels auf das Emissionsmaximum noch größer aus. In MCH lag es bei 670 nm, in THF bei 680 nm und in Benzol wieder bei 670 nm. Weitere Emissionsbanden im Wellenlängenbereich von 680-900 nm wurden nicht detektiert.

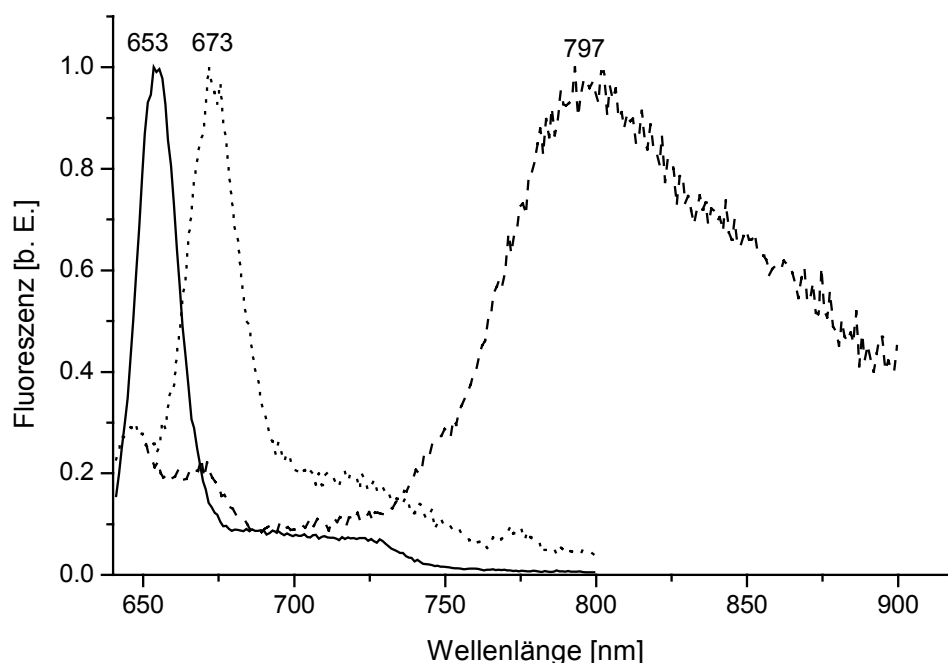


Abb. 4.5 Stationäre Fluoreszenzspektren der ET-Verbindung **50** in MCH (gestrichelte Linie), **50** in THF (punktierte Linie) und Chlorin **48** in THF (durchgezogene Linie). Die Anregungswellenlängen waren 650 nm bei **50** und 635 nm bei Verbindung **48**. Alle Spektren wurden normiert.

Die Fulleren-Dyade **50** zeigt dagegen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit, wie aus Abb. 4.5 zu erkennen ist. In THF ist zwar die Bandenform ähnlich der des Chlorin-Derivats **48**, mit dem Unterschied, daß eine bathochrome Verschiebung von 20 nm auftritt. In MCH dagegen erscheint eine neue, sehr breite Emissionsbande bei ca. 800 nm, während fast keine typische Chlorin-Emissionsbande zu verzeichnen ist. Dieses Verhalten weicht von den Emissionsspektren der anderen Dyaden ab. Diese neue Emissionsbande beruht wahrscheinlich auf einem neu gebildeten Exciplex-Zustand. In Benzol konnte überhaupt keine Fluoreszenzemission detektiert werden. Im Vergleich zu den anderen Dyaden zeigt Verbindung **50** in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol und MCH, ein völlig anderes stationäres Fluoreszenzspektrum, so daß man auf eine besondere Photodynamik im Vergleich zu den anderen Dyaden schließen kann.

4.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Mit Hilfe zeitaufgelöster Fluoreszenzmethoden ist man in der Lage, bei energetisch gekoppelten Chromophorgruppen Details über ihren intramolekularen Energietransfer zu erhalten.

Die Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzspektren wurde nach der Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (SPT; **S**ingle **P**hoton **T**iming) durchgeführt. Die dafür verwendete Apparatur ist im experimentellen Teil schematisch dargestellt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung der Fluoreszenzkinetiken bei den hier verwendeten Chlorin-ET-Derivaten besonders gut, da sie besonders empfindlich ist und so schwach fluoreszierende Proben noch gut detektiert werden können. Außerdem kann die Fluoreszenzkinetik in einem Zeitbereich von wenigen Pikosekunden bis zu Nanosekunden erhalten werden.

Die Auswertung der SPT-Daten erfolgt durch mathematische Methoden, da das gemessene Signal eine Faltung aus tatsächlicher Fluoreszenz, der Antwortfunktion des Detektionssystems und dem zeitabhängigen Profil des Laserpulses darstellt. Für das reine Fluoreszenzsignal wird eine multiexponentielle Modellfunktion zugrunde gelegt, deren Parameter mittels eines iterativen Verfahrens optimiert und mit der Systemantwortfunktion korrigiert werden. Dieses Verfahren ermöglicht die Auflösung von Fluoreszenzlebensdauern, die unterhalb der Antwortzeit der Meßapparatur liegen [138]. Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten und der zugehörigen Komponentenamplituden bei einer Emissionswellenlänge wird eine Einzelzerfallsanalyse der Modellfunktion durchgeführt. Wird bei mehreren Emissionswellenlängen detektiert, kann unter der Annahme, daß die Lebenszeiten nicht von der Detektionswellenlänge abhängen, der gleiche Satz Lebenszeiten „global“ verwendet werden. Die damit verringerte Parameteranzahl läßt in der Globalanalyse das iterative Anpassungsverfahren schneller konvergieren [139;140]. Durch Anwendung der Globalanalyse können Fluoreszenzkinetiken mit größerer Genauigkeit bestimmt werden als mit Einzelzerfallsanalysen [141]. Die Wellenlängenunabhängigkeit der Lebenszeiten ist für Systeme photosynthetischer Pigmente im allgemeinen erfüllt.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von Dyade **43** wurden in MCH, Benzol und THF bei einer Anregungswellenlänge von 660 nm vermessen. Abb. 4.6 zeigt ein zerfallsassoziiertes Emissionsspektrum (DAS) [140] von **43** aufgenommen in Benzol. Die Globalanalyse zur Anpassung von fünf Lebenszeiten berücksichtigte ein Zeitfenster von 5.4 ns und wurde im

Wellenlängenbereich von 675-840 nm durchgeführt. Die Abweichungen von χ^2 vom Idealwert 1.0 sind sehr gering ($\chi^2 = 1.017$) und weisen somit eine gute Anpassung der Modellfunktion an die gemessenen Zerfälle aus. Es konnten fünf Lebenszeiten von ~ 1 ps, 9 ps, 177 ps, 1.8 ns und 6.6 ns für **43** ermittelt werden. Erkennbar ist die schnelle Hauptkomponente mit 1 ps mit einem Vorzeichenwechsel von einer positiven Amplitude bei ~ 670 nm zu einer kleinen, negativen Amplitude im spektralen Bereich von 750-800 nm, d. h. es findet ein Energietransfer vom ersten angeregten Zustand des Chlorins (Chl*) nach C_{60} statt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der im stationären Fluoreszenzspektrum detektierten breiten Emissionsbande im Wellenlängenbereich > 800 nm. Anzumerken ist, daß die 1 ps Komponente mit einem großen Fehler behaftet ($\pm 50\%$) ist, da dieser Wert sich an der unteren Grenze der Zeitauflösung befindet.

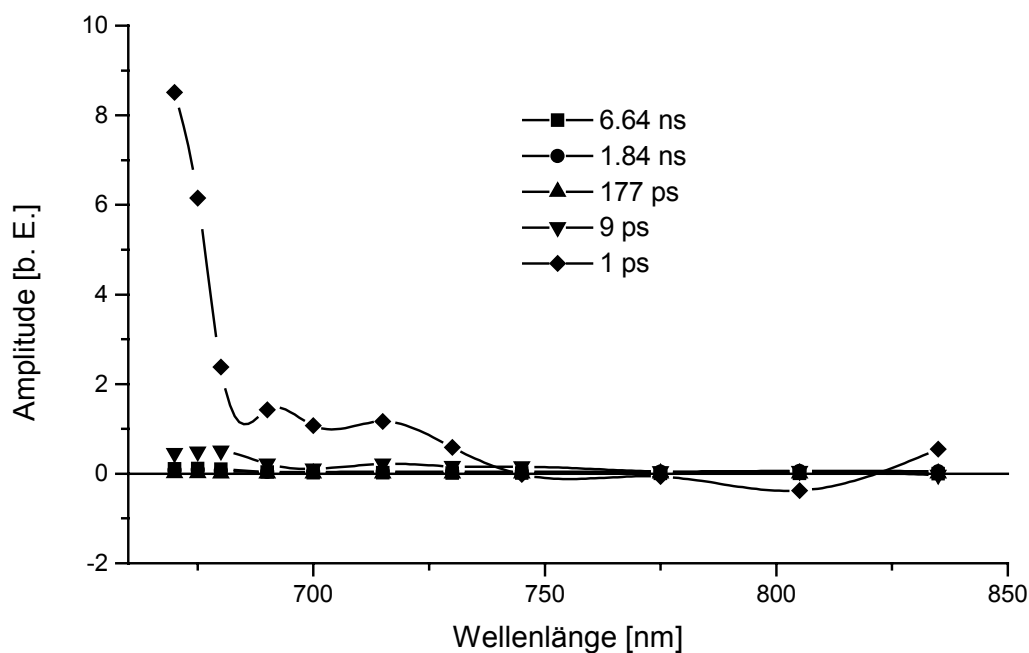


Abb. 4.6 DAS der Fluoreszenzkinetik von **43** bei elf verschiedenen Wellenlängen in Benzol, aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 660 nm.

Die Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik von **43** in MCH ist zu der in Benzol gemessenen im wesentlichen identisch und liefert vier Zerfallskomponenten mit sehr ähnlichen Lebenszeiten nämlich ~ 1 ps, 41 ps, 1.5 ns und 7.3 ns. Auch in diesem Fall ist die kurzlebige Komponente ($\tau_1 = 1$ ps) die dominierende und hat ihr Maximum bei 672 nm. Ein Vorzeichenwechsel der Komponente wie in Abb. 4.6 konnte nicht festgestellt werden, d. h. es findet möglicherweise kein Energietransfer vom ersten angeregten Zustand des Chlorins (Chl*) nach

C₆₀ statt oder der Energietransfer kann zeitlich nicht aufgelöst werden. Dies konnte auch anhand des stationären Fluoreszenzspektrums beobachtet werden, da keine für Fulleren C₆₀ typische Emission bei > 750 nm festgestellt wurde. Tabelle 3 faßt alle erhaltenen Komponenten der einzelnen ET-Modelle in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen.

Die Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik von **43** in THF ist den vorausgegangenen ebenfalls ähnlich, wobei die Hauptkomponente mit 8 ps aber langsamer ist als in den vorangegangenen Fällen (Tab. 3). Der entsprechende Zinkkomplex **46** der Verbindung **43** wurde nur in Benzol vermessen und zeigte nur eine Hauptkomponente mit 4 ps.

Die Verbindungen **68** und **70** ähneln den Verbindungen **46** bzw. **43** in der Struktur, wobei jedoch der Abstand zwischen Donor und Akzeptor durch den Einbau einer Styryl-Brücke verändert wurde. Bei Dyade **68** zeigten die Fluoreszenzkinetiken nur eine Hauptkomponente, die in polaren Lösungsmitteln wie BZN bzw. THF 5 ps bzw. 3 ps betrug und in Benzol mit 10 ps ungefähr doppelt so groß ist wie bei **46**. Die ET-Dyade **70** in THF zeigt eine Hauptkomponente mit 15 ps und in MCH zwei Komponenten mit 28 ps und 126 ps, d. h. die Lebenszeiten der Zerfallskomponenten liegen in der Größenordnung von Verbindung **76** im vergleichbaren Lösungsmittel und sind mindestens zwei- bis sogar 28-mal größer als die Hauptkomponenten der Dyade **43**. Lediglich die Fluoreszenzkinetik in Benzol zeigte eine Besonderheit: der Betrag der Hauptkomponente, der ermittelt wurde, betrug 102 ps, und eine weitere Zerfallszeit mit weitaus geringerer Amplitude wurde mit 42 ps ermittelt.

In den Fällen der ET-Verbindungen **70** und **76** zeigen die Fluoreszenzkinetiken eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, d. h. die länger werdenden Lebenszeiten korrelieren mit dem Anstieg der Lösungsmittelpolarität. Dieser Zusammenhang ist für **76** in Abb. 4.7 dargestellt.

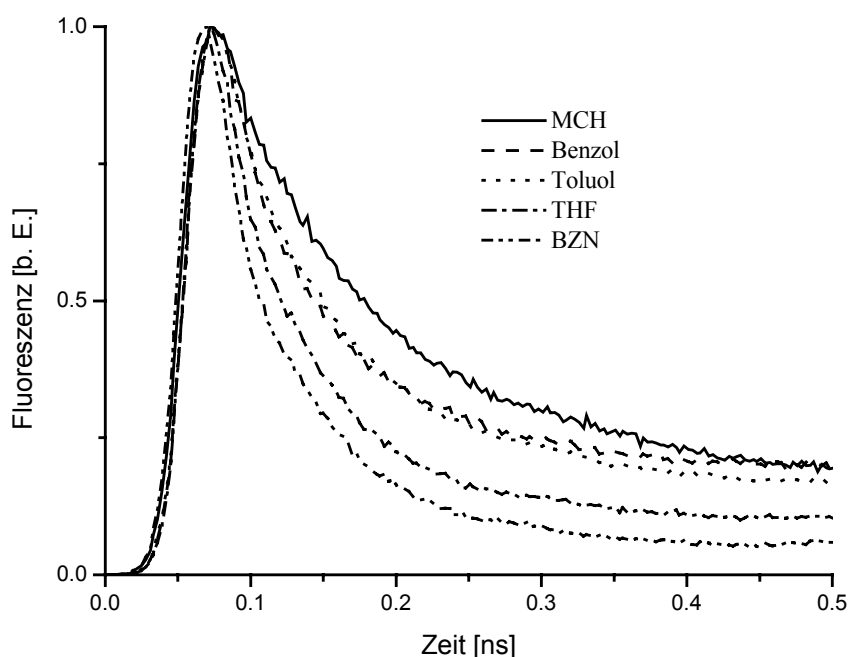


Abb. 4.7 Fluoreszenzzerfälle von **76** bei 680 nm in unterschiedlichen Lösungsmitteln: MCH (durchgezogene Linie), Benzol (gestrichelte Linie), Toluol (punktierte Linie), THF (Strich-Punkt-Linie), BZN (Strich-Doppelpunkt-Linie). Aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 670 nm.

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, sind die schnellsten Lebenszeitkomponenten von **76** alle mindestens zweimal länger als die korrespondierenden Komponenten von Verbindung **43** im entsprechenden Lösungsmittel. Charakteristisch für Dyade **76** ist, daß immer zwei Hauptkomponenten auftreten, deren Lebenszeiten stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Die Lebenszeiten steigen von 11 ps und 66 ps in BZN auf 26 ps und 118 ps in MCH an (Tab. 3). Die Ursache für diese heterogene Kinetik mag in der aliphatischen Brücke und daher flexiblen Verbindung zwischen Donor und Akzeptor liegen, so daß die beiden Komponenten eine Lebenszeitverteilung für unterschiedliche Konformationen andeuten. Auch bei dieser Dyade **76** konnte keine negative Amplitude im langwelligen Bereich ausgemacht werden, obwohl in MCH eine breite, aber schwache Emissionsbande detektiert wurde (Abb. 4.3). Dies kann zweierlei Gründe haben: Entweder findet kein Energietransfer vom Chlorin zum C_{60} statt oder es findet ein sehr schneller Quenchprozeß statt, so daß die Population des angeregten Zustandes C_{60}^* so gering ist, daß es unmöglich ist, diese Komponente mit dieser Methode aufzulösen.

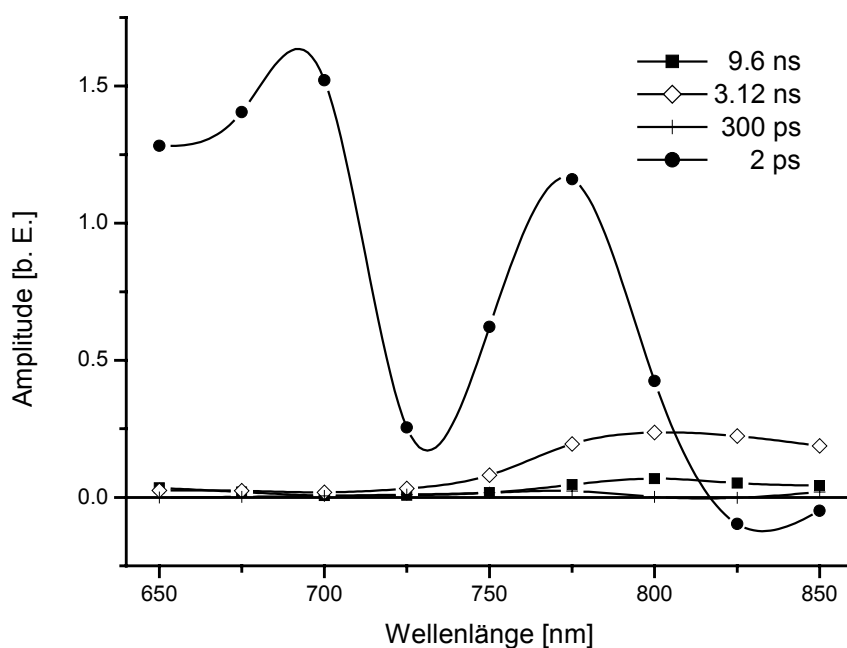


Abb. 4.8 DAS der Fluoreszenzkinetik von **50** bei neun verschiedenen Wellenlängen in MCH unter Verwendung der Anregungswellenlänge von 640 nm aufgenommen.

Durch Globalanalyse der Kinetik von **50** wurden vier Lebenszeiten ermittelt: ~ 2 ps, 300 ps, 3.12 ns und 9.6 ns (Abb. 4.8). Die schnelle Komponente ($\tau_1 = 2$ ps) zeichnet sich durch eine positive Amplitude aus, die aus zwei Banden mit den Maxima bei 690 und 775 nm besteht und einem Vorzeichenwechsel zu einer negativen Amplitude bei > 820 nm, welches mit dem Aufkommen einer neuen Emissionsbande im stationären Fluoreszenzspektrum korreliert (Abb. 4.4). Das Auftreten dieser zwei Banden kann bisher nicht erklärt werden. Eine weitere langlebige Komponente mit ($\tau_1 = 3.12$ ns) ist durch eine positive Amplitude mit einem spektralen Maximum bei ~ 800 nm charakterisiert. Die durchschnittliche Lebenszeit der neuen emittierenden Spezies wurde unter der Benutzung der Lebenszeiten und den Amplituden im spektralen Bereich von 775–800 nm mit $\tau = 4.0 - 4.5$ ns bestimmt. Die Lebenszeit des Singulett-Zustandes von **122** beträgt 1.5 ns (Toluol) und des Chlorin-Derivates **48** 6.7 ns (THF) bzw. 9.7 ns (Benzol), so daß gefolgert werden kann, daß die neue Emission nicht einer der beiden Komponenten zugehörig ist, sondern, daß es in MCH zur Bildung eines Exciplexes kommt, die durch die ~ 2 ps Komponente beschrieben wird.

In allen Fällen wurden für die ET-Verbindungen immer erheblich verkürzte Lebenszeiten (< 2.5 ns) für die Chlorin-Einheit im Vergleich zu den „Referenz-Chlorin-Derivaten“ gefunden. Deren Messung ergaben immer eine Hauptkomponente (97 % Amplitude) mit einer Lebenszeit von ca. 6–7 ns in THF und > 9 ns in Benzol.

Dyade	Lösungsmittel	$\lambda_{em}(nm)$	$\tau_1 (ps)/a_1$	$\tau_2 (ps)/a_2$	$\tau_3 (ps)/a_3$	$\tau_4 (ns)/a_4$	$\tau_5 (ns)/a_5$	χ^2 ^a
43	Benzol	670	1 (0.93)	9(0.05)	177(0.001)	1.84(0.01)	6.64(0.012)	1.017
43	THF	675	8 (0.83)		188(0.021)	1.28(0.052)	7.06(0.1)	0.986
43	MCH	675	1 (0.95)		41(0.002)	1.45(0.03)	7.28(0.02)	1.048
46	Benzol	665	4 (0.89)		153(0.006)	2.66(0.09)	7(0.02)	1.021
50	Benzol	655	1 (0.99)			2.68(0.001)	9.4(0.003)	1.01
50	THF	670	3 (0.76)		215(0.011)	3.63(0.11)	10.2(0.11)	0.968
50	MCH	675	2 (0.97)		300(0.001)	3.12(0.017)	9.6(0.013)	1.030
68	Benzol	680	10 (0.89)	65(0.065)		659(0.009)	3.13(0.03)	1.002
68	THF	675	3 (0.9)	63(0.004)		839(0.0001)	4.6(0.001)	1.040
68	BZN	680	5 (0.98)	51(0.016)	336(0.003)	0.9(0.002)	3.7(0.008)	1.024
70	Benzol	690	13(0.011)	42(0.18)	102 (0.75)	0.93(0.03)	2.14(0.02)	1.001
70	THF	680	15 (0.83)	74(0.11)	337(0.02)	1.3(0.01)	6.12(0.02)	1.019
70	MCH	670	28 (0.48)	126 (0.38)	560(0.06)	1.84(0.012)	5.96(0.07)	1.025
76	MCH	676	26 (0.5)	118 (0.4)	386(0.04)	1.93(0.012)	8.2(0.06)	1.024
76	Benzol	680	20 (0.63)	88 (0.3)	993(0.03)	2.56(-0.004)	6.03(0.06)	1.021
76	Toluol	680	17 (0.6)	90 (0.34)	688(0.02)	2.2(0.014)	6.6(0.03)	1.005
76	THF	677	12 (0.66)	63 (0.3)	507(0.02)		5.39(0.02)	1.015
76	BZN	677	11 (0.74)	66 (0.25)	671(0.003)		6.55(0.006)	1.051

Tabelle 3: Zusammenstellung der gemessenen Lebenszeiten (τ_i) der Dyaden in verschiedenen Lösungsmitteln. In Klammern sind die relativen Amplituden der einzelnen Komponenten angegeben. Die fettgedruckten Lebenszeiten sind die Hauptkomponenten. Alle Daten stammen aus der Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik. ^aglobales χ^2 . Die Summe der Amplituden ist bei der entsprechenden Wellenlänge auf 1 normiert.

4.5 Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie

Die Transienten-Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Auflösung (TA) mußte aus zweierlei Gründen zur Aufklärung des photophysikalischen Verhaltens der RZ-Äquivalente herangezogen werden: Es können einerseits mit der TA-Technik auch nicht-emittierende Übergangs- und Molekülzustände detektiert werden. Dazu zählt die Bildung des Chlorin-Kations und des Fulleren-Anions in Verbindung mit den Lebenszeiten der jeweiligen Spezies. Weiterhin ist man in der Lage Prozesse aufzuzeichnen, die zu schnell für die SPT-Methode sind. D. h. man kann die Kinetik der angeregten Zustände oder Energietransferprozesse im Subpikosekundenbereich messen. Das TA-Signal setzt sich aus mehreren Komponenten

zusammen. Zum einen kann man die Absorption des ladungsgetrennten Zustandes (charge separation state, CS) neben dem Bleichen der Grundzustandsabsorption (GB) von Chl und C_{60} sehen. Außerdem tritt die stimulierte Emission (SE) der angeregten Spezies Chl^* und C_{60}^* , und zum anderen die Absorption der angeregten Zustände (excited-state absorption, ESA) Chl^* und C_{60}^* auf. Die Komponenten GB und SE bilden ein negatives TA-Signal, während ESA und die Absorption von neu gebildeten Spezies, wie z. B. Chl^+ und C_{60}^- , zu einem positiven Signal führen.

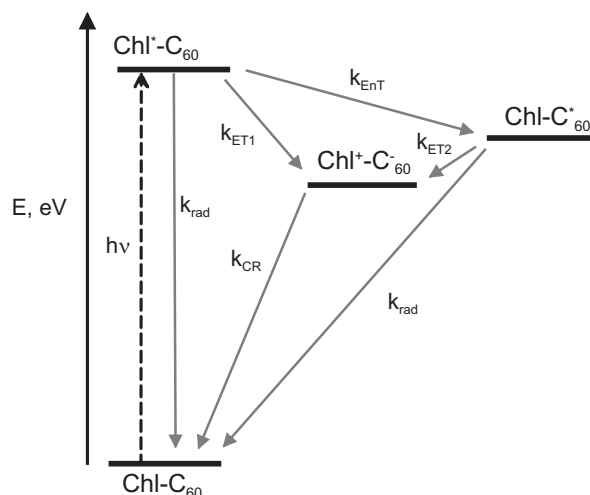


Abb. 4.9 Allgemeines Reaktions- und Energieschema für die lichtinduzierte Anregung einer Chlorin-Fulleren-Dyade ($Chl-C_{60}$) mit der relativen Lage der Energieniveaus, der Grund-, Anregungs- und Transientenzustände. Hier sind mögliche Wege dargestellt, die zu einem ladungsseparierten Zustand ($Chl^+-C_{60}^-$) führen können.

Eine charakteristische Eigenschaft des C_{60} -Anions ist die Absorption im nahen Infrarot Bereich (NIR) von 900 – 1100 nm, mit einem Hauptabsorptionsmaximum bei ~1060 nm. Das Chl^+ hat eine sehr breite Absorptionsbande, die sich über einen Bereich von 700 – 900 nm erstreckt. Daher wurden die TA-Spektren in zwei spektralen Bereichen aufgenommen. Der eine erstreckt sich über den sichtbaren Bereich von 618 – 740 nm und der zweite über den NIR-Bereich von 908 – 1032 nm (Abb. 4.10).

ET-Verbindung 43

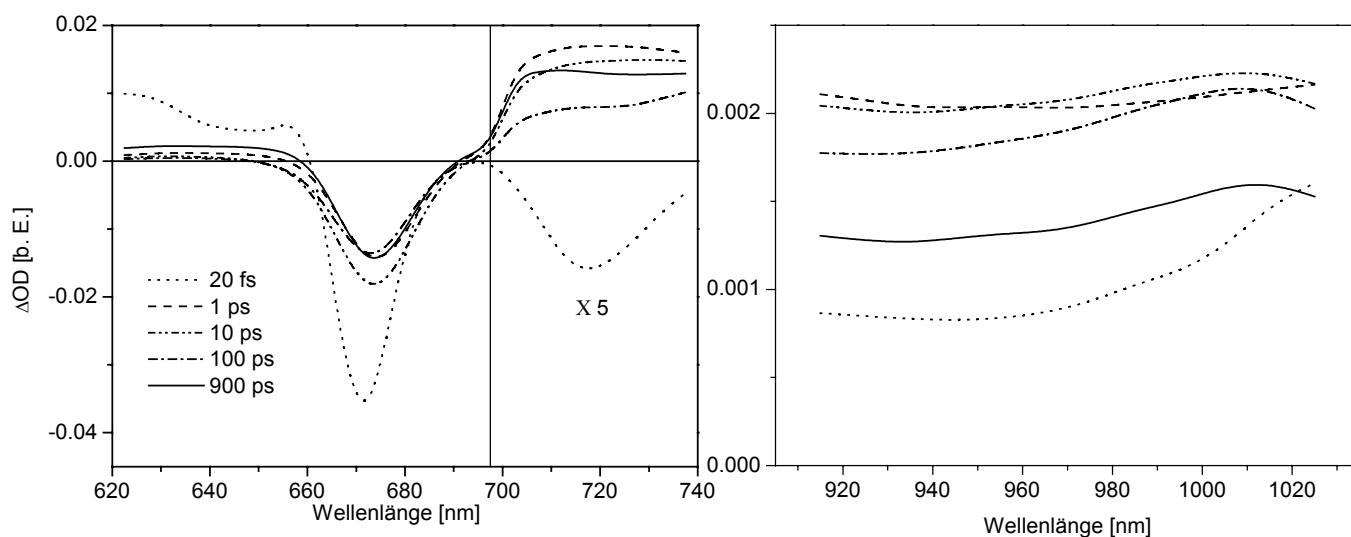


Abb. 4.10 Transienten-Absorptionsspektren der ET-Dyade **43** in Benzol zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung des Moleküls bei 670 nm aufgenommen. Zwei spektrale Regionen sind dargestellt: auf der linken Seite der sichtbare Bereich von 618-740 nm und auf der rechten Seite der NIR-Bereich von 908 - 1030 nm. Die genaue Erläuterung der verschiedenen TA-Spektren erfolgt im weiterführenden Text.

In Abb. 4.10 sind die Transienten-Absorptionsspektren im sichtbaren und im NIR-Bereich nach selektiver Anregung der Chlorin-Donor-Komponente von **43** bei 670 nm in Benzol dargestellt. Zwei Banden (bei 672 und 720 nm; punktierte Linie) kann man bei < 100 fs nach Anregung des Moleküls mit negativer Amplitude sehen, die von der GB und der SE des Chlorins herrühren. Nach einer längeren Verzögerungszeit wird das TA-Signal bei einer Wellenlänge > 700 nm positiv und erreicht das Maximum der Absorption nach ca. 10 ps. Parallel dazu nimmt die Absorption im NIR-Bereich zu und erreicht ihr Maximum ebenfalls nach 10 ps. Die breite Emissionsbande im stationären Fluoreszenzspektrum (Abb. 4.3) bei ~ 800 nm deutete schon einen Energietransfer zum Fulleren C_{60} an, der auch durch die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren (Abb. 4.6) bestätigt wurde. Zur genaueren Aufklärung dieses Energietransfers wurde das Fulleren-Derivat **122** als Vergleichsprobe zu **43** herangezogen, um den Beitrag von C_{60}^* zur Amplitude des TA-Signals zu bestimmen. Unter Berücksichtigung gleicher Anregungsintensität und optischer Dichte konnte durch einen Vergleich der TA-Amplituden von **43** und **122** festgestellt werden, daß ca. 50% der Energie in Dyade **43** von Chl^* nach C_{60} transferiert wurden.

Die Auswertung der DADS (DADS, **d**ecay-**a**ssociated **d**ifference **s**pectra [140;142]) von **43**, aufgenommen in Benzol, lieferte vier Hauptkomponenten mit Lebenszeiten von $\tau_1 = 50\text{--}300\text{ fs}$, $\tau_2 = 0.65\text{--}1.6\text{ ps}$, $\tau_3 = 5\text{--}25\text{ ps}$ und $\tau_4 = > 2\text{ ns}$ im sichtbaren Bereich, wobei die dritte Komponente τ_3 im NIR-Bereich nicht gut aufgelöst war. Die erhaltenen DADS sind in Abb. 4.11 gezeigt.

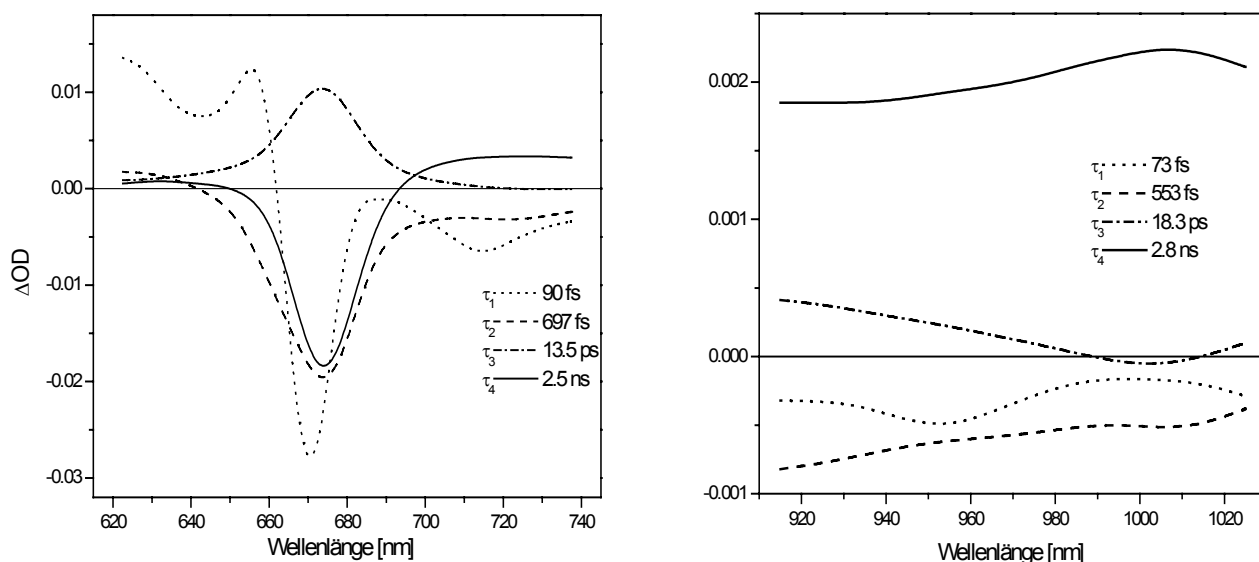


Abb. 4.11 Diese zerfallsassozierten Differenzspektren (DADS) für Dyade **43** in Benzol errechnet. Links der sichtbare Bereich von 618 – 740 nm und rechts der NIR-Bereich von 920 – 1020 nm. Die Anregungswellenlänge war 670 nm.

Allgemein kann man feststellen, daß die Lebenszeiten in beiden spektralen Bereichen übereinstimmen, mit Ausnahme von τ_3 , die 13.5 ps (Vis) und 18.3 ps (NIR) beträgt. Dies mag daran liegen, daß die Amplitude im NIR-Bereich sehr klein und mit einem großen Fehler behaftet ist. Wie in Abb. 4.11 zu erkennen ist, ist das Spektrum der schnellsten Komponente (τ_1) sehr komplex, was auf schnelle Lösungsmitteldynamiken zurückzuführen ist, die hier nicht näher diskutiert werden sollen. Die Komponente τ_2 hat eine Lebenszeit von 600 – 700 fs mit einer negativen Amplitude im Vis und einem Anstieg der Absorption im NIR-Bereich. Diese Komponente kann dem Zerfall der GB/SE im sichtbaren Bereich zugeordnet werden. Die TA-Spektren in Abb. 4.10 werden auch bei $\leq 700\text{ nm}$ von GB dominiert und zeigen einen Anstieg der Absorption bei höheren Wellenlängen (Vis- und NIR-Region). Die dritte Komponente τ_3 zeigt eine deutlich positive Amplitude im sichtbaren Bereich und ist mit dem Wiederanstieg des GB gekoppelt. Die langsamste Komponente τ_4 mit 2.5 – 2.8 ns ist durch eine positive Amplitude im NIR-Bereich charakterisiert. Diese Komponente ist die wichtigste,

da sie zum ladungsseparierten Zustand gehört. Man erkennt deutlich die charakteristischen Absorptionen des Fulleren-Anions (C_{60}^-) bei ~ 1000 nm und des Chlorin-Kations (Chl^+) bei > 700 nm. Durch weitere kinetische Analysen im Wellenlängenbereich von 710 – 948 nm konnten zwei parallel ablaufende Prozesse herausgearbeitet werden. Ein Weg ist die direkte Ladungstrennung von Chl^*-C_{60} zum CS-Zustand $Chl^+-C_{60}^-$. Ein anderer indirekter Weg verläuft zum CS-Zustand über die $Chl-C_{60}^*$ Spezies, die zuvor durch einen Energietransfer vom Chl^* zum C_{60}^* gebildet wurde (siehe auch Abb. 4.9).

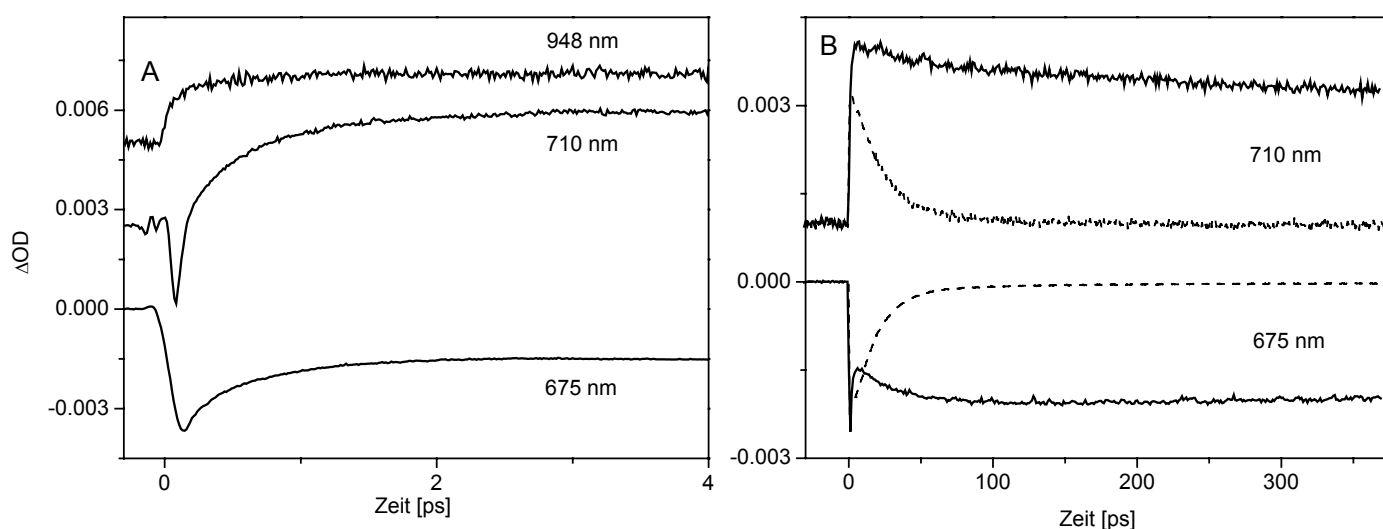


Abb. 4.12 Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorptionen von **43** in Benzol bei 675, 710 und 948 nm **A**) auf einer kurzen Zeitskala (0–4 ps) und **B**) auf einer langen Zeitskala (0–350 ps) nach Anregung mit einem 670 nm-Puls. Zur besseren Darstellung sind die Kinetiken bei 710 und 948 nm mit einem Offset versehen und die bei 675 nm ist um den Faktor 100 kleiner abgebildet worden. Der zeitliche Verlauf der Änderungen der Absorptionen von **43** in THF ist zum Vergleich in gestrichelten Linien eingezeichnet (B).

Die Entstehung des ladungstrennten Zustandes kann direkt bei 710 und 948 nm in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt werden (Abb. 4.12A). Es wird ein deutlicher Anstieg der Absorptionen im charakteristischen Wellenlängenbereich des Chl -Kations (> 710 nm) und des Fulleren-Anions (> 948 nm) beobachtet. Vergleicht man diese beiden Kinetiken, stellt man fest, daß die Absorption bei 948 nm eine deutlich kleinere Amplitude besitzt als bei 710 nm. Das ist darauf zurückzuführen, daß man den Zerfall des Chl^* (negative Amplitude) und gleichzeitig das Ansteigen der Absorption des Fulleren-Anions C_{60}^- (positive Amplitude) detektiert, was in der Summe eine kleinere Amplitude als die Amplitude bei 710 nm zur Folge hat. Außerdem ist die Kinetik bei 948 nm schneller, was durch einen zusätzlichen Beitrag der ESA des Chlorins hervorgerufen werden kann.

Bei 675 nm beobachtet man zuerst einen schnellen Zerfall der GB, was sowohl einem direkten Ladungstransfer von Chl^* als auch einem Energietransfer nach C_{60} zugeordnet werden kann. Dann sind bei 2.5 ps 40% vom anfänglichen GB-Signal wieder entstanden (Abb. 4.12A). Bei längeren Zeiten findet wieder eine Abnahme des GB-Signals statt (Abb. 4.12B), was im DADS (Abb. 4.11) der dritten Komponente ($\tau_3 = 13.5$ ps) entspricht und dort als positive Amplitude im sichtbaren Bereich zu sehen ist. Dieses auffallende kinetische Verhalten kann eindeutig einer Ladungstrennung von Chl-C_{60}^* zugeordnet werden. Im DADS (Abb. 4.11) deutet sich noch eine langlebige Komponente mit $\tau_4 = 2.3$ ns an. Der Betrag der Amplitude ist größer als der Betrag der Amplitude von τ_3 (bei 680 nm). Wahrscheinlich wird hier noch eine andere Spezies außer Chl^+ detektiert, was ein Triplett-Zustand sein kann, der durch Ladungsrekombination gebildet wird.

Die Analyse der TA-Kinetiken, gemessen in MCH und THF, zeigen im allgemeinen vier bis fünf Komponenten, die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Die zerfallsassoziierten Differenzspektren (nicht dargestellt) zeigen große Ähnlichkeiten mit denen in Benzol (Abb. 4.11) nur mit unterschiedlichen Lebenszeiten. In MCH sind die Lebenszeiten (τ_2 und τ_3 in Tab. 4) für die Bildung des CS-Zustandes etwas länger als in Benzol. Auch in diesem Fall konnte der indirekte Weg und direkte Weg zur Ladungstrennung beobachtet werden.

In THF findet die Bildung und Rekombination des Ionenpaares (τ_3 und τ_4 in Tab. 4) deutlich schneller als in Benzol statt. Dieser Befund spiegelt sich auch in der schnellen Anstiegskinetik der Absorption des Chl^+ bei 710 nm und des schnellen Zerfalls des GB/SE-Signals (675 nm) wider, welches in Abb. 4.13B mit gestrichelten Linien visualisiert ist. In THF scheint ausschließlich der direkte Ladungstransfer von $\text{Chl}^*-\text{C}_{60}$ auszugehen.

ET-Verbindung 50

Von ET-Verbindung **50** wurden TA-Spektren in den Lösungsmitteln MCH, Benzol und THF gemessen. Die Bandenformen glichen denen von Dyade **43**, jedoch mit den aus dem Absorptionsspektrum erwarteten Bandenverschiebungen (Abb. 4.2). Charakteristisch sind in THF vier Komponenten mit sehr kurzen Lebenszeiten. Die zwei wichtigsten Komponenten sind die 1.3 ps Komponente, die dem Ladungstrennungsschritt zuzuordnen ist, und die 6 ps Komponente, die durch die Ladungsrekombination hervorgerufen wird. Es zeigt sich, daß in THF dieser Ladungsrekombinationsschritt ca. fünfmal schneller als bei Dyade **43** ist.

Die DAD-Spektren von **50** in Benzol lieferten drei Komponenten, wobei alle Komponenten durch eine positive Amplitude charakterisiert waren. Die langsamste

Komponente hatte eine Lebenszeit von ~ 400 ps und eine positive Amplitude bei > 680 nm. Es konnte kein Aufkommen einer neuen Absorption, weder im sichtbaren noch im NIR-Bereich, festgestellt werden, was ein Anzeichen für ein Chl^+ oder C_{60} -Anion wäre, d. h. daß in diesem Lösungsmittel kein ladungsseparierter Zustand ausgebildet wurde.

Die Daten in MCH erforderten zur Beschreibung der Kinetiken drei Komponenten. Die langsamste Komponente mit 2.3 - 2.9 ns zeigte eine zu schwache Absorption im Bereich des Chl -Kations und C_{60} -Anions, so daß nicht direkt auf einen ladungsseparierten Zustand geschlossen werden konnte. Im Zusammenhang mit der durch SPT-Messung erhaltenen Komponente mit $\tau = 3.1$ ns (Abb. 4.8) und der Emission im stationären Fluoreszenzspektrum wurde angenommen, daß es sich hier um einen Exciplex-Zustand handelt.

ET-Verbindung 68

Von dieser ET-Verbindung wurden TA-Spektren in den Lösungsmitteln BZN und THF gemessen. Die Auswertung der DADS ergaben drei bis vier Komponenten, die in beiden Lösungsmitteln annähernd gleiche Lebenszeiten hatten. Die für die Ladungstrennung wichtigen Indikatoren, wie Absorptionen des Chl^+ und C_{60}^- , waren vorhanden. Die Lebenszeiten der Komponente mit $\tau = 4 - 5$ ps kann dem Ladungstrennungsprozeß zugeordnet werden. Die Komponente mit $\tau = 20 - 30$ ps entspricht dem Zerfall des Radikalpaares (Tab. 4). Auch hier konnte wieder eine gute Übereinstimmung mit den Lebenszeiten, die durch die SPT-Methode bestimmt wurden, gefunden werden. Die Messung in Benzol konnte nicht durchgeführt werden, da die Verbindung langsam Aggregate bildete und ausfiel.

ET-Verbindung 70

Von dieser ET-Verbindung wurden TA-Spektren nur im Lösungsmittel Benzol aufgenommen. Allerdings fehlten in den TA-Spektren die für die Ladungstrennung wichtigen Absorptionen des Chl -Kations und des C_{60} -Anions. Auf eine weitere kinetische Untersuchung in unpolaren Lösungsmitteln wurde daher verzichtet.

ET-Verbindung 76

Von ET-Verbindung 76 wurden TA-Spektren in den Lösungsmitteln Benzol und THF gemessen. Die Analyse dieser Spektren ergab vier bis fünf Lebenszeitkomponenten. Das

wichtigste Charakteristikum war das Auftreten der typischen Absorption des Chl-Kations und des C₆₀-Anions, so daß eindeutig ein lichtinduzierter Ladungstransfer mit einer Lebenszeit von 2.7 ns in Benzol und 1.7 ns in THF nachgewiesen werden konnte. Die Kinetik der Entstehung des ladungsgetrennten Zustandes ist bei dieser Verbindung komplexer, da eine Überlagerung von den Energietransfer- und ET-Prozessen stattfinden kann. Dies kann durch die verschiedenen Konformere der Dyade **76** erklärt werden, die sich aufgrund der flexiblen Brücke zwischen Donor und Akzeptor bilden können. Daher braucht man mindestens zwei Lebenszeitenkomponenten, um den zeitlichen Verlauf der Ladungstrennung anzupassen. Die Lebenszeiten sind dann $\tau_2 = 1.9 - 2.2$ ps und $\tau_3 = 30 - 38$ ps (gemessen in Benzol), wobei τ_3 dominiert. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den durch die SPT-Methode erhaltenen Lebenszeiten.

Dyade	Lösungsmittel	τ_1 (fs)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	τ_4 (ps)	τ_5 (ns)
43	MCH	238 (230 ^a)	1.8 (1.8)	15.5 (23.1)	251.0 (203.0)	2.3 (2.5)
43	Benzol	90 (73)	0.7 (0.55)	13.5 (18.3)	–	2.3 (2.8)
43	THF	97 (136)	0.5 (0.55)	2.5 (2.2)	22.3 (43.0)	–
50	MCH	–	2.3 (2.9)	99.3 (51.1)	–	2.7 (2.3)
50	Benzol	182.0 (217.0)	1.5 (3.3)	417.0 (562.0)	–	–
50	THF	157 (151)	1.3 (1.3)	6.0 (5.9)	36.1 (72.1)	–
68	THF	(75)	(2)	(4-5)	(20-30)	–
68	BZN	(90)	(3)	(8)	(20-30)	–
76	Benzol	116 (255)	2.2 (1.9)	30.0 (38.4)	–	2.7 (2.1)
76	THF	152 (155)	1.9 (1.7)	13.8 (16.5)	83.5 (122.0)	1.7 (1.5)

Tabelle 4: Zusammenfassende Darstellung der durch die TA-Technik erhaltenen Lebenszeiten der Dyaden. Sie wurden aus den zerfallsassoziierten Differenzspektren errechnet. Die Werte in Klammern sind durch eine Analyse der Maxima der Lebensdauerdichteverteilungskarten bestimmt worden.

Die Dyaden **43**, **76** und **68** besitzen gemeinsame Eigenschaften, obwohl die kovalente Kopplung zwischen Donor und Akzeptor unterschiedliche Charakteristiken aufweisen und damit andere Moleküldynamiken mit sich bringen. Alle hier untersuchten Dyaden zeigten in polaren Lösungsmitteln die Bildung eines Radikalpaares. Die Ladungstrennungszeiten und die anschließenden Rekombinationprozesse sind deutlich schneller als in unpolaren Lösungsmitteln. Die Dyaden **43** und **76** bildeten im unpolaren Lösungsmittel Benzol ein langlebiges Radikalpaar aus, während bei **50** nur ein Energietransfer zum C₆₀ beobachtet werden konnte. Dyade **43** hat einen kleineren Donor-Akzeptor Abstand als Dyade **76**, was zu einer

schnelleren Ladungstrennung führen sollte. Allerdings können bei Dyade **76** mehrere Konformationen durch den flexiblen Abstandshalter vorliegen (Abb. 4.13), so daß sich Donor und Akzeptor soweit annähern können, daß fast der gleiche Abstand wie in **43** erreicht wird. Bei Dyade **76** werden tatsächlich zwei Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des Radikalpaares gefunden (in Benzol und THF, Tab. 6). Die Geschwindigkeitskonstante k_3 der geschlossenen Konformation von **76** liegt in der gleichen Größenordnung wie **43**, während die offene Konformation mindestens eine Größenordnung kleiner ist als bei Dyade **43** (Tab. 6).

Ein weiterer wesentlicher Unterschied, der zwischen **43** und **76** existiert ist, daß bei **43** zwei unterschiedliche Wege zum Radikalpaar führen, nämlich einmal direkt und zum anderen *via* Energietransfer über C_{60} (Abb. 4.9).

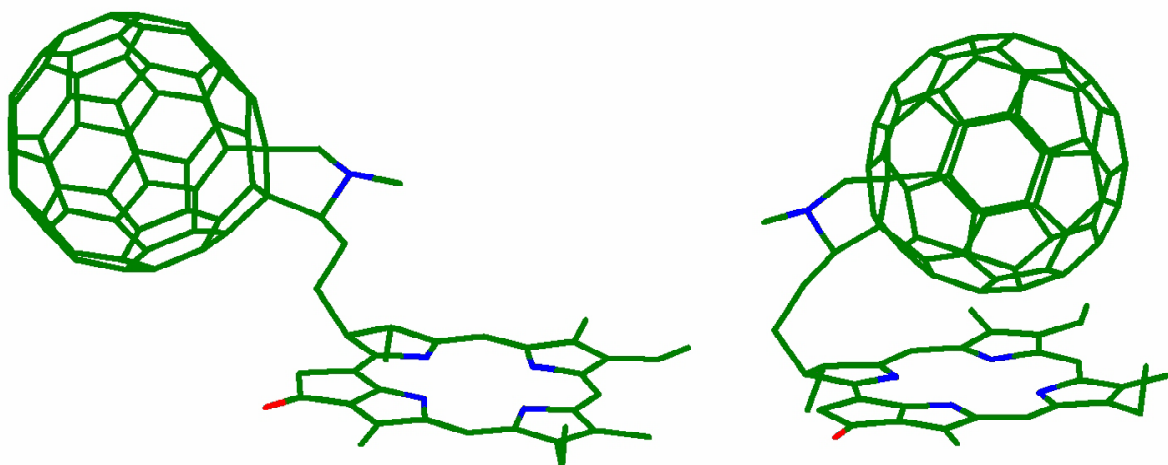


Abb. 4.13 Zwei mögliche Konformere der Dyade **76** im Vakuum (MM+ -Rechnung).

4.6 Diskussion

4.6.1 Energetische Verhältnisse

Die Energie des ersten angeregten Zustandes (Chl^*-C_{60}) der Dyade **43** in verschiedenen Lösungsmitteln wurde aus den Schnittpunkten der energetisch niedrigsten Absorptionsbande (Q_y) und der energetisch höchsten Fluoreszenzemissionsbande (Spiegelsymmetrie-Punkt) ermittelt und variiert in den verschiedenen Lösungsmitteln zwischen von 1.829 bis 1.848 eV (Tab. 5). Das Energieniveau von $Chl-C_{60}^*$ wurde zu 1.708 eV mittels der Fluoreszenzemission von **122** in Toluol bestimmt und durch Vergleich mit den Literaturdaten

verifiziert. Die Energien der Ionenpaar-Zustände wurden mit Hilfe von Gleichung (1.10) durch Benutzung der Einelektronenoxidations- und -reduktionspotentiale, die mittels der Square-Wave-Voltammetrie elektrochemisch bestimmt wurden (Tab. 5), ermittelt. Abb. 4.14 zeigt ein typisches Square-Wave-Voltammogramm der Dyade **43** und den entsprechenden Referenzverbindungen **28** und **122**, aufgenommen in Dichlormethan mit einer Platin-Arbeits-elektrode.

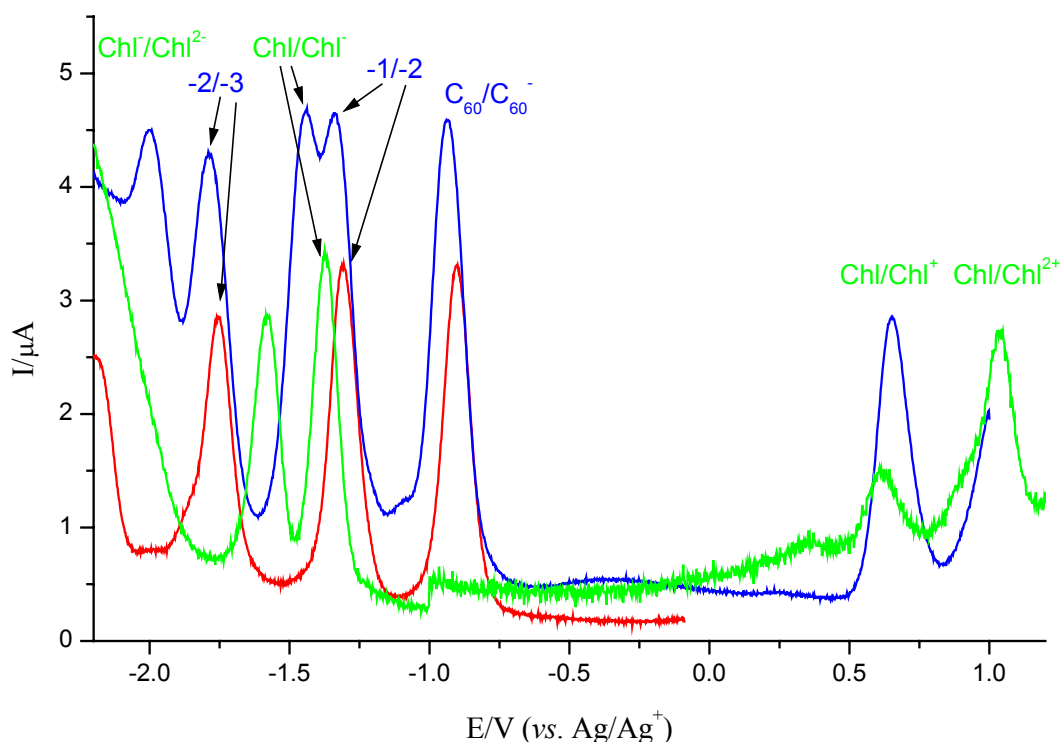


Abb. 4.14 Square-Wave-Voltammogramme der Verbindungen **28** (grüne Linie), **43** (blaue Linie) und **122** (rote Linie) in Dichlormethan (0.1 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat ([TBA](BF₄) als Leitsalz); Arbeitselektrode: Platinscheibenelektrode; Pulsfrequenz: 60 Hz; Pulshöhe: 30 mV und Ag/Ag⁺ als Referenzelektrode.

Bei positiven Potentialen findet die erste und die zweite Oxidation (0.61 V und 1.04 V vs Ag/Ag⁺) des Chlors **28** statt. Die Oxidation des Fulleren kann bei positiven Potentialen nicht beobachtet werden. Bei den negativen Potentialen kann man bis zu vier Reduktionsschritte (-0.9, -1.31, -1.76, -2.18 V vs Ag/Ag⁺) vom Fulleren-Derivat **122** detektieren, die jeweils 0.42 V auseinanderliegen. Ebenso kann man die Reduktion des Chlors **28** bei -1.3 V und -1.57 V beobachten. Bei der Betrachtung des Square-Wave Voltammogramms der Dyade **43** stellt man fest, daß es mit der Summe der Voltammogramme der entsprechenden Referenz-Chromophore **28** und **122** nahezu identisch ist. So findet eine marginale Verschiebung des ersten Reduktionspotentials von C₆₀ in **122** von -0.9 V zu

–0.93 V in Dyade **43** statt. Ähnlich klein ist die Verschiebung des ersten Oxidationspotentials von 0.61 V bei Chlorin **28** nach 0.65 V in Dyade **43**. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß nur schwache elektronische Wechselwirkungen in den Grundzuständen der Dyaden herrschen. Tabelle 5 zeigt alle durch die elektrochemischen Untersuchungen erhaltenen ersten Redox-Potentiale der Chlorin-Einheiten und des Elektronenakzeptors C₆₀, aufgenommen in Dichlormethan. Mit Hilfe von Gleichung 1.9 sind die Werte für die Änderung der freien Enthalpie für die Ladungstrennung ΔG_{ET} errechnet worden. Im allgemeinen wird der Term für die Lösungsmittelkorrektur bei Verwendung von Dichlormethan als vernachlässigbar angesehen [197].

Die Änderungen der freien Energie für den Elektronentransfer ΔG_{ET} kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta G_{ET} = \Delta E_{ET} - E_{ID} \quad (1.9)$$

$$\text{mit } \Delta E_{ET} = E_D - E_A \quad (1.10)$$

E_{ID} ist die Energie des ersten angeregten Zustandes S_I (s. Kap. 1.7.1).

Verbindung	$E^{ox}(D)$ (V)	$E^{red}(A)$ (V)	ΔG_{ET} (eV)
28	0.42	-	-
43	0.41	-1.18	-0.25
59	0.21	-	-
46	0.18	-1.18	-0.47
48	0.13	-	-
50	0.18	-1.19	-0.46
68	0.20	-1.19	-0.43
70	0.41	-1.19	-0.24
76	0.41	-1.19	-0.23
122	-	-1.11	-

Tabelle 5: Erste Redoxpotentiale der Chlorin- und Akzeptoreinheiten der Referenzverbindungen und der Dyaden und die daraus resultierenden ΔG_{ET} -Werte. Die Messungen sind in Dichlormethan mit [TBA](BF₄) als Leitsalz durchgeführt worden. Alle hier dargestellten Redoxpotentiale sind auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocinium (Fc/Fc⁺) als interner Standard bezogen.

Um die Werte der Energieniveaus in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe von Gleichung 1.8 zu bestimmen, wären die Abstände (R_{DA}) von Donor und Akzeptor und die effektiven Ionenradien (R_A , R_D) von Chl⁺ und C₆₀⁻ benötigt worden, die man nur durch Röntgenstrukturanalyse oder durch computergestützte Modellierung erhalten hätte. Im Rahmen dieser Arbeit sollte aber nur der qualitative Trend der Energie des

Ionenpaarzustandes in verschiedenen Lösungsmitteln abgeschätzt werden, so daß Gleichung 1.8 mit der Annahme vereinfacht wurde, daß die Ionenradien der Kationen (R_D) und Anionen (R_A) gleich sind, so daß mit $R_D = R_A = R/2$ Gleichung 1.11 geschrieben werden kann:

$$\Delta E_{ET} = e(E_D - E_A)_r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_s^r/2} \right] \quad (1.11)$$

Nach Gleichung 1.11 wird ΔE_{ET} in unpolaren Lösungsmitteln größer, da $\epsilon_s < \epsilon_s^r/2$ ist. In polaren Medien gilt $\epsilon_s > \epsilon_s^r/2$, d. h. die Energie des Ionenpaares sollte mit der Polarität des Lösungsmittels abnehmen.

Aufbauend auf der Kenntnis der einzelnen Energieniveaus von $\text{Chl}^*-\text{C}_{60}$, $\text{Chl}-\text{C}_{60}^*$ und $\text{Chl}^+-\text{C}_{60}^-$ kann man ein Reaktionsschema und ein Energiediagramm für Dyade **43** in Benzol aufstellen, um die verschiedenen Energie- und Elektronentransferwege zu visualisieren (Abb. 4.15).

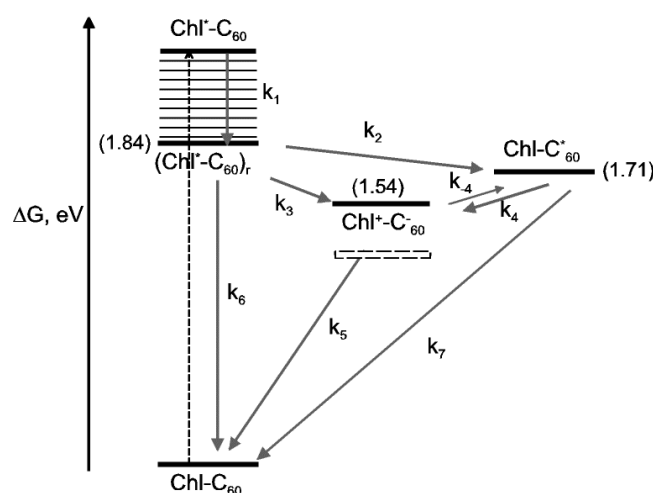


Abb. 4.15 Allgemeines Reaktionsschema und Energiediagramm für **43** in Benzol. Die Zahlen in Klammern geben Energien in eV an.

Hinweise zum Energietransfer von Chl^* nach C_{60} konnten in der stationären Fluoreszenz bzw. auch im zerfallsassoziierten Fluoreszenzspektrum erhalten werden. Die zwei Wege zur Bildung des ladungsseparierten Zustandes, d. h. der indirekte bzw. der direkte Weg, konnten mit Hilfe der spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden. Um die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 der verschiedenen Wege zum ladungsgetrennten Zustand in Abb. 4.15 zu erhalten, mußte eine globale Targetanalyse, wie in [140;142] beschrieben, durchgeführt werden. Sie basiert auf dem kinetischen Modell (Abb. 4.15), den errechneten DADS und den

daraus erhaltenen Lebenszeiten (Abb. 4.11). Die so erhaltenen Spezies-assoziierten Differenzspektren (SADS [140;142]) für Dyade **43** in Benzol sind in Abb. 4.16 dargestellt und die Geschwindigkeitskonstanten aller so analysierten Dyaden sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

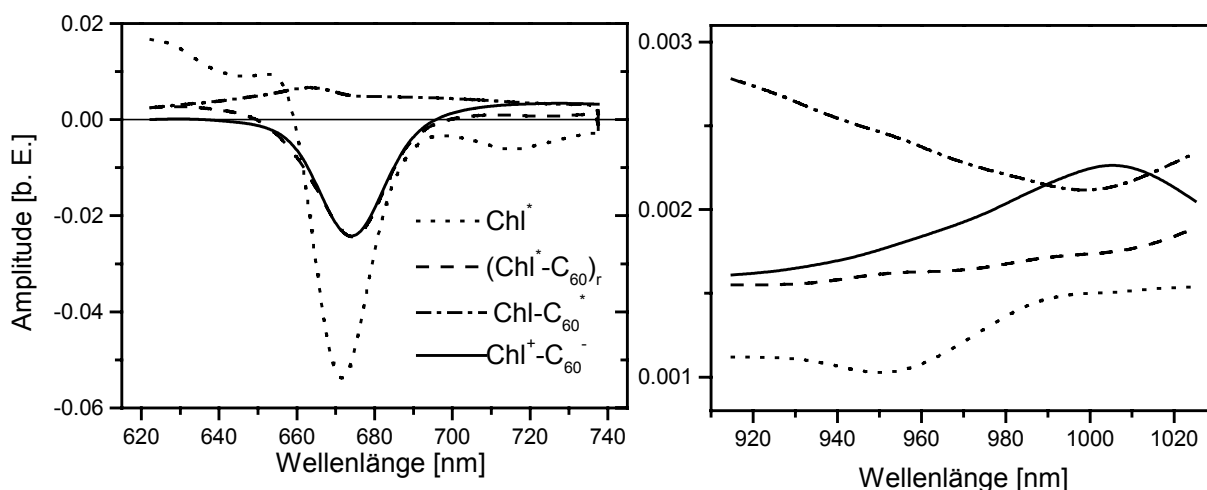


Abb. 4.16 Spezies-assoziierte Differenzspektren (SADS) für Dyade **43** in Benzol, errechnet aus den DADS und den Lebenszeiten, basierend auf dem kinetischen Modell in Abb. 4.15. Die linke Abbildung zeigt den sichtbaren und die rechte Seite den NIR-Bereich.

Man kann aus Abb. 4.16 entnehmen, daß die Entstehung des Ionenpaar $\text{Chl}^+-\text{C}_{60}^-$ mit einem Anstieg in den Absorptionen im Bereich $> 700 \text{ nm}$ und um 1000 nm gekoppelt ist. Diese beiden charakteristischen Absorptionen sind klare Indizien für das Auftreten von Chl^+ bzw. C_{60}^- und bestätigen die beschriebenen Interpretationen.

Dyade	Solvens	E_D (eV) ^a	E_A (eV) ^a	k_1 (ps ⁻¹)	k_2 (ps ⁻¹)	k_3 (ps ⁻¹)	k_4 (ps ⁻¹)	k_{-4} (ps ⁻¹)	k_5 (ns ⁻¹)
43	MCH	1.848	1.708	4.2	0.2	0.4	0.003	0.0004	0.4
43	Benzol	1.840	1.708	11.0	0.8	0.7	0.059	0.015	0.5
43	THF	1.848	1.708	10.0	1.0	1.1	0.35	0.04	50.0
76	MCH	1.845	1.708	?	0.0	0.015 ^b	0.0	0.0	?
76	Benzol	1.829	1.708	~8.0	0.0	0.49/0.029	0.0	0.0	0.04
76	Toluol	1.829	1.708	?	0.0	0.023	0.0	0.0	?
76	THF	1.831	1.708	6.5	0.0	0.53/0.071	0.0	0.0	10.0
76	BZN	1.831	1.708	?	0.0	0.040	0.0	0.0	?
50	THF	1.829	1.708	6.5	0.0	0.8	0.0	0.0	170.0

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten k_i für die in Abb. 4.15 dargestellten Energie- und Elektronentransferschritte. ^a E_D , E_A , sind die Energien der Zustände $\text{Chl}^+-\text{C}_{60}$, $\text{Chl}-\text{C}_{60}^*$. ^bDie Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den durchschnittlichen Fluoreszenzlebenszeiten der zwei Hauptkomponenten bestimmt.

Die gleiche globale Targetanalyse wurde für Dyade **43** in MCH und THF bzw. für Dyade **50** in THF durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 6 zusammenfaßt. Für Dyade **76** wurde keine globale Targetanalyse durchgeführt, da aufgrund der flexiblen Verknüpfung von Donor und Akzeptor Heterogenitäten in der Kinetik auftraten, die durch das Auftreten von multiexponentiellen Zerfällen des GB bzw. Anstieg der Absorption im NIR-Bereich angedeutet wurden. Somit sind die Geschwindigkeitskonstanten für diese Dyade in Benzol und THF aus den Lebenszeiten der errechneten DADS ermittelt worden. Hier kann diese einfachere Verfahrensweise gewählt werden, da kein Hinweis auf einen Energietransfer von Chl* zum C₆₀ gefunden wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des Radikalpaares in MCH, Toluol und BZN wurden aus den durchschnittlichen Lebenszeiten der Hauptkomponenten bestimmt.

Die Ladungsrekombination (CR) der in **43** und **76** gebildeten Ionenpaare läuft mit einer langsamen Kinetik ab, wie es die Auswertungen der TA-Kinetiken der charakteristischen spektralen Absorptionsbereiche für das Chl-Kation und C₆₀-Anion ergaben. Es wurde festgestellt, daß die Lebenszeit des Ionenpaares sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist. In unpolaren Solventien wie MCH oder Benzol wurden Lebenszeiten von > 2 ns gefunden und in THF oder BZN 20 ps (**43**), 50 ps (**68**) bzw. 100 ps (**76**). Mit erhöhter Lösungsmittelpolarität werden die Geschwindigkeitskonstanten größer, d. h. die Kinetiken der Ladungstrennung und -rekombination werden schneller (Tab. 6). In Tab. 5 wird dieser Trend bestätigt, je weniger negativ der Wert ΔG_{ET} ist, umso größere Lebenszeiten des ladungsseparierten Zustandes werden gefunden.

Abschließend sei angemerkt, daß die in der Literatur beschriebenen Dyaden oder Triaden, die ein Porphyrin als Donor und ein C₆₀ als Elektronenakzeptor beinhalten, nur in polaren Lösungsmitteln ein Radikationenpaar ausbildeten. Der Grund mag in unpolaren Lösungsmitteln die höhere Lage der Energieniveaus der Ionenpaare sein, so daß der Ladungstransfer thermodynamisch nicht begünstigt wird. In polaren Lösungsmitteln werden die Energieniveaus abgesenkt, was die Ladungstrennung begünstigt.

Dyaden **43** und **76** sind die ersten Fulleren-Dyaden, bei denen in unpolaren Lösungsmitteln ein Ladungstransfer nachweisbar ist. Die flexible Verknüpfung der Akzeptoreinheit mit der Chlorin-Donor-Einheit führte bei Dyade **76** im Vergleich zu **43** zu einem um eine Größenordnung langsameren Ladungsseparierungsschritt. Im Gegensatz dazu zeigt sich keine Veränderung in der Zeitkonstanten beim CR-Prozeß. Diese Tatsache war überraschend, da die „native Brücke“ in 17³-Position zum Zweck der Verlangsamung des CR-Prozesses geplant war. Jedoch scheint sich die Flexibilität nachteilig auf die Lebenszeit des Radikalpaares

auszuwirken. Nach der Ausbildung des ET-Zustandes bewirkt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Anion und Kation eine starke Interaktion, die zu einer Konformationsänderung und damit zu einer Beschleunigung der Ladungsrekombination führt. Die Flexibilität zeigt sich auch in der Heterogenität der Zeitkonstanten der Bildung des CS-Zustandes in der TA-Methode. Bei Verbindung **70**, bei der Donor und Akzeptor starr miteinander verknüpft sind, kommt es im unpolaren Lösungsmittel nicht zur Bildung eines CS-Zustandes. Die flexible Brücke ermöglicht also die Bildung des CS-Zustandes, aber auch dessen schnelle Rekombination. Diese Erkenntnis war sehr wichtig für die weitere Vorgehensweise, da die Dyade mit einer artifiziellen Lichtsammelantenne gekoppelt werden sollte, wobei möglichst die für die Aggregation wichtigen Positionen (3^1 und 13^1) im Chlorin-Molekül erhalten werden sollten.

Dyade **50** zeigte in allen untersuchten Lösungsmitteln eine völlig unerwartete Photodynamik im Vergleich zu den Dyaden **43** und **76**. Es konnte kein Fluoreszenzspektrum in Benzol gemessen werden. Außerdem trat ein Exciplex in MCH auf. Ein ladungsseparierter Zustand war nicht zu detektieren.

4.6.2 Vergleich mit anderen Untersuchungen

Während der photophysikalischen Untersuchungen der Dyaden wurden von Tkachenko *et al.* die Ergebnisse der photophysikalischen Untersuchungen von **43** und **46** vorgestellt [143]. Diese Ergebnisse weichen in einigen wichtigen Punkten von den hier gefundenen Ergebnissen ab. Die Studien von Tkachenko *et al.* wurden ebenfalls mittels stationärer Fluoreszenz, zeitaufgelöster Fluoreszenz und Absorptions-Messungen in BZN- und Toluol-Lösungen durchgeführt. Die Autoren nennen zwei Hauptergebnisse. Erstens, ein Radikationenpaar wurde dort nur in polaren Solventien gebildet, während sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungen ein Exciplex gebildet werden sollte, der im unpolaren Solvenz direkt in den Grundzustand zurückkehrt, und in polaren Medien einen CS-Zustand ausbildet. Diese Interpretation von Tkachenko *et al.* steht in direktem Widerspruch zu den hier vorgestellten Ergebnissen. Hier wurde herausgefunden, daß gerade Dyade **43** einen langlebigen CS-Zustand mit einer hohen Quantenausbeute im unpolaren Medium Benzol bildet. Zum anderen konnte bei Dyade **43** kein Hinweis für das Vorliegen eines Exciplexes gefunden werden. Ohne in viele Details zu gehen, sollen hier die möglichen Ursachen für die unterschiedlichen Interpretationen vorgeschlagen werden. Im Falle von **43** in Toluol liegt es

wahrscheinlich am sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der von Tkachenko *et al.* benutzten TA-Meßapparatur, daß die wichtige Absorptionsbande im NIR-Bereich des Fulleren-Anions nicht detektiert wurde. Zum anderen haben die Autoren das Ansteigen der Absorption im Wellenlängenbereich > 700 nm, die typisch für die Chl-Kation-Absorption ist, übersehen bzw. falsch interpretiert. Die Analyse der TA-Spektren in BZN führt zum gleichen Ergebnis wie die hier diskutierten Meßergebnisse in THF.

Der zweite Hauptunterschied zu den Daten von Tkachenko *et al.* ist der postulierte Exciplex von **43** in unpolaren bzw. polaren Lösungsmitteln, für dessen Existenz bei unseren Messbedingungen keine Hinweise erbracht werden konnten. Der Grund für das Erscheinen eines Exciplexes mag darin liegen, daß die Autoren die Dyade in der Soretbande (430 nm) anregten. In diesem Bereich absorbiert auch das Fulleren, wie aus Abb. 4.2 zu entnehmen ist. So kann bei dieser Anregungswellenlänge neben dem Chlorin auch das Fulleren angeregt werden, was dann zu einer zusätzlichen Emissionsbande führt. Im weiteren zeigt das stationäre Fluoreszenzspektrum von **46** bei den Autoren eine zusätzliche Schulter, die in unserem Fall bei **46** nicht beobachtet werden konnte. Dies ist wahrscheinlich einer Verunreinigung der Probe zuzuschreiben, so daß entweder Verunreinigungen oder die direkte Anregung des Fullerens zu einer zusätzlich emittierenden Spezies führte.

4.7 Zusammenfassung

Die Dyaden **43** und **76** bilden sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln einen CS-Zustand mit einer hohen Quantenausbeute aus. Die Lebenszeiten dieses Zustandes sind stark lösungsmittelabhängig und für **43** und **76** konnten Lebenszeiten von > 2 ns in unpolaren und < 100 ps in polaren Lösungsmitteln beobachtet werden. Die Zeitkonstanten zur Bildung des CS-Zustandes sind in **43** und **76** stark unterschiedlich, was auf die flexible Brücke zwischen Donor und Akzeptor zurückgeführt wurde. Bei Dyade **70** konnte in Benzol nur ein Energietransfer manifestiert werden, obwohl sie **43** bis auf einen in 3-Position eingefügten starren Styrylspacer sehr ähnlich ist. Diese Erkenntnis war wichtig für die weitere Verfahrensweise. So konnte für weitere Synthesep lanungen die 17³-Position für das Ankoppeln von Elektronenakzeptoren verwendet werden. Das ist mit dem Vorteil verbunden, daß die 3¹- und 13¹-Positionen für eine mögliche Koaggregation frei zur Verfügung stehen und so besser an eine artifizielle Antenne angekoppelt werden kann.

Weiterhin konnte gezeigt werden, wie das Entfernen der 13¹-Ketogruppe (s. **50**) zu einem völlig verschiedenen photophysikalischen Verhalten führte. Die Bildung eines CS-Zustandes findet nur in polaren Solventien statt, während in unpolaren Lösungsmitteln die Bildung eines Exciplexes beobachtet werden kann.

Der Lösungsmiteleinfluß auf die CS- bzw. CR-Zeitkonstanten kann mit der lösungs- mittelabhängigen Lage des Energieniveaus des CS-Zustandes erklärt werden.

Weiterhin wurden exemplarisch für Dyade **43** die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Energie- und Elektronentransferprozesse durch kinetische Modellierung basierend auf DAD-Spektren, die durch TA-Messungen erhalten wurden, errechnet. Die so erhaltenen SAD-Spektren stimmen in ihren spektralen Eigenschaften mit den erwarteten Übergangszuständen wie Chl-Kation und C₆₀-Anion sehr gut überein. So konnte unter anderem nach der Analyse der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie folgendes Reaktionsschema und Energiediagramm für Dyade **43** in Benzol aufgestellt werden (Abb. 4.17).

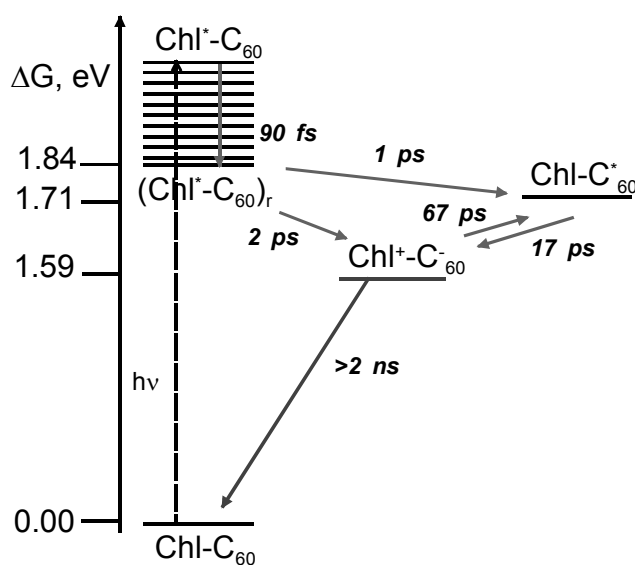


Abb. 4.17 Reaktionsschema und Energiediagramm für Dyade **43** in Benzol.

5 Biomimetische RZ-Äquivalente mit Bakteriophäophorbid *a* als Donor

5.1. Allgemeines

In diesem Kapitel wird das Synthesekonzept für kovalent verknüpfte Bakteriochlorin-Elektronenakzeptor Dyaden vorgestellt. Die photophysikalische Charakterisierung bezüglich des Energie-/Elektronentransferverhaltens wird in Kapitel 6 dargestellt und in Kapitel 7 wird der Einbau in artifizielle Antennen/RZ-Einheiten präsentiert.

Bakteriochlorophylle (BChl) und deren korrespondierende freie Basen, die Bakteriophäophytine, fungieren als Antennenpigmente, als primäre bzw. sekundäre Donoren, die die lichtinduzierte Ladungstrennung in den Reaktionszentren (Abb. 1.7) von grünen, braunen oder Purpurbakterien bewirken. Wegen des Vorkommens dieser komplexen Gruppe der Tetrapyrrole in bakteriellen Organismen werden sie als Bakteriochlorophylle bezeichnet. Chemisch gesehen sind die meisten Bakteriochlorophylle aber Chlorine, d. h. sie besitzen nur einen reduzierten Pyrrolring (D) (siehe Abb. 1.17), und fallen somit unter die Klasse der 17,18-Dihydroporphyrine. Bakteriochlorophylle, die das typische Strukturmerkmal eines Bakteriochlorins besitzen, d. h. zwei gegenseitig angeordnete reduzierte Pyrrolringe, sogenannte 7,8,17,18-Tetrahydroporphyrine, werden z. B. durch BChl *a* (**1**), *b* und *g* vertreten, wobei das BChl *a* am häufigsten in photosynthetischen Bakterien angetroffen wird. Obwohl Bakteriochlorine als primäre Donoren in den RZ dienen, gibt es bis auf Verbindung **10** in der Literatur überhaupt keine Versuche, Bakteriochlorin-Dyaden als strukturelle und funktionelle RZ-Einheiten zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Demgegenüber steht eine Fülle von ET-Dyaden, die vorwiegend synthetische Porphyrine als Donorkomponente besitzen. Ein Grund hierfür sind sicherlich die schwer zugänglichen Ausgangssubstanzen, die sowohl durch komplexe Totalsynthese als auch durch Gewinnung des Bakteriochlorins mittels Extraktion aus photosynthetischen Bakterien limitiert sind. Dies wird auch von der Tatsache unterstrichen, daß nur ganz wenige Totalsynthesen von Bakteriochlorinen bis zum heutigen Zeitpunkt existieren. Erschwerend kommt die Sensibilität sowohl der durch Totalsynthese erhaltenen Bakteriochlorine als auch der nativen Pigmente wie des Bakteriochlorophylls und -phäophytins *a* gegenüber chemischen Modifikationen, Sauerstoff und/oder Licht hinzu.

Diese Chromophore gewinnen jedoch durch ihre extrem langwelligen Absorptionseigenschaften (~750 nm) z. B. in der Entwicklung der Photodynamischen-Therapie (PDT) immer mehr an Bedeutung [144-146]. Dabei sollen sie als Photosensibilisatoren bei der Bekämpfung von Hautkrebs dienen. Das derzeitige Forschungsinteresse ist darauf gerichtet, möglichst langwellig absorbierende und stabile Bakteriochlorin-Derivate mit dem Ziel zu schaffen, da langwelliges Licht tiefer in das Gewebe eindringt und so die PDT effektiver gestaltet werden kann. Trotz dieses neueren Interesses an Bakteriochlorin-Verbindungen standen nicht viele Synthesekonzepte zur Verfügung, auf die man zur Synthese von Reaktionszentren-Äquivalenten auf der Basis von Bakteriochlorinen zurückgreifen könnte [118]. Auch in diesem Fall schied von Anfang an das totalsynthetische Konzept aus zwei Hauptgründen aus: Zum einen existierte für das Erreichen des Zieles dieser Arbeit kein geeignetes totalsynthetisches Konzept und zum anderen wäre die Entwicklung eines solchen Synthesekonzeptes nur mit extrem hohem Zeit- und Arbeitsaufwand möglich gewesen. Ein wichtiger Vorteil des hier angestrebten semisynthetischen Konzeptes besteht darin, daß die nativen Pigmente bereits Substituenten tragen, die sich durch unterschiedliche Reaktivität auszeichnen und so gezielte Seitengruppenmodifikationen zulassen. Dies erhöht die Anzahl zugänglicher Pigment-Derivate, und es stehen so Wege offen, mehrere unterschiedliche ET-Dyaden zu synthetisieren. Weiterhin bringt das native Pigment bereits in geeigneter Position die für die Aggregation wichtigen Funktionalitäten mit, die für die geplante Anwendung in einer Antennen/RZ-Einheit auf der Basis der Selbstorganisation von entscheidender Wichtigkeit sind. Es ist jedoch anzumerken, daß die Überlegenheit dieses Konzeptes gegenüber der Totalsynthese nicht so stark wie bei den Chlorinen ausgeprägt ist, da das Bakteriochlorophyll *a* nicht so einfach in großen Mengen verfügbar ist, wie das Chlorophyll *a* (siehe Kapitel 9).

5.2 Syntheseplanung

Es sollte in diesem Zusammenhang auch der semisynthetische Zugang zu Bakteriochlorinen, ausgehend von Phäophorbid *a*, erwogen werden, um mögliche Bakteriochlorin-RZ-Einheiten zu synthetisieren. Ähnlich wie beim Methylphäophorbid *a* in Abb. 3.1, stehen beim Bakteriochlorin *a* die vier möglichen Positionen 3¹, 3², 17³ und der Cyclopentanonring zur Ankopplung eines Elektronenakzeptors zur Verfügung (Abb. 5.1).

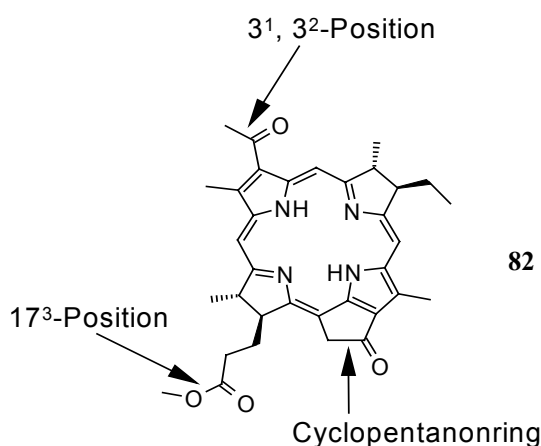


Abb. 5.1 Mögliche Ankopplungsstellen für Elektronenakzeptoren beim Bakteriochlorin *a* 82.

Die Derivatisierungen sind im Gegensatz zu den entsprechenden Chlorinen aufgrund der chemischen Labilität und der sensitiven Absorptionseigenschaften des Bakteriochlorins *a* 82 sehr stark limitiert. Sie sollten so wenig wie möglich beeinflusst werden, da jede Modifikation an der 3¹- oder 13¹-Gruppe eine hypsochrome Verschiebung der typischen Q_y-Absorptionsbande nach sich zieht von ~28 nm. Im Fokus der Syntheseplanung stand, möglichst langwellig absorbierende ET-Dyaden zu synthetisieren, die sich zur Ankopplung an die artifizialen Antennen-Modelle, basierend auf Zinkchlorin 5, besonders eignen. In der Planung wurden daher folgende Reaktionszentren-Einheiten, die Bakteriochlorine als Donor-Pigment beinhalten, berücksichtigt:

- 1) In 3¹-Position direkt verknüpfte Bakteriochlorin-Akzeptor-Einheiten,
- 2) Ankopplung eines flexibel verbrückten Elektronenakzeptors in 17³-Position,
- 3) Bakteriochlorin-Akzeptor-Einheiten aus semisynthetischem Bakteriochlorin.

Im Vordergrund stand dabei die Entwicklung von Reaktionswegen, die unter milden Bedingungen zu diesen geplanten Produkten führen.

5.3 Direkt verknüpfte Bakteriochlorin-Fulleren (C₆₀) Dyaden

Das Ausgangsmaterial Bakteriochlorophyll *a* (**1**) wurde im Milligramm-Maßstab aus den Bakterien *Rhodobacter sphaeroides* gewonnen, die in Flaschen-Kulturen gezüchtet und anschließend durch Zentrifugation angereichert wurden. Die Naßzellen wurden nach mehrmaligem Aufschließen (Einfrier/Auftauzyklus mit flüssigem Stickstoff) mit Aceton extrahiert und das Bakteriochlorophyll *a* (**1**) erhalten. Dieser Rohextrakt wurde ohne weitere Aufarbeitung einer β -Ketoester-Pyrolyse in Collidin unterworfen, um das stabile 13²-Demethoxycarbonylbakteriochlorophyll *a* (**81**) zu erhalten. Im nächsten Schritt wurde es in schwefelsaurer Methanollösung zum 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (**82**) umgeestert.

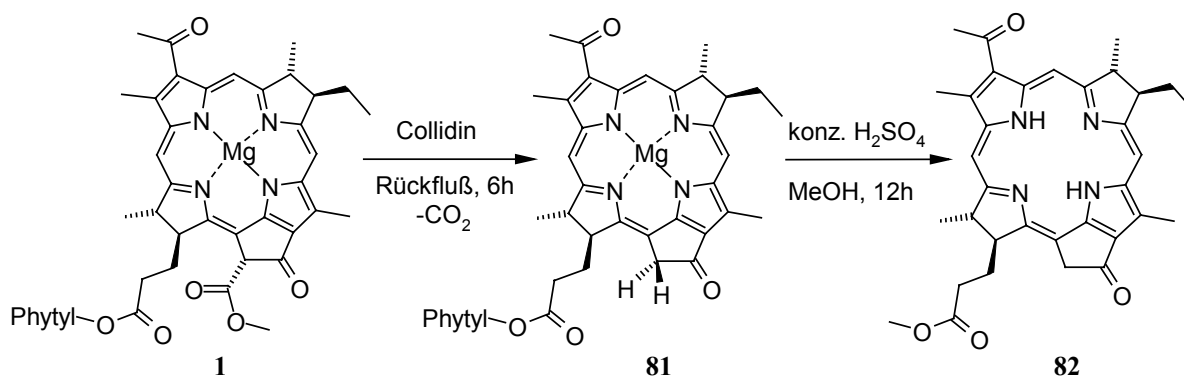


Abb. 5.2 Darstellung von 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (**82**) aus Bakteriochlorophyll *a* (**1**).

Alternativ wurde auch das Bakteriochlorophyll *a* (**1**) nach der Aufreinigung zur Synthese eingesetzt, was das Arbeiten erheblich erschwerte, da unter striktem Luft- und Lichtausschluß gearbeitet werden mußte, um Photooxidationen zu vermeiden.

Zunächst sollte auf den bei den Chlorinen erhaltenen Ergebnissen aufgebaut werden, d. h. der Elektronenakzeptor (C₆₀) sollte in 3-Position an den Makrozyklus des Bakteriochlorins kovalent gekoppelt werden. Zur Ankopplung des Fulleren in 3-Position mußte diese Position mit einer entsprechenden Aldehyd-Gruppe funktionalisiert werden. Dazu war es notwendig die 3-Acetylgruppe in eine Vinylgruppe umzuwandeln. In Anlehnung an die Arbeit von Scheer *et al.* [147], der die Transformation der 3-Acetylgruppe am Bakteriochlorophyll *a* in eine Vinylgruppe im kleinen Maßstab (5 mg) beschreibt, wurde versucht, diesen Reaktionsweg auf den großen Maßstab (300 mg Bakteriochlorophyll *a*) anzuwenden.

Ausgehend von Bakteriochlorophyll *a* (**1**) wurde die 3¹-Ketogruppe mit Natriumborhydrid in Ethanol bei 4°C selektiv zum 3¹-Hydroxyethyl-Derivat **83** überführt. Die Reaktion kann sehr gut mit dem Photometer verfolgt werden, da es zu einer drastischen hypsochromen Verschiebung der Q_y-Bande von 771 nm nach 714 nm kommt. Die Ausbeute betrug 71 % im idealsten Fall, wenn strikt unter Luft- und Lichtausschluß gearbeitet wurde. Werden beim standardmäßigen Aufarbeiten und bei der Säulenchromatographie die Lösungsmittel nicht sorgfältig entgast oder Lichteinstrahlung vermieden, können die Ausbeuten sehr schnell im Bereich von 30 % liegen. Dazu ist anzumerken, daß die Pigmente nicht, wie in der Literatur beschrieben [147], an DEAE-Zellulosematerial gereinigt wurden, sondern an unmodifiziertem Kieselgel. Möglicherweise ist dieses Säulenmaterial zu azide und leitet somit Zersetzungsreaktionen ein, die die Ausbeute erheblich verringern.

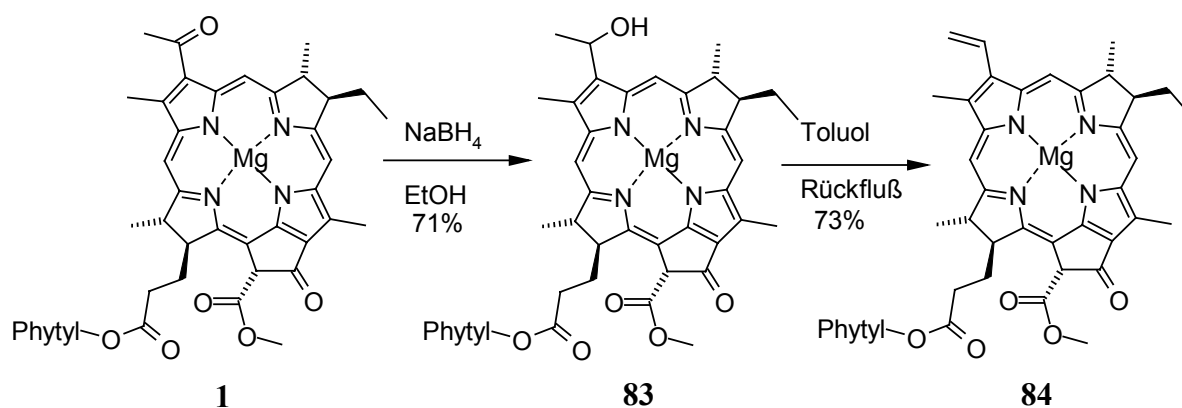


Abb. 5.3 Darstellung von 3-Vinylbakteriochlorophyll *a* (**84**) aus Bakteriochlorophyll *a* (**1**).

Das Diastereomerengemisch **83** wurde nicht quantitativ getrennt und direkt nach sorgfältiger Trocknung im Ölpumpenvakuum der nachfolgenden Reaktion unterworfen: Die Dehydratisierung der 3¹-Hydroxyethylgruppe zur 3-Vinylgruppe verläuft in über Natrium getrocknetem Toluol in der Siedehitze. Das Ende der Reaktion konnte photometrisch bestimmt werden (Verschiebung der Q_y-Bande von 739 nach 750 nm) und **84** konnte mit 75 % Ausbeute isoliert werden. Bei diesem Produkt wurde mittels Esterpyrolyse in siedendem Collidin der reaktive β-Ketoester entfernt **85** und anschließend mit schwefelsaurer Methanollösung zum 3-Vinylbakteriochlorin-Methylester **86** umgeestert.

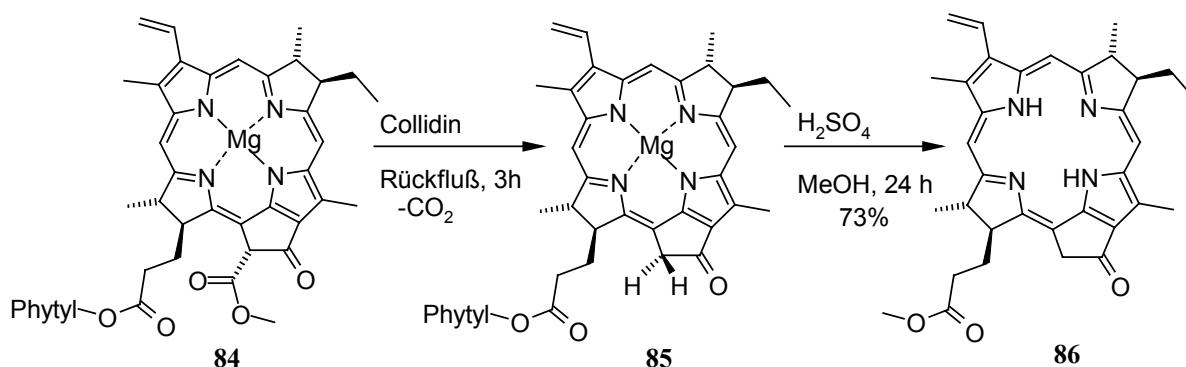


Abb. 5.4 Darstellung von 3-Vinyl-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (**86**).

Produkt **86** konnte mit 73 % Ausbeute isoliert werden. Problematisch bei dieser Reaktionssequenz ist das Arbeiten mit den Bakteriochlorophyll-Derivaten, die sich durch eine außerordentliche Sauerstoff- und Lichtempfindlichkeit auszeichnen. Um genügend Startsubstanz für nachfolgende Modifikationsversuche zu gewinnen, muß diese aufwendige Prozedur, angefangen vom Heranzüchten der Bakterien bis hin zur entscheidenden Modifikation, mehrmals durchgeführt werden. Schon die Extraktion des Bakteriochlorophylls ist gegenüber der Isolation des entsprechenden Methylbakteriophäophorbids **82** ineffektiver. Aus diesem Grunde wurde nach einem alternativen, neuen Syntheseweg gesucht. Dazu bot sich an, die 3¹-Ketogruppe der stabilen Form **82** selektiv mit Natriumborhydrid in Ethanol zu reduzieren und der oben beschriebenen Dehydratisierung in absolutem Toluol zu unterziehen.

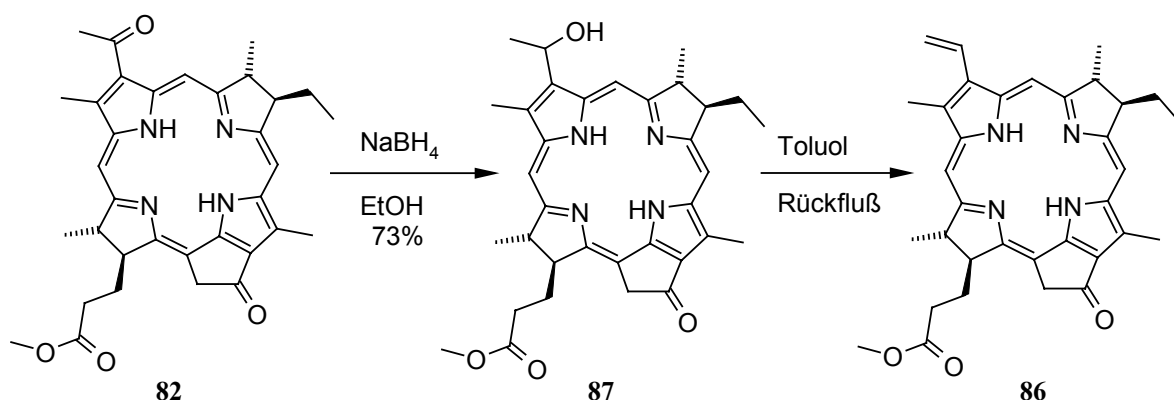


Abb. 5.5 Alternativer Darstellungsweg von 3-Vinyl-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (**86**).

Diese Versuchsführung brachte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Es konnte keine Dehydratisierung zum Vinylderivat **86** festgestellt werden. In diesem Fall scheint die Abgangsneigung der Hydroxygruppe durch das Fehlen des Magnesiumzentralatoms und des β -Ketoesters stark erniedrigt zu sein. Bei **87** wurde versucht, mit *p*-Toluolsulfonylchlorid die

Abgangsneigung der Hydroxygruppe zu begünstigen. Dazu wurde **87** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Gegenwart von Triethylamin bei 50 °C in absolutem Toluol zur Reaktion gebracht. Auch in diesem Fall konnte keine Bildung der Vinylverbindung **86** verzeichnet werden. Erst die Verwendung von Methansulfonylchlorid unter gleichen Versuchsbedingungen konnte die Bildung des gewünschten Produktes **86** einleiten. Das Produkt konnte mit 83 % Ausbeute isoliert werden.

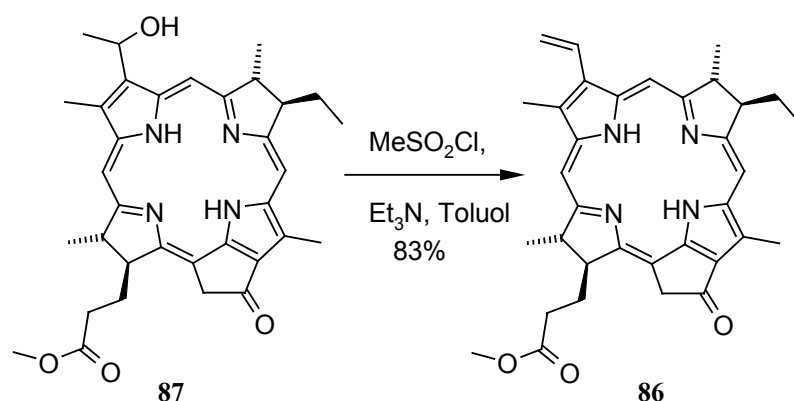


Abb. 5.6 Neuer Darstellungsweg von 3-Vinylbakteriochlorin **a** **86** mit Methansulfonylchlorid.

Dieser in Abb. 5.6 dargestellte Reaktionsweg ist dem in Abb. 5.3 gezeigten vorzuziehen, da auf das Arbeiten mit dem sensitiven Bakteriochlorophyll *a* verzichtet werden konnte und so eine höhere Gesamtausbeute erzielt wurde.

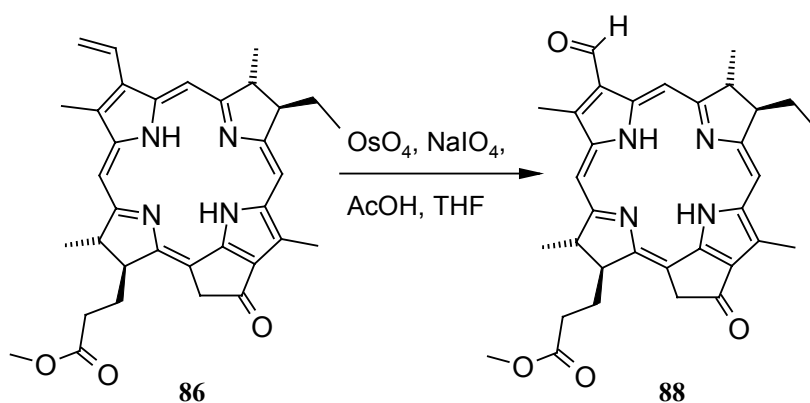


Abb. 5.7 Versuch zur Darstellung von 3-Formylbakteriochlorin **88**.

Im nächsten Schritt sollte die Vinylgruppe von **86** mittels oxidativer Spaltung mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat zum entsprechenden 3-Formylbakteriochlorin **88** umgesetzt werden. Die Analyse des Reaktionsgemisches mit Dünnschichtchromatographie

ergab, daß sich **86** unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu mindestens sechs undefinierten und nicht charakterisierbaren Produkten umsetzte. Charakteristisch für die Produkte war das für Chlorine typische Absorptionsspektrum, so daß die Nebenreaktion aus der Oxidation des Bakteriochlorinderivats zu entsprechenden Chlorinderivaten bestand. Dieses ist auf das tieferliegende Oxidationspotential des Bakteriochlorinderivats im Vergleich zum entsprechenden Chlorin **28** zurückzuführen. Das gewünschte Produkt **88** konnte daher auf diesem Reaktionsweg nicht isoliert werden. Die direkte Ankopplung des Elektronenakzeptors an 3¹-Position und *via* Heck-Reaktion an die Vinylgruppe wurde an diesem Punkt zurückgestellt, da der Fokus auf Bakteriochlorin-Dyaden gerichtet wurde, die die für die Aggregation wichtigen Funktionalitäten auf 3¹- und 13¹-Position tragen sollten. Dazu sollte der Elektronenakzeptor, das Fulleren C₆₀, in 17³-Position gekoppelt werden.

5.4 Aliphatisch verbrückte Bakteriochlorin-Akzeptor Dyaden

Ausgehend vom Bakteriochlorin **82** wurde mit Natriumborhydrid in THF/MeOH-Gemisch die 3-Acetyl- und 13¹-Ketogruppe zum entsprechenden Hydroxy-Derivat **89** reduziert und mit 72 % Ausbeute isoliert. Die Verwendung von Methanol im Reaktionsgemisch war essentiell und führte zur gleichzeitigen Reduktion der Carbonylfunktion. Der Versuch, beide Carbonylgruppen mittels Natriumborhydrid in Ethanol zu reduzieren, führte ausnahmslos zur Reduktion der 3-Acetylfunktion zum 3¹-Hydroxymethylbakteriochlorin **91**, welches mit 89 % Ausbeute isoliert werden konnte. Erhöhte Reaktionstemperatur und Natriumborhydridmengen führten zum Auftreten der Nebenreaktion der basischen Alkoholyse der 17³-Esterfunktionalität zum Ethylester. Aus diesem Grund mußte die Reduktion in THF zusammen mit Methanol durchgeführt werden, da das Natriumborhydrid mit Methanol das wesentlich stärkere Reduktionsäquivalent NaHB(OCH₃)₃ ausbildet.

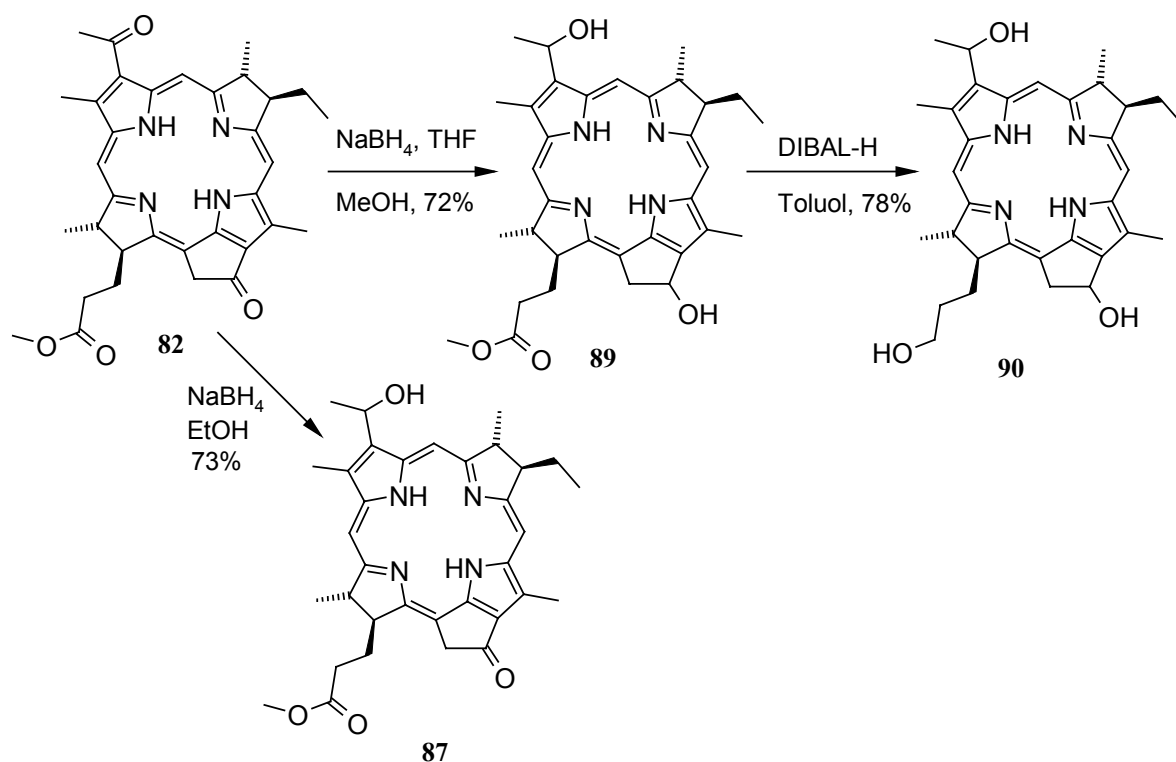


Abb. 5.8 Darstellung von Bakteriochlorin-Derivat **90**.

Im darauffolgenden Schritt wurde der in 17³-Position lokalisierte Methylester zum Alkohol-Derivat **90** mit zwei Moläquivalenten DIBAL-H in absolutem Toluol bei -78 °C reduziert. Die einschrüttige Reduktion zum entsprechenden 17³-Aldehyd verlief nur mäßig, da die Nebenreaktion, d. h. die Überreduktion zum Alkoholderivat **90**, immer zu verzeichnen war, so daß die Isolation des Aldehyds nur in sehr niedrigen Ausbeuten (< 30 %) möglich war. Alkohol-Derivat **90** konnte mit einer Ausbeute von 78 % isoliert werden. Nach sorgfältiger Trocknung der Substanz im Ölpumpenvakuum wurden alle drei Hydroxylgruppen mit Tetra-*n*-Propylammoniumperruthenat und N-Methylmorpholin-N-oxid in absolutem Dichlormethan unter Verwendung von aktiviertem Molekularsieb (4Å) zu den entsprechenden Carbonylfunktionen oxidiert. Das gewünschte Aldehyd-Derivat **92** konnte mit einer hohen Ausbeute von 85 % isoliert werden.

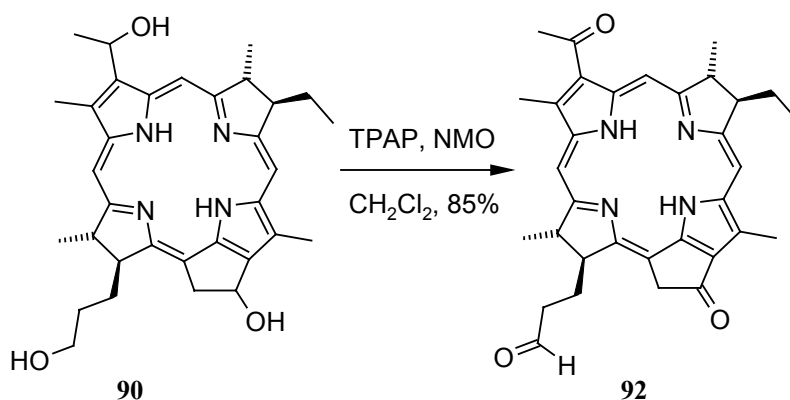


Abb. 5.9 Darstellung von Bakteriochlorin α -Derivat **92**.

Verbindung **92** wurde im nächsten Schritt mit fünf Moläquivalenten N-Methylglycin und einem Moläquivalent C₆₀ in der Siedehitze sechs Stunden umgesetzt. Es entstand ein diastereomeres Gemisch der Verbindung **93**, das mit 40 % Ausbeute isoliert werden konnte. Die Trennung der Diastereomeren in die einzelnen Komponenten lieferte eine Hauptkomponente von 30 % Ausbeute, die zu weiteren Versuchen und Charakterisierungen herangezogen wurde (siehe Kapitel 6, 7 und 9).

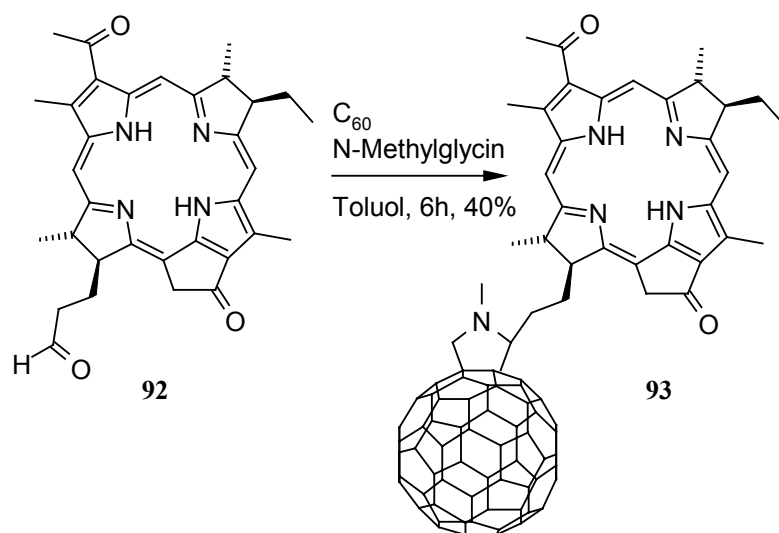


Abb. 5.10 Darstellung der ersten Bakteriochlorin *a*-Fulleren Dyade **93**.

Weiterhin wurde versucht, die zur Verfügung stehende aliphatische Aldehydfunktion in **92** mit 2-Aminonaphthochinon (**40**) umzusetzen. Bei einem Erfolg sollte das Konzept des „Schalters“ durch Protonierung des Iminstickstoffes untersucht werden. Die Reaktion wurde in absolutem Benzol und mit einem Wasserabscheider durchgeführt, so daß bei der Konden-

sation entstehendes Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Die erhöhte Reaktionstemperatur und das anwesende 2-Aminonaphthochinon haben jedoch zur Folge, daß es zur allmählichen Oxidation des Bakteriochlorins zum entsprechendem Chlorin kam, d. h. es findet eine Abspaltung der Wasserstoffe in 7,8-Position statt. So konnte die gewünschte Bakteriochlorin *a*-Chinon-Dyade **94** mit nur 16 % Ausbeute isoliert werden.

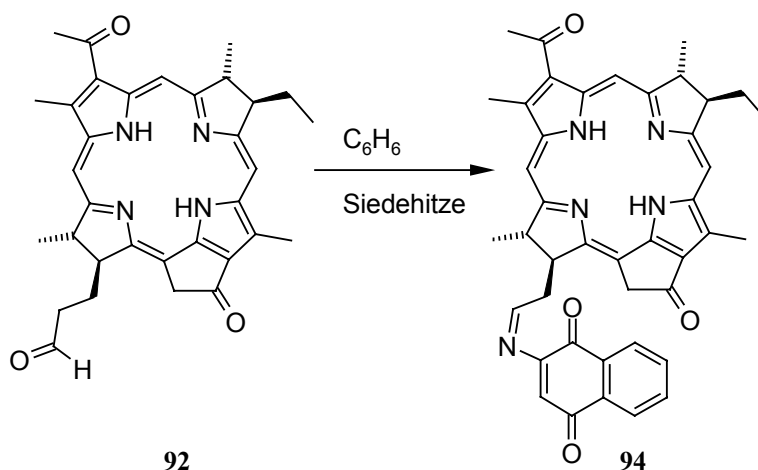


Abb. 5.11 Darstellung einer Bakteriochlorin-Chinon Dyade **94**.

Diese geringe Ausbeute gab die Veranlassung, einen anderen Syntheseweg zu planen. In der Literatur wurden die verschiedenen Verknüpfungsarten von Donor- und Akzeptor-einheiten eingehend studiert. Dabei zeigte sich, daß sich eine Amidbindung zwischen Donor- und Akzeptormolekül beim intramolekularen Elektronentransfer günstiger verhält als eine Esterverknüpfung. Aus diesem Grund sollte das 2-Aminonaphthochinon mit Bakteriophäophorbid *a* (**95**) über einer Amidbindung verknüpft werden. Dazu wurde **82** oder noch besser **81** durch zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur in konzentrierter HCl-Lösung zum Bakteriophäophorbid *a* (**95**) umgesetzt. Das Produkt konnte mit 86 % Ausbeute isoliert werden.

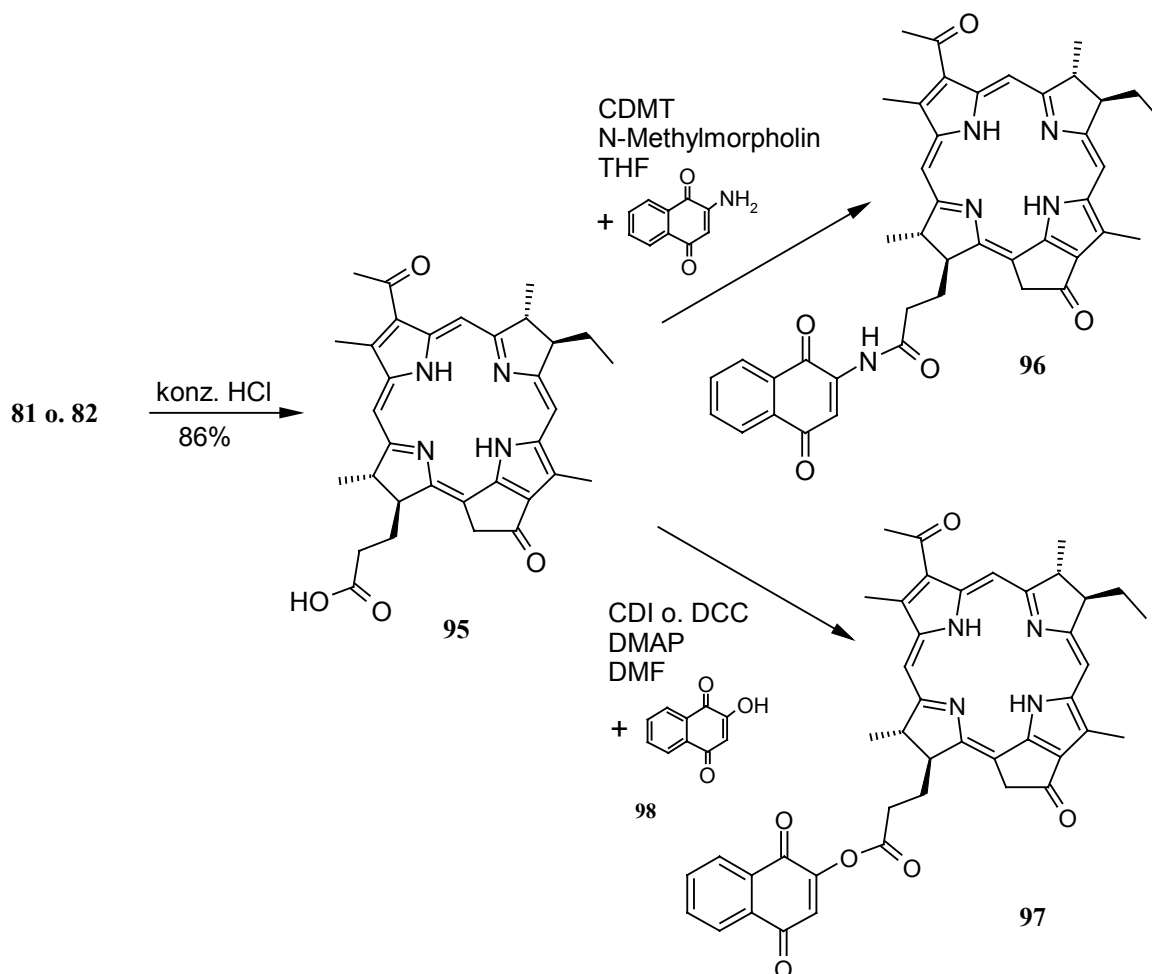


Abb. 5.12 Versuch zur Darstellung von Bakteriochlorin *a*-Chinon Dyaden **96** und **97**.

Für die Umsetzung zur Bakteriochlorin-Chinon Dyade **96** mit einer Amidbindung zwischen Donor- und Akzeptoreinheit wurde ein für die Peptidchemie entwickeltes Kopplungsverfahren verwendet [148]. Die Eintopfsynthese der Amidbindung zu **96** erfolgte in zwei unabhängigen Schritten: Die Säurefunktion des Bakteriophäophorbids (**95**) durch Zugabe von CDMT (2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin) und tropfenweiser Addition der Base N-Methylmorpholin bei 0°C in THF aktiviert. Die Bildung des reaktiven Intermediats 2-Acyloxy-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin konnte mittels DC festgestellt werden, da die Polarität im Vergleich zu **95** erheblich abnimmt. Dieser Schritt ist nach einer Stunde abgeschlossen. Danach sollte der zweite Schritt folgen, d. h. die Bildung der Amidbindung nach Zugabe der Aminosäure 2-Aminonaphthoquinon. In diesem Fall konnte nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **96** festgestellt werden. Auch die extreme Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage und die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C ergaben keine Umsetzung. Die aktivierte Propionsäure in **95**

konnte mit Methanol zum entsprechenden Methylester **82** umgewandelt werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die Säurefunktion ausreichend aktiviert wird, aber die Nukleophilie des angreifenden Stickstoffatoms der Aminogruppe von **42** zu niedrig ist, um eine Reaktion mit dem Carbonylkohlenstoff der Säure einzuleiten. Aus diesem Grunde wurde die Strategie ein wenig geändert und das 2-Hydroxynaphthochinon **98** als Elektronenakzeptor gewählt, um diesen mit der Propionsäure in **95** direkt zu verestern. Auch hier konnte das gewünschte Produkt **97** nicht isoliert werden. Versucht wurden verschiedene Veresterungsmethoden, beginnend mit der Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)-Methode nach Steglich *et al.* [149]. Dazu wurde **95** in DMF mit einer äquimolaren Menge von 2-Hydroxynaphthochinon (**98**) bei 0° C gelöst und mit 3-10 Mol% des Acylierungskatalysators Dimethylaminopyridin (DMAP) versetzt. Dann wurde das Kopplungsreagenz DCC dazugegeben, eine Weile gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Auch hier konnte wieder die aktivierte Zwischenstufe, das entsprechende Acylharnstoffderivat von **95** detektiert werden. Es handelte sich um eine stabile Zwischenstufe, die gut isoliert und charakterisiert werden konnte. In diesem Fall wurde sie immer mit Methanol zum Methylester **82** umgesetzt. Die Stabilität der Zwischenstufe legte den Schluß nahe, daß das Carbonylkohlenstoffatom mit diesem Aktivierungsreagenz nicht genügend elektrophil gemacht wird. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde die Aktivierung mit N,N'-Carbonyldiimidazol (CDI) versucht [150]. Die Reaktion von CDI und der freien Säure in **95** verläuft unter Abspaltung von CO₂ instantan und nahezu quantitativ zum korrespondierenden äußerst reaktiven Imidazoliden-Derivat, das sich wieder durch seine Änderung in der Polarität mittels DC gut nachweisen läßt. Die anschließende Alkoholyse des reaktiven Imidazoliden-Intermediats konnte im Fall des 2-Hydroxynaphthochinons **99** nicht erreicht werden. Dies zeigte, daß der eingesetzte Alkohol nicht nukleophil genug ist, um die aktivierte Carbonsäure zu verestern. Abhilfe sollte eine katalytische Menge des korrespondierendem Alkoholats schaffen, das als stark nukleophiles Agens mit dem Imidazolid sehr schnell unter Bildung des Esters reagieren sollte. Zu diesem Zweck wurden etwa 0.05 Mol% einer Imidazolnatrium-Lösung eingesetzt, die durch vorheriges Auflösen von Natrium in einer Imidazol-Lösung in THF erhalten wurde. Das Imidazol-Natrium steht mit dem Alkohol im Gleichgewicht (die Aziditätskonstanten von Alkoholen und Imidazolen sind in der Regel ähnlich), so daß das Alkoholat gebildet wird, welches unter Freisetzung eines Imidazol-Natriums mit dem Imidazoliden-Intermediat reagieren sollte [150]. Aber auch diese Variante der Veresterung brachte keinen Erfolg. Als Grund sei hier die Nachbarschaft der Ketogruppe des Chinons genannt, die unter Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke die Veresterung verhindert. Das Gleiche wird auch

für das entsprechende 2-Aminonaphthochinon gelten. Um die Nukleophilie des angreifenden Alkohols zu erhöhen, wurde 2-Hydroxymethylanthrachinon (**99**) als Vertreter eines Alkohols mit benzylischem Charakter und Verbindung **100** als Vertreter eines aliphatischen Alkohols gewählt.

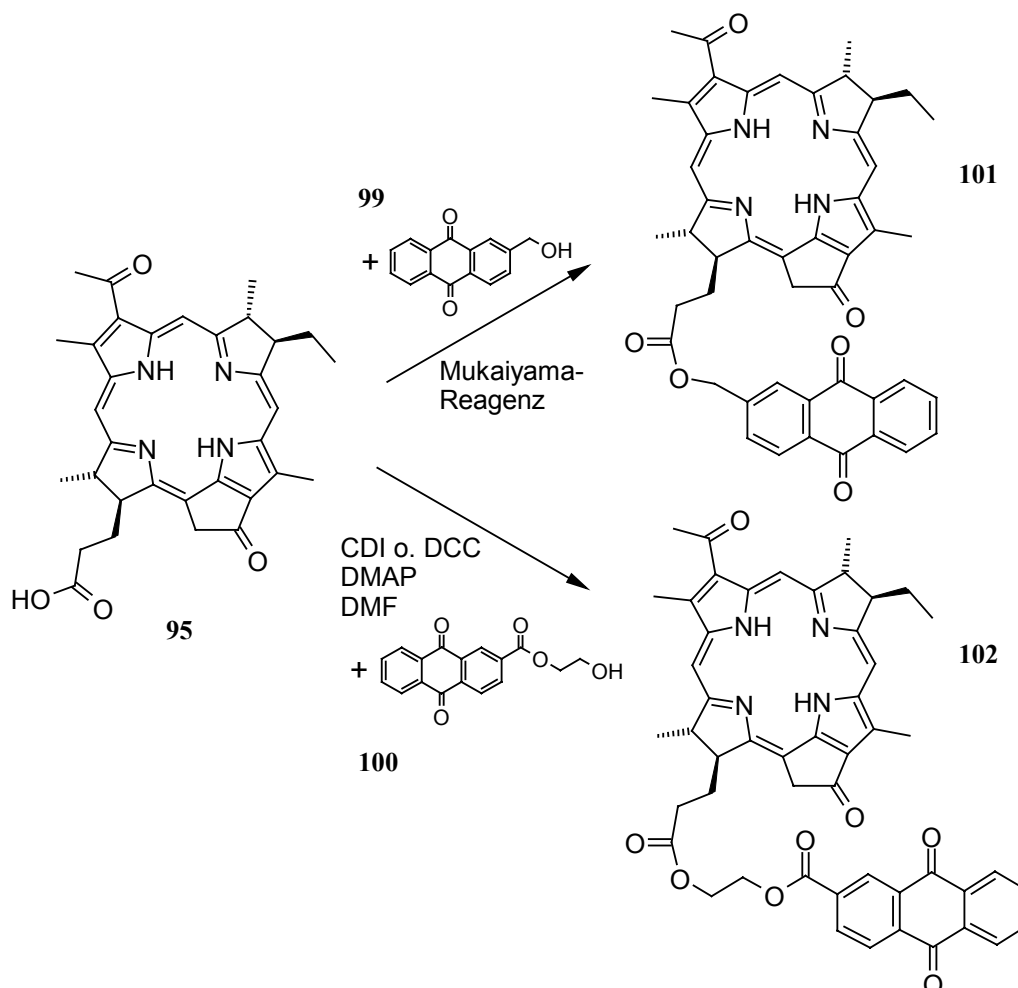


Abb. 5.13 Versuche zur Darstellung neuer Bakteriochlorin-Chinon Dyaden.

Bei der Veresterung von **95** und **99** wurden auch die Aktivierungsreagenzien, wie DCC und CDI, ohne Erfolg angewandt. Aus diesem Grunde ist eine weitere effiziente und milde Veresterungsmethode, entwickelt von Mukaiyama, eingesetzt worden [151]. Bei dieser Reaktion ist 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid als Aktivierungsreagenz (Mukaiyama-Reagenz) verwendet worden, das nach einem nukleophilen Angriff eines Carboxylat-Ions unter Bildung eines 2-Acyloxy-1-methylpyridiniumiodid Derivats in Gegenwart von Triethylamin reagiert. Diese Zwischenstufe reagiert bereitwillig mit Nukleophilen. So wurde die freie Säure in **95** mit dem Mukaiyama-Reagenz aktiviert und mit **99** in siedendem

Chloroform umgesetzt. Aber auch hier blieb die Reaktion auf der Stufe der aktivierten Form stehen. Die Umsetzung von **100** und **95**, wobei die Propionsäure mit der DCC-Methode in DMF und einer katalytischen Menge DMAP aktiviert wurde, ergab die gewünschte, neue Bakteriochlorin α -Chinon Dyade **102**. Das Produkt konnte mit 78 % Ausbeute isoliert werden. Verbindung **100** wurde durch vorherige Umsetzung mit CDI aktivierter 9,10-Anthrachinon-2-carbonsäure und Ethandiol mit 90 % Ausbeute erhalten. An diesen Beispielen ist zu sehen, daß zwar die Aktivierung der Carbonsäure kein Problem darstellt, aber die Nukleophilie des Alkohols von entscheidender Bedeutung ist.

5.5 Semisynthetische Bakteriochlorin-Dyaden

In Kapitel 3 Abb. 3.2 wurde die 7,8-Position als mögliche Ankopplungsstelle für Elektronenakzeptoren eingezeichnet. Diese Doppelbindung nimmt bei Chlorinen aufgrund der elektronischen Struktur des zyklischen Tetrapyrrols, bei Porphyrinen kommt die 17,18-Doppelbindung hinzu, eine Sonderstellung bezüglich ihres chemischen Charakters ein. Das zyklische, konjugierte, aromatische (nach Hückel's Regel $4n+2$ mit $n = 4$) System verläuft wie in Abb. 5.14 gezeigt.

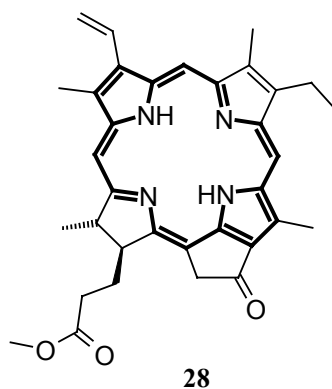


Abb. 5.14 Das π -System in Tetrapyrrolen ist exemplarisch bei **28** gezeigt. Das konjugierte, aromatische System ist fettgedruckt.

In Abb. 5.14 ist zu sehen, daß die 7,8- und 17,18-Doppelbindungen bei Porphyrinen und die 7,8-Doppelbindungen beim Chlorin-Makrozyklus außerhalb des konjugierten aromatischen Systems liegen, d. h. man kann die Bindungen als isolierte Doppelbindungen betrachten, so daß sie für selektive chemische Modifikationen zur Verfügung stehen. Als bis vor kurzem noch keine Totalsynthese für Bakteriochlorine entwickelt war, war die Bishydroxylierung von hochsymmetrischen Porphyrinen in 7,8- und 17,18-Position mit

Osmiumtetroxid, gefolgt von einer Pinakolumlagerung, der einzige Zugang zu konstitutionsisomeren Bakteriochlorinen. In dieser Arbeit sollte der einfache Zugang, ausgehend vom Chlorophyll *a*, zu langwellig absorbierenden semisynthetischen Bakteriochlorin-Dyaden entwickelt werden.

Der sicherlich effizienteste Weg ist die Reduktion der isolierten Doppelbindungen zum entsprechenden Chlorin oder Bakteriochlorin mit *p*-Toluolsulfonhydrazin [152]. Diese Methode ist jedoch nur bei unsubstituierten Porphyrinen anzuwenden, die keine Kohlenwasserstoffseitenketten an den β -Positionen der Pyrrole besitzen. Die attraktivste und einfachste Methode, zu Bakteriochlorin ausgehend von Chlorinen zu gelangen, ist die von Inhoffen und Bonnett beschriebene *cis*-Hydroxylierung mit Osmiumtetroxid zum entsprechenden vicinalen Dihydroxy-Bakteriochlorin [116]. Diese Methode stellt einen eleganten und effektiven Weg dar, um regioselektiv Chlorine zu Bakteriochlorinen zu oxidieren. Wie in Abschnitt 5.2 dargelegt wurde, war ein Konzept, eine unverbrückte Bakteriochlorin-Dyade, in der das Fulleren in 3-Position gekoppelt ist, zu synthetisieren. Die Realisierung dieses Planes sollte mittels der Bishydroxylierung von Chlorin **28** durchgeführt werden. Eine Lösung von 3-Formylchlorin **29** in Dichlormethan wird mit einer äquimolaren Menge von Osmiumtetroxid zwei Tage zum Produkt **103** umgesetzt, und nach Vervollständigung der Reaktion wird das Osmiumtetroxid mit H₂S reduktiv entfernt.

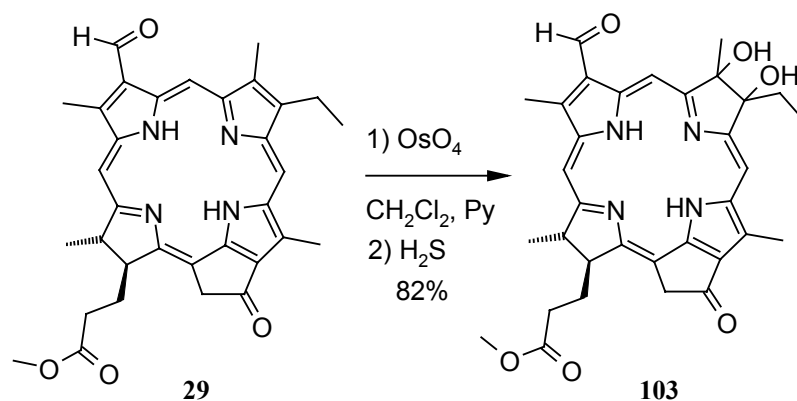


Abb. 5.15 Semisynthetische Darstellung von 3-Formyl-Bakteriochlorin mit OsO₄.

Hierbei wird der *cis*-Dialkohol am Ring B gebildet, wobei sich die Hydroxygruppen unter- oder oberhalb der Ringebene des Tetrapyrrolringes bezüglich der Propionsäuresseitenkette befinden. Das Diastereomerengemisch (1:1) **103** konnte mit 82 % Ausbeute isoliert werden. Die Trennung der Diastereomeren erfolgte mittels HPLC und einer Normalphasensäule als stationäre Phase und Cyclohexan/Propanol (2 %) als Elutionsmittel. Bei der Verbindung **103** handelte es sich um eine unter Normalbedingungen stabile Verbindung. Die Diolgruppe

vollzog bei aziden Reaktionsbedingungen sofort eine Pinakolumlagerung unter Ausbildung eines Ketoderivates, eines sogenannten Oxochlorins. Im Hinblick auf die Synthese einer Bakteriochlorin-Fulleren-Dyade in siedendem Toluol würde die Diolgruppe entweder mit der Formylgruppe eines zweiten Bakteriochlorinmoleküls kondensieren und/oder es tritt eine Dehydratisierung der Diolgruppe unter Bildung eines 8-Vinylchlorin-Derivates ein. Darum mußte die Diolgruppe durch Einführung einer Schutzgruppe geschützt werden. Aufgrund der Säurelabilität der Diolgruppe war neben möglichst neutralen oder basischen Reaktionsbedingungen ein hohes Maß an Selektivität gefordert. Die heute verfügbaren Schutzgruppentechniken sind in vielfältigen Varianten gut entwickelt, so daß eine Fülle von Diol-Schutzgruppen gut etabliert sind und auf diese Problemstellung übertragbar sein müßten. Eine spätere Abspaltung der Diolschutzgruppe wurde nicht geplant, da die Funktionalität für weitere Umsetzungen in Zukunft nicht benötigt wird. Für den Aufbau einer Triade stünde diese Funktionalität noch zur Ankopplung eines zweiten Donors zur Verfügung. Das Vorhandensein der Schutzgruppe führt auch zur Erhöhung der Stabilität und Herabsetzung der Polarität des semisynthetischen Bakteriochlorins. Den größten Anteil der Diolschutzgruppen bilden die Acetale [153]. Diese werden säure- oder lewissäurekatalysiert mit einem gewünschten Aldehyd und einem Diol-Derivat zum Acetal umgesetzt. In dieser Gruppe dominiert das Isopropyliden-Acetal, das auf verschiedensten Wegen einfach und schnell zu synthetisieren ist und sich durch eine relative chemische Stabilität auszeichnet. Nachteilig ist bei der Einführung der Isopropyliden-Schutzgruppe die Verwendung von katalytischen Mengen von Säure, so daß die Gefahr bestand, daß die Säure eine Pinakol-Umlagerung bei **103** einleitete. Aus diesem Grund wurde zuerst der Versuch unternommen, eine Di-*tert*-butylsilylen-Schutzgruppe einzuführen, obwohl diese nicht von einer großen chemischen Stabilität gekennzeichnet ist. Dazu wurde Di-*tert*-Butylsilyltriflat als reaktives Reagenz unter milden Bedingungen, d. h. mit 2,6-Lutidin in Dichlormethan, mit dem Diol-Derivat **103** bei 0 °C zur Reaktion gebracht und anschließend bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 5.16) [153].

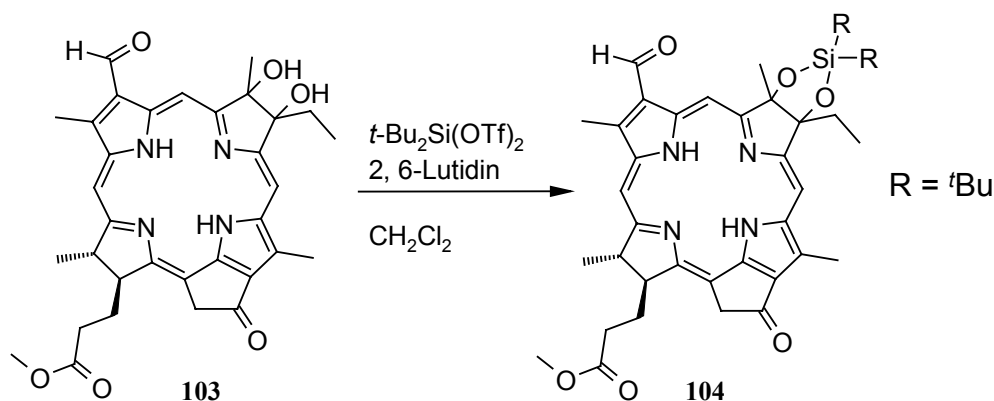


Abb. 5.16 Versuch einer Einführung einer Diolschutzgruppe mit Di-*tert*-Butylsilylen.

Die photometrische Reaktionskontrolle zeigte eine spontane Reaktion an, die von der Abnahme der typischen Bakteriochlorin Q_y -Bande bei ca. 750 nm und gleichzeitigem Erscheinen der typischen Q_y -Bande bei 660 nm eines Chlorin-Derivates begleitet war. Nach Vervollständigung der Reaktion konnte das gewünschte Produkt **104** nicht isoliert werden, sondern ein Chlorin-Derivat. NMR-spektroskopische Untersuchungen ließen den Schluß zu, daß sich unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen eine Dehydratisierung der Diol-Gruppe auf 8-Position vollzogen hatte und eine Vinylgruppe gebildet worden ist **105** (Abb. 5.17). Der durchaus interessante Mechanismus der bei **103** ungewöhnlichen Umlagerung unter diesen Reaktionsparametern wurde jedoch nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich agiert das Di-*tert*-Butylsilylditriplat unter Ausbildung des entsprechenden Di-*tert*-Butylsilylethers als dehydratisierendes Agens.

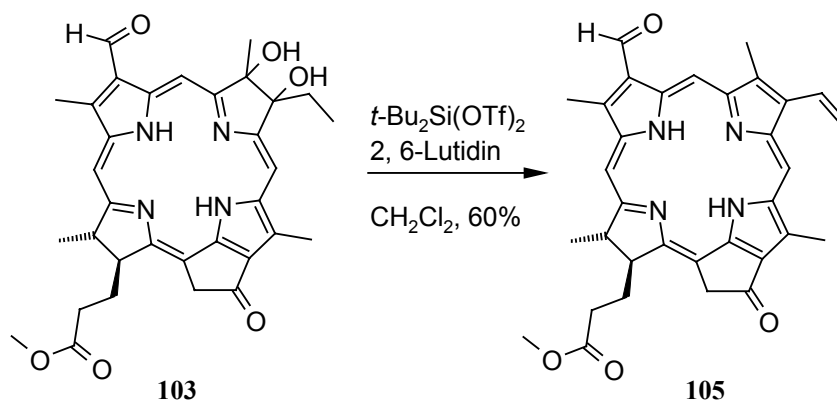


Abb. 5.17 Durch Di-*tert*-Butylsilyltriflat induzierte Dehydratisierung der 7, 8-Diolgruppe in **103**.

Aufgrund des Scheiterns der Einführung einer Silylen-Schutzgruppe wurde versucht, eine Isopropylidenschutzgruppe mittels Umacetalisierung mit 2-Trimethylsiloxypropen einzuführen. Der Vorteil der Umacetalisierung besteht in dem Verzicht auf ein Trockenmittel, um das sonst bei der Kondensation eines Ketons entstehende Wasser zu entfernen. Die Triebkraft bei der Reaktion von 2-Trimethylsiloxypropen ist die Bildung des Bistrimethylsilyl ethers. Das in der Literatur beschriebene Verfahren (Einleitung von gasförmigem HCl) [153], ist auf diesen Fall nicht übertragbar, da es sofort zur Pinakolumlagerung von **103** kommt. In diesem Fall wurde das HCl-Gas durch ein saures Harz (Dowex 50) ersetzt, aber es konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **106** verzeichnet werden.

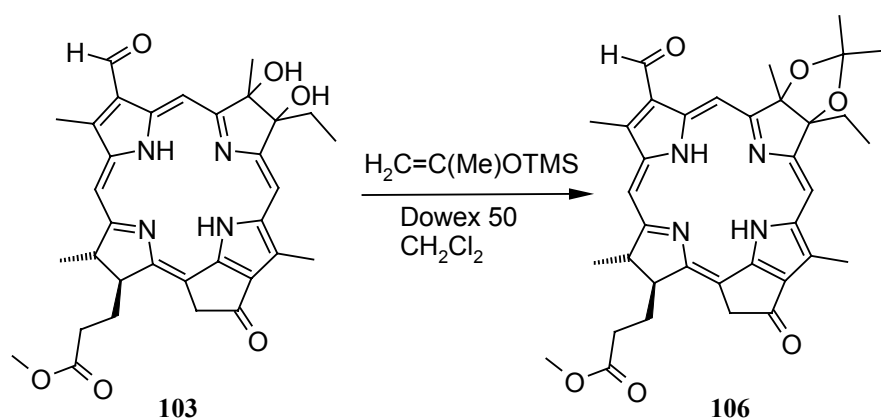


Abb. 5.18 Versuch der Einführung einer Isopropyliden-Schutzgruppe mit 2-Trimethylsilyloxypropen.

Die Reaktion wurde in absolutem Dichlormethan unter Verwendung katalytischer Mengen des sauren Harzes (Dowex 50) bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie schon angedeutet, handelt es sich um eine sehr säurelabile Diolgruppe, so daß als Nebenreaktion die Pinakolumlagerung auftrat, wobei ein Oxobakteriochlorin-Derivat entstand. Die Ausbeute des Chlorins betrug ca. 20 % und wurde nicht weiter charakterisiert. Eine weitere Umacetalisierung wurde mit 2,2-Dimethoxypropan säurekatalysiert vorgenommen. Die Reaktion von 2,2-Dimethoxypropan (diente gleichzeitig als Lösungsmittel) mit **103** über 24 Stunden mit katalytischen Mengen des sauren Harzes (Dowex 50) erbrachte die zwei Hauptprodukte **107** und **108**.

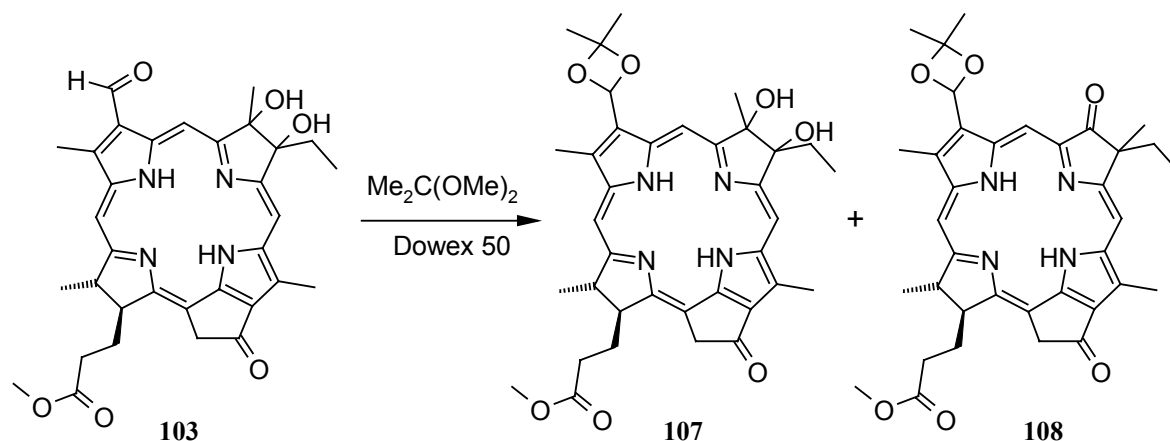


Abb. 5.19 Versuch der Einführung einer Isopropyliden-Schutzgruppe mit 2, 2-Dimethoxypropan.

Die Verbindung **107** konnte mit 70 % Ausbeute isoliert werden, wobei die Umacetalisierung nur an der 3-Formylgruppe stattgefunden hat. Das zweite Produkt **108** ist das Ergebnis der säurekatalysierten Pinakolumlagerung der Diol-Einheit, wobei ein Gemisch aus isomeren Oxobakteriochlorinen vorlag, d. h. die Ketogruppe befindet sich auf der 7- oder 8-Position. Dieses Produkt **108** wurde mit einer Ausbeute von 20 % isoliert. Bei Verbindung **107** konnte das Isopropylidenacetal in die 3-Formyleinheit zurückverwandelt werden, indem man **107** in Dichlormethan und Dowex 50 bei Raumtemperatur rührt. Dabei kann **103** quantitativ zurückerhalten werden. Bei Bedarf stellt diese Reaktion eine einfache und schnelle Methode dar, die Formyleinheit sehr gut reversibel zu schützen.

Die bisherige Schutzgruppenstrategie brachte nur unbefriedigende Ergebnisse. Aus diesem Grunde sollte der Versuch unternommen werden, die aus der Kohlenhydratchemie bekannten Borsäurediester als Schutzgruppe einzusetzen. In der Tat lieferte die Umsetzung von Phenylboronsäure mit **103** in absolutem Benzol in der Siedehitze den gewünschten Phenylboronsäurediester **109** mit einer respektablen Ausbeute von 70 %.

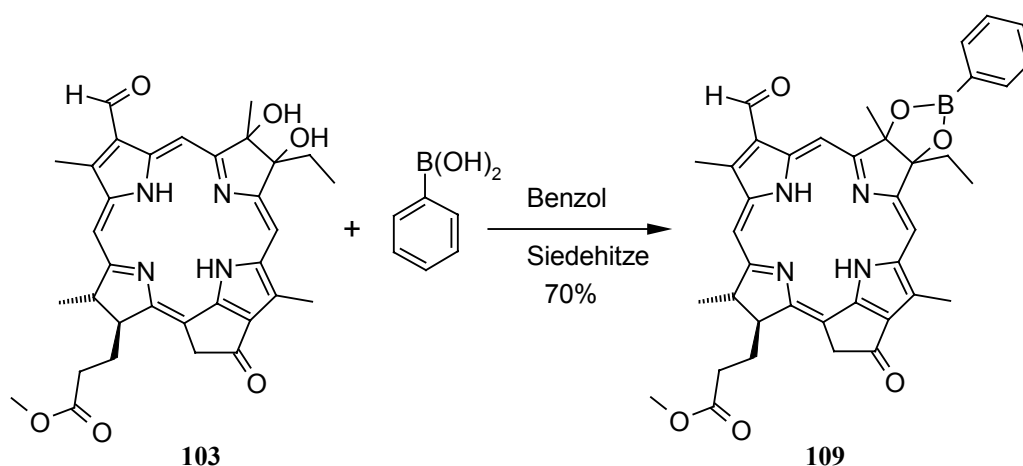


Abb. 5.20 Schutz der 7, 8-Diol-Gruppe mittels Phenylborsäure.

Das Gelingen dieser Reaktion gab den Impuls, das Konzept des modularen Aufbaus von Donor-Akzeptor-Einheiten zu verwirklichen. Ein Modul stellt das Donormolekül dar, das für das Ankoppeln einer Elektronendonoreinheit alle spezifischen Funktionalitäten trägt. Auf der anderen Seite hat man ein Modul, das entweder verschiedene Elektronenakzeptoren trägt oder sich in Art und/oder Länge der verbindenden Brücke unterscheidet. So ist man in der Lage, kombinatorische Synthesen durchzuführen, die es gestatten, die so erhaltenen ET-Einheiten abhängig von der Art des Elektronenakzeptors, dem Brückencharakter und deren -Länge, zu untersuchen.

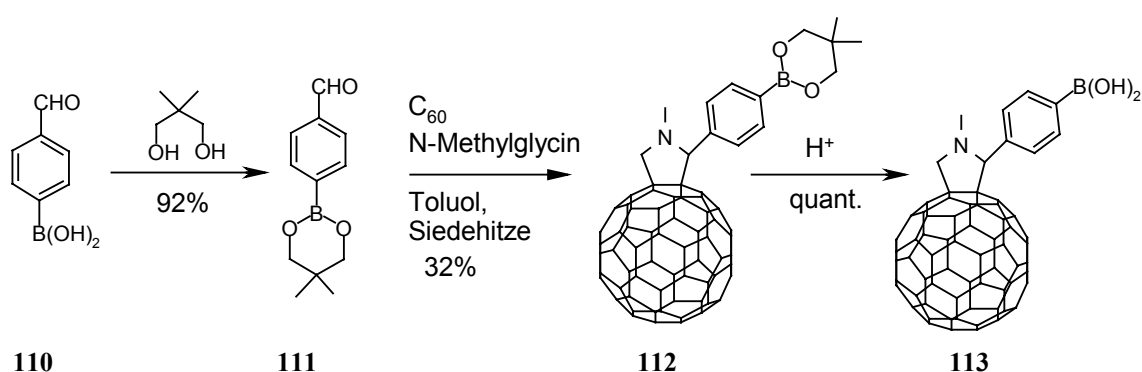


Abb. 5.21 Synthese einer C_{60} -Elektronentransfereinheit.

Die Abb. 5.21 zeigt die Synthese eines Elektronentransfermoduls, das eine Boronsäuregruppe, die eine Ankergruppe für eine Diol-Gruppe eines Chromophor-Donors darstellt, enthält. Zuerst wird die Borsäuregruppe der 4-Formylphenylborsäure **110** mit 2,2-Dimethyl-

propandiol in Toluol in der Siedehitze selektiv geschützt. Dabei wird Produkt **111** mit 92 % Ausbeute erhalten. Der Schutz der Borsäuregruppe ist notwendig, da es bei der Funktionalisierung des Fullerenes zu einer Bildung eines Borsäureanhydrid-Trimers kommt, das aufgrund seiner Unlöslichkeit in Toluol ausfällt. Anschließend wird Aldehydderivat **111** mit einem Moläquivalent C_{60} und fünf Moläquivalenten N-Methylglycin in der Siedehitze in Toluol zu **112** umgesetzt und mit einer Ausbeute von 32 % isoliert. Die anschließende säurekatalysierte Hydrolyse des Borsäurediesters verläuft quantitativ und liefert Verbindung **113**.

Die Kondensation der Donoreinheit **103** und der Elektronenakzeptoreinheit **113** wird unter Verwendung eines Wasserabscheiders in siedendem Toluol durchgeführt. Die Bakteriochlorin- C_{60} -Dyade **114** konnte nach zwei Stunden Reaktionszeit mit 72 % Ausbeute isoliert werden.

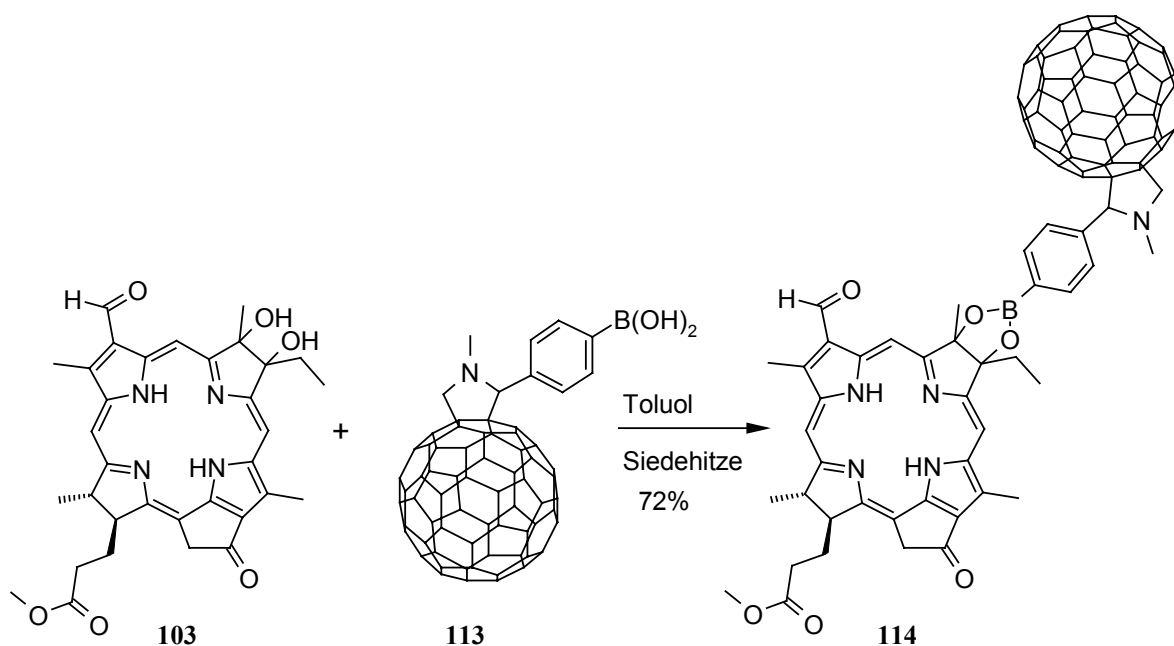


Abb. 5.22 Synthese der ersten semisynthetischen Bakteriochlorin- C_{60} -Dyade **114**.

Der Vorteil dieses Synthesekonzeptes ist der Einsatz von sehr reinen Edukten, die sehr einfach und mit hohen Ausbeuten synthetisiert und aufgereinigt werden können. Dies ist gerade bei der Verwendung von C_{60} ein wichtiger Vorteil, da bei dessen Funktionalisierung immer Polyaddukte anfallen, deren Abtrennung sich bei Chlorin-Addukten als schwierig erwies. In diesem Fall ist **113** einfach aufzureinigen, und die Folgereaktion mit der Donoreinheit **103** verläuft in guter Ausbeute und ist in einem Schritt aufzureinigen. Dies ist ein erheblicher Vorteil, da diese licht- und sauerstoffempfindliche Substanz so kurz wie

möglich in Lösungsmitteln verweilen sollte. Interessant bei Verbindung **114** ist die Borsäure-estergruppe in der Brücke zwischen Donor-Chromophor und Elektronen-Akzeptoreinheit, die Fluorid-Ionen koordiniert und somit die Hybridisierung des Boratoms verändert, was zu einer Veränderung der elektronischen Kopplung von Donor und Akzeptor führen kann. Dieser Effekt könnte sich auf das Elektronentransferverhalten auswirken und so als Schalter oder Sensor eine Anwendung finden.

5.6 Zusammenfassung

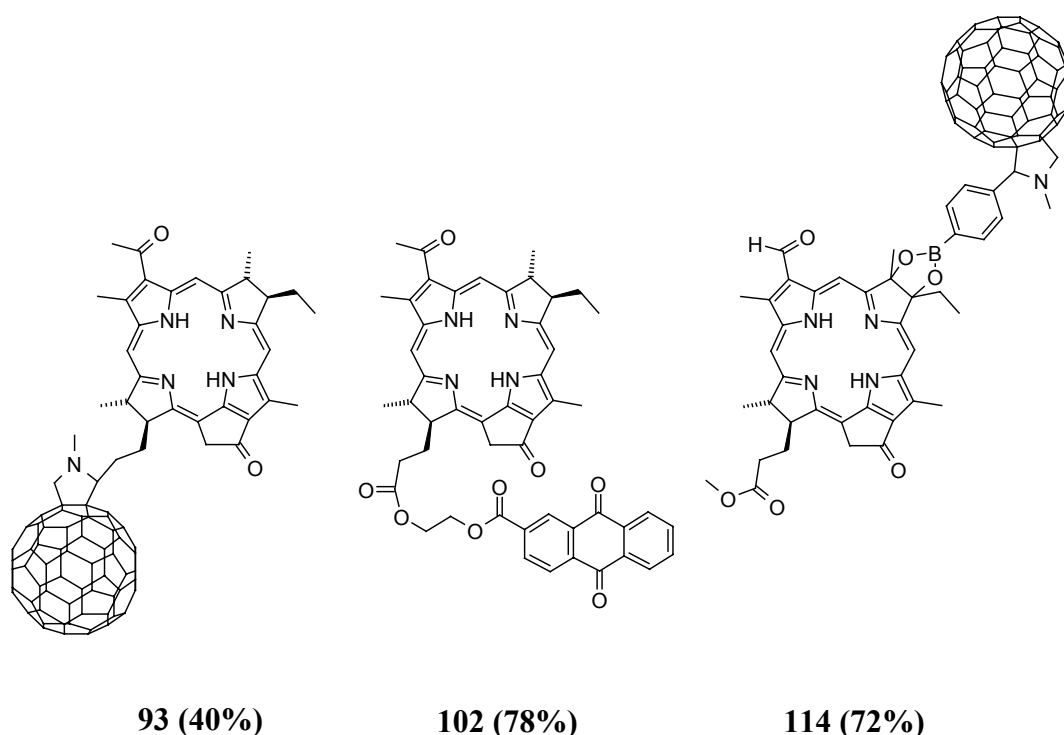


Abb. 5.23 Alle neu synthetisierten Bakteriochlorin-Dyaden. Die Zahlen in Klammern geben die jeweiligen Ausbeuten in Prozent an.

In Abb. 5.23 sind die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Bakteriochlorin-Dyaden abgebildet. Bei Dyade **93** handelt sich um eine Bakteriochlorin-Fulleren-Dyade, wobei der Elektronenakzeptor C₆₀ mittels einer aliphatischen, flexiblen Brücke in 17³-Position kovalent angekoppelt ist. In Dyade **102** ist der Elektronenakzeptor auch in 17³-Position kovalent angekoppelt, wobei hier ein Anthrachinon als Elektronenakzeptor verwendet wurde. Bei Dyade **114** handelt es sich wiederum um eine Bakteriochlorin-Fulleren-Dyade. Das hierbei verwendete Bakteriochlorin wurde partialsynthetisch vom entsprechenden Chlorin **29** durch eine *cis*-Hydroxylierung mit Osmiumtetroxid erhalten. Das so synthetisierte Dihydroxybakteriochlorin-Derivat wurde direkt zur Ankopplung eines Borsäure-funktionalisierten Elektronenakzeptor-Moduls verwendet, was schließlich die Fulleren-Dyade

114 lieferte. Das im Borsäurediester enthaltene Boratom, dessen Hybridisierung durch Koordination mit einem Fluorid-Ion geändert werden kann, spielt eine mögliche wichtige Rolle bei der Elektronentransferreaktion.

6 Lichtinduzierter Ladungstransfer bei Bakteriochlorin-Fulleren (C₆₀)/Chinon Elektronentransfer-Dyaden

6.1 Allgemeines

Im vorangegangenen Kapitel ist die Synthese von neuen ET-Dyaden beschrieben worden, die Bakteriopyrophäophorbid *a* als Elektronendonorkomponente und C₆₀ **93** bzw. 9,10-Anthrachinon **102** als Elektronenakzeptor inkorporiert haben. Ähnlich wie bei den Chlorin-Fulleren-Dyade **76** (vergl. Kapitel 4) ist der Elektronenakzeptor in 17³-Position kovalent gekoppelt, was einen großen Freiheitsgrad für die Orientierung der Elektronenakzeptoren in bezug auf das Tetrapyrrolysystem zuläßt. Wichtig bei diesen Verbindungen ist jedoch, daß sie zum einen sehr langwellig absorbieren (~ 750 nm), so daß sie einen energetischen Gradienten für den Energietransfer beim Ankoppeln einer artifiziellen Antenne aus Zinkchlorin **5** ermöglichen, und daß zum anderen die für die Koaggregation wichtigen Carbonylgruppen (3¹- und 13¹-Position) nicht derivatisiert sind. Interessant ist aus zweierlei Gründen auch die Bakteriochlorin-Dyade **114**, da es sich einerseits um ein semisynthetisches Bakteriochlorin handelt, und andererseits der Fullerenakzeptor auf ungewöhnliche Weise über einen zyklischen Borsäurediester am Ring B angekoppelt ist. Der Fokus soll hier auf die Charakterisierung der Verbindungen **93** und **102** gerichtet sein, da sie im Folgenden beim Aufbau einer Lichtsammelantennen/RZ-Einheit verwendet werden (siehe Kapitel 8).

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im Hinblick auf den lichtinduzierten Ladungstransfer der isolierten Bakteriochlorin-RZ-Modelle dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, verschiedene zeitaufgelöste Spektroskopiearten, wie zeitaufgelöste Fluoreszenz und Transienten-Absorptionsspektroskopie im Subpikosekundenbereich benutzt, um die einzelnen Energie- und Elektronentransferwege nach selektiver Anregung der Donor-Einheit zu studieren. Abb. 6.1 zeigt alle Bakteriochlorin-ET-Dyaden, die im Folgenden photophysikalisch charakterisiert wurden.

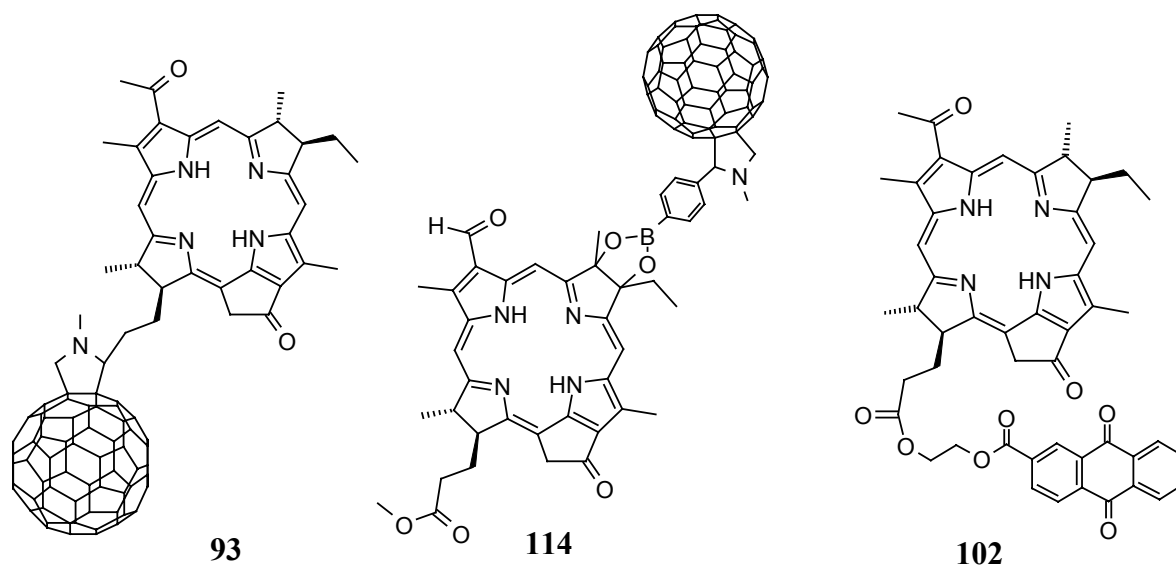


Abb. 6.1 Alle Bakteriochlorin-ET-Dyaden, die zur photophysikalischen Charakterisierung herangezogen wurden.

6.2 Absorptionsspektroskopie

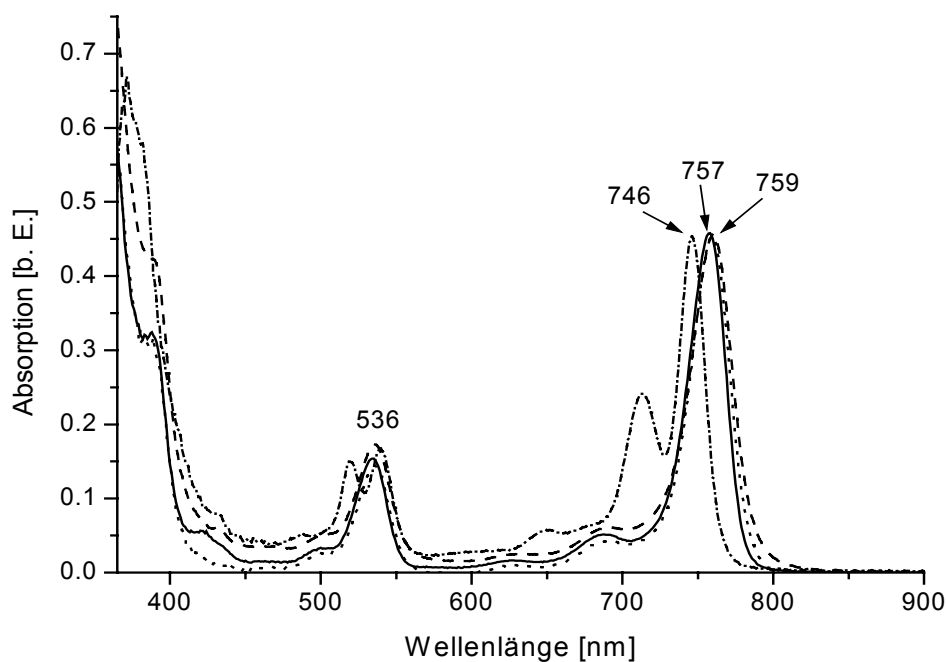


Abb. 6.2 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie der Fulleren-Dyade **114** (Punkt-Strich-Linie), der Bakteriochlorin-Chinon-Dyade **102** (punktiierte Linie), der Bakteriochlorin-Fulleren-Dyade **93** (gestrichelte Linie) und des Referenz-Bakteriochlorins **82** (durchgezogene Linie), jeweils in Benzol aufgenommen.

In Abb. 6.2 sind die typischen Absorptionsspektren der ET-Dyaden **93**, **102** und **114** im Vergleich zu Bakteriochlorin **82**, das keinen Elektronenakzeptor trägt, dargestellt. Die Absorptionsspektren der Dyaden **93** und **102** sind nahezu identisch zum entsprechenden Donor-Chromophor **82**. Nur sehr kleine Verbreiterungen der Q_x - und Q_y -Banden können beobachtet werden, was eine sehr schwache elektronische Wechselwirkung in den Grundzuständen von **93** und **102** andeutet. Die Einflüsse der Lösungsmittelpolarität sind ebenfalls nicht sehr groß. Die Q_y -Banden von **93** bzw. **102** werden bei Benutzung von THF als Lösungsmittel nur um 4-7 nm hypsochrom verschoben. Das Absorptionsspektrum von **114** zeigt ein etwas anderes Erscheinungsbild. Hierbei kommt es, sonst für Bakteriochlorine untypisch, zur Aufspaltung der Q_x - und Q_y -Banden. Dieser Befund ist durch das Einfügen des zyklischen Borsäurediesters im Ring B des Tetrapyrrolysystems zu erklären, was zu einer durch Ringspannung hervorgerufenen leichten Geometrieänderung des Makrozyklus und somit zu einer Aufspaltung der Q_x - und Q_y -Banden führt. Aber auch in diesem Fall kann keine große elektronische Wechselwirkung der Chromophore in den Grundzuständen beobachtet werden.

6.3 Stationäre Fluoreszenz

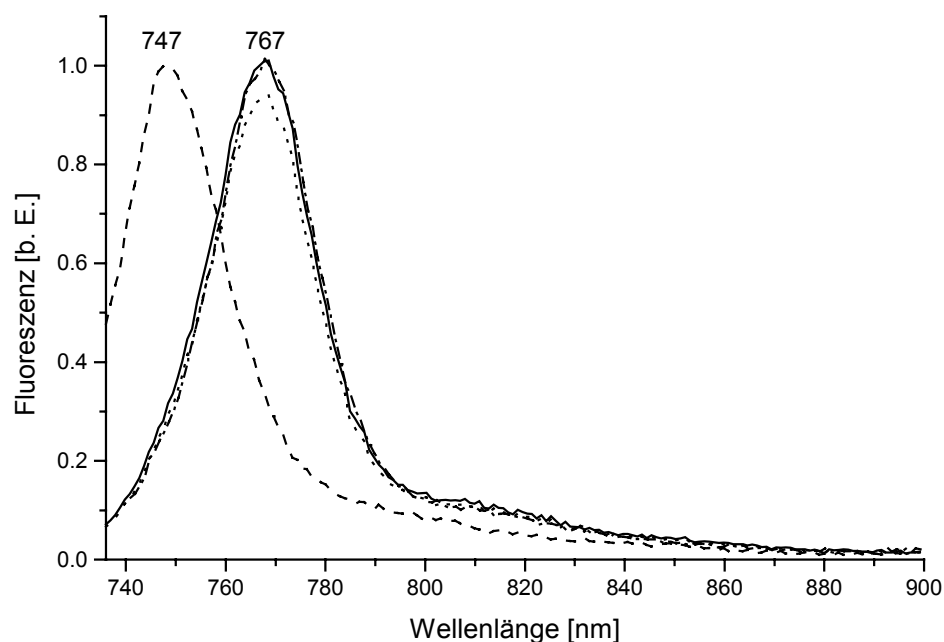


Abb. 6.3 Stationäre Fluoreszenzspektren der RZ-Modelle **93** (durchgezogene Linie), **102** (Punkt-Strich-Linie), **114** (gestrichelte Linie) und Referenz-Bakteriochlorin **82** (punktierte Linie), aufgenommen in Benzol. Die Anregungswellenlänge ist 730 nm. Alle Spektren sind normiert.

Für das Verständnis der Dynamik der photoangeregten Zustände der Dyaden ist es angebracht, sie zusammen mit dem Vergleichsmolekül **82** zu betrachten. In Abb. 6.3 sind die stationären Fluoreszenzspektren der Dyaden **93**, **102** und **114** in Benzol im Vergleich zum Referenz-Chlorin **82** dargestellt. Das Bakteriochlorin-Chromophor wurde selektiv bei 730 nm angeregt, wobei die optische Dichte der Proben bei 0.3 cm^{-1} lag. Die Fulleren-Dyade **114** zeigt eine große Emissionsbande bei 747 nm und eine weit weniger intensive bei ca. 790 nm. Bei den Dyaden **93** und **102** liegt die Hauptemissionsbande bei 767 nm, ebenfalls begleitet von einer schwachen Emissionsbande bei ungefähr 810 nm. Die Bandenform der Emission entspricht dem Spiegelbild der Absorption im gleichen Lösungsmittel und ist mit dem Vergleichsmolekül **82** identisch. Wie auch die Absorptionsspektren, weisen die Emissionsspektren aller Dyaden geringfügige lösungsmittelabhängige Unterschiede auf. Die Hauptemissionsmaxima der Dyaden verschieben sich in THF um 5 nm hypsochrom (nicht dargestellt). Die Fluoreszenzintensität der RZ-Äquivalente in Abb. 6.1 ist im Verhältnis zur Vergleichsverbindung **82** erheblich erniedrigt (50 % bei **102** (Benzol), 80 % bei **93** (Benzol), was auf einen zusätzlichen Deaktivierungskanal des ersten angeregten Zustandes der Bakteriochlorin-Einheit schließen läßt.

6.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

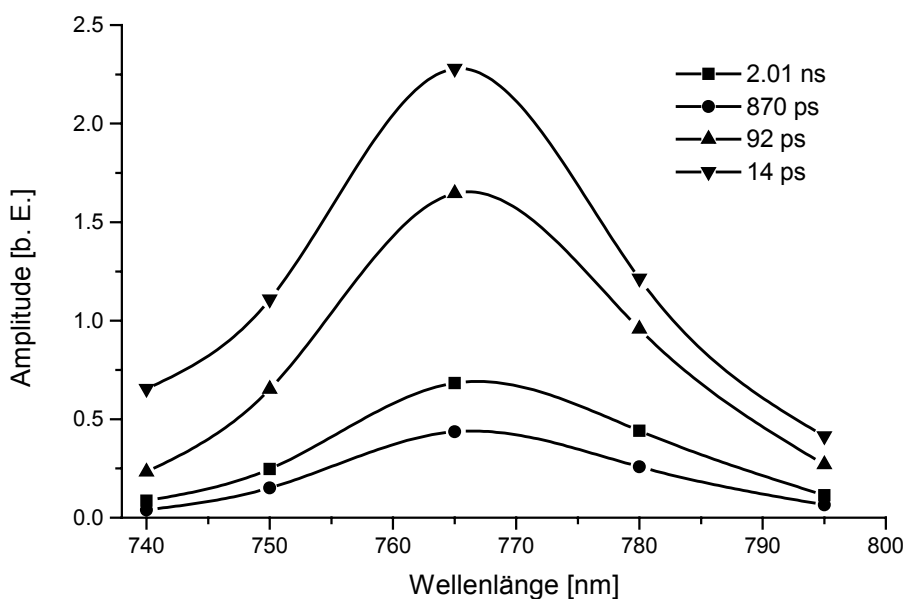


Abb. 6.4 Decay Associated Spectra (DAS) der Fluoreszenzkinetik von **93** in Benzol aufgenommen bei fünf verschiedenen Wellenlängen. Die Anregungswellenlänge ist 730 nm.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren (**D**ecay **A**ssociated **S**pectra, DAS) wurden von allen drei Dyaden jeweils in Benzol und THF bei einer Anregungswellenlänge von 730 nm aufgenommen.

Der Dyade **93** in Benzol konnten vier verschiedene Komponenten, deren Lebenszeiten 14 ps, 92 ps, 870 ps und 2.01 ns betrugen, mit jeweils positiven Amplituden und einem Maximum bei 765 nm zugeordnet werden (Abb. 6.4).

Die Fluoreszenzkinetik von **93** in THF und in Benzol ist im wesentlichen identisch. Die fünf Komponenten in THF weisen Lebenszeiten von 13 ps, 73 ps, 274 ps, 1.1 ns und 2.6 ns auf. Wie auch in Benzol, ist in THF die Hauptkomponente die kurzlebigste (Tab. 7). Für Dyade **114** in Benzol erhält man vier Komponenten mit 70 ps, 672 ps, 3.1 ns und 13.3 ns, also mit einer völlig anderen Lebenszeitenverteilung und einem Maximum bei 750 nm (Tab. 7). Die langlebige Komponente ($\tau = 3.1$ ns) ist mit $\sim 80\%$ die Hauptkomponente. Die Komponente mit $\tau = 13.3$ ns gehört nicht zur Verbindung und kann wegen der langen Lebenszeit einer Verunreinigung zugeordnet werden; wahrscheinlich handelte es sich hierbei um freies Bakteriochlorin ohne Elektronenakzeptor. In THF erhält man ein ähnliches Bild; es wurden Lebenszeiten von 30 ps, 612 ps und 3.2 ns gefunden. Auch hier ist die langlebige Komponente ($\tau = 3.2$ ns) mit 80 % die Hauptkomponente.

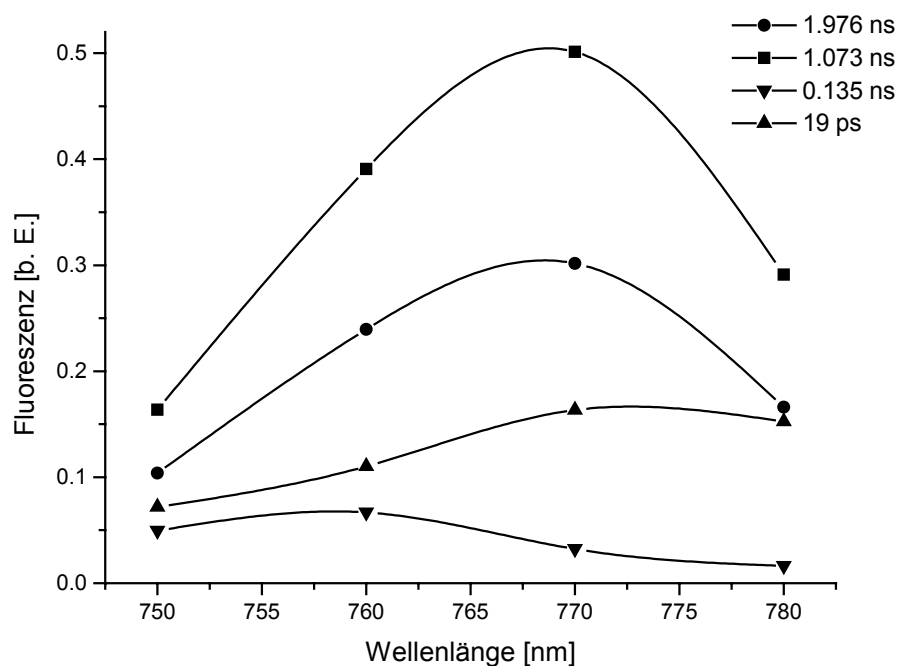


Abb. 6.5 DAS der Fluoreszenzkinetik von Dyade **102** in Benzol bei vier verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Die Anregungswellenlänge ist 730 nm.

Die Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik von **102** in Benzol ergab vier Komponenten mit den dazu gehörigen Lebenszeiten von 19 ps, 135 ps, 1.1 ns und 1.9 ns (Abb. 6.5). Alle Amplituden haben ein positives Vorzeichen, wobei das Maximum der drei langsamsten Lebenszeitkomponenten immer bei 769 nm, das der 19 ps-Komponente bei 757 nm mit sehr kleiner Amplitude (~5 %) liegt. Wie in Benzol ist auch in THF die kurzlebigste ($\tau = 940$ ps) Komponente auch die Hauptkomponente (71 %). Daneben existierten zwei Komponenten mit geringerer Amplitude mit Lebenszeiten von 1.98 ns und 67 ps. Die Bakteriochlorin-Einheit der Dyade **102** ist im Vergleich zu **82** durch eine erheblich verkürzte Lebenszeit charakterisiert. Das Referenz-Bakteriochlorin **82** weist in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, eine Hauptkomponente mit ~9.5 ns und in polaren, wie THF, eine maximale Lebenszeit von ~6-7 ns auf. Die starke Verkürzung der Lebenszeit in den Dyaden weist auf einen Deaktivierungskanal durch intramolekularen Elektronentransfer hin. Tabelle 7 faßt alle erhaltenen Komponenten der ET-Dyaden in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen.

Dyade	Lösungsmittel	λ_{em} (nm)	τ_1 (ps), a_1	τ_2 (ps), a_2	τ_3 (ps), a_3	τ_4 (ns), a_4	τ_5 (ns), a_5	$\chi^2,^a$
93	Benzol	765	14 (0.43)	92(0.32)	870(0.085)	2.01 (0.14)	-	1.01
93	THF	765	13 (0.62)	73(0.29)	274(0.065)	1.1(0.022)	2.6(0.022)	1.021
114	Benzol	750	-	70(<0.1)	672(<0.1)	3.1 (0.8)	13.3(0.02)	1.01
114	THF	750	-	39(0.06)	612(0.04)	3.22 (0.88)	-	1.056
102	Benzol	760	19(0.15)	135(0.05)	-	1.1 (0.49)	1.9(0.3)	1.002
102	THF	760	-	67(0.07)	-	0.94 (0.71)	1.9(0.21)	1.034

Tabelle 7: Zusammenstellung der gemessenen Lebenszeiten τ_i der ET-Dyaden mit Bakteriochlorin-Donor mit ihren relativen Amplituden (in Klammern) in der Hauptemissionsbande. Die Lebenszeiten der Hauptkomponenten sind fettgedruckt. ^aglobales χ^2 . Die Amplituden sind bei der entsprechenden Wellenlänge auf 1 normiert.

6.5 Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie

Um die Photodynamik der Bakteriochlorin-Dyaden zu untersuchen, wurde zusätzlich die Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie (TA) zur Aufklärung des photophysikalischen Verhaltens der RZ-Modelle herangezogen. Das TA-Signal setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Zum einen kann man neben dem Bleichen der Grundzustandsabsorption (GB) von BChl und C₆₀ und der stimulierten Emission (SE) der angeregten Spezies BChl* und C₆₀* den Beitrag des ladungsgetrennten Zustandes sehen. Zum anderen kann man die Absorption der angeregten Zustände (excited-state absorption, ESA) BChl* und

C_{60}^* detektieren. Die Komponenten GB und SE führen zu einer negativen Amplitude, während ESA und das Erscheinen von neu gebildeten Spezies, wie z. B. $BChl^+$ und C_{60}^- , zu einer positiven Amplitude führen.

Eine charakteristische Eigenschaft des C_{60} -Anions ist die gute Absorption im nahen Infrarot-Bereich (NIR). Diese ist im Bereich von 900-1100 nm mit einem Hauptabsorptionsmaximum bei ~ 1060 nm lokalisiert. Das $BChl^+$ -Kation hat eine breite Absorptionsbande, die sich über einen Bereich von ~ 750 -860 nm erstreckt [154]. Die TA-Spektren wurden daher in zwei spektralen Bereichen aufgenommen: Ein Bereich erstreckt sich im sichtbaren Bereich von 700-820 nm und der zweite über den nahen Infrarot-Bereich (NIR) 915-1020 nm (Abb. 6.6).

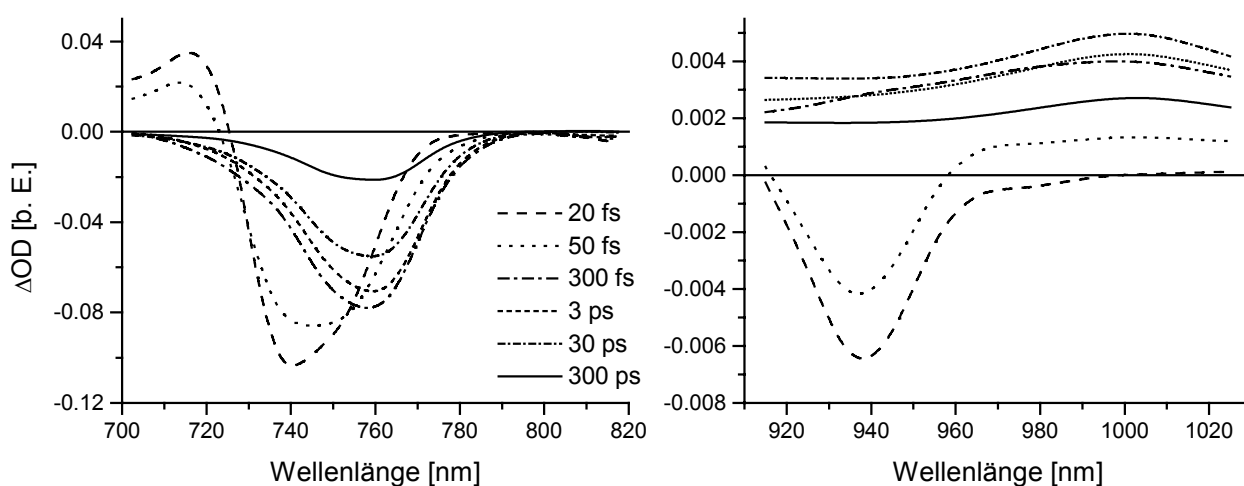


Abb. 6.6 Transienten Absorptionsspektren (TA) der Dyade **93**, aufgenommen in Benzol bei verschiedenen Verzögerungszeiten nach Anregung des Moleküls bei 730 nm. Zwei spektrale Regionen sind dargestellt: auf der linken Seite der sichtbare Bereich von 700-820 nm und auf der rechten Seite der NIR-Bereich von 915-1020 nm. Die genauen Erläuterungen der verschiedenen TA-Spektren erfolgen im folgenden Abschnitt.

Abb. 6.6 zeigt die TA-Absorptionsspektren im sichtbaren und dem nahen Infrarot-Bereich nach selektiver Anregung der Bakteriochlorin-Donor-Komponente von **93** in Benzol bei 730 nm. Nach einer kurzen Verzögerungszeit (< 100 fs) nach der Anregung des Moleküls treten zwei Banden (740 nm und 937 nm) mit negativer Amplitude auf, die vom GB und der SE des Bakteriochlorins herrühren. Mit der gleichen Zeitkonstante erfährt das Maximum der negativen Amplitude, die dem GB des Bakteriochlorins zuzuordnen ist, eine bathochrome Verschiebung um 18 nm von 740 nach 758 nm. Nach einer längeren Verzögerungszeit (< 300 fs) ist die SE-Bande bei 937 nm verschwunden. Im unmittelbaren Anschluß daran, ist eine deutliche neue Absorptionsbande bei 1000 nm zu sehen, die der Absorption des Fulleren-Anions entspricht. Die Lebenszeit des Radikalpaares kann mit ca. 300 ps angegeben werden.

Die TA-Messungen in THF lieferten die gleiche Bandenform nur mit dem Unterschied, daß die Bande der SE bei 937 nm mit negativer Amplitude nicht sichtbar war.

Aus den Lebensdauerdichteverteilungskarten, aufgenommen in THF, kann man ablesen, daß drei Hauptkomponenten mit den Lebenszeiten von 50-150 fs, 2 ps und 10 ps sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Bereich auftreten (hier nicht gezeigt). Die 2 ps Komponente hat im NIR eine negative Amplitude und zeigt das Aufkommen der C_{60} -Anion-Absorption an, die mit einem Zerfall der GB-Bande im sichtbaren Bereich mit identischer Zeitkonstante gekoppelt ist. Die langsamste Komponente mit 10 ps im NIR-Bereich hat eine positive Amplitude und ist somit für die Charakterisierung des lichtinduzierten Ladungstrfers bei der Fulleren-Dyade **93** die wichtigste, da sie den ladungsseparierten Zustand beweist, d. h. die positive Amplitude zeigt hier den recht schnellen Zerfall des C_{60} -Anions an.

Für die Bakteriochlorin- C_{60} -Dyade **93** in Benzol kann ein Reaktionsschema mit dem Energieniveau für den ladungsseparierten Zustand aufgestellt werden (Abb. 6.7).

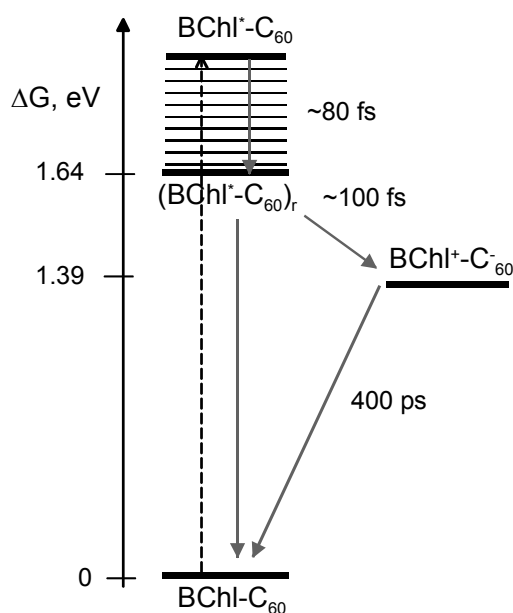


Abb. 6.7 Energieniveau- und Reaktionsschema für die Photoanregung der Bakteriochlorin- C_{60} -Dyade **93** ($BChl-C_{60}$) untersucht in Benzol. Eingetragen sind die für die Ladungstrennung wichtigen Lebenszeiten aus dem Singulettzustand ($BChl^*-C_{60}$) bzw. aus dem relaxierten ($BChl^*-C_{60}$)_r Zustand.

ET-Verbindung 114

Dyade **114** ist durch ihr Konstruktionsprinzip verschieden von **93** und auch **102**, da die Brücke zwischen Donor und Akzeptor durch den zyklischen Borsäureester als Verbindungsglied relativ starr ist. Von dieser ET-Verbindung wurden TA-Spektren nur in Benzol aufgenommen. Charakteristikum war der Zerfall der stimulierten Emission bei 937 nm mit einer Zeitkonstanten von 150-200 fs. Der nächste dominierende Prozeß ist ~3 ns, der

durch ein Abklingen der GB (negative Amplitude) und der ESA im NIR (positive Amplitude) gekennzeichnet ist. Dies steht im Einklang mit den durch die SPT-Methode erhaltenen Lebenszeiten. So kann es sich bei dem Prozeß mit einer Lebenszeit von ~ 3 ns um den Zerfall des ersten angeregten Zustandes des Bakteriochlorins handeln. Daher müßte die Photodynamik im Zeitbereich > 2 ns untersucht werden, da scheinbar dort der Hauptprozeß zur Ladungstrennung abläuft. Außerdem müßte geklärt werden, ob es sich um einen ISC-Prozeß bzw. eine einfache Rückkehr in den Grundzustand handelt. Dies ist technisch bisher nicht realisierbar.

ET-Verbindung 102

Von der Bakteriochlorin-Chinon Dyade **102** wurden TA-Spektren in Benzol und THF aufgenommen. Hierbei ist problematisch, daß das Chinon als Elektronen-Akzeptor eine charakteristische, breite Anionen-Bande bei ca. 320 nm aufweist, und so in dem hier zugänglichen Spektralbereich von 705-815 nm nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Die Analyse der TA-Spektren ergab drei Lebenszeiten in Benzol und vier in THF. In Benzol dominieren zwei Komponenten mit einer Lebenszeit von 90 ps und 1 bis > 3 ns. Diese Komponenten sind mit einer negativen Amplitude charakterisiert und zeigen das Abnehmen der GB der Bakteriochlorinbande bei 760 nm an. In THF haben die dominierenden Hauptkomponenten Lebenszeiten von 10 ps, 80 ps und 1 ns bis > 3 ns. Auch in diesem Fall handelt es sich um eine Amplitude mit negativem Vorzeichen bei ~ 750 nm, d. h. um das Abklingen des GB-Signals der Bakteriochlorin-Bande. Die beiden langen Lebenszeitkomponenten ($\tau = 1$ ns) stimmen auch mit denen mittels der SPT-Methode erhaltenen überein und sind u. a. den Hauptprozessen der Ladungstrennung zuzuordnen.

Bei der Bakteriochlorin-Chinon-Dyade **102** kann kein vollständiges Reaktionsschema angegeben werden, da die Bildung des Kations/Anions nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden kann. Außerdem wird vermutet, daß eine Ladungsseparierung aus dem Triplettzustand stattfindet (siehe Abb. 6.9). Dieser langsame Prozeß kann nicht mit den hier benutzten ultraschnellen Methoden gemessen werden.

6.6 Diskussion

Bakteriochlorin-Dyade **93** und die Chlorin- C_{60} Dyade **76** haben unterschiedliche Donoren, sind jedoch hinsichtlich Position und kovalenter Kopplung des Elektronenakzeptors C_{60} äquivalent. Das photophysikalische Verhalten ist allerdings ganz anders, was sich z. B. durch kürzere Lebenszeiten des Radikalpaares äußert. So wurde bei **76** in Benzol eine Lebenszeit von > 2 ns für das Radikalpaar gefunden. Die entsprechende Lebenszeit bei **93** ist ~ 400 ps, d. h. die Lebenszeit des Radikalpaares ist mindestens um einen Faktor fünf kleiner als bei **76**. Die Radikalpaarbildungszeit ist < 100 fs bei Dyade **93** und somit über 500-mal schneller als bei Dyade **76**. Noch drastischer sieht das Bild in THF aus: Die Zeitkonstante für die Bildung des Radikalpaares kann bei **93** mit ~ 2 ps angegeben werden und dessen Lebenszeit ist ca. 25 ps. Es rekombiniert also 16-mal schneller als in Benzol und ganze 70-mal schneller im Vergleich zu **76** in THF. Mit der Einführung von Bakteriophäophorbid *a* haben sich zwei entscheidende physikalische Parameter auf der Donorkomponente geändert. Zum einen liegt das Energieniveau des ersten angeregten Zustandes um 0.2 eV niedriger (d. h. bei 1.63 eV) als bei dem in **76** verwendeten Chlorin. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, daß nun kein Energietransfer vom Bakteriochlorin zum C_{60} stattfinden kann, da die Lage von C_{60}^* mit 1.708 eV etwas zu hoch ist. Zum anderen ist das erste Oxidationspotential für Bakteriochlorin sehr niedrig; der Wert liegt bei den Bakteriochlorinen in **93** und **102** bei 0.21 V und in **114** bei 0.2 V (vs Fc/Fc^+ in Dichlormethan), also um die Hälfte tiefer als bei Chlorinen mit ~ 0.41 V (vs Fc/Fc^+ in Dichlormethan). Daraus resultiert ein unwesentlich kleineres ΔG_{ET} von -0.21 eV für **93** vs -0.25 eV für **76** (unter Benutzung der Gleichung 1.9 und unter Vernachlässigung des Lösungsmiteleinflusses).

Betrachtet man ΔG_{ET} von Dyade **102** mit -0.71 eV, so müßte man in diesem Fall erheblich kürzere Lebenszeiten für dieses Radikalpaar finden; zu beobachten ist jedoch das Gegenteil. Worin liegen die Gründe für die kürzere Radikalpaarlebenszeit von **93** verglichen mit **76**? Eine mögliche Ursache kann in der geometrischen Struktur des Bakteriochlorin-Donors in **93** liegen, die dann den CR-Prozeß schnell machen. Chlorin und Bakteriochlorin sind nur in der 3¹-Position hinsichtlich der Vinyl- bzw. Acetylgruppe unterschiedlich. Computer-Modellierung (MM+) zeigt in erster Näherung, daß die geschlossene Konformation (siehe Abb. 6.8 von Dyade **102**) bevorzugt wird. In dieser geometrischen Anordnung wird die 3¹ Funktionalität in die Nähe des Fullerenes gebracht. Zusätzlich kommt es nach der Ladungstrennung zur Coulombwechselwirkung zwischen Donorkation bzw. Akzeptoranion und damit zu einer Annäherung der beiden π -Systeme. Speziell über den elektronegativen

Sauerstoff im Bakteriochlorin **93** könnte daher eine beschleunigte Rekombination im Vergleich zum Chlorin **76** stattfinden. Natürlich kann auch eine stärkere Verzerrung des Tetrapyrrolringes im Bakteriochlorin aufgrund der Teilsättigung des Ringes B in 7, 8-Position zu diesem Effekt beitragen. So kann im Vergleich zu den korrespondierenden Chlorinen eine stärkere Wechselwirkung mit dem negativ geladenen C_{60} eintreten. Leider ist es nicht gelungen, eine Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugungsexperimenten zu erhalten, da die Verbindungen über einen längeren Zeitraum instabil sind und zur Zersetzung neigen. Um Strukturparameter zu erhalten, könnte man NMR-Studien benutzen, die allerdings bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden müßten, da bei Raumtemperatur kein Einfluß des C_{60} auf das makrozyklische π -System beobachtet werden konnte. Bei polaren Lösungsmitteln, wie THF gelten die gleichen Überlegungen wie bei den in Kapitel 4 beschriebenen Dyaden; die Erhöhung der Polarität bewirkt die Absenkung der Lage des Energieniveaus des Radikalpaars mit gleichzeitiger Erhöhung von $-\Delta G_{ET}$, gekoppelt mit der Erhöhung der Ladungsrekombinationsgeschwindigkeit, wie es auch schon für andere Dyaden berichtet worden ist [140].

Dyade **102** trägt im Gegensatz zu den bisher in der Arbeit beschriebenen Dyaden ein Anthrachinon als Elektronenakzeptor, das ein um 464 mV niedrigeres erstes Reduktionspotential im Vergleich zu C_{60} besitzt. Fulleren **122** wird erst bei -1.18 V (vs Fc/Fc^+ in Dichlormethan) zum einfachen Anion reduziert und das Anthrachinonderivat **100** schon bei -0.716 V (vs Fc/Fc^+ in Dichlormethan). Als unmittelbare Folge ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 1.9 (unter Vernachlässigung des Lösungsmiteleinflusses) ein viel größerer Wert für die Änderung der Freien Enthalpie des Ladungstrennungsprozesses mit $\Delta G_{ET} = -0.72$ eV. Dieser Wert ist ca. dreimal größer als bei der entsprechenden Fulleren-Dyade **93**, so daß der Elektronentransfer schneller sein könnte. Die starke Abnahme in der Fluoreszenzintensität von **102** (50%) im Vergleich zu **82** deutet ebenfalls darauf hin. Die zeitaufgelöste Fluoreszenz zeigt in Benzol vier Lebenszeitenkomponenten, wobei die zwei kurzlebigen Komponenten mit $\tau = 19$ und 135 ps aufgrund ihrer sehr kleinen Amplituden eine Nebenrolle spielen. Die zwei Hauptkomponenten mit $\tau \sim 1.1$ und 1.97 ns können dem intramolekularen Elektronentransfer vom Bakteriochlorin zum Chinon zugeordnet werden. In THF findet man nur drei Komponenten, wobei die zwei Hauptkomponenten mit $\tau \sim 0.94$ und 1.9 ns identische Lebenszeiten zu **102** in Benzol aufweisen. Allerdings besitzt die Komponente mit der kürzeren Lebenszeit $\tau \sim 0.94$ ns eine größere Amplitude (Tab. 7), d. h. diese ist lösungsmittelabhängig. Die multiexponentielle Fluoreszenzkinetik der Dyade **102** ist durch die flexible Brücke zwischen Donor und Akzeptor bedingt. Diese läßt bei

Raumtemperatur verschiedene Donor-Akzeptor-Konformationen zu, die durch unterschiedliche Donor-Akzeptor-Abstände verschiedene ET-Zeiten bedingen (Abb. 6.8).

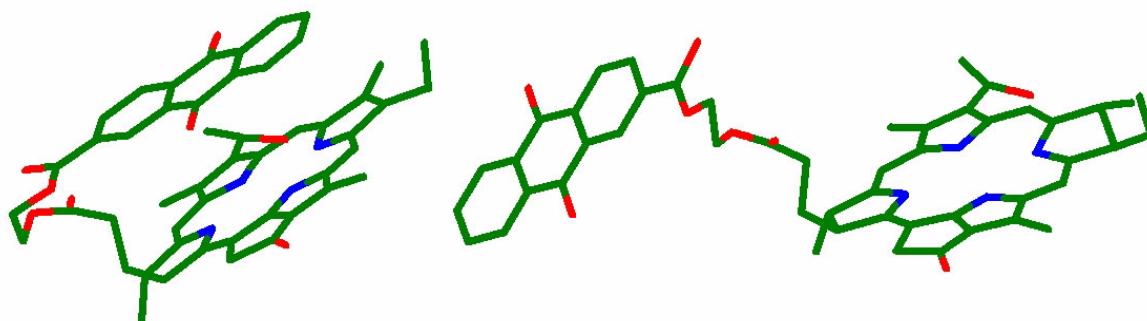


Abb. 6.8 Zwei mögliche Konformere der Dyade **102** im Vakuum (MM+ - Rechnung).

Abb. 6.8 zeigt schematisch einen möglichen Typ eines geschlossenen Konformers (links) der Dyade **102**, die durch Computer-Modellierung erhalten wurde. Die Struktur ist sehr kompakt und besitzt auch eine geringere Energie im Vergleich zum „offenen“ Konformer (rechts). Der Chinon-Akzeptor und der Bakteriochlorin-Donor sind kofacial angeordnet und der interplanare Abstand kann mit ca. 3.5 Å angegeben werden. Bei dem „offenen“ Konformer findet man einen weitaus größeren Donor-Akzeptor-Abstand. So findet man z. B., wenn der Elektronenakzeptor am weitesten vom Bakteriochlorin-Donor entfernt ist, einen Mittelpunktsabstand von ca. 10 Å. Da die Elektronentransfargeschwindigkeit abstandsabhängig ist, kommt es so zu unterschiedlich großen Lebenszeiten. Ordnet man die Komponente mit der kürzeren Lebenszeit dem „geschlossenen“ Konformer zu, so läßt die größere Amplitude vermuten, daß der geschlossene Zustand in THF im Vergleich zu Benzol bevorzugt vorliegt. Dies kann damit erklärt werden, daß Benzol mit seinem aromatischen Charakter die π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Chinon und dem π -Makrozyklus des Bakteriochlorins aufbricht. Fluoreszenzkinetik-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Viskosität des Lösungsmittels (z. B. Messungen in dem hochviskosen Lösungsmittel Cyclohexanol) könnten eventuell Aufklärung in diese Moleküldynamik bringen. Ein ähnliches Verhalten ist auch in einer strukturell verwandten Chlorin-Chinon-Dyade von Tkachenko *et al.* [112] beobachtet worden. Die TA-Messungen tragen nicht wesentlich zur Aufklärung der Photodynamik der Verbindung **102** bei, da das Radikalpaar anhand des Bakteriochlorin-Kations nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Zu beobachten war lediglich eine bessere Auflösung der Lebenszeitkomponenten im Zeitbereich unter 5 ps.

Zur vollständigen Bestimmung der Kinetik dieser Verbindung wären TA-Messungen im Millisekundenbereich sinnvoll, da BChl-Chinone auch vom Triplett-Zustand des Donors ($\text{BChl}^{*\text{T}}$) aus zum Elektronentransfer befähigt sind, wie es in Abb. 6.9 angedeutet ist. Hierbei können dann magnetische Resonanzspektroskopiearten angewandt werden, wie z. EPR-Spektroskopie.

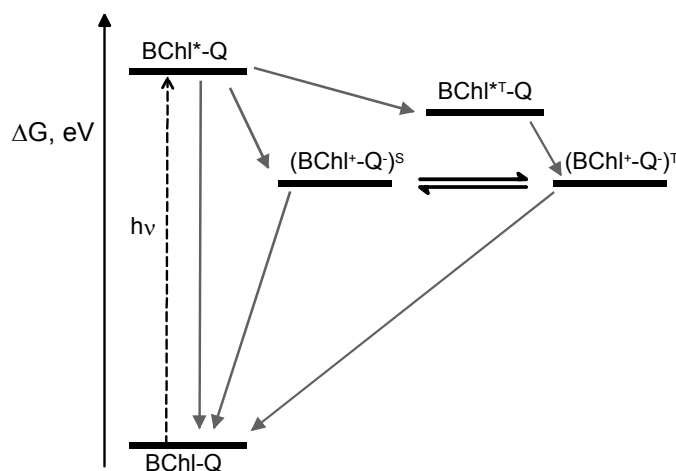


Abb. 6.9 Allgemeines Energieniveau- und Reaktionsschema für die Photoanregung einer Bakteriochlorin-Chinon-Dyade. $\text{BChl}^{*}\text{-Q}$ ist der erste Singulettanregungszustand des Bakteriochlorindonors und $\text{BChl}^{*\text{T}}\text{-Q}$ der Triplettzustand des Bakteriochlorindonors. Die Singulett- und Triplettzustände des ladungsseparierten Diradikals sind entsprechend indiziert.

6.7 Zusammenfassung

Die ersten Bakteriochlorin-Dyaden **93** und **102** sind in diesem Kapitel photophysikalisch charakterisiert worden. Sie sind potentielle Kandidaten, um als ET-Dyade an eine artifizielle Lichtsammelantenne gekoppelt zu werden und damit eine artifizielle Lichtsammelantennen/RZ-Einheit zu bilden. Die entsprechenden Experimente sind im Kapitel 8 beschrieben. Dyade **114** ist aufgrund ihres komplexen Verhaltens beim lichtinduzierten Ladungstransfer nicht für die Ankopplung an eine Antenne verwendet worden. Ihr Reaktionsmechanismus in Lösung muß in Zukunft noch detaillierter aufgeklärt werden.

Es bleibt noch anzumerken, daß die ET-Geschwindigkeitskonstanten dieser ET-Dyaden in einer unterschiedlichen, wahrscheinlich sterisch stark behinderten Umgebung, wie sie bei der Ankopplung an eine artifizielle Antenne vorliegt, gegenüber den ET-Dyaden in Lösung stark verändert werden können. Daher können die in Lösung erhaltenen ET-Geschwindigkeitskonstanten wahrscheinlich nicht in einer Antennen-/Bakteriochlorin-Dyaden-Einheit wiedergefunden werden. Aus diesem Grund wurden die Dyaden in Lösung nur auf den Singulett-ET-Transfer hin untersucht.

7 Antennenmodule

7.1 Einführung

Die Modifikation der funktionellen Seitengruppen der Zinkchlorine bietet die Möglichkeit, das Ausmaß der Absorptionsbandenrotverschiebung von Metallochlorinaggregaten zu steuern. So können für spektroskopische Untersuchungen supramolekulare Aggregate mit Absorptionsmaxima im Bereich von ~660 bis 740 nm gezielt ausgewählt werden. Insgesamt sind die Systeme mit der langwelligsten Absorption unterhalb 700 nm interessant, da die spektrale Lage der Aggregatbande eine gute energetische Kopplung von Chlorin-ET-Verbindungen erlaubt. So könnte man die aufwendige Gewinnung und Chemie von langwellig absorbierenden Bakteriochlorin-ET-Dyaden umgehen.

In diesem Kapitel sollen die Synthesen verschiedener Zinkchlorine und semisynthetischer Zinkporphyrine als Antennenchromophore mit dem Ziel vorgestellt werden, Antennenmodule zur Verfügung zu haben, die Hauptabsorptionsmaxima < 730 nm besitzen. Damit wäre man in der Lage, verschiedene Antennen/ET-Dyaden hinsichtlich der Modulierung des Energiegradientens aufzubauen.

7.2 Zinkchlorine als Antennenchromophore

7.2.1 Synthese aggregationsfähiger Zinkchlorine

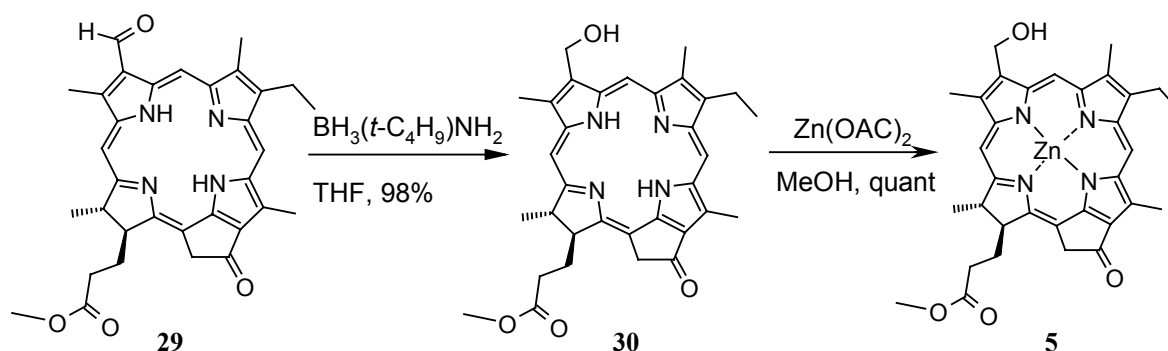


Abb 7.1 Darstellung des Antennenpigments **5** als BChl *c* Analogon.

Zum Aufbau der artifiziellen Antennen wurde das in der Literatur beschriebene BChl *c*-Modellsystem **5** benutzt [43]. Zur Darstellung von **5** wurde die 3-Formylgruppe von **29** selektiv mit Boran-*t*-Butylaminkomplex in THF zu **30** reduziert und mit einer Ausbeute von 98 % isoliert. **30** wurde anschließend mit Zinkacetat in Methanol zum Zinkchlorin **5** quantitativ metalliert.

Wie in Abb. 1.4 gezeigt, liegt das Maximum der Absorption dieser Zinkchlorin-Aggregate bei 738 nm, d. h. bei der Kombination von artifizieller Lichtsammelantenne und Ladungstransfereinheit müssen die Absorptionseigenschaften der letzteren zum langwelligen Bereich hin verschoben sein, um die exergonischen Energietübertragungs-Bedingungen zu erfüllen. Damit ist man mit der Wahl auf RZ-Modelle eingeschränkt, die als Donoreinheit ein Bakteriophäophorbid *α*-Derivat implementiert haben, da das entsprechende Phäophorbid *α*-Derivat eine zu kurzwellige Absorption besitzt. Um diese Einschränkung zu umgehen wurde auch versucht, die von Jesorka [130] entwickelten Zinkchlorine **116** zu verwenden, die in 3¹- und 13¹-Stellung Hydroxylgruppen tragen und somit Aggregate bilden, deren Hauptabsorptionsmaximum unterhalb von 700 nm liegt. Die Aggregate von **116** würden damit eine Grundlage für den Bau von artifiziellen Antennen und ET-Einheiten schaffen, deren Energieakzeptor bzw. Elektronendonator Phäophorbid *α*-Derivate sein könnten. Man hätte damit eine größere Auswahl von ET-Einheiten zur Verfügung und könnte aufgrund ihrer größeren chemischen Stabilität und besseren Zugänglichkeit einfach und schnell verschiedene Chlorin-Dyaden synthetisieren.

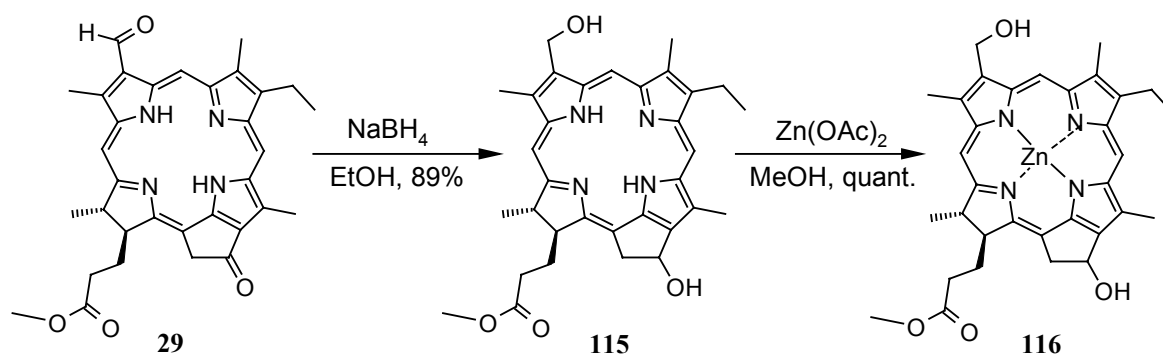


Abb 7.2 Darstellung des Dihydroxymethylphäophorbids *α* **116**.

Wie die Synthese von **5** gestaltet sich auch die Synthese von **116** einfach. Ausgehend vom 3-Formylderivat **29** wurden beide Carbonylfunktionen mit Natriumborhydrid in Ethanol gleichzeitig zum Dihydroxymethylphäophorbid **115** reduziert und das Epimerengemisch wurde mit 89 % Ausbeute isoliert. Anschließend wurde es mit Zinkacetat in Methanol in

quantitativer Ausbeute metalliert und es resultierte der korrespondierende Zinkkomplex **116**. Zu Aggregationsversuchen wurde das Epimerengemisch ohne vorherige Auftrennung benutzt.

7.2.2 Supramolekulare Assoziate von **3**¹, **13**¹-Dihydroxyzinkchlorin

Zum Aufbau der ersten artifiziellen Antennen/RZ-Anordnung wurde das **3**¹, **13**¹-Dihydroxyzinkchlorin **116** als Antennenchromophor gewählt. Die deutlich kurzwellig absorbierende Q_y-Bande im Monomer und auch in den Aggregat-Absorptionsspektren in unpolaren (Q_y = 672 nm) bzw. wäßrigen Lösungsmittelsystemen (664 nm), ließ dieses Aggregat als geeignet erscheinen, um es mit ET-Dyaden, die Chlorin-Moleküle als Energieakzeptor bzw. als Elektronendonator tragen, zu kombinieren. Wie schon in Kapitel 4 beschrieben, liegen die Q_y-Banden je nach Chlorin-Derivat bei ca. 650 – 690 nm. Eine 1 mM Lösung von **116** in THF wurde 1:100 mit *n*-Hexan verdünnt. Dies ergab ein typisches Aggregatspektrum von **116** (Abb. 7.3).

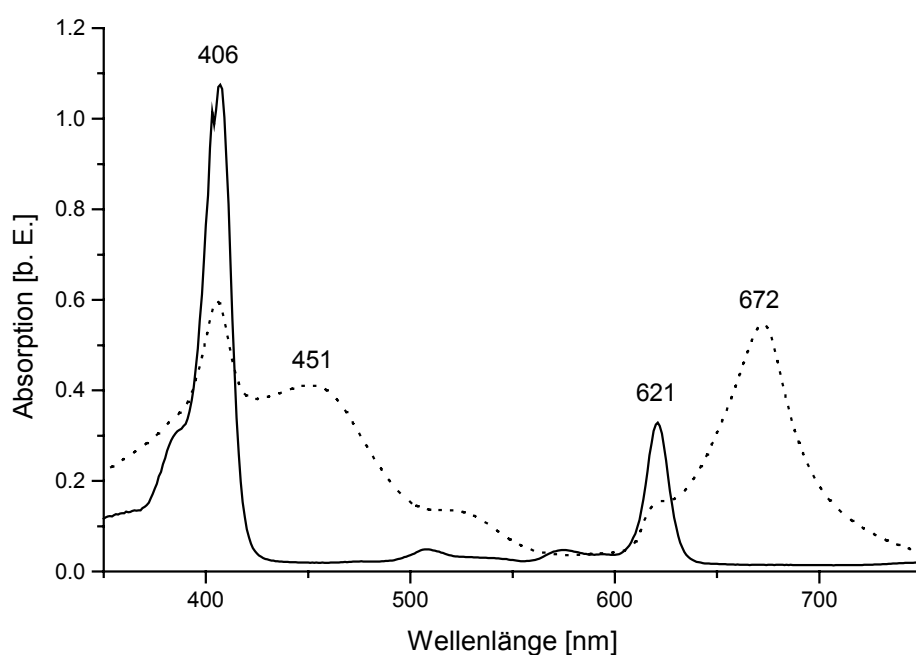


Abb. 7.3 UV/Vis-Absorptionsspektren von **116** in THF (durchgezogene Linie) und einer Aggregatlösung von **116** (punktierte Linie) in 99:1 (v/v) *n*-Hexan/THF. Die Konzentration beträgt 10 μ M.

Es wurde im nächsten Schritt versucht, dieses Aggregat-System in wässriger Umgebung mit α -Lecithin als Lipid zu etablieren. Dazu wurde ein zuvor sorgfältig entgaster Kaliumphosphatpuffer (20 mM, pH 7,4) mit 10 mM frischem Natriumdithionit hergestellt. Die Zugabe von Natriumdithionit entfernt den im Puffer gelösten Restsauerstoff. Im Anschluß daran wurde eine Stammlösung von **116** in THF ($\sim 2,5$ mM) angesetzt, von der ca. 50 μ l mit 30 μ l einer 1 %igen methanolischen α -Lecithin-Lösung vermischt wurde. Dieses Monomer-Lipidgemisch wurde in 12 ml des zuvor präparierten Puffergemisches eingebracht. Schon mit dem Auge kann man die instantan eintretende Aggregation verfolgen, da sich die anfangs blaugrüne Monomerlösung in eine lindgrüne Aggregatlösung verwandelt. Das System läßt man zur Stabilisation zwei Stunden bei Raumtemperatur in der Dunkelheit stehen. Das Absorptionsspektrum (Abb. 7.4) zeigt danach eine bathochrome Verschiebung der Q_y -Bande und eine Verbreiterung und Aufspaltung der Soret-Bande und zeigt damit das Vorliegen von Aggregaten an. Die Q_y -Bande weist eine breite, inhomogene Struktur auf. Die Banden unterschiedlicher Intensität bei 632 nm, 650 nm und 670 nm sind ein Indikator für das Vorhandensein von mindestens zwei Aggregatformen.

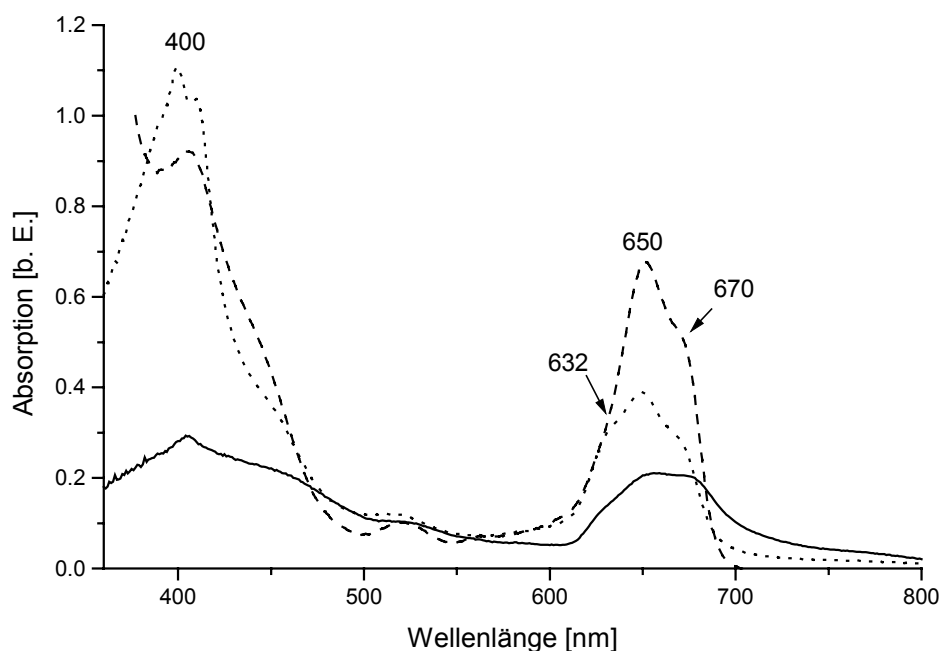


Abb. 7.4 UV/Vis-Absorptionsspektren einer Aggregatlösung von **116** in 20 mM Tris-HCl Puffer, pH 7,5 (durchgezogene Linie), in 20 mM Kaliumphosphatpuffer, pH 7,4 (gepunktete Linie) und nach 18 h bei 50°C (gestrichelte Linie). Alle Pufferlösungen enthielten 10 mM Natriumdithionit und $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew. % α -Lecithin. Die Konzentration von **116** betrug $\sim 5, 10, 15 \mu$ M.

Die Schulter bei 632 nm könnte das Vorhandensein von Monomeren oder eventuell Dimeren andeuten. Die Banden bei 650 nm und 670 nm werden wahrscheinlich durch höhere Aggregate verursacht. Das Verwenden von Tris-HCl Puffer (20 mM, pH 7,5) führte zu einer breiten, inhomogenen Q_y-Bande mit drei Banden gleicher Intensität bei 630 nm, 650 nm und 670 nm. Auch Modifizierungen der Ionenstärke bzw. der Gegenionen (Kalium statt Natrium) des Puffers brachten keine einheitliche Aggregatstruktur hervor. Das Vorliegen zweier Aggregatformen legte die Vermutung nahe, daß unter diesen gewählten Bedingungen die Bildung der thermodynamisch stabilsten Aggregatform inhibiert war. Aus diesem Grunde wurde das System während der Stabilisierungszeit erst zwei, später 18 Stunden auf 50°C erwärmt, um eine Ausbildung der stabilsten Form zu gewährleisten. In diesem Fall zeigt die Q_y-Bande des Aggregats von **116** immer noch eine Doppelbandenstruktur bei 650 nm und 670 nm (Abb. 7.4), wobei aber der Anteil an nicht-assoziierten Monomeren deutlich abgenommen hatte. Eine weitere mögliche Ursache wurde in der Instabilität des Monomers in Lösung vermutet. Die analytische HPLC-Trennung zeigte deutlich, daß Nebenprodukte vorlagen. Dazu wurde das Monomer erneut mittels HPLC gereinigt, um die Zersetzungsprodukte zu entfernen. Dabei wurden alle Solventien strikt entgast und nur kleine Mengen von Monomer **116** aufgereinigt, um sie direkt zu Aggregationsversuchen zu verwenden. Im darauffolgenden Schritt wurde die Stammlösung nicht in THF angesetzt, sondern in Dichlormethan, da in diesem die Löslichkeit von Sauerstoff geringer ist. Die anschließende Aggregatpräparation, nach 2 h Stabilisation, ergab eine homogene Q_y-Absorptionsbande bei 663 nm, wie in Abb. 7.5 dargestellt. Diese Aggregatlösung enthielt nur noch geringe Anteile an Monomeren, wie die Banden bei 626 nm (vergleiche 621 nm des Monomers in THF) bzw. 410 nm anzeigen. Dies bestätigte die Vermutung, daß die Verbindung **116** in Lösung instabil ist und nur mit großem präparativen Aufwand einheitliche Aggregate erzeugt werden konnten.

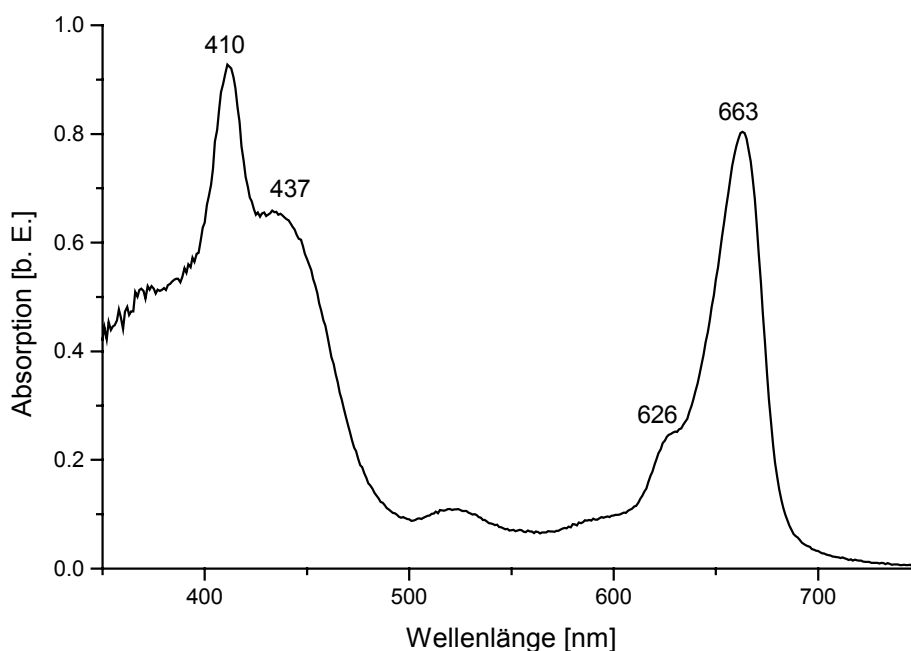


Abb. 7.5 UV/Vis-Absorptionsspektrum einer Aggregatlösung von **116** in 20 mM Kaliumphosphatpuffer, pH 7,4, 10 mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Die Konzentration von **116** betrug 10 μ M.

Die Aggregate von **116** wurden mittels stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenz charakterisiert (Daten nicht gezeigt). Eine erste Analyse zeigte, daß die durchschnittliche Lebenszeit des Singulettzustandes viel zu kurz war. Es machte **116** für den Einsatz als artifizielle Lichtsammelantenne für RZ-Einheiten unbrauchbar, da anscheinend der strahlungslose Zerfall mit dem Energietransfer in starker Konkurrenz steht, so daß kein Energietransfer zur RZ-Einheit erfolgen kann.

7.3 Synthese aggregationsfähiger Zinkporphyrine

Porphyrin-Derivate, die sich durch ein ausgeprägtes Selbstaggregationsverhalten auszeichnen, sind in der Literatur in sehr geringer Anzahl beschrieben, obwohl sich Porphyrine durch eine höhere chemische Stabilität auszeichnen und daher für den Aufbau von künstlichen Systemen zur Solarenergienutzung ein großes Potential besitzen. Außerdem können Porphyrinaggregate aufgrund ihres kurzwelligen Hauptabsorptionsmaximums von größerem Interesse sein, da man in der Wahl der RZ-Einheit weniger limitiert ist. In jüngster Zeit haben Balaban *et al.* [155] auf der Basis von Porphyrinen ein artifizielles Antennenmodell vorgestellt, das wie bei BChl *c* oder dem entsprechenden Zinkchlorin ähnlich gegenüberliegende Schlüsselfunktionalitäten trägt. Allerdings konnte damit eine

supramolekulare Selbstorganisation nur im Festkörper beobachtet werden [155]. Dies läßt in Zukunft jedoch auf weitere artifiziellelichtsammelnde Antennen auf der Basis der chemisch stabileren Porphyrine hoffen.

Im Folgenden wird die Synthese eines Porphyrins beschrieben, das genau das gleiche Substitutionsmuster wie das oben beschriebene Zinkchlorin **5** aufweist, und damit auch die zur Aggregation benötigten Funktionalitäten (das zentrale Metallatom, 3¹-Hydroxy- und 13¹-Carbonylfunktionen) trägt. Das Ergebnis wären neuartige Aggregate, die im Vergleich zu den Zinkchlorin-Derivaten aus chemisch wesentlich stabileren Zinkporphyrinen aufgebaut sind. Dieser Ansatz verspricht in vielerlei Hinsicht großes Entwicklungspotential, da die Erkenntnisse über Struktur, Wechselwirkungen der Substituenten usw., die beim intensiven Studium von chlorosomalen Aggregaten sowie entsprechenden Modellverbindungen erlangt worden sind, einfach übertragen werden könnten.

Die Kristallstrukturanalyse des zum 8,12-Diethylmethylbakteriophäophorbid *d* – Zinkkomplex (**117**) analogen 17,18-Didehydro-8,12-dieethylmethylbakteriophäophorbid *d*-Zinkkomplex (veraltete Nomenklatur: Zinkprotophäophorbid *d*) (**118**) (Abb. 7.6) lieferte zum erstenmal Einsicht in die Anordnung der Metalloporphyrin-Derivate **118** zueinander und in das Zusammenspiel der an der Aggregation beteiligten Gruppen auf atomarer Ebene [156].

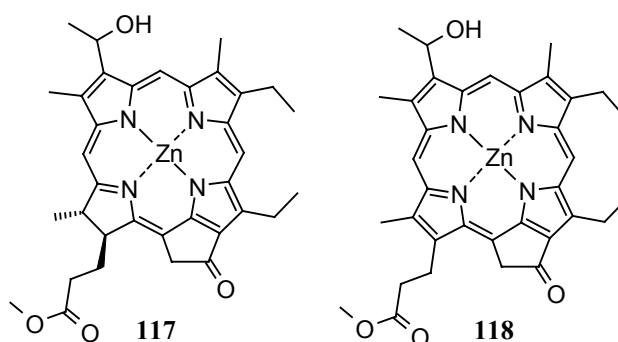


Abb 7.6 Struktur der Chromophore 8,12-Diethylmethylbakteriophäophorbid *d*-Zinkkomplex (**117**) und Zinkprotophäophorbid *d* **118**.

Hierbei stellte sich überraschenderweise heraus, daß das Zinkzentralatom des einen Chromophors nicht von der 3¹-Hydroxylgruppe des zweiten Pigmentes, wie in Abb. 1.5 dargestellt, axial ligandiert wird, sondern daß die Moleküle gestapelte Aggregate ausbilden, bestehend aus antiparallel kofacialen Pigment-Paaren, wobei die 3¹-Hydroxylgruppe des einen Chromophors mit der 13¹-Ketogruppe des nächsten Moleküls unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung interagiert und *vice versa* (Abb. 7.7).

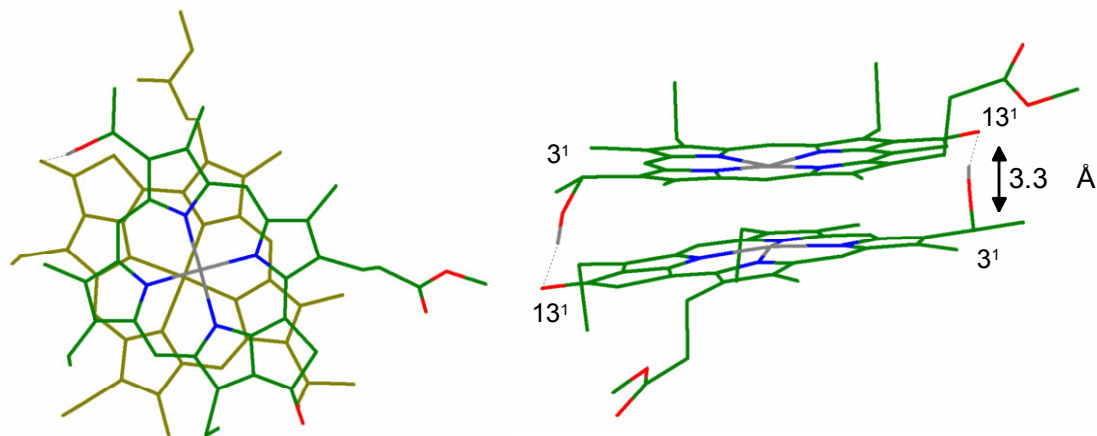


Abb. 7.7 Schematische Darstellung eines Dimers von Zinkprotophäophorbid **d 118** erhalten durch Röntgenstrukturanalyse [156]. Links ist die Ansicht von oben und rechts die Seitenansicht des Dimers **118** mit Angabe des interplanaren Abstandes gezeigt.

Der interplanare Abstand im Dimer beträgt 3.3 Å und der Abstand zum benachbarten Dimer beträgt 3.5 Å. Die durch Analyse der Kristallstruktur erhaltenen Strukturparameter ergeben Randbedingungen, die für das Entwerfen von neuen bzw. für die Verbesserungen von bestehenden Aggregationsmodellen *in vitro* und *in vivo* nützlich sind.

Die Synthese eines 3¹,13¹-funktionalisierten 17,18-Didehydrophäophorbid–Zinkkomplexes stellt ein Bindeglied zwischen den bestehenden Aggregationsmodellen der chlorosomalen Aggregate und den supramolekularen Aggregaten, aufbauend auf semisynthetischen Zinkchlorinen dar. Die Synthese der Substanzklasse der 17,18-Didehydrophäophorbide ist sehr einfach und basiert auf einer meist unerwünschten Nebenreaktion der Chlorine, der Dehydrierung in 17,18-Position. In der Literatur sind zahlreiche Methoden beschrieben, um (Bakterio-)Chlorine zum korrespondierenden Chlorin oder Porphyrin zu oxidieren [116]. Neben dem schon in Kapitel 3, Abschn. 3.6.3, erwähntem Iod wirken Sauerstoff, Chinone (unter anderem DDC: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon), FeCl₃ und Fe(CN)₆ als effiziente Dehydrierungsmittel. Bei einigen Phäophorbiden hat sich DDC als mildes Oxidationsmittel bestens bewährt, wenn diese vorher in den entsprechenden Metallkomplex umgewandelt wurden. Die Komplexbildung von Zink erniedrigt das Oxidationspotential des Tetrapyrrolringes um ca. 200 mV und erlaubt so eine einfache und von guten Ausbeuten begleitete Oxidation der Chlorine zu Porphyrinen. Dieses einfache Synthesekonzept eröffnet die Möglichkeit, Porphyrine mit dem gleichen Substitutionsmuster wie das der verwandten Chlorine zu synthetisieren. Vorteil ist hierbei, daß die resultierenden Porphyrin-Aggregate mit den Chlorin-Aggregaten strukturverwandt sein können. Die Synthese wurde leicht modifiziert nach dem von Inhoffen *et al.* beschriebenen Verfahren

durchgeführt. Ausgehend vom Zinkkomplex **119** wurde die Oxidation in einem Gemisch aus absolutem Aceton und 10 % Chloroform bei erniedrigter Temperatur (10-15°C) durchgeführt [157]. Das Oxidationsmittel (DDC) wurde vorsichtig portionsweise eingebracht. Die photometrische Reaktionskontrolle zeigte das Verschwinden der typischen Q_y -Bande des Chlorins und signalisierte somit das Ende der Reaktion. Der 17,18-Didehydro-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex **120** konnte mit ausreichender Ausbeute von 45 % isoliert werden.

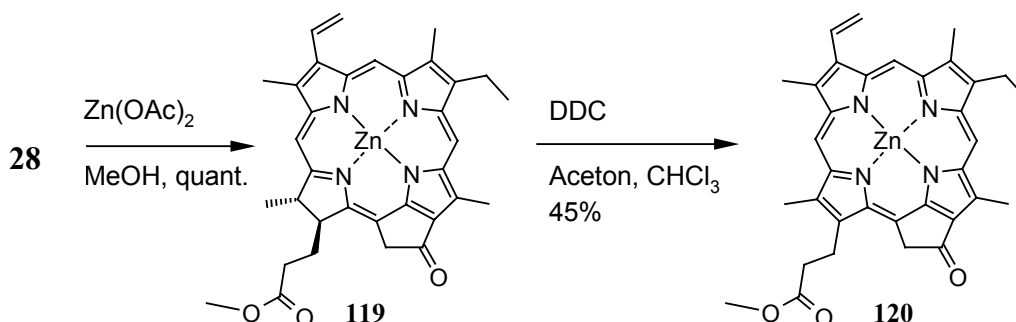


Abb 7.8 Darstellung von 17,18-Didehydro-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex **120**, ein analoges Antennenpigmentmolekül zu **5**.

Um zu dem gewünschten aggregationsfähigen und zum Zinkchlorin **5** strukturverwandten 17,18-Didehydrophäophorbid zu gelangen, wären jedoch noch zwei Reaktionsschritte nötig, so daß die geringe Ausbeute (45 %) von **120** keine gute Ausgangsbasis darstellt. Aus diesem Grund ist der Versuch unternommen worden, direkt aus dem Zinkchlorin **5** das entsprechende 17,18-Didehydrophäophorbid *a* zu synthetisieren. Die Umsetzung von **5** erfolgte analog zum zuvor geschildertem Verfahren und **121** konnte mit 69 % Ausbeute isoliert werden. Die Zugabe von 10 % Chloroform war notwendig, da das entstehende Porphyrin in Aceton unlöslich war bzw. zu starker Aggregation neigte und unter diesen Bedingungen eine stärkere Bildung undefinierter Nebenprodukte zu registrieren war.

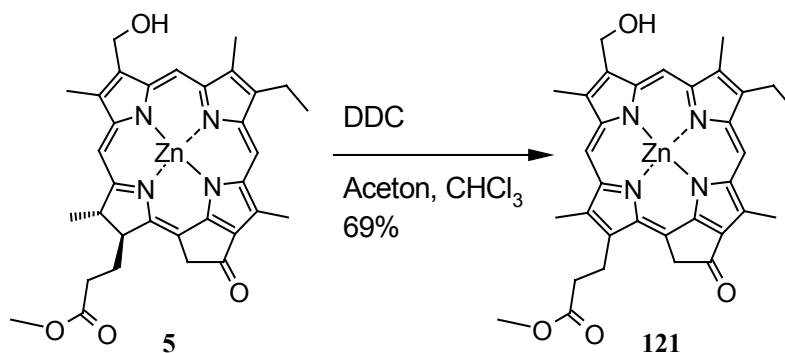


Abb 7.9 Darstellung von 3-Hydroxy-17,18-Didehydrophäophorbid *a*-Zinkkomplex **121**.

7.3.1 Aggregationsverhalten von Zinkporphyrin mit 3¹-Hydroxy- und 13¹-Carbonylfunktionen

Die totalsynthetischen Porphyrine mit gegenüberliegenden Schlüsselfunktionalitäten für die Aggregation zeigten in unpolaren Solventien wie Dichlormethan und *n*-Hexan kein ausgeprägtes Aggregationsverhalten [155]. 3-Hydroxy-17,18-Didehydrophäophorbid *a* –Zink-komplex **121** liegt in THF oder Methylenchlorid in monomerer Form vor, was sich im Erscheinen der typischen Metallo-Porphyrin-Absorption ausdrückt (Abb. 7.10). Durch den Cyclopentanonring und die besondere Anordnung der 3¹-Hydroxy- und 13¹-Ketogruppe zueinander, kommt es zu einer verstärkten Absorption im Bereich der Q_y-Bande gegenüber typischen *meso*-substituierten und Oktaalkyl-Metalloporphyrinen.

Beim Verdünnen einer mit **121** gesättigten THF-Stammlösung (ca. 1 mM) mit 99 Teilen *n*-Hexan kommt es zur Ausbildung von Aggregaten. Diese können im UV/Vis-Spektrum gut detektiert werden. Wie in Abb. 7.10 gezeigt, kommt es im Bereich der Soret-Bande zu einer Verbreiterung und Aufspaltung und außerdem zu einer bathochromen Verschiebung der Q_y-Bande um 36 nm. Diese Befunde sprechen für eine starke exzitonische Kopplung der Pigmente. In Abb. 7.10 erkennt man, daß die Bandenform des Aggregat-Absorptionsspektrums von **121** die der des korrespondierenden Zinkchlorin-Aggregates **5** entspricht (siehe Abb. 1.4b).

Des weiteren liegen noch geringe Anteile des Monomers in der Aggregatlösung vor, was an der zusätzlichen Soretbande des Monomers bei 423 nm deutlich zu erkennen ist. Außerdem ist beim Vorliegen von Monomeren die Q_y-Bande verbreitert. Diese Zuordnung wird von folgender Beobachtung gestützt: Bei der Zugabe von 5 % Methanol in die Aggregat-Hexan-Lösung konnte eine Deaggregation eingeleitet werden, die sich durch die Rückkehr zum Monomerspektrum äußerte, ähnlich dem in THF, d. h. Methanol konkurriert mit der Hydroxylgruppe als Ligand um das Zinkion und zerstört somit die Aggregatstruktur. Folglich liegen in Hexan wie in Abb. 1.5 Aggregatstrukturen vor, wobei ein Ligand des Zinkions die Hydroxylgruppe von **121** ist. Das Ankoppeln von artifiziellen Antennen mit ET-Modellen ist in unpolaren Medien in zweierlei Hinsicht eingeschränkt: Zum einen sind die Aggregatlösungen nicht über einen längeren Zeitraum stabil, d. h. es kommt nach einer gewissen Zeit (~10 min) zur quantitativen Ausfällung der Aggregate. Diese sind daher für spektroskopische Untersuchungen des Energie- und Elektronentransferverhaltens nur bedingt geeignet. Zum anderen sind organische unpolare Solventien für die Stabilisierung von ladungsgetrennten

Zuständen ungeeignet. Es wurde daher versucht, dieses Porphyrin-Derivat bzw. das Aggregat in einem Wasser/THF-Gemisch und in einer Solvatsphäre höherer Ordnung, d. h. einem Lipid-Wassergemisch, zu bilden. Auch hier konnten die für das Aggregationsverhalten typischen Indikatoren festgestellt werden, wie z. B. Verbreiterung und Aufspaltung der Soret-Bande und bathochrome Verschiebung der Q_y-Bande um 36 nm (Abb. 7.10).

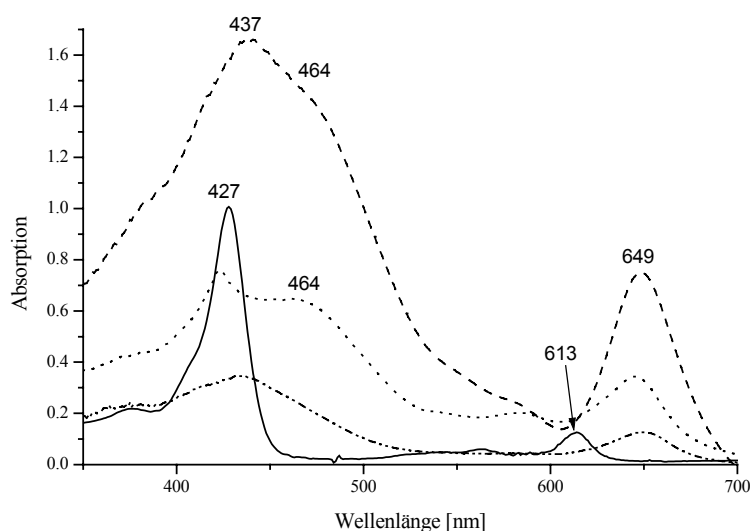


Abb 7.10 UV/Vis-Absorptionsspektren von **121** in THF (durchgezogene Linie), in 99:1 (v/v) *n*-Hexan/THF (punktierte Linie), in 90:10 Wasser/THF (Strich, Doppelpunkt, Strich), in 20 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4 und 2,5·10⁻³ Gew.% α-Lecithin (gestrichelte Linie).

7.4 Zusammenfassung

Als Ergebnis kann man festhalten, daß mit der Synthese von Verbindung **121** die Grundlage für eine neue Aggregatklasse geschaffen ist, die für eingehendere Strukturuntersuchungen von Antennen *in vitro* und *in vivo* herangezogen werden kann, d. h. Verbindung **121** stellt ein Bindeglied zwischen den erlangten Kenntnissen aus der Kristallstrukturanalyse von **118** und den bisher bekannten Strukturen der Zinkchlorine und Bakteriochlorophylle in supramolekularen Assoziaten her. Besonders interessant war im Kontext dieser Arbeit das im Vergleich zu den Zinkchlorin-Aggregaten sehr stark blau verschobene Hauptabsorptionsmaximum, welches bei 649 nm lokalisiert ist. Somit sind diese Porphyrinaggregate potentielle und interessante artifizielle Antennen, die mit Chlorin-ET-Einheiten gut kombiniert werden könnten.

8 Ein biomimetisches Modell einer photosynthetischen Einheit

8.1 Einführung

In diesem Kapitel soll eine neuartige Applikation der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Elektronentransfer-Dyaden vorgestellt werden. Bei den zahlreich synthetisierten und in der Literatur beschriebenen Modellverbindungen stand immer die Untersuchung der lichtinduzierten Ladungstrennung bzw. die Ladungsrekombination im Vordergrund [63,80]. Dabei ist es gelungen, die strukturellen Vorgaben der natürlichen Reaktionszentren unter der Voraussetzung nachzubilden, daß man die Proteinmatrix durch kovalente Bindung zwischen Donor- und Akzeptoreinheiten ersetzt. Im Kapitel 1 wurden zwei Applikationen solcher ET-Verbindungen in komplexen Systemen vorgestellt. Diese Beispiele zeigen, daß es schwierig ist, eine funktionelle photosynthetische Einheit in einem artifiziellen System nachzubilden. Problem und Herausforderung zugleich ist dabei, das wichtige Zusammenspiel der Proteinmatrix und der Membran in einem künstlichen System nachzubilden (siehe Kapitel 1). Das System von Gust *et al.* ist hierbei ein sehr zukunftsweisendes Experiment [41]. Wenig Beachtung wurde bisher dem in natürlichen Systemen eminent wichtigen Antennenteil geschenkt. Bisher beschreiben nur Lindsey *et al.* eine Kopplung einer artifiziellen Antenne an eine ET-Verbindung, jedoch sind hier die Pigmente durch kovalente Bindungen verknüpft [158]. Dieses System ist jedoch weit von den funktionellen Eigenschaften der nativen Antennen entfernt und durch den synthetischen Aufwand nur sehr schwer zu erhalten. Ein weitaus einfacherer und eleganterer Ansatz, der auf der Kombination von supramolekularen Aggregaten photosynthetischer Pigmente und Reaktionszentrumsäquivalenten aufbaut, soll in diesem Kapitel vorgestellt werden. Damit kann eine artifizielle photosynthetische Einheit geschaffen werden, die wie in den Chlorosomen (Abb. 1.3) ein Supraaggregat als Antenne besitzt und mit einer RZ-Einheit ein Heteroaggregat bildet.

Das Ergebnis wäre, wie in Abb. 8.1 schematisch dargestellt, eine photosynthetische Antenne, die das Licht einsammelt und diese Anregungsenergie *via* Singulett-Energietransfer auf die RZ-Einheit überträgt, die dann, ähnlich den nativen Reaktionszentren, den lichtinduzierten Ladungstransfer vollzieht. Dabei ist die Funktion des Chromophors der ET-Dyade bivalent. Im ersten Schritt fungiert der Chromophor als Energieakzeptor und im darauffolgenden Schritt, ausgehend vom angeregten Zustand, als Elektronendonator.

Ein entscheidender Vorteil ist das Prinzip der supramolekularen Selbstorganisation der zwei unabhängigen Funktionseinheiten, d. h. man benötigt nur einen aggregationsfähigen Chromophor, der in einem Selbstassoziationsprozeß das lichtsammelnde Modul ausbildet und im gleichen Schritt ein aggregationsfähiges Reaktionszentrummodell einbaut. Somit entfällt ein großer Anteil aufwendiger Synthesechemie und Aufreinigungsarbeit. Außerdem besteht bei einem selbstorganisierten System die Möglichkeit, falsch angeordnete oder durch Photooxidation zerstörte Chromophore durch Deaggregation und erneute Assoziation in einer thermodynamisch favorisierten Konformation zurückzugewinnen.

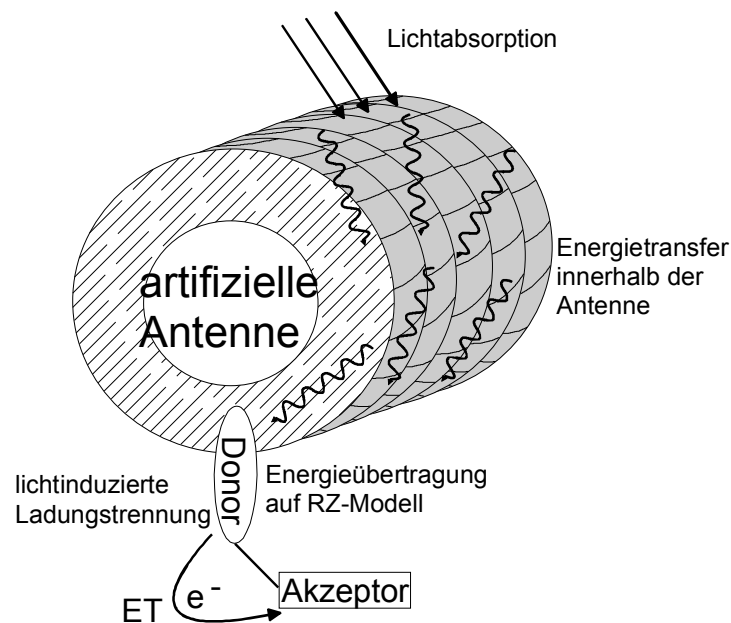


Abb. 8.1 Schematische Darstellung der Organisations- und Funktionsweise einer artifiziellen Antennen/RZ-Einheit, die eine künstliche photosynthetische Einheit ausbildet.

8.2 Kombination von selbstorganisierter Antenne und Elektronentransfer-Dyade

Eine leistungsfähige Lichtsammelantenne ist durch ihr stark gekoppeltes, exzitonisches Pigment-System charakterisiert, das eine schnelle Energieübertragung der absorbierten Energie in ≤ 40 ps zum ET-Modul gewährleistet. Wie schon beim Antennenheteroaggregat, bestehend aus einer Zinkchlorin-Lichtsammelantenne und einem metallfreien Bakteriochlorin als Energieakzeptor, beobachtet ist die Energieübertragung sehr effizient ($> 75\%$), wenn man das Heteroaggregat in Lipidvesikel oder in eine Mizelle eines nicht-ionischen Detergenz überführt [159]. Hierbei hat sich Triton X-100 als nicht-ionisches Detergenz bzw. das Phospholipid L- α -Phosphatidylcholin (α -Lecithin) bestens bewährt. α -Lecithin hat den Vorteil, daß es bevorzugt Lipideinfachschichten ausbildet und man so dem System einen „chlorosomalen“ Charakter verleihen kann. Als optimale Aggregationsparameter hat sich eine Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin in einem 20 mM Kalium/Natriumphosphat Puffer, pH 7,4, erwiesen, bei denen die Aggregate am stabilsten sind und die Energieübertragung am effizientesten verläuft [159]. Die Verwendung des Detergenz verhindert auch eine Ausfällung der Aggregate, so daß man über einen langen Zeitraum stabile Bedingungen erhält, die leichter Untersuchungen bezüglich des Energie- und Elektronentransfers erlauben als in unpolaren Lösungsmitteln.

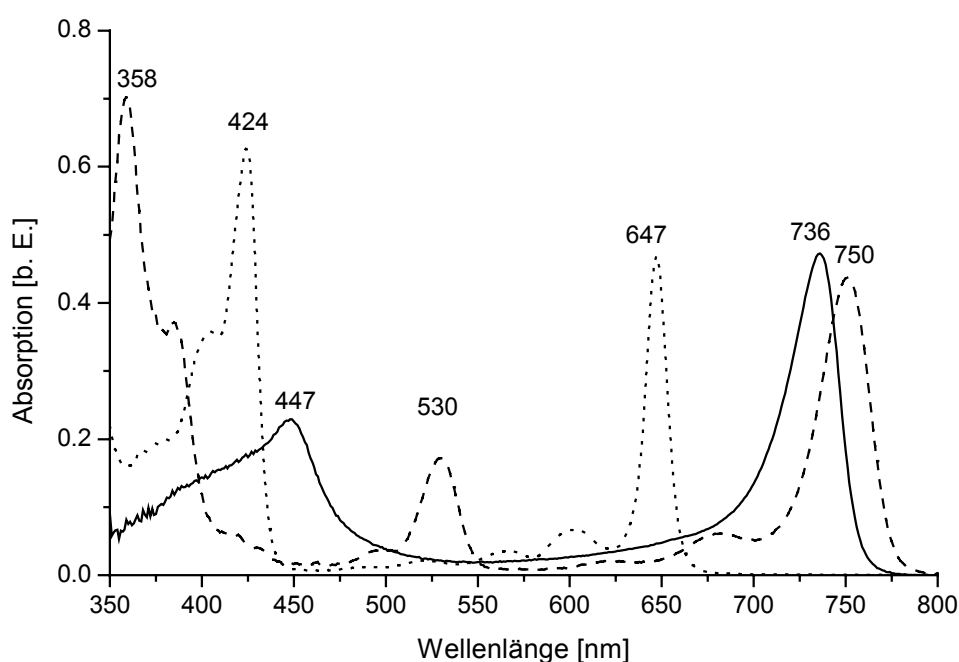


Abb. 8.2 UV/Vis-Absorptionsspektren einer Monomerlösung von **5** in THF (punktierte Linie), einer Aggregatlösung in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, 10 mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin (durchgezogene Linie) und Bakteriochlorin **82** in THF (gestrichelte Linie).

Das Zinkchlorin **5** zeigt bei einer Konzentration von 10 μM in einem α -Lecithin-Wassergemisch ein typisches Aggregatabsorptionspektrum (Abb. 8.2), das durch eine große bathochrome Verschiebung der Q_y -Bande um 89 nm zu 736 nm im Vergleich zum Monomer in THF ($Q_y = 647 \text{ nm}$) charakterisiert ist. Die Form des Absorptionsspektrums dieses Aggregates ist sehr ähnlich dem der isolierten nativen Chlorosomen (Abb. 1.4). Die Ähnlichkeit konnte auch durch Fluoreszenz- und Resonanz-Raman-Spektroskopie bestätigt werden [24,28].

Weiterhin ist in Abb. 8.2 das Absorptionsspektrum des Bakteriochlorins **82** in THF abgebildet, dessen ambivalente Funktion beim Aufbau der Lichtsammel-RZ-Einheit eine zentrale Rolle spielt. Es soll sowohl als Energieakzeptor, da es die exergonischen Energieübertragungs-Bedingungen erfüllt, als auch als Elektronendonator für den ET dienen. Von entscheidender Bedeutung ist das Vorhandensein der Ketogruppen in 3¹- bzw. 13¹-Position, die zum einen die sehr langwellige Absorption bewirken und -viel wichtiger- eine partielle, effiziente Koaggregation mit dem Lichtsammelaggregat **5** zulassen. Unter der „partiellen Koaggregation“ soll hier der unvollständige Einbau des Chromophors verstanden werden, da in diesem Fall die 3¹-Hydroxylgruppe und das zentrale Metall nicht zur Verfügung stehen, die als wichtige Komponenten bei der Aggregation nachgewiesen sind. Das Bakteriochlorin darf nicht vollständig in das Antennenaggregat eingebaut werden, da nach dem lichtinduzierten Ladungstransfer das entstehende BChl-Kation als Quencher fungiert und damit die Funktion der Antenne beeinträchtigt. Die „partielle Koaggregation“ ist daher wichtig für die Funktion von Lichtsammelantenne und RZ-Einheit (siehe Abb. 8.1).

Für den Aufbau von Antenne/ET-Dyade wurden die beiden RZ-Äquivalente **93** und **102** gewählt, die die gewünschten Funktionsparameter in sich vereinen und sich durch einen effizienten und schnellen Elektronentransfer auszeichnen (Kapitel 6). Für die Koaggregation von Antennen mit Bakteriochlorinen existieren derzeit keine strukturellen Beweise. Die Situation kann mit synthetischen DNA-Modellen und mit Interkalationskomplexen von Farbstoffen in DNA verglichen werden, wo man „Heterostacking“ Komplexe durch π - π Wechselwirkung beobachtete [160;161]. Wendet man diese Überlegungen auf **5** + **93** und **5** + **102** an, kann man sich solch eine Interkalation des Bakteriochlorinchromophors in das Aggregat **5** vorstellen. Dabei könnte bei **5** + **102** auch die Möglichkeit bestehen, daß sich das Chinon-Molekül von Dyade **102** in ähnlicher Weise in das Aggregat einbaut und damit eine Fehlorientierung aufweist. Dagegen hat Verbindung **93** den Vorteil, daß der sterisch anspruchsvolle dreidimensionale Elektronenakzeptor C_{60} die richtige Orientierung des Bakteriochlorinchromophors im Aggregat **5** erzwingt.

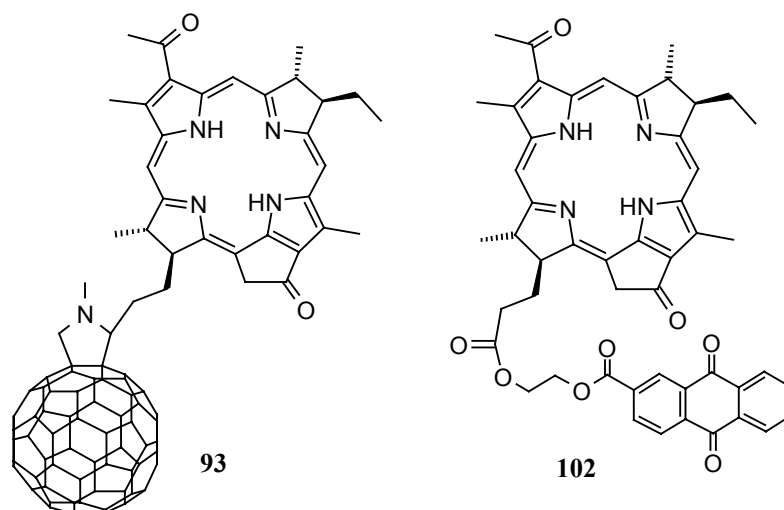


Abb. 8.3 Strukturformeln der für die Untersuchungen verwendeten RZ-Äquivalente; Bakteriochlorin-Fulleren Dyade **93** und Bakteriochlorin-Chinon Dyade **102**.

Eine typische Präparation einer Antennen/RZ-Einheit wurde unter Sauerstoff- und Lichtausschluß durchgeführt. Das größte Problem, das hierbei zu bewältigen war, war die Eliminierung des Sauerstoffes in der Pufferlösung. Es konnte nicht wie bei der sonst üblichen Herstellung der Aggregate mit einem Überschuß an Natriumdithionit gearbeitet werden, da dessen stark negatives Redoxpotential den kovalent gekoppelten Elektronenakzeptor reduzieren, und somit den lichtinduzierten ET-Schritt inhibieren würde. Es wurde gefunden, daß die Quantenausbeute der Fluoreszenz generell durch Zugabe von 10 mM Natriumdithionit erhöht wurde [162]. Wahrscheinlich wird eine kleine Menge eines Zinkchlorin-Kations durch Photoautooxidation, bei Anwesenheit von Sauerstoff, gebildet. Dieses Kation kann in den Aggregaten stabil sein, so daß es dort als Quencher agiert. Daher entfernt das Dithionit wahrscheinlich a) den Sauerstoff und b) reduziert das vielleicht vorhandene Zinkchlorin-Kation. Die Redoxsensitivität der künstlichen Heteroaggregate erinnert an die ausgeprägte Redoxanfälligkeit der Fluoreszenz natürlicher Chlorosomen [163;164]. Aus diesem Grund mußte nach einer alternativen Sauerstoffentfernung gesucht werden. Die Entgasung nach dem *Pump/Auftau*-Verfahren sowie Sauerstoffentfernung mit Glucoseoxidase/Katalase zeigten keinen Erfolg. Am effizientesten war die vorherige Entgasung des Puffers mit dem *Pump/Auftau*-Verfahren und anschließende Zugabe einer geringen, kontrollierten Menge Natriumdithionit (Endkonzentration $4 \cdot 10^{-4}$ mM), das die eventuell verbleibende Restmenge an Sauerstoff eliminiert. Es sollte so wenig wie möglich Dithionit im Überschuß vorhanden sein, damit es nicht für die Reduktion des Elektronenakzeptors zur Verfügung steht. Das Antennenpigment (10 μ M) wurde in einem THF/MeOH (9:1) Gemisch und der Energieakzeptor bzw. die ET-Einheit in THF gelöst und anschließend mit der entsprechenden Menge

α -Lecithin gemischt. Das optimale Antennenpigment-/Energieakzeptor- bzw. ET-Dyade-Verhältnis beträgt dabei ca. 25:1 wie es in [165] ermittelt wurde. Dieses Lipid-Chromophor-Gemisch wird vorsichtig in den vorher gut entgasten Puffer injiziert und zwei Stunden zur Stabilisierung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß stehengelassen. Abb. 8.4 zeigt typische Absorptionsspektren eines Aggregates von **5** und der Koaggregate **5** + **82** bzw. mit dem ET-Einheiten **5** + **93** oder **5** + **102**. Auffällig ist neben der Hauptabsorptionsbande des Zinkchlorinaggregates **5** bei 735 nm die breite zusätzliche und neue Absorptionbande bei 800-825 nm, die dem Bakteriochlorin-Chromophor zuzuordnen ist. Dessen Q_y -Bande erfährt eine bathochrome Verschiebung von ca. 50-72 nm im Vergleich zum Bakteriochlorin-Monomer (750 nm in THF, Abb. 8.2). Diese Rotverschiebung kann wahrscheinlich einer exzitonischen Wechselwirkung von **82** mit dem Antennenpigmenten **5** zugeordnet werden. Reine Aggregate von **82** besitzen ein Hauptabsorptionsmaximum bei 870 nm (Abb. 8.5). So sprechen das Ausbleiben dieser langwellig absorbierenden Aggregate und die bathochrome Verschiebung für ein Koaggregat von **5** + **82**, das leicht deaggregiert werden kann, wenn die Lösung für eine Stunde auf 50 °C erwärmt wird. Es kommt dann zur Bildung zweier unterschiedlicher Aggregate: a) dem Zinkchlorinaggregat bestehend aus **5** und b) einem Bakteriochlorinaggregat bestehend aus **82** ($\lambda_{\max} = 870$ nm) (Abb. 8.5).

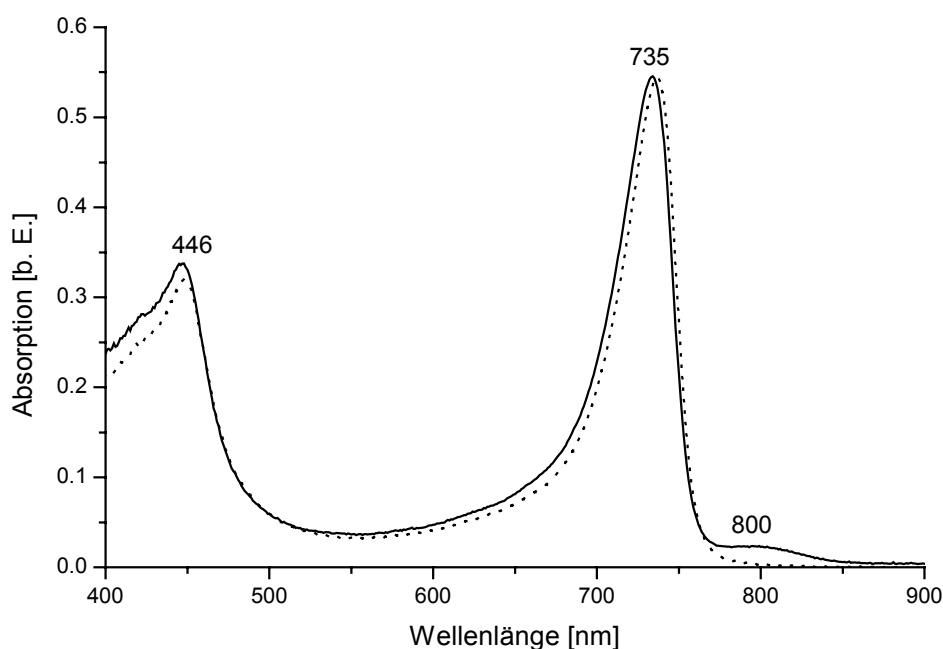


Abb. 8.4 UV/Vis-Absorptionsspektren einer Aggregatlösung von **5** (10 μ M) (punktierte Linie) und einer Aggregatlösung von **5** mit Bakteriochlorin **82** als Energieakzeptor oder **93** bzw. **102** als ET-Einheit im Verhältnis 25:1 (durchgezogene Linie) in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin.

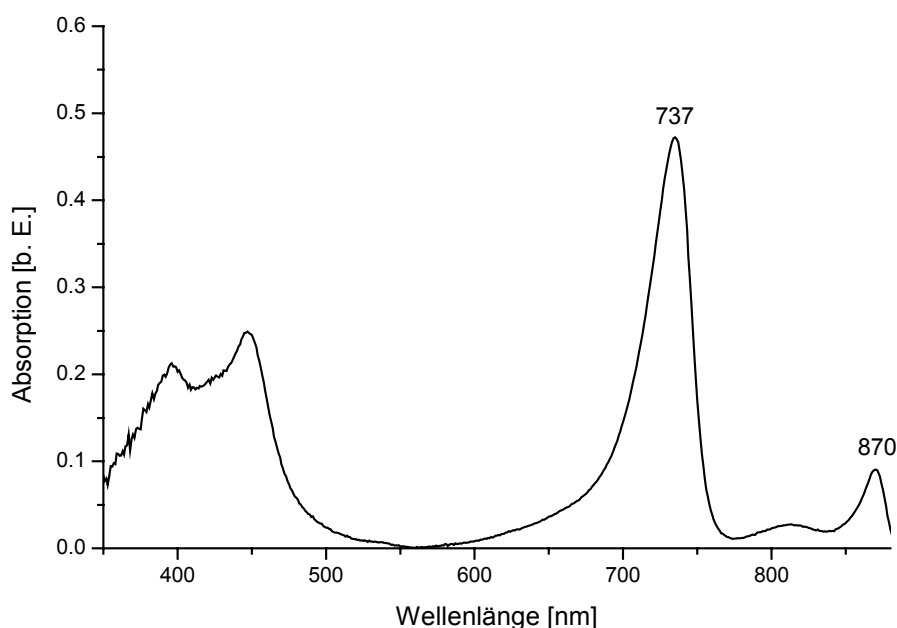


Abb. 8.5 UV/Vis-Absorptionsspektrum einer Aggregatlösung von **5** (10 μM) mit Bakteriochlorin **82** als Energieakzeptor im Verhältnis 10:1, aufgenommen nach Erwärmung auf 50°C für eine Stunde in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Es ist deutlich das Ergebnis des Deaggregationsprozesses zu sehen, wo Aggregat **5** (737 nm) und Aggregat **82** (870 nm) nebeneinander vorliegen.

Zur Verfolgung und Quantifizierung des Singulett-Energietransfers vom lichtsammelnden Aggregat **5** zum Energieakzeptor **82** bzw. zur ET-Einheit **93** bzw. **102** wurden stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt. In Abb. 8.6 sind die stationären Fluoreszenzspektren der verschiedenen Arten von (Ko)Aggregaten abgebildet, die alle bei einer Anregungswellenlänge von 715 nm aufgenommen wurden. Das Emissionsspektrum (a) zeigt eine Fluoreszenzbande des Aggregates **5** bei einer Antennenpigmentkonzentration von 10 μM und einer Wellenlänge von 743 nm (im Folgenden als Referenzexperiment bezeichnet). Das Spektrum (b) zeigt zwei Emissionsmaxima für Koaggregat **5** + **82**. Hier entspricht das erste Emissionsmaximum bei 743 nm dem des reinen Aggregates, dessen Intensität jedoch wesentlich kleiner ist im Vergleich zu (a). Das zweite, neu aufkommende Maximum bei 828 nm, ist dem koaggregierten Bakteriochlorinchromophor **82** zuzuordnen. Diese neu aufkommende Bande ist durch Transfer der Anregungsenergie von **5** nach **82** zu erklären. Durch die Aufnahme eines Fluoreszenzanregungsspektrums ($\lambda_{\text{em}} = 840 \text{ nm}$) konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß die Energie von Aggregat **5** nach **82** transferiert wurde [165;166].

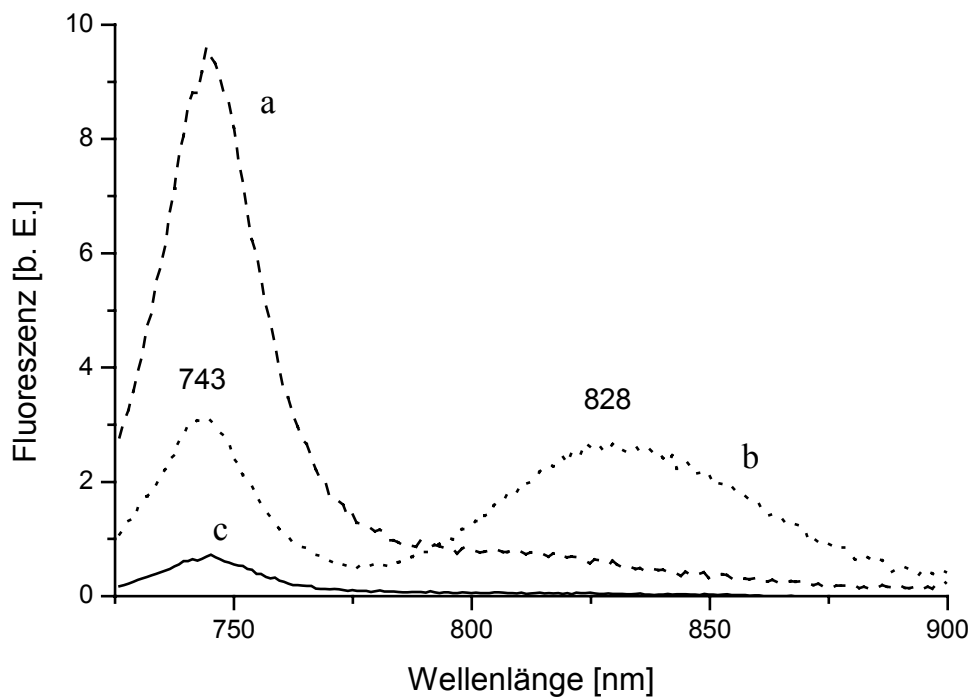


Abb. 8.6 Stationäre Fluoreszenzspektren einer Aggregatlösung von **5** (10 µM) (a, gestrichelte Linie), einer Aggregatlösung (10 µM) von **5** mit Bakteriochlorin **82** als Energieakzeptor im Verhältnis 25:1 (b, punktierte Linie) und einer Aggregatlösung von **5** (10 µM) + **93** als ET-Einheit im Verhältnis 25:1 (c, durchgezogene Linie) in 1 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Anregungswellenlänge war 715 nm. Diese Spektren beziehen sich auf die gleiche Konzentration der Chlorin-Antenne und gleiche Anregungsbedingungen.

Die Aggregatemission bei 743 nm beträgt nur ca. 30 % im Vergleich zum Referenzexperiment. Der Anregungszustand der Antenne ist somit durch das energetisch tiefer liegende inkorporierte **82** effizient gelöscht worden. Das Fluoreszenzspektrum (c) ist mit der gleichen Pigmentkonzentration aufgenommen worden, jedoch ist hier die ET-Dyade **93** (gleiche Konzentration wie **82**) im Verhältnis 25:1 mit **5** koaggregiert. Hier fällt die erneut erheblich schwächere Fluoreszenzintensität des Aggregates **5** + **93** bei 743 nm auf. Die Aggregatemission wurde bei dieser Wellenlänge um ca. 90 % gegenüber der Referenz erniedrigt. Weiterhin tritt überhaupt keine Emission bei 828 nm auf. Die wahrscheinlichste und sinnvollste Interpretation dieses Verhaltens ist im lichtinduzierten Elektronentransfer von **93** gegeben. Hier kann schon vermutet werden, daß diese artifizielle Antenne/ET-Dyade aus **5** + **93** eine Ladungstrennung vollzieht. Die Verwendung von Dyade **102** im Koaggregat **5** + **102** zeigt ein entsprechendes Verhalten wie **5** + **93** (Abb. 8.7).

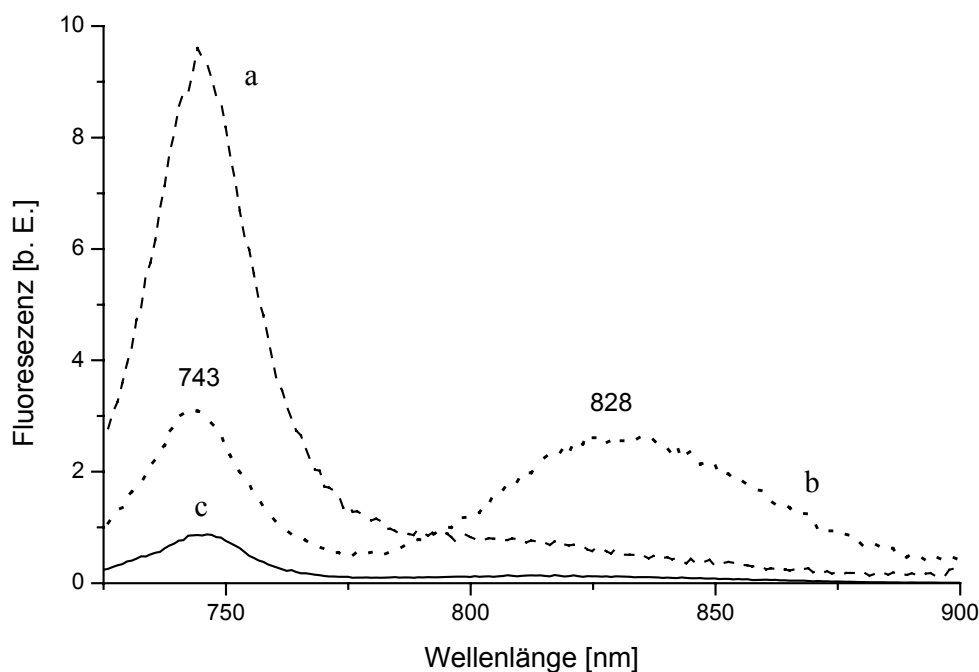


Abb. 8.7 Stationäre Fluoreszenzspektren einer Aggregatlösung von **5** (10 μM) (a, gestrichelte Linie), einer Aggregatlösung von **5** (10 μM) mit **82** als ET-Einheit im Verhältnis 25:1 (b, punktierte Linie) und einer Aggregatlösung von **5** (10 μM) + **102** als ET-Einheit im Verhältnis 25:1 (c, durchgezogene Linie) in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Anregungswellenlänge war 715 nm.

Bei dem Koaggregat **5** + **102** konnte man auch nur 10 % der Aggregatemission im Vergleich zum Antennen-Aggregat **5** detektieren. In diesem Fall konnte jedoch noch eine sehr schwache Emissionsbande bei ca. 825 nm detektiert werden, die der Bakteriochlorinemission der Dyade **102** zugeordnet werden kann. Als mögliche Interpretation kann ein Unterschied in der Geschwindigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers von **102** im Vergleich zu **93** herangezogen werden. Ein vermutlich langsamerer ET bei **102** führt zu einer geringen Population des ersten angeregten Zustandes des Bakteriochlorinchromophors, was zu einer schwachen Fluoreszenzbande bei 828 nm führt.

Zur genaueren Charakterisierung des Energietransfers wurde die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie hinzugezogen, die die Energietransferprozesse direkt aufzeigt. Hier wurde bei 715 nm angeregt und in einem Bereich von 730 - 820 nm detektiert. Abb. 8.8 zeigt als Resultat der Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik ein typisches zerfallsassoziertes Spektrum des Aggregates **5**, das mit 5 Komponenten einen Zeitbereich von einer Nanosekunde ausreichend beschreibt.

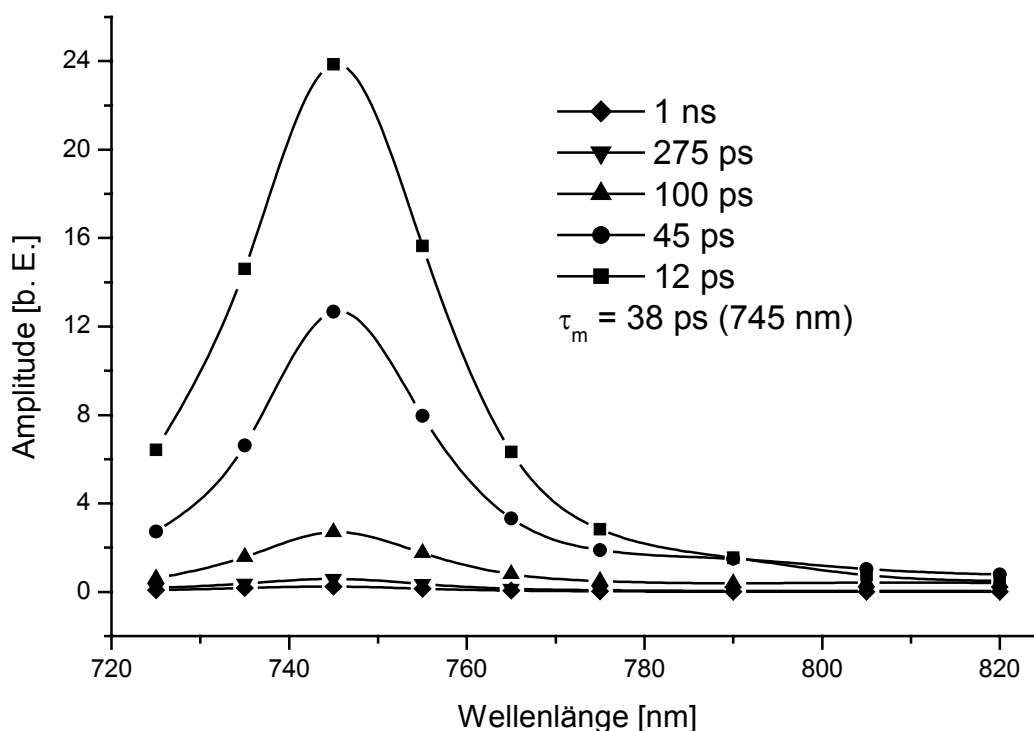


Abb. 8.8 Zerfallsassoziierte Emissionsspektren (DAS) der Fluoreszenzkinetik der Aggregatlösung von **5** (10 μ M) in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Anregungswellenlänge war 715 nm.

Die DAS-Spektren zeigen, daß die verschiedenen Komponenten eine ähnliche Form und ähnliche Maxima haben. Die zwei Komponenten mit 12 ps und 44 ps dominieren die Kinetik. Die kurzen Lebenszeiten scheinen von einem Energietransfer zwischen verschiedenen exzitonischen Zuständen des Aggregates verursacht zu werden. Die 1 ns-Komponente kann eventuell durch Spuren von Verunreinigungen begründet sein. Es wird vermutet, daß die längerlebigen Komponenten von ungelöschten Aggregaten hervorgerufen werden, während die kurzlebigen Komponenten teilweise Löschung durch Quencher anzeigen. D. h. es liegt eine heterogene Zusammensetzung der Aggregate vor, die zum Teil Quencher enthalten können [162]. Wegen der Größe der Aggregate (es wird geschätzt, daß ein Aggregat >1000 Chlorine enthält) [21], dem effizienten Energietransfer, und der exzitonischen Kopplung, kann bereits ein einziger Quencher pro Aggregat einen drastischen Löschprozeß auslösen.

Die mittlere Lebenszeit des ersten angeregten Zustandes des Aggregates **5** beträgt ca. 38 ps bestimmt bei 745 nm (Tab. 9). Müller *et al.* [167] und Cheng *et al.* [168] haben mittels der gleichen Methode Aggregatlösungen von verschiedenen semisynthetischen Zink- und Magnesiumchlorinen bzw. Zn- und Mg-Bakteriophäophorbid *d* in unpolaren Lösungsmitteln untersucht und fanden ähnliche Multikomponentenzerfälle mit vergleichbaren Lebenszeiten.

Abb. 8.9 zeigt das zerfallsassoziierte Emissionsspektrum, unter gleichen Meßbedingungen wie in Abb. 8.6, für ein Koaggregat aus **5** + **82**. Die mittlere Lebenszeit des Aggregates beträgt 20 ps bei 745 nm. Die Fluoreszenzkomponenten bei 745 nm, d. h. im Bereich der Aggregatemission, zeigen eine 7 ps Komponente, die dominiert. Diese vollzieht im DAS bei 800 nm einen Vorzeichenwechsel und wird im Bereich der Bakteriochlorin-Emission des Akzeptormoleküls (810-875 nm) negativ. Das Verhältnis zwischen negativer und positiver Amplitude der Energietransferkomponente ist ca. 30:1. Dieses große Verhältnis kann nur dadurch erklärt werden, daß eine große Anzahl von Zinkchlorinen im Aggregat kohärent gekoppelt sind, so daß die Anregungsenergie über eine größere Region des Aggregates delokalisiert ist [162] und eine sogenannte Superfluoreszenz auftritt.

Die negative Amplitude im DAS bei ca. 800 nm entspricht im stationären Fluoreszenzspektrum der aufkommenden langwelligen Emission. Daraus kann geschlossen werden, daß die 7 ps Komponente den Singulett-Energietransfer vom Aggregat **5** zum Bakteriochlorin **82**, das als Energieakzeptor fungiert, anzeigt. Dies bestätigt auch den Befund, der durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums erhalten wurde [165]. Die 108 und 225 ps Komponenten mit kleinen Amplituden sind im Bereich der Bakteriochlorin-Emission positiv und geben den Fluoreszenzzerfall des Bakteriochlorin-Energieakzeptors an.

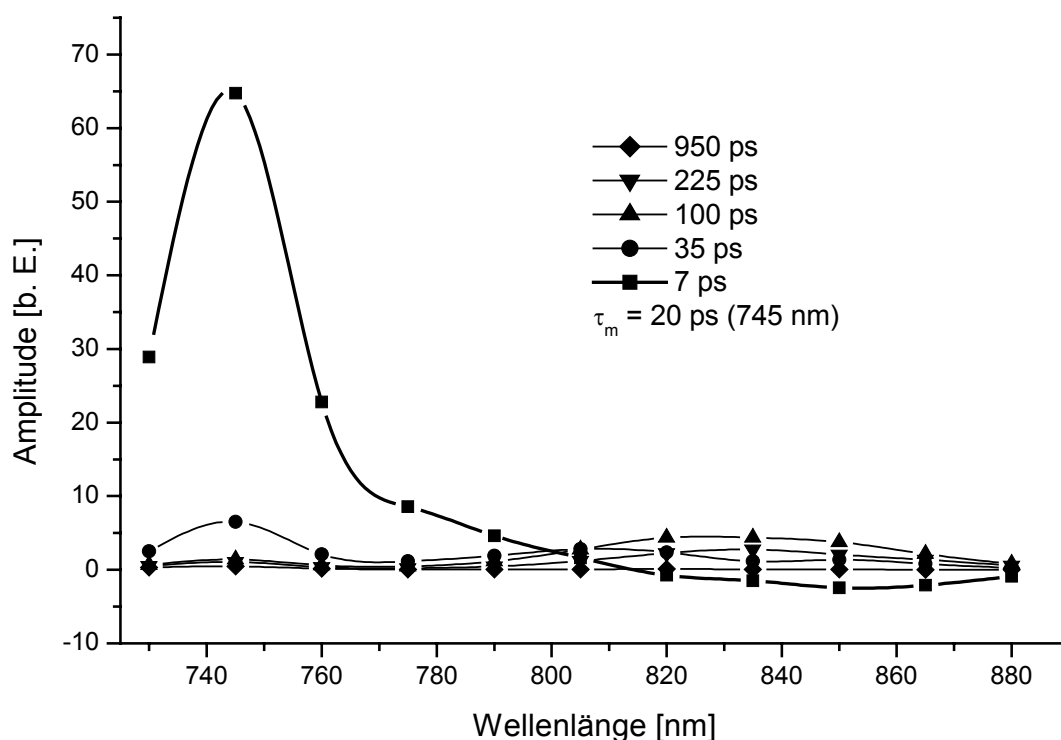


Abb. 8.9 Zerfallsassoziiertes Emissionsspektrum (DAS) der Fluoreszenzkinetik der Koaggregate von **5** (10 μ M) mit Bakteriochlorin **82** als Energieakzeptor in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Die Anregungswellenlänge war 715 nm.

Die mittlere Lebenszeit der Bakteriochlorinemission bei 820 nm beträgt 120 ps. Diese Lebenszeit ist ca. 50-mal kürzer als die Lebenszeit von isoliertem Bakteriochlorin in einem polaren Lösungsmittel wie THF. Dies ist auf einen teilweisen Rücktransfer in die Antenne und teilweise effiziente Löschung zurückzuführen. Der beabsichtigte Antenneneffekt ist daran zu erkennen, daß bei Ankopplung des Energieakzeptors dessen mittlere Lebensdauer um den Faktor 3-5 gegenüber der reinen Antenne erhöht ist.

Im nächsten Schritt wurde, unter Beibehaltung aller sonstigen Parameter, der Energieakzeptor **82** gegen die ET-Dyaden **93** bzw. **102** ausgetauscht.

Für die Globalanalyse der Fluoreszenzzerfälle der artifiziellen Lichtsammel-RZ-Einheit **5** + **93** und **5** + **102** bei einer Anregungswellenlänge von 715 nm sind fünf Zerfallskomponenten ausreichend, die jeweils oben und unten in Abb. 8.10 und Tab. 8 gezeigt sind.

System	$\lambda_{em}(nm)$	$\tau_1 (ps)/a_1$	$\tau_2 (ps)/a_2$	$\tau_3 (ps)/a_3$	$\tau_4 (ps)/a_4$	$\tau_5 (ps)/a_5$	$\chi^2, ^a$
5	743	12(0.60)	44(0.32)	101(0.07)	275(0.017)	1000(0.01)	1.043
5 + 82	743	7(0.88)	36(0.09)	108(0.018)	225(0.01)	905(0.01)	1.036
	820	7(-0.07)	36(0.23)	108(0.46)	225(0.23)	905(0.01)	
	845	7(-0.24)	36(0.13)	108(0.37)	225(0.23)	905(0.01)	
5 + 93	743	2(0.96)	10(0.021)	38(0.01)	122(0.01)	1220(0.01)	1.087
	820	-	-	-	-	-	
5 + 102	743	2(0.97)	13(0.02)	48(0.001)	133(0.001)	800(0.011)	1.082
	820	-	13(0.99)	-	-	-	

Tabelle 8: Zusammenstellung der gemessenen Lebenszeiten (τ_i) der hier im Kapitel beschriebenen Antennen/ET-Einheiten in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. In Klammern sind die relativen Amplituden der einzelnen Komponenten angegeben. Die Summe der Amplituden ist bei der entsprechenden Wellenlänge auf 1 normiert. Die fettgedruckten Lebenszeiten sind die Hauptkomponenten. ^aglobales χ^2 . Alle Daten stammen aus der Globalanalyse der Fluoreszenzkinetik.

In beiden Fällen dominieren im Bereich der Heteroaggregat-Emission bei 743 nm eine sehr kurzlebige Komponente von ca. 2 ps mit großer Amplitude (Abb. 8.10). Damit verkürzt sich gegenüber der Situation ohne ET-Akzeptor die durchschnittliche Lebenszeit des angeregten Zustandes des Heteroaggregates von **5 + 93** und **5 + 102** auf 3 ps bei 745 nm. Des weiteren ist bei dieser Zeitauflösung keine Energietransferkomponente zum Bakteriochlorindonor und auch keine positive Amplitude im Bereich der Bakteriochlorinemission (>800 nm) zu beobachten.

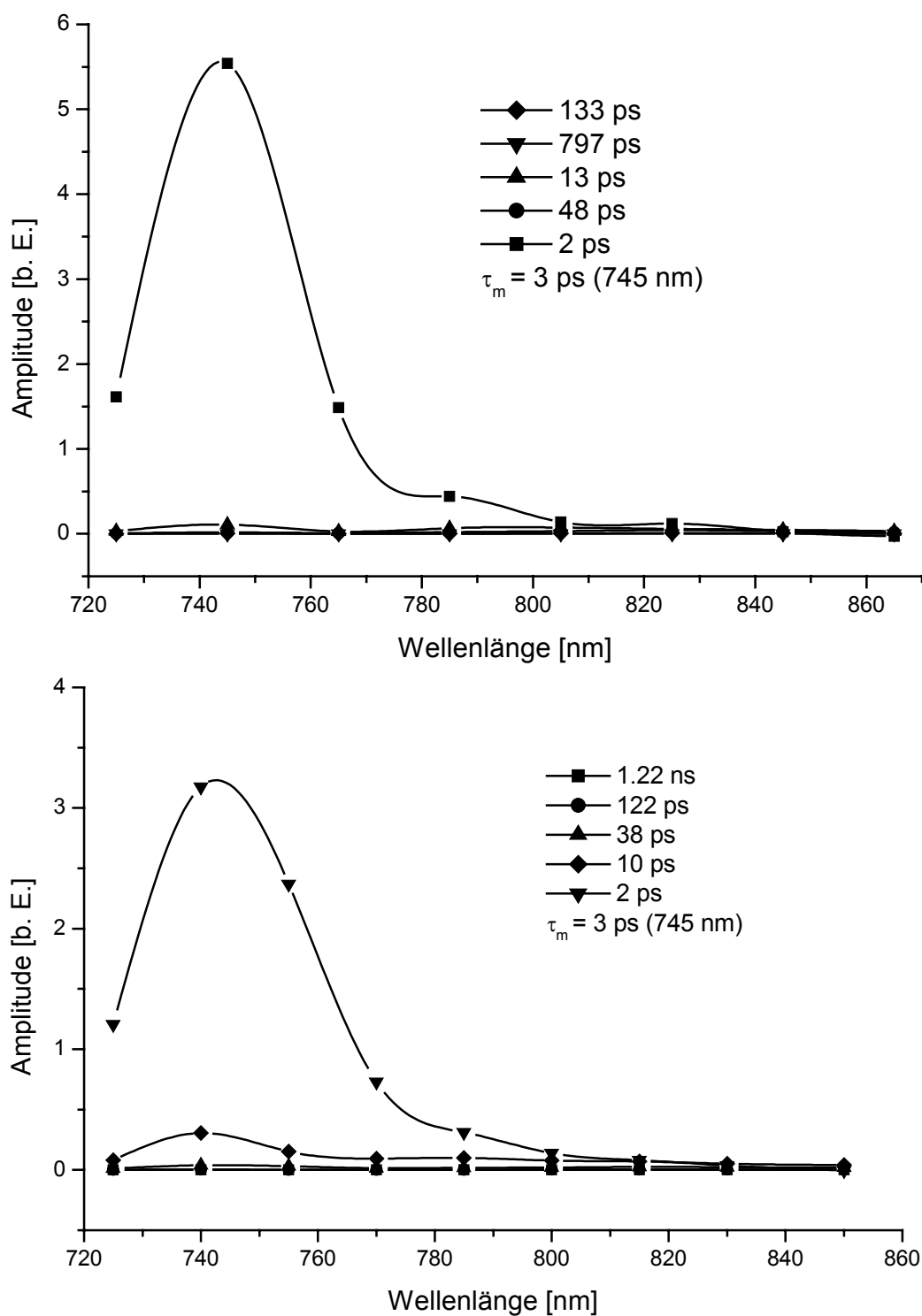


Abb. 8.10 Zerfallsassozierte Emissionsspektren (DAS) der Fluoreszenzkinetiken der Koaggregate von **5** (10 μM) mit ET-Dyaden **102** (oben) und **93** (unten) in 10 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,4, $4 \cdot 10^{-4}$ mM Natriumdithionit, $2,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% α -Lecithin. Anregungswellenlänge war 715 nm.

Die Verkürzung der Lebensdauer auf 3 ps und die sehr niedrige Fluoreszenzintensität im stationären Fluoreszenzspektrum zeigen das Vorhandensein eines effizienten ET-Prozesses an, der den angeregten Zustand löscht und so die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Heteroaggregates erheblich verringert. Diese Beobachtung steht ganz mit den Ergebnissen der stationären Fluoreszenz und mit den theoretischen Erwartungen im Einklang: Die vom Antennenteil **5** eingesammelte Lichtenergie wird *via* Singulett-Energietransfer zum Energieakzeptor in **93** bzw. **102** (Bakteriochlorin) transferiert. Im Gegensatz zur Situation bei der Antennen/Energieakzeptor-Kombination wird die Fluoreszenz des Energieakzeptors durch effizienten Ladungstransfer gelöscht. Dieser Deaktivierungskanal muß schneller als ca. 2 ps sein und es läßt sich daher keine Fluoreszenzemission des Bakteriochlorins mit dieser Methode nachweisen. Die sehr kurzen Lebenszeiten und die sehr schwache Fluoreszenzemission des Aggregates **5** deuten daraufhin, daß die Ladungstrennung sehr effizient abläuft und somit eine hohe Energieumwandlungsrate erwarten läßt.

Für artifizielle lichtsammelnden Komplexe ist die Effizienz der Energiesammlung die wichtigste Eigenschaft. Die Effizienz kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Die einfachste Art ist, das Verhältnis der Emissionsintensitäten oder Quantenausbeuten (die proportional zu den mittleren Lebenszeiten sind) der Aggregate ohne, mit Energieakzeptor sowie mit ET-Einheit zu berechnen. Eine Änderung in der Quantenausbeute entspricht einer Änderung in der mittleren Fluoreszenzlebenszeit des Aggregates (τ_m^D) und des Koaggregates (τ_m^{D+A}). Die Effizienz kann so als:

$$Eff = \frac{(\tau_m^D - \tau_m^{D+A})}{\tau_m^D} \quad 1.12$$

definiert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Verbindung	Relative Quantenausbeute bei 745 nm	τ_m bei 745 nm (ps)	τ_m bei 820 nm (ps)	Eff (%)
5	1	38	-	-
5 + 82	0.3	20	120	50
5 + 93	0.07	3	14	90
5 + 102	0.07	3	18	90

Tabelle 9: Zusammenstellung der relativen Quantenausbeuten und den mittleren Lebensdauern a) der Aggregatmission (745 nm) und b) der Bakteriochlorinmission (820 nm) und prozentuale Effizienz des Energie- und Ladungstransfers. Die Ungenauigkeit beträgt ca. 10 %.

Die Effizienz, wie sie hier definiert ist, ergibt für den Fall **5 + 82** 50 %, d. h. 50 % der Anregungsenergie des Aggregates werden zum Energieakzeptor **82** transferiert, was für ein selbstorganisiertes System eine beachtliche Effizienz darstellt. Wesentlich größer wird die Effizienz bei Verwendung der RZ-Äquivalenten **93** bzw. **102**. In diesem Fall hat der Energietransferschritt zum RZ-Äquivalent eine Effizienz von 90 %. Die Effizienz des Energietransfers von der Antenne zu den RZ-Einheiten **93** bzw. **102** ist größer, da der nachfolgende Schritt, die Ladungstrennung (vgl. Abb. 8.10 rechts), vermutlich sehr schnell verläuft. So kann der angeregte Zustand des Bakteriochlorin-Chromophors in **93** oder **102** weniger populierte werden und der Rücktransfer in die Antenne wird verhindert. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß bei **5 + 93/102** keine bzw. nur eine schwache Fluoreszenzbande bei >800 nm detektiert werden kann. Die zeitaufgelöste Fluoreszenz bestätigt diese Interpretation. Eine sehr kurze mittlere Lebenszeit des angeregten Aggregates (Agg*) und keine Energietransferkomponente zum Bakteriochlorinchromophor sind dafür Indizien. Die Effizienz des Gesamtprozesses ist so groß, da wahrscheinlich der lichtinduzierte Ladungstransfer bei den Dyaden **93** und **102** in diesem Lösungsmittelsystem besonders schnell verläuft. Abb. 8.10 zeigt für die drei gemessenen Fälle ein Reaktionsschema, das zum gegenwärtigen Zeitpunkt aufgestellt werden kann.

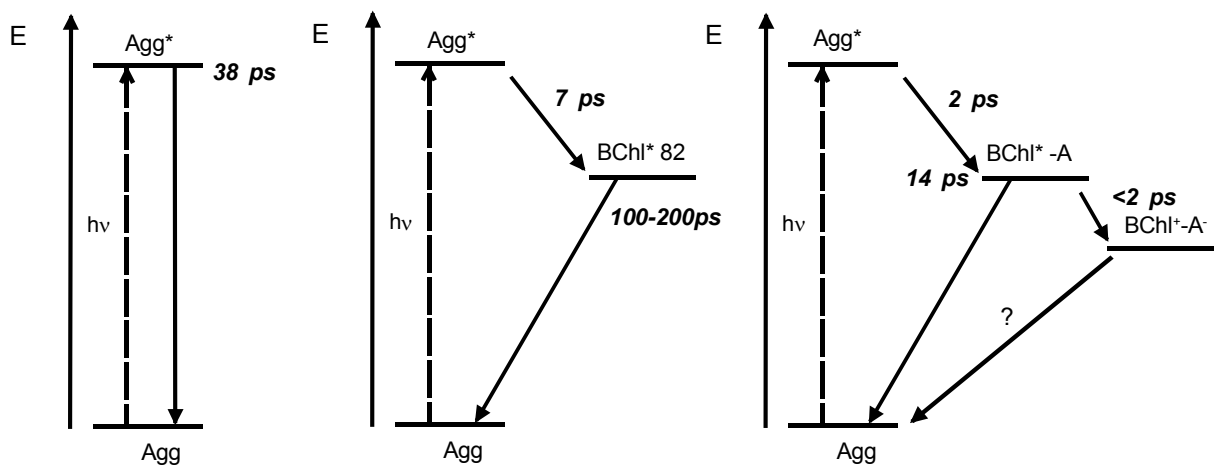


Abb. 8.10 Vorgeschlagenes Reaktionsschema nach Anregung a) des Aggregates (links), b) des Heteroaggregates (Mitte) $5 + 82$ und c) der Antennen/RZ-Einheit $5 + 93$ (oder 102) (rechts).

Der endgültige Beweis für den Mechanismus des Energie- und Elektronentransfers in diesen artifiziellen photosynthetischen Einheiten kann nur mittels Femtosekunden Transienten-Absorptionsspektroskopie erbracht werden, da mit dieser Methode die Entstehung des Radikalanions und auch die Prozesse im Subpikosekundenbereich verfolgt werden können. Diese Experimente konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der erfolgreiche Aufbau einer selbstorganisierten, biomimetischen photosynthetischen Einheit beschrieben, die die Lichtsammelfunktion einer natürlichen photosynthetischen Antenne nachahmt und an eine photoaktive Einheit gekoppelt ist, die den Energieumwandlungsschritt des Reaktionszentrums nachvollzieht. Die Resultate zeigen, daß in dieser artifiziellen Einheit der photosynthetische Prozeß bis hin zur primären Ladungstrennung abläuft. Dies konnte an einem solchen selbstorganisierten System zum ersten Mal demonstriert werden. Die Studie der Antennen/ET-Dyaden mit Hilfe zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie zeigt, daß diese artifiziellen photosynthetischen Systeme das prinzipielle Potential haben, in der Solarenergienutzung eingesetzt zu werden.

9 Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig der Aufbau einer artifiziellen photosynthetischen Einheit, bestehend aus einem selbstorganisierten Antennenaggregat und einer koaggregierten Elektronentransfereinheit beschrieben. Hierzu wurden einfache, effiziente Umsetzungen ausgehend von Chlorophyll *a* und Bakteriochlorophyll *a* entwickelt, um zu (Bakterio)Phäophorbid Elektronentransfer-Verbindungen zu gelangen. In diesen ET-Dyaden wurden als Elektronenakzeptorkomponenten Fulleren (C_{60}) und Chinone benutzt.

Die ET-Dyaden wurden mit zeitaufgelöster Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie im Subpikosekundenbereich hinsichtlich der lichtinduzierten Ladungstrennung nach selektiver Anregung des Donor-Chromophors untersucht. Die Bakteriophäophorbid ET-Verbindungen wurden im zweiten Schritt mit einer artifiziellen Antenne gekoppelt, und die ET-Prozesse in dieser artifiziellen Einheit wurden mit zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie verfolgt.

Es konnte eine neue Chlorin-Fulleren-Dyade in nur zwei Syntheseschritten synthetisiert und isoliert werden. Der Abstand zwischen Donor- und Akzeptorkomponenten war durch eine direkte Verknüpfung sehr kurz. Aufbauend auf diesem neu erarbeiteten semisynthetischen Konzept konnten durch Seitengruppenmodifizierungen am Tetrapyrrol-Makrozyklus weitere neue ET-Dyaden mit unterschiedlichen Funktionalitäten synthetisiert werden.

Einige dieser Chlorin-Fulleren-Dyaden bilden in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol einen langlebigen ladungsgetrennten Zustand mit Lebenszeiten im Nanosekunden-Bereich mit hoher Quantenausbeute aus. Eine der effizientesten Dyade wurde mittels der transienten Absorptionsspektroskopie genauer charakterisiert. Ein interessantes Ergebnis war, daß die Ladungstrennung sich auf zwei parallelen Wegen vollzieht. Nach Anregung des Chlorin-Donors kommt es a) direkt zur Ladungstrennung und b) erst zum Energietransfer von Chl^* nach C_{60} und dann im zweiten Schritt zur Bildung des Radikalpaares. In polaren Lösungsmitteln verlief die Kinetik sowohl der Ladungstrennung als auch der Ladungsrekombination wesentlich schneller.

Im weiteren wurden Synthesebedingungen entwickelt, um neue styrylverbrückte Chlorin-Fulleren-Dyaden darzustellen. Das Studium der Photodynamik einer solch styrylverbrückten Dyade in Benzol zeigte jedoch keine klaren Indizien für die Bildung eines Radikalpaares. Der entsprechende Zinkkomplex bildete dennoch in polaren Lösungsmitteln ein Radikalpaar aus.

Die 17-Propionesterfunktionalität des Chlorins wurde in drei Schritten zum entsprechenden Aldehyd-Derivat reduziert, das wiederum mit C_{60} funktionalisiert werden konnte. Ziel hierbei war es, den Akzeptor an die 17³-Position zu koppeln, so daß die für die Koaggregation in die Antenneneinheit wichtigen 3¹- und 13¹-Positionen erhalten blieben. Das Resultat der Synthese war eine ET-Dyade, bei der Donor und Akzeptor durch eine aliphatische, flexible Brücke verbunden sind.

Die Untersuchung des photodynamischen Verhaltens dieser ET-Dyaden ergab, daß sich die Ladungstrennung mit zwei recht unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten vollzieht. Diese könnte durch eine offene und eine geschlossene Konformation der Dyade erklärt werden. Die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst die Kinetik in der gleichen Weise wie bei den zuvor erwähnten ET-Dyaden.

Ein völlig neuer Weg zur Herstellung einer artifiziellen photosynthetischen Einheit wurde durch die Synthese von Bakteriochlorin-ET-Dyaden eröffnet. Als Elektronenakzeptoren wurden Fulleren C_{60} bzw. ein Anthrachinon-Derivat gewählt. Wegen den gegenüber Chlorinen sehr stark veränderten Reaktivitäten waren diese Synthesen mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Die Verknüpfung der Bakteriochlorin-Donoreinheit und des Elektronenakzeptors erfolgte wie in den oben beschriebenen Chlorin- C_{60} -Dyaden an 17³-Position. Diese ET-Dyaden zeichnen sich durch eine extrem langwellige Absorption (~750 nm) aus, so daß sie ideale Kandidaten darstellen, um als ET-Module mit supramolekularen Zinkchlorin-Aggregaten als Antenneneinheit kombiniert zu werden. Es gelang erstmals, eine selbstorganisierte artifizielle Antennen/ET-Dyaden-Einheit herzustellen. Diese artifiziellen Systeme wurden mit stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie hinsichtlich Energie- und Ladungstransfer charakterisiert.

Es konnte gezeigt werden, daß ein sehr effizienter Energietransfer (Ausbeute ca. 75 %) zum Energieakzeptor erfolgt, wenn kein Elektronenakzeptor vorhanden ist. Mit angekoppelter ET-Dyade ist die Ausbeute des Energietransfers $\geq 90\%$. Die spektroskopischen Untersuchungen lassen außerdem den Schluß zu, daß eine lichtinduzierte Ladungstrennung in der angekoppelten ET-Dyade stattfindet. Damit ist erfolgreich eine selbstorganisierte biomimetische Anordnung geschaffen worden, welche die Funktion einer natürlichen photosynthetischen Antennen/RZ-Einheit nachvollzieht. Diese funktionelle selbstorganisierte Antennen/RZ-Einheit könnte z. B. die Grundlage für den Aufbau supramolekularer Systeme zur Sonnenenergieumwandlung sein.

Ein weiteres sehr interessantes System für den zukünftigen Aufbau von selbstorganisierten, artifiziellen photosynthetischen Einheiten ist das semisynthetische 3¹,13¹-funktionalisierte aggregationsfähige Porphyrin-Derivat. Es wurde ausgehend vom entsprechend funktionalisierten Zinkchlorin hergestellt. Anhand dieses neuen Aggregatsystems konnte gezeigt werden, daß Porphyrin-Derivate mit 3¹- und 13¹-Substitutionsmuster, ähnlich dem BChl *c*, in unpolaren und wäßrigen Medien zur Selbstorganisation neigen. Dieses Aggregatsystem zeigte eine kurzwellige Absorption (~650 nm), dessen spektrale Lage eine energetische Kopplung mit Chl *a*-verwandten Phäophorbid-ET-Dyaden erlaubt. Diese Systeme können für weitergehende Untersuchungen an selbstassoziierenden artifiziellen Antennen/ET-Dyaden-Einheiten eingesetzt werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Geräte, Materialien und Methoden

NMR-Spektren: Die NMR-Spektren wurden nach dem Fast-Fourier-Transform (FFT)-Verfahren mit den Spektrometern DRX-500 (Meßfrequenz 500 MHz für ^1H und 126 MHz für ^{13}C -NMR), DRX-400 (400 MHz für ^1H und 101 MHz für ^{13}C -NMR) und ARX 250 (250 MHz für ^1H -NMR, 63 MHz für ^{13}C -NMR) der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in bezug auf das angegebene deuterierte Lösungsmittel bzw. das undeuterierte Restlösungsmittel in ppm-Werten der δ -Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) wiedergegeben; bei Diastereomeren- und Atropisomerenmischungen kommt es zu Überlagerungen von Signalgruppen, die mit „üd (überlagertes Dublett), üt (überlagertes Triplett)“ usw. abgekürzt werden; die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erfolgte mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -COSY-Spektren und Vergleichsverbindungen.

Aufgrund der geringen Substanzmengen (ca. 10-20 mg) waren 1000 Scans bei ^1H - und 10000 Scans (20000 Scans bei Fullerenverbindungen) bei ^{13}C -Messungen notwendig. Von den Zinkkomplexen sind ausschließlich ^1H -NMR-Spektren angegeben, da sich die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale von denen der metallfreien Spezies nur geringfügig unterscheiden.

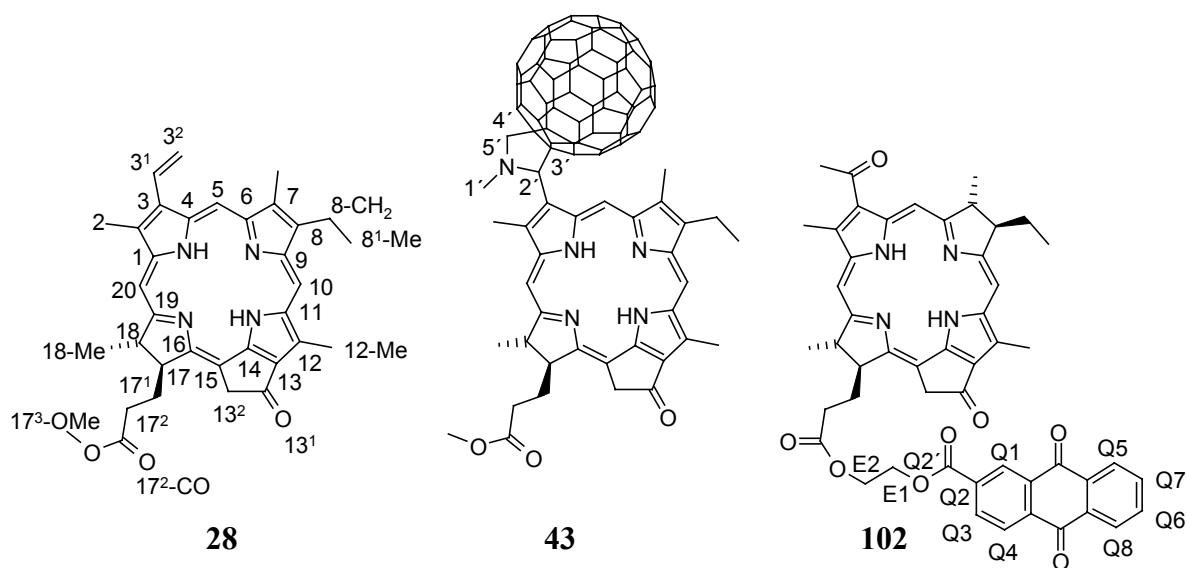


Abb. 10.1 Im Datenteil verwendete Kennzeichnung der Kohlenstoffatome bei Phäophorbid *a* (**28**) und Chlorin-Fulleren-Dyade **43** und bei Bakteriophäophorbid *a* -Chinon-Dyade **102**.

Abb 10.1 zeigt die Nummerierung der Positionen am Beispiel von ^{13}C -Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (**28**), Chlorin-Fulleren-Dyade **43** und Bakteriochlorin-Chinon-Dyade **102** und die in der Beschreibung der NMR-Spektren verwendeten Bezeichnungen. Die Bezeichnung bzw. Nummerierung folgt der IUPAC-Empfehlung zur Nomenklatur von 1986 [115].

UV/Vis-Spektren: Die Absorptionsspektren wurden mit einem Unicam UV2-Spektrometer aufgenommen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima (λ_{max}) sind in nm angegeben. Alle Spektren wurden in 1 cm Quarzküvetten der Firma Hellma gegen eine Referenzküvette mit Referenzlösungsmittel gemessen. Alle Extinktionskoeffizienten ε werden in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben. Die Verbindungen sind, falls nicht anders angegeben, in THF gemessen.

Massenspektren: Alle Elektronenionisations (EI) Massenspektren wurden mit einem MAT 311A oder 8230 Spektrometer der Firma Finnigan mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. Die (hochaufgelösten) Massenspektren wurden am Finnigan MAT 95 Spektrometer gemessen. Zur Ionisierung wurde die Elektronensprayionisation (ESI) oder die Fast-Atom-Bombardement (FAB) Technik mit Cäsiumquelle angewandt. Als Probenmatrix diente Dimethoxybenzylalkohol oder m-Nitrobenzylalkohol. Die hochaufgelösten m/e-Werte wurden durch Signalvergleich gegen einen PEG 400-bzw. PEG 500-Standard bestimmt.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einem Reichert-Heiztischmikroskop gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

Dünnschichtchromatographie: Es wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator und Konzentrierungszone der Firma Merck verwendet (DC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm).

Säulenchromatographie: Die präparative Säulenchromatographie wurde in selbstgefüllten Schwerkraftsäulen verschiedener Größe an Silikagel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063-0.02 mm) als stationärer Phase durchgeführt. Der Eluent und die Säulenparameter sind jeweils angegeben. Die Trennung erfolgte nach einer Methode von *Still et al* [169].

Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): Präparative HPLC-Trennungen wurden mit einer Pumpe der Firma Gilson-Abimed an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule der Firma Macherey & Nagel (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm) als stationärer Phase unter Verwendung eines Detektors der Firma Shimadzu SPD10 AV (VP) durchgeführt [170]. Bei der Aufreinigung der Fulleren-Verbindungen wurde eine

Polystyrolsäule der Firma Phenomenex (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm) als stationäre Phase verwendet. Die mobilen Phasen sind jeweils angegeben.

Elektrochemie: Elektrochemische Messungen (Cyclovoltammetrie bzw. Square-Wave Voltammetrie) wurden mit einem Gerät der Firma EG&G (Potentiostat Model 273A) ausgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan als Lösungsmittel mit einem Dreielektrodensystem durchgeführt. Hierbei wurden eine Platinscheibenelektrode (2 mm Durchmesser) als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/AgNO₃ (0.01 M AgNO₃) Referenzelektrode eingesetzt. Als Leitsalz wurde Tetra-*t*-butylammoniumtetrafluorborat (0.1 M) verwendet. Die Konzentration der Proben betrug ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M. Die Bestimmung der Potentiale erfolgte gegen den internen Standard Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺).

Stationäre Fluoreszenzspektren: Stationäre Fluoreszenzspektroskopie wurde mit einem SPEX-Fluorolog Spektrometer (spektrale Bandbreite 1 mm) mit PDP11/34 als Meßrechner durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem RCA C31034 Photomultiplier mit GaAs-Photokathode nach dem Prinzip der Einzelphotonenzählung. Die Wellenlängenabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit sowie der Anregungsintensität wurde mittels einer Korrekturfunktion berücksichtigt [171].

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren [172] wurden nach dem Prinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (Single-Photon-Timing, SPT) aufgenommen. Das verwendete Lasersystem ist in anderen Arbeiten ausführlich beschrieben [138]. Als Laserfarbstoffe wurden DCM oder Pyridin I verwendet.

Abb. 10. 2. (links) stellt schematisch das Prinzip des Single-Photon-Timings dar. Mittels eines Strahlenteilers wurde von einem Laserpuls ein kleiner Teil abgespalten und mit diesem über eine Photodiode eine elektronische Stoppuhr (TAC, time to amplitude converter) gestartet. Der Hauptteil des Laserstrahles regt die Fluoreszenz der Probe an. Die Fluoreszenzemission wurde im Winkel von 90° zum Anregungsstrahl gemessen. Das erste detektierte Photon dieser Fluoreszenz stoppt die elektronische Stoppuhr. Werden eine Fülle solcher Start-Stop-Vorgänge (typischerweise 10^5 - 10^6) absolviert und trägt man dann die Häufigkeit der gemessenen Zeitdifferenzen in einem Histogramm ein, so ergibt sich als Einhüllende eine Kurve, die dem Abklingen des Fluoreszenzlichtes der Probe entspricht (s. Abb. 10.2 rechts).

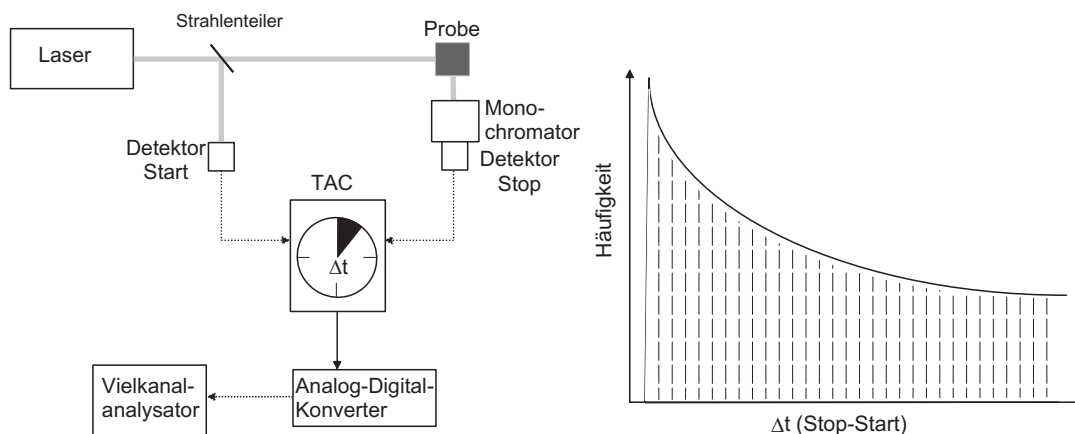


Abb. 10.2 Links: Schematischer Aufbau einer Single-Photon-Timing-Apparatur. Rechts: Histogramm der Zählergebnisse und einhüllende Fluoreszenzzerfallskurve.

Da es sich hier um eine sehr empfindliche Meßmethode handelt, können auch schwach fluoreszierende Proben vermessen und besonders geringe Anregungsintensitäten verwendet werden. Mit dieser Meßmethode lassen sich einerseits Lebenszeiten von 2-3 ps auflösen, andererseits kann ein Zeitbereich von einigen Nanosekunden erfaßt werden.

Als Meßküvette diente bei Monomerenmessungen eine Küvette der Firma Hellma; bei Experimenten mit Aggregaten wurde sowohl eine 1 cm Quarzglasküvette mit Magnetührkern als auch eine 1mm Durchflußküvette der Firma Hellma verwendet. Die Proben wurden vor der Messung mittels HPLC gereinigt und in einem geschlossenen, mit Stickstoff begasten Kreislauf über eine Peristaltikpumpe der Meßküvette zugeführt. Die Absorption der Probenlösung betrug ca. 0.4 Acm^{-1} . Monomerenmessungen wurden in gut verschlossenen Küvetten mit Magnetührkern durchgeführt.

Transienten-Absorptionsspektroskopie:

Die Femtosekunden-zeitaufgelösten-Absorptionsmessungen wurden unter Verwendung eines Titan-Saphir Laser-Systems durchgeführt (Abb. 10.3) [173]. Hierbei wurde ein Oszillator (Tsunami, Spectra Physics) von einem Argon-Ionenlaser (Beamlok 2060, Spectra Physics) angeregt. Der damit erzeugte Laserpuls besitzt eine volle Halbwertsbreite von ~ 40 fs bei einer Energie von 6 nJ. Diese Pulse wurden regenerativ auf 0.4-0.5 mJ verstärkt (volle Halbwertsbreite der Pulse war 70-80 fs). Dazu diente eine Stretcher/Compressor-Einheit (Modell 4822, Quantronix) und ein regenerativer Verstärker (Modell 4810, Quantronix). Der Verstärker wurde seinerseits von einem gütegeschalteten Nd:YLF (Neodym: Yttrium-Lithium Fluorid)-Laser (Modell 527 DP-H, Quantronix) unter Verwendung der zweiten harmonischen Wellenlänge (527 nm), angeregt.

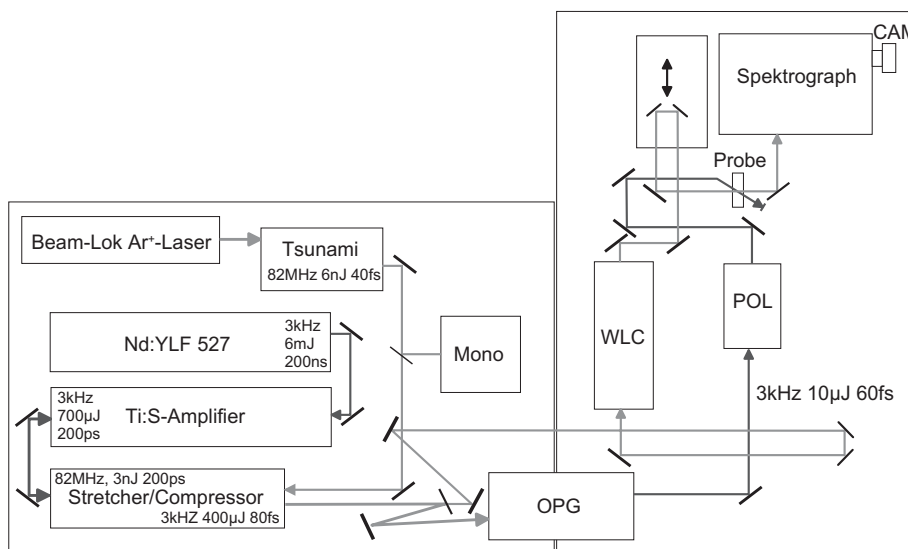


Abb. 10.3 Schematische Darstellung der Femtosekunden-zeitaufgelösten-Absorptions-Apparatur; Mono: Monochromator; OPG: Optical Parametric Amplifier; POL: Polarisator; WLC: White Light Continuum; Nd:YLF: Neodym: Yttrium-Lithium-Fluorid-Laser; Ti:S: Titan-Saphir, CAM: Kamera.

Die Repetitionsrate des Verstärkers war 3 kHz. Ein kleiner Teil dieses verstärkten Pulses wurde ausgekoppelt, um Weißlicht für den Teststrahl (~ 80 fs FWHM) zu erzeugen. Der restliche, intensivere Teil des Strahles wurde verwendet, um einen optischen parametrischen Verstärker (OPA, Topas, Light Conversion) anzuregen. Der OPA erzeugte Licht einer Wellenlänge von $\sim 650/670$ nm und ~ 750 nm mit einer Pulsbreite von $\sim 60-70$ fs und einer spektralen Breite von ~ 8 nm. Für die Untersuchungen wurde der Anregungsstrahl mit einer Pulsenergie von ~ 4 nJ auf einen Bereich der Probe mit einem Durchmesser von $120-130$ μm fokussiert. Eine im Institut entwickelte sensitive Hochgeschwindigkeitskamera wurde eingesetzt, um 250 Wellenlängen-Kanäle gleichzeitig aufzuzeichnen. Dieses System arbeitet mit einem Dioden-Array und ist in der Lage, 3000 Spektren pro Sekunde mit einer Auflösung von ~ 0.5 nm pro Bildpunkt aufzunehmen. Die Kamera kann einen Wellenlängenbereich von ~ 125 nm gleichzeitig erfassen. Alle Messungen wurden in einer 1 mm, in x- und y-Richtung bewegten Quarzküvette und unter Verwendung eines bestimmten Polarisationswinkels (magic angle polarization, 54.7°) zwischen Anregungsstrahl und Teststrahl durchgeführt, um Anisotropieeffekte auszuschließen.

MMX-Kraftfeldrechnungen: Die Modellierung der Strukturen wurden mittels Hyperchem 4.0 ausgeführt. Geometrieoptimierungen wurden mit der MM+ Methode nach dem Steepest-Descent-Näherungsverfahren vorgenommen [174].

10.2 Lösungsmittel, Reagenzien und Startverbindungen

Lösungsmittel: Alle verwendeten Lösungsmittel (Aldrich, Fluka, Merck und Roth) waren von der Qualität „zur Analyse“ oder wurden vor Gebrauch destilliert. Für Aggregationsexperimente und spektroskopische Untersuchungen wurden UVASOL-Lösungsmittel der Firma Merck verwendet. Die Trocknung der entsprechenden Lösungsmittel erfolgte nach den in der Literatur angegebenen Verfahren [175]. Das Wasser für die Aggregationsexperimente wurde dreifach destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Merck bezogen (Deuterierungsgrad > 95%)

Reagenzien und Ausgangsmaterialien: Alle Reagenzien und Ausgangsmaterialien mit Ausnahme der (Bakterio)Chlorophyllpigmente wurden *purum* von Aldrich, Fluka oder Merck bezogen und ohne weitere Reinigung für die Synthesen eingesetzt. Getrocknete Cyanobakterien wurden von der Firma Behr (Bonn) bezogen und direkt zur Extraktion des Chlorophylls eingesetzt. Nach Kultivierung und anschließender Zentrifugation von *Rhodobacter sphaeroides* wurde ein braunes Pellet des Purpurbakteriums erhalten, das anschließend zur Extraktion von Bakteriochlorophyll *a* verwendet wurde.

10.3 Allgemeine Synthesevorschriften

Für sich häufig wiederholende Laboroperationen sind nachfolgend allgemeine Synthesevorschriften formuliert. In den Synthesevorschriften für die einzelnen Verbindungen wird auf die entsprechenden allgemeinen Synthesevorschriften verwiesen, wobei die Mengenangaben für Edukte, Reagenzien und Lösungsmittel, sowie Bedingungen für die Reinigungsoperationen jeweils explizit aufgeführt werden. Ebenso wird die Reaktionsdauer angegeben, die für den vollständigen Umsatz erforderlich war. Sofern nicht anders angegeben, wurde der Umsatz der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Alle Operationen mit den Pigmenten wurden unter größtmöglichem Luft- und Lichtausschluß durchgeführt.

A (Bakterio)Chlorophyll *a* Gewinnung

A1 Gewinnung von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (28) aus getrockneten Cyanobakterien

Die Gewinnung von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* erfolgte im Grammaßstab aus getrockneten Cyanobakterien (Blaugrünalgen) mit einer geringfügigen Abwandlung nach Literaturvorschrift [119]. Verwendet wurden die Spezies *Spirulina maxima* und *platensis*. Die

Abwandlung bestand in der Verwendung einer halbkontinuierlichen Extraktion mit einem Soxleth-Extraktor; die Abwandlung von der Originalvorschrift erbrachte eine erhebliche Vereinfachung durch massiv gesenkten Extraktionsmittelverbrauch und hatte eine Ausbeutesteigerung um 30% bei der Gewinnung des Pigments zur Folge.

In einer typischen Extraktion wurden zweimal hintereinander 200 g des Cyanobakteriums *Spirulina platensis* in eine Extraktionshülse (Schleier&Schüll 230 x 8 mm) fest verfüllt und in eine halbkontinuierlich betriebenen Soxleth-Extraktions Apparatur gegeben. Als Extraktionsmittel wurden ca. 1 l Aceton benutzt. Die Extraktion wurde unter Licht- und Sauerstoffausschluß durchgeführt bis das Aceton nur eine leichte hellgrüne Färbung besaß (ca. 2 Tage). Das Algenrohmaterial war vollständig entfärbt. Das Lösungsmittel der jeweils erhaltenen und vereinigten Extraktionslösungen wurde unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend wurde der dunkelgrüne ölige Rückstand mit 200 ml Collidin versetzt und sechs Stunden im Rückfluß erhitzt. Das Collidin wurde anschließend im Ölpumpenvakuum (< 0.1 Torr) abdestilliert (Sdp. ca. 30°C). Der Rückstand wurde nach Erkalten sofort in 150 ml Methanol gelöst, auf 5°C mit Eis gekühlt und mit 200 ml 20%iger schwefelsaurer Methanollösung unter Rühren versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 500 ml Ether versetzt und sorgfältig mit ca. 500 ml ges. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert; die wäßrige Phase wurde darauf nochmals mit 2 x 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen wurden mit 2 x 150 ml Wasser und 1 x 150 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über NaSO_4 und der Entfernung des Lösungsmittels wurde der schwarzbraune Rückstand säulenchromatographisch (Säule: 90 x 6 cm) an Kieselgel gereinigt. Dabei wurde zuerst Pentan als Eluent benutzt, um das β -Carotin zu entfernen; anschließend wurde zu Ether/Pentan (50/50) gewechselt, um die Phytolfraktion zu eluieren. Das gewünschte Produkt wurde durch Benutzung von reinem Ether als Eluenten erhalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der schwarze Rückstand mit Pentan aufgeschlämmt und über Nacht bei -25°C im Kühlschrank gelagert. Nach dem Absaugen des Pentans wurden typischerweise 1.9 bis 2.1 g (3.4–4 mmol) (ca. 30 % mehr als in der Literatur beschrieben) 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* in 99 % Reinheit (Kontrolle durch HPLC) erhalten. Die analytischen Daten wie NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren entsprachen den in der Literatur veröffentlichten [119].

A2 Gewinnung von Bakteriochlorophyll *a* (1) aus *Rhodobacter sphaeroides*

Die Gewinnung von Bakteriochlorophyll *a* erfolgte im Milligrammaßstab aus nassen Zellen von *Rhodobacter sphaeroides*. Der Organismus *Rhodobacter sphaeroides* (Wildtyp) wurde von der „Deutschen Sammlung von Mikroorganismen“ (Braunschweig) bezogen (DSM 158).

Als Medium wurde ein nach K. A. Malik [176] leicht modifiziertes Medium verwendet. Pro 1000 ml H₂O (Millipore), 0.3 g Hefextrakt, 0.5 ml Ethanol, 1.0 g Dinatriumsuccinat, 0.5 g Ammoniumacetat, 5 ml Eisen-(III)-Citrat Lösung (0.1% in H₂O), 0.5 g KH₂PO₄, 0.4 g MgSO₄·7 H₂O, 0.4 g NaCl, 0.4 g NH₄Cl, 0.05 g CaCl₂·H₂O und 1 ml Spurenelementlösung SL6 [177]. SL6 enthält pro 1000 ml H₂O die folgenden Salze: 0.1 g ZnSO₄·7 H₂O, 0.03 g MnCl₂·4 H₂O, 0.3 g H₃BO₃, 0.2 CoCl₂·6 H₂O, 0.01 g CuCl₂·2 H₂O, 0.02 g NiCl₂·6 H₂O und 0.03 g Na₂MoO₄·2 H₂O. Der pH-Wert wurde vor dem Autoklavieren auf 6.8 eingestellt. Jedes ca. 10 l enthaltende Kulturgefäß wurde mit 1 l einer sieben Tage alten Kultur angeimpft.

Die Zellen wurden anaerob bei Raumtemperatur in 10 l Kulturgefäßen in einem Zeitraum von zwei Wochen herangezogen.

Die Zellen wurden nach dieser Wachstumszeit durch Zentrifugation (Beckmann J2-21 Kühlzentrifuge, JA10 Rotor, 4°C, 10 min bei 10000 Umin⁻¹) pelletiert. Die Ausbeute bei Zentrifugation von 60 l Nährmedium ergab ca. 100 g Naßzellen. Bei einer typischen Bakteriochlorophyll-Extraktion wurden ca. 200 g Naßzellen verwendet und mit 300 ml Aceton resuspendiert, mit flüssigen Stickstoff eingefroren und wieder aufgetaut. Diese Prozedur wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Die so aufgeschlossenen Bakterien wurden durch einen Büchnertrichter filtriert und der Filtrerrückstand wurde bis zur Entfärbung der Waschlösung Aceton gewaschen (300 ml). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der blaugrüne Rückstand an Kieselgel gereinigt (Säule 90 x 6 cm). Dabei wurde zunächst das β-Carotin mit *n*-Pentan eluiert und anschließend das Produkt mit Ether/Methanol (10%) erhalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknung im Ölpumpenvakuum lag die Ausbeute des Pigments im Bereich von 230-250 mg bei einer Reinheit von >95% (HPLC-Kontrolle). Die analytischen Daten wie NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren entsprachen den in der Literatur veröffentlichten [147].

A3 Gewinnung von 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (82) aus *Rhodobacter sphaeroides*

Diese Prozedur stützte sich auf die Literaturmethode[178], wobei durch partielle Änderungen keine Ausbeuteverbesserungen erzielt werden konnten.

Dabei wurden wie in A2 beschrieben 200 g aufgeschlossen und das so erhaltene Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 2% iger HCl-Lösung (150 ml) und 200 ml CH₂Cl₂ versetzt und 30 heftig gerührt. Nach Separation der Phasen wurde die org. Phase mit einer ges. NaHCO₃-Lösung, Wasser und einer ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels und des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 200 ml Collidin gelöst und drei Stunden im Rückfluß erhitzt. Das Collidin wurde anschließend im Ölpumpenvakuum (< 0.1 Torr) abdestilliert (Sdp. ca. 30°C). Der

Rückstand wurde nach Erkalten sofort mit 150 ml Methanol gelöst, auf 5°C mit Eis gekühlt und mit 200 ml 20%iger schwefelsaurer Methanollösung unter Rühren versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 500 ml Ether versetzt und sorgfältig mit ca. 500 ml ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert; die wäßrige Phase wurde darauf nochmals mit 2 x 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen wurden mit 2 x 150 ml Wasser und 1 x 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über NaSO₄ und der Entfernung des Lösungsmittels wurde der schwarzbraune Rückstand säulenchromatographisch (Säule: 90 x 6 cm) an Kieselgel gereinigt. Dabei wurde zuerst *n*-Pentan als Eluent benutzt, um das β -Carotin zu entfernen; anschließend wurde zu Ether/Pentan (50/50) gewechselt, um die Phytolfraktion zu eluieren. Das gewünschte Produkt wurde durch Benutzung von reinem Ether als Eluenten erhalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* als dunkler purpurfarbener Rückstand in einer Ausbeute von 300 mg erhalten (etwa 50% weniger als in der Literatur beschrieben). Die Reinheit betrug 99% (HPLC-Kontrolle) und die analytischen Daten wie NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren entsprachen den in der Literatur beschriebenen [178].

B Oxidationsreaktionen

B1 Oxidative Spaltung einer Vinylgruppe mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat [179]

Die oxidative Spaltung der 3-Vinylgruppe von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* mittels katalytischer Mengen OsO₄ und Natriumperiodat wurde zur Darstellung des 3-Aldehyds eingesetzt und stützt sich auf Reaktionsbedingungen laut Literaturvorschrift [180]. Dazu wurden ca. 150 mg der Vinylkomponente in THF/Wasser (10%) gelöst und danach mit einer kat. Menge OsO₄ versetzt und eine Stunde lang bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt und bei fast vollständigem Umsatz zum Zwischenprodukt (3¹,3²-Dialkohol) wurde mittels einer Peristaltikpumpe eine mit Eisessigsäure angesäuerte ges. NaIO₄-Lösung mit 2 ml/h zugetropft, bis die Dünnschichtchromatographie den vollständigen Umsatz anzeigte. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 2 h. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 150 ml verdünnt und mit 100 ml einer ges. NaCl-Lösung versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die etherische Phase mit 3 x 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung, 3 x 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ether als Eluent gereinigt.

B2 Oxidation mit Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat (TPAP) und N-Methylmorpholin-N-oxid (NMO) [181]

Bei dieser Reaktion wurden unter milden Reaktionsbedingungen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen am 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* und 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* oxidiert.

Eine Lösung von 200-250 mg des Substrats in Methylenchlorid wurde mit einigen Perlen aktivierten Molekularsiebs (4Å) als Trockenmittel versetzt. Nach Zugabe von N-Methylmorpholin-N-oxid und nach weiteren 20 min wurde eine kat. Menge von Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat dazugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei RT gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

B3 Oxidation mit Dichlorodicyanobenzochinon [157,182]

Die Reaktion von Dichlorodicyanobenzochinon (DDC) wurde zur Dehydrierung 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* in 17,18-Position zum entsprechenden 17,18-Didehydro-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* angewandt.

Die Oxidation mittels DDC wurde in Anlehnung an die oben genannten Literaturstellen durchgeführt.

Eine Lösung von 150 mg des entsprechenden Eduktes in 50 ml abs. Aceton, mit einem Eis/Wassergemisch auf 10°C gekühlt, wurde mit einer Lösung der entsprechenden Menge von DDC in Aceton tropfenweise versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch und photometrisch (die für die Chlorine typische Q_y-Bande bei ~650 nm verschwindet komplett und man erhält ein typisches Porphyrinspektrum) verfolgt und nach vollständigem Umsatz (20 min) wurde die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt und mit 50 ml Wasser versetzt. Die Chloroformphase wurde 2 x mit 50 ml Wasser, 2 x mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 25% säulenchromatographisch aufgereinigt.

C Reduktionsreaktionen

C1 Reduktion mit Natriumborhydrid [183]

Mit Hilfe von Natriumborhydrid wurde die 13¹-Ketogruppe beim 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* und die 3¹- und 13¹-Ketogruppe beim 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* zum entsprechenden sek. Alkohol durchgeführt.

Eine Lösung von 250-300 mg des Eduktes in 20 ml THF wurde mit 150 ml Ethanol verdünnt und mit einer Lösung von Natriumborhydrid in Ethanol versetzt. (Bei der Reduktion der 13¹-Ketogruppe des 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* muß Methanol als Lösungsmittel verwendet werden, s. Kap. 5)

Eine leichte Wasserstoffentwicklung wurde festgestellt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt und nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) vorsichtig mit 5% NH₄Cl-Lösung versetzt und anschließend mit 2 x 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 3 x 100 ml Wasser und 2 x 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Ether an Kieselgel chromatographiert.

C2 Reduktion mit Natriumborhydrid und Trifluoressigsäure [184-188]

Die Reaktion mit NaBH₄ in Trifluoressigsäure wurde zur Reduktion der 13¹-Ketogruppe von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* zum 13¹-Deoxoderivat angewandt.

Eine Lösung von 200 mg des Eduktes in 10 ml Trifluoressigsäure wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und anschließend vorsichtig mit mehreren kleinen Portionen von Natriumborhydrid versetzt (Argonatmosphäre! Wasserstoffentwicklung). Die tiefdunkelblaue Lösung wurde über Nacht gerührt und dabei auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde dann vorsichtig mit 100 ml Ether verdünnt und mit 300 ml kalter ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die etherische Phase wurde mit 2 x 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung, 3 x 100 ml Wasser und 100 ml ges. NaCl-Lösung gut gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Ether an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

C3 Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) [189-192]

Die Reaktion mit DIBAL-H wurde zur Reduktion der 17³-Methylestergruppe von 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* zum 17³-Aldehyd bzw. von 13²-Demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* zum 17³-Alkohol durchgeführt.

Eine Lösung von 200 mg des entsprechenden Eduktes in Toluol wurde mit Hilfe eines Aceton/Trockeneis Kältebades auf –78°C gekühlt und tropfenweise mit einer 1 M DIBAL-H Lösung in Toluol versetzt und weitere 30 min bei –78°C gerührt. Zu dieser kalten Reaktionsmischung wurde tropfenweise Wasser hinzugegeben, bis die Reaktionsmischung eingefroren war. Anschließend wurde diese aufgetaut und mit 100 ml Ether versehen. Die etherische Phase wurde vorsichtig (Schaumbildung) mit 3 x 50 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Ether/MeOH (5%) an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

C4 Reduktion mit Boran-*t*-Butylamin-Komplex

Mit dem Boran-*t*-Butylamin-Komplex wurde die selektive Reduktion der Formylgruppen des 13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* –Derivats zum entsprechenden primären Alkohol durchgeführt.

Zu einer Lösung des entsprechenden Eduktes in THF wurde der Boran-*t*-Butylamin-Komplex gegeben. Nach 30 min war ein vollständiger Stoffumsatz zu verzeichnen (DC-Kontrolle). Die Reaktionsmischung wurde dann vorsichtig mit 100 ml Ether verdünnt und mit 2 x 50 ml kalter 5% NaNH₄Cl-Lösung, 3 x 50 ml Wasser und 100 ml ges. NaCl-Lösung gut gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Ether an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

D 1,3-Dipolare Cycloaddition**D1 Cycladdition mit N-Methylglycin und Fulleren (C₆₀) [100]**

Eine Lösung von Fulleren (C₆₀), dem entsprechenden Aldehyd-Derivat (150 mg) und N-Methylglycin (Molverhältnis 1:1:5) wurde je nach Reaktivität des Aldehyd-Derivats 6-17 h Stunden in abs. Toluol im Rückfluß erhitzt. Danach wurde die erkaltete Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in wenig CHCl₃/Toluol aufgenommen und durch Chromatographie über Polystyrolgel mit

CH₂Cl₂ als mobiler Phase aufgereinigt. Hierbei erfolgte die Abtrennung der Polyaddukte. Anschließend wurde mit präparativer HPLC an einer Umkehrphasensäule nachgetrennt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische werden bei den entsprechenden Verbindungen mit angegeben.

E Metallierung zum Zinkkomplex

Eine Lösung von 100-400 mg der zu metallierenden Substanz in MeOH/THF 1% wurde mit festem Zinkacetat versetzt und 2 h bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurden 100 ml Ether gegeben und mit weiteren 50 ml NaCl-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mit 2 x 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung, anschließend mit 3 x 100 ml Wasser gewaschen, danach über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand mit Ether/MeOH (2-4%) an Kieselgel säulenchromatographisch vorgereinigt und mittels präparativer HPLC nachgetrennt.

F Herstellung einer (Hetero-)Aggregatlösung im wäßrigen Medium

Dazu wurden Lösungen von **5** und **82** in MeOH/THF (9:1) und Lösungen von **93** und **102** in THF hergestellt. Die Konzentration der Stammlösungen wurde mittels eines Photometers bestimmt. Die optische Dichte von **5** sollte ca. 0.3 cm⁻¹ bei 647 nm (Q_y-Bande) bzw. von **82**, **93** und **102** ca. 0.2 cm⁻¹ bei 750 nm (Q_y-Bande) betragen. L- α -Phosphatidylcholin (α -Lecithin, Sigma, HPLC gereinigt) wurde in MeOH (1 Gew. % α -Lecithin) gelöst. Ein 10 mM Natriumphosphatpuffer pH 7,4 wurde mit drei aufeinanderfolgenden *Pump/Auftau*-Zyklen sorgfältig entgast und die anschließende Zugabe einer geringen, kontrollierten Menge von Natriumdithionit (Endkonzentration 4·10⁻⁴ mM) sollte die eventuell verbliebene Restmenge an Sauerstoff eliminieren. Die entsprechenden Volumina von **5**, bzw. von **82**, **93** bzw. **102** und der α -Lecithin-Lösung wurden in einem kleinen Gefäß gemischt. Dieses Chromophor-Lipid-Gemisch wurde in den zuvor sehr gut entgasten Puffer injiziert und zur Stabilisierung zwei Stunden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß stehengelassen. Die Endkonzentration des Antennenpigments betrug 10 μ M und das Verhältnis von Antennenpigment-/Energieakzeptor- bzw. ET-Einheit-Verhältnis betrug 25:1. Die Endkonzentration des α -Lecithins betrug 2,5·10⁻³ Gew. %. Die Messungen wurden in einer 1 cm Quarzglasküvette mit Magnetrührkern durchgeführt.

10.4 Analytische Daten der Zwischenprodukte und Zielverbindungen

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex (5)

Diese Verbindung wurde unter anderem als semisynthetische BChl *c*-Modellverbindung zum Aufbau von Aggregaten verwendet und nach einer Literaturvorschrift synthetisiert [193].

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen.

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (29)

Die oxidative Spaltung der Vinylgruppe von 13²-Demthoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (28) mittels OsO₄ und NaIO₄ *in situ* erfolgte nach der allgem. Arbeitsvorschrift B1. Das gewünschte Produkt **29** wurde mit einer Ausbeute von 82% erhalten. Durch leichte Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute um 20% gesteigert werden. Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen [180].

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (30)

Diese Verbindung wurde unter anderem als semisynthetische BChl *c*-Modellverbindung zum Aufbau von Aggregaten verwendet und nach einer Literaturvorschrift synthetisiert [193].

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen.

3-Devinyl-3-brommethyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (32)

Variante A

Hierzu wurden 100 mg (0.18 mmol) **30** in 30 ml 48%iger HBr-Lösung gelöst und 2 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde die Lösung mit CHCl₃ versetzt und mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Das Rohgemisch von **31** wurde in MeOH gelöst und mit einer etherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Das Ende der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Im Anschluß daran, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt **32** an Kieselgel mit Ether als mobiler Phase chromatographiert, wobei von dem Produkt **32** 68 mg (0.11 mmol) erhalten wurden.

Ausbeute: 68 mg (61% d. Th.).

$C_{33}H_{35}BrN_4O_3$: 615.58 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 616 (41, $[M+H]^+$), 537 (56, $[M-Br]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 318 (0.24), 405 (1), 501 (0.11), 534 (0.11), 604 (0.09), 661 (0.44).

Smp: 185-189°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 9.97 (s, 1H, 10-H), 9.52 (s, 1H, 5-H), 9.48 (s, 1H, 20-H), 5.14 (2d, $J = 18$ Hz, 2H, 13^2 -CH₂), 4.89 (s, 2H, 3^1 -H), 4.39 (m, 1H, 18-H), 4.22 (m, 1H, 17-H), 4.12 (q, 7 Hz, 2H, 8^2 -CH₂), 3.82 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 2.84 (br m, 1H, 17^{1A} -H), 2.64 (br m, 1H, 17^{2A} -H), 2.32 (br m, 2H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.79 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1 -Me), -0.165 (br s, 2H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 197.5, 173.6, 167.4, 161.5, 156.2, 153.3, 150.3, 146.6, 143.7, 143.6, 136.3, 135.8, 134.5, 133.8, 131.5, 129.2, 126.8, 125.1, 106.6, 105.2, 98.6, 92.5, 50.4, 48.4, 47.5, 29.6, 23.8, 21.1, 19.5, 17.6, 12.6, 12.4, 10.4.

Variante B

Hierzu wurden 100 mg (0.18 mmol) **30** in 30 ml Dichlormethan gelöst, mit 2 ml (7.2 mmol) PBr_3 versetzt und 2 Stunden bei 0°C gerührt. Der Überschuß an PBr_3 wurde mit Methanol vernichtet und das Reaktionsgemisch wurde wäßrig aufgearbeitet. Das Rohgemisch von **32** wurde an Kieselgel mit Ether als mobiler Phase chromatographiert, wobei von dem Produkt **32** 74 mg (0.12 mmol) erhalten wurden.

Ausbeute: 74 mg (66% d. Th.)

Analytische Daten siehe Variante A.

3-Devinyl-3²-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** (**37**)

Diese Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift präpariert [119]. Mit Ausnahme des letzten Schrittes (Reduktion der 3²-Formylgruppe zum entsprechenden Alkohol), der nach der allgem. Synthesevorschrift C4 durchgeführt wurde.

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen [119].

3-Devinyl-3²-bromethyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (38)

Hierzu wurden 100 mg (0.18 mmol) von **37** in Dimethylformamid gelöst und mit 2 ml Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C gekühlt und mit 80 mg (0.36 mmol) Thionylbromid versetzt, drei Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Ether chromatographisch gereinigt und es wurden 74 mg (0.12 mmol) des Produktes **38** erhalten.

Ausbeute: 74 mg (65% d. Th.).

C₃₄H₃₇BrN₄O₃: 629.60.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 630 (43, [M+H]⁺), 551 (62, [M-Br]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 404 (1), 499 (0.1), 534 (0.1), 604 (0.09), 660 (0.43).

Smp: 183-186°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.62 (s, 1H, 10-H), 9.39 (s, 1H, 5-H), 8.64 (s, 1H, 20-H), 5.18 (2d, J = 19 Hz, 2H, 13²-CH₂), 4.39 (m, 3H, 3²-H, 18-H), 4.30 (t, 2H, 3¹-H), 4.22 (m, 1H, 17-H), 4.12 (q, 7 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.82 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 2.84 (br m, 1H, 17^{1A}-H), 2.64 (br m, 1H, 17^{2A}-H), 2.32 (br m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.79 (d, J = 6.9 Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me), -1.73 (br s, 2H, NH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 196.4, 172.7, 164.5, 161.2, 156.5, 153.4, 150.1, 146.4, 143.4, 143.1, 136.3, 135.6, 134.3, 133.7, 132.4, 131.9, 129.7, 126.5, 125.6, 106.7, 105.1, 98.7, 92.7, 50.6, 48.7, 47.8, 29.5, 23.3, 21.6, 19.6, 17.4, 12.6, 12.3, 10.2.

3-Devinyl-α, β-3-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (43)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 76 mg (0.14 mmol) **29**, 100 mg Fulleren (C₆₀) (0.14 mmol) und 62 mg (0.7 mmol) N-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 17 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Das gewünschte Produkt **43** hatte die Retentionszeit von 22.5 min und die Polyaddukte eluierten nach 19.5 min, 20.75 min und C₆₀ bei 38.5 min. Das vorliegende Atropisomerengemisch und Diastereomerengemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å,

Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt und es wurden 58.4 mg (0.04 mmol) des Produktes **43** erhalten.

Ausbeute: 58.4 mg (32% d. Th.).

C₉₅H₃₉N₅O₃: 1297.8 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1298 (5, [M+H]⁺), 720 (12, [C₆₀]⁺), 578 (12, [M-C₆₀]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 413 (1.0), 511 (0.10), 541 (0.09), 613 (0.067), 669 (0.517).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂ 1:1): 11.36, 11.34, 9.63, 9.36 (s, 5-H), 9.51, 9.50, 9.48, 9.47 (s, 10-H), 8.67, 8.66, 8.58, 8.57 (s, 20-H), 6.78, 6.77, 6.38, 6.37 (s, 2'-H), 5.48-5.33 (üd, 4H, 5'-H), 5.23-5.07 (m, 8H, 13²-H), 4.66-4.64 (üd s, 4H, 5'-H), 4.49 (m, 4H, 18-H), 4.30 (m, 4H, 17-H), 4.00, 3.99, 3.57, 3.56 (s, 3H), 3.62 (m, 8H, 8-CH₂), 3.66, 3.65, 3.62, 3.60 (s, 3H), 3.60, 3.58 (s, 6H), 3.42 (s, 12H), 3.16, 3.14, 3.09, 3.04, (s, 4H, 1'-NMe), 2.74-2.51, 2.36-2.18 (m, 16H, 17^{1/2}-H), 1.88-1.73 (üd, 12H, 18-Me), 1.70-1.64 (üt, 12H, 8¹-Me), 0.32-0.29 (4H, br d, -NH), -1.81, -1.93 (4H, br d, -NH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂ 1:1): 195.1, 172.7, 171.7, 170.6, 160.8, 151.3, 148.6, 147.0, 146.2, 146.0, 145.9, 145.8, 145.5, 145.4 (2C), 145.3, 145.2, 144.9, 142.9, 142.5, 142.2 (2C), 142.1, 141.9, 141.8, 140.2, 135.3, 132.0, 128.6, 127.9, 125.4, 106.2, 106.1, 103.8, 98.6, 93.2, 92.9, 77.9, 70.7, 70.5, 69.8, 65.2, 51.8, 51.7, 51.3 (2C), 49.9, 49.8, 47.9, 40.6, 40.3, 33.9, 30.6, 29.3, 23.2, 21.1, 19.6, 19.3, 17.6, 13.8, 12.1, 11.9, 11.6.

3-Devinyl-α, β-3-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[70]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (44**)**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 76 mg (0.14 mmol) **29**, 120 mg Fulleren (C₇₀) (0.14 mmol) und 62 mg (0.7 mmol) N-Methylglycin unter Argon in 40 ml abs. Toluol gelöst und 17 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Das gewünschte Produkt **44** hatte die Retentionszeit von 23 min und die Polyaddukte eluierten nach 18.5 min und 19.3 min. Das vorliegende Atropisomeren- Diastereomeren- und Regioisomerengemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x

20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt und es wurden 61 mg (0.04 mmol) des Produktes **44** erhalten.

Ausbeute: 61.1 mg (30% d. Th.).

C₁₀₅H₃₉N₅O₃: 1417.22 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1418 (8, [M+H]⁺), 840 (90, [C₇₀]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 413 (1.0), 510 (0.19), 540 (0.18), 614 (0.09), 674 (0.50).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂ 1:1): 11.55, 11.37, 9.86, 9.55 (s, 5-H), 10.71, 10.69, 9.68, 9.57 (s, 10-H), 8.87, 8.76, 8.70, 8.60 (s, 20-H), 6.98, 6.87, 6.47, 6.36 (s, 2'-H), 5.68-5.43 (üd, 4H, 5'-H), 5.28-5.09 (m, 8H, 13²-H), 4.69-4.62 (üd s, 4H, 5'-H), 4.52 (m, 4H, 18-H), 4.34 (m, 4H, 17-H), 4.00, 3.98, 3.52, 3.51 (s, 3H), 3.69 (m, 8H, 8-CH₂), 3.68, 3.66, 3.64, 3.61 (s, 3H), 3.59, 3.56 (s, 6H), 3.40 (s, 12H), 3.15, 3.13, 3.06, 3.02, (s, 4H, 1'-NMe), 2.74-2.50, 2.36-2.19 (m, 16H, 17^{1/2}-H), 1.85-1.71 (üd, 12H, 18-Me), 1.70-1.65 (üt, 12H, 8¹-Me), 0.32-0.27 (4H, br d, -NH), -1.91, -1.87 (4H, br d, -NH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂ 1:1): 195.1, 172.7, 171.7, 170.6, 160.8, 151.3, 148.6, 147.0, 146.9, 146.6, 146.2, 146.0, 145.9, 145.8, 145.5, 145.4 (2C), 145.3, 145.2, 144.9, 144.6, 143.8, 143.5, 142.9, 142.5, 142.2 (2C), 142.1, 141.9, 141.8, 140.2, 135.3, 132.0, 128.6, 127.9, 125.4, 106.2, 106.1, 103.8, 98.6, 93.2, 92.9, 77.9, 70.7, 70.5, 69.8, 65.2, 51.8, 51.7, 51.3 (2C), 49.9, 49.8, 47.9, 40.6, 40.3, 33.9, 30.6, 29.3, 23.2, 21.1, 19.6, 19.3, 17.6, 13.8, 12.1, 11.9, 11.6.

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *α*-Zinkkomplex (**45**)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden 200 mg (0.36 mmol) **29** in 100 ml Methanol gelöst, mit 0.13 g (0.7 mmol) festem Zinkacetat versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung lieferte ein grünes Rohgemisch, welches säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt wurde und 210 mg (0.35 mmol) konnten an Produkt **45** erhalten werden.

Ausbeute: 210 mg (100% d. Th.).

C₃₃H₃₂N₄O₄Zn: 614.02 g mol⁻¹.

HR-FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): ber.: 612.1716, gef.: 612.1740.

UV/Vis (λ_{max}/nm, A_{rel}): 390 (0.5), 418 (0.7), 445 (0.99), 540 (0.04), 584 (0.07), 642 (0.14), 679 (1.0).

Smp: 176-179 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 10.96 (s, 1H, 3-CHO), 9.66 (s, 1H, 10-H), 9.26 (s, 1H, 5-H), 8.50 (s, 1H, 20-H), 5.12 (2d, J = 19.7 Hz, 2H, 13²-CH₂), 4.46 (m, J_{17, 18} = 1.9 Hz, J_{18, 18Me} = 7.1 Hz, 1H, 18-H), 4.26 (m, 1H, 17-H), 3.55 (s, 3H, O-Me), 3.41 (q, J = 6.9 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.39 (s, 3H, 12-Me), 3.31 (s, 3H, 2-Me), 2.87 (s, 3H, 7-Me), 2.41 (m, 2H, 17^{1A}-H, 17^{2A}-H), 2.15 (m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.85 (d, J = 7.1 Hz, 3H, 18-Me), 1.45 (t, J = 7.3 Hz, 3H, 8¹-Me).

3-Devinyl- α , β -3-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (46)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 80 mg (0.13 mmol) **45**, 93 mg Fulleren (C₆₀) (0.13 mmol) und 62 mg (0.7 mmol) N-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 17 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μ m Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Das gewünschte Produkt **46** hatte die Retentionszeit von 26 min und die Polyaddukte eluierten nach 23.5 min und 24 min. Das vorliegende Atropisomerengemisch und Diastereomerengemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μ m Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt. Es wurden 63 mg (0.05 mmol) des dunkelgrünen Produktes **46** erhalten.

Ausbeute: 63.2 mg (35% d. Th.).

C₉₅H₃₇N₅O₃Zn: 1361.16 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1361 (4, [M+H]⁺), 720 (14, [C₆₀]⁻), 641 (14, [M-C₆₀]⁺).

UV/VIS ($\lambda_{\max}$ /nm, A_{rel}): 406 (0.72), 426 (1), 521 (0.07), 569 (0.09), 608 (0.125), 657 (0.6).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/THF[d⁸] 1:1): 11.30, 11.29, 9.55, 9.26 (s, 1H, 5-H), 9.51, 9.50, 9.48, 9.47 (s, 1H, 10-H), 8.67, 8.66, 8.58, 8.57 (s, 1H, 20-H), 6.78, 6.77, 6.38, 6.37 (s, 1H, 2'-H), 5.48-5.33 (üd, 4H, 5'-H), 5.23-5.07 (m, 8H, 13²-H), 4.66-4.64 (üd s, 4H, 5'-H), 4.49 (m, 4H, 18-H), 4.30 (m, 4H, 17-H), 4.00, 3.99 (s, 6H), 3.62 (m, 8H, 8¹-CH₂), 3.57, 3.56 (s, 6H), 3.66, 3.65 (s, 6H), 3.44 (s, 12H), 3.16, 3.14, 3.12, 3.09, 3.04, (s, 12H, 1'-NCH₃), 2.74-2.51, 2.36-2.18 (m, 16H, 17^{1/2}-CH₂), 1.88 (üd, 12H, 18-Me), 1.68 (üt, 12H, 8¹-Me).

13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (47),

Nach der allgemeinen Synthese Vorschrift C1 wurden 250 mg (0.46 mmol) **28** in 20 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 19.0 mg (0.5 mmol) NaBH₄ in 150 ml Ethanol versetzt. Nach vollständigem Umsatz wurde die hellgrüne Reaktionslösung mit 100 ml Ether verdünnt und mit 100 ml 5%iger NH₄Cl-Lösung versehen und aufgearbeitet. Der grünscharze Rückstand wurde an Kieselgel mit Ether säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) gereinigt. Erhalten wurden von dem Epimerengemisch **47** 228 mg (0.41 mmol).

Ausbeute: 228 mg (91% d. Th.).

C₃₄H₃₈N₄O₃: 550.71 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 551 (34, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 400 (1.0), 503 (0.14), 595 (0.07), 652 (0.25).

Smp: 198-202 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.83, 9.81 (s, 2H, 10-H), 9.56, 9.51 (s, 2H, 5-H), 8.89, 8.78 (s, 2H, 20-H), 8.20-8.13 (4H, ABX-Spinsystem, üd, 3¹-H), 6.36 (br s, 2H, 13¹-H), 6.33-6.28, 6.14-6.11 (üd, 4H, 3²-H), 5.32-5.25, 5.19-5.10 (m, 2H, 13²-H), 4.63-4.56 (m, 2H, 18-H), 4.47-4.42 (üd, 2H, 13²-H), 4.37-4.29 (m, 2H, 17-H), 3.84-3.78 (üq, 4H, 8²-H), 3.58, 3.55 (s, 6H), 3.53, 3.50 (s, 6H), 3.45, 3.41 (s, 6H), 3.38, 3.34 (s, 6H), 2.71-2.68 (m, 2H, 17¹-H), 2.54-2.51 (m, 2H, 17²-H), 2.29-2.28 (m, 2H, 17¹-H), 2.19-2.15 (m, 2H, 17²-H), 1.86-1.82 (üd, 6H, 18-Me), 1.77-1.70 (üt, 6H, 8¹-Me), -1.38 (br s, 2H, NH), -3.22 (br s, 2H, NH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 173.8, 173.7, 166.6 (2C), 161.66 (2C), 150.46 (2C), 143.2, 143.2, 142.06 (2C), 140.36 (2C), 137.96 (2C), 136.2, 134.2, 132.3, 130.9, 128.86 (2C), 127.76 (2C), 125.5, 121.36 (2C), 109.2, 109.1, 99.4, 99.3, 98.1, 98.1, 93.1, 93.0, 69.6, 69.3, 65.5, 52.9, 52.8, 51.5, 51.4, 49.3, 48.5, 30.8, 30.6, 30.3, 29.7, 29.3, 23.8, 19.7, 19.2, 17.7, 13.7, 12.3, 11.5, 11.5, 11.4.

13²-Demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a* (48)

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C2 folgend, wurden 200 mg (0.36 mmol) **47** in 15 ml vorher gut entgaster Trifluoressigsäure gelöst und mittels eines Kältebades auf -5°C gekühlt. Anschließend wurden 0.2 g (0.6 mmol) festes Natriumborhydrid in Portionen zu 50 mg dazugegeben. Nach merklicher Verfestigung und Aufschäumen durch Wasserstoffentwicklung des Reaktionsgemisches wurden weitere 8 ml Trifluoressigsäure zugegeben. Das

Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das blaugrüne Gemisch wurde aufgearbeitet und säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Erhalten wurden von dem hellgrünen Produkt **48** 193 mg (0.35 mmol, 95%).

Ausbeute: 193 mg (95% d. Th.)

$C_{34}H_{38}N_4O_2$: 534.71

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 535 (61, $[M+H]^+$)

UV/VIS ($\lambda_{\max}/nm$, A_{rel}): 401 (1), 503 (0.19), 595 (0.02), 648 (0.25).

Smp: 231-234°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 9.94 (s, 1H, 10-H), 9.58 (s, 1H, 5H), 8.95 (s, 1H, 20-H), 8.28 (dd, $J_{3-1, 3-2A} = 17.4$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 10.4$ Hz, 1H, 3^1 -H), 6.33 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.6$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.7$ Hz, 1H, 3^{2A} -H), 6.15 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.6$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.5$ Hz, 1H, 3^{2B} -H), 4.95 (m, 1H, 13^{1A} -H), 4.81 (m, 1H, 13^{1B} -H), 4.72 (m, $J_{17, 18} = 1.9$ Hz, $J_{18, 18Me} = 7.4$ Hz, 1H, 18-H), 4.51 (m, 1H, 17-H), 4.05 (m, 1H, 13^{2A} -H), 4.02 (m, 1H, 13^{2B} -H), 3.87 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8^2 -H), 3.58 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 2.81 (m, 1H, 17^{1A} -H), 2.62 (m, 1H, 17^{2A} -H), 2.36 (m, 1H, 17^{1B} -H), 2.27 (m, 1H, 17^{2B} -H), 1.95 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, 18-Me), 1.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1 -Me), -1.65 (br s, 1H, NH), -3.30 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): 173.6, 165.0, 162.4, 150.8, 149.3, 144.4, 143.6, 142.5, 141.9, 136.6, 136.2, 133.3, 131.1, 130.2, 127.6, 125.2, 121.0, 111.9, 98.3, 97.3, 93.2, 53.4, 51.5, 49.1, 36.3, 30.7, 29.0, 24.4, 24.3, 19.7, 17.9, 12.3, 11.6, 11.4.

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid **a** (**49**)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B1 wurden 200 mg (0.37 mmol) **48** in 40 ml THF/Wasser(10%) gelöst und mit 2 mg (0.008 mmol) OsO_4 versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden mittels einer Peristaltikpumpe 10 ml einer mit Eisessigsäure angesäuerten ges. $NaIO_4$ -Lösung mit 2 ml/h zugetropft und nach beendiger Zugabe wurde 1 h bei RT weitergerührt und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Erhalten wurden von dem hellgrünen Produkt **49** 175 mg (0.33 mmol, 89%).

Ausbeute: 180 mg (89% d. Th.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$: 536.68 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 537 (38, $[M+H]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel}): 418 (1.0), 511 (0.12), 550 (0.09), 609 (0.08), 668 (0.32).

Smp: 148-154°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 11.66 (s, 1H, 3-CHO), 10.46 (s, 1H, 10-H), 9.37 (s, 1H, 5-H), 8.94 (s, 1H, 20-H), 4.87 (m, 1H, 13^{1A} -H), 4.77 (m, 1H, 13^{1B} -H), 4.58 (m, $J_{17,18} = 2.0$ Hz, $J_{18,18\text{Me}} = 7.0$ Hz, 1H, 18-H), 4.42 (m, 1H, 17-H), 4.00 (br m, 2H, 13^{2A} -H, 13^{2B} -H), 3.80 (s, 3H), 3.76 (m, 2H, 8^2 -CH₂), 3.58 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 2.75 (m, 1H, 17^{1A} -H), 2.60 (m, 1H, 17^{2A} -H), 2.26 (m, 2H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.82 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.73 (t, 7.6 Hz, 3H, 8^1 -Me), -1.17 (br s, 1H, NH), -2.64 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 188.7, 173.8, 165.0, 164.0, 154.5, 151.2, 146.0, 145.4, 145.2, 143.1, 138.5, 133.9, 133.7, 131.6, 126.9, 125.9, 113.1, 99.8, 96.1, 95.1, 53.9, 51.6, 48.2, 36.7, 30.8, 28.9, 24.5, 24.2, 19.6, 17.4, 11.8, 11.5, 11.4.

3-Devinyl- α , β -3-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid a (50)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 100 mg (0.18 mmol) **49**, 127 mg Fulleren (C_{60}) (0.18 mmol) und 80 mg (0.9 mmol) *N*-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 17 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH_2Cl_2 als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Das gewünschte Produkt **50** hatte die Retentionszeit von 36 min und die Polyaddukte eluierten nach 31.3 min, 32.5 min und 34.4 min. Das vorliegende Atropisomerengemisch und Diastereomerengemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/ CH_2Cl_2 (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt.

Ausbeute: 96.1 mg (42% d. Th.).

$\text{C}_{95}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_2$: 1283.8 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1284 (10, $[M+H]^+$), 720 (100, $[M-\text{C}_{60}]^-$), 564 (18, $[M-\text{C}_{60}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel}): 390 (0.89), 407 (1), 502 (0.12), 591 (0.04), 644 (0.25).

Smp: >330°C.

^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1): 11.68, 11.66 (s, 1H, 5-H), 10.04 (s, 2H, 5-H), 9.48, 9.47 (s, 2H, 10-H), 8.99, 8.98 (s, 1H, 20-H), 8.87 (s, 2H, 20-H), 6.90 (br s, 4H, 2'-H), 5.40 (m, 2H, 5'-H), 5.29 (m, 2H, 5'-H), 4.90 (m, 4H, 13^1-H), 4.79 (m, 4H, 13^1-H), 4.66-4.55 (m, 8H, 18-H, 5'-H), 4.46 (m, 4H, 17-H), 4.11 (m, 4H, 13^2-H), 4.05 (m, 4H, 13^2-H), 3.93 (s, 12H), 3.86 (m, 8H, 8^2-CH_2), 3.66 (s, 6H), 3.57 (s, 6H), 3.55 (s, 6H), 3.54 (s, 6H), 3.48 (s, 12H), 3.26, 3.10, 3.01, 2.91 (s, 12H, 1'-NMe), 2.77, 2.61, 2.34, 2.09 (m, 16H, $17^{1/2}\text{-H}$), 1.85 (üü, 12H, 18-Me), 1.76 (üt, 12H, 8^1-Me), -1.61 (br s, 1H, NH), -3.28 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1): 173.2, 162.4, 164.0, 154.1, 151.2, 147.0, 146.4, 146.0, 145.9, 145.8, 145.4, 145.2, 144.8, 144.4, 144.1, 144.1, 143.1, 142.8, 142.4, 142.3, 142.2, 142.1, 142.0, 141.9, 141.4, 141.0, 138.5, 133.9, 133.7, 131.6, 126.9, 125.9, 113.1, 99.8, 96.1, 95.1, 77.3, 53.4, 51.6, 40.6, 36.7, 33.9, 32.9, 30.8, 28.9, 24.5, 24.2, 19.6, 17.4, 11.8, 11.5, 11.4.

13²-Demethoxycarbonyl-13²-oxomethylphäophorbid **a** (**52**)

Variante A

Die Synthese von **52** wurde nach einer modifizierten Literaturbeschreibung [131] durchgeführt, wobei die spektroskopischen Daten nicht mitbeschrieben worden sind.

Eine Lösung von 200 mg (0.36 mmol) **28** wurden in 100 ml THF gelöst, mit 20 mg (0.8 mmol) LiOH und 1 ml Wasser in einem nicht verschlossenen Weithalskolben 3 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit CHCl_3 extrahiert und die organische Phase mit einer NaH_2PO_4 -Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so entstandene Rohgemisch wurde in MeOH gelöst und mit kleinen Portionen einer frisch hergestellten Diazomethanolösung [194] in Ether versetzt, bis eine vollständige Veresterung aller Produkte vonstatten gegangen war (DC-Kontrolle). Eine Stickstoffentwicklung war zu verzeichnen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohgemisch mit Ether an Kieselgel chromatographiert. Erhalten wurde das Produkt **52** mit einer Ausbeute von 92 mg (0.16 mmol).

Ausbeute: 92 mg (49% d. Th.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$: 562.67 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 563 (65, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 386 (1), 413 (0.7), 517 (0.13), 677 (0.51).

Smp: 210-215°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.71 (s, 1H, 10-H), 9.67 (s, 1H, 5-H), 8.96 (s, 1H, 20-H), 8.15 (dd, $J_{3-1, 32A} = 17.6$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.2$ Hz, 1H, 3^1 -H), 6.30 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.4$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.8$ Hz, 3^{2A} -H), 6.23 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.4$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.3$ Hz, 1H, 3^{2B} -H), 5.15 (m, $J = 8.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.66 (m, 1H, 17-H), 3.74 (s, 3H), 3.65 (q, $J = 11$ Hz, 2H, 8^2 -CH₂), 3.57 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.80 (m, 1H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H), 2.67 (m, 1H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.87 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 0.03 (br s, 1H, NH), -2.0 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 192.7, 185.2, 174.8, 173.6, 166.9, 153.8, 152.5, 151.3, 144.6, 142.4, 137.5, 137.4, 136.3, 135.5, 131.3, 130.3, 129.0, 125.5, 123.6, 105.0, 104.4, 101.5, 95.6, 52.7, 51.6, 49.3, 31.9, 26.6, 23.8, 19.4, 17.5, 12.6, 12.2, 11.3.

Variante B

Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) **28** wurde in 100 ml Dioxan und 10% Wasser gelöst, mit frisch sublimiertem Selendioxyd versetzt und 3 Tage unter Lichtausschluß bei 65°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle zeigte eine komplette Umsetzung des Eduktes an. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 extrahiert und mit ges. NaHCO_3 -Lösung gut neutralisiert und aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohgemisch mit Dichlormethan/EtOH (10%) an Kieselgel chromatographiert. Erhalten wurde das Produkt **52** mit einer Ausbeute von 80 mg (0.14 mmol)

Ausbeute: 80 mg (79% d. Th.)

Die spektroskopischen Daten entsprechen den unter Methode A aufgelisteten.

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-13²-oxomethylphäophorbid *a* (**57**)

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift B1 folgend, wurden 130 mg (0.23 mmol) **52** in 40 ml THF/Wasser (10%) gelöst und mit 2 mg (0.008 mmol) OsO_4 versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden mittels einer Peristaltikpumpe 10 ml einer mit Eisessigsäure angesäuerte ges. NaIO_4 -Lösung mit 2 ml/h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h bei RT weitergerührt und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH 5% gereinigt. Erhalten wurden von dem braunen Produkt **57** 100 mg (0.17 mmol, 75%).

Ausbeute: 100 mg (75% d. Th.).

$C_{33}H_{32}N_4O_5$: 564.65 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 565 (36, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 383 (1), 408 (0.95), 512 (0.17), 670 (0.28), 701 (0.53).

Smp: 240-248°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 11.49 (s, 1H, CHO) 10.53 (s, 1H, 10-H), 9.71 (s, 1H, 5-H), 9.00 (s, 1H, 20-H), 5.28 (m, $J = 8.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.66 (m, 1H, 17-H), 3.74 (s, 3H), 3.68 (q, $J = 11$ Hz, 2H, 8^2 -CH₂), 3.59 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.85 (m, 1H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H), 2.65 (m, 1H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.89 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.65 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me), -0.43 (br s, 1H, NH), -2.2 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 193.7, 188.4, 186.1, 172.8, 171.6, 168.9, 155.8, 153.5, 152.3, 144.8, 142.6, 137.7, 137.5, 136.9, 135.0, 131.3, 130.3, 126.7, 108.0, 105.4, 102.5, 94.6, 53.7, 50.6, 49.5, 31.3, 26.8, 23.4, 19.1, 17.8, 12.6, 12.6, 11.7.

3-Devinyl- α , β -3-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonyl-13²-oxomethylphäophorbid a (58)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.10 mmol) **57**, 72 mg Fulleren (C_{60}) (0.10 mmol) und 45 mg (0.5 mmol) *N*-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 12 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH_2Cl_2 als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Es konnten 34 mg (26 %) des als Diastereomeren- und Atropisomerengemisch vorliegenden Produktes **58** isoliert werden. Das Produktgemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/ CH_2Cl_2 (4:1:4) als mobiler Phase gereinigt, und es wurden von der Hauptkomponente 34 mg (0.026 mmol) des Produktes **58** erhalten.

Ausbeute: 34 mg (26% d.Th.)

$C_{95}H_{37}N_5O_3$: 1311.8 $g\,mol^{-1}$

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1312 (4, $[M+H]^+$), 720 (12, $[C_{60}]^-$); 592 (12, $[M-C_{60}]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 388 (1), 413 (0.91), 513 (0.15), 683 (0.57).

Smp: >330°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 11.49 (s, 1H, 10-H), 11.47 (s, 1H, 10-H), 10.53 (s, 2H, 10-H), 9.71, 9.56 (s, 2H, 5-H), 9.00, 8.98 (s, 2H, 20-H), 6.89 (s, 4H, 2'-H), 5.45 (m, 4H, 5'-H), 5.28 (m, $J = 9$ Hz, 4H, 18-H), 4.66 (m, 4H, 17-H), 4.13 (s, 12H), 3.81, 3.79, 3.74, 3.73 (s, 3H), 3.68 (m, 8H, 8- CH_2), 3.63, 3.61, 3.59, 3.57 (s, 3H), 3.48 (s, 12H), 3.25, 3.13, 3.05, 2.98 (s, 12H, 1'-NMe), 2.85 (m, 8H, 17 $^{1/2}$ -H), 2.65 (m, 8H, 17 $^{1/2}$ -H), 1.89 (üd, 12H, 18-Me), 1.65 (üt, 12H, 8 1 -Me), -0.43 (br s, 4H, -NH), -2.2 (br s, 4H, -NH).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): 193.7, 188.4, 186.1, 172.8, 171.6, 168.9, 155.8, 155.5, 153.5, 153.3, 152.3, 151.8, 150.1, 147.2, 146.1, 146.0, 145.9, 145.8, 145.5, 145.4, 145.3, 145.1, 144.8, 144.5, 144.4, 144.2, 142.6, 142.0, 141.9, 141.8, 141.6, 141.4, 140.1, 139.8, 139.4, 137.7, 137.5, 136.9, 135.0, 131.3, 130.3, 126.7, 108.0, 105.4, 102.5, 94.6, 82.2, 69.9, 68.8, 53.7, 50.6, 49.5, 39.8, 31.3, 26.8, 23.4, 19.1, 17.8, 12.6, 12.6, 11.7.

13²-Demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (**59**)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden 400 mg (0.73 mmol) **28** in 100 ml Methanol gelöst, mit 0.25 g (1.4 mmol) festem Zinkacetat versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung lieferte ein grünes Rohgemisch, welches säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt wurde, und es konnten 450 mg (0.73 mmol) an Produkt **59** erhalten werden.

Ausbeute: 450 mg (100% d. Th.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{Zn}$: 612.05 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 613 (28, $[\text{M}+\text{H}]^+$)

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 307 (0.79), 428 (1), 570 (0.09), 609 (0.16), 656 (0.88).

Smp: 205-209°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.98 (s, 1H, 10-H), 8.88 (s, 1H, 5-H), 8.34 (s, 1H, 20-H), 7.84 (dd, $J_{3-1, 3-2A} = 17.7$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.4$ Hz, 1H, 3 1 -H), 6.11 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.5$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.5$, 1H, 3 2A -H), 6.01 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.5$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.4$ Hz, 1H, 3 2B -H), 4.62 (2d, $J = 19.2$ Hz, 2H, 13 2 - CH_2), 4.36 (m, $J_{17, 18} = 1.9$ Hz, $J_{18, 18\text{Me}} = 7.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.10 (m, 1H, 17-H), 3.38 (s, 3H), 3.33 (q, $J = 7$ Hz, 2H, 8 2 - CH_2), 3.30 (s, 3H); 2.95 (s, 3H), 2.41 (m, 1H, 17 1A -H, 17 2A -H), 2.19 (m, 1H, 17 1B -H, 17 2B -H), 1.83 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.49 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, 8 1 -Me).

3²-(*E/Z*-4-methylphenyl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (60/61)

Es wurde eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **59**, 7.5 mg (0.05 mmol) 4-Bromtoluol, 15 mg (0.1 mmol) Kaliumcarbonat, 8 mg (0.03 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid, 4.5 mg (0.03 mmol) LiCl und 12 mg (10 mol-%) Palladiumacetat in 30 ml abs. Dimethylformamid 48 h bei 90°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurden weitere 100 ml CH₂Cl₂ dazugegeben und die organische Phase wurde mit 4 x 100 ml Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen gesammelt; die erste Fraktion entsprach dem Edukt **59** 12 mg (0.02 mmol), die zweite dem gewünschten trans-Produkt 14 mg (0.02 mmol) **60**, die dritte dem *cis*-Produkt 7 mg (0.01 mmol) **61**.

3²-(*E*-4-methylphenyl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (60**)**

Ausbeute: 14 mg (40% d. Th.).

C₄₁H₄₀N₄O₃Zn: 702.17 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 703 (42, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 383 (0.39), 413 (0.78), 432 (1), 579 (0.09), 616 (0.18), 661 (0.59).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.87 (s, 1H, 10-H), 9.22 (s, 1H, 5-H), 8.40 (s, 1H, 20-H), 8.30 (d, J_{3-1, 3-2} = 16.4 Hz, 1H, 3¹-H), 7.74, 7.35 (2d, AA'BB'-Spinsystem J = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.57 (d, J_{3-1, 3-2} = 16.4 Hz, 1H, 3²-H), 5.11 (2d, J = 21 Hz, 2H, 13²-CH₂), 4.42 (m, 1H, 18-H), 4.24 (m, 1H, 17-H), 4.00 (q, 7.7 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.74 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.14 (s, 3H, Ph-Me), 2.69 (br m, 1H, 17^{1A}-H), 2.53 (br m, 1H, 17^{2A}-H), 2.28 (br m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.77 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.65 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 196.5, 173.4, 168.1, 161.1, 156.4, 153.4, 150.5, 147.4, 146.8, 145.1, 143.9, 143.8, 136.1, 135.5, 135.0, 134.8, 133.5, 133.4, 131.8, 129.4 (2C), 127.0 (2C), 125.0, 106.4, 105.5, 98.8, 92.6, 51.6, 50.6, 48.6, 47.8, 30.6, 29.5, 23.5, 21.3, 19.3, 17.3, 12.8, 12.5, 10.9.

3²-(*Z*-4-methylphenyl)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (61**)**

Ausbeute: 7 mg (20% d. Th.).

$C_{41}H_{40}N_4O_3Zn$: 702.17 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 703 (42, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 333 (0.48), 410 (0.9), 425 (1), 616 (0.25), 656 (0.79).

Smp: > 330°C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 9.42 (s, 1H, 10-H), 9.08 (s, 1H, 5-H), 8.43 (s, 1H, 20-H), 7.48, 7.44 (2d, AA'BB'-Spinsystem $J = 8.35$ Hz, 4H, Ar-H), 6.46 (d, $J_{3-1, 3-2} = 1.36$ Hz, 1H, 3¹-H), 5.73 (d, $J_{3-1, 3-2} = 1.36$ Hz, 1H, 3²-H), 4.95 (2d, $J = 21$ Hz, 2H, 13²-CH₂), 4.40 (m, 1H, 18-H), 4.22 (m, 1H, 17-H), 3.98 (q, 7.7 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.69 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.14 (s, 3H, Ph-Me), 2.69 (br m, 1H, 17^{1A}-H), 2.53 (br m, 1H, 17^{2A}-H), 2.28 (br m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.65 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8¹-Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 195.5, 172.4, 167.6, 160.1, 155.4, 153.2, 150.1, 147.1, 147.0, 145.7, 144.2, 143.2, 135.8, 134.5, 134.9, 134.6, 133.8, 133.1, 132.5, 128.9 (2C), 127.5 (2C), 124.6, 106.7, 105.2, 98.5, 92.1, 52.2, 50.8, 48.3, 47.9, 30.1, 29.8, 23.9, 21.8, 19.5, 17.5, 13.3, 12.6, 11.4.

3²-(E/Z-4-benzaldehyd)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (63/64)

Es wurde eine Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **59**, 18 mg (0.09 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 30 mg (0.2 mmol) Kaliumcarbonat, 16 mg (0.05 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid, 9 mg (0.05 mmol) LiCl und 23 mg (10 mol-%) Palladiumacetat in 40 ml abs. Dimethylformamid 48 h bei 90°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurden 100 ml CH_2Cl_2 dazugegeben und die organische Phase wurde mit 4 x 100 ml Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen gesammelt; die erste Fraktion entsprach dem Edukt **59** (1.4 mg), die zweite dem gewünschten *trans*-Produkt **63** (44 mg, 0.06 mmol) und die dritte dem *cis*-Produkt **64** (14 mg, 0.02 mmol).

3²-(E-4-benzaldehyd)-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid α -Zinkkomplex (63)

Ausbeute: 44 mg (68% d. Th.).

$C_{41}H_{38}N_4O_4Zn$: 716.15 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 716 (10, $[M+H]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel}): 388 (0.82), 435 (1), 579 (0.12), 622 (0.22), 673 (0.89).

Smp: > 330°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 10.1 (s, 1H, CHO), 9.28 (s, 1H, 10-H), 9.10 (s, 1H, 5-H) 8.44 (s, 1H, 20-H), 8.36 (d, $J_{3-1, 3-2} = 16.4\text{Hz}$, 1H, 3^1-H), 8.00, 7.90 (2d, AA'BB'-Spinsystem $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.4 (d, $J_{3-1, 3-2} = 16.4\text{ Hz}$, 1H, 3^2-H), 4.83 (2d, $J = 17.4\text{ Hz}$, 2H, 13^2-CH_2), 4.42 (m, 1H, 18-H), 4.29 (m, 1H, 17-H), 3.58 (q, 7.7 Hz, 2H, 8^2-CH_2), 3.47 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 2.55 (br m, 2H, 17^{1A}-H , 17^{2A}-H), 2.24 (br m, 2H, 17^{1B}-H , 17^{2B}-H), 1.82 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 3H, 18-Me), 1.60 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H, 8^1-Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 196.5, 191.6, 173.4, 168.1, 161.1, 156.4, 153.4, 150.5, 147.4, 146.8, 145.1, 143.9, 143.8, 136.1, 135.5, 135.0, 134.8, 133.5, 133.4, 131.8, 130.4 (2C), 127.0 (2C), 125.0, 106.4, 105.5, 98.8, 92.6, 51.6, 50.6, 48.6, 47.8, 30.6, 29.5, 23.5, 19.3, 17.3, 12.8, 12.5, 10.9.

$3^2\text{-(Z-4-benzaldehyd)-13}^2\text{-demethoxycarbonylmethylphäophorbid } \alpha\text{-Zinkkomplex (64)}$

Ausbeute: 14 mg (22% d. Th.).

$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$: 716.15 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 716 (10, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel}): 307 (0.79), 428 (1), 570 (0.09), 609 (0.16), 656 (0.88).

Smp: > 330°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.91 (s, 1H, CHO), 9.36 (s, 1H, 10-H), 9.00 (s, 1H, 5-H) 8.45 (s, 1H, 20-H), 7.80, 7.74 (2d, AA'BB'-Spinsystem $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 6.63 (s, 1H, 3^2-H), 5.98 (s, 1H, 3^1-H), 4.65 (2d, $J = 17.4\text{ Hz}$, 2H, 13^2-CH_2), 4.42 (m, 1H, 18-H), 4.29 (m, 1H, 17-H), 3.65 (q, 7.7 Hz, 2H, 8^2-CH_2), 3.36 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 3.11 (s, 3H), 2.45 (br m, 2H, 17^{1A}-H , 17^{2A}-H), 2.24 (br m, 2H, 17^{1B}-H , 17^{2B}-H), 1.80 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 3H, 18-Me), 1.61 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H, 8^1-Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 196.8, 191.2, 174.0, 169.2, 161.6, 155.4, 152.4, 150.5, 147.4, 146.8, 145.1, 143.9, 143.8, 136.1, 135.5, 135.0, 134.8, 133.5, 133.4, 131.8, 130.4 (2C), 127.0 (2C), 125.0, 106.4, 105.5, 98.8, 92.6, 51.6, 50.6, 48.6, 47.8, 30.6, 29.5, 23.5, 19.3, 17.3, 12.8, 12.5, 10.9.

13²-Demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex (65)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden 200 mg (0.37 mmol) **48** in 100 ml Methanol gelöst, mit 0.1 g (0.56 mmol) festem Zinkacetat versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung lieferte ein grünes Rohgemisch, welches säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt wurde. 450 mg (0.37 mmol) konnten an Produkt **65** erhalten werden.

Ausbeute: 220 mg (100% d. Th.).

C₃₄H₃₆N₄O₄Zn: 598.06 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 599 (28, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 410 (1), 513 (0.03), 581 (0.03), 623 (0.25).

Smp: > 330 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.24 (s, 1H, 10-H), 8.85 (s, 1H, 5H), 8.70 (s, 1H, 20-H), 8.05 (dd, J₃₋₁, J_{3-2A} = 17.4 Hz, J₃₋₁, J_{3-2B} = 10.4 Hz, 1H, 3¹-H), 6.19 (dd, J_{3-2A}, J_{3-2B} = 1.5 Hz, J_{3-2A}, J₃₋₁ = 17.7 Hz, 1H, 3^{2A}-H), 6.01 (dd, J_{3-2B}, J_{3-2A} = 1.5 Hz, J_{3-2B}, J₃₋₁ = 11.5 Hz, 1H, 3^{2B}-H), 4.62-4.54 (br m, 3H, 13^{1A}-H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.35 (m, 1H, 17-H), 3.80 (m, 1H, 13^{2A}-H), 3.78 (m, 1H, 13^{2B}-H), 3.47 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.34 (q, J = 7.6 Hz, 2H, 82-H), 3.22 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 2.73 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.51 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.34 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.21 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.96 (d, J = 7.2 Hz, 3H, 18-Me), 1.53 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me).

3²-(*E/Z*-4-benzaldehyd)-13²-demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex (66/67)**Variante A**

Es wurde eine Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **65**, 18 mg (0.09 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 30 mg (0.2 mmol) Kaliumcarbonat, 16 mg (0.05 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid, 9 mg (0.05 mmol) LiCl und 23 mg (10 mol-%) Palladiumacetat in 40 ml abs. Dimethylformamid 48 h bei 90°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurden 100 ml CH₂Cl₂ addiert und die organische Phase wurde mit 4 x 100 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen gesammelt; die erste Fraktion

entsprach dem Edukt **65** (12 mg), die zweite dem gewünschten *trans*-Produkt **66** (41 mg, 0.06 mmol) und die dritte dem *cis*-Produkt **67** (9.5 mg, 0.01 mmol).

3²-(*E*-4-benzaldehyd)-13²-Demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex (66)

Ausbeute: 41 mg (65% d. Th.).

C₄₁H₄₀N₄O₃Zn: 702.17.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 700 (100, [M-H]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 420 (1), 523 (0.09), 598 (0.09), 647 (0.47).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.98 (s, 1H, CHO), 9.34 (s, 1H, 10-H), 9.32 (s, 1H, 5-H), 8.67 (s, 1H, 20-H), 8.29 (d, J_{3-1, 3-2} = 16.3 Hz, 1H, 3¹-H), 7.85, 7.67 (2d, AA'BB'-Spinsystem J = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.17 (d, J_{3-1, 3-2} = 16.3 Hz, 1H, 3²-H), 4.68 (br m, 1H, 13^{1A}-H), 4.58 (br m, 2H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.37 (m, 1H, 17-H), 3.85 (br m, 2H, 13^{2A}-H, 13^{2B}-H), 3.70 (q, J = 7.6 Hz, 2H, 82-H), 3.57 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.75 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.59 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.37 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.27 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.88 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 191.6, 173.8, 162.3, 159.3, 158.8, 151.6, 148.9, 145.3, 144.8, 144.6, 144.3, 142.0, 141.0, 135.0, 134.9, 133.4, 131.4, 131.3, 130.2 (2C), 129.8, 126.6 (2C), 125.9, 119.9, 100.1, 100.0, 92.9, 52.1, 51.6, 47.8, 35.5, 30.6, 28.9, 24.2, 24.1, 19.5, 17.6, 12.9, 12.11, 11.1.

3²-(*Z*-4-benzaldehyd)-13²-Demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a*-Zinkkomplex (67)

Ausbeute: 9.5 mg (11% d. Th.)

C₄₁H₄₀N₄O₃Zn: 702.17.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 700 (100, [M-H]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 388 (0.67), 417 (1), 520 (0.08), 635 (0.35).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.97 (s, 1H, CHO), 9.54 (s, 1H, 10-H), 9.48 (s, 1H, 5-H), 8.76 (s, 1H, 20-H), 7.85, 7.79 (2d, AA'BB'-Spinsystem J = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 6.67 (d, J_{3-1, 3-2} = 5 Hz, 1H, 3²-H), 6.01 (d, J_{3-1, 3-2} = 5 Hz, 1H, 3¹-H), 4.73 (br m, 1H, 13^{1A}-H), 4.58 (br m, 2H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.42 (m, 1H, 17-H), 3.93 (br m, 2H, 13^{2A}-H, 13^{2B}-H), 3.81 (q, J = 7.6 Hz, 2H,

8^2 -H), 3.54 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.70 (m, 1H, 17^{1A} -H), 2.56 (m, 1H, 17^{2A} -H), 2.38 (m, 1H, 17^{1B} -H), 2.18 (m, 1H, 17^{2B} -H), 1.85 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1 -Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 191.9, 173.8, 164.7, 156.4, 158.8, 151.6, 148.9, 145.3, 144.8, 144.6, 144.3, 142.0, 141.0, 135.0, 134.9, 133.4, 131.4, 131.3, 130.2 (2C), 129.8, 126.6 (2C), 125.9, 119.9, 100.1, 100.0, 92.9, 52.1, 51.6, 47.8, 35.5, 30.6, 28.9, 24.2, 24.1, 19.5, 17.6, 12.9, 12.11, 11.1.

Variante B

Dazu wurden 22.3 mg (0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 100mg (0.4 mmol) Ph_3P und 1.1 g (5 mmol) 1, 8-Di(dimethylamino)naphthalin in 10 ml abs. Toluol gelöst und 1 h bei RT gerührt bis sich die anfänglich gelbe in eine tiefrote Lösung umgewandelt hatte. 1 ml dieser Katalysatormischung wurde zu einer Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **65** und 18mg (0.09 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 30 ml Toluol gegeben und für 2 Tage bei 80°C erhitzt.

Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und danach mit 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die organische Phase wurde mit 4 x 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden drei Fraktionen gesammelt; die erste Fraktion entsprach dem Edukt **65** (16.8 mg), die zweite dem gewünschten *trans*-Produkt **66** 35 mg, 0.05 mmol) und die dritte dem *cis*-Produkt **67** (3.17 mg, 0.0045 mmol).

Ausbeute (*trans*-Produkt): 35 mg (55% d.Th.)

Ausbeute (*cis*-Produkt): 3.25 mg (5% d.Th.)

Die analytischen Daten entsprachen denen der Verbindungen **66/67**

3^2 - α , β -3-(E,1,4-phenyl((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl))-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid a-Zinkkomplex (68**)**

Variante A

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.08 mmol) **63**, 60 mg Fulleren (C_{60}) (0.08 mmol) und 27 mg (0.3 mmol) Sarcosin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 6 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über

Polystyrolgel mit CH_2Cl_2 als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Es konnten 46 mg (0.032 mmol) des als Diastereomerengemisch vorliegenden Produktes **68a/b** im Verhältnis 1:1 isoliert werden. Die Diastereomere konnten aufgetrennt werden, wobei die einzelnen Komponenten die Retentionszeiten von 21.25 min bzw. 23.25 hatten. Die Polyaddukte eluierten nach 18.5 min und 19.25 min. Beide Fraktionen wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit $\text{MeOH}/\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt.

Ausbeute: 46 mg (40 % d. Th. bezogen auf beide Diastereomere)

$\text{C}_{103}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_3\text{Zn}$: 1465.31.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1466 (1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 720 (100, $[\text{C}_{60}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel} , Benzol): 409 (0.75), 430 (1), 563 (0.10), 616 (0.14), 667 (0.65).

Smp: $>330^\circ\text{C}$.

Diastereomer **68a**:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.26 (s, 1H, 10-H), 9.11 (s, 1H, 5-H), 8.38 (s, 1H, 20-H), 8.29 (d, $J = 16.5$ Hz, 3^1-H), 7.94 (br s, 2H, Ar-H), 7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (d, $J = 16.5$ Hz, 3^2-H), 5.05 (d, 1H, $J = 19.4$ Hz, 13^2-CH_2), 4.99 (s, 2H, $5'\text{-H}$, $2'\text{-H}$), 4.88 (d, 1H, $J = 19.7$ Hz, 13^2-CH_2), 4.44 (m, 1H, 18-H), 4.24 (m, 1H, $2'\text{-H}$), 4.18 (m, 1H, 17-H), 3.51 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 3.44 (q, 2H, $J = 7.24$ Hz, 8^2-CH_2), 3.33 (s, 3H), 3.06 (s, 3H), 2.89 (s, 3H, $1'\text{-N-Me}$), 2.57 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.49 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.26 (m, 2H, $17^{2A/B}\text{-H}$), 1.80 (d, $J = 7.24$ Hz, 3H, 18-Me), 1.57 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1-Me).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): 196.2, 173.4, 168.3, 156.1, 153.8, 152.8, 151.6 (2C), 150.8, 147.2, 146.9, 143.8, 143.1, 138.3, 135.8, 135.1, 134.3, 133.2, 131.9, 130.0, 128.2, 126.6, 125.5, 121.6, 106.4, 105.5, 98.5, 92.5, 83.5, 77.2, 70.0, 51.6, 50.6, 48.8, 40.1, 30.3, 29.5, 21.1, 19.15, 17.2, 12.8, 12.3, 10.9.

Diastereomer **68b**:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.31 (s, 1H, 10-H), 9.16 (s, 1H, 5-H), 8.39 (s, 1H, 20-H), 8.34 (d, $J = 16.25$ Hz, 3^1-H), 7.90 (br s, 4H, Ar-H), 7.49 (d, $J = 16.25$ Hz, 3^2-H), 5.05 (d, 1H, $J = 19.4$ Hz, 13^2-CH_2), 4.98 (s, 2H, $5'\text{-H}$, $2'\text{-H}$), 4.93 (d, 1H, $J = 19.7$ Hz, 13^2-CH_2), 4.42 (m, 1H, 18-H), 4.26 (m, 1H, $2'\text{-H}$), 4.19 (m, 1H, 17-H), 3.60 (q, 2H, $J = 7.24$ Hz, 8^2-CH_2), 3.56 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 2.88 (s, 3H, $1'\text{-N-Me}$), 2.58 (m, 1H, 17^{1A}-H),

2.49 (m, 1H, 17^{1B} -H), 2.26 (m, 2H, $17^{2A/B}$ -H), 1.80 (d, $J = 7.24$ Hz, 3H, 18-Me), 1.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): 196.3, 173.2, 168.1, 156.3, 153.4, 152.7, 151.3 (2C), 150.4, 147.3, 146.6, 143.7, 143.5, 138.2, 137.5, 135.5, 135.4, 134.1, 133.1, 131.6, 129.1, 128.3, 126.3, 125.3, 125.1, 121.5, 106.2, 105.4, 98.2, 92.6, 83.7, 77.3, 70.4, 67.6, 51.7, 50.5, 48.7, 40.1, 30.3, 26.9, 21.1, 19.5, 17.2, 12.8, 12.3, 10.9.

Variante B

Es wurde eine Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **59**, 84 mg (0.09 mmol) 2'-(4-Bromphenyl)[60]fullero[c]tetrahydropyrrol (**72**), 30 mg (0.2 mmol) Kaliumcarbonat, 16 mg (0.05 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid, 9 mg (0.05 mmol) LiCl und 23 mg (10 mol-%) Palladiumacetat in 40 ml abs. Dimethylformamid 48 h bei 90°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurden 100 ml CH_2Cl_2 addiert und die organische Phase wurde mit 4 x 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule: 20 x 3 cm) an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 95/5 v/v gereinigt. Es wurden zwei Fraktionen gesammelt; die erste Fraktion entsprach dem Edukt **59** (41 mg), die zweite den gewünschten trans-Produkten **68a/b** (13 mg, 0.009 mmol). Die Produktfraktion wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit $\text{MeOH}/\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt.

Ausbeute: 13 mg (10% d.Th.)

Die analytischen Daten entsprachen denen der Verbindungen **68a/b**, beschrieben in Variante A.

3²- α , β -3-(*E*,1,4-phenyl((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl))-13²-demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid α -Zinkkomplex (69)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.08 mmol) **66**, 60 mg Fulleren (C_{60}) (0.08 mmol) und 27 mg (0.3 mmol) Sarcosin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 6 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH_2Cl_2 als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Es konnten 46 mg (0.022 mmol) der als

Diastereomerengemisch vorliegenden Produkte **69a/b** isoliert werden. Die Retentionszeiten betrugen 21 min für das Produkt **69a/b** und die Polyaddukte eluierten nach 19 min und 18 min. Beide Fraktionen wurden an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μ m Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase aufgetrennt; erhalten wurden von der Hauptkomponente 32.2 mg (0.02 mmol) des Produktes **69**.

Gesamtausbeute: 46 mg (42% d. Th.)

Diastereomer **69a**

Ausbeute: 32.2 mg (27.6% d. Th.)

C₁₀₃H₄₅N₅O₂Zn: 1449.31

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1449 (1, [M]⁺), 720 (52, [C₆₀]⁻), 729 (15, [M-C₆₀]⁺)

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 408 (1), 518 (0.06), 595 (0.06), 637 (0.29).

Smp:> 330°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.33 (s, 1H, 10-H), 9.29 (s, 1H, 5-H), 8.84 (s, 1H, 20-H), 8.31 (d, J = 17 Hz, 1H, 3¹-H), 7.85, 7.77 (2d, AA'BB'-Spinsystem J = 7.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.21 (d, J = 17 Hz, 1H, 3²-H), 4.99 (s, 2H, 2'-H, 5'-H), 4.93 (br m, 1H, 13^{1A}-H), 4.58 (br m, 2H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.39 (m, 1H, 17-H), 4.26 (m, 1H, 2'-H), 3.89 (br m, 2H, 13^{2A}-H, 13^{2B}-H), 3.81 (q, J = 7.6 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.52 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.91 (s, 3H, 1'-NMe), 2.71 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.58 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.39 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.21 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.84 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.66 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 173.8, 164.7, 156.4, 158.8, 155.5, 153.3, 152.3, 151.8, 151.6, 150.1, 148.9, 147.2, 146.1, 146.0, 145.9, 145.8, 145.5, 145.4, 145.3, 145.1, 144.8, 144.6, 144.5, 144.4, 144.3, 144.2, 142.6, 142.0, 141.9, 141.8, 141.6, 141.4, 141.0, 139.8, 139.4, 135.0, 134.9, 133.4, 131.4, 131.3, 130.2 (2C), 129.8, 126.6 (2C), 125.9, 119.9, 100.1, 100.0, 92.9, 82.2, 69.9, 68.8, 52.1, 51.6, 39.8, 47.8, 35.5, 30.6, 28.9, 24.2, 24.1, 19.5, 17.6, 12.9, 12.1, 11.1.

Diastereomer **69b**:

Ausbeute: 13 mg (11.3 % d. Th.)

C₁₀₃H₄₅N₅O₂Zn: 1449.31

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1449 (1, [M]⁺), 720 (52, [C₆₀]⁻), 729 (15, [M-C₆₀]⁺)

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel}): 408 (1), 518 (0.06), 595 (0.06), 637 (0.29).

Smp: > 330°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.29 (s, 1H, 10-H), 9.25 (s, 1H, 5-H), 8.79 (s, 1H, 20-H), 8.29 (d, $J = 17$ Hz, 1H, 3¹-H), 7.84, 7.75 (2d, AA'BB'-Spinsystem $J = 7.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.22 (d, $J = 17$ Hz, 1H, 3²-H), 5.01 (s, 2H, 2'-H, 5'-H), 4.91 (br m, 1H, 13^{1A}-H), 4.61 (br m, 2H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.42 (m, 1H, 17-H), 4.21 (m, 1H, 2'-H), 3.88 (br m, 2H, 13^{2A}-H, 13^{2B}-H), 3.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.54 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.92 (s, 3H, 1'-NMe), 2.73 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.59 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.38 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.22 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.85 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8¹-Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 173.6, 164.6, 156.7, 158.2, 155.7, 153.4, 152.4, 151.9, 151.7, 150.3, 148.8, 147.5, 146.3, 146.3, 145.6, 145.7, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 144.9, 144.7, 144.6, 144.5, 144.3, 144.2, 142.6, 142.1, 141.9, 141.8, 141.6, 141.4, 141.0, 139.8, 139.4, 135.0, 134.9, 133.4, 131.4, 131.3, 130.2, 130.1, 129.8, 126.6, 126.5, 125.9, 119.9, 101.1, 100.8, 92.5, 82.1, 69.9, 68.7, 52.4, 51.4, 39.6, 47.5, 35.7, 30.8, 28.7, 24.3, 24.2, 19.6, 17.7, 12.8, 12.2, 10.9.

3²- α , β -3-(E,1,4-phenyl)-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl))-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid *a* (70)

Eine Lösung von 30 mg (0.02 mmol) **68** in 30 ml CH_2Cl_2 wurde mit 3 ml Trifluoressigsäure versetzt und 1 h bei RT unter Argonatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung gut neutralisiert und aufgearbeitet. Die Aufreinigung erfolgte wiederum mittels HPLC an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit $\text{MeOH}/\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1:4) als mobiler Phase; erhalten wurden 28 mg (0.019 mmol) des Produktes **70**.

Ausbeute: 28 mg (94% d. Th.).

$\text{C}_{103}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_3$: 1399.93 g mol^{-1}

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 1400 (1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 720 (100, $[\text{C}_{60}]^-$).

UV/VIS ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, A_{rel} , Benzol): 421 (1), 514 (0.12), 544 (0.11), 619 (0.07), 679 (0.48).

Smp: >330°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.50 (s, 1H, 10-H), 9.44 (s, 1H, 5-H), 8.56 (s, 1H, 20-H), 8.41 (d, $J = 16.5$ Hz, 3¹-H), 7.93 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $J = 16.5$ Hz, 3²-H), 5.25 (d, 1H, $J = 19.7$

Hz, 13^2 -CH₂), 5.08 (d, 1H, J = 19.7 Hz, 13^2 -CH₂), 4.99 (d, 1H, J = 9 Hz, 5'-H), 4.98 (s, 1H, 2'-H), 4.47 (m, 1H, 18-H), 4.23 (m, 1H, 17-H, 5'-H), 3.69 (q, teilweise verdeckt, 2H, J = 7.24 Hz, 8²-CH₂), 3.65 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.89 (s, 3H, 1'-N-Me), 2.67 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.55 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.30 (m, 2H, 17^{2A/B}-H), 1.80 (d, J = 7.24 Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, J = 7.5 Hz, 3H, 8¹-Me), 0.40 (br s, 1H, NH) -1.68 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): 206.3, 173.5, 169.2, 160.8, 153.5, 147.3, 147.2, 146.3, 146.1, 146.0, 145.9, 145.7, 145.4, 145.3, 145.2, 144.3, 143.1, 142.1, 142.6, 142.5, 142.2, 142.0, 141.9, 141.6, 141.5, 140.1, 138.1, 136.5, 135.8, 135.6, 130.2, 127.3, 125.5, 121.3, 116.1, 106.4, 104.2, 97.1, 92.6, 83.4, 70.2, 69.7, 51.8, 51.7, 50.0, 48.1, 34.2, 31.9, 31.0, 29.9, 27.2, 23.2, 21.2, 19.5, 19.4, 17.4, 12.6, 12.2, 11.44.

3²-α, β-3-(*E*,1,4-phenyl((2'*R*,*S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl))-13²-demethoxycarbonyl-13¹-deoxomethylphäophorbid *a* (71)

Eine Lösung von 30 mg (0.02 mmol) **69** in 30 ml CH₂Cl₂ wurde mit 3 ml Trifluoressigsäure versetzt und 1 h bei RT und unter Argonatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung gut neutralisiert und aufgearbeitet. Die Aufreinigung erfolgte wiederum mittels HPLC an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase; erhalten wurden 28 mg (0.019 mmol) des Produktes **71**.

Ausbeute: 30 mg (100% d. Th.).

C₁₀₃H₄₇N₅O₂: 1385.93 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1386 (2, [M+H]⁺), 720 (45, [C₆₀]⁻).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 401 (1.0), 501 (0.14), 595 (0.02), 647 (0.24).

Smp: > 330°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.49 (s, 1H, 10-H), 9.35 (s, 1H, 5-H), 8.97 (s, 1H, 20-H), 8.44 (d, J = 17 Hz, 1H, 3¹-H), 7.94, 7.90 (2d, AA'BB'-Spinsystem J = 7.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (d, J = 17 Hz, 1H, 3²-H), 5.02 (s, 2H, 2'-H, 5'-H), 4.99 (br m, 1H, 13^{1A}-H), 4.62 (br m, 2H, 13^{1B}-H, 18-H), 4.46 (m, 1H, 17-H), 4.31 (m, 1H, 2'-H), 3.91 (br m, 2H, 13^{2A}-H, 13^{2B}-H), 3.82 (q, J = 7.6 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.55 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.93 (s, 3H, 1'-NMe), 2.69 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.57 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.37 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.23 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.82 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.69 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me), -0.02 (br s, 1H, NH), -1.68 (s, 1H, NH).

2'-(4-Bromphenyl)[60]fullero[c]tetrahydropyrrol (72)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 50 mg (0.3 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 200 mg Fulleren (C₆₀) (0.3 mmol) und 110 mg (1.2 mmol) N-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 6 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit Toluol/CHCl₃ (1:1) gereinigt und es wurden 88 mg (0.092 mmol) an **72** isoliert.

Ausbeute: 88 mg (33% d. Th.).

ESI-MS (CH₂Cl₂) m/z: 855 ([M+H]⁺), 720 ([C₆₀]⁻).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 246 (1), 311 (0.41), 419 (0.06).

Smp: 168-173°C.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1): 7.67 (d, 2H, J = 7.5 Hz, 2, 6-Ar-H), 7.53 (d, 2H, J = 7.5 Hz, 3, 5-Ar-H), 4.97 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Pyrrolidon-5'-H), 4.88 (s, 1H, Pyrrolidon-2'-H), 4.25 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Pyrrolidon-5'-H), 2.78 (s, 3H, Pyrrolidon-1'-Me).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1): 156.0, 153.7, 153.0, 152.7, 147.3, 146.5, 146.4, 146.2, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 144.7, 143.0, 142.7, 142.6, 142.3, 142.1, 142.0, 141.8, 140.2, 136.4, 136.1, 131.9, 130.9, 129.0, 128.3, 125.3, 122.7, 82.9, 70.0, 68.9, 67.6, 39.

13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-13²-demthoxycarbonyl-17³-demethoxycarbonyl-17²-formyl-phäophorbid *a* (73)

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C3 entsprechend wurden 200 mg (0.36 mmol) **47** in 30 ml abs. Toluol gelöst und mit einer Aceton/Trockeneismischung auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden mit einer Spritze 0.4 ml (0.4 mmol) 1 M DIBAL in Toluol vorsichtig dazugetropft und für weitere 30 min bei -78°C gerührt. In die kalte Lösung wurden über einen Zeitraum von 10 min 100 ml Wasser dazugetropft und standardmäßig aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Erhalten wurden von dem hellgrünen Epimerengemisch **73a/b** 135 mg (0.26 mmol, 72%). Für NMR-spektroskopische Untersuchung wurde eine kleine Menge des Epimerengemisches mittels HPLC mit Methanol aufgetrennt¹.

¹ Die Bestimmung der absoluten Stereochemie der Verbindungen wurde von Jesorka [130] mittels NOE-Messungen durchgeführt. Die Zuordnung hier erfolgte durch die Retentionszeiten bei der HPLC.

Ausbeute (Epimerengemisch): 135 mg (72% d. Th.).

$C_{33}H_{36}N_4O_2$: 520.68 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 520 (65, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 399 (1.0), 500 (0.15), 596 (0.06), 652 (0.27).

13¹-deoxo-13¹-hydroxy-13²-demethoxycarbonyl-(13¹*R*)-17³-demethoxycarbonyl-17²-formyl-phäophorbid *a* (**73a**):

Smp: 194-198°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.82 (s, 1H, 10-H), 9.58 (s, 1H, 5-H), 9.51 (s, 1H, CHO), 8.78 (s, 1H, 20-H), 8.18 (dd, $J_{3-1, 3-2A} = 17.2$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.3$ Hz, 1H, 3¹-H), 6.42 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, 13¹-H), 6.34 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.4$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.2$ Hz, 1H, 3^{2A}-H), 6.15 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.4$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.3$ Hz, 1H, 3^{2B}-H), 5.22 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.3$ Hz, $J_{13-2A, 13-1} = 6.2$ Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.53 (m, $J_{17, 18} = 1.9$ Hz, $J_{18, 18Me} = 7.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.49 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.3$ Hz, $J_{13-2B, 13-1} = 1.1$ Hz, 1H, 13^{2B}-H), 4.42 (m, 1H, 17-H), 3.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.53 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 2.58 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.52 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.31 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.13 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.79 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H, 18-Me), 1.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8¹-Me), -1.39 (s, br, 1H, NH), -3.21 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): 200.7, 165.9, 160.8, 151.0, 150.2, 143.5, 142.0 (2C), 140.5, 137.9, 136.2, 134.2, 132.4, 130.0, 128.9, 127.8, 121.5, 109.0, 99.6, 98.2, 93.0, 69.4, 52.6, 49.4, 48.0, 40.3, 26.1, 23.8, 19.7, 17.7, 12.3, 11.6, 11.5.

13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-13²-demethoxycarbonyl-(13¹*S*)-17³-demethoxycarbonyl-17²-formyl-phäophorbid *a* (**73b**):

Smp: 173-176 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.84 (s, 1H, 10-H), 9.60 (s, 1H, 5-H), 9.27 (s, 1H, CHO), 8.84 (s, 1H, 20-H), 8.17 (dd, $J_{3-1, 3-2A} = 17.6$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.0$ Hz, 1H, 3¹-H), 6.21 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.6$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.6$ Hz, 1H, 3^{2A}-H), 6.25 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, 13¹-H), 6.16 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.6$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.0$ Hz, 1H, 3^{2B}-H), 4.90 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.2$ Hz, $J_{13-2B, 13-1} = 6.3$ Hz, 1H, 13^{2B}-H), 4.44 (m, $J_{17, 18} = 2.1$ Hz, $J_{18, 18Me} = 7.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.34 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.4$ Hz, $J_{13-2A, 13-1} = 1.0$ Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.10 (m, 1H, 17-H), 3.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.52 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 2.32 (m, 2H, 17^{1A}-H, 17^{2A}-H), 2.05 (m, 1H, 17^{1B}-H), 1.96

(m, 1H, 17^{2B} -H), 1.68 (d, $J = 7.24$ Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1 -Me), -1.45 (s, br, 1H, NH), -3.25 (s, br, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): 200.7, 165.9, 160.8, 151.1, 150.2, 143.4, 141.9 (2C), 140.3, 137.8, 136.2, 134.2, 132.4, 130.0, 128.8, 127.8, 121.4, 109.0, 99.4, 98.2, 92.9, 69.4, 52.6, 49.2, 48.4, 40.3, 26.1, 23.8, 19.7, 17.7, 12.3, 11.6, 11.3.

13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-13²-17³-demethoxycarbonyl-17²-hydroxymethyldemethoxy-carbonylphäophorbid *a* (74)

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C3 entsprechend wurden 200 mg (0.36 mmol) **47** in 30 ml abs. Toluol gelöst und mit einer Aceton/Trockeneismischung auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden mit einer Spritze 0.8 ml (0.8 mmol) 1 M DIBAL-H in Toluol vorsichtig dazugetropft und für weitere 30 min bei -78°C gerührt. In die kalte Lösung wurden über einen Zeitraum von 10 min 100 ml Wasser dazugetropft und standardmäßig aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Erhalten wurden von dem hellgrünen Epimerengemisch **74a/b** 167 mg (0.32 mmol, 89%).

Ausbeute (Epimerengemisch): 167 mg (89% d. Th.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$: 522.70 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 523 (35, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 399 (1.0), 500 (0.15), 596 (0.06), 652 (0.27).

Smp: 128-132°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.82, 9.80 (s, 2H, 10-H), 9.51, 9.49 (s, 2H, 5-H), 8.90, 8.89 (s, 2H, 20-H), 8.20 (üdd, $J_{3-1, 3-2A} = 17.5$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.2$ Hz, 2H, 3^1 -H), 6.53 (üdd, br, $J_{3-2A, 3-2B} =$ nicht aufgelöst, $J_{3-2A, 3-1} = 17.6$ Hz, 2H, 3^{2A} -H), 6.20 (üd, 2H, 13^1 -H), 6.09 (üdd, br, $J_{3-2B, 3-2A} =$ nicht aufgelöst, $J_{3-2B, 3-1} = 11.0$ Hz, 2H, 3^{2B} -H), 5.02 (m, 2H, 13^{2A} -H), 4.53 (m, 2H, 18-H), 4.26 (m br, 2H, 13^{2B} -H), 4.21 (m, 1H, 17-H), 3.80 (üq, 4H, 8^2 -CH₂), 3.47 (s, 6H), 3.42 (t, $J=6.5$ Hz, 4H, 17^2 -CH₂), 3.38 (s, 6H), 3.36 (s, 6H), 2.14 (m, 2H, 17^{1A} -H), 1.81 (m, 2H, 17^{1B} -H), 1.90 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, 18-Me), 1.79 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, 8^1 -Me), 1.61 (m, 2H, 17^{2A} -H), 1.34 (m, 2H, 17^{2B} -H), -1.58 (s, br, 2H, NH), -3.20 (s, br, 2H, NH).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): 167.0, 166.8, 162.7, 162.6, 150.4, 150.2, 150.3 (2C), 143.1, 143.0, 141.9 (2C), 141.8, 141.7, 140.2, 140.1, 137.8, 137.7, 136.1, 136.0, 133.9, 133.6, 132.2, 132.0, 130.0, 129.8, 128.6, 127.9, 127.5 (2C), 121.1, 121.0, 108.8, 108.6, 99.2, 98.9, 98.0, 97.5, 93.0, 92.8, 69.1, 68.7, 62.5, 61.9, 53.3, 53.1, 49.5, 49.3, 48.0, 47.8, 30.2 (2C), 29.2, 28.4, 23.8, 22.8, 19.7, 19.1, 17.7, 16.8, 12.2, 11.9, 11.4 (2C), 11.3, 10.5.

13^2 -Demethoxycarbonyl- 17^3 -demethoxycarbonyl- 17^2 -formylphäophorbid *a* (75)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B2 mit 150 mg (0.3 mmol) **73a/b**, die in absolutem Methylenchlorid gelöst wurden und mit aktiviertem Molekularsieb als Trocknungsmittel versehen wurden. Dem Gemisch wurden 60 mg (0.5 mmol) N-Methylmorpholin-N-oxid und nach weiteren 20 min Rühren 2 mg (0.006 mmol) Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat zugesetzt. Daraufhin wurde 45 min bei RT gerührt, bis ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war. Danach wurde aufgearbeitet und das so erhaltene Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt, wobei 139 mg (0.28 mmol) des gewünschten Produktes **75** erhalten wurden.

Ausbeute: 139 mg (90% d. Th.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: 518.66 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 519 (23, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 414 (1.0), 508 (0.1), 612 (0.09), 668 (0.4).

Smp: 250-255°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.65 (s, 1H, CHO), 9.21 (s, 1H, 10-H), 9.17 (s, 1H, 5-H), 8.48 (s, 1H, 20-H), 7.98 (dd, $J_{3-1, 32A} = 17.6$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.2$ Hz, 1H, 3^1 -H), 6.19 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.4$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.8$ Hz, 3^{2A} -H), 6.09 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.4$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.3$ Hz, 1H, 3^{2B} -H), 5.09 (2d, $J = 20.8$ Hz, 13^2 -H), 4.33 (m, $J_{17,18} = 1.9$ Hz, $J_{18,18\text{Me}} = 7.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.20 (m, 1H, 17-H), 3.51 (s, 3H), 3.48 (q, $J = 11$ Hz, 2H, 8^2 -CH₂), 3.34 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 2.59 (m, 1H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H), 2.21 (m, 1H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 0.20 (br s, 1H, NH), -1.9 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 201.3, 196.0, 171.1, 159.9, 155.0, 150.6, 148.8, 144.8, 141.4, 137.7, 136.0, 135.9, 135.8, 131.4, 130.3, 129.1, 128.1, 122.4, 105.8, 103.8, 97.1, 92.9, 51.4, 50.0, 48.0, 40.5, 26.6, 23.1, 19.3, 17.4, 12.1, 12.0, 11.1.

17³-Demethoxycarbonyl- α , β -17²-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonylphäophorbid a (76)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.12 mmol) **75**, 82 mg Fulleren (C₆₀) (0.12 mmol) und 54 mg (0.6 mmol) *N*-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 6 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μ m Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Das gewünschte Produkt **76a/b** (Verhältnis 1:1) hatte die Retentionszeit von 20.5 min. Das vorliegende Diastereomergemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μ m Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/CH₂Cl₂ (4:1:4) als mobiler Phase nachgereinigt und in die einzelnen Stereoisomeren **76a** und **76b** aufgetrennt.

Ausbeute (Diastereomergemisch): 60 mg (42% d. Th.).

C₉₅H₃₉N₅O: 1265.8 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 1266 (7, [M+H]⁺), 702 (100, [C₆₀]⁻).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}, Benzol): 417 (1), 508 (0.11), 540 (0.11), 614 (0.08), 671 (0.40).

Smp: >330°C.

Diastereomer **76a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.42 (s, 1H, 10-H), 9.31 (s, 1H, 5-H), 8.46 (s, 1H, 20-H), 7.94 (dd, J₃₋₁, J_{3-2A} = 17.7 Hz, J₃₋₁, J_{3-2B} = 11.5 Hz, 1H, 3¹-H), 6.21 (dd, J_{3-2A}, J_{3-2B} = 1.6 Hz, J_{3-2A}, J₃₋₁ = 17.9 Hz, 3^{2A}-H), 6.12 (dd, J_{3-2B}, J_{3-2A} = 1.6 Hz, J_{3-2B}, J₃₋₁ = 11.5 Hz, 1H, 3^{2B}-H), 5.06 (br s, 2H, 13²-H), 4.52 (m, 1H, 18-H), 4.48 (d, J = 9.9 Hz, 1H, 5'-H), 4.31 (m, 1H, 17-H), 3.79 (d, J = 9.9 Hz, 1H, 5'-H), 3.65 (m, 3H, 2', 8²-CH₂), 3.61 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 2.83 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.76 (s, 3H, 1'-N-Me), 2.51 (m, 2H, 17^{2A}-H, 17^{1B}-H), 2.23 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.75 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.63 (t, J = 7.5 Hz, 3H, 8¹-Me), -0.43 (br s, 1H, -NH), -1.73 (br s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): 196.0, 171.5, 160.6, 155.8, 155.2, 154.04, 153.5, 150.9, 147.0, 146.0, 145.9, 145.8, 145.7, 145.2, 145.1, 145.0, 144.9, 144.8, 144.2, 144.1, 142.4, 142.3, 142.2, 142.0, 141.8, 141.8, 141.7, 141.5, 141.4, 141.3, 141.2, 138.0, 136.2, 136.1, 135.9, 135.0, 131.5, 130.5, 129.2, 128.4, 122.6, 106.0, 104.2, 97.4, 93.1, 75.7, 70.2, 69.5, 52.5, 50.6, 48.1, 40.1, 32.0, 29.7, 27.4, 23.0, 19.5, 17.4, 12.2, 12.1, 11.3.

Diastereomer 76b:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9.32 (s, 1H, 10-H), 9.24 (s, 1H, 5-H), 8.42 (s, 1H, 20-H), 7.90 (dd, $J_{3-1, 32A} = 17.7$ Hz, $J_{3-1, 3-2B} = 11.5$ Hz, 1H, 3^1-H), 6.18 (dd, $J_{3-2A, 3-2B} = 1.6$ Hz, $J_{3-2A, 3-1} = 17.9$ Hz, 3^{2A}-H), 6.11 (dd, $J_{3-2B, 3-2A} = 1.6$ Hz, $J_{3-2B, 3-1} = 11.5$ Hz, 1H, 3^{2B}-H), 4.97 (br s, 2H, 13^2-H), 4.50 (m, 1H, 18-H), 4.39 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H, $5'\text{-H}$), 4.28 (m, 1H, 17-H), 3.78 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H, $5'\text{-H}$), 3.68 (m, 3H, $2'$, 8^2-CH_2), 3.65 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 2.81 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.74 (s, 3H, $1'\text{-N-Me}$), 2.47 (m, 2H, 17^{2A}-H , 17^{1B}-H), 2.21 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.74 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), 1.65 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1-Me), 0.23 (br s, 1H, -NH), -1.97 (br s, 1H, -NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): 196.1, 171.3, 160.5, 155.7, 155.3, 154.1, 153.4, 150.8, 147.0, 146.1, 145.8, 145.7, 145.6, 145.1, 145.0, 144.9, 144.8, 144.7, 144.1, 144.0, 142.3, 142.2, 142.1, 142.0, 141.7, 141.6, 141.5, 141.4, 141.1, 141.0, 140.9, 138.0, 136.2, 136.1, 135.9, 135.0, 131.5, 130.5, 129.5, 128.3, 122.6, 106.1, 104.2, 97.4, 93.1, 75.7, 70.2, 69.4, 52.4, 50.6, 48.1, 40.1, 32.1, 29.5, 27.1, 23.3, 19.4, 17.1, 12.8, 12.5, 11.2.

Protoporphyrin IX-dimethylester (77)

Eine Lösung von 1 g (1.77 mmol) Protoporphyrin IX in 500 ml Methanol wurde mit einer etherischen Diazomethanlösung versetzt, bis alles an Protoporphyrin IX zum entsprechenden Dimethylester **77** umgesetzt war. Der Reaktionsverlauf und das –Ende kann gut mit der DC verfolgt werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt **77** säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Es konnten 0.94 g (1.59 mmol) an Produkt **77** erhalten werden.

Ausbeute: 0.94 g (90% d. Th.).

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen [195]

3,8-Divinyl-2,7,12,18-tetramethyl-2,18-(3,3'-tetraphenylpropen-2-yl)-porphyrin (79)

Zu einer gerührten und eiskalten Lösung von 900 mg (1.52 mmol) **77** in 100 ml abs. Toluol gab man tropfenweise innerhalb von 20 min. 10 ml einer 1 M Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, rührte man noch eine weitere Stunde und arbeitete dann standardmäßig auf. Das Rohgemisch

wurde mit 30 ml Trifluoressigsäure versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann anschließend aufgearbeitet. Das Rohgemisch von **79** wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel gereinigt mit Ether gereinigt. Es konnten 1.1 g (1.37 mmol) an Produkt **79** erhalten werden

Ausbeute: 1.1 g (90% d. Th.).

C₅₈H₅₀N₄: 803.07.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 804 (57, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 418 (1), 517 (0.75), 551 (0.70), 595 (0.66), 651 (0.67).

Smp: > 178-184°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 10.11 (s, 1H, 5-H), 10.05 (s, 1H, 10-H), 9.94 (s, 1H, 15-H), 9.82 (s, 1H, 20-H), 8.22 (dd, J = 16.9 Hz, J = 9.9 Hz, 2H, 3¹-H, 8¹-H), 7.59 (m, 12H, Ar-H), 7.10 (m, 8H, Ar-H), 6.65 (dd, J = 2 Hz, J = 16.9 Hz, 2H, 3²-H), 6.43 (dd, J = 1.8 Hz, J = 17.3 Hz, 2H, 8²-H), 6.18 (t, J = 7.2 Hz, 4H, 17³-H), 3.64 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), -3.9 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): 142.4 (2C), 141.5 (2C), 140.2 (2C), 130.4 (4C), 130.3 (4C), 128.7 (4C), 128.6 (2C), 128.1 (4C), 127.5 (4C), 127.4 (4C), 126.9 (4C), 120.7 (2C), 97.3 (2C), 96.9 (2C), 96.8 (2C), 29.6, 27.5 (2C), 12.7, 12.6, 11.7, 11.6.

3¹-Hydroxyethylbakteriochlorophyll *a* (**83**)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [147] synthetisiert, d. h. nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C1 in modifizierter Form wurden 300 mg (0.35 mmol) (**1**) unter Ar in 40 ml THF gelöst und mit 100 ml Ethanol versetzt und auf 4°C gekühlt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung portionsweise mit insgesamt 25 mg (0.6 mmol) NaBH₄ versehen. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt: die Lage der Q_y-Bande vollzog einen hypsochromen Shift von anfänglich 771 nm nach 714 nm. Nach 1 h Rühren bei 4°C war die Reaktion beendet. Nach Aufarbeitung wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden 215 mg (0.25 mmol) des hellgrünen Produktes **83** (Epimerengemisch) erhalten. Das Produkt wurde 24 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 215 mg (71% d. Th.).

Die analytischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen.

3-Vinylbakteriochlorophyll *a* (84)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [147] synthetisiert.

Dazu wurden 200 mg (0.23 mmol) **83** in 200 ml abs. Toluol gelöst und für 2 h im Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt; die Lage der Q_y-Bande unterlag einem bathochromen Shift von anfänglichen 739 nach 750 nm. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Es wurden 144 mg (0.17 mmol) des Produktes **84** erhalten.

Ausbeute: 144 mg (75% d. Th.)

Die analytischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen.

3-Vinyl-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (86)

Variante A

Zur Darstellung von **86** wurde die allgemeine Arbeitsvorschrift A3 benutzt. Dazu wurden 144 mg (0.17 mmol) **84** in 100 ml Collidin gelöst und drei Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 68 mg (0.12 mmol) des Produktes **86** als dunkler grüngrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 68 mg (73% d. Th.).

C₃₄H₃₈N₄O₃: 550.71 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 550 (12, [M]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 380 (1), 487 (0.20), 517 (0.59), 653 (0.33), 715 (0.76).

Smp: 156-161°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.20 (s, 1H, 5-H), 8.1 (s, 1H, 10-H), 8.05 (s, 1H, 20-H), 7.69 (dd, J₃₋₁, J_{3-2A} = 11 Hz, J₃₋₁, J_{3-2B} = 18 Hz, 1H, 3¹-H), 6.10 (dd, J_{3-2A}, J_{3-2B} = 1.5 Hz, J_{3-2A}, J₃₋₁ = 17.8 Hz, 1H, 3^{2A}-H), 6.02 (dd, J_{3-2B}, J_{3-2A} = 1.6 Hz, J_{3-2B}, J₃₋₁ = 11.5 Hz, 1H, 3^{2B}-H), 4.96 (d, 1H, 19.7Hz, 13^{2A}-H), 4.78 (d, 1H, 19.7Hz, 13^{2B}-H), 4.15 (dd, J = 2.2 Hz, 1H, 8-H), 4.11 (dd, J = 2.2 Hz, 1H, 7-H), 3.99 (m, 1H, 17-H), 3.87 (m, 1H, 18-H), 3.62 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 2.48 (m, 2H, 8-H), 2.27 (m, 3H, 17^{1A}-H, 17^{2A}-H, 17^{1B}-H), 2.02 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.3 (d, J

= 7.3 Hz, 3H, 18-Me), 1.68 (d, J = 7.3 Hz, 3H, 7-Me) 1.08 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me), -0.14 (br s, 1H, NH), -1.5 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 195.6, 173.6, 170.9, 170.4, 161.3, 155.3, 147.9, 141.3, 139.5, 137.4, 133.7, 132.4, 128.9, 128.8, 122.1, 118.1, 108.8, 99.2, 94.4, 94.17, 54.3, 51.6, 50.5, 49.9, 49.0, 47.4, 30.9, 30.1, 29.9, 22.6, 22.5, 11.8, 11.3, 10.8.

Variante B

Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **87** in 100 ml Toluol wurde 4 h im Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt; die Lage der Q_y-Bande unterlag keinem bathochromen Shift. Nach Beendigung des Versuches wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das unveränderte Edukt **87** zu 100% zurückgewonnen.

Ausbeute: -

Variante C

Eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) **87** in 100 ml Toluol wurde mit 25 mg (0.19 mmol) Methansulfonylchlorid und 25 mg (0.25 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 50°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Ether verdünnt und viermal mit Wasser extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 73 mg (0.13 mmol) des Produktes **86** als dunkler grüngrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 73 mg (83% d. Th.)

Spektroskopische Daten siehe Variante A.

3¹-Deoxy-3¹-hydroxyethyl-13²- demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid *a* (**87**)

Die Synthese von Substanz **87** erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C1. Dazu wurden 150 mg (0.26 mmol) **82** in 20 ml THF gelöst und eine Lösung von 12 mg (0.3 mmol) NaBH₄ in 100 ml Ethanol dazugegeben. Nach 2 h Rühren bei RT war die Reaktion beendet. Nach Aufarbeitung wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (5%) gereinigt. Es wurden 108 mg (0.2 mmol) des hellgrünen Produktes **87a/b**

(Epimerengemisch, 1:1) erhalten. Zur NMR-Analyse wurde eine kleine Menge des Gemisches in die beiden Komponenten aufgetrennt.

Ausbeute (Epimerengemisch): 108 mg (73% d. Th.).

$C_{34}H_{40}N_4O_4$: 568.72 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 569 (8, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 351 (1), 513 (0.37), 655 (0.22), 708 (0.52).

Smp: 175-178°C.

Diastereomer **87a**:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.46 (s, 1H, 5-H), 8.12 (s, 1H, 10-H), 7.91 (s, 1H, 20-H), 6.41 (q, $J = 2.8$ Hz, 1H, 3^1 -H), 4.85, 4.72 (2d, $J = 19.7$ Hz, 2H, 13^2 -CH₂), 4.10 (m, 2H, 7,8-H), 3.95 (m, 1H, 17-H), 3.85 (m, 1H, 18-H), 3.63 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 2.52 (m, 2H, 8^2 -CH₂), 2.29 (m, 4H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 2.02 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 18-Me), 1.76 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 1.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H, 7-Me), -1.5 (br s, 1H, NH), -2.69 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): 226.2, 195.5, 183.8, 173.4, 170.9, 170.3, 161.2, 154.9, 147.8, 141.1, 139.1, 138.7, 137.1, 132.2, 128.6, 117.7, 108.5, 99.1, 95.1, 93.5, 65.7, 51.4, 50.2, 49.8, 49.0, 47.2, 30.7, 30.0, 29.8, 22.4, 15.11, 11.1, 10.8, 10.6.

Diastereomer **87b**:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.99 (s, 1H, 5-H), 8.60 (s, 1H, 10-H), 8.58 (s, 1H, 20-H), 6.42 (q, $J = 2.7$ Hz, 1H, 3^1 -H), 5.22, 5.14 (2d, $J = 19.7$ Hz, 2H, 13^2 -CH₂), 4.40 (m, 2H, 7,8-H), 4.31 (m, 1H, 17-H), 4.27 (m, 1H, 18-H), 3.46 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 2.54 (m, 2H, 8^2 -CH₂), 2.31 (m, 4H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 2.12 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 18-Me), 1.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 1.71 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H, 7-Me), -1.52 (br s, 1H, NH), -2.70 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 224.2, 193.5, 184.8, 173.8, 171.2, 170.8, 163.3, 155.3, 148.2, 140.9, 138.4, 138.1, 136.9, 131.8, 128.9, 117.5, 108.2, 99.0, 94.9, 93.4, 67.7, 52.1, 51.3, 49.8, 48.7, 47.1, 30.7, 30.4, 29.2, 22.6, 15.2, 11.4, 10.6, 10.1.

3¹-Deoxo-3¹-hydroxyethyl-13¹-deoxo-13¹-hydroxy-13²-demethoxycarbonylmethyl-bakteriophäophorbid *a* (89)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C1 in modifizierter Form wurden 300 mg (0.53 mmol) **82** unter Ar in 40 ml THF gelöst und mit 50 mg (1.3 mmol) NaBH₄ in 100 ml Methanol gelöst versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT war die Reaktion beendet. Nach Aufarbeitung wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Es wurden 211 mg (0.38 mmol) des hellgrünen Produktes **89** (Epimerengemisch) erhalten.

Ausbeute: 211 mg (72 % d. Th.).

C₃₄H₄₂N₄O₄: 570.74 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 571 (14, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max}/nm, A_{rel}): 345 (0.92), 369 (1), 495 (0.24), 650 (0.04), 679 (0.06), 713 (0.84).

Smp: 188-192°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.99 (s, 1H, 5-H), 8.60 (s, 1H, 10-H), 8.58 (s, 1H, 20-H), 7.21 (s, 1H, 3¹-OH), 7.05 (s, 1H, 13¹-OH), 6.43 (d, 1H, J = 6.4 Hz, 13¹-H), 6.39 (d, 1H, J = 3¹-H), 5.10 (d, 1H, J = 19.4 Hz, 13²-H), 4.59 (d, 1H, J = 19.4 Hz, 13²-H), 4.45 (m, 1H, 7-H), 4.41 (m, 1H, 8-H), 4.24 (m, 1H, 18-H), 4.21 (m, 1H, 17-H), 3.56 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.59-2.53 (br m, 4H, 17^{1A/B};2^{1A/B}), 2.48-2.38 (br m, 2H, 8-CH₂), 1.86 (d, 3H, J = 7 Hz, 7-Me), 1.74 (d, 3H, J = 7.4 Hz, 18-Me), 1.17 (t, 7.4 Hz, 8¹-Me), -1.52 (br s, 1H, -NH), -2.7 (br s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 168.7, 164.1, 162.1, 156.9, 140.4, 140.2, 138.8, 135.4, 134.5, 132.9, 132.3, 130.9, 128.8, 128.3, 125.5 (2C), 121.2, 110.9, 95.4, 94.2, 94.8, 69.2, 65.1, 56.6, 49.2, 47.5, 34.1, 30.8, 26.7, 19.6, 13.1, 11.9, 11.0.

3¹-Deoxo-3¹-hydroxyethyl-13¹-deoxo-13¹-hydroxy-13², 17²-didemethoxycarbonyl-17²-hydroxymethylbakteriophäophorbid *a* (90)

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C3 folgend, wurden 200 mg (0.36 mmol) **89** in abs. Toluol gelöst und bei -78°C (Aceton/Trockeneis) 20 min unter Ar gerührt. Anschließend wurden 0.7 ml (0.7 mmol) einer 1 M DIBAL-H Lösung in Toluol zugegeben und eine weitere halbe Stunde bei -78°C gerührt. In die kalte Lösung wurden über einen Zeitraum von 10 min 100 ml Wasser dazugetropt und standardmäßig aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohgemisch

wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (10%) gereinigt. Erhalten wurden von dem hellgrünen Epimerengemisch **90** 152 mg (0.28 mmol).

Ausbeute: 152 mg (78% d. Th.).

$C_{33}H_{42}N_4O_3$: 542.73 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 543 (8, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 344 (0.91), 368 (1), 494 (0.25), 651 (0.04), 679 (0.08), 712 (0.84).

Smp: 196-199°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 9.00 (s, 1H, 5-H), 8.59 (s, 1H, 10-H), 8.58 (s, 1H, 20-H), 7.21 (s, 1H, 3¹-OH), 7.05 (s, 1H, 13¹-OH), 6.41 (d, 1H, $J = 6.4$ Hz, 13¹-H), 6.42 (d, 1H, $J = 3^1$ -H), 5.09 (d, 1H, $J = 15.8$ Hz, 13²-H), 4.55 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, 13²-H), 4.45 (m, 1H, 7-H), 4.36 (m, 1H, 8-H), 4.28 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz, 17²-H), 4.22-4.19 (m, 2H, 18, 17-H), 3.43 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 2.57-2.52 (br m, 4H, 17^{1A/B;2A/B}), 2.42 (br m, 1H, 8-CH₂), 2.34 (br m, 1H, 8-CH₂), 1.84 (d, 3H, $J = 7$ Hz, 7-Me), 1.71 (d, 3H, $J = 7.4$ Hz, 18-Me), 1.12 (t, 7.4 Hz, 8¹-Me), -1.52 (br s, 1H, -NH), -2.7 (br s, 1H, -NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 167.7, 164.9, 162.7, 156.5, 140.9, 140.4, 138.3, 135.8, 134.5, 132.3, 130.9 (2C), 128.8 (2C), 125.5 (2C), 121.2, 111.7, 95.7, 94.8, 94.4, 69.9, 65.6, 56.3, 49.0, 47.8, 34.2, 30.3, 26.4, 19.2, 13.7, 11.3, 11.2.

13²,17²-Didemethoxycarbonyl-17²-formylbakteriophäophorbid **a** (**92**)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B2 mit 150 mg (0.28 mmol) **90**, die in absolutem Methylenchlorid gelöst wurden und mit aktiviertem Molekularsieb als Trocknungsmittel versehen wurden. Dem Gemisch wurden 60 mg (0.5 mmol) N-Methylmorpholin-N-oxid und nach weiteren 20 min Rühren 2 mg (0.006 mmol) Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat zugesetzt. Daraufhin wurde 45 min bei RT gerührt, bis ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war. Danach wurde aufgearbeitet und das so erhaltene Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether gereinigt, wobei 127 mg (0.24 mmol) des gewünschten rosafarbenen Produktes **92** erhalten wurden.

Ausbeute: 127 mg (85% d. Th.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$: 536.68 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 536 (50, $[M]$), 537 (1, $[M+H]^+$).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 355 (1), 384 (0.46), 494 (0.06), 528 (0.23), 677 (0.10), 749 (0.5).

Smp: 194-197°C.

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): 9.68 (s, 1H, -CHO), 8.98 (s, 1H, 5-H), 8.46 (s, 1H, 10-H), 8.40 (s, 1H, 20-H), 5.00 (2d, 2H, $J = 20.2$ Hz, 13^2-H), 4.35 (br m, 2H, 7, 8-H), 4.15 (m, 1H, 17-H), 4.05 (m, 1H, 18-H), 3.48 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 2.62 (m, 2H, $17^{1\text{AB}}\text{-H}$), 2.35 (m, 2H, $17^{2\text{A/B}}\text{-H}$), 2.05 (m, 2H, 8- CH_2), 1.78 (d, 3H, $J = 7.2$ Hz, 7-Me), 1.70 (d, 3H, $J = 7.2$ Hz, 18-Me), 1.09 (t, 3H, $J = 7$ Hz, 8^1-Me), 0.30 (s, 1H, -NH), -1.1 (s, 1H, -NH).

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): 201.2, 199.1, 195.5, 170.5, 168.4, 163.6, 157.0, 147.2, 139.1, 137.6, 136.5, 135.7, 132.8, 130.2, 127.3, 121.0, 108.9, 99.2, 97.2, 95.8, 55.0, 51.0, 49.5, 48.7, 47.7, 40.3, 33.3, 30.2, 27.9, 22.9, 13.4, 11.5, 10.7.

17³-Demethoxycarbonyl- α , β -17²-((2'*R,S*)-*N*-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol-2'-yl)-13²-demethoxycarbonylbakteriophäophorbid a (93)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.11 mmol) **92**, 72 mg Fulleren (C_{60}) (0.10 mmol) und 45 mg (0.5 mmol) *N*-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 12 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde über Polystyrolgel mit CH_2Cl_2 als Eluent chromatographisch aufgereinigt. (5 μm Korngröße, Porengröße 500 Å, 600 x 7.8 mm, 1 ml/min). Es konnten 60 mg (40 %) des als Diastereomerengemisch vorliegenden Produktes **93a/b** isoliert werden. Dieses Gemisch wurde an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH/THF/ CH_2Cl_2 (4:1:4) als mobiler Phase in die einzelnen Komponenten aufgetrennt; erhalten wurden von der Hauptkomponente 42 mg (0.032 mmol) des Produktes **93a**.

Ausbeute (Hauptkomponente, **93a**): 42 mg (30 % d. Th.).

$\text{C}_{95}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_2$: 1283.82.

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 1284 (< 1%, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 720 (1, $[\text{C}_{60}]^-$)

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel} , Benzol): 388 (1), 536 (0.42), 690 (0.13), 766 (1).

Smp: >330°C.

Diastereomer 93a

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.92 (s, 1H, 5-H), 8.40 (s, 1H, 10-H), 8.35 (s, 1H, 20-H), 4.98 (br s, 1H, 13²-CH₂), 4.93 (br s, 2H, 13²-CH₂, 2'-H), 4.59 (d, 1H, J = 10 Hz, 5'-H), 4.34 (d, 1H, J = 10 Hz, 5'-H), 4.21 (m, 2H, 7, 8¹-H), 3.99 (m, 1H, 17-H), 3.72 (m, 1H, 18-H), 3.43 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 2.83 (s, 3H, 1'-NMe), 2.54 (br m, 2H, 8¹-CH₂), 2.29-2.18 (m, 2H, 17¹-CH₂), 2.00 (m, 2H, 17²-CH₂), 1.77 (d, 3H, J = 7.4 Hz, 7-Me), 1.69 (d, 3H, J = 7.4 Hz, 18-Me), 1.08 (t, 3H, J = 6.5 Hz, 8¹-Me), 0.26 (s, 1H, -NH), -1.25 (s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): 199.8 (2C), 168.5, 163.6, 157.3, 147.2, 147.0, 145.9, 145.8, 145.7, 145.2, 145.1, 144.9, 144.8, 142.4, 142.3, 142.2, 141.9, 141.8 (2C), 141.7, 141.5, 141.4, 141.3, 139.1, 137.6, 136.0, 134.5, 133.1, 133.0, 131.0, 128.8, 128.7, 128.3, 125.5, 121.2, 109.0, 99.2, 97.3, 95.9, 76.1, 70.2, 69.5, 55.0, 48.8, 34.2, 33.3, 30.1, 29.7, 22.9, 22.8, 21.2, 19.2, 13.5, 11.5, 10.8.

Diastereomer 93b

Ausbeute: 18 mg (12 % d. Th.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.94 (s, 1H, 5-H), 8.41 (s, 1H, 10-H), 8.35 (s, 1H, 20-H), 5.00 (br s, 1H, 13²-CH₂), 4.91 (br s, 2H, 13²-CH₂, 2'-H), 4.55 (d, 1H, J = 10 Hz, 5'-H), 4.34 (d, 1H, J = 10 Hz, 5'-H), 4.20 (m, 2H, 7, 8-H), 3.97 (m, 1H, 17-H), 3.71 (m, 1H, 18-H), 3.43 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 2.84 (s, 3H, 1'-NMe), 2.49 (br m, 2H, 8¹-Me), 2.32-2.20 (m, 2H, 17¹-CH₂), 2.01 (m, 2H, 17²-CH₂), 1.77 (d, 3H, J = 7.4 Hz, 7-Me), 1.69 (d, 3H, J = 7.4 Hz, 18-CH₃), 1.06 (t, 3H, J = 6.5 Hz, 8¹-Me), 0.24 (s, 1H, -NH), -1.13 (s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): 199.7 (2C), 168.4, 163.5, 157.3, 147.1, 147.0, 145.9, 145.8, 145.6, 145.3, 145.2, 144.9, 144.8, 142.4, 142.3, 142.2, 141.9, 141.8 (2C), 141.7, 141.5, 141.4, 141.3, 139.1, 137.6, 136.0, 134.5, 133.1, 133.0, 131.0, 128.8, 128.7, 128.3, 125.5, 121.2, 111.2, 99.4, 97.4, 95.8, 76.2, 70.1, 69.4, 55.1, 48.7, 34.2, 33.1, 30.2, 29.6, 22.8, 22.7, 21.3, 19.3, 13.5, 11.4, 10.6.

13²-Demethoxycarbonyl-(1,4-naphthochinon-2-amino)-bakteriophäophorbid *a* (94)

Dazu wurden 50 mg (0.09 mmol) von **92** in 50 ml absolutem Benzol gelöst und mit 16 mg (0.09 mmol) 2-Aminonaphthochinon versetzt und mit einem Wasserabscheider im Rückfluß 2 h erhitzt. Die Trübung der Benzolphase zeigte die Entstehung von Wasser an. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (5%) gereinigt und es wurden 11 mg (0.014 mmol) des pinken Produktes **94** erhalten.

Ausbeute: 11 mg (16% d. Th.).

C₄₂H₃₉N₅O₄: 677.81.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 678 (2, [M+H]⁺).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 365 (1), 386 (0.57), 536 (0.26), 688 (0.08), 759 (0.84).

Smp: 202-205°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.94 (s, 1H, 5-H), 8.41 (s, 1H, 10-H), 8.40 (s, 1H, 20-H), 8.06 (d, 1H, J = 8.2 Hz, Q5), 7.91 (2d, 2H, J = 9.3 Hz, Q8, Q7), 7.85 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Q6), 5.99 (br s, 1H, Q3), 4.86 (d, 1H, J = 23 Hz, 13²-H), 4.77 (d, 1H, J = 23 Hz, 13²-H), 4.36 (q, 1H, J = 9 Hz, 8-H), 4.27 (q, 1H, J = 9 Hz, 8-H), 4.08 (m, 1H, 8-H), 4.00 (m, 1H, 8-H), 3.45 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 2.51 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.32 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.25 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.19 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.08 (m, 2H, 8¹-H), 1.77 (d, 3H, J = 9 Hz, 7-H), 1.70 (d, 3H, J = 9 Hz, 8-H), 1.10 (t, 3H, J = 9 Hz, 8¹-Me), 0.24 (s, 1H, -NH), -1.11 (s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 199.2, 195.6, 181.9 (2C), 170.2, 169.0, 163.5, 147.3, 139.1, 137.4, 136.4, 135.8, 135.6, 134.7, 132.5, 132.1 (2C), 130.2, 129.9, 126.5, 126.0, 120.8, 109.1, 98.9, 96.9, 96.1, 55.1, 49.6, 48.7, 47.7, 33.9, 33.5, 33.3, 32.8, 30.1, 23.1, 23.0, 22.6, 14.1, 13.4, 11.4, 10.7.

13²-Demethoxycarbonylbakteriophäophorbid *a* (95)

Unter Argonatmosphäre wurden 150 mg (0.18 mmol) **81**; die sauer katalysierte Umesterung mit MeOH wurde in diesem Fall nicht durchgeführt, in 30 ml konz. HCl gelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl₃ versetzt und 5 x mit einer 10%igen NaHCO₃-Lösung langsam neutralisiert, 2 x mit Wasser und 2 x mit einer NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen und anschließendem Abdestillieren der organischen

Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (25%) gereinigt. Erhalten wurde das Produkt **95** mit 130 mg (0.22 mmol).

Ausbeute: 130 mg (86% d. Th.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$: 552.68 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 553 (14, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 356 (1), 384 (0.48), 529 (0.24), 677 (0.10), 749 (0.52).

Smp: > 330°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.97 (s, 1H, 5-H), 8.45 (s, 1H, 10-H), 8.40 (s, 1H, 20-H), 5.10, 4.90 (2d, $J = 19.8$ Hz, 2H, 132-H), 4.31 (m, 2H, 7, 8-H), 4.00 (m, 1H, 17-H), 3.85 (m, 1H, 18-H), 3.47 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 2.51 (m, 1H, $8^{1\text{A}}$ -H), 2.34 (m, 4H, $17^{1\text{A/B}}$, $17^{2\text{A/B}}$), 2.18 (m, 1H, $8^{1\text{B}}$ -H), 1.78 (d, $J = 7.24$ Hz, 18-Me), 1.67 (d, $J = 7.24$ Hz, 7-Me), 1.12 (t, $J = 7$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 0.28 (s, 1H, -NH), -1.09 (s, 1H, -NH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): 199.1, 195.7, 170.4, 168.9, 163.7, 157.4, 153.5, 147.1, 139.2, 137.4, 136.4, 135.6, 132.7, 130.3, 124.0, 109.3, 99.2, 97.2, 95.8, 55.1, 51.2, 49.4, 48.7, 33.3, 31.8, 25.9, 24.8, 24.2, 23.1, 22.9, 13.4, 11.5, 10.8.

9,10-Anthrachinon-2-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)ester (**100**)

Eine Lösung von 500 mg (1.98 mmol) 9,10-Anthrachinon-2-carbonsäure in 30 ml DMF wurde mit 340 mg (2.1 mmol) $\text{N,N}'$ -Carbonyldiimidazol versetzt; es trat eine spontane Gelbfärbung der Lösung ein und es wurde 1 h bei RT gerührt. Diese Reaktionsmischung wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 100 ml (1.7 mol) 1, 2-Ethandiol gegeben und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Ether versetzt und mit viermal je 200 ml Wasser extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine leicht gelbe Festsubstanz, die aus Ether umkristallisiert wurde und 530 mg (1.78 mmol) des Produktes **100** als blaßgelbe Nadeln ergab.

Ausbeute: 530 mg (90% d. Th.).

EI-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 296 (26, M^+), 253 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 235 (90, $\text{M}^+ - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 253 (1), 271 (0.67), 324 (0.24).

Smp: 145-148°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.85 (dd, 1H, $J = 1.7$ Hz, $J = 0.3$ Hz, Q1), 8.38 (dd, 1H, $J = 8$ Hz, $J = 1.73$ Hz, Q3), 8.29 (dd, 1H, $J = 8$ Hz, $J = 1.73$ Hz, Q4), 8.25 (m, 2H, Q5,8), 7.78 (m, 2H, Q6,7), 4.53 (q, 2H, $J = 9.3$ Hz, E1), 4.01 (q, 2H, $J = 9.3$ Hz, E2), 2.24 (br s, 1H, -OH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): 182.4, 182.2, 165.2, 136.1, 134.9, 134.6, 134.5, 134.4, 133.4, 133.3 (2C), 128.6, 127.5, 127.4, 127.3, 67.4, 61.1.

13²-Demethoxycarbonyl-(9,10-anthrachinon-2-carbonsäureethylester)-bakterio-phäophorbid *a* (102)

Eine Lösung von 50 mg (0.09 mmol) **95** und 30 mg (0.1 mmol) **100** in 30 ml abs. DMF wurden mit einem Eis/Wassergemisch auf 0°C gekühlt und anschließend mit 25 mg (0.12 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und 1 mg (0.01 mmol; 10 mol%) Dimethylaminopyridin versetzt, auf RT erwärmt und 2 h gerührt, bis das Edukt **95** vollends abreagiert hatte (DC-Kontrolle). Nach Beendigung der Reaktion wurde wässrig aufgearbeitet (mit CHCl_3 extrahiert). Nach Trocknen und anschließendem Abdestillieren der organischen Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether (20%)/ CHCl_3 /MeOH (5%) gereinigt. Es wurde das Produkt **102** mit 56.1 mg (0.07 mmol) erhalten. Die Nachreinigung wurde mittels HPLC an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit MeOH als mobiler Phase durchgeführt.

Ausbeute: 56 mg (78% d. Th.).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$: 830.95 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 831 (1, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 361 (1), 388 (0.56), 535 (0.24), 760 (0.59).

Smp: 204-206°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.90 (s, 1H, 5-H), 8.32 (s, 1H, 10-H), 8.28 (s, 1H, 20-H), 8.27 (t, 1H, $J = 7$ Hz, Q1), 7.89 (dd, 1H, $J = 6.3$; 1.7 Hz, Q3), 7.71 (dd, 1H, $J = 6.4$; 1.7 Hz, Q4), 7.67 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Q8), 7.34 (td, 1H, $J = 7.6$; 1.2, Q5), 7.17 (dd, 1H, $J = 7.6$; 1.6 Hz, Q7), 7.07 (td, 1H, $J = 7.4$; 1.3 Hz, Q6), 4.92 (d, 1H, $J = 19$ Hz, $^{13}\text{C}^{\text{B}}$ -H), 4.56 (dq, 1H, $J = 7.4$; 4.3 Hz, 7-H), 4.53 (d, 1H, $J = 19$ Hz, $^{13}\text{C}^{\text{A}}$ -H), 4.46 (dq, 1H, $J = 7.4$; 4.1 Hz, 8-H), 4.48 (q, 1H, $J = 7$ Hz, E^{A} -H), 4.36 (q, 1H, $J = 7$ Hz, E^{B} -H), 4.28 (q, 1H, $J = 7.1$ Hz, E^{B} -H), 4.23 (q, 1H, $J = 7.1$ Hz, E^{B} -H), 3.40 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 2.69 (br m, 2H, $^{17}\text{A/B}$), 2.48 (br m, 1H, ^{17}A), 2.36 (br m, 1H, 8- CH_2), 2.27 (br m, 1H, ^{17}B -H), 2.07 (br m, 1H, 8- CH_2), 1.82 (d,

3H, $J = 7.3$ Hz, 7-Me), 1.80 (d, 3H, $J = 7.2$ Hz, 18-Me), 1.15 (t, 3H, $J = 7$ Hz, 8¹-Me), -0.18 (s, 1H, -NH), -1.45 (s, 1H, -NH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 198.9, 195.2, 181.0, 180.6, 172.8, 170.1, 168.3, 164.3, 163.4, 157.3, 146.7, 138.9, 137.3, 136.3, 135.6, 135.0, 133.8, 133.4, 133.3 (2C), 132.5, 132.3, 132.0, 131.9, 129.9, 127.6, 126.7, 126.4, 126.1, 120.8, 108.9, 98.9, 97.0, 95.8, 63.3, 61.9, 55.0, 51.3, 49.6, 47.9, 47.5, 33.3, 31.3, 30.0, 29.85, 29.6, 22.9, 13.3, 11.3, 10.9.

3-Devinyl-3-formyl-7,8-dihydroxy-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid **a** (103)

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [196] durchgeführt.

Zu einer Lösung von 100 mg (0.18 mmol) **29** in CH₂Cl₂ wurden 0.5 ml Pyridin und 35 mg (0.14 mmol) OsO₄ gegeben und 2 d bei RT gerührt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde für 5 min H₂S-Gas durchgeleitet und anschließend filtriert. Das schwarze Filtrat wurde mehrere Male mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Phasen abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH 5% gereinigt. Erhalten wurden 87 mg (0.15 mmol) des Produktes **103** (1:1 Diastereomerengemisch der *cis*-Diole. Die Trennung in die einzelnen Diastereomeren erfolgte mittels HPLC an einer Normalphasensäule mit Cyclohexan/Propanol (2%).

Ausbeute: 87 mg (82% d. Th. bezogen auf das Diastereomerengemisch)

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen.

3-Devinyl-3-formyl-8-vinyl-13²-demethoxycarbonylmethylphäophorbid **a** (105)

Hierzu wurden 80 mg (0.136 mmol) **103** in 50 ml Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt und mit 20 mg (0.2 mmol) 2,6-Lutidin versetzt. Über einen Zeitraum von 20 min wurden 11 mg (0.26 mmol) Di-*t*-butylsilandiolbis-(trifluormethansulfonat) hinzuge tropft. Die pinkfarbene Lösung färbte sich nach Zugabe langsam blau und es wurde weitere 2h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und das Rohgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH 5% gereinigt. Erhalten wurden 44 mg (0.08 mmol) des Produktes **105**.

Ausbeute: 44 mg (60% d.Th.)

$C_{34}H_{34}N_4O_3$: 546.68 $g\,mol^{-1}$

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 547 (6, $[M+H]^+$)

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 412 (1), 508 (0.09), 542 (0.08), 606 (0.08), 667 (0.38).

Smp: 210-216°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 9.70 (s, 1H, 3-CHO), 9.63 (s, 1H, 10-H), 9.53 (s, 1H, 5-H), 9.44 (s, 1H, 20-H), 8.00 (dd, $J = 16.5$ Hz, $J = 9.6$ Hz, 1H, 8^1 -H), 6.30 (dd, $J = 17.2$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 8^{2A} -H), 6.16 (dd, $J = 17$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 8^{2B} -H), 5.14 (2d, $J = 20.8$ Hz, 2H, 13^2 -CH₂), 4.47 (m, $J_{17, 18} = 2.0$ Hz, $J_{18, 18Me} = 7.2$ Hz, 1H, 18-H), 4.46 (m, 1H, 17-H), 3.86 (s, 3H), 3.39 (s, 3H, 12-Me), 3.31 (s, 3H, 2-Me), 2.87 (s, 3H, 7-Me), 2.41 (m, 2H, 17^{1A} -H, 17^{2A} -H), 2.15 (m, 2H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.85 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 18-Me), -0.3 (br s, 1H, NH), -1.5 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 196.6, 188.6, 173.3, 166.9, 160.5, 151.4, 141.6, 141.3, 139.1, 138.6, 136.2, 135.1, 134.2, 132.2, 126.7, 125.9, 109.3, 98.8, 96.9, 87.6, 85.5, 52.2, 51.1, 48.8, 47.9, 30.8, 30.3, 29.9, 26.9, 23.5, 13.7, 11.8, 11.0, 8.35.

3-Devinyl-3-Isopropylidenyl-7,8-dihydroxy-13²-demethoxycarbonylmethyl-bakteriophäophorbid *a* (107)

Hierzu wurden 80 mg (0.136 mmol) **103** in 50 ml 2,2'-Dimethoxymethan gelöst und mit 20 mg des sauren Harzes Dowex-50W versetzt. Nach 24 h Reaktion bei RT wurde das Harz abfiltriert und die Reaktionslösung mit Ether verdünnt und aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether vorgereinigt und ergab 55 mg (0.09 mmol) des blauen Produktes **107** und 16 mg (0.03 mmol) des dunkelgrünen Produktes **108**.

Ausbeute **107**: 55 mg (70% d. Th.).

$C_{36}H_{42}N_4O_7$: 642.76 $g\,mol^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 644 (80, $[M+2H]^+$).

UV/VIS (λ_{max}/nm , A_{rel}): 353 (1), 489 (0.08), 518 (0.28), 643 (0.12), 703 (0.26).

Smp: 230-236°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 8.87 (s, 1H, 10-H), 8.68 (s, 1H, 5-H), 8.13 (s, 1H, 20-H), 4.92-4.88 (m, 2H, 13^2 -H), 4.12 (m, 1H, 18-H), 3.89 (m, 1H, 17-H), 3.63 (s, 3H), 3.45 (s, 1H, 3^1 -H),

3.32 (s, 3H) 2.50 (br m, 4H, $17^{1/2}$ -H), 2.21 (s, 3H), 1.73 (d, 3H, 18-Me), 1.25 (t, 3H, 8^1 -Me), -0.9 (s, 1H, -NH), -1.25 (s, 1H, -NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 196.6, 195.3, 173.3, 171.3, 166.9, 160.5, 155.7, 141.6, 141.3, 139.1, 138.6, 136.2, 135.1, 134.2, 132.2, 126.7, 125.9, 119.9, 109.3, 98.8, 96.9, 87.6, 85.5, 54.2, 52.2, 51.1, 50.1, 49.9, 47.1, 30.8, 30.8, 29.5, 22.2, 11.5, 11.3, 7.5.

3-Devinyl-3-isopropylidenyl-7-oxo-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid **a** (108)

Ausbeute **108**: 16 mg (20% d. Th.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$: 624.74 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 627 (100, $[\text{M}+2\text{H}]^+$).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 408 (1), 508 (0.09), 540 (0.08), 605 (0.08), 663 (0.36).

Smp: 186-191°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 9.98 (s, 1H, 5-H), 9.28 (s, 1H, 10-H), 8.59 (s, 1H, 20-H) 5.65, (2d, $J = 18$ Hz, 2H, 13^2 -CH₂), 4.49 (m, 1H, 18-H), 4.39 (m, 1H, 17-H), 3.67 (m, 2H, 8^2 -CH₂), 3.52 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.29 (s, 1H, 3^1 -H), 2.54 (br m, 1H, 17^{1A} -H), 2.28 (br m, 1H, 17^{2A} -H), 2.02 (br m, 2H, 17^{1B} -H, 17^{2B} -H), 1.81 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, 18-Me), 1.70 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1 -Me), 1.11 (s, 6H, Isoprop.-Me), 0.11 (s, 1H, NH), -1.90 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 196.2, 173.5, 171.2, 160.8, 153.8, 150.3, 149.5 (2C), 142.2, 138.45, 135.1, 134.5, 133.3, 130.7, 130.5, 129.6, 126.8, 125.1, 106.1, 1065.0, 101.8, 98.8, 53.9, 51.6, 50.4, 48.4, 47.5, 30.8, 29.8, 25.0, 24.9, 23.2, 17.6, 12.2, 11.7, 11.3.

3-Devinyl-3-formyl-7,8-*O*-phenylborsäurediester-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid **a** (109)

Dazu wurde eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **103** und 8 mg (0.07 mmol) Phenylborsäure in 40 ml abs. Benzol hergestellt und unter Benutzung eines Wasserabscheiders 2 h im Rückfluß erhitzt. Eine merkliche Trübung der Benzol-Phase zeigte das während der Reaktion freiwerdende Wasser an. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Benzol abdestilliert und der rosafarbene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an

Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 5% gereinigt. Erhalten wurden 23 mg (0.035 mmol) des Produktes **109**.

Ausbeute: 23 mg (70% d. Th.).

$\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{BN}_4\text{O}_6$: $670.58 \text{ g mol}^{-1}$.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 671 (8, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 354 (1), 382 (0.48), 530 (0.24), 675 (0.10), 751 (0.52).

Smp: 220-225°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 10.24 (s, 1H, CHO), 9.88 (s, 1H, 5-H), 9.18 (s, 1H, 10-H), 8.49 (s, 1H, 20-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 3H, Ar-H), 5.12 (2d, $J = 18 \text{ Hz}$, 2H, 13^2-CH_2), 4.79 (m, 1H, 18-H), 4.59 (m, 1H, 17-H), 3.67 (m, 2H, 8^2-CH_2), 3.52 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.44 (br m, 1H, $17^{1\text{A}}\text{-H}$), 2.31 (br m, 1H, $17^{2\text{A}}\text{-H}$), 2.09 (br m, 2H, $17^{1\text{B}}\text{-H}$, $17^{2\text{B}}\text{-H}$), 1.79 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, 18-Me), 1.68 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H, 8^1-Me), 0.15 (s, 1H, NH), -2.22 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): 197.2, 174.5, 170.2, 161.8, 159.5, 156.2, 155.4, 154.8, 151.3, 149.3, 142.4 (2C), 139.4, 134.2, 134.1, 133.7, 131.8, 130.8, 129.9, 127.3, 124.8, 106.3, 106.1, 102.8, 98.3, 53.1, 51.8, 50.9, 48.2, 47.4, 30.6, 29.4, 25.3, 24.6, 23.4, 17.8, 12.5, 11.4, 10.5.

4-Formylphenylborsäure-2,2'-dimethylpropanyldiester (**111**)

Zur Einführung der Borsäureschutzgruppe wurden 500 mg (3.33 mmol) 4-Formylphenylborsäure und 417 mg (4mmol) 2,2'-Dimethylpropandiol in abs. Benzol gelöst und 1.5 h mit einem Wasserabscheider im Rückfluß gekocht. Die Trübung der Benzol-Phase im Wasserabscheider zeigt das bei der Reaktion entstandene Wasser an. Die Reaktionsmischung wurde noch im heißen Zustand filtriert, und anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende gelbliche Öl wurde mit Pentan versetzt und über Nacht im Tiefkühlschrank bei -33°C gelagert. Das Produkt **111** bildet farblose Nadeln mit einer Ausbeute von 690 mg (3.16 mmol).

Ausbeute: 690 mg (92% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BO}_3$: $218.06 \text{ g mol}^{-1}$.

MS (EI): 218 ($[\text{M}]^+$), 116.

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 245 (1), 310 (0.41), 425 (0.06).

Smp: 84-86°C.

^1H -NMR (250 MHz): 10.0 (s, 1H, -CHO), 7.91, 7.80 (2d, AA'BB'-Spinsystem $J = 8.15$ Hz, 4H, Ar-H), 3.76 (s, 4H, -CH₂), 1.00 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl₃): 192.8, 137.7, 134.3 (2C), 128.6 (2C), 125.2, 72.4, 72.2, 31.8, 21.8 (2C).

4-(-N-Methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol)-phenylborsäure-(2,2'-dimethylpropanyl)diester (112)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D1 wurden 60 mg (0.27 mmol) **111**, 100 mg Fulleren (C₆₀) (0.14 mmol) und 55 mg (0.6 mmol) N-Methylglycin unter Ar in 40 ml abs. Toluol gelöst und 6 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit Toluol/CHCl₃ (1:1) gereinigt und es wurden 78 mg (0.086 mmol) an **112** isoliert.

Ausbeute: 78 mg (32% d. Th.).

C₇₄H₂₀BNO₂: 965.2 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 966 (23, [M+H]⁺), 720 (100, [C₆₀]⁻), 246 (2, [M-C₆₀]⁻).

UV/VIS (λ_{max} /nm, A_{rel}): 245 (1), 310 (0.41), 425 (0.06).

Smp: > 330°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.82 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz, 2,6-ArH), 7.78 (br s, 2H, 3, 5-ArH), 4.96 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, Pyrrolidon-5'-H), 4.92 (s, 1H, Pyrrolidon-2'-H), 4.24 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, Pyrrolidon-5'-H), 3.74 (s, 4H, Propanyl-CH₂), 1.00 (s, 6H, Propanyl-Me).

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl₃): 155.8, 153.1, 152.3, 151.9, 150.1, 147.2, 146.5, 146.1, 145.8, 145.7, 145.5, 145.4, 145.3, 145.1, 144.5, 144.4, 144.3, 142.6, 142.5, 141.9, 141.8, 141.6, 141.4, 140.1, 139.8, 139.4, 137.7, 136.2, 135.8, 134.3 (2C), 128.6 (2C), 72.3 (2C), 82.5, 69.9, 68.8, 39.8, 31.8, 21.8 (2C)

4-(-N-Methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol)-phenylborsäure (113)

Dazu wurden 40 mg (0.044 mmol) **112** in THF gelöst und mit 5ml konz. HCl-Lösung versetzt und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 100 ml CHCl₃

versetzt und die organische Phase mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbleibende braune Rückstand säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit Toluol/ CHCl_3 (30/70% v/v) gereinigt und es wurden 40 mg (0.044 mmol) an **113** isoliert.

Ausbeute: 40 mg (100% d. Th.).

$\text{C}_{69}\text{H}_{12}\text{BNO}_2$: $897.12 \text{ g mol}^{-1}$.

FAB-MS: 898 (35, $[\text{M}+\text{H}]^+$) 720 (100, $[\text{C}_{60}]^-$)

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel}): 245 (1), 310 (0.41), 425 (0.06).

Smp: $> 330^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.83 (d, 2H, $J = 5.1 \text{ Hz}$, 2,6-ArH), 7.77 (br s, 2H, 3, 5-ArH), 4.99 (d, 1H, $J = 9.1 \text{ Hz}$, Pyrrolidon-5'-H), 4.89 (s, 1H, Pyrrolidon-2'-H), 4.21 (d, 1H, $J = 9.1 \text{ Hz}$, Pyrrolidon-5'-H).

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): 155.8, 153.1, 152.5, 151.3, 150.8, 147.4, 146.2, 146.8, 145.9, 145.6, 145.4, 145.1, 145.0, 144.9, 144.5, 144.4, 144.2, 142.8, 142.2, 142.0, 141.7, 141.6, 141.5, 141.4, 140.6, 139.7, 139.4, 136.2, 135.3, 123.5, 82.5, 69.5, 68.2, 39.7.

3-Devinyl-3-formyl-7,8-O-(4-(-N-methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol)-phenylborsäurediester)-13²-demethoxycarbonylmethylbakteriophäophorbid a (114)

Dazu wurde eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **103** und 63 mg (0.07 mmol) **113** in 40 ml abs. Toluol hergestellt und unter Benutzung eines Wasserabscheiders 2 h im Rückfluß gekocht. Eine merkliche Trübung der Toluol-Phase zeigte das während der Reaktion freiwerdende Wasser an. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Toluol abdestilliert und der rosafarbene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 5% gereinigt. Erhalten wurden 52 mg (0.036 mmol) des Produktes **114**. Die Nachreinigung wurde mittels HPLC an einer Nucleosil C-18 Umkehrphasensäule (7 μm Korngröße, Porengröße 100 Å, Säulengröße 250 x 20 mm, 4ml/min) mit $\text{MeOH}/\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1:4) als mobiler Phase durchgeführt.

Ausbeute: 52 mg (72% d. Th.).

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 1460 (1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 720 (12, $[\text{C}_{60}]^-$).

UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel} Benzol): 376 (1), 519 (0.24), 540 (0.26), 712 (0.41), 747 (0.78).

Smp: $> 330^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 11.42 (s, 1H, 3^1-CHO), 9.73 (s, 1H, 10-H), 8.92 (s, 1H, 5-H), 8.65 (s, 1H, 20-H), 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (br s, 2H, Ar-H), 5.11 (d, 2H, $J = 19.1$ Hz, 13^2-CH_2), 4.94 (d, 2H, $J = 19.1$ Hz, 13^2-CH_2), 4.89 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $5'\text{-CH}$), 4.83 (s, 1H, $2'\text{-CH}$), 4.37 (m, 1H, $5'\text{-CH}_2$), 4.21 (m, 1H, 18-CH), 4.16 (m, 2H, 17-CH, $5'\text{-CH}_2$), 3.66 (s, 6H), 3.65 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.56 (q, 2H, $J = 7.12$ Hz, 8^2-CH_2), 2.91 (br m, 1H, 17^{1A}-H), 2.87 (br m, 1H, 17^{1B}-H), 2.60 (s, 3H, $1'\text{-NMe}$), 2.59 (br m, 2H, $17^{2A/B}\text{-CH}_2$), 1.77 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, 18-Me), 1.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 8^1-Me), -0.52 (s, 1H, -NH), -1.72 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): 196.7, 173.4, 171.5, 167.4, 162.5, 157.4, 146.9, 146.5, 145.4, 145.2, 145.1, 145.0, 144.9, 144.8, 144.5, 142.2, 142.1, 141.9 (2C), 141.8 (2C), 141.6, 141.5, 141.4, 141.3, 139.1, 137.6, 136.5, 135.5, 133.2, 133.0, 131.5, 128.8, 128.7, 127.8, 125.8, 121.8, 112.5, 99.2, 97.1, 95.5, 76.1, 70.9, 69.1, 55.8, 48.8, 34.5, 33.2, 31.9, 30.6, 29.8, 25.7, 22.3, 19.9, 13.7, 11.4, 9.6.

13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid a (115)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C1 wurden 100 mg (0.2 mmol) **29** unter Ar in 25 ml THF gelöst und 10 mg (0.25 mmol) NaBH_4 in 100 ml Ethanol wurden hinzugefügt. Nach 2 h Rühren bei RT war die Reaktion beendet. Nach Aufarbeitung wurde säulenchromatographisch (Säule: 60 x 3 cm) an Kieselgel mit Ether/MeOH (5%) vorgereinigt und 108 mg (0.2 mmol) des hellgrünen Produktes **115a/b** (Epimerengemisch) wurden erhalten. Die HPLC-chromatographische Trennung der Epimere mit Methanol/Wasser (95:5, v/v) ergab 34 mg (0.06 mmol) **115a** und 59 mg (0.11 mmol, 51%) **115b** als hellgrüne Feststoffe.

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$: 554.70 g mol^{-1} .

FAB-MS (m/e , Proz. rel. Int.): 555 (17, $[\text{M}+\text{H}]^+$)

UV/Vis (λ_{max} /nm, A_{rel}): 392 (1.0), 492 (0.1), 591 (0.05), 646 (0.3).

(13¹R)-13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid a (**115a**):

Ausbeute: 34 mg (31% d. Th.).

Smp: 233-236 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.78 (s, 1H, 10-H), 9.61 (s, 1H, 5-H), 8.88 (s, 1H, 20-H), 6.43 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, 13^1-H), 5.92 (s, 2H, 3^1-CH_2), 5.31 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.4$ Hz, $J_{13-2A, 13-1} = 6.4$ Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.62 (m, $J_{17, 18} = 2.0$ Hz, $J_{18, 18\text{Me}} = 7.2$ Hz, 1H, 18-H), 4.49 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.4$ Hz, $J_{13-2B, 13-1}$ = nicht aufgelöst, 1H, 13^{2B}-H), 4.42 (m, 1H, 17-H), 3.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8^2-CH_2), 3.55 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 2.71 (m, 1H, 17^{1A}-H), 2.53 (m, 1H, 17^{2A}-H), 2.26 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.16 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.84 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, 18-Me), 1.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1-Me), -1.51 (s, br, 1H, NH), -3.33 (s, br, 1H, NH).

^{13}C -NMR (89 MHz, CDCl_3): 173.8, 166.6, 161.7, 150.7, 150.5, 143.4, 142.1, 141.9, 140.4, 137.5, 136.3, 134.7, 132.1, 130.7, 127.8, 121.4, 109.3, 99.4, 97.5, 93.3, 69.4, 56.6, 52.9, 51.6, 49.3, 48.1, 30.8, 29.3, 23.9, 19.7, 17.7, 11.6, 11.5, 11.2.

(13^1S)- 13^1 -Deoxo- 13^1 -hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl- 13^2 -demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid a (**115b**):

Ausbeute: 59 mg (55% d. Th.).

Smp: 252-255 °C.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO): 9.98 (s, 1H, 10-H), 9.77 (s, 1H, 5-H), 9.09 (s, 1H, 20-H), 6.14 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, 13^1-H), 5.88 (s, 2H, 3^1-CH_2), 5.21 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.4$ Hz, $J_{13-2A, 13-1} = 6.4$ Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.72 (m, $J_{17, 18}$ = nicht aufgelöst, $J_{18, 18\text{Me}} = 7.2$ Hz, 1H, 18-H), 4.58 (dd, $J_{13-2A, 13-2B} = 16.4$ Hz, $J_{13-2B, 13-1}$ = nicht aufgelöst, 1H, 13^{2B}-H), 4.51 (m, 1H, 17-H), 3.83 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, 8^2-CH_2), 3.57 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.37 (s, 1H, durch Lösungsmittelpeak (H_2O) überdeckt, 3H), 2.70 (m, 2H, 17^{1A}-H , 17^{2A}-H), 2.43 (m, 1H, 17^{1B}-H), 2.11 (m, 1H, 17^{2B}-H), 1.79 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, 18-Me), 1.71 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 8^1-Me), -1.69 (s, 1H, NH), -3.55 (s, br, 1H, NH).

^{13}C -NMR (89 MHz, DMSO): 173.3, 167.0, 162.3, 149.6, 149.3, 144.1, 142.9, 141.6, 139.8, 137.0, 136.8, 135.9, 131.8, 130.3, 127.5, 110.0, 98.9, 97.9, 93.3, 67.8, 54.6, 52.4, 51.4, 48.4, 47.9, 30.6, 28.9, 23.7, 19.0, 17.8, 11.3, 11.2, 10.9.

13^1 -Deoxo- 13^1 -hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl- 13^2 -demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid α -Zinkkomplex (116)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden 141 mg (0.25 mmol) **115** in 30 ml Methanol gelöst, mit 100 mg (0.54 mmol) festem Zinkacetat versetzt, 2 h bei RT unter Ar

gerührt und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch vorgereinigt (Ether, Kieselgel, Säule: 3 x 60 cm) und durch HPLC mit Methanol/Wasser 95:5 (v/v) in die 13¹-Epimere aufgetrennt. Es wurden 62 mg (0.1 mmol, 40%) **116a** und 93 mg (0.15 mmol, 59%) **116b** als blaugüne Feststoffe erhalten.

C₃₃H₃₆N₄O₄Zn: 618.06 g mol⁻¹.

FAB-MS (m/e, Proz. rel. Int.): 619 (3, [M+H]⁺).

UV/Vis (λ_{max}/nm, A_{rel}): 387 (0.24), 406 (1.0), 509 (0.03), 576 (0.04), 620 (0.19).

(13¹R)-13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid a-Zinkkomplex (**116a**):

Smp: > 330 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): 9.63 (s, 1H, 10-H), 9.49 (s, 1H, 5-H), 8.64 (s, 1H, 20-H), 5.74 (d, J = 5.8 Hz, 1H, 13¹-H), 5.69 (d, J_{3-1, 3-1} (OH) = 4.2 Hz, 2H, 3¹-CH₂), 5.08 (dd, J_{13-2A, 13-2B} = 16.0 Hz, J_{13-2A, 13-1} = 6.2 Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.56 (m, J_{17, 18} = 2.0 Hz, J_{18, 18Me} = 7.2 Hz, 1H, 18-H), 4.31 (dd, J_{13-2A, 13-2B} = 16.4 Hz, J_{13-2B, 13-1} = nicht aufgelöst, 1H, 13^{2B}-H), 4.28 (m, 1H, 17-H), 3.80 (q, J = 7.6 Hz, 2H, 8²-CH₂), 3.51 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.33 (s, 2H, durch Lösungsmittelpeak (H₂O) überdeckt, 6H), 2.59 (m, 2H, 17^{1A}-H, 17^{2A}-H), 2.14 (m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.74 (d, J = 7.2 Hz, 3H, 18-Me), 1.66 (t, J = 7.6 Hz, 3H, 8¹-Me).

(13¹S)-13¹-Deoxo-13¹-hydroxy-3-devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonylmethyl-phäophorbid a-Zinkkomplex (**116b**):

Smp: > 330 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): 9.67 (s, 1H, 10-H), 9.52 (s, 1H, 5-H), 8.66 (s, 1H, 20-H), 5.87 (d, J = 6.0 Hz, 1H, 13¹-H), 5.69 (s, 2H, 3¹-CH₂), 5.03 (dd, J_{13-2A, 13-2B} = 15.5 Hz, J_{13-2A, 13-1} = 5.5 Hz, 1H, 13^{2A}-H), 4.58 (m, J_{17, 18} = nicht aufgelöst, J_{18, 18Me} = 7.2 Hz, 1H, 18-H), 4.37 (dd, J_{13-2A, 13-2B} = 16.4 Hz, J_{13-2B, 13-1} = nicht aufgelöst, 1H, 13^{2B}-H), 4.30 (m, 1H, 17-H), 3.80 (q, br, J = nicht aufgelöst, 2H, 8²-CH₂), 3.56 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.33 (s, 2H, durch Lösungsmittelpeak (H₂O) überdeckt, 6H), 2.60 (m, 2H, 17^{1A}-H, 17^{2A}-H), 2.17 (m, 2H, 17^{1B}-H, 17^{2B}-H), 1.72 (d, br, J = nicht aufgelöst, 3H, 18-Me), 1.71 (t, J = 6.8 Hz, 3H, 8¹-Me).

3-Vinyl-13²-demethoxycarbonyl-17,18-didehydromethylphäophorbid α -Zinkkomplex (120)

Es wurde eine Lösung von 60 mg (0.10 mmol) **59** in 40 ml abs. Aceton/ CHCl_3 (10%) auf 0-10°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 23 mg (0.10 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in abs. Aceton versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt; das Verschwinden der Q_y -Bande bei 655 nm des Zinkchlorins **59** und die Erscheinung eines typischen Porphyrin-Absorptionsspektrum zeigte das Ende der Reaktion an (ca. 10 min). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml CH_2Cl_2 verdünnt und mit 50 ml Wasser versetzt und standardmäßig aufgearbeitet. Das Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (5%) gereinigt und ergab 28 mg (0.05 mmol) des Produktes **120**.

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen [182].

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demthoxycarbonyl-17,18-didehydromethylphäophorbid α -Zinkkomplex (121)

Es wurde eine Lösung von 60 mg (0.10 mmol) **5** in 40 ml abs. Aceton/ CHCl_3 (10%) auf 0-10°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 23 mg (0.10 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in abs. Aceton versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde photometrisch verfolgt; das Verschwinden der Q_y -Bande bei 655 nm des Zinkchlorins **5** und die Erscheinung eines typischen Porphyrin-Absorptionsspektrum zeigte das Ende der Reaktion an (ca. 10 min). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml CH_2Cl_2 verdünnt, mit 50 ml Wasser versetzt und standardmäßig aufgearbeitet. Das Rohgemisch wurde säulenchromatographisch (Säule: 40 x 3 cm) an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (5%) gereinigt und ergab 28 mg (0.05 mmol) des Produktes **121**:

Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen [182].

Ausbeute: 28 mg (45% d. Th.).

UV/Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, A_{rel} , MeOH): 430 (1), 568 (0.06), 616 (0.11).

***N*-Methyltetrahydro-3',4'-fullereno[60]pyrrol (122)**

Diese Verbindung wurde als Referenzverbindung nach einer Literaturvorschrift synthetisiert. Die analytischen Daten entsprachen denen, die in der Literatur angegeben wurden [100].

11 Literaturverzeichnis

- [1] Mohr H, Schopfer, P. In: *Pflanzenphysiologie*, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **1992**, 155.
- [2] Renger, G. In: *Lehrbuch über Photosynthese*, Thieme Verlag: Stuttgart, **1999**.
- [3] Jennings, R. C., Bassi, R., Zucchelli, G. *Antenna structure and energy transfer in higher plant photosystems*, In: *Topics in Current Chemistry Vol.177*,. Springer Verlag: Berlin, **1996**, 147.
- [4] Kramer, H. *Dissertation*, University of Leiden **1997**, 1.
- [5] Larkum, A. W. D., Barrett, J. *Adv. Bot. Res.* **1983**, 10, 1.
- [6] Scheer, H. In: *Light Reaction Path of Photosynthesis. Molecular Biology Biochemistry and Biophysics Vol.35*, Springer Verlag Berlin, **1982**, 7.
- [7] Zuber, H. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* **1978**, 91, 459.
- [8] Scheer, H. *Angew. Chem.* **1981**, 93, 230.
- [9] Wehrmeyer, W. In: *Photosynthetic Prokaryotes*, Elsevier: New York, **1983**, 1.
- [10] Zuber, H., Brunisholz, R. A., Sidler, W. In: *Photosynthesis*, Elsevier: Amsterdam, **1987**, 233.
- [11] Kühlbrandt, W. *Curr. Opinion Struct. Biol.* **1994**, 4, 519.
- [12] van Grondelle, R., Dekker, J. P., Gillbro, T., Sundström, V. *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 1187, 1.
- [13] Zuber, H. In: *The Light Reactions. Topics in Photosynthesis Vol.8*, Elsevier: Amsterdam, **1987**, 197.
- [14] Golecki, J. R., Oelze, J. *Arch. Microbiol.* **1987**, 148, 236.
- [15] Staehelin, L. A., Golecki, J. R., Fuller, R. C., Drews, G. *Arch. Mikrobiol.* **1978**, 119, 269.
- [16] Holzwarth, A. R., Griebenow, K., Schaffner, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 65, 61.

-
- [17] Olson, J. M. *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, 594, 33.
- [18] Olson, J. M. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 67, 61.
- [19] Griebenow, K., Holzwarth, A. R. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, 973, 235.
- [20] Griebenow, K., Holzwarth, A. R. In: *Mol. Biol. of Membrane-Bound Complexes in Phototrophic Bacteria*, Plenum Press: New York, **1990**, 375.
- [21] Prokhorenko, V. I., Steensgaard, D. B., Holzwarth, A. R. *Biophys. J.* **2000**, 79, 2105.
- [22] Bystrova, M. I., Mal'gosheva, I. N., Krasnovskii, A. A. *Mol. Biol.* **1979**, 13, 440.
- [23] Krasnovsky, A. A., Bystrova, M. I. *Biosystems* **1980**, 12, 181.
- [24] Hirota, M., Moriyama, T., Shimada, K., Miller, M., Olson, J. M., Matsuura, K. *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, 1099, 271.
- [25] Holzwarth, A. R., Müller, M. G., Griebenow, K. *J. Photochem. Photobiol. B* **1990**, 5, 457.
- [26] Savikhin, S., van Noort, P. I., Blankenship, R. E., Struve, W. S. *Biophys. J.* **1995**, 69, 1100.
- [27] Balaban, T. S., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 183.
- [28] Hildebrandt, P., Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2192.
- [29] Chiefari, J., Griebenow, K., Fages, F., Griebenow, N., Balaban, T. S., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1357.
- [30] Mizoguchi, T., Limantara, L., Matsuura, K., Shimada, K., Koyama, Y. *J. Mol. Struct.* **1996**, 379, 249.
- [31] Mizoguchi, T., Sakamoto, S., Koyama, Y., Ogura, K., Inagaki, F. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 67, 239.
- [32] Balaban, T. S., Holzwarth, A. R., Schaffner, K., Boender, G. J., de Groot, H. J. M. *Biochemistry* **1995**, 34, 15259.
- [33] van Rossum, B.-J., van Duyl, B. Y., Steensgaard, D. B., Balaban, T. S., Holzwarth, A. R., Schaffner, K., de Groot, H. J. M. In: *Photosynthesis: Mechanism and Effects / XI*.

- Int. Congr. Photosynthesis Budapest 1998*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1998**, 117.
- [34] van Rossum, B.-J., Steensgaard, D. B., Mulder, F. M., Boender, G.-J., Schaffner, K., Holzwarth, A. R., de Groot, H. J. M. *Biochemistry* **2001**, *40*, 1587.
- [35] van Rossum, B.-J., Boender, G. J., Mulder, F. M., Raap, J., Balaban, T. S., Holzwarth, A. R., Schaffner, K., Prytulla, S., Oschkinat, H., de Groot, J. J. M. *Spectrochim. Acta A* **1998**, *54*, 1167.
- [36] Fisher, J. R. E., Rosenbach-Belkin, V., Scherz, A. *Biophys. J.* **1990**, *58*, 461.
- [37] Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225.
- [38] Worcester, D. L., Michalski, T. J., Katz, J. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 3791.
- [39] Worcester, D. L., Michalski, T. J., Bowman, M. K., Katz, J. J. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *174*, 157.
- [40] Miller, M., Gillbro, T., Olson, J. M. *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 98.
- [41] Steinberg-Yfrach, G., Liddell, P. A., Hung, S.-C., Moore, A. L., Gust, D., Moore, T. A. *Nature* **1997**, *385*, 239.
- [42] Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L. *Z. Phys. Chem. Int. J.* **1999**, *213*, 149.
- [43] Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *15*, 355.
- [44] Smith, K. M., Bisset, G. M. F., Bushell, M. J. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2218.
- [45] Tamiaki, H., Amakawa, M., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. In: *Photosynthesis: from Light to Biosphere. Vol.I. Proc. Xth International Photosynthesis Congress. Montpellier*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1995**, 61.
- [46] Seth, J., Palaniappan, V., Wagner, R. W., Johnson, T. E., Lindsey, J. S., Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11194.
- [47] Mongin O, Schuwey A, Vallot M.-A., Gossauer A *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8347.
- [48] Mak D, Bampos N, Sanders J.K.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *110*, 3169.

- [49] Li, J., Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9101.
- [50] Osuka A., Nakajima S., Marumaya K. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7355.
- [51] Nakano A., Yamazaki T, Nishimura Y, Yamazaki I, Osuka A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3254.
- [52] Deisenhofer, J., Michel, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 829.
- [53] Evans, M. C. W., Nugent, J. H. A. In: *The Photosynthetic Reaction Center Vol.I*, Academic Press: New York, **1993**, 391.
- [54] Moser, C. C., Keske, J. M., Warncke, K., Farid, R. S., Dutton, P. L. E In: *The Photosynthetic Reaction Center. II.*, Academic Press: San Diego, **1993**, 1.
- [55] Holzwarth, A. R. In: *Photosynthese*, Häder, D.-P., Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1999**, 1.
- [56] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- [57] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- [58] Marcus, R. A., Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- [59] Silbey, R., Jortner, J., Rice, S. A., Vala, M. T. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 733.
- [60] Silbey, R., Jortner, J., Rice, S. A., Vala, M. T. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2965.
- [61] Brunschwig, B., Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7568.
- [62] Rehm, D., Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- [63] Gust, D., Moore, T. A. *Topics in Current Chemistry* **1991**, *159*, 103.
- [64] Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [65] Kurreck, H., Huber M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929.
- [66] Wasielewski, M. R. In: *Metal Ions in Biological Systems*. Marcel Dekker: New York, **1991**, 361.
- [67] Connolly, J. S., Bolton, J. R. In: *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier: **1988**, 303.
- [68] Tabushi, I., Koga N. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 257.

- [69] Kong J. L., Loach, P. A. In: *Frontiers of Biological Energetics: From Electrons to Tissues*, Academic Press: New York, **1978**, 34.
- [70] Bard A. J., Fox M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 141.
- [71] Kurreck, J., Niethammer, D., Kurreck, H. *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 72.
- [72] Berman A, Izraeli E.S., Levanon H., Wang B., Sessler J.L. *J Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8252.
- [73] Lindsey, S. J. In: *The Porphyrin Handbook*, Academic Press: San Diego, **2000**, 45.
- [74] Mossler, H., Wittenberg, M., Niethammer, D., Mudrassagam, R. K., Kurreck, H., Huber, M. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, 38, 67.
- [75] Cowan, J. A., Sanders J. K. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.I* **1985**, 2435.
- [76] Osuka, A., Yamada, H., Shinoda, S., Nozaki, K., Ohno, T. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 238, 37.
- [77] Jolliffe, K. A., Bell, T. D. M., Ghiggino, K. P., Langford, S. J., Paddon-Row, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 916.
- [78] Kaji N, Aono S, Okura I. *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 201.
- [79] Aono S, Kaji N, Okura I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 170.
- [80] Gust, D., Moore, T. A. In: *The Porphyrin Handbook*, Academic Press: San Diego **2000**, 153.
- [81] Harriman, A., Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 1996, 41.
- [82] Chodorowski-Kimmes, S., Beley, M., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2963.
- [83] Collin, J.-P., Harriman, A., Heitz, V., Odobel, F., Sauvage, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 63.
- [84] Uosaki, K., Kondo, T., Zhang, X.-Q., Yanagida, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8367.
- [85] Martin, N., Sanchez, L., Illescas, B., Perez, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- [86] Hirsch, A. *The chemistry of the fullerenes*, Thieme Verlag: Stuttgart, **1994**, 1.

- [87] Balch, A. L., Olmstead, M. M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123.
- [88] Xie Q, Perez-Cordero E., Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- [89] Reed, C. A., Bolskar R. D. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075.
- [90] Tuinman, A. A., Mukherjee, P., Adock, J. L., Hettich, R. L., Compton, R. N. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7584.
- [91] Olah, G. A., Bucsí I., Lambert, C., Aniszföld, R., Trivedi, N. J., Sensharma, D. K., Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9385.
- [92] Krusic, P. J., Wasserman, E., Keizer, P. N., Morton, J. R., Preston, K. F. *Science* **1991**, 254, 1183.
- [93] Fagan, P. J., Calabrese, J. C., Malone, B. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 134.
- [94] Martin, N., Sanchez, L., Illescas, B., Perez, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- [95] Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157.
- [96] Rubin, Y., Khan, S., Freedberg, D. I., Yeretzyan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 344.
- [97] Hoke, S. H., Molstad, J., Dilettato, D., Jay, M. J., Carlson, D., Kahr, B., Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5069.
- [98] Heymann, D., Chibante, L. P. F. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1993**, 112, 531.
- [99] Hirsch, A. In: *Fullerenes and Related Structures*, Thieme Verlag: Berlin, **1998**, 1.
- [100] Maggini, M., Scorrano, G., Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
- [101] Liddell, P. A., Sumida, J. P., MacPherson, A. N., Noss, L., Seely, G. R., Clark, K. N., Moore, A. L., Moore, T. A., Gust, D. *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 537.
- [102] Drovetskaya, T., Reed, C. A., Boyd, P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7971.
- [103] Greaney, M. A., Gorun, S. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7142.
- [104] Imahori, H., Hagiwara, K., Akiyama, T., Aoki, M., Taniguchi, S., Okada, T., Shirakawa, M., Sakata, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 545.
- [105] Montforts, F.-P., Kutzki O. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 612.

- [106] Niu S., Mauzerall, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5791.
- [107] Boulas, P., Kutner, W., Thomas Jones, M., Kadish, K. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1282.
- [108] Masuhara, A., Fujitsuka, M., Ito, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2199.
- [109] Liddell, P. A., Barrett, D., Makings, L. R., Pessiki, P. J., Gust, D., Moore, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5350.
- [110] Wasielewski, M. R., Wiederrecht, G. P., Svec, W. A., Niemczyk, M. P. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **1995**, *38*, 127.
- [111] Wiederrecht, G. P., Svec, W. A., Niemczyk, M. P., Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8918.
- [112] Tkachenko, N. V., Tauber, A. Y., Grandell, D., Hynninen, P. H., Lemmetyinen, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3646.
- [113] Tkachenko, N. V., Tauber, A. Y., Hynninen, P. H., Sharonov, A. Y., Lemmetyinen, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3657.
- [114] Zheng, G., Dougherty, T. J., Pandey, R. K. *Chem. Commun.* **1999**, 2469.
- [115] IUPAC-IUB *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779.
- [116] Hynninen, P. H. In: *Chlorophylls*, CRC Press: Boca Raton, **1991**, 145.
- [117] Montforts, F.-P., Glasenapp-Breiling, M. *Prog. Heterocyc. Chem.* **1998**, *10*, 1.
- [118] Montforts, F.-P., Gerlach, B., Höper F. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327.
- [119] Smith, K. M., Goff, D. A., Simpson, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946.
- [120] Johnson, D. G., Svec, W. A., Wasielewski, M. R. *Isr. J. Chem.* **1988**, *28*, 193.
- [121] Griffith, W. P., Ley, S. V., Whithcombe, G. P., White, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1625.
- [122] Head, N. J., Thomas, J., Shephard, M. J., Paddon-Row, M. N., Bell, T. D. M., Cabral, N. M., Ghiggino, K. P. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 105.
- [123] Ward, B., Chang, C.-K., Young, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3943.

- [124] Hanson, L. K., Chang, C.-K., Ward, B., Callahan, P. M., Babcock, G. T., Head, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3950.
- [125] Ward, B., Callahan, P. M., Young, R., Babcock, G. T., Chang, C.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(3), 634.
- [126] Autorenkollektiv *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, **1976**.
- [127] Weingarten H., Chupp J. P., White W. A. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3246.
- [128] Prato, M., Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.
- [129] Smith, K. M., Kehres L.A., Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1387.
- [130] Jesorka, A. *Dissertation*, Schriftenreihe des MPI für Strahlenchemie Nr. 123: Mülheim **1999**, 1.
- [131] Pandey, R. K., Dougherty, T. J., Kozyrev, A. N. *Chem. Commun.* **1998**, 481.
- [132] de Meijere A., Meyer F. E. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473.
- [133] Ali, H., van Lier, J. E. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11933.
- [134] Morris I. K., Snow K. M., Smith A. W., Smith K. M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1231.
- [135] Jeffery T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287.
- [136] Gauler R., Risch N. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1193.
- [137] Barbier, P., Locquin R., *C. R. Acad. Sci. Paris* **1913**, *156*, 1443.
- [138] Müller, M. G. *Dissertation*, Schriftenreihe des MPI für Strahlenchemie Nr. 65: Mülheim **1992**, 1.
- [139] Beechem, J. M., Gratton, E., Ameloot, M., Knutson, J. R., Brand, L. In: *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press: New York, **1991**, 241.
- [140] Holzwarth, A. R. In: *Biophysical Techniques in Photosynthesis. Advances in Photosynthesis Research*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1996**, 75.
- [141] Knutson, J. R., Beechem, J. M., Brand, L. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 501.
- [142] Holzwarth, A. R., Schatz, G. H., Brock, H., Bittersmann, E. *Biophys. J.* **1993**, *64*, 1813.

- [143] Tkachenko, N. V., Rantala, L., Tauber, A. Y., Helaja, J., Hynninen, P. H., Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9378.
- [144] Spikes, J. D., Bommer, J. C. In: *Chlorophylls*, **1991**, 1181.
- [145] Kozyrev, A. N., Zheng, G., Zhu, C., Dougherty, T. J., Smith, K. M., Pandey, R. K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6431.
- [146] Pandey, R. K., Shiau, F.-Y., Ramachandran, K., Dougherty, T. J., Smith, K. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 1992, 1377.
- [147] Struck, A., Cmiel, E., Katheder, I., Schafer, W., Scheer, H. *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1101*, 321.
- [148] Kaminski, J. Z. *Synthesis* **1987**, 917.
- [149] Neises, B., Steglich, W. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556.
- [150] Staab, H. A. *Angew. Chem.* **1962**, *12*, 407.
- [151] Mukaiyama, T. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 798.
- [152] Whitlock, H. W., Hanauer R., Oester, M. Y., Bower, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485.
- [153] Kocienski, P. J. *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, **1994**.
- [154] Fajer, J., Borg, D. C., Forman, A., Felton, R. H., Dolphin, D., Vegh, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 994.
- [155] Balaban, T. S., Eichhöfer, A., Lehn, J.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4047.
- [156] Barkigia, K. M., Melamed, D., Sweet, R. M., Smith, K. M., Fajer, J. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 463.
- [157] Inhoffen, H. H., Biere, H. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *42*, 5145.
- [158] Kuciauskas, D., Liddell, P. A., Lin, S., Johnson, T. E., Weghorn, S. J., Lindsey, J. S., Moore, A. L., Moore, T. A., Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8604.
- [159] Miyatake, T., Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 797.
- [160] Harriman, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1981**, *77*, 369.

- [161] Ren, X.-F., Schweitzer, B. A., Sheils, C. J., Kool, E. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 743.
- [162] Prokhorenko, V., Holzwarth, A. R., Schaffner, K., Tamiaki, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**.
- [163] Frigaard, N.-U., Tokita, S., Matsuura, K. *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, 1413, 108.
- [164] Frigaard, N.-U., Takaichi, S., Hirota, M., Shimada, K., Matsuura, K. *Arch. Microbiol.* **1997**, 167, 343.
- [165] Miyatake, T., Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 797.
- [166] Miyatake, T., Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *Photochem. Photobiol.* **1999**, 69, 448.
- [167] Müller, M. G. *et al.*, *Unveröffentlichte Ergebnisse* **1993**.
- [168] Cheng, P., Liddell, P. A., Ma, S. X. C., Blankenship, R. E. *Photochem. Photobiol.* **1993**, 58, 290.
- [169] Still, W. C., Kahn, M., Mitra, A. J. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- [170] Cavaleiro, J. A. S., Smith, K. M. *Talanta* **1986**, 33, 963.
- [171] Griebenow, K., Holzwarth, A. R. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, 973, 235.
- [172] O'Connor, D. V., Phillips, D. *Time-correlated single photon counting*, Academic Press: London, **1984**, 1.
- [173] Müller, M. G., Hücke, M., Reus, M., Holzwarth, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9527.
- [174] Kunz, W. *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner-Verlag: Stuttgart, **1991**.
- [175] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1980**.
- [176] Malik K. A. *J. Microbiol. Methods* **1983**, 1, 343.
- [177] Catalogue of Strains.. Braunschweig, **1993**.
- [178] Tamiaki, H., Kouraba, M., Takeda, K., Kondo, S., Tanikaga, R. *Tetrahedron* **1998**, 9, 2101.

- [179] Schröder M. *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187.
- [180] Johnson, D. G., Svec, W. A., Wasielewski, M. R. *Isr.J.Chem.* **1988**, 28, 193.
- [181] Griffith, W. P., Ley, S. V., Whitcombe, G. P., White, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1625.
- [182] Tamiaki,H., Watanabe,T., Miyatake,T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 45.
- [183] Hajos A. *Complex Hydrides and Related Reducing Agents in Organic Synthesis*, Elsevier: New York, **1979**.
- [184] Gribble, G. W., Heald, P. W. *Synthesis-Stuttgart* **1975**, 650.
- [185] Gribble, G. W., Leese, R. M., Evans, B. E. *Synthesis-Stuttgart* **1977**, 172.
- [186] Gribble,G.W., Lord,P.D., Skontnick, Dietz, S. E., Eaton, J. T., Johnson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7812.
- [187] Gribble, G. W., Ferguson, D. C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 535.
- [188] Wasielewski, M. R., Wiederrecht, G. P., Svec, W. A., Niemczyk, M. P. *SOL ENERG MAT SOL C* **1995**, 38, 127.
- [189] Szantay C., Töke, L., Kolonits, P. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1447.
- [190] Szantay C., Töke, L. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1323.
- [191] Winterfeld E. *Synthesis-Stuttgart* **1975**, 617.
- [192] Yoon, N. M., Gyoung,Y. S. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2443.
- [193] Tamiaki, H., Amakawa, M., Shimono, Y., Tanikaga, R., Holzwarth, A. R., Schaffner, K. *Photochem. Photobiol.* **1996**, 63, 92.
- [194] Aldrich. *Technical Information Bulletin*, Aldrich. **2000**.
- [195] Brown, S. B., Holroyd, J. A., Vernon, D. I., Troxler, R. F., Smith, K. M. *Biochem. J.* **1982**, 208, 487.
- [196] Kozyrev,A. N., Zheng, G., Shibata, M., Alderfer, J. L., Dougherty, T. J., Pandey, R. K. *Org.Lett.* **1999**, 1, 1193.
- [197] Wasielewski, M. R.; Niemczyk, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5043.

12 Verwendete Abkürzungen

A	Akzeptor
Å	Ångström (10^{-10} m)
abs.	absolut
Acm^{-1}	Absorption pro cm
Ar	Argon
A_{rel}	relative Absorptionsintensität
BChl	Bakteriochlorin
BPhäo	Bakteriophäophytin
b. E.	beliebige Einheiten
BZN	Benzonitril
ber.	berechnet
Chl	Chlorophyll/Chlorin
Chl*	erster angeregter Singulett-Zustand des Chl
DAS	zerfallsassoziiertes Spektrum (decay-associated spectrum)
DADS	zerfallsassoziiertes Differenzspektrum (decay-associated difference spectrum)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(<i>p</i> -dimethylaminostyryl)-4H-Pyran
DDC	Dichlordicyanobenzochinon
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMSO	Dimethylsulfoxid
D	Donor
d. Th.	der Theorie
E	Energie
EnT	Energietransfer
ET	Elektronentransfer
ESA	Excited state absorption
ϵ	Molarer Extinktionskoeffizient
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektroskopie
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektroskopie
FAB	Fast-Atom-Bombardement
FTIR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie

GEF	Gelelektrophoretische Filtration
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (high pressure liquid chromatography)
HR-MS	hochauflösende Massenspektroskopie
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie
kat.	katalytische Menge
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
μ	mikro
MCH	Methylcyclohexan
MeOH	Methanol
min	Minute
mind.	mindestens
nm	Nanometer
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NMO	N-Methylmorpholin-N-Oxid
NOE	Kern-Overhauser-Verstärkung
ns	Nanosekunde
OD	optische Dichte
PEG	Polyethylenglykol
Proz. Rel. Int.	Prozent relativer Intensität
ps	Picosekunde
R	organischer Rest
RP	Radikalpaar
RR	Resonanz-Raman (Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
SADS	Spezies assoziiertes Differenzspektrum
SE	stimulierte Emission
Sdp.	Siedepunkt
sek.	sekundär
Smp.	Schmelzpunkt
SPT	Einzelphotonenzeitnahme (single photon timing)

STM	Raster-Tunnelmikroskopie (scanning tunnelling microscopy)
TA	Transiente Absorption
TAC	time to amplitude converter
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie (thin layer chromatography)
TPAP	Tetrapropylammoniumperruthenat
τ	Lebenszeit
UV	ultraviolett(Spektroskopie im ultravioletten Bereich)
Vis.	sichtbar (Spektroskopie im sichtbaren Bereich)
U/min	Umdrehungen pro Minute

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1998 bis Juni 2001 am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, angefertigt.

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. K. Schaffner danke ich für die freundliche Aufnahme am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie und die Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. R. Holzwarth für die Überlassung des interessanten Themas und für die Betreuung und Förderung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin für die Übernahme des Korreferates der Arbeit,

Herrn Dr. A. Jesorka für die wertvolle Hilfe auf experimentellem Gebiet sowie für viele ermutigende Diskussionen im Anfangsstadium des Projektes,

Herrn Dr. M. G. Müller für die Durchführung der zeitaufwendigen Transienten Absorptionsspektroskopie-Messungen und für deren Auswertungen,

Herrn Dr. V. Prokhorenko für die Durchführung der zahlreichen zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen.

Frau Dr. B. Katterle, Herrn Dr. P. P. Schmidt und Frau Y. Schewe für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes, die zahlreichen nützlichen wissenschaftlichen Diskussionen und die vielen ermunternden Worte.

Weiterhin bin ich den Serviceabteilungen und Werkstätten der Max-Planck-Institute für Strahlenchemie und Kohlenforschung für die geleistete Unterstützung bei der Lösung der experimentellen Probleme zum Dank verpflichtet. In besonderem Maße hat Frau M. Trinoga (Chromatographie) zum Gelingen des Projektes beigetragen. Meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe von Prof. Holzwarth, insbesondere Herrn K. U. Luckner, danke ich für ihre Kooperation und Hilfsbereitschaft.